

MONTAGE 4

Expériences portant sur les diagrammes potentiel-pH et leurs applications.

Introduction

- Loi de Nernst (1906) : $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{(ox)}}{a_{(red)}} \right)$
- Diagramme potentiel-pH : de Pourbaix
- Relation en pH et pouvoir oxydant des espèces chimiques.

I. Mise en évidence de l'influence du pH sur le pouvoir oxydant

Prendre deux tubes à essai contenant l'un une solution tampon pH = 4,5 l'autre de l'acide chlorhydrique 1M. Ajouter 1 à 2 gouttes de permanganate de potassium puis quelques millilitres de KBr. On observe alors la décoloration de la solution en milieu fortement acide.

On expliquera le phénomène en superposant le diagramme potentiel-pH des couples Br_2/Br^- et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

II. Diagramme potentiel-pH du fer

1. Condition dictée par la thermodynamique

Tracé du diagramme de stabilité de l'eau sur électrode de platine. On utilisera une solution d'acide sulfurique 0,5M.

On ne peut mesurer expérimentalement un potentiel redox d'un couple que s'il se situe dans le diagramme de stabilité de l'eau. Cependant (pour des raisons cinétiques) la plage de potentiels accessibles dans l'eau est plus accessible que celle prévue par la thermodynamique.

2. Tracé expérimental : diagramme potentiel-pH du fer.

25mL de FeCl_3 , 25mL de sel de Mohr, électrode de platine et de calomel (mesure de ΔE), électrode de verre combinée (mesure du pH). On ajoutera d'abord de la soude 10M (le fer III se trouve dans une solution très acide), puis 1M et enfin 0,1M. On pourra tracer le diagramme sur papier millimétré et superposer le diagramme théorique.

On expliquera les différences entre le diagramme théorique et le diagramme expérimental. Signification des différents domaines et des droites (obliques, verticales, horizontales, ...)

III. Applications

1. Protection contre la corrosion

Etamage d'un clou en fer, par électrolyse d'une solution de chlorure d'étain 1M. Générateur relié au clou en fer (cathode) et à une électrode en graphite (anode).

L'étain ($E = -0,14\text{V}$) étant un métal moins réducteur que le fer ($E = -0,44\text{V}$). Par conséquent il sera moins sensible aux attaques du dioxygène, le potentiel de l'étain se trouvant dans la zone de stabilité de l'eau.

2. Prévision de réaction

Production d'eau de Javel ou de dichlore. On fera l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium dans un tube en U et dans un bécher, entre électrodes de graphite. On montrera, pour le tube en U, le caractère oxydant (papier imbibé de KI) et acide (BBT) de la solution dans le compartiment anodique, et dans le bécher on montrera le caractère basique et oxydant de la solution. On s'appuiera sur le diagramme potentiel-pH du chlore pour justifier les différences observées.

Suivant les conditions de pH, on ne produit pas les mêmes produits.

En compartiments séparés (tube en U), il y a réduction des ions chlorure en dichlore à la cathode et oxydation de l'eau en ions hydroxyde à la cathode. Cette méthode est une méthode industrielle de production de dichlore et de soude.

Dans le bécher, on a les mêmes réactions sauf qu'il y a oxydation du dichlore formés par les ions hydroxyde : on forme alors des ions hypochlorites, c'est-à-dire de l'eau de Javel !

Conclusion

Diagramme potentiel-pH ne renseigne pas sur le cinétique mais seulement sur la thermodynamique.

Permet des prévisions de réactions par la superposition des diagrammes de plusieurs éléments.

Boîtes de conserves : en "fer blanc" = tôle d'acier ayant subi un étamage. Protection peut se faire soit par voie chimique consistant en une immersion dans un métal liquide (galvanisation) soit par électrolyse.