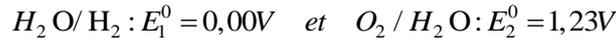


Diagrammes potentiel-pH

1 Diagrammes potentiel-pH

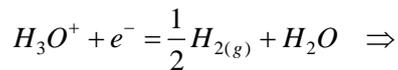
1.1 Diagramme de l'eau

On dispose des données thermodynamiques suivantes :



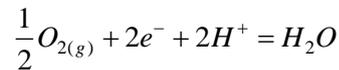
On suppose que les pressions partielles des gaz sont prises égales à 1 bar.

Eau oxydante : couple H_2O/H_2

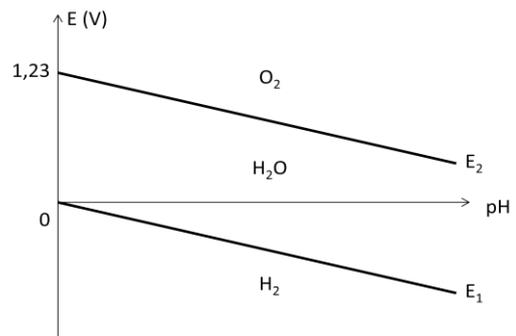


$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[H^+]}{P_{H_{2(g)}}^{1/2}} = 0 - 0,06 pH$$

Eau réductrice : couple O_2/H_2O



$$\Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{P_{O_{2(g)}}} [H^+]^2 = 1,23 - 0,06 pH$$



1.2 Diagramme du fer

1.2.1 Données

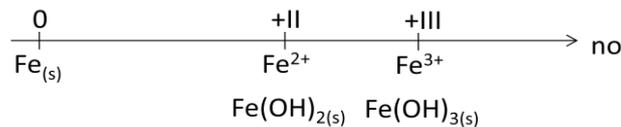
On dispose des données thermodynamiques suivantes :



On suppose que la concentration chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé c_0 (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme en no :



1.2.2 Domaines de prédominance

Précipitation de $Fe(OH)_{2(s)}$: $Fe^{2+} + 2HO^- = Fe(OH)_{2(s)}$

$$\text{Le précipité apparaît pour : } K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_s} = 10^{-14} \Rightarrow pH = 7$$

Précipitation de $Fe(OH)_{3(s)}$: $Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_{3(s)}$

$$\text{Le précipité apparaît pour : } K'_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{h^3} \Rightarrow h^3 = c_0 \frac{K_e^3}{K'_s} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 1,67$$

1.2.3 Mise en équation

1.2.3.1 Etude du couple II/0

Si $\text{pH} \leq 7$: $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}_{(s)}$ $E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,47V$

Si $\text{pH} \geq 7$:

$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- = \text{Fe}_{(s)} + 2\text{OH}^- \quad E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} = E_2^0 + 0,06 \text{p}K_e - 0,06 \text{pH}$$

1.2.3.2 Etude du couple III/II

Si $\text{pH} \leq 1,67$: $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77V$

Si $1,67 \leq \text{pH} \leq 7$:

$$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + e^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \quad E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}] K_e^3} - 0,18 \text{pH}$$

Si $\text{pH} \geq 7$:

$$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{OH}^- \quad E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = E_1^0 + \text{p}K_e - 0,06 \text{pH}$$

1.2.4 Tracé et lecture du diagramme

