

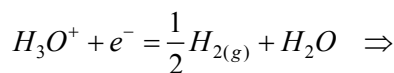
Diagrammes potentiel-pH

Diagramme de l'eau

Données : $H_2O / H_2 : E_1^0 = 0,00V$ et $O_2 / H_2O : E_2^0 = 1,23V$

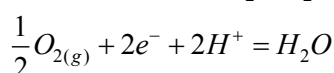
Pressions partielles des gaz = 1 bar

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



$$\Rightarrow E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \sqrt{P_{O_2(g)}} [H^+]^2 = 1,23 - 0,06 pH$$

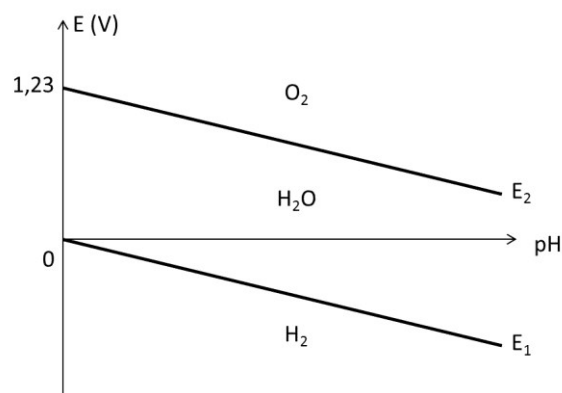
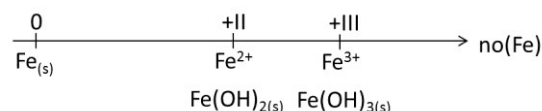


Diagramme du fer

$Fe^{3+} / Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V$ et $Fe^{2+} / Fe_{(s)} : E_2^0 = -0,44V$

Données : $Fe(OH)_{2(s)} : pK_s = 15$ et $Fe(OH)_{3(s)} : pK'_s = 38$

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



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

A la frontière :

$$K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{[H^+]^2} \Rightarrow pH = 7$$

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

A la frontière :

$$K'_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{[H^+]^3} \Rightarrow pH = 1,67$$

Etude du couple II/0 :

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

$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{2(s)} + 2e^- = Fe_{(s)} + 2OH^- \quad E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[OH^-]^2} = E_2^0 + 0,06 pK_e - 0,06 pH$$

Etude du couple III/II :

$pH \leq 1,67 :$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77V$$

$$1,67 \leq pH \leq 7 : Fe(OH)_{3(s)} + e^- = Fe^{2+} + 3OH^-$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}][OH^-]^3} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[Fe^{2+}]K_e^3} - 0,18 pH$$

$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{3(s)} + e^- = Fe(OH)_{2(s)} + OH^- \quad E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[OH^-]} = E_1^0 + pK_e - 0,06 pH$$

Stabilité dans l'eau : Fe^{II} et Fe^{III} stables dans l'eau, $Fe_{(s)}$ non stable dans l'eau (domaines de prédominance disjoints)

Réactions possibles : $Fe + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2$ et $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)}$

