

# Diagrammes potentiel-pH

## Diagramme de l'eau

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

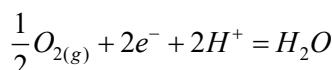
Pressions partielles des gaz = 1 bar

Eau oxydante : couple  $H_2O / H_2$

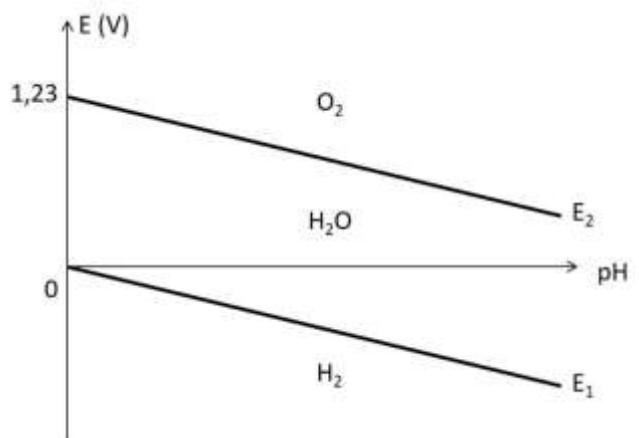
$$H_3O^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)} + H_2O \Rightarrow$$

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

Eau réductrice : couple  $O_2 / H_2O$



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



## Diagramme du fer

Données :

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

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

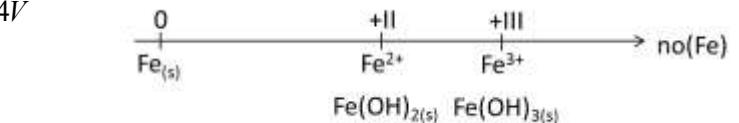
Concentration de tracé :

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

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 :

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

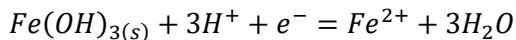
$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O \Rightarrow E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = E_2^0 - 0,06 \text{pH}$$

Etude du couple III/II :

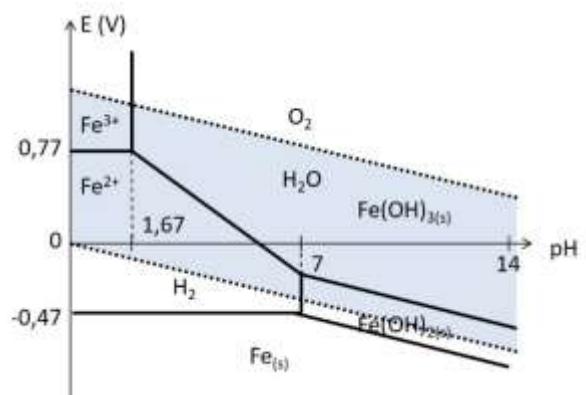
pH  $\leq 1,67$  :

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

$1,67 \leq pH \leq 7$  :



$$\Rightarrow E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{h^3}{[Fe^{2+}]} = E_1^0 - 0,06 \log c_0 - 0,18 \text{pH}$$



$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- = Fe(OH)_{2(s)} + H_2O \Rightarrow E = E''_1^0 + 0,06 \log h = E''_1^0 - 0,06 \text{pH}$$

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 :  $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_2$  et  $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)}$