

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

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

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

Eau réductrice : couple O_2/H_2O

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ = H_2O$$

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

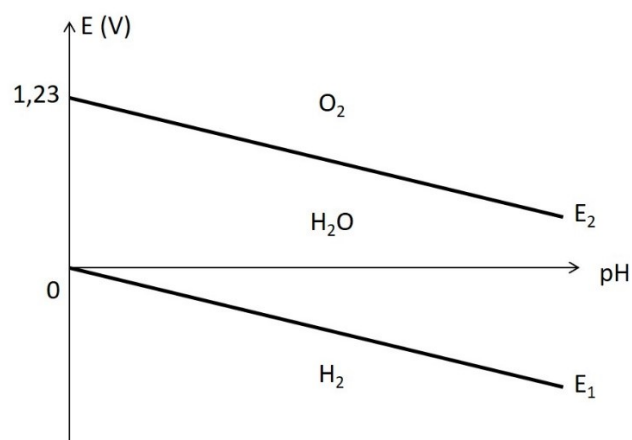


Diagramme du fer

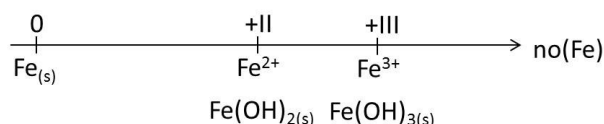
Données :

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

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

Concentration de tracé :

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



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 :

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

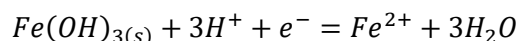
$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Fe(s) + 2H_2O \Rightarrow E = E_2'^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = E_2'^0 - 0,06pH$$

Etude du couple III/II :

$pH \leq 1,67 :$

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

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



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

$$pH \geq 7 : Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- = Fe(OH)_{2(s)} + H_2O \Rightarrow E = E_1''^0 + 0,06 \log h = E_1''^0 - 0,06pH$$

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 $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)}$

