

Chapitre 6 : Equilibres d'oxydo-réduction et diagrammes E-pH

Définitions

Oxydant

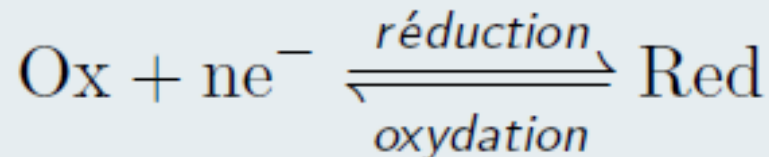
Un **oxydant** (forme oxydée) est une entité chimique capable de **capter** un (ou plusieurs) **électron(s)**. Elle subit alors une *réduction*.

Réducteur

Un **réducteur** (forme réduite) est une entité chimique capable de **céder** un (ou plusieurs) **électron(s)**. Elle subit alors une *oxydation*.

Couple redox

Un **couple redox** est défini de façon symbolique par une demi-équation redox de la forme :



Nombre d'oxydation

- Charge formelle des atomes
- Règle de calcul :
 - 1- Charge pour l'espèce la plus électronégative ;
 - 2- Pas de charge quand ce sont les mêmes atomes (C-C, O-O, . . .)
 - 3- La somme des nombres d'oxydation des atomes de la molécule est égale à la charge globale de la molécule.

Cas de l'oxygène

$\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$: **CAS GÉNÉRAL**

$\text{no}(\text{O}) = 0$: O_2

$\text{no}(\text{O}) = -\text{I}$: peroxydes : HO-OH , R-O-O-R'

Cas rares : quelques cas particuliers très rarement rencontrés

$\text{no}(\text{O}) = -1/2$: Ion superoxyde O_2^-

$\text{no}(\text{O}) = -3/2$: Ozonures O_3^- ;

$\text{no}(\text{O}) = +\text{II}$: O_2F

Nombre d'oxydation

Cas de l'hydrogène

$\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$: **CAS GÉNÉRAL** : H^+ , H_2O , OH^- ...

$\text{no}(\text{H}) = 0$: H_2

$\text{no}(\text{H}) = -\text{I}$: hydrures : LiH , NaH ...

Exemple de l'azote :

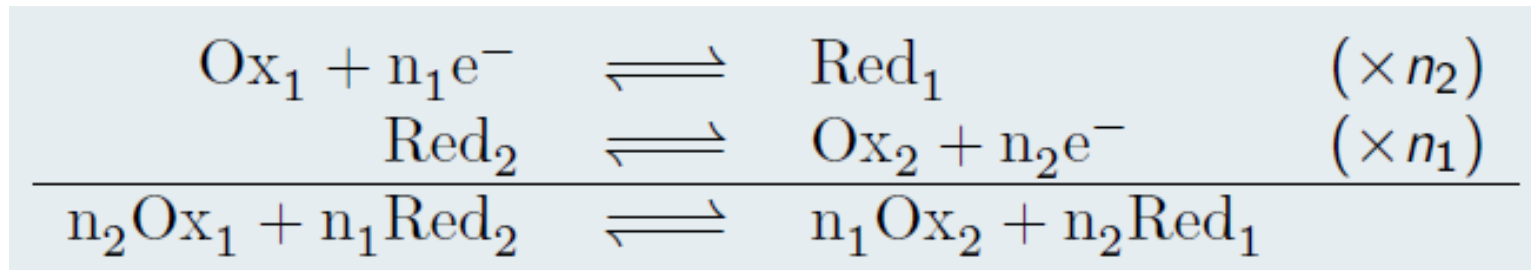
- NH_3 : $\text{no}(\text{N}) = -\text{III}$
- N_2 : $\text{no}(\text{N}) = 0$
- NO : $\text{no}(\text{N}) = +\text{II}$
- HNO_2 : $\text{no}(\text{N}) = -\text{no}(\text{H}) - 2 \times \text{no}(\text{O}) = +\text{III}$
- HNO_3 : $\text{no}(\text{N}) = -\text{no}(\text{H}) - 3 \times \text{no}(\text{O}) = +\text{V}$

Exemple de l'iode :

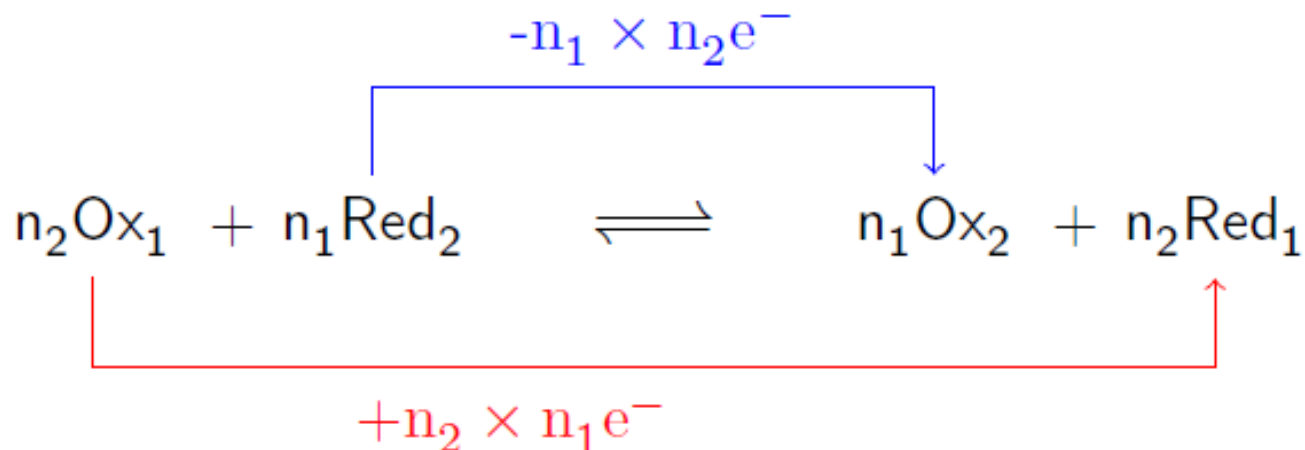
- I_2 : $\text{no}(\text{I}) = 0$
- I^- : $\text{no}(\text{I}) = -\text{I}$
- I_3^- : $\text{no}(\text{I}) = -1/3$
- IO_3^- : $\text{no}(\text{I}) = -1 - 3 \times \text{no}(\text{O}) = +\text{V}$

Réactions d'oxydo-réduction

Réaction **d'échange d'électrons** entre un oxydant et un réducteur de deux couples différents.

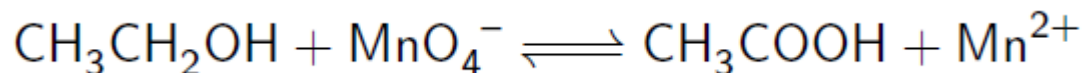


Échange d'électrons :



Équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

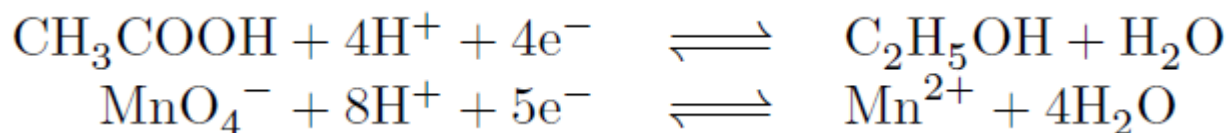
Exemple :



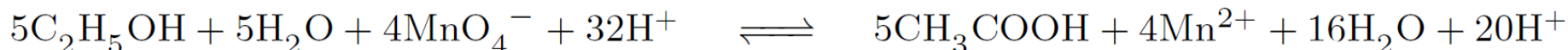
Couples redox : éthanol / acide éthanoïque et permanganate / manganèse (II)

1- Équilibrer les demi-équations redox :

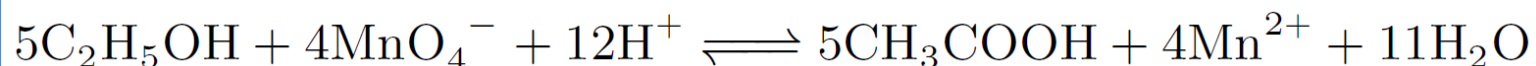
- i) identifier le couple redox impliqué ;
- ii) déterminer les n.o. de l'élément subissant une oxydation ou une réduction ;
- iii) calculer la variation du n.o. et équilibrer le nombre d'électrons échangés ;
- iv) équilibrer les charges avec des H^+ et après les atomes d'oxygène avec des H_2O (ou avec des OH^- en milieu alcalin).



2- Écrire les demi-équations et les associer pour faire disparaître les e^- dans l'équation finale :



3- Éliminer les espèces présentes des deux côtés de l'égalité et rétablir les conditions de pH :



Pile

Une **pile** est un système qui transforme l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. Elle est composée de deux demi-piles reliées par une jonction électrochimique qui permet le transfert des charges ioniques (pont salin, fritté, . . .).

Demi-pile : est constituée d'une électrode plongeant dans une solution d'un électrolyte → contient un seul couple redox.

Électrode : association d'un objet où la conduction se fait par déplacement d' e^- (conducteur électronique) avec une solution où la conduction se fait par déplacement d'ions (conducteur ionique), donc une solution électrolytique. Souvent, on appelle « électrode » la phase conductrice d' e^- .

Deux électrodes différentes :

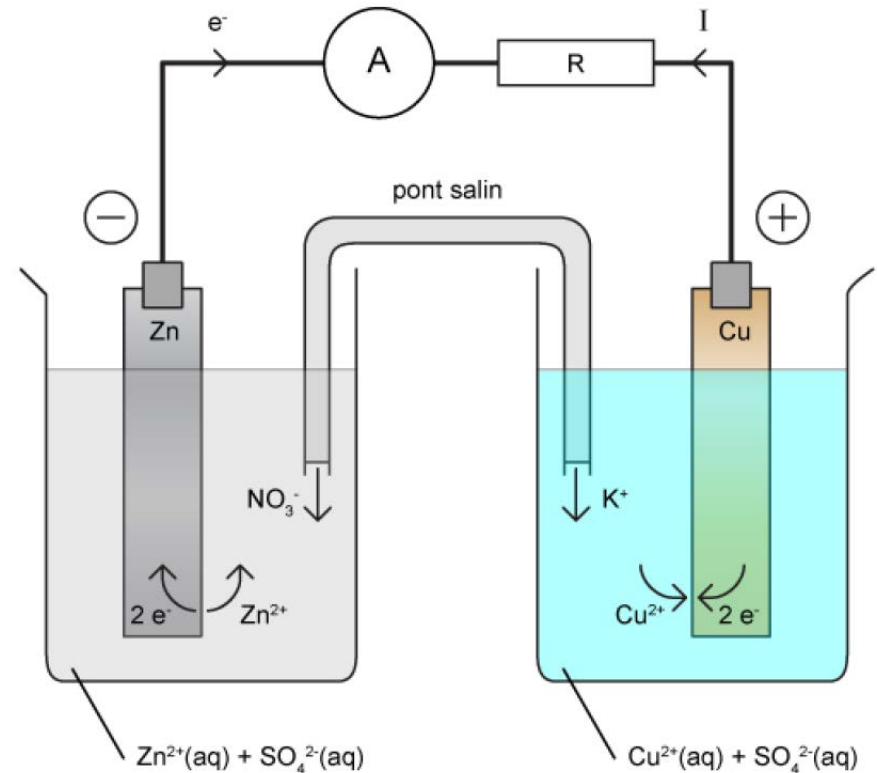
L'anode : siège de l'oxydation

La cathode : siège de la réduction

Pile

Pile Daniell

Notation conventionnelle :



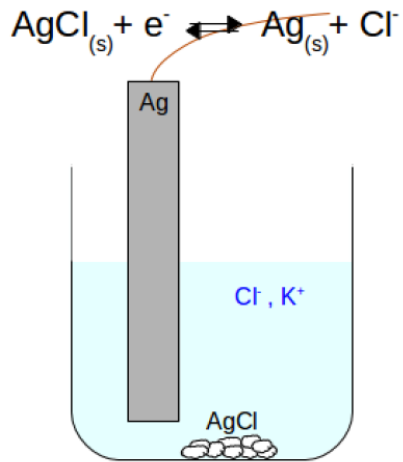
Par convention :

d.d.p. = potentiel électrique borne droite - potentiel électrique borne gauche

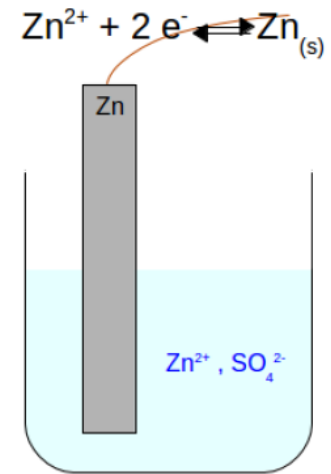
La force électromotrice (f.e.m.) est la valeur maximale de cette d.d.p., et correspond à un courant nul (avant que la pile ne débite).

Électrode de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} espèce

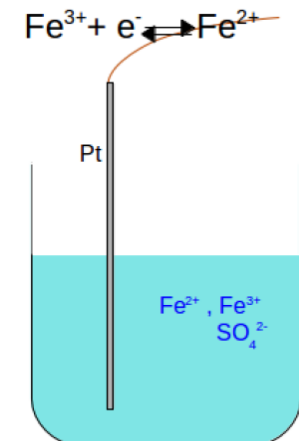
Electrode de 1^{ère} espèce : demi-pile constituée par une électrode métallique au contact d'un de ses ions en solution, ou d'électrodes à gaz engageant un élément gazeux au contact d'un de ses ions en solution.



Electrode de 2^{ème} espèce : demi-pile constituée d'une électrode métallique, et d'un composé peu soluble (précipité) engageant un cation du métal et une solution contenant l'anion du précipité.



Electrode de 3^{ème} espèce : Demi-pile constituée d'une électrode composée d'un métal inerte et d'une solution contenant simultanément les formes oxydées et réduites d'un couple oxydant-réducteur.



Approche empirique de l'équation de Nernst

A la fin du 19^{ème} siècle, il avait été observé expérimentalement que la d.d.p. entre une électrode de travail immergée dans une solution contenant le couple Ox/Red et une électrode de référence vérifiait une loi du type :

$$d.d.p. = E_{travail} - E_{référence} = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Si on utilise l'ESH (ou ENH) comme électrode de référence, la relation s'écrit :

Equation de Nernst

$$\left(E_{Ox/Red} \right)_{ENH} = \left(E_{Ox/Red}^0 \right)_{ENH} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

↓
potentiel redox du couple
Ox/Red par rapport au couple
H⁺/H₂ de l'ESH

↓
potentiel relatif d'électrode

↓
**potentiel standard
(ou normal)
d'électrode**

↓
n : nbre de e- échangés
dans le couple redox

F = 96500 C.mol⁻¹

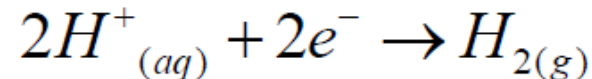
Électrodes de référence

Une électrode de référence doit :

- i) être formée d'un couple redox rapide, autrement dit qui vérifie la relation de Nernst à chaque instant,
- ii) avoir un potentiel constant,
- iii) être stable dans le temps.

Electrode standard à hydrogène (ESH)

C'est une électrode à gaz, plus précisément l'hydrogène, H_2 , qui barbote dans une solution contenant des ions H^+ au voisinage d'une électrode de platine, selon la demi-équation :



L'équation de Nernst est la suivante :

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

Lorsque $a_{H^+} = 1$ et $P_{H_2} = 1$ bar, $E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} = 0,00V$ à toute température, par définition.

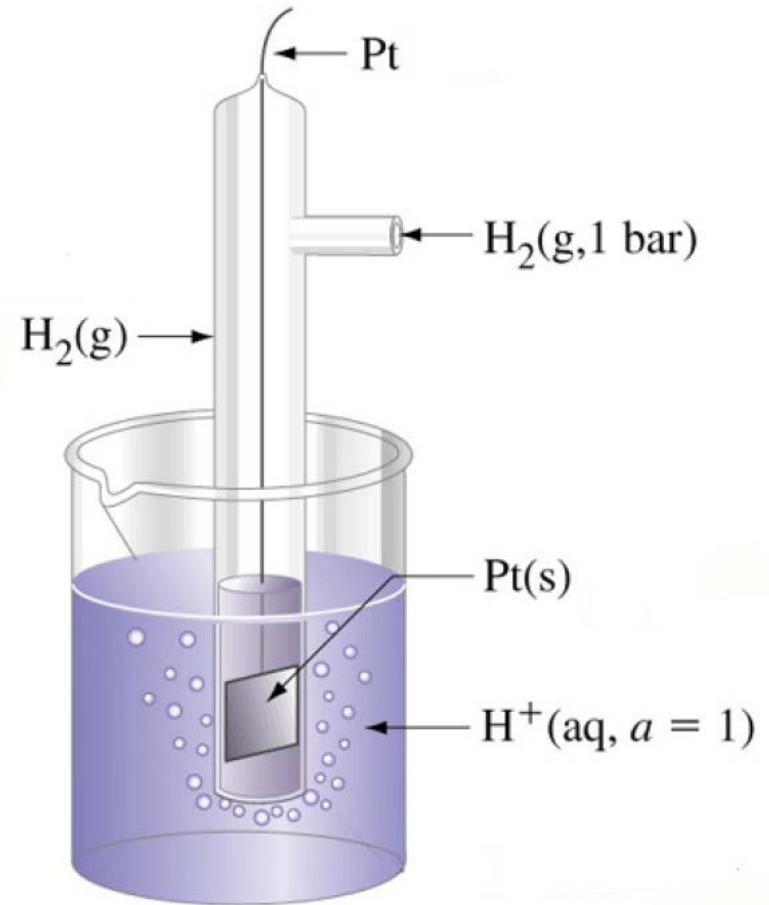
Électrode standard à hydrogène ESH

C'est l'électrode de référence universelle. **Son potentiel est par convention nul à toutes les températures.**

Composée d'une lame de platine plongée dans une solution acide se comportant comme une solution infiniment diluée, mais à $\text{pH} = 0$.

Dans la solution barbote du H_2 gazeux à une pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

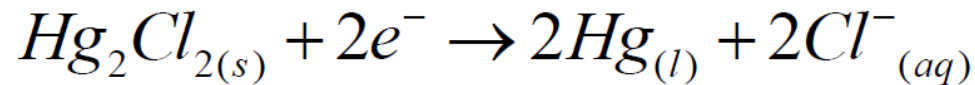
Ancienne appellation : Electrode Normale à Hydrogène ENH



Electrodes de référence

Electrode au Calomel saturé (ECS)

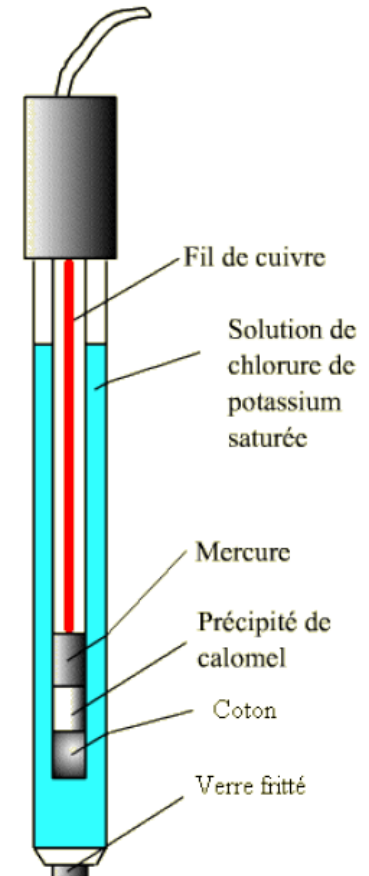
Il s'agit d'une électrode de 2^{ème} espèce, selon la demi-équation :



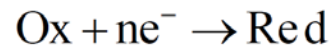
L'équation de Nernst est la suivante :

$$E_{Hg_2Cl_2 / Hg} = E^0_{Hg_2Cl_2 / Hg} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

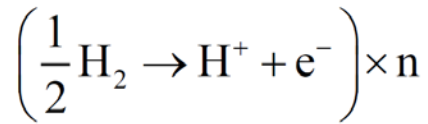
Lorsqu'on utilise une solution saturée en KCl, l'activité de Cl^- est constante, et donc $E_{Hg_2Cl_2 / Hg}$ est également constant.



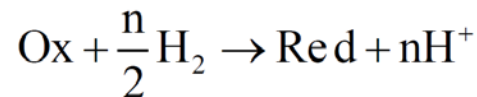
Approche thermodynamique de l'équation de Nernst



électrode de travail



électrode de référence



équation globale

Pour cette réaction globale, et dans les conditions de l'ESH, on a :

$$\Delta_r G = \mu_{\text{Red}} + n\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{Ox}} - \frac{n}{2}\mu_{\text{H}_2}$$

$$\Delta_r G = \left[\mu_{\text{Red}}^0 + n\mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 - \frac{n}{2}\mu_{\text{H}_2}^0 \right] + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \right) = \Delta_r^0 G + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \right)$$

Réaction à T et P cstes : $\Delta G = W_{\text{élec. rév}} = Q \cdot \Delta V = -nF \cdot \Delta V = -nF \cdot E_{\text{ENH}}$

$$\text{Ainsi : } E_{\text{ENH}} = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad \text{et} \quad \left[E_{\text{Ox/Red}}^0 \right]_{\text{ENH}} = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} = \frac{1}{nF} \left[\mu_{\text{Ox}}^0 - n\mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Red}}^0 + \frac{n}{2}\mu_{\text{H}_2}^0 \right]$$

Ce qui donne bien :

$$E_{\text{ENH}} = \left[E_{\text{Ox/Red}}^0 \right]_{\text{ENH}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

Prévision du sens d'échange d'électrons

Echelle de potentiels

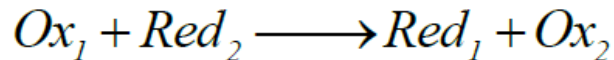
On souhaite pouvoir prévoir le sens d'une réaction redox lorsque deux couples sont considérés. On peut constituer la pile suivante :



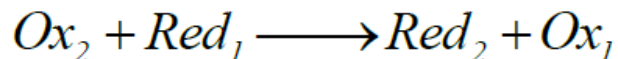
On peut calculer, grâce à l'équation de Nernst, E_1 et E_2 , ainsi que $\Delta E = \text{f.e.m.}$ (si un voltmètre à grande impédance est relié aux bornes de la pile) :

$$E_{\text{Ox} / \text{Red}} = E^\circ_{\text{Ox} / \text{Red}} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right)$$

→ si $\Delta E < 0$, alors les électrons passent de (2) vers (1), Red2 s'oxyde et Ox1 se réduit



→ si $\Delta E > 0$, alors les électrons passent de (1) vers (2), Red1 s'oxyde et Ox2 se réduit



D'une manière générale, ΔE dépend des conditions initiales, mais très souvent le terme $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$ l'emporte sur le terme logarithmique, et **le sens de la réaction peut être prévu par :**

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}_2 / \text{Red}_2} - E^\circ_{\text{Ox}_1 / \text{Red}_1}$$

il est donc dans ce cas, indépendant des conditions initiales.

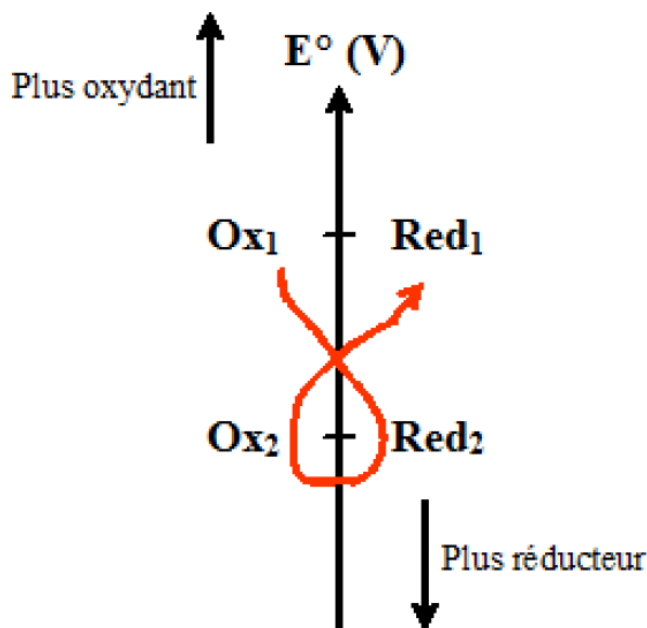
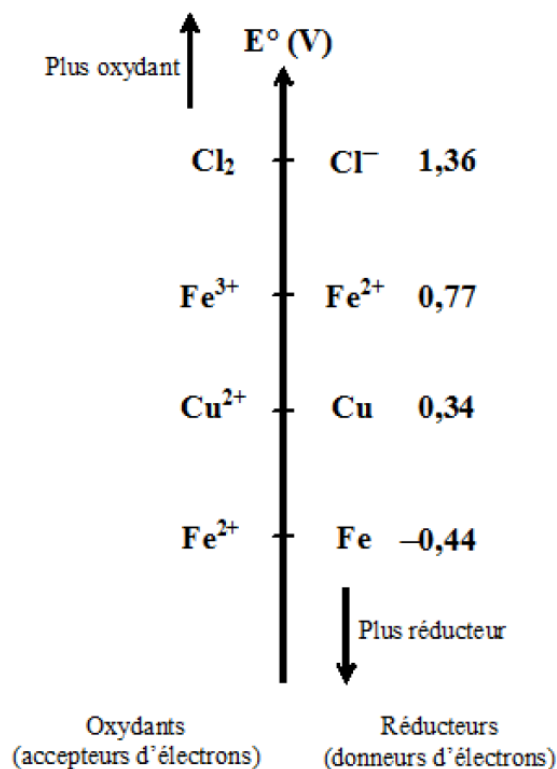
Prévision du sens d'échange d'électrons

Echelle de potentiels standard

A chaque couple Ox/Red correspond un potentiel standard, $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$, qui peut être placé sur une échelle de potentiels standard

Reprenons le cas général : $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

La réaction est possible dans le sens 1 si $E^\circ_{\text{Ox1/Red1}} > E^\circ_{\text{Ox2/Red2}}$



Prévision du sens d'échange d'électrons

Application à la pile Daniell

Supposons une pile Daniell ayant $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Si la pile est reliée à un voltmètre de très grande impédance, le courant dans le circuit extérieur est pratiquement nul, et la d.d.p. entre les deux bornes de la pile correspond à sa f.e.m.

On peut calculer le potentiel de chacune des électrodes (à 25°C) :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \log 0,01 = +0,28\text{V}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log 0,01 = -0,82\text{V}$$

$$\longrightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Prévision du sens d'échange d'électrons

Application à la pile Daniell

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,28 - (-0,82) = +1,10 \text{ V}$$

(+) (-) → les électrons vont vers le pôle (+) de la pile.

Si la pile débite (résistance à la place du voltmètre), alors $[\text{Zn}^{2+}]$ augmente et $[\text{Cu}^{2+}]$ diminue, et donc $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ augmente et $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ diminue.

On peut toujours mesurer la d.d.p. entre les bornes d'une pile, à courant nul, en réinstallant le voltmètre.

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

ΔE devient de plus en plus faible lorsque la pile débite, jusqu'à $\Delta E = 0 \text{ V}$, moment où la pile a atteint son état d'équilibre chimique.

Potentiel redox formel

Pour une équation redox faisant intervenir des espèces dissoutes en solution, les activités a_i de ces espèces valent : $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0}$

L'équation de Nernst donne alors :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

Si on définit le **potentiel standard formel** comme : $E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$

on obtient :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

S'il y a des espèces autres que Ox et Red qui interviennent dans la demi-équation redox, leurs activités sont également incluses dans $E^{0'}$.

$E^{0'}$ peut être connu pour des conditions expérimentales bien définies impliquant l'utilisation d'un tampon TISAB (total ionic strength adjustment buffer). Ce dernier sert à la fois de tampon de pH et maintient la force ionique** élevée et constante pour maintenir constants les coefficients d'activité γ_i .

** La force ionique I_c est une mesure des interactions ioniques dans la solution (dépend des z_i et des c_i). Les γ_i dépendent de I_c (diminuent lorsque I_c augmente)

Diagramme potentiel-pH (ou de Pourbaix)

Evolution du potentiel redox d'un couple donnée en fonction du pH du milieu, en général à 25°C. Il y a une dépendance du pH lorsque les ions H^+ apparaissent dans les demi-équations redox.

Pour établir le diagramme, on trace les courbes représentatives d'équilibres entre espèces prises deux à deux, pour des valeurs conventionnelles des activités des espèces.

Concentration de tracé et de frontière

La concentration en espèce dissoute et la pression partielle d'un gaz sont prises égales à des valeurs fixes, C_{tra} et P_{tra} , respectivement. C_{tra} et P_{tra} constituent la **convention de tracé** (ou convention de travail).

Lorsque les **deux espèces du couple** redox **sont** présentes **en solution**, **chacune des concentrations est prise égale à C_{tra}** . Il s'agit de la **convention de frontière** : la droite dans le diagramme sépare les **domaines de prédominance** des deux espèces.

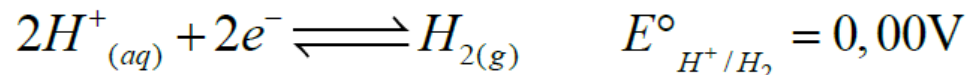
Si **l'une des espèces** est un **solide**, la valeur de la **concentration** de l'**espèce dissoute est fixée par la convention de tracé**.

Diagramme potentiel-pH (ou de Pourbaix)

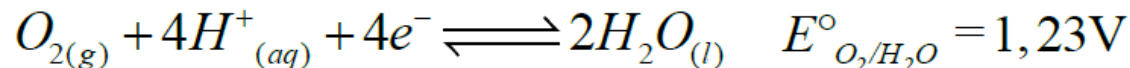
Concentration de tracé et de frontière

S'il y a une **phase gazeuse** et une **espèce dissoute**, la concentration de celle-ci et la pression partielle de l'espèce gazeuse sont fixées par la **convention de tracé**. La droite correspondante sépare le domaine pour lequel la pression en gaz à l'équilibre est supérieure à P_{tra} de celui pour lequel P_{tra} à l'équilibre est inférieure à la valeur choisie.

Dans le **cas de l'eau**, et en admettant que $P_{\text{tra}} = 1$ bar, on a :



$$\underline{E_{H^+/H_2}} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{P_{H_2}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}} = \underline{-0,06 pH}$$



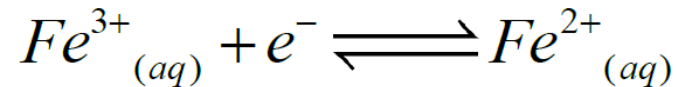
$$\underline{E_{O_2/H_2O}} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F} \ln a_{H^+}^4 \cdot P_{O_2} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}} = \underline{1,23 - 0,06 pH}$$

Diagramme potentiel-pH (ou de Pourbaix)

Diagrammes de situation, de prédominance ou d'existence

sert à mettre en évidence la forme redox majoritaire en fonction de E

Exemple : le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

→ si $E < E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, alors $a_{\text{Fe}^{3+}} < a_{\text{Fe}^{2+}}$, et la forme réduite (Fe^{2+}) prédomine ;

→ si $E > E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, alors $a_{\text{Fe}^{3+}} > a_{\text{Fe}^{2+}}$, et la forme oxydée (Fe^{3+}) prédomine.

Ceci nous permet d'établir le diagramme de prédominance suivant :

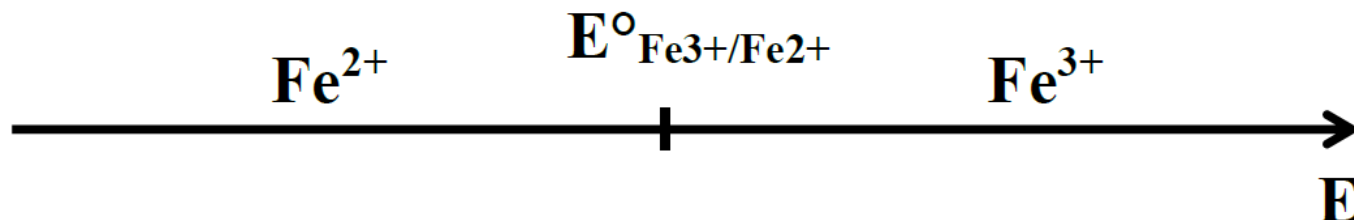


Diagramme potentiel-pH (ou de Pourbaix)

Présence d'une phase solide

Si le couple redox est constitué d'une forme solide et d'une forme dissoute, on ne peut pas vraiment parler de prédominance. Il faut trouver un critère pour le positionnement de la frontière entre le domaine du solide et de l'espèce dissoute.

Exemple : le couple Fe^{2+}/Fe .

Si $[\text{Fe}^{2+}]_0$ est la concentration initiale en Fe^{2+} , on peut définir un potentiel limite, E_{lim} , donné par :

$$E_{\text{lim}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]_0$$

→ si $E > E_{\text{lim}}$, alors $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{2+}]_0$, il y a donc formation de Fe^{2+} et on est dans le domaine de stabilité de Fe^{2+} ;

→ si $E < E_{\text{lim}}$, alors $[\text{Fe}^{2+}] < [\text{Fe}^{2+}]_0$, et donc il y a disparition de Fe^{2+} .

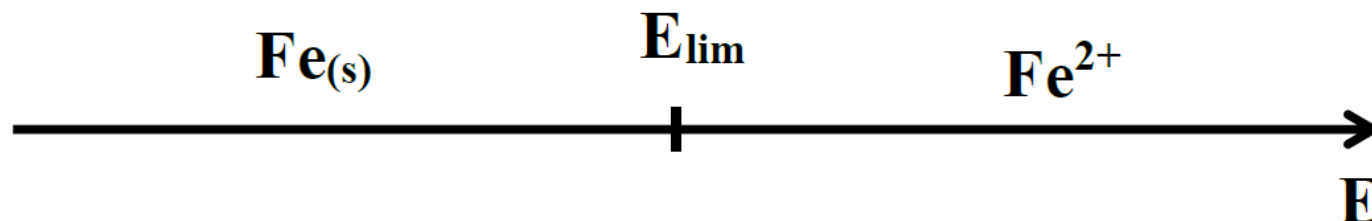
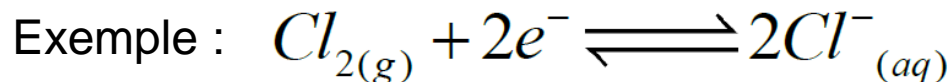


Diagramme potentiel-pH (ou de Pourbaix)

Présence d'une phase gazeuse

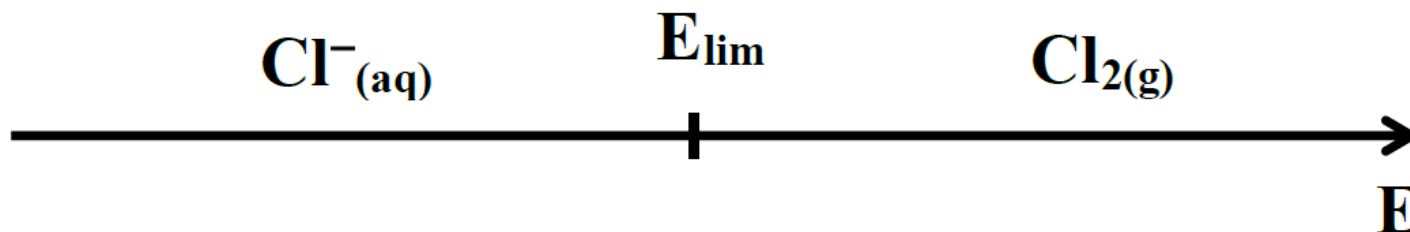
Dans ce cas, il faut préciser la concentration de l'espèce dissoute, ainsi que la pression partielle du gaz. On peut calculer le potentiel limite, E_{lim} , entre les deux domaines.



$$\longrightarrow E_{\text{lim}} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2,0}}{a_{\text{Cl}^-,0}^2}$$

→ si $E > E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de Cl_2

→ si $E < E_{\text{lim}}$, il s'agit du domaine de stabilité de Cl^-



Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

Les espèces du fer les plus couramment rencontrées sont les suivantes :

Fe (s), Fe²⁺ (aq), Fe³⁺ (aq), Fe(OH)₂ (s) et Fe(OH)₃ (s).

On va admettre que **C_{tra} = 10⁻² mol.L⁻¹** et tenir compte des données suivantes :

$$\text{pK}_s (\text{Fe(OH)}_2) = 15,1$$

$$\text{pK}_s (\text{Fe(OH)}_3) = 37,0$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77V$$

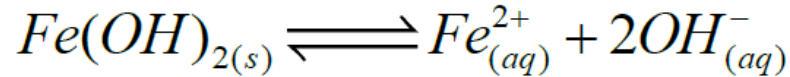
$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44V$$

1/ on dresse un **diagramme de situation** (de prédominance ou d'existence) dans lequel sont positionnés les domaines de stabilité des différentes espèces.

Ce diagramme est gradué horizontalement en pH et verticalement en nombre d'oxydation (ou potentiel), puisque le n.o. et le E varient de la même façon.

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

Déterminons la gamme de pH dans laquelle existent les précipités d'hydroxydes de fer :



$$K_{s2} = [Fe^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 \Leftrightarrow K_{s2} = [Fe^{2+}] \cdot \left[\frac{K_e}{[H^{+}]} \right]^2$$

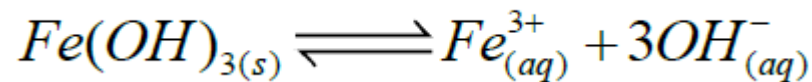
$$[H^{+}]^2 = \frac{[Fe^{2+}] \cdot K_e^2}{K_{s2}} \Leftrightarrow [H^{+}] = \sqrt{\frac{10^{-2} \cdot (10^{-14})^2}{10^{-15,1}}} = 3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\longrightarrow pH = -\log(3,5 \times 10^{-8}) = 7,5$$

Ainsi,

pour $pH > 7,5$ (pH basique, $Q > K_{s2}$) : le précipité $Fe(OH)_{2(s)}$ est présent,
et pour $pH < 7,5$: il y a $Fe^{2+}_{(aq)}$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer



$$K_{s3} = [Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]^3 \Leftrightarrow K_{s3} = [Fe^{3+}] \cdot \left[\frac{K_e}{[H^{+}]} \right]^3$$

$$[H^{+}]^3 = \frac{[Fe^{3+}] \cdot K_e^3}{K_{s3}} \Leftrightarrow [H^{+}] = \sqrt[3]{\frac{10^{-2} \cdot (10^{-14})^3}{10^{-37,0}}} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

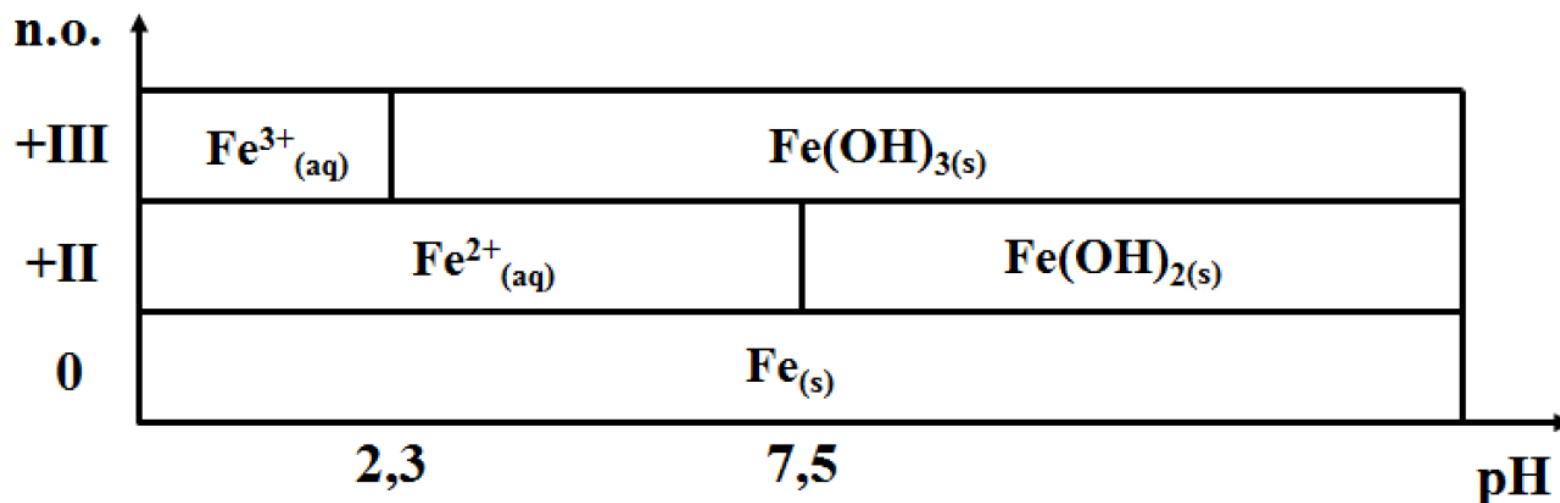
$$\longrightarrow pH = -\log(4,6 \times 10^{-3}) = 2,3$$

Ainsi,

pour $pH > 2,3$ (pH peu acide, $Q > K_{s3}$) : le précipité $Fe(OH)_{3(s)}$ est présent,
et pour $pH < 2,3$ (pH très acide) : il y a $Fe^{3+}_{(aq)}$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

Diagramme de situation



En se basant sur le diagramme de situation, les couples redox à considérer sont les suivants :

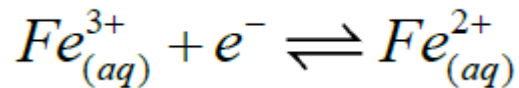
- pour $\text{pH} < 2,3$: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe
- pour $2,3 < \text{pH} < 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe
- pour $\text{pH} > 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$

Le diagramme permet aussi d'identifier les frontières communes entre deux domaines de prédominance. Par exemple, Fe^{3+} et Fe^{2+} ont une frontière commune, mais pas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe .

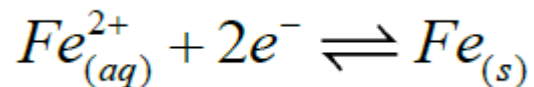
Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

2/ Etablir les équations aux frontières

- pH < 2,3



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \longrightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$$

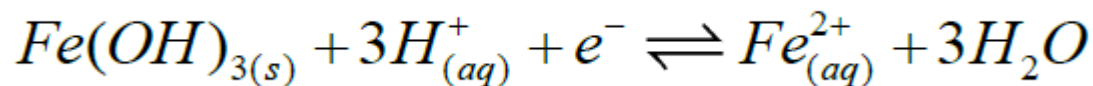


$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \cdot \log(10^{-2}) \longrightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,50V$$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

- $2,3 < \text{pH} < 7,5$



$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}}^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0,06 \cdot \log(10^{-2}) + 0,06 \cdot \log(a_{\text{H}^{+}}^3)$$

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = \underbrace{E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,12}_{\text{C}} - 0,18 \text{pH}$$

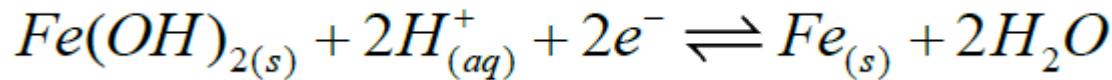
Grâce à la continuité du potentiel, la valeur de C à $\text{pH} = 2,3$ est donnée par :

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \longrightarrow C - 0,18 \times 2,3 = 0,77 \longrightarrow C = 1,18$$

$$\longrightarrow \boxed{E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = 1,18 - 0,18 \text{pH}}$$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

- pH > 7,5



$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2$$

$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log a_{H^+}^2$$

$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 - 0,06 pH$$

A pH = 7,5 et grâce à la continuité du potentiel, on a :

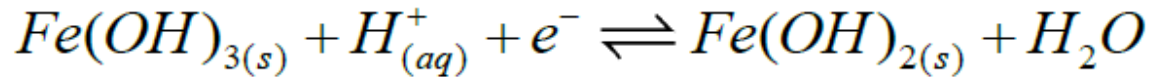
$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe} \longrightarrow E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 - 0,06 \times 7,5 = -0,50$$

$$\longrightarrow E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 = -0,05V$$

$$\longrightarrow \boxed{E_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,05 - 0,06 pH}$$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

- pH > 7,5



$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + 0,06 \log a_{H^+}$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 - 0,06 pH$$

A pH = 7,5 et grâce à la continuité du potentiel, on a :

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}$$

$$\longrightarrow E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 - 0,06 \times 7,5 = 1,18 - 0,18 \times 7,5$$

$$\longrightarrow E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 = 0,28$$

$$\longrightarrow E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0,28 - 0,06 pH$$

Construction du diagramme potentiel-pH du Fer

- $\text{pH} < 2,3$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,50\text{V}$$

- $2,3 < \text{pH} < 7,5$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,50\text{V}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = 1,18 - 0,18\text{pH}$$

- $\text{pH} > 7,5$

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} = -0,05 - 0,06\text{pH}$$

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} = 0,28 - 0,06\text{pH}$$

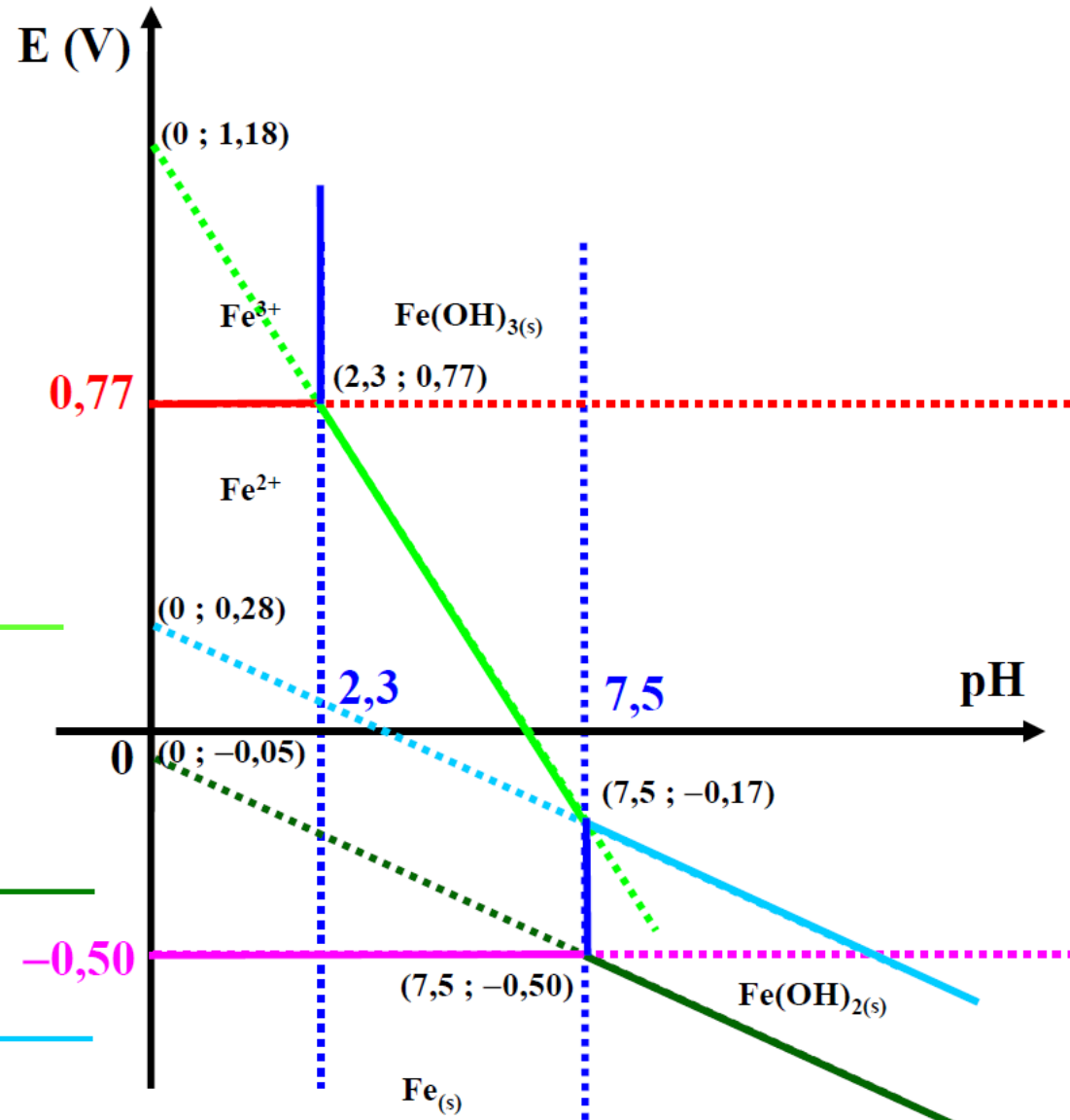


Diagramme potentiel-pH du Fer

