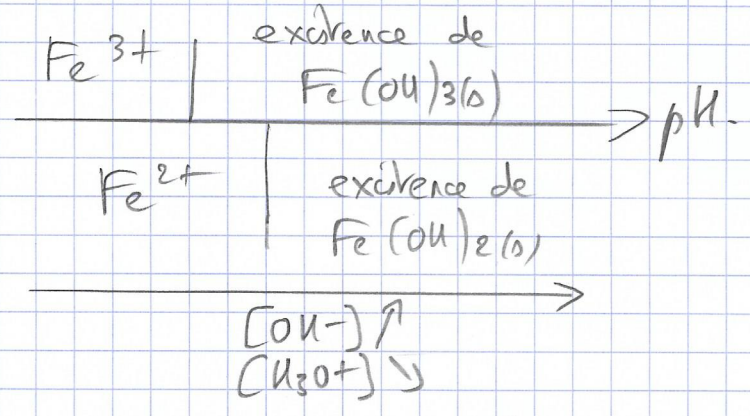
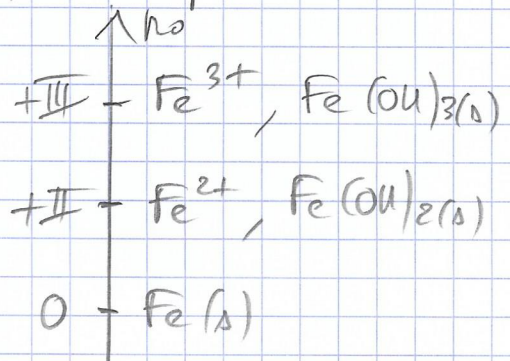


III Diagramme du fer

1) Étude préliminaire



pH de début de précipitation = le précipité apparaît quand le K_S est atteint.

• pour $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$

$K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ ou $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

$\Rightarrow K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}] \times \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ ① $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}] K_e^2}{K_{S1}}$ ou $[\text{Fe}^{2+}] = C_T$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \left(\frac{C_T}{K_{S1}} \right)^{1/2}$ AN: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \times \left(\frac{10^{-2}}{10^{-15}} \right)^{1/2}$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14 + \frac{13}{2}} = 10^{-14 + 6,5}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,5} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 7,5}$

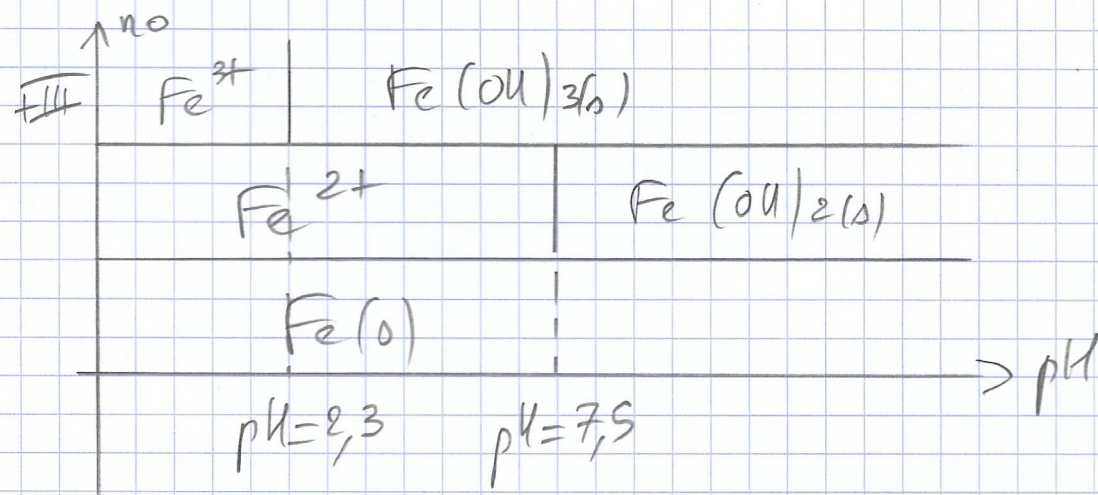
• pour $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$

$K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$ ②

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] K_e^3}{K_{S2}}$ ou $[\text{Fe}^{3+}] = C_T \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \left(\frac{C_T}{K_{S2}} \right)^{1/3}$

AN: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \times \left(\frac{10^{-2}}{10^{-37}} \right)^{1/3} = 10^{-14 + \frac{35}{3}} = 10^{-\frac{7}{3}}$

$\boxed{\text{pH} = \frac{7}{2} = 2,33}$



2) mise en équation de chaque couple



$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log (Fe^{2+})$

Si $pH \leq 7,5$ $[Fe^{2+}] = C_T$ $E = -0,44 + 0,03 \log(10^{-2})$
 $E = -0,44 + 0,03 \times (-2)$

$E = -0,5V$

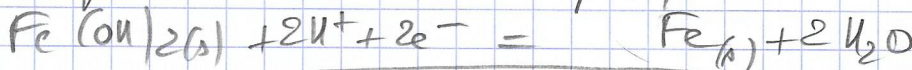
Si $pH > 7,5$ Il y a apparition du précipité, $[Fe^{2+}]$ est donné par la relation ① $\Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{K_{s1} [U_{30+}]^2}{K_e^2}$

$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1} [U_{30+}]^2}{K_e^2} \right)$

$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1}}{K_e^2} \right) - 0,06 pH$

$E = -0,44 + 0,03 \log \left(\frac{10^{-15}}{10^{-28}} \right) - 0,06 pH$ $E = -0,05 - 0,06 pH$ ②

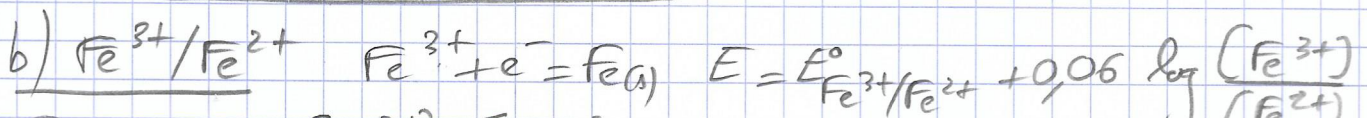
Rq: le couple $Fe^{2+}/Fe(s)$ a été remplacé par $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$



$E = E^{\circ}_{Fe(OH)_2/Fe} + \frac{0,06}{2} \log [U_{30+}]^2 = E^{\circ} - 0,06 pH$

Par identification avec ②, $E^{\circ}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1}}{K_e^2} \right)$

$E^{\circ}_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,05 V$



Si $pH \leq 2,3$ $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_T \Rightarrow E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$

Si $2,3 < pH < 7,5$, Fe^{3+} précipite

③ $\Rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{K_{s2} [U_{30+}]^3}{K_e^3}$ $E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2} [U_{30+}]^3}{K_e^3 \times [Fe^{2+}]} \right)$ ③

$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_e^3 C_T} \right) - 0,06 \times 3 pH$ ④

$E = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{10^{-37}}{10^{-14 \times 3} \times 10^{-2}} \right) - 0,18 pH$

$E = 1,19 - 0,18 pH$

Remarque Fe^{3+}/Fe^{2+} a été remplacé par $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$



$$E = E^{\circ}(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

⑥ $E = E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,06 \log \left(\frac{K_{S2}}{K_e^3} \right) + 0,06 \log \frac{[H_3O^+]^3}{[Fe^{2+}]}$

Par identification :

$$E^{\circ} Fe(OH)_3/Fe^{2+} = E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,06 \log \left(\frac{K_{S2}}{K_e^3} \right)$$

$$E^{\circ} Fe(OH)_3/Fe^{2+} = 0,77 + 0,06 (-37 + 3 \times 14) = 1,07 V$$

• Si $pH \geq 7,5$ Fe^{3+} et Fe^{2+} précipitent

① $[Fe^{2+}] = \frac{K_{S1}[H_3O^+]^2}{K_e^2}$ ② $[Fe^{3+}] = \frac{K_{S2}[H_3O^+]^3}{K_e^3} \times \frac{K_e^2}{K_{S1}[H_3O^+]^2} = \frac{K_{S2}[H_3O^+]}{K_{S1}K_e}$

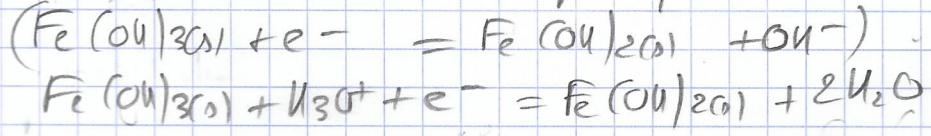
$$E = E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,06 \log \left(\frac{K_{S2}[H_3O^+]}{K_{S1}K_e} \right)$$

$$E = E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,06 \log \left(\frac{K_{S2}}{K_{S1} \times K_e} \right) + 0,06 \log [H_3O^+] \quad \text{③}$$

$$E = 0,77 + 0,06 \times (-37 + 14 + 15) - 0,06 pH$$

$$E = 0,29 - 0,06 pH$$

Rq: Fe^{3+}/Fe^{2+} a été remplacé par $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$



$$E = E^{\circ} Fe(OH)_3/Fe(OH)_2 + 0,06 \log [H_3O^+]$$

Par identification avec ③

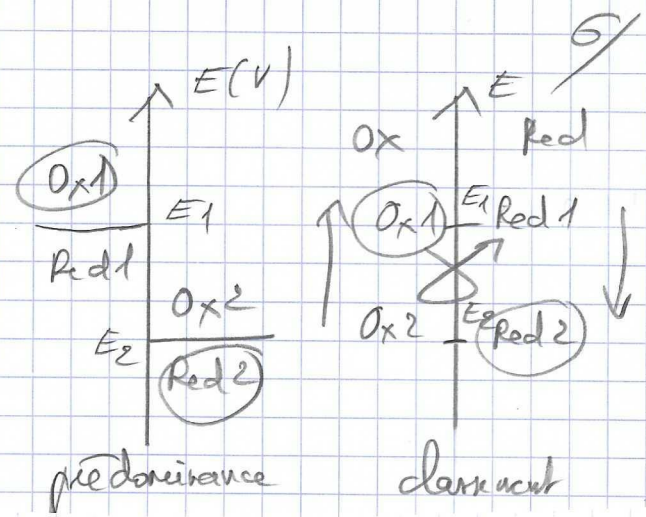
$$E^{\circ} Fe(OH)_3/Fe(OH)_2 = E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,06 \log \left(\frac{K_{S2}}{K_{S1}K_e} \right)$$

$$E^{\circ} Fe(OH)_3/Fe(OH)_2 = 0,77 + 0,06 (15 + 14 - 37)$$

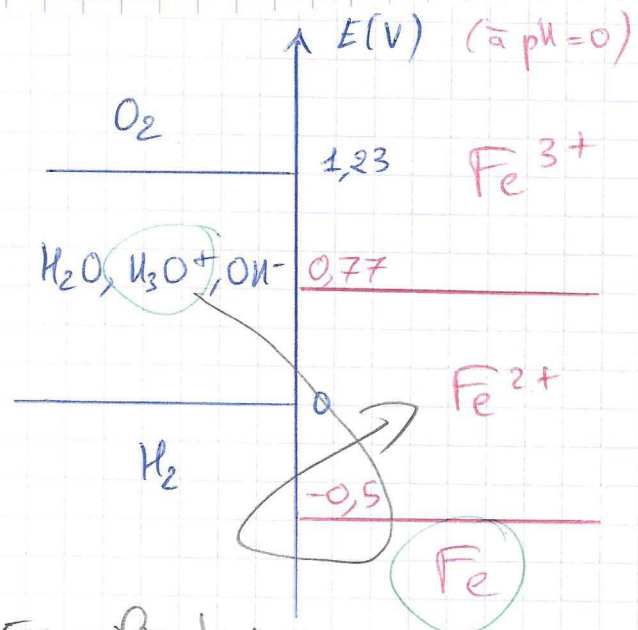
$$= 0,29 V$$

3) Utilisation du diagramme

Ox1 et Red2 réagissent si leurs domaines de prédominance sont disjoints
 ⇒ Si Fe(s) et H₂O(l) ont des domaines disjoints, ils vont réagir.

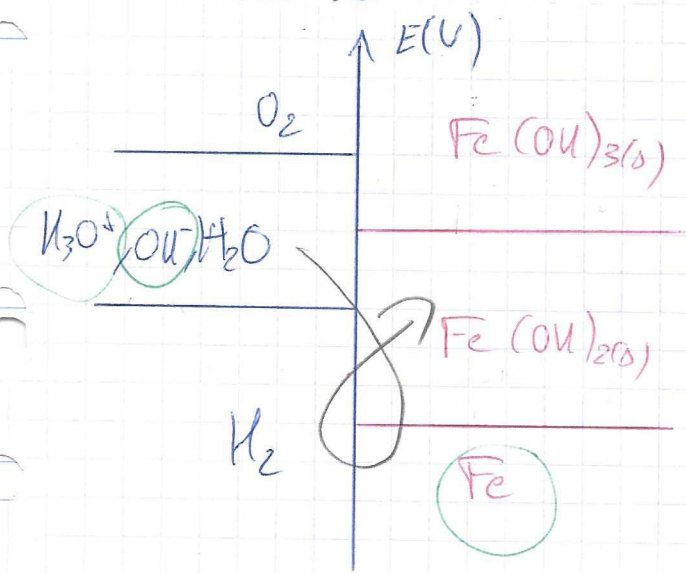


En milieu très acide



- H₃O⁺ et Fe ne peuvent pas coexister à pH ≤ 9.
 - Ils réagissent pour donner Fe²⁺ et H₂, qui ont en une zone commune de prédominance.
 - $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
 - $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$
 - $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2H_2O$
- $2H_3O^+ + Fe(s) \rightarrow H_2(g) + Fe^{2+} + 2H_2O$

En milieu basique



- ~~à pH > 8~~ Réaction de Fe et OH⁻ pour former Fe(OH)_{2(s)} et H₂
- $$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
- $$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad pK_{s1} = 15.$$
- $Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2e^-$
 - $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 - $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- $Fe(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_2(g)$

Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)_{2(s)}, Fe(OH)_{3(s)} ont un domaine commun avec l'eau, il n'y a donc pas de réaction.

Rq: ⚠ On ne regarde que l'aspect thermodynamique (K°) et pas l'aspect cinétique : Certaines réactions peuvent être très lentes.

Rq: Fe(s) subit donc la corrosion, il est oxydé par H₂O en Fe(OH)_{2(s)}, puis Fe(OH)_{2(s)} est oxydé par O₂ en Fe(OH)_{3(s)}, qui se transforme spontanément en Fe₂O₃. La corrosion est + rapide dès l'écoulement de l'eau (+ conductivité) - Penetration par action de sels de l'acide nitrique.