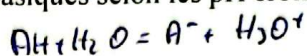
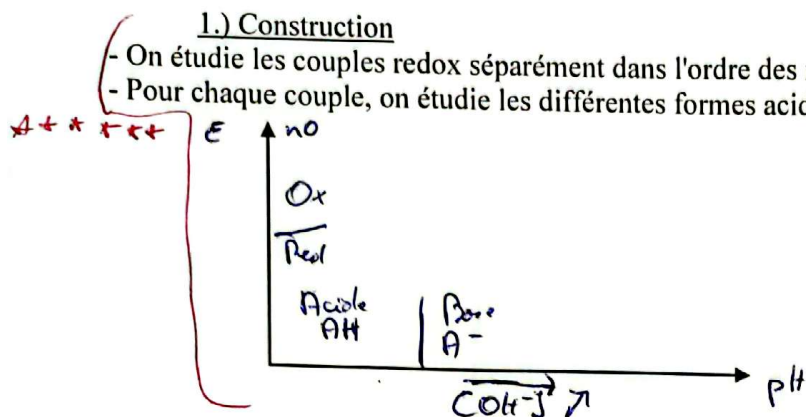

I Principe

Le but est de trouver les domaines de prédominance ou d'existence d'un même élément en solution aqueuse. On trace le potentiel en ordonnée et le pH en abscisse. On se place à $T = 25^\circ\text{C}$.

1.) Construction

- On étudie les couples redox séparément dans l'ordre des nombres d'oxydation croissants.
- Pour chaque couple, on étudie les différentes formes acido-basiques selon les pH croissants.



Remarque : Si une même espèce a deux domaines de prédominance disjoints, il y aura dismutation. Il faut faire disparaître cette espèce et calculer la nouvelle frontière.

2.) Conventions

Conditions standard :

$$a_{\text{solide}} = 1$$

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

$$P_{\text{gaz}} = P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

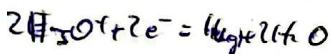
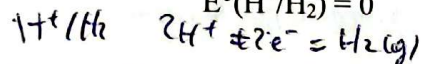
Convention aux frontières : Entre une forme dissoute en solution et une forme solide, à la frontière correspondant à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute a pour concentration c_T fixée, dite "concentration de tracé".

On choisit une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (ou toute autre valeur donnée dans l'énoncé).

II Tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

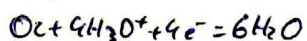


$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^\circ (c_T)^2} \right)$$

$$\Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,06 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E = -0,06 \text{ pH}$$

eau oxydant
et eau réductrice



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^\circ (c_T)^4} \right)$$

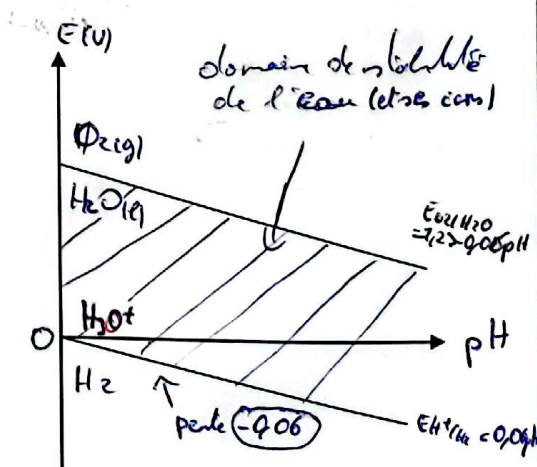
$$P_{\text{O}_2} = P^\circ \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

$$\Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

eau oxydant
eau réductrice



III Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Les espèces étudiées sont le fer métal $\text{Fe}_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

On choisit une concentration de trace $c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

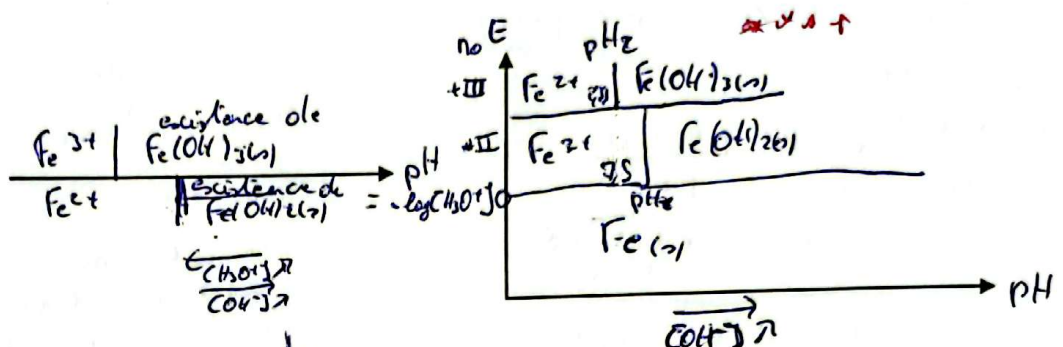
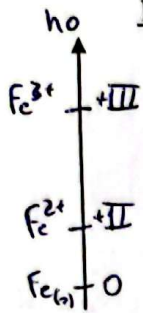
$$E^{\circ}_1 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_2 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

$$\text{pK}_{S1} (\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15$$

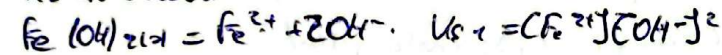
$$\text{pK}_{S2} (\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 37$$

1) Etude préliminaire



pH de début de précipitation

Pour $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ la précipitation apparaît quand le pH est atteint



$$K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_{S1}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow K_{S1} = [\text{Fe}^{2+}] \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (1)$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}] K_w^2}{K_{S1}} \right)^{1/2}$$

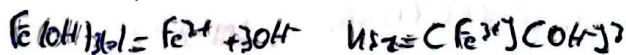
À la frontière, on choisit $[\text{Fe}^{2+}] = c_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{10^{-2} \times 10^{-14 \times 2}}{10^{-15}} \right)^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.5}$$

$$\text{pH}_2 = 7,5$$

De même pour $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$



$$K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_{S2}}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$(2) K_{S2} = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_w^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{10^{-2} \times 10^{-14 \times 3}}{10^{-37}} \right)^{1/3} = 10^{-7.3}$$

$$\text{pH}_2 = \frac{7}{3} = 2,33$$

2) Tracé en équation

$$a) \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$$

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} + 2e^- = \text{Fe}^{2+}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{3+}]$$

$$1^{\text{er}} \text{ cas } \text{pH} < \text{pH}_2 = \text{pH}_2 \quad ([\text{Fe}^{2+}] = c_T)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log (c_T)$$

$$E = -0,44 + 0,03 \times (-2)$$

$$E = -0,50 \text{ V}$$

2^e cas $\text{pH} > \text{pH}_2$, $\text{pH} > \text{pH}_3$, apparition du précipité

Fe^{2+} est donnée par (1) $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{S1}}{[\text{OH}^-]^2}$

$$(3) E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{S1}}{[\text{OH}^-]^2} \right)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{S1}}{K_w^2} \right) + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{S1}}{K_w^2} \right) - 0,06 \text{pH} \quad (3')$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} - 0,06 \text{pH}$$

$$\text{soit } E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{S1}}{K_w^2} \right)$$

$$\text{A IV: } E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-15}}{10^{-14 \times 2}} \right)$$

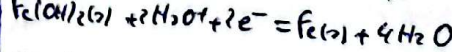
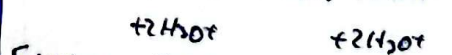
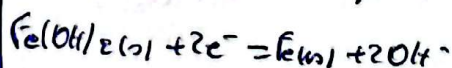
$$E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + 0,03 \times (-15 + 28 + 4)$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}} = -0,05 \text{ V}$$

$$E = -0,05 - 0,06 \text{pH} \quad \text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}^{2+}$$

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

Pour $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ on est remplacé par $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}$



$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}} = 0.06 \text{ pH} \quad (3'')$$

En comparant (3) et (3''), par variation du potentiel de la solution.

On trouve $E^{\circ}_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}$ en fonction de $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$

$$(E^{\circ}_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right))$$

$$1^{\circ} \text{ } \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \quad \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right) \quad (4)$$

Alors fonction $E(\text{Fe}^{2+}) = C(\text{Fe}^{2+}) = C_T$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0.77 \text{ V} \quad \text{pH} < 2.3$$

2^{en} cas $\text{pH} \in [2.3; 7.5]$

Apparition du précipité Fe(OH)_2

K_{s2} est atteint

Fe^{2+} est dominé par (2)

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}{K_{s1}}$$

$$(4) \Rightarrow E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}{K_{s1} C(\text{Fe}^{2+})} \right)$$

On peut $C(\text{Fe}^{2+}) = C_T$

$$\Rightarrow E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right) + 0.06 \log [\text{H}_2\text{O}^+]^2$$

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} &= E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1} C_T} \right) \\ &= 0.77 + 0.06 \times \log \left(\frac{10^{-32}}{10^{-14.3} \times 10^{-2}} \right) \\ &= 0.77 + 0.06 \times (-32 + 14.3 + 2) \\ &= 1.19 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E = 1.19 - 0.19 \text{ pH}$$

3^{en} cas $\text{pH} > 7.5$

Fe^{3+} et Fe^{2+} précipitent

$$(1) [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}{K_{s1}}$$

$$(2) C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}{K_{s1}}$$

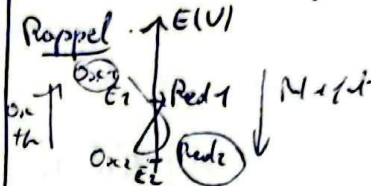
$$\frac{C(\text{Fe}^{2+})}{C(\text{Fe}^{3+})} = \frac{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}{K_{s1}} \times \frac{K_{s1}}{K_{s2} [\text{H}_2\text{O}^+]^2} = \frac{K_{s2}}{K_{s1} [\text{H}_2\text{O}^+]^2}$$

$$(4) \Rightarrow E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \frac{C(\text{H}_2\text{O}^+)}{K_{s1}} \right)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}} \right) - 0.06 \text{ pH} \quad (4')$$

$$\text{AN: } E = 0.77 - 0.06 \text{ pH}$$

3) Utilisation du diagramme



classé des E

Diagramme

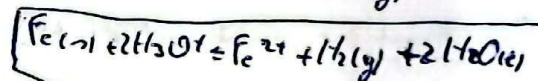
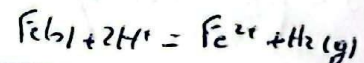
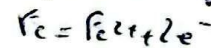
La réaction entre Ox1 et Red2 est favorisée thermodynamiquement. (Uo grand) si les domaines de prédominance (ou de stabilité) sont adjacents.

Ox2 et Red2 vont réagir lors de la réduction n'est pas trop lente = critère cinétique !

1^{er} cas $\text{pH} < 2.3$ (noté pH1)



Fe^{2+} et H_2O ont des domaines adjacents $\Rightarrow$ il y a une réaction



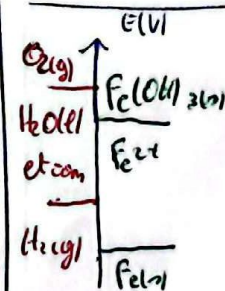
Fe(s) sera attaqué par les acides forts (H_3O^+) de par les ions H_3O^+ de l'eau.

Fe(s) réagit également avec $\text{O}_2(\text{g})$ de l'air ou de l'eau

Fe^{2+} est stable dans H_2O (domaine commun)

Fe^{2+} peut réagir avec $\text{O}_2(\text{g})$ pour former Fe^{3+}

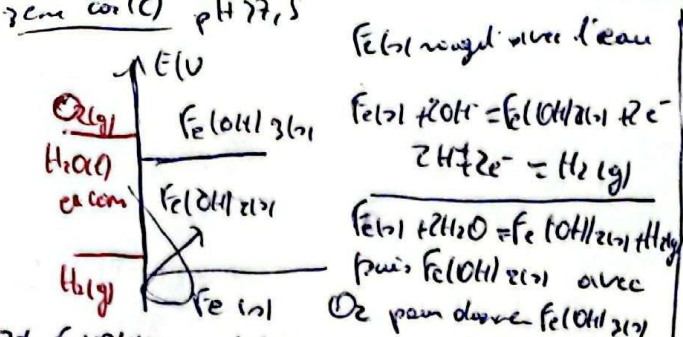
2^{en} cas $\text{pH} > 7.5$



Quasiment identiques :

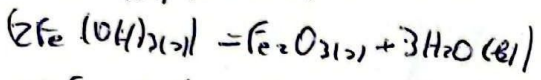
Fe(s) réagit avec H_2O pour Fe^{2+}

puis Fe^{2+} peut réagir avec $\text{O}_2(\text{g})$ pour former $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$



Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ sont tous solubles dans l'eau car ils ont une partie commune. Fe(s) est oxydé par l'eau et ses ions, il subit la corrosion.

$\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ ne transforme en $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (=rouille)



$\Rightarrow$ Fragilisation du fer et de l'acier (alliage fer-carbone) Corrosion + réaction avec l'eau ou air + conductivité

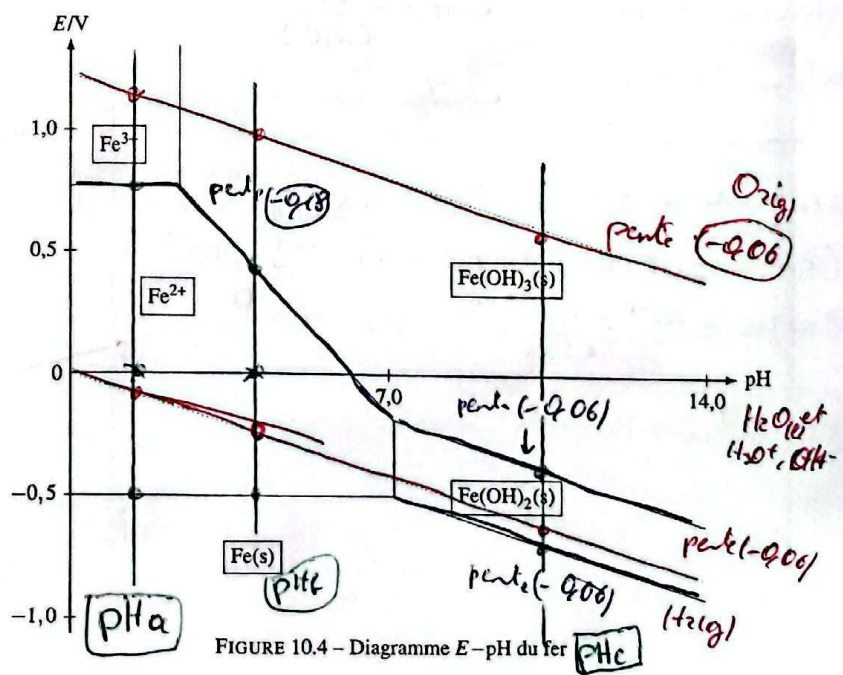


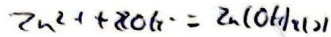
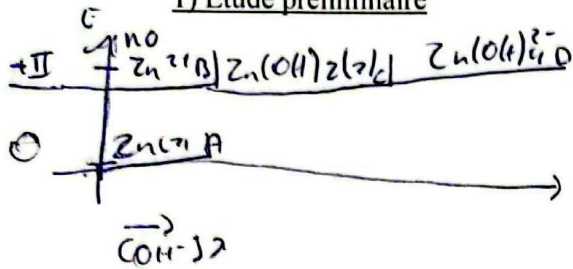
FIGURE 10.4 - Diagramme E-pH du fer

IV Lecture de diagramme. Exemple du diagramme potentiel-pH du zinc

Les espèces étudiées sont $Zn(s)$, Zn^{2+} de potentiel standard $E^\circ (Zn^{2+}/Zn(s))$ à trouver, $Zn(OH)_2(s)$ de pK_s à trouver et $Zn(OH)_4^{2-}$ de constante de formation $\log \beta_4$ à trouver.

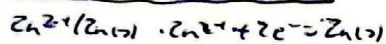
On choisit une concentration de trace $C_T = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1) Etude préliminaire



Seules les réactions 1/2 équations redox font varier le no
 $\left(\begin{array}{l} \text{no(Zn de } Zn(OH)_2(s)) = +II \\ \text{no(Zn de } Zn(OH)_4^{2-}) = +II \end{array} \right.$

2) Détermination de constantes



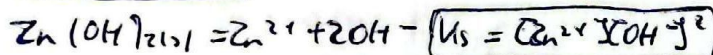
$$E = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + 0,06 \log [Zn^{2+}]$$

A la frontière entre Zn^{2+} et $Zn(s)$, on prend $[Zn^{2+}] = C_T$

$$\Rightarrow E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = E_f - 0,03 \text{ CT}$$

$$\text{AN: } E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,82 - 0,03 \times (-1) = -0,79 \text{ V}$$

pHs de $Zn(OH)_2(s)$



$$K_e = [H_3O^+] [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow K_s = [Zn^{2+}] \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2} \quad (*)$$

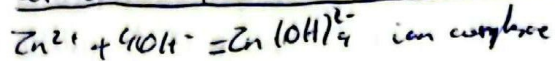
A la frontière entre Zn^{2+} et $Zn(OH)_2(s)$

$$[Zn^{2+}] = C_T \text{ et } pH = 6,5 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-6,5}$$

$$(*) \Rightarrow K_s = \frac{10^{-2} \times 10^{-14 \times 2}}{10^{-6,5 \times 2}} \quad K_s = 10^{-12}$$

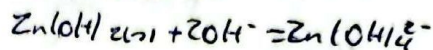
$$pK_s = 12$$

constante de formation de l'ion complexe



$$\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}] [OH^-]^4}$$

cte. de formation



$$K_e = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}] [OH^-]^2} \times \frac{[Zn^{2+}] [OH^-]^2}{[Zn^{2+}] [OH^-]^2}$$

$$K_e = \beta_4 K_s$$

A la frontière entre $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(OH)_4^{2-}$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow K_e = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{K_e^2} [H_3O^+]^2$$

avec $[Zn(OH)_4^{2-}] = C_T$ et $pH = 13,75$

$$K_e = \frac{10^{-2} \times 10^{-14 \times 2}}{10^{-13,75 \times 2}}$$

$$K_e = 10^{-7,5}$$

$$\text{Or } K_e = \beta_4 K_s \Rightarrow \beta_4 = \frac{K_e}{K_s}$$

$$\beta_4 = 10^{15,5} \Rightarrow \log \beta_4 = 15,5$$

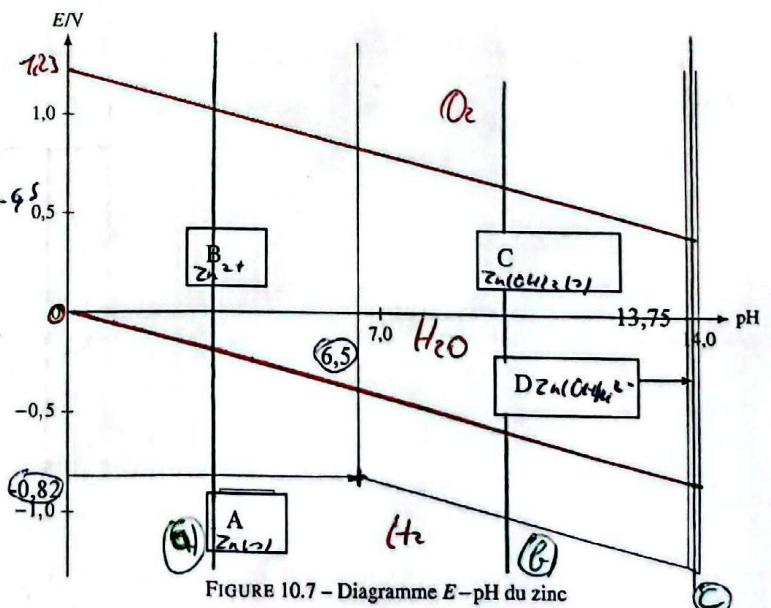
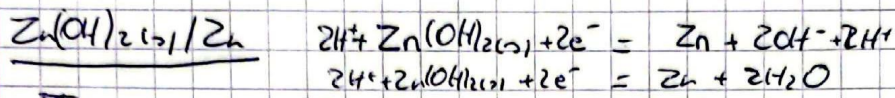


FIGURE 10.7 - Diagramme E-pH du zinc

3) Vérification de pente



$$E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$E = E^0 + 0,06 \text{ pH}$$

$$E = E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}} - 0,06 \text{ pH} \quad \text{pente: } (-0,06)$$

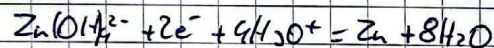
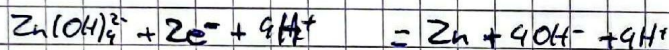
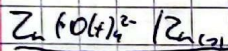
Rq: Potentiel standard modifié

D'après le graphique $E = -0,82 \text{ V}$ pour $\text{pH} = 6,5$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}} = E + 0,06 \text{ pH}$$

$$= -0,82 + 0,06 \times 6,5$$

$$E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}} = -0,83 \text{ V}$$



$$E = E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

$$= E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] - 0,12 \text{ pH}$$

À la fin, on peut: $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = CT$

$$E = E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log CT - 0,12 \text{ pH} \quad \text{pente: } (-0,12 \text{ V})$$

$$\text{Rq: } E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}} = E - 0,03 \log CT + 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn(s)} : E = -0,83 - 0,06 \text{ pH}$$

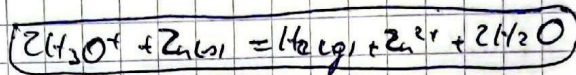
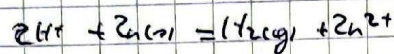
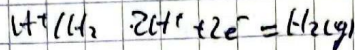
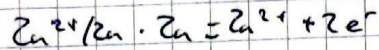
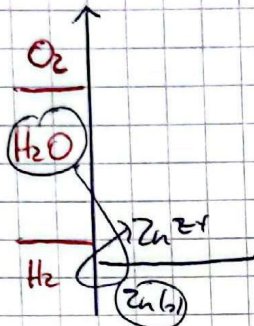
$$\text{pH} = 13,5 \Rightarrow E = -1,255 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}} = -0,95 \text{ V}$$

9) Vélératien du diagramme

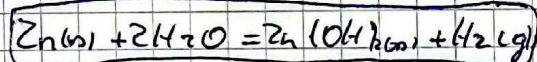
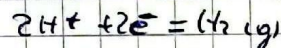
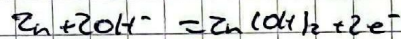
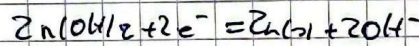
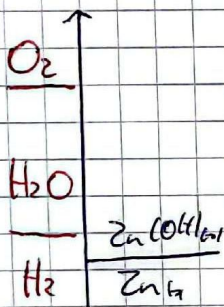
$Zn(s)$ et $H_2O(l)$ ont des domaines distincts, ils vont réagir

a) pH 6,5



$Zn(s)$ est aussi attaqué par les acides forts pour Zn^{2+} après réaction avec O_2 dissous

B) 6,5 < pH < 7,75

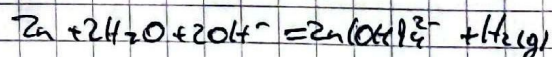
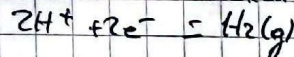
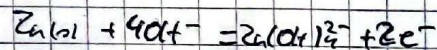
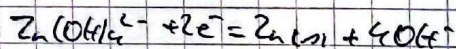
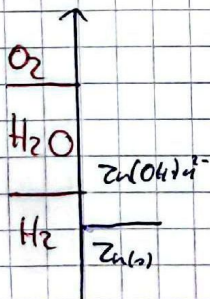


Réaction très lente :

Pour protéger la surface de $Zn(s)$, on crée une fine couche de $Zn(OH)_2(s)$

= passivation

c) pH > 7,75



$Zn(s)$ est attaqué par les bases fortes

Conclusion : Protection au Fe et de l'acier (Fe-Carbonate)

- Alliage Fe - Carbone - Chrome = Acier inoxydable "inerte"
- passivation à la surface avec formation de Fe_3O_4
- Galvanisation = dépôt de zinc (passif par $Zn(OH)_2(s)$)

Ry: *Il existe plusieurs conditions aux limites, le cas

(par ex $\Sigma_{\text{ext}} = CT$ avec une conservation de la notation)