

CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DU FER

Choix des espèces et nombres d'oxydation :

On trace le diagramme $E - pH$ simplifié du fer en tenant compte des formes suivantes :

n.o. = + III	Fe^{3+} ; $Fe(OH)_3$
n.o. = + II	Fe^{2+} ; $Fe(OH)_2$
n.o. = 0	$Fe(s)$

La concentration de travail est $c_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et on utilisera $K_e = 10^{-14} = [H^+][OH^-]$.

Les données thermodynamiques sont, avec en indice le n.o. de l'oxydant :

$$E^\circ_2(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ_3(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V} ;$$

$$K_{S2}(Fe(OH)_2) = 10^{-15} \quad ; \quad K_{S3}(Fe(OH)_3) = 10^{-38}$$

Recherche des frontières verticales entre deux espèces de même nombre d'oxydation

Calcul du $pH_{\text{frontière}}$ marquant le passage d'un domaine de prédominance/existence à un autre.

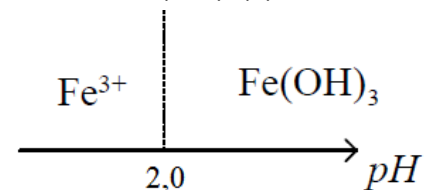


C'est donc la *limite* du domaine d'*existence* du solide.

"limite" => quantité infime de solide et $(Fe^{3+}) = c_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

"existence" => équilibre entre solide et ions :

$$K_{S3} = 10^{-38} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow pH_{\text{frontière}} = 2$$



NB : le sel n'existe que s'il y a suffisamment d'ions OH^- , donc pour $pH > pH_{\text{frontière}}$.

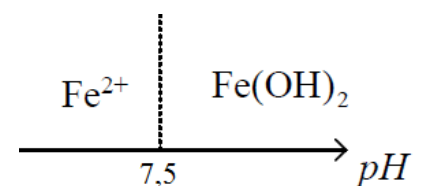


C'est donc la *limite* du domaine d'*existence* du solide.

"limite" => quantité infime de solide et $(Fe^{2+}) = c_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

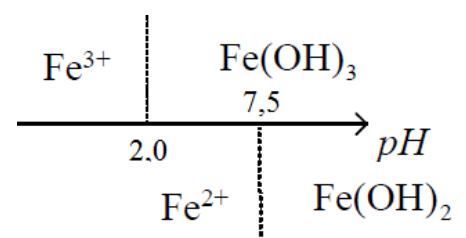
"existence" => équilibre entre solide et ions :

$$K_{S2} = 10^{-15} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow pH_{\text{frontière}} = 7,5$$



NB : le sel n'existe que s'il y a suffisamment d'ions OH^- , donc pour $pH > pH_{\text{frontière}}$.

Point d'étape : on a l'allure ci-contre pour les degrés 2 et 3 ; on en déduit qu'il y aura *trois segments faisant frontière* entre le n.o. 2 et le n.o. 3.



Recherche des frontières horizontales séparant deux espèces d'un couple rédox

Ces frontières sont horizontales lorsque le pH n'intervient pas, donc lorsque l'espèce H⁺ est absente de la demi-équation associée.

. Il faut déterminer le potentiel à l'aide de la formule de Nernst en appliquant la convention de frontière.



C'est donc la *limite* du domaine d'existence du fer solide.

"limite" => quantité infime de solide et (Fe²⁺) = c₀ = 10⁻² mol L⁻¹.

"existence" => équilibre => le potentiel vérifie la loi de Nernst :

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_2 + 0,03 \log [Fe^{2+}] = E^{\circ}_2 + 0,03 \log c_0 = -0,50 \text{ V.}$$



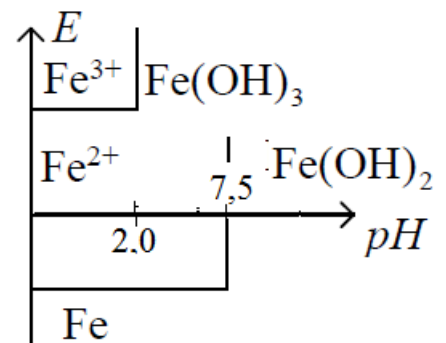
C'est donc la *limite* entre deux domaines de prédominances du fer II et du fer III.

Convention de frontière : [Fe²⁺] = [Fe³⁺] = c₀/2.

"existence" => équilibre => le potentiel vérifie la loi de Nernst :

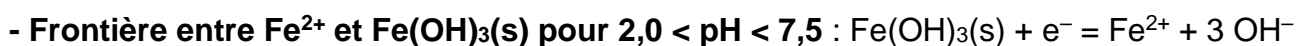
$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_3 + 0,06 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) = E^{\circ}_3 = 0,77 \text{ V.}$$

Point d'étape :



Recherche des frontières obliques séparant deux espèces d'un couple rédox

C'est le cas lorsque l'équilibrage de la demi-équation se fait avec H⁺ ou OH⁻.



C'est donc la *limite* du domaine d'existence du solide.

"limite" => quantité infime de solide et (Fe²⁺) = c₀ = 10⁻² mol L⁻¹.

"existence" => équilibre de précipitation => $K_{S3} = 10^{-38} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3$

et le potentiel vérifie la loi de Nernst entre les n.o. II et III :

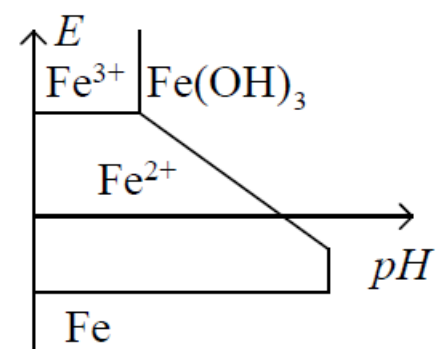
$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_3 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E^{\circ}_3 + 0,06 \log \left(\frac{K_{S3} (H^+)^3}{K_e^3 C_0} \right)$$

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ}_3 + 0,18 \text{ p}K_e - 0,06 \text{ p}K_{S3} - 0,06 \log C_0 - 0,18 \text{ pH}$$

$$E_{\text{frontière}} = 1,13 - 0,18 \text{ pH.}$$

La **pen**te de frontière est donc de **-0,18 V par unité de pH**.

Le diagramme se précise ; reste à déterminer les deux frontières pour pH > 7,5, entre les n.o. 0 et II, et entre les n.o. II et III.



- **Frontière entre Fe (II) et Fe(s) pour pH > 7,5 :** $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- = \text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-$

C'est donc la *limite* des domaines d'existence des deux solides.

À la frontière, il y a *coexistence des deux espèces*, c'est un équilibre rédox donc le potentiel vérifie la loi de Nernst entre les n.o. 0 et II.

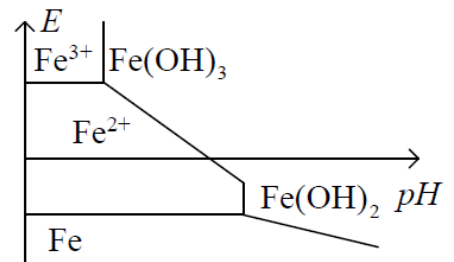
On tient compte aussi de l'équilibre entre $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et ses ions pour obtenir $[\text{Fe}^{2+}]$.

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_2 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = E^\circ_2 + 0,03 \cdot \log \left(\frac{K_{\text{S}2} (\text{H}^+)^2}{K_e} \right)$$

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_2 + 0,06 \text{p}K_e + 0,03 \text{p}K_{\text{S}2} - 0,06 \text{pH}$$

$$E_{\text{frontière}} = -0,05 - 0,06 \text{pH}$$

La **pen**te de frontière est donc de **-0,06 V par unité de pH**.



- **Frontière entre Fe (II) et Fe (III) pour pH > 7,5 :** $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-$

C'est donc la *limite* des domaines d'existence des deux solides.

À la frontière, il y a *coexistence des deux espèces*, c'est un équilibre rédox donc le potentiel vérifie la loi de Nernst entre les n.o. II et III.

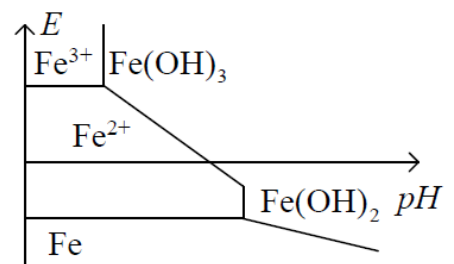
On tient compte aussi de l'équilibre entre les sels et leurs ions pour obtenir $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$.

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_3 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ_3 + 0,06 \log \left(\frac{K_{\text{S}3} (\text{H}^+)}{K_e K_{\text{S}2}} \right)$$

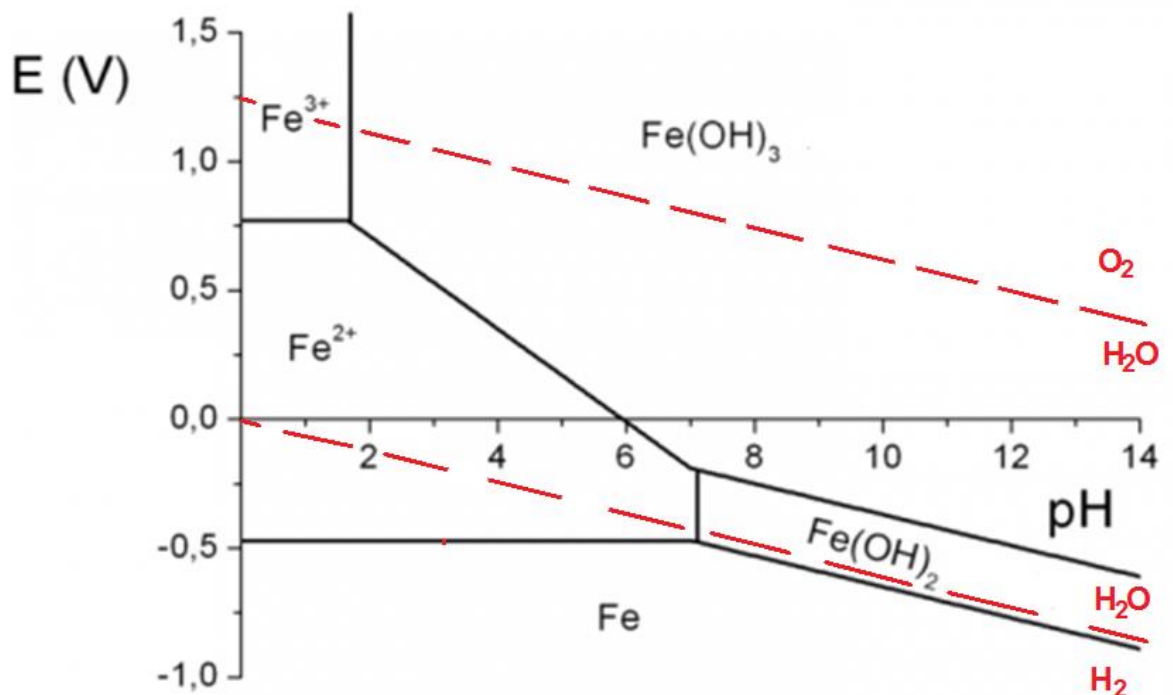
$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_3 + 0,06 \text{p}K_e + 0,06 \text{p}K_{\text{S}2} - 0,06 \text{p}K_{\text{S}3} - 0,06 \text{pH}$$

$$E_{\text{frontière}} = 0,23 - 0,06 \text{pH}$$

La **pen**te de frontière est donc de **-0,06 V par unité de pH**.



Résultat :



Rqs : la concentration de travail n'influe pas sur l'allure générale du diagramme, mais déplace légèrement les frontières des domaines de stabilité.

la superposition du diagramme de l'eau montre l'oxydation du fer par l'eau et l'oxygène.