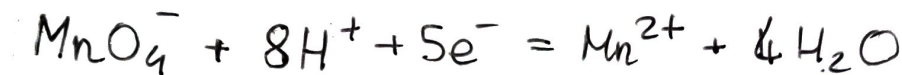


Diagramme E(pH)

idée $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \frac{0,06}{5} \cdot 8 \text{ pH}$$

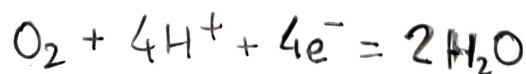
$\Rightarrow E \leftrightarrow \text{pH}$!

♥ I Diagramme E-pH de l'eau

H_2O est un amphotère redox

• $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

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



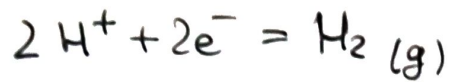
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log (\text{P}_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4)$$

avec $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

• H^+ / H_2
 représente
 l'eau

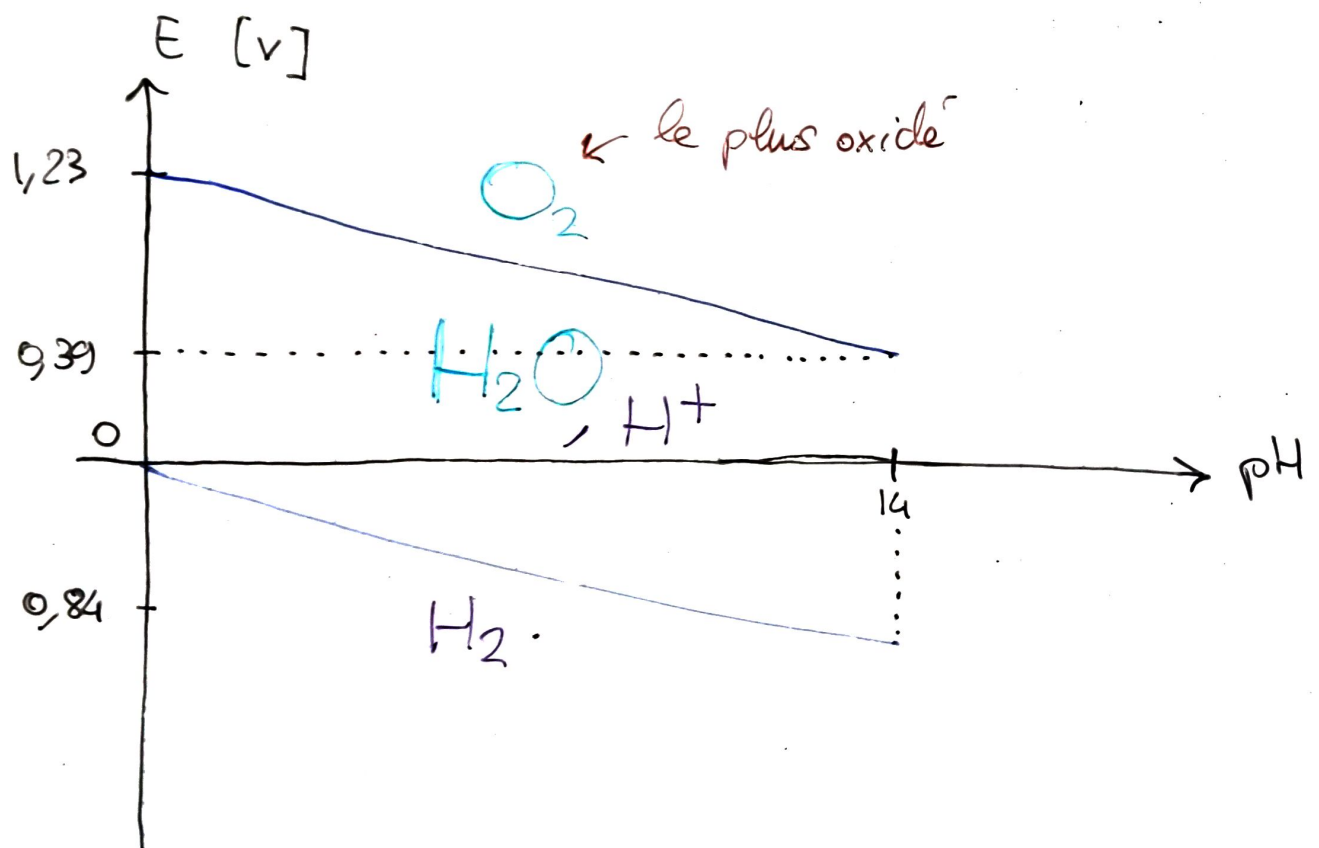
$$E^0(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$$



$$P_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

$$E = E^0 + \frac{906}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$= 0,00 - 0,06 \text{ pH}$$



remq à pH fixé, $E \uparrow \Rightarrow no \uparrow$ (d'où $\frac{O_2 \leftarrow no >}{H_2O \leftarrow no <}$)

de zone de stabilité de l'eau

Dans des cond. expérimentales telles que pH et E sont dans la zone contrôlée

⇒ en dehors, l'eau ne peut pas être stable:

- au dessus: oxydée
- en dessous: réduite ou H_2

II Principe de construction d'un diagramme

On fixe arbitrairement la concentration de chaque soluté

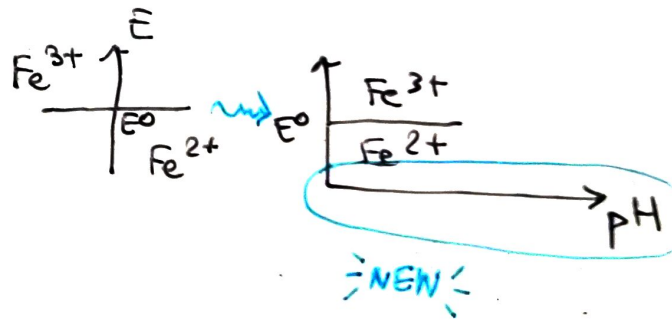
$$c_{tra} \in \{1; 0,1; 10^{-3}\} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

trace au travail

$$p_{tra} = 1 \text{ bar}$$

types de frontière

- horizontale: Fe^{3+}/Fe^{2+}

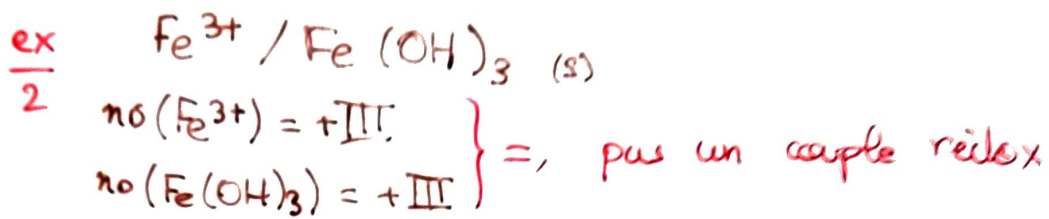
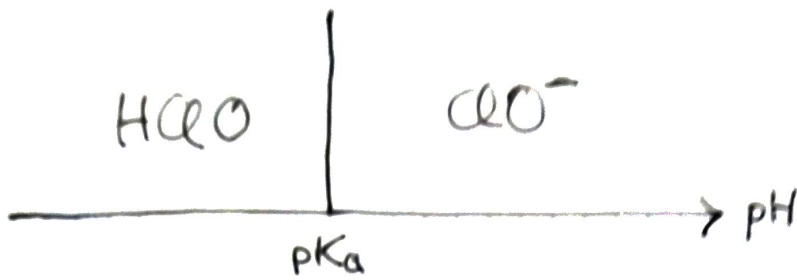


- verticale:

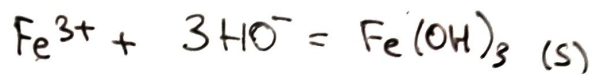


$\left. \begin{array}{l} no(HClO) = +I \\ no(Cl) = +I \end{array} \right\} =, \text{ pas un couple redox}$

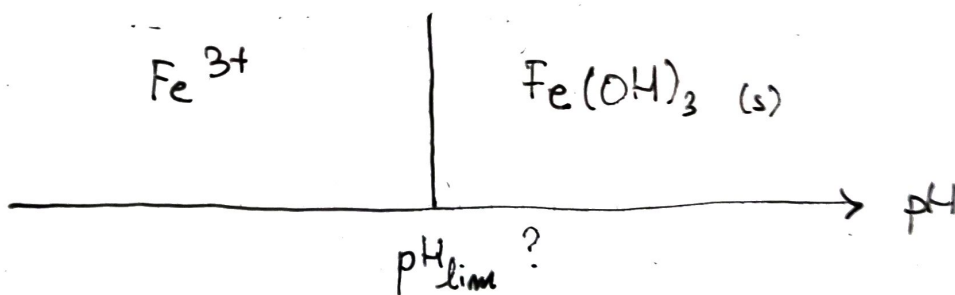
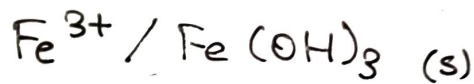
c'est un couple acide-base



- comme un eq de précipitation (à l'envers)

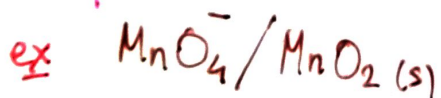


- comme un couple acide-base



(en sait le déterminer)

- oblique:

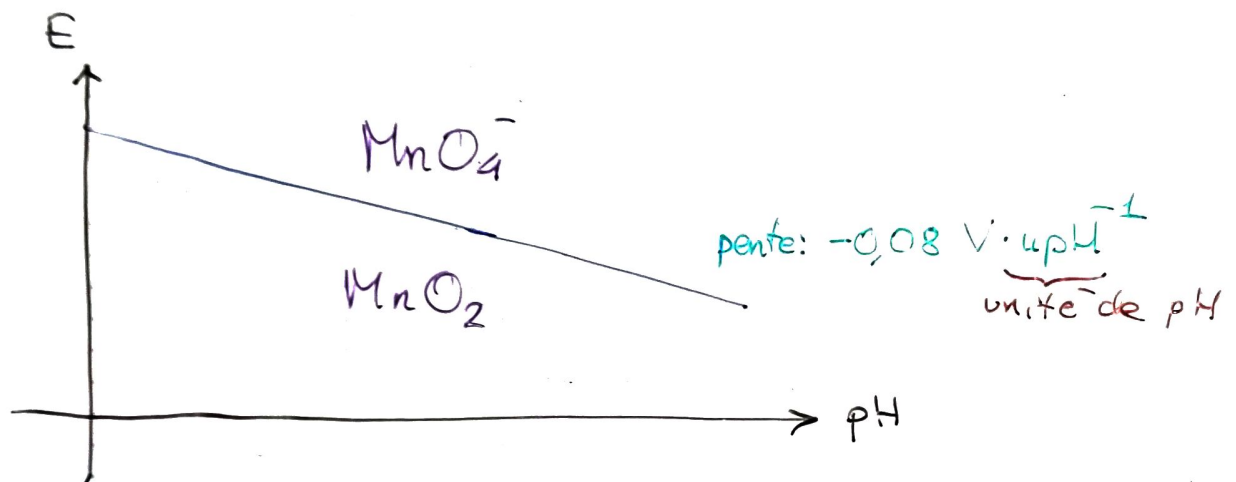




$$E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{c_{\text{tra}} [\text{H}^+]^4}{1}$$

$$= E^\circ + \frac{0,06}{3} \log c_{\text{tra}} - 0,08 \text{ pH}$$

ordonnée à l'orig. coef. dir.



III Construction du diagramme $E-\text{pH}$ du fer

On prendra $c_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1. no de Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$

$$\text{no}(\text{Fe}) = 0$$

$$\text{Fe}^{2+}: \text{no}(\text{Fe}) = +\text{II}$$

$$\text{Fe}^{3+}: \text{no}(\text{Fe}) = +\text{III}$$

$$\text{no}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 0 \Leftrightarrow \begin{matrix} \text{no}(\text{Fe}) = +\text{II} \\ \text{Fe}(\text{OH})_2 \end{matrix}$$

$$\text{no}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0 \Leftrightarrow \begin{matrix} \text{no}(\text{Fe}) = +\text{III} \\ \text{Fe}(\text{OH})_3 \end{matrix}$$

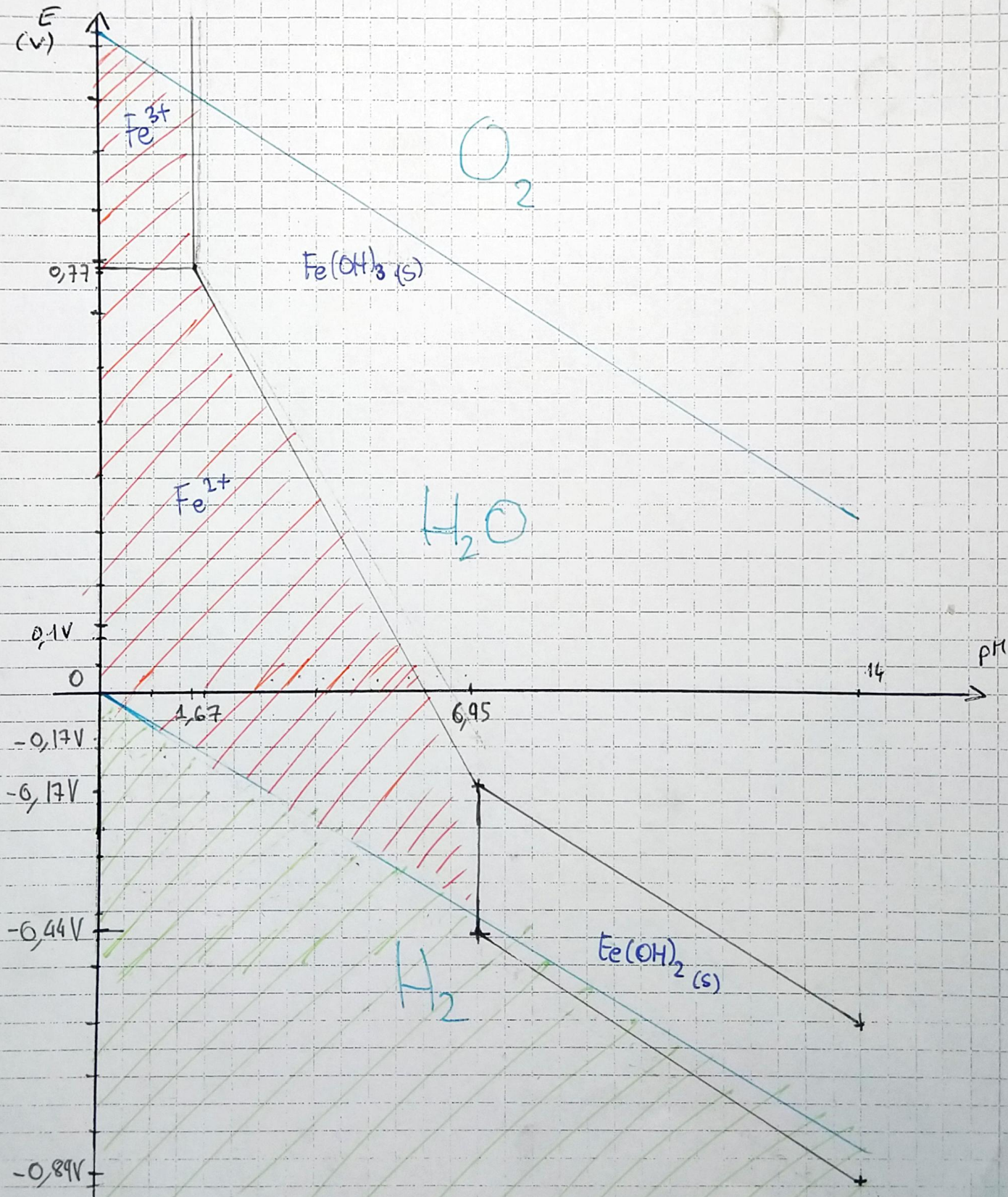
Construction E-pH du fer

Données: $E_1^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

$E_2^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$

$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 38$

$pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 15,1$



//// domaine de corrosion
 //// domaine d'immunité
 domaine de passivation (le reste)

2. On dresse un tableau de situation

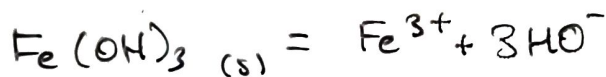
+III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	$pH_{lim_1} = 1.67$	$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3HO^-$ } base à droite $Fe^{2+} + 2HO^- = Fe(OH)_2$
+II	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	$pH_{lim_2} = 6.95$	
0	Fe			

→ pH

3. On détermine les frontières verticales.

Il y a des pKs, donc c'est une précipitation.

— pH_{lim_1} ?



$$K^o = K_{S_1} = 10^{-38}$$

$$\text{précipitation démarre} \Leftrightarrow Q_{EI} \geq K_{S_1}$$

$$\Leftrightarrow [Fe^{3+}]_o [HO^-]_o^3 \geq K_{S_1}$$

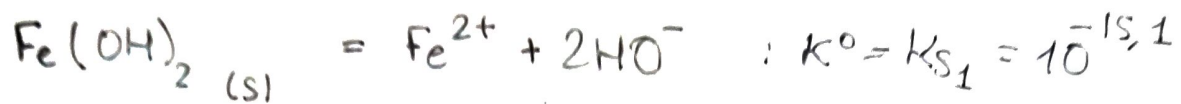
$$\Leftrightarrow C_{tra} \frac{K_e^3}{[H_3O^+]_o^3} \geq K_{S_1}$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] \leq \sqrt[3]{\frac{K_e^3 C_{tra}}{K_{S_1}}}$$

$$\Leftrightarrow pH \geq \underbrace{pH_{lim_1}} = 1.67$$

$$-\log \sqrt[3]{\frac{K_e^3 C_{tra}}{K_{S_1}}}$$

— pH_{lim_2} ?



À la frontière: $K_{S2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{S2}}{C_{\text{tra}}}} = 10^{-7,05} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,05}} = 10^{-6,95}$$

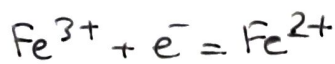
$$\text{pH}_{\text{lim}_2} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,95$$

4. On update le diag. de situation

5. On trace le diag. E—pH

• Couples +III / +II

○ $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}_1}$: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{tra}}}{[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}}$$

$$= 0,77 \text{ V}$$

⇒ constant ⇒ frontière horiz.



$$\Leftrightarrow E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{1 \cdot [\text{H}^+]^3}{C_{\text{tra}}}$$

! E° inconnu!

$$\Leftrightarrow = E^\circ - 0,06 \log C_{\text{tra}} - 0,18 \text{ pH}$$

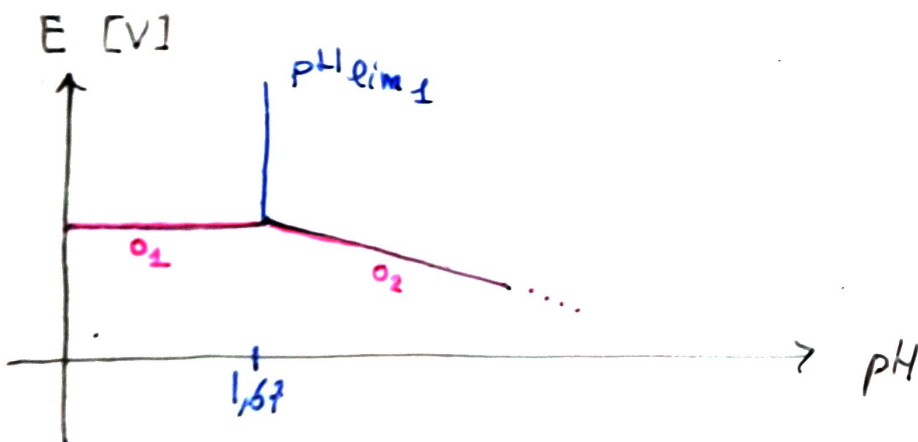
À la frontière: il y a continuité du potentiel

$$0,77 \text{ V} = E^\circ - 0,06 \log 10^{-1} - 0,18 \cdot 1,67$$

$$\Rightarrow E^\circ := E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = 1,01 \text{ V}$$

donc l'équation de la frontière:

$$E = 1,07 - 0,18 \text{ pH}$$



- Couple +II / 0

- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}_2} = 6,95$: $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$

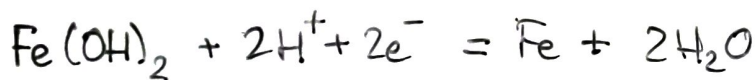


$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\text{(1)}} \quad \text{a (solide)}$$

$$= -0,44 + \frac{0,06}{2} \log C_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$= -0,47 \text{ V}$$

- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{lim}_2}$: $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) / \text{Fe}$



$$E^0 = E_{?}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1 - [\text{H}^+]^2}{1}$$

$$= E_{?}^0 - 0,06 \text{ pH}$$

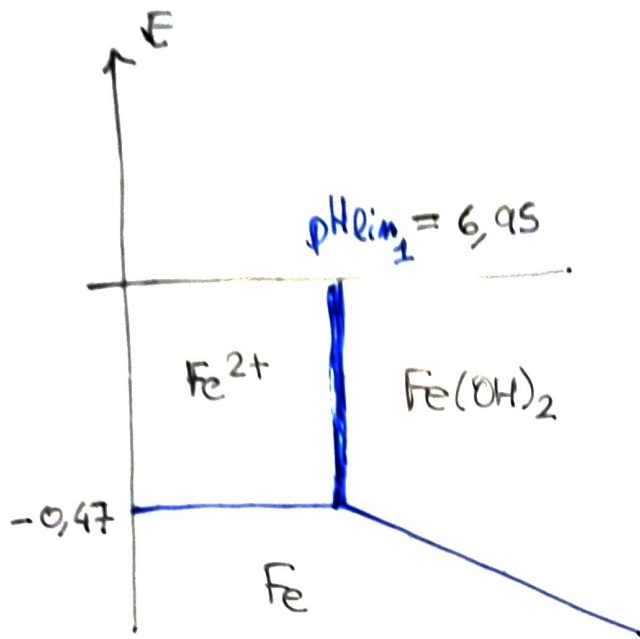
par continuité en $\text{pH}_{\text{lim}_2} = 6,95$

$$-0,47 = E_{?}^0 - 0,06 \text{ pH}_{\text{lim}_2}$$

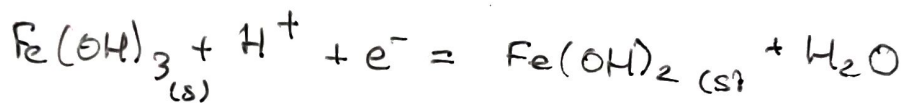
$$\Rightarrow E_{?}^0 := E^0(\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}) = -0,05 \text{ V}$$

la frontière a pour eq:

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



- Couple III / II, $\text{pH} > 6,95$: $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$



$$E = E_{\text{III/II}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+] = E_{\text{III/II}}^0 - 0,06 \text{pH}$$

IV Exploitation

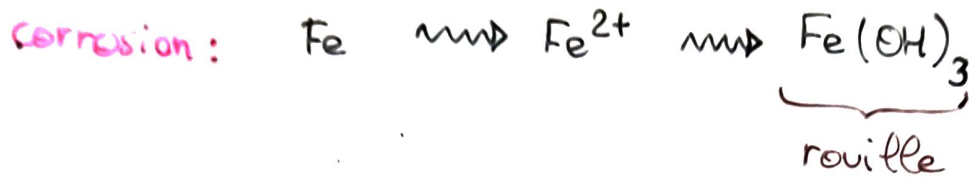
lorsque deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints, elle ne peuvent coexister et réagissent.

À l'inverse, elles coexistent.

$\text{Fe} \perp \text{H}_2\text{O}$ donc Fe réagit avec H_2O
 donc Fe oxydé

$\text{Au} \cap \text{H}_2\text{O} \neq \emptyset$ donc Au ne s'oxyde pas

Fe^{2+} , Fe^{3+} existent mais il faut les maintenir en milieu acide,
sinon ils précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$



passivation:

