

## diagramme potentiel-pH du Fer en solution aqueuse

### 1. équilibres entre les différents degrés d'oxydation du Fer en solution :

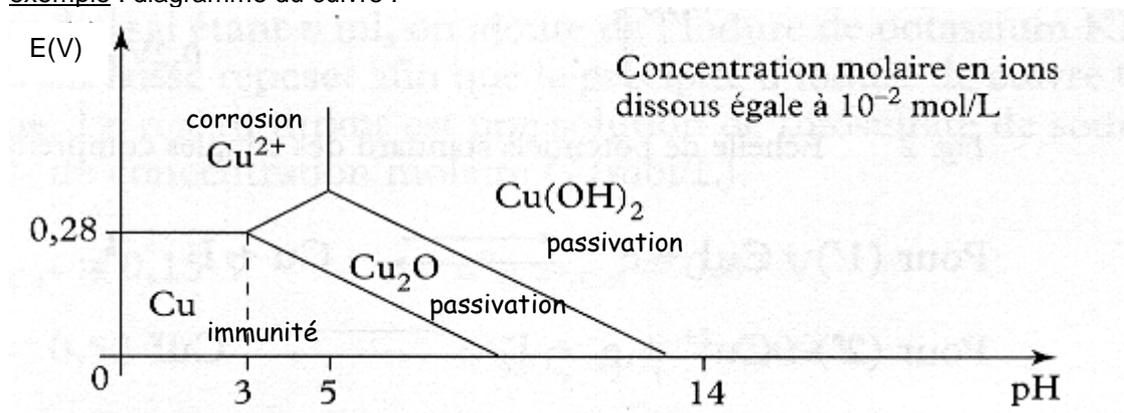
#### 1.1 introduction

Le passage d'un métal en solution sous forme d'ion simple ou d'ion complexe, est appelé "*corrosion humide*", et fait appel aux phénomènes d'oxydo-réduction, et aux équilibres acido-basiques.

Afin de définir des domaines d'*immunité* (métal non attaqué), de *corrosion* (métal qui passe en solution), ou de *passivité* (formation d'hydroxydes protecteurs), on établit des *diagrammes potentiel-pH* sur lesquels apparaîtront les espèces prédominantes ou exclusives (métal, ion, hydroxydes) suivant les valeurs du potentiel et du pH. (diagrammes de Pourbaix)

On pourra ainsi déterminer les conditions permettant d'éviter la corrosion humide d'un métal.

exemple : diagramme du cuivre :



#### 1.2 diagramme du Fer

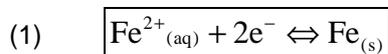
l'élément Fer peut exister en solution aux degrés d'oxydation 0, II et III sous les formes suivantes :



On envisagera les différents équilibres entre les espèces prises deux à deux, la formule de Nernst ou les constantes d'équilibre permettent d'établir l'expression du potentiel d'électrode en fonction du pH, et il sera nécessaire de fixer des "conventions de tracé":

-les concentrations des espèces ioniques seront ici égales à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

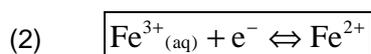
##### 1.2.1 équilibres indépendants du pH (purement redox)



la formule de Nernst s'écrit :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c_0} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log 0.1 = -0.47 \text{ V} = \text{cte}$$

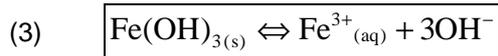
on obtient donc une droite horizontale dans un diagramme E-pH



$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.059 \log \frac{0.05}{0.05} = 0.77 \text{ V}$$

on obtient encore une droite horizontale

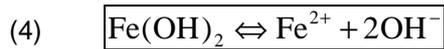
### 1.2.2 équilibres acido-basiques (indépendant du potentiel):



écrivons le *produit de solubilité*, (constante de l'équilibre 3) :  $K_{s3} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{c_0^4} = 10^{-38}$

d'où  $\text{pH} = 1.67$  si  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$

on obtient cette fois une portion de droite verticale

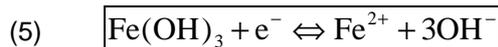


écrivons le *produit de solubilité*, (constante de l'équilibre 4) :  $K_{s4} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{c_0^3} = 10^{-15.1}$

d'où  $\text{pH} = 6.95$  si  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/l}$

on obtient encore une portion de droite verticale

### 1.2.3 équilibres fonctions du potentiel et du pH

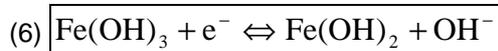


il s'agit de l'équilibre entre le Fer III de  $\text{Fe(OH)}_3$  et le Fer II de  $\text{Fe}^{2+}$ , la formule de Nernst s'écrit encore  $E_5 = E_2^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  mais l'espèce Fer III n'est pas "libre" en solution, en raison de l'équilibre avec  $\text{Fe(OH)}_3$  (équilibre 3)

en utilisant la constante  $K_{s3}$  et le produit ionique de l'eau  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  montrer que

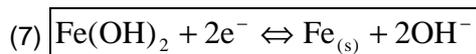
cette expression devient :  $E_5 = E_2^0 + 0.059 \log \frac{K_{s3}[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3[\text{Fe}^{2+}]} = 1.07 - 0.177 \text{pH (V)}$

il s'agit cette fois d'une droite de pente négative.



en procédant de la même façon et en tenant compte cette fois des équilibres 3 et 4, montrer que l'équation de la droite obtenue s'écrit :

$$E_6 = 0.246 - 0.059 \text{pH (V)}$$



équilibre entre le Fer II de  $\text{Fe(OH)}_2$  et le  $\text{Fe}_{(s)}$  de degré 0.

montrer que l'équation de la droite obtenue s'écrit :

$$E_7 = -0.060 - 0.059 \text{pH (V)}$$

## 2. mode opératoire

On se propose de tracer les courbes correspondants aux équilibres (2), (5) et (6), puis on reportera les résultats établis précédemment pour les équilibres (1) (3) (4) (6) et (7).

### 2.1 préparation du matériel :

Verser dans une fiole jaugée 10 ml de sulfate de fer acidifié 1 mol/l, 10 ml de chlorure de fer 1 mol/l. Compléter à 100ml avec de l'eau distillée. On obtient ainsi des solutions de concentration en fer 0.1 mol/l.

Prélever dans un becher environ 50 ml de la solution obtenue et remplir une burette de soude 2 mol/l. La différence de potentiel sera mesurée entre une électrode de platine, et d'une électrode combinée Ag/AgCl (potentiel de référence  $E_{\text{réf}}$  à déterminer), qui permet également la mesure du pH.

L'acquisition se fera au moyen du boîtier GTS II (voir annexe.).

### 2.2 mesures

Verser la soude par 0.5 cm<sup>3</sup> jusqu'à un pH de 2.5 puis remplacer la soude 2 mol/l par de la soude 0.5 mol/l. Le pH variant alors très rapidement (équivalences de l'acide sulfurique) on versera à la goutte jusqu'à pH = 7 environ puis plus rapidement ensuite. Bien attendre que les valeurs soient stabilisées avant de valider l'acquisition.

Il est plus difficile de mesurer les potentiels d'électrode correspondants dans ces domaines de pH en raison des précipités abondants et de la formation d'autres ions complexes en solution.

### 2.3 exploitation des mesures

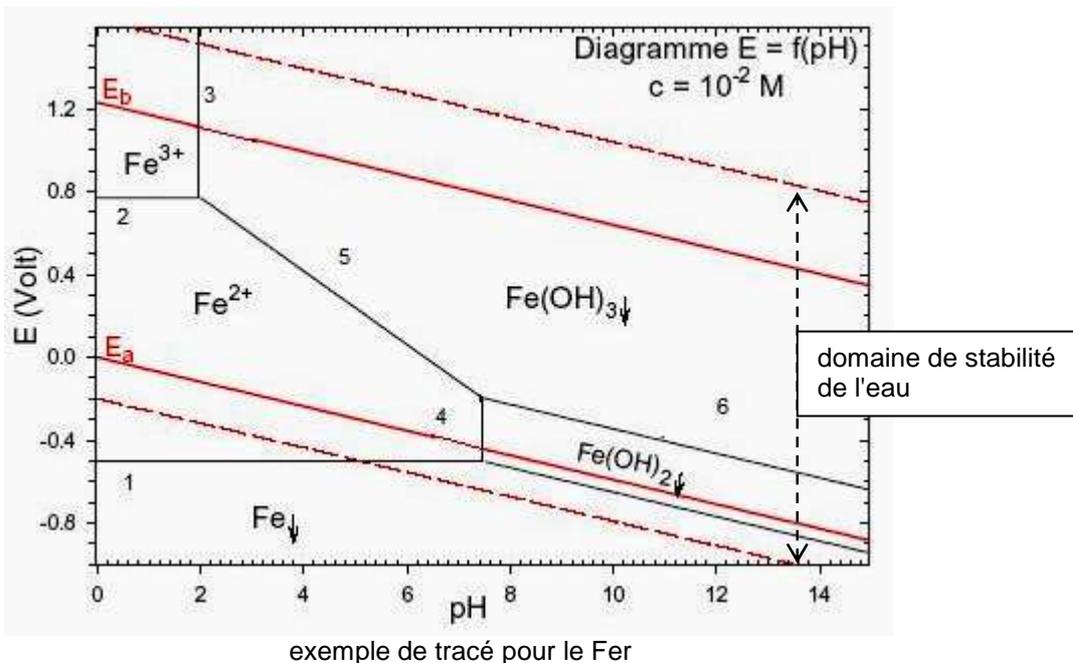
sauver sous regressi la courbe obtenue. Décaler l'origine de l'axe des tensions pour tenir compte du potentiel de l'électrode de référence.

choisir une échelle manuelle (E : -1,5 à +1,5 V et pH de 0 à 14)

imprimer la courbe obtenue.

tracer les droites correspondant aux équilibres (1), (2), (3), (4), (5), (6) et (7).

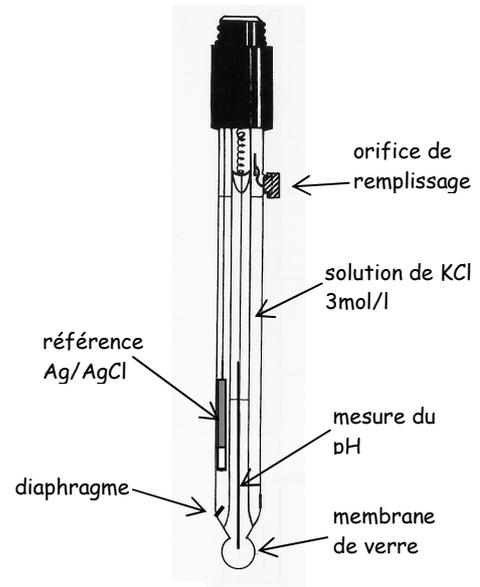
la courbe expérimentale doit s'inscrire dans le tracé théorique.



## annexe : électrode combinée

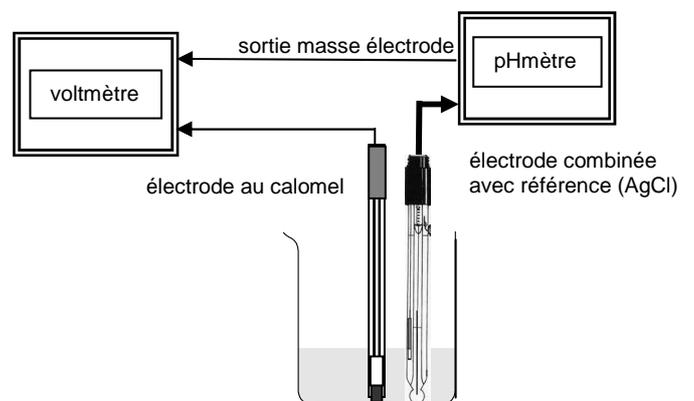
il s'agit d'une électrode de verre utilisée pour la mesure du pH, associée à une électrode de référence Ag/AgCl.

on déterminera précisément le potentiel de référence avant la manipulation, au moyen d'une électrode au calomel saturé, en plongeant les deux électrodes dans une solution de  $\text{KNO}_3$ . ( $E_{\text{réf}} \approx 200 \text{ mV}$  à  $25^\circ\text{C}$ )



### démarche expérimentale :

-déterminer le potentiel de l'électrode de référence au moyen d'une électrode au calomel saturé (E.C.S.); le pHmètre ne sert ici qu' à établir la liaison électrique  
(  $E(\text{E.C.S.}) = 0.241 \text{ V}$  à  $298 \text{ K}$ )



-étalonner le pH-mètre au moyen des solutions tampon pH 4 et pH 7 puis lancer le logiciel d'acquisition GTS II

### -sélectionner les paramètres suivants:

-voie EAD0 (relier les bornes bleue et noire) :  
symbole : pH unité : sans  
valeur de 0 à 14  
étalonnage interactif avec deux points de mesure (0 et 7)

-désactiver l'autre voie

-mode d'acquisition : clavier

- la valeur de la d.d.p.  $U$  sera lue sur le voltmètre et rentrée directement au clavier (choisir  $-2\text{V} < U < +2\text{V}$ )

- les courbes seront sauvegardées et exploitées sous REGRESSI

(ne pas oublier le décalage dû à  $E_{\text{réf}}$ )

