

# Diagramme potentiel-pH du fer

Les diagrammes de POURBAIX (ou diagrammes potentiel-pH) permettent de suivre l'évolution du système redox avec le pH (et la précipitation éventuelle des phases). On cherche les droites sur lesquelles [Ox]=[Red], au-dessus de la droite la forme oxydée prédomine .

On trace ici le diagramme potentiel pH du fer pour  $c=10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ .

## Etude des équilibres de précipitation :

♦ Fer (+II) → Fe(OH)<sub>2</sub> ↓

$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-15.1} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{donc } \text{pH}_1 = 6.45 - \frac{1}{2} \log c$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{2+}] = -2\text{pH} + 12.9$$

Si  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le premier grain de Fe(OH)<sub>2</sub> apparaît à **pH<sub>1</sub>=7.45** (6.45 pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$ ).

On peut aussi tenir compte de l'équilibre de redissolution de Fe(OH)<sub>2</sub> :

$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ ; K = 10^{-18.3} = [\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] ; \text{ d'où } \log[\text{HFeO}_2^-] = \text{pH} - 18.3 \quad \text{donc } \text{pH}_2 = 18.3 + \log c$$

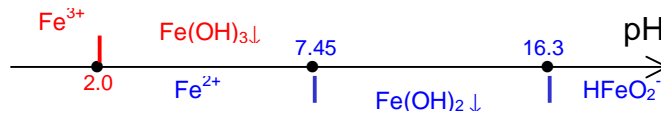
Si  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le dernier grain de Fe(OH)<sub>2</sub> se redissout en formant HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> à **pH<sub>2</sub>=16.3** ce qui n'est pas visible sur le diagramme (mais à **pH<sub>2</sub>=12.3** si  $c=10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$  comme dans le cas du diagramme de corrosion du fer).

♦ Fer (+III) → Fe(OH)<sub>3</sub> ↓

$$\text{Fe(OH)}_3 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \quad \text{donc } \text{pH}_3 = 1.333 - \frac{1}{3} \log c$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} + 4$$

Si  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le premier grain de Fe(OH)<sub>3</sub> apparaît à **pH<sub>3</sub>=2** (1.33 pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$ )



## Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

Fe<sup>2+</sup>/Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe, HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Fe

⊕ pH < pH<sub>1</sub> (pH<sub>1</sub> = 7.45) Couple Fe<sup>2+</sup>/Fe: Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> ↔ Fe E<sup>0</sup><sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe</sub> = -0.44 Volt

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \text{sur la droite } [\text{Fe}^{2+}] = c$$

$$E_1 = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log c \quad (\text{on trace pour } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})$$

$$E_1 = -0.499 \text{ Volt}$$

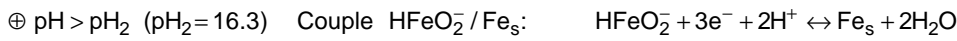
⊕ pH<sub>1</sub> < pH < pH<sub>2</sub> (pH<sub>2</sub> = 16.3) Couple Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe: Fe(OH)<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> + 2H<sup>+</sup> ↔ Fe<sub>s</sub> + 2H<sub>2</sub>O

$$E_2 = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 - 0.059\text{pH} \equiv E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_s) = -0.44 + \frac{0.059}{2} (28 - 15.1) = -0.06 \text{ Volt}$$

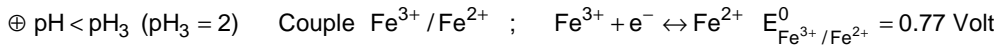
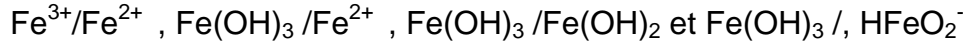
$$E_2 = -0.06 - 0.059\text{pH} \quad (\text{indépendant de } c)$$



$$E_3 = E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 - 0.0885 \text{pH} + \frac{0.059}{2} \log c$$

à pH = pH<sub>2</sub> = 18.3 + log c on a : E<sub>2</sub> = E<sub>3</sub> soit E<sub>HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Fe</sub><sup>0</sup> = 0.480 Volt

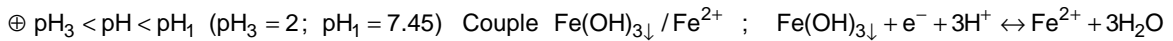
donc  $E_3 = 0.480 - 0.0885 \text{pH} + 0.0295 \log c$



$$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ avec } [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c ; (\text{A.N. } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})$$

sur la frontière (droite) Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> on a : [Fe<sup>3+</sup>] = [Fe<sup>2+</sup>] = c/2 et log  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0$

$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt (indépendant de } c)$



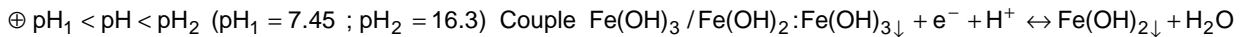
$$E_6 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \cdot \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_6 \equiv E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ mais } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3$$

donc E<sub>Fe(OH)<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup></sub><sup>0</sup> = E<sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup></sub><sup>0</sup> - 0.059pK<sub>s</sub> + 0.177pK<sub>e</sub> = 0.77 - 0.059 \* 38 + 0.177 \* 14 = 1.006 Volt

E<sub>6</sub> = 1.006 - 0.177pH - 0.059 · log[Fe<sup>2+</sup>] sur la frontière (droite) Fe(OH)<sub>3</sub>↓ / Fe<sup>2+</sup> : [Fe<sup>2+</sup>] = c

$E_6 = 1.006 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \cdot \log c$



$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^0 + \underbrace{0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe(OH)}_3]}{[\text{Fe(OH)}_2]}}_0 - 0.059 \text{pH} \equiv E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

avec [Fe<sup>3+</sup>] =  $\frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3$  et [Fe<sup>2+</sup>] =  $\frac{K_s(\text{Fe(OH)}_2)}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$

$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^0 - 0.059 \text{pH} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \left\{ \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot \frac{K_e^2}{K_s(\text{Fe(OH)}_2) \cdot [\text{H}^+]^2} \right\}$$

E<sub>Fe(OH)<sub>3</sub>/Fe(OH)<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = E<sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup></sub><sup>0</sup> + 0.059 · (pK<sub>s</sub>(Fe(OH)<sub>2</sub>) - K<sub>s</sub>(Fe(OH)<sub>3</sub>) + pK<sub>e</sub>) = 0.77 + 0.059 · (15.1 - 38 + 14) = 0.245 Volt

$E_7 = 0.245 - 0.059 \text{pH (indépendant de } c)$

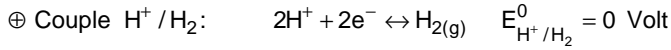


E<sub>8</sub> = E<sub>Fe(OH)<sub>3</sub>/HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub><sup>0</sup> - 0.059 log c à pH > pH<sub>2</sub> on a : E<sub>8</sub> = E<sub>7</sub> soit E<sub>8</sub> = -0.835 Volt

$E_8 = -0.835 - 0.059 \log c$

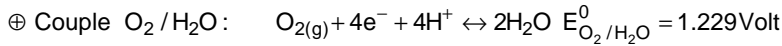
Les droites {4} et {9} correspondent aux pH de précipitation des hydroxydes et la droite {10} correspond à la redissolution de Fe(OH)<sub>2</sub> pour former HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

**H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O**



$$E_a = E_{H^+/H_2}^0 + 0.059 \cdot (\log[H^+] - \log p_{H_2(g)}^{1/2})$$

$E_a = -0.059 \text{ pH}$  (si  $p_{H_2(g)} = 1 \text{ atm}$ )

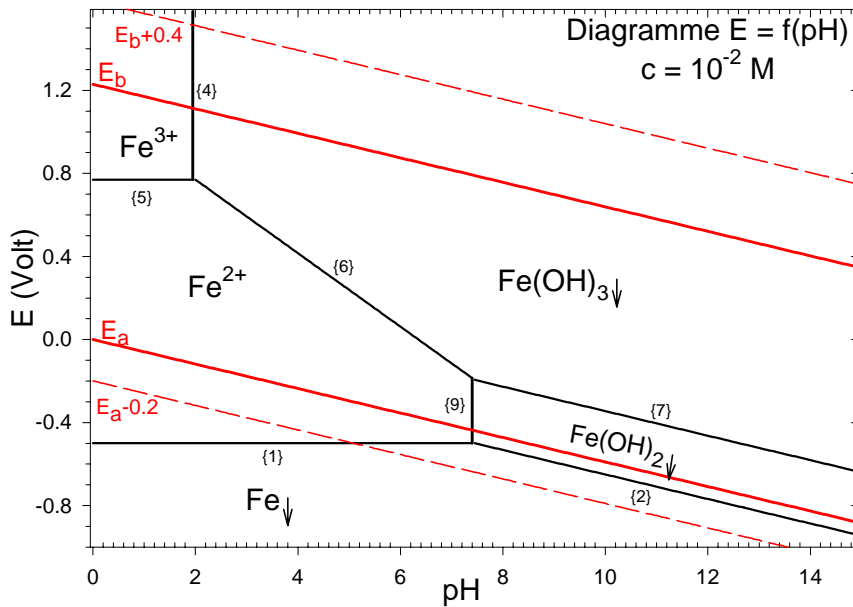


$$E_b = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0.059}{4} \cdot (\log[H^+]^4 - \log p_{O_2(g)}^{1/2}) = E_{O_2/H_2O}^0 - 0.059 \text{ pH}$$
 (si  $p_{O_2(g)} = 1 \text{ atm}$ )

$E_b = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$

Pour des raisons cinétiques :  $E_b + 0.4 \text{ Volt} \leq \text{zone de stabilité de l'eau} \leq E_a - 0.2 \text{ Volt}$

**Diagramme potentiel pH du fer (c=10<sup>-2</sup> mole.l<sup>-1</sup>).**



**Diagramme de corrosion du fer (c=10<sup>-6</sup> mole.l<sup>-1</sup>).**

