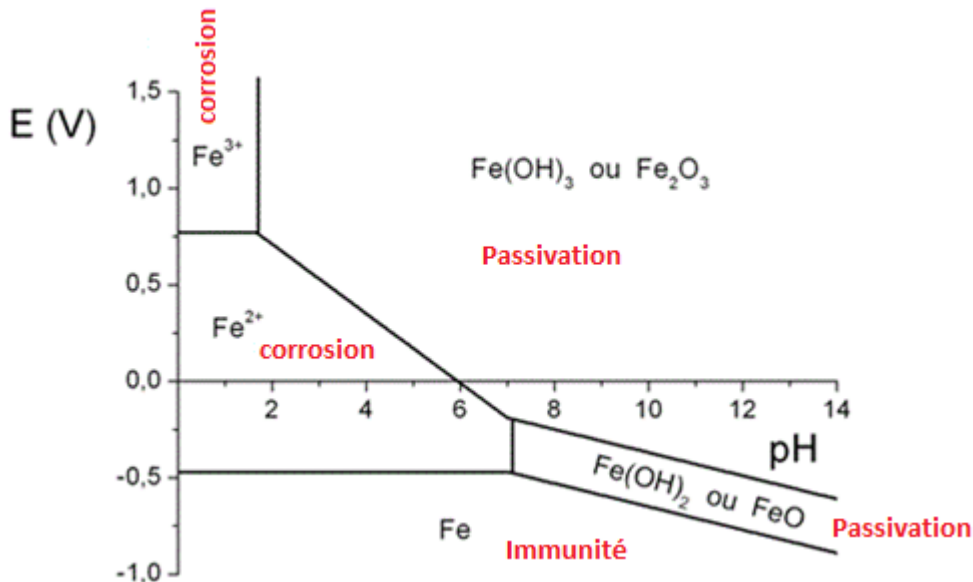


Correction de l'exercice 1. Diagramme potentiel-pH du Fer.

1.

III	Fe^{3+}	Fe(OH)_3
II	Fe^{2+}	Fe(OH)_2
0	Fe	

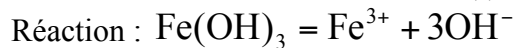
2.



3.

frontières non rédox

- Il faut calculer le pH d'apparition de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$:

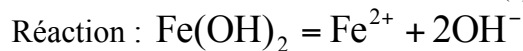


A l'équilibre chimique, $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{s,1}$

Donc $[\text{Fe}^{3+}] \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} = K_{s,1}$

Or, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $KS1 = 10^{-38}$, $k_e = 10^{-14}$ Donc **pH₁ = 2**

- Il faut calculer le pH d'apparition de $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$. On aura de la même manière :



A l'équilibre chimique, $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{s,2}$

Donc $[\text{Fe}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} = K_{s,2}$

Or, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $KS2 = 10^{-15.1}$, $k_e = 10^{-14}$ Donc **pH₂ = 7.45**

frontières rédox

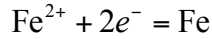
Cette fois-ci, on doit étudier successivement les deux couples rédox : Fe^{2+}/Fe et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

On calcule donc, suivant le domaine de pH:

 **pH ≤ 2:**

On a les espèces Fe, Fe²⁺, Fe³⁺

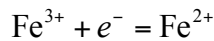
- **Frontière** Fe²⁺ / Fe :



$$E = E_1^0 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

Or, [Fe²⁺] = 10⁻² mol.L⁻¹, E°1 = -0.44V Donc **E = -0.5V**

- **Frontière** Fe³⁺ / Fe²⁺



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

Or, [Fe²⁺] = [Fe³⁺] = 10⁻² mol.L⁻¹, E°2 = 0.77V Donc **E = 0.77V**

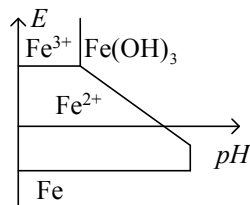
 **2 ≤ pH ≤ 7.45 :**

- **Frontière** Fe(OH)₃ / Fe²⁺

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

Avec [Fe²⁺] = 10⁻² mol.L⁻¹, E°2 = 0.77V et [Fe³⁺] [OH⁻]³ = K_{s,1}

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s,1} [\text{H}^+]^3}{K_e^3} \text{ . Donc } \mathbf{E = 1.13 - 0.18\text{pH}}$$



 **pH ≥ 7.45 :**

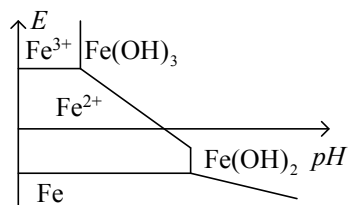
On a les espèces Fe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ (majoritairement)

- **Frontière** : Fe(OH)₂ / Fe :

$$\text{On a } E = E_1^0 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

Avec , E°1 = -0.44V, [Fe²⁺] [OH⁻]² = K_{s,2} et [Fe²⁺] = $\frac{K_{s,2} [\text{H}^+]^2}{K_e^2}$

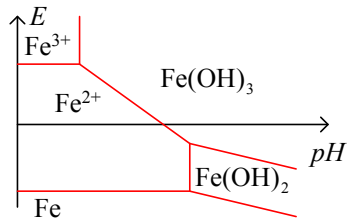
Donc **E = -0.053 - 0.06pH**



- **Frontière** : Fe(OH)₃ / Fe(OH)₂ :

On a $E = E_2^0 + 0,06 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$ et $[Fe^{2+}] = \frac{K_{s,2}}{[OH^-]^2}$, $[Fe^{3+}] = \frac{K_{s,1}}{[OH^-]^3}$
 $E^0 = 0,77V$ donc **$E = 0,236 - 0,06pH$**

On a donc le diagramme final :



Correction de l'exercice 2. Diagramme potentiel-pH du Ni.

1.

IV	NiO ₂	
II	Ni ²⁺	Ni(OH) ₂
0	Ni	

2.

Frontière non rédox Ni²⁺ / Ni(OH)₂

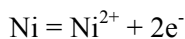
$10^{-13} = [HO^-]^2$ soit $[HO^-] = 3,16 \cdot 10^{-7}$

$[H^+] = 10^{-14} / [HO^-]$ à 25°C soit $[H^+] = 3,16 \cdot 10^{-8}$; **pH = 7,5.**

Frontières rédox

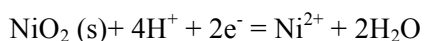
👉 si **pH ≤ 7,5** On a les espèces Ni, Ni²⁺ et NiO₂

frontière entre Ni et Ni²⁺ :




$E = -0,25 + 0,06/2 \log [Ni^{2+}] = -0,25 + 0,03 \log 0,001 =$ **0,34 V**

frontière NiO₂/Ni²⁺ :



$E = 1,59 + 0,03 \log ([H^+]^4 / [Ni^{2+}])$ avec $[Ni^{2+}] = 0,001 \text{ mol/L}$

$E = 1,59 + 0,03 \log 10^3 - 0,03 \cdot 4 \text{ pH} =$ **1,68 - 0,12 pH.**

 si $\text{pH} \geq 7,5$ On a les espèces Ni, Ni (OH)₂ et NiO₂

frontière entre Ni et Ni(OH)₂

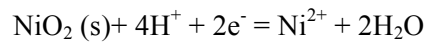
$$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-16} / [\text{OH}^-]^2$$

$$E = -0,25 + 0,03 \log (10^{-16} / [\text{OH}^-]^2)$$

$$E = -0,25 + 0,03 \log (10^{-16} / 10^{-28} * [\text{H}^+]^2)$$

$$E = -0,25 + 0,36 - 0,06 \text{ pH} = \mathbf{0,11 - 0,06 \text{ pH.}}$$

frontière NiO₂/Ni (OH)₂ :



$$E = 1,59 + 0,03 \log([\text{H}^+]^4 / [\text{Ni}^{2+}])$$

produit de solubilité : $10^{-16} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

avec $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-16} / [\text{OH}^-]^2 = 10^{-16} / 10^{-28} * [\text{H}^+]^2 = 10^{12} * [\text{H}^+]^2$

$$E = 1,59 + 0,03 \log([\text{H}^+]^2 / 10^{12}) = \mathbf{1,23 - 0,06 \text{ pH.}}$$

3.

