

3 D.6 Influence du pH sur le potentiel d'électrode du couple $\text{fer(III)} / \text{fer(II)}$, diagramme $E = f(\text{pH})$		
Durée : Préparation	20 min	Bibliographie : [5] [13] [19] [27][31] [90]
Manipulation	10 min ¹	
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - utiliser un pH-mètre ; - utiliser un millivoltmètre.	- Déterminer le potentiel apparent d'une électrode en fonction du pH.	- Diagrammes $E = f(\text{pH})$; - Degrés d'oxydation de l'élément fer.
Matériel	Réactifs	
Bécher de 250 mL (forme haute) 1 pH-mètre, 1 millivoltmètre, 1 électrodes verre, ECS ² et platine (ou combinées : verre – ECS et Pt – Ag AgCl) agitateur magnétique, barreau aimanté flacon compte gouttes (H_2SO_4), 25 mL 1 flacon compte gouttes (NaOH 5 et 2M), 25 mL tubes à essais 6	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sel de MOHR, solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, alun ferrique ammoniacal, solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL NaOH, solutions à environ 5 et $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 50 mL,  H_2SO_4 à $\sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\sim 20 \text{ mL}$,  Solutions tampon de pH : 2,0 ; 7,0 et 4,0, 50 mL	
Principe		
On se propose de tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ relatif à l'élément fer, en se limitant aux espèces en solution $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et aux espèces précipitées, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.		
Mode opératoire 		
Dans un bécher de 250 mL de forme haute, introduire 20 mL de solution de sel de MOHR et 20 mL de solution d'alun ferrique ammoniacal, (pipette jaugée). On réalise ainsi un mélange équimolaire d'ions fer(II) et fer(III). Placer les électrodes. Veiller à leur immersion correcte !		
Acidifier le milieu à l'aide de la solution d'acide sulfurique si nécessaire ³ (compte goutte) jusqu'à $\text{pH} \approx 1$. Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium (compte goutte) afin d'augmenter progressivement et régulièrement le pH de la solution jusqu'à $\text{pH} \approx 12$. Relever soigneusement les valeurs prises par le pH et le potentiel au cours de l'addition de soude.		
Observer l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer(III) puis de celui de fer(II). Noter sa couleur et le pH pour lequel il est permanent.		
Tracer la courbe correspondante $E = f(\text{pH})$ et déterminer la fonction $E = f(\text{pH})$ délimitant les différents domaines en précisant la pente de la droite représentative et la nature des espèces prédominantes.		
Effectuer les tests qualitatifs (voir fiche 3 C.7, §d) mettant en évidence : - le pouvoir oxydant du fer (III) vis à vis des ions iode, en milieu tamponné à $\text{pH} = 2$; - le pouvoir oxydant des ions I_3^- vis à vis des ions Fe^{2+} , en milieu tamponné à $\text{pH} = 7$.		
Déterminer le pH où il y a inversion du sens de la réaction.		

¹ Avec la courbe tracée pendant la préparation et la collecte de trois ou quatre couples de valeurs (E , pH) devant le jury.² Voir Avertissement.³ Les solutions étant préparées en milieu acide sulfurique, le pH est en général déjà relativement bas (< 1).



Compléments théoriques

Les hydroxydes de fer(II) et de fer(III) précipitent dans des conditions de pH précises : l'établissement du diagramme $E = f(\text{pH})$ permet de déterminer une valeur approchée du produit de solubilité de ces hydroxydes. L'établissement du diagramme est détaillé dans la fiche 1.8, p. 38.

Compléments pratiques

Ajouter l'acide sulfurique très lentement à l'aide d'un flacon compte gouttes. Si l'on ajoute trop d'acide, le pH ne diminuera pas indéfiniment ! Par contre la soude devra réagir avec cet excès d'acide et l'on aura l'impression que le pH « ne veut pas monter » ! On est alors tenté d'augmenter la « dose » de soude et... on « rate » les premiers points... Il est parfaitement inutile de noter le volume de soude ajouté : seul le pH atteint nous intéresse...

Compléments culturels

Le fer est un métal ductile et malléable : de ce fait, il est travaillé depuis l'Antiquité. Ses propriétés mécaniques dépendent beaucoup du degré de pureté du métal. Les aciers présentent des propriétés très différentes car ce sont des alliages soit avec le carbone soit avec des éléments tels que chrome, manganèse etc. Elles peuvent être très nettement modifiées par des traitements thermiques.

Le fer est sujet à une corrosion importante, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens en fer, alors que l'on retrouve des objets en or, argent, cuivre ou bronze.

Les minerais de fer sont essentiellement des oxydes, magnétite, Fe_3O_4 , hématite, Fe_2O_3 mais aussi des sulfures, chalcoppyrite, CuFeS_2 , ou disulfure FeS_2 qui cristallise soit sous forme de marcassite, si le pH du milieu est neutre ou acide, soit sous forme de pyrite (plus fréquente, qui cristallise en milieu alcalin). Après « grillage » (pour les sulfures) les oxydes sont réduits par le carbone à température élevée. Le métal se sature en carbone, son point de fusion est abaissé, et on peut ainsi le recueillir sous forme de **fonte** liquide.

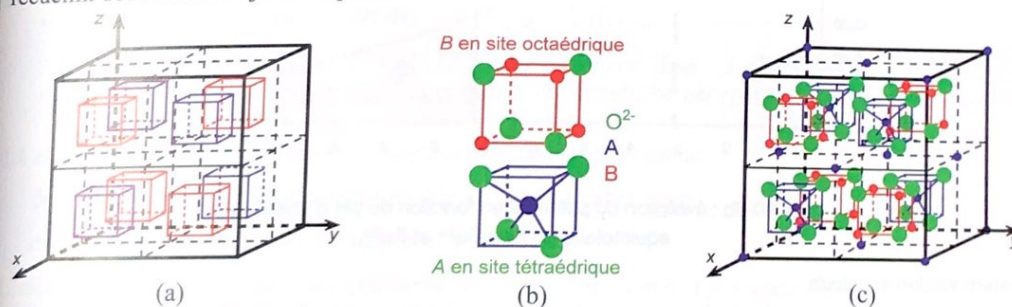


Fig. 3 D.6a : représentation de la structure spinelle inverse de la magnétite, $\text{Fe}^{\text{III}}_{16}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{oct}}\text{O}_4$.

En (a), schématisation de la distribution des ions et de leur environnement. La maille est divisée en huit « petits cubes » d'arête $a/2$ à l'intérieur desquels on dispose huit cubes d'arête $a/4$, en alternance, les cubes bleus correspondant aux atomes en site tétraédrique ($A = \text{Fe}^{3+}$) et les cubes rouges aux atomes en site octaédrique ($B = \text{Fe}^{3+}$ et Fe^{2+}).

En (b), disposition relative de A, B et O^{2-} aux sommets des cubes d'arête $a/4$.

En (c), structure complète (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ou, selon la représentation actuelle, $Fd\bar{3}m$).

Mesures

Les valeurs de E ont été relevées en utilisant une électrode combinée, $E_{\text{Réf}}^0 = 0,222 \text{ V}$. Elles ont été ramenées à leurs valeurs par rapport à l'électrode à hydrogène pour établir le tableau 3 D.6.

Tab. 3 D.6 : Variation du potentiel d'une solution équimolaire en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH de cette solution.

pH	1,08	1,21	1,39	1,48	1,64	1,82	2,04	2,19	2,29	2,39	2,49
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,69	0,69	0,69	0,68	0,68	0,68	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66
pH	2,59	2,71	2,8	2,88	2,97	3,02	3,09	3,1	3,12	3,25	3,3
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,66	0,66	0,65	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63	0,62	0,61	0,60
pH	3,44	3,87	3,97	4,10	4,3	4,41	4,53	4,67	4,76	4,86	4,94
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,58	0,51	0,48	0,46	0,44	0,40	0,38	0,36	0,34	0,32	0,30
pH	5,02	5,17	5,32	5,46	5,65	5,81	5,94	6,13	6,32	6,52	6,67
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,28	0,24	0,21	0,19	0,15	0,12	0,09	0,05	0,01	-0,04	-0,07
pH	6,81	6,82	6,93	7,00	7,23	7,64	7,99	8,07	8,19	8,28	8,32
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,10	-0,13	-0,15	-0,17	-0,22	-0,26	-0,26	-0,27	-0,28	-0,29	-0,30
pH	8,44	8,57	8,71	8,85	8,98	9,09	9,22	9,35	9,5	9,67	9,9
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,32	-0,32	-0,33	-0,34	-0,35	-0,36	-0,37	-0,38	-0,40	-0,41	-0,45
pH	10,3	10,71	10,84	10,95	11,02	11,14	11,23	11,3	11,4	11,57	11,67
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,48	-0,49	-0,50	-0,51	-0,52	-0,53	-0,54	-0,54	-0,55	-0,56	-0,57

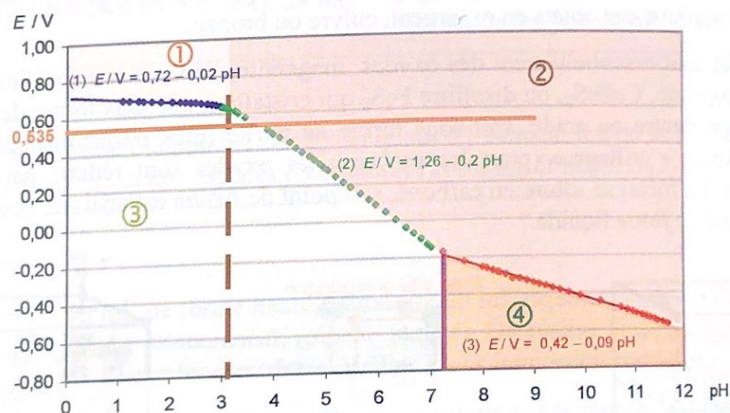


Fig. 3 D.6b : évolution du potentiel en fonction du pH d'une solution équimolaire en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Interprétation et calculs

Si l'on compare les résultats obtenus avec le tracé représenté par la figure Fig. 1 .8e p. 41, on peut noter un accord globalement satisfaisant.

- (1) $E / \text{V} = 0,72 - 0,02 \text{ pH}$
 - cette droite représente la limite d'existence entre les espèces $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (domaine ①) et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (domaine ③). Elle devrait être indépendante du pH. La décroissance légère est due à la présence de complexes $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ dont nous n'avons pas tenu compte dans l'établissement du diagramme calculé.
 - D'autre part cette droite devrait se placer à $E / \text{V} = 0,77$ (potentiel de référence tabulé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). En fait, cette valeur dépend du milieu donc de l'environnement des ions fer(II) et fer(III). Cette manipulation est effectuée en milieu sulfurique : la valeur de E dans un milieu contenant $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique est tabulée à $\sim 0,68 \text{ V}$, [24], p. 198.

- (2) $E / V = 1,26 - 0,2 \text{ pH}$

Cette droite correspond à la limite d'existence entre les espèces chimiques $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (domaine ②) et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (domaine ③). L'équation de cette droite est $E / V = 1,13 - 0,18 \text{ pH}$ lorsque la concentration de tracé C_0 est égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine dépend de cette concentration C_0 . En mélangeant des volumes égaux de solutions à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentration de tracé est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'ajout de solution concentrée d'hydroxyde de sodium modifie la concentration des espèces (et la force ionique) tout au long de la manipulation. L'accord est cependant très correct entre les expressions calculée et expérimentale.

- (3) $E / V = 0,42 - 0,09 \text{ pH}$

Cette droite correspond à la limite d'existence entre les espèces solides $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (domaine ②) et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (domaine ④). L'équation de cette droite est indépendante de la concentration de tracé ; nous avons établi que cette équation s'écrit $E / V = 0,24 - 0,059 \text{ pH}$. L'écart entre valeurs mesurée et calculée est plus important. Cela s'explique par la difficulté à obtenir une valeur stable du potentiel : les équilibres s'établissent lentement et l'on doit relever les valeurs « au vol ».

Les résultats obtenus sont néanmoins globalement en accord avec la théorie.

Afin de compléter le diagramme il faut encore écrire l'espèce prédominante dans chaque domaine. Pour cela on complète le graphique avec deux droites verticales permettant de séparer les domaines d'existence de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ d'une part et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ d'autre part. Cela nous permet de déduire les valeurs des produits de solubilité des deux précipités, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en recherchant les valeurs du pH d'intersection des droites 1 et 2 d'une part, 2 et 3 d'autre part.

On obtient les deux valeurs de pH suivantes :

- $\text{pH}_1 = 3,1$; on a alors : $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^{-}(\text{aq})$

$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^{-}]^3 = [\text{Fe}^{3+}](K_e / [\text{H}^{+}])^3$ soit la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, $K_{s1} = 2,5 \times 10^{-35}$ alors que la valeur tabulée, est égale à $10^{-38,6}$, **à force ionique nulle**¹.

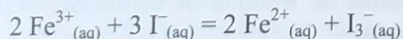
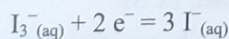
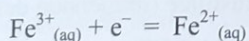
- $\text{pH}_2 = 7,2$; on a alors : $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^{-}(\text{aq})$

$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2 = [\text{Fe}^{2+}](K_e / [\text{H}^{+}])^2$ soit la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, $K_{s2} = 1,4 \times 10^{-10}$ alors que la valeur tabulée est égale à $10^{-15,1}$, toujours à force ionique nulle.

Là encore, les résultats obtenus sont assez satisfaisants, compte tenu :

- de la force ionique importante et variable en cours d'expérience ;
- de la lenteur avec laquelle les équilibres s'établissent.

L'allure du diagramme est bien conforme à ce que l'on attend. En traçant la frontière entre les espèces I_3^{-} et I^{-} , à $E / V = 0,535$ (voir fiche 1.8, p. 42), on met en évidence le pH d'inversion de la réaction :



On lit $\text{pH} \approx 4$ sur le diagramme de la figure 3 D.6b : à $\text{pH} < 4$, les ions Fe^{3+} oxydent les ions iodure, à $\text{pH} > 4$, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont oxydés par les ions triiodure.

¹ L'ajout de solution à 2, voire 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de soude fait évoluer la force ionique de la solution en cours de manipulation. Mais en utilisant une solution moins concentrée en hydroxyde de sodium, c'est le volume qui varie considérablement...