

référence. Les couples chimico-physiques tels que les potentiels d'équilibre correspondent au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et qu'il s'agit de systèmes rapides. Les équilibres font intervenir des réactions de précipitation ou de complexation.

## ■ EXPERIENCE 2.1/1

### Diagramme potentiel - pH du fer

#### Produits et matériel

– solution :  $10^{-2}$  mole de sulfate ferreux (2,8 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) +  $10^{-2}$  mole de sulfate ferrique (4 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) + 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré pour 1 litre ; tampons pour l'étalonnage du pHmètre.

– soude 10  $\text{mol.l}^{-1}$  et acide nitrique concentré (11  $\text{mol.l}^{-1}$ ).

– électrode au calomel saturée ; électrode de verre ; électrode de platine ; burette + support de burette + support d'électrodes ; béchers de 100 et 200  $\text{cm}^3$  ; agitateur magnétique + barreau aimanté.

– voltmètre électronique et pHmètre (ou un appareil combinant les deux fonctions).

#### Mode opératoire

Etalonner le pH mètre à l'aide des solutions tampons. Nettoyer l'électrode de platine dans de l'acide nitrique concentré et la rincer à l'eau.

Placer une centaine de  $\text{cm}^3$  de la solution du mélange de sulfates ferreux et ferrique acidifiée dans un bécher de 200  $\text{cm}^3$ . Y introduire les trois électrodes de mesure (cf. figure E2.1).

Placer la solution de soude dans la burette. Après chaque addition de soude, on mesure :

– le pH de la solution à l'aide de l'électrode de verre et de l'électrode au calomel saturée.

– le potentiel de l'électrode de platine par rapport à l'électrode au calomel saturée. Il est inutile de noter la valeur du volume de soude ajoutée.

Prendre soin d'ajouter de faibles volumes de soude quand cela s'avère nécessaire pour que la variation de pH entre deux mesures n'excède pas 0,5 unité. Attendre suffisamment longtemps pour que l'indication du voltmètre soit stabilisée.

Observer l'apparition d'un précipité.

Faire varier le pH de la valeur initiale jusqu'à 7 environ.

Tracer la courbe représentant les variations du potentiel de l'électrode de platine en fonction du pH de la solution.

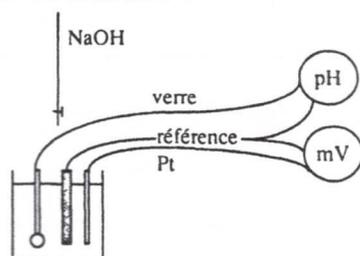


Figure E2.1

■  
Diag

■  
Diag

## Diagramme pot-pH

$$c = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V = 10 \text{ mL}$$

$$n = c \times V = 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

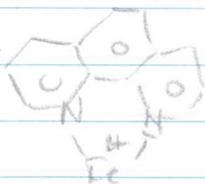
$$m = n \times M = 1 \times 10^{-2} \times (23 + 1 + 16) = 4 \times 10^{-2} = 4 \text{ mg}$$

9,4 mg

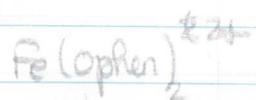
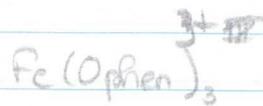
pH  $\leq 2 \rightarrow$  NaOH à 10 M

puis pH  $\geq 2$  NaOH à 0,5 mol L<sup>-1</sup>

de précipité persiste



Ophen



$$10 \times 10^{-3} \times 10^{-1} = 10^{-4} = 1 \times 10^{-3}$$

9,4 mg + 10 mL sel de Mohr

Titre calomel

### ■ EXPERIENCE 2.1/3

#### Diagramme potentiel-pH de l'argent en présence d'ammoniac

##### Produits et matériel

- solution à la fois  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en  $\text{AgNO}_3$  et  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- autres matériels et produits identiques à ceux de l'expérience 2.1/2.

##### Mode opératoire

- identique à celui de l'expérience 2.1/2 ; on n'observe pas de précipitation.

### ■ EXPERIENCE 2.1/4

#### Diagramme potentiel-pH du couple quinone - hydroquinone

##### Produits et matériel

- quelques solutions tampon de pH compris entre 1 et 7 environ.
- quinhydrone.
- électrode de platine ; électrode au calomel saturée ; électrode de verre ; béchers.
- pH-mètre, millivoltmètre.

##### Mode opératoire

Dissoudre une centaine de milligrammes de quinhydrone dans une cinquantaine de  $\text{cm}^3$  de chaque solution tampon. Mesurer le pH et le potentiel  $E$ , par rapport à l'électrode au calomel saturée, de l'électrode de platine immergée successivement dans toutes les solutions. Tracer la courbe  $E = f(\text{pH})$ .

### □ DISCUSSION

L'exploitation des mesures effectuées permet l'obtention des valeurs des potentiels normaux des couples dans les conditions de l'étude (le potentiel de l'électrode au calomel saturé est voisin de  $0,25\text{V/ENH}$ ), ainsi que la détermination des constantes d'action de masse des équilibres de précipitation ou de complexation qui interviennent.

#### Système ions ferreux-ions ferriques (cf. figure E2.3) :

Le potentiel est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

La solution initiale étant équimolaire en  $\text{Fe}^{3+}$  et en  $\text{Fe}^{2+}$ , le potentiel pris en milieu acide par l'électrode de platine doit être  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ . On trouve une valeur voisine de  $0,67\text{V/ENH}$ . Cette valeur est celle obtenue en milieu sulfate (cf. l'expérience 1.6/2). Elle peut être interprétée par l'intervention de réactions de complexation entre les ions du fer et l'ion sulfate :



$$\text{d'où : } E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \lg \left( \frac{K_{D3} [\text{FeSO}_4^+]}{K_{D2} [\text{FeSO}_4]} \right) \quad (1)$$

Les valeurs de  $\text{p}K_{D2}$  et  $\text{p}K_{D3}$  sont respectivement 4,1 et 2,6. La solution initiale étant acidifiée avec de l'acide sulfurique, à une concentration telle que  $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , les valeurs de  $\text{p}K_{D2}$  et  $\text{p}K_{D3}$  montrent que le fer(III) est présent entièrement à l'état de  $\text{FeSO}_4^+$  et qu'une fraction supérieure à 95% du fer (II) se trouve à l'état complexé. La solution étant équimolaire en fer (II) et en fer (III), en milieu acide, le potentiel ne varie pas avec le pH. Il est donné par l'expression :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \lg \left( \frac{K_{D3}}{K_{D2}} \right) \quad (1)$$

La valeur mesurée  $E = 0,67$  V/ENH conduit donc à  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,78$  V/ENH. Pour les valeurs de pH plus élevées, la partie décroissante de la courbe est due à la formation du précipité d'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_3$ . Lorsque ce précipité est présent, le produit de solubilité est atteint :

$$K_s = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

et l'équation de la courbe correspondante s'écrit :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \ln K_s / ([Fe^{2+}] [OH^-]^3) \quad (2)$$

La variation de E avec le pH est linéaire avec une pente théorique de  $-0,18$  V par unité de pH.

L'intersection de la droite horizontale du diagramme en milieu acide d'équation (1) (cf. figure E2.4, point A), ou de celle d'équation  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  (point B), avec la droite obtenue à l'autre extrémité du diagramme, d'équation (2), permet la détermination du produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde ferrique. En effet :

en A : 
$$K_{D3} / K_{D2} = K_s / ([Fe^{2+}] [OH^-]^3)$$

en B : 
$$1 = K_s / ([Fe^{2+}] [OH^-]^3)$$

d'où :

$$pK_s = 3 pK_e - 3 pH_A + pK_{D3} - pK_{D2} - \lg [Fe^{2+}]$$

$$pK_s = 3 pK_e - 3 pH_B - \lg [Fe^{2+}]$$

La valeur expérimentale ainsi obtenue est en assez bon accord avec la valeur tabulée  $pK_s = 37$  pour  $Fe(OH)_3$  amorphe (1a).

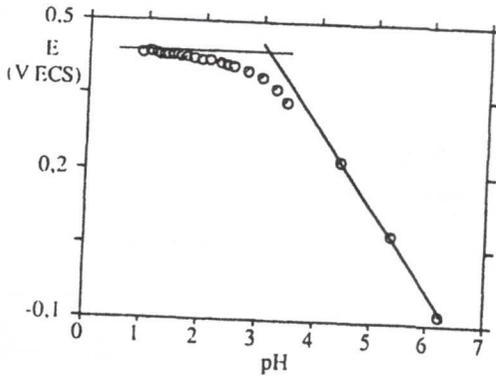


Figure E2.3

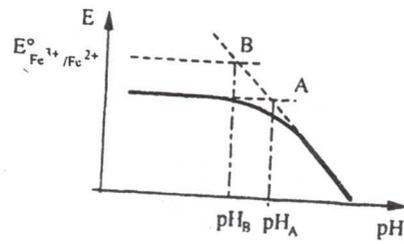
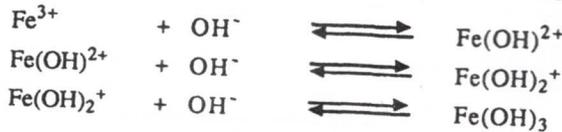


Figure E2.4

■ Remarques :

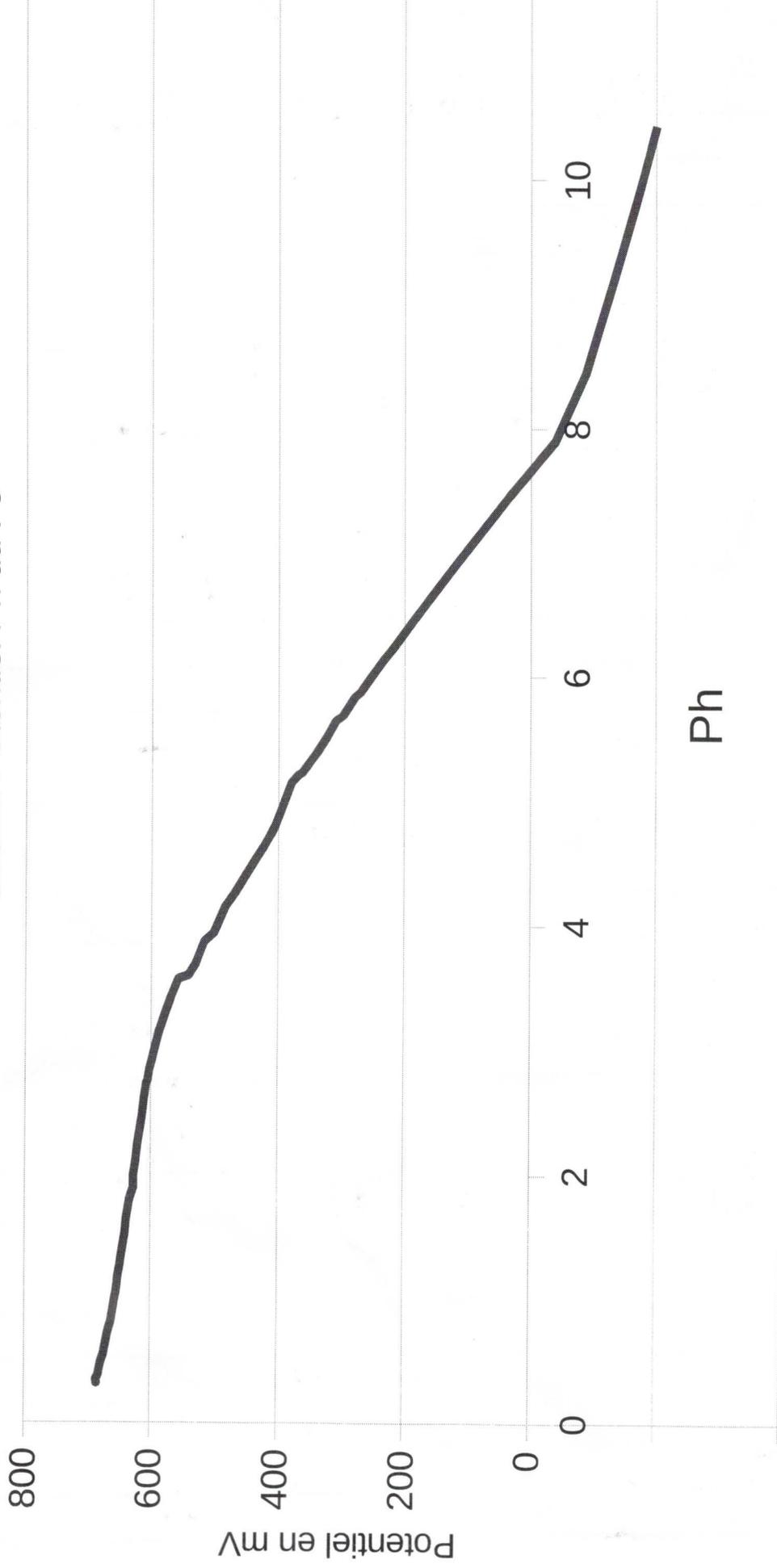
- La courbe expérimentale présente une partie arrondie car le potentiel décroît progressivement pour les pH supérieurs à 1,5 environ. Ceci est dû à l'apparition lorsque le pH augmente, et dès avant la précipitation de  $Fe(OH)_3$ , des complexes hydroxylés successifs du fer (III) :



- Pour des valeurs du pH supérieures à 7 environ, on observe la précipitation de l'hydroxyde de fer (II). Etant donné les difficultés de stabilisation de ces équilibres hétérogènes et le faible changement de pente attendu, le prolongement de l'étude en milieu basique conduit à des résultats peu reproductibles que l'on ne peut exploiter quantitativement.

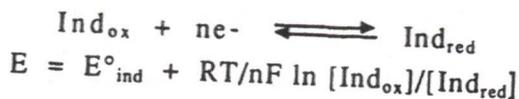
- On pourrait envisager de compléter le diagramme potentiel - pH par l'étude du couple  $Fe^{2+} / Fe$ . Malheureusement, le potentiel d'une électrode de fer en milieu ferreux est inférieur au potentiel de réduction de l'eau et le résultat de la mesure traduit la cinétique de l'attaque du fer par l'eau et non la thermodynamique du couple  $Fe^{2+} / Fe$  (cf. chapitre 4, corrosion, potentiel mixte).

Courbe Potentiel Ph du Fe



### 5.4 INDICATEURS COLORES D'OXYDOREDUCTION

Le principe d'utilisation de ces indicateurs est analogue à celui des indicateurs colorés acido-basiques. Il s'agit de couples oxydoréducteurs dont la forme réduite et la forme oxydée ont des couleurs différentes ; ils sont caractérisés par une valeur de potentiel normal  $E^{\circ}_{ind}$  :



Si l'on ajoute une petite quantité de ce couple dans une solution à doser : tant que  $E < E^{\circ}_{ind}$ ,  $Ind_{ox} \ll Ind_{red}$ , la couleur prédominante est celle de  $Ind_{red}$  lorsque  $E > E^{\circ}_{ind}$ ,  $Ind_{ox} \gg Ind_{red}$ , la couleur prédominante est celle de  $Ind_{ox}$ .

Si l'on choisit le couple oxydoréducteur de telle sorte que  $E^{\circ}_{ind}$  soit égal au potentiel à l'équivalence, le changement de couleur permet de repérer l'équivalence.

p87

#### Indicateurs d'oxydoréduction (27)

Indicateur	Couleur		$E^{\circ}$ (V/ENH) à pH = 0
	$Ind_{ox}$	$Ind_{red}$	
Rouge neutre	rouge	incolore	0,24
Bleu de méthylène	bleu pâle	incolore	0,52
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Acide N-phényl anthranilique	rouge	incolore	0,89
o-phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,06
Nitro-5,o-phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,25

#### ■ EXPERIENCE 1.5/4

##### Dosages successifs de $Fe^{2+}$ et de l'orthophénanthroline ferreuse

###### Produits et matériel

– identique à l'expérience 1.5/2.

– en outre : orthophénanthroline solide et sel de Mohr.

###### Mode opératoire

Préparer une solution contenant une quantité (pesée avec précision) de l'ordre de 0,7g d'orthophénanthroline ( $M = 198,23$ ) et 1,4 g de sel de Mohr ( $M = 392,13$ ) dans 50  $cm^3$  de solution.

Un prélèvement de 20  $cm^3$  de cette solution est placé dans un bécher avec un barreau aimanté. On introduit dans la solution l'électrode de platine et l'extrémité de l'électrode au calomel saturée, toutes deux reliées au millivoltmètre. On réalise le dosage potentiométrique par le sulfate cérique placé dans la burette. La courbe représentant les variations du potentiel de l'électrode de platine est représentée sur la figure E1.5.4.

#### ■ EXPERIENCE 1.5/5

##### Application : dosage colorimétrique de $Fe^{2+}$ par $Ce^{4+}$

###### Produits et matériels

– solution cérique (0,1  $mol.l^{-1}$ ) ; solution de sel de Mohr (0,1  $mol.l^{-1}$  environ) ; o-phénanthroline ferreuse.

– burette ; bécher ; agitateur magnétique ; barreau aimanté.

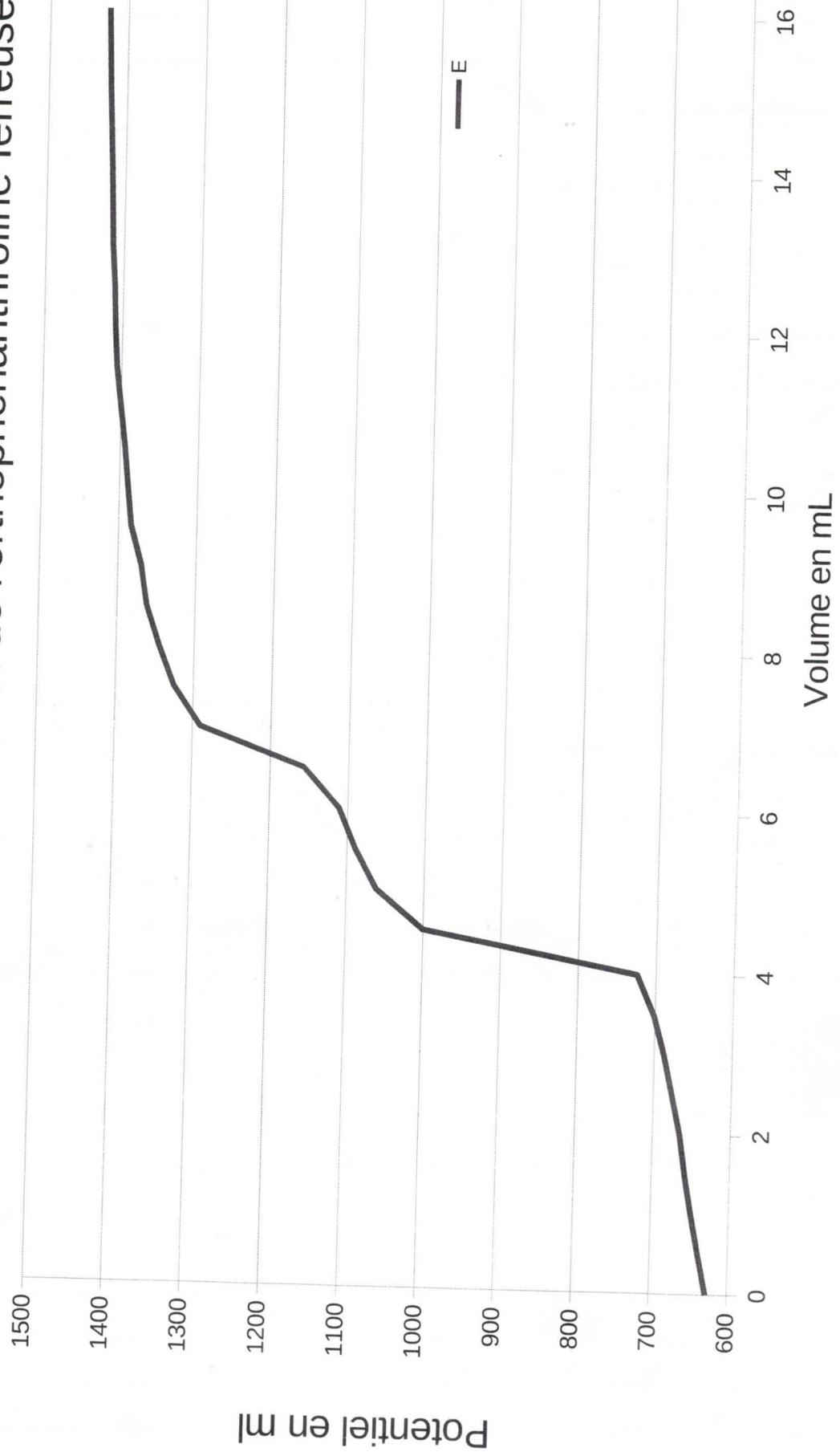
###### Mode opératoire

Ajouter 1 goutte d'indicateur à la solution ferreuse à doser. La solution est rouge. Ajouter la solution cérique jusqu'au changement de coloration, du rouge au bleu, qui détermine le point de fin de réaction.

#### □ DISCUSSION

La courbe de l'expérience 1.5/4 présente deux paliers successifs correspondant respectivement à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  libres puis à celle du complexe  $\{tris(o-phénanthroline) Fe(II)\}^{2+}$ .

# Dosage successifs de Fe<sup>2+</sup> et de l'orthophénanthroline ferreuse



Diverses manipulations sur la corrosion des métaux sont proposées dans les références (9).

Une expérience différente d'oxydation du fer, à l'air, est proposée par GAUTHIER (10).

### 2.3. MESURE DE LA VITESSE DE CORROSION

#### ■ EXPERIENCE 5.2/7

##### Diagramme d'Evans

##### Produits et matériel

- solution de chlorure de sodium à 3% ; solution d'acide chlorhydrique 6 mol.l<sup>-1</sup>.
- lame de zinc (2 cm x 10 cm minimum) ; lame de fer (même dimension).
- électrode au calomel saturée ; agitateur magnétique ; barreau aimanté ; bécher ; résistance variable (0 à 10 kΩ) ; voltmètre(s) électronique(s) et fils.
- milliampèremètre de résistance aussi faible que possible.

##### Mode opératoire

On verse dans un bécher reposant sur un agitateur magnétique une solution de chlorure de sodium acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2 à 3. On y trempe une lame de zinc et une lame de fer, les deux lames métalliques étant placées parallèlement l'une à l'autre et à faible distance (< 0,5 cm) afin que la résistance de l'électrolyte entre les deux lames soit faible. Le circuit électrique est fermé sur un milliampèremètre et une résistance  $R$  réglable de 0 à 10 kΩ. On introduit dans la solution, entre les deux lames métalliques, l'extrémité d'une électrode au calomel saturée (cf. figure E5.17). Pour chaque valeur de  $R$ , on mesure l'intensité qui traverse le circuit et le potentiel de chacune des électrodes métalliques par rapport à celui de l'électrode de référence. En imposant à  $R$  des valeurs progressivement décroissantes, on peut ainsi tracer une partie des courbes de polarisation anodique de l'électrode de zinc, et de polarisation cathodique de l'électrode de fer (cf. figure E5.18). Plus la résistance du milliampèremètre est faible, plus on peut atteindre les points du diagramme correspondant aux grandes intensités.

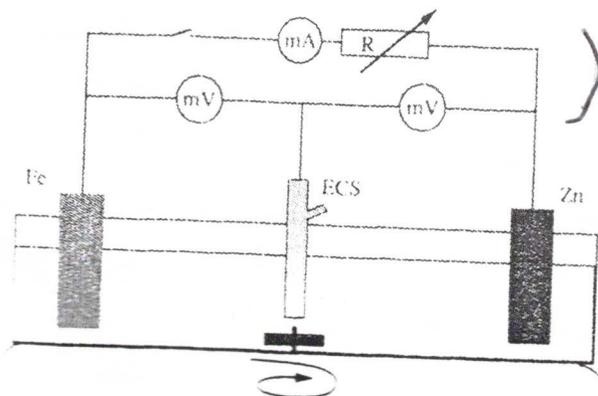
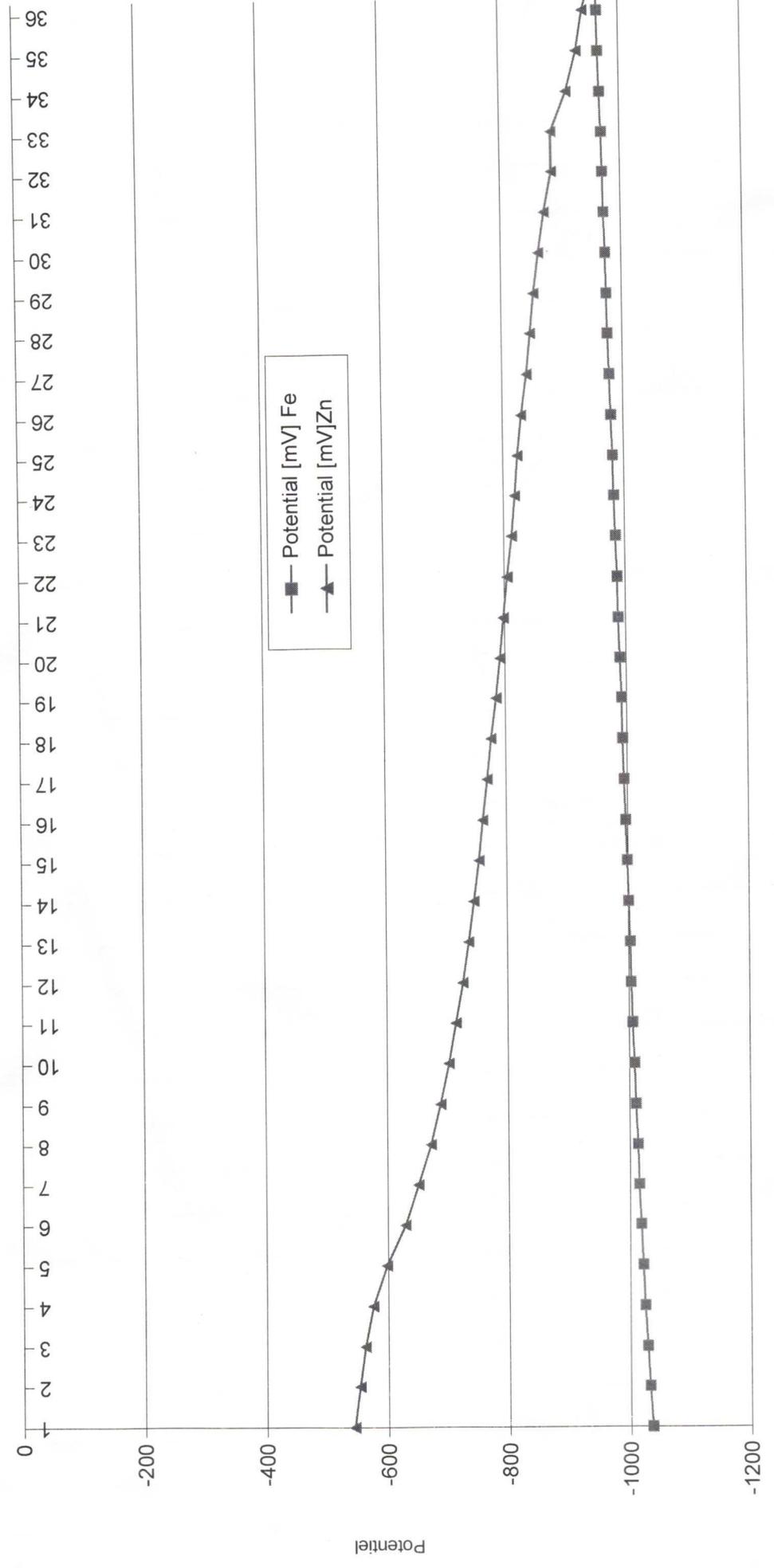


Figure E5.17

Potentiostat  
↳ help → courbe  
evans

# Courbe d'Evans



Intensité en mA/cm²