Diagrammes E - pH

- /22 $\boxed{1}$ On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre. Les espèces à placer sont $\mathrm{Fe_{(s)}},\ \mathrm{Fe_{(aq)}^{2+}},\ \mathrm{Fe_{(aq)}^{3+}},\ \mathrm{Fe(OH)_{2(s)}}$ et $\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}}$. On donne de plus :
 - $\Phi E_1^{\circ}(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}; E_2^{\circ}(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0.77 \text{ V};$
 - $\Diamond \ pK_{s,2} = pK_s(Fe(OH)_2) = 15 \text{ et } pK_{s,3} = pK_s(Fe(OH)_3) = 38;$
 - \diamondsuit Convention de tracé $c_t = 0.01 \, \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Remplir sans démonstration le diagramme E-pH, déterminer la position des frontières verticales, puis les pentes des frontières inclinées.

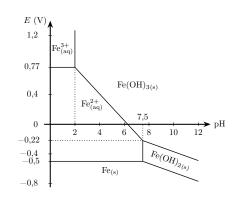


FIGURE 24.1 – E – pH du fer

 $K_{s,2}$

- a Frontières verticales : Ce sont les frontières des couples acide-base déterminés plus tôt :
 - Arr Fe(OH)_{2(s)} : Fe(OH)_{2(s)} = Fe²⁺_(aq) + 2 HO⁻_(aq)

Condition précipité : $K_{s,2} = \frac{[\mathrm{HO}^{-}]_{\mathrm{front}}^{2} [\mathrm{Fe}^{2+}]_{\mathrm{front}}}{e^{\circ 3}}$

 $\Leftrightarrow pK_{s,2} = 2pOH_{front} - \log c_t/c^{\circ}$

 $pOH = pK_e - pH$: $\Leftrightarrow pH_{front} = pK_e - \frac{1}{2}pK_{s,2} - \frac{1}{2}\log c_t/c^{\circ}$

 $\Leftrightarrow pH_{front} = 7.5$

 $\diamondsuit \text{ Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} : \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{ HO}_{(aq)}^{-} K_{s,3}$

Condition précipité : $K_{s,3} = \frac{[\mathrm{HO}^{-}]_{\mathrm{front}}^{3}[\mathrm{Fe}^{3+}]_{\mathrm{front}}}{c^{\circ 4}}$

 $\Leftrightarrow pK_{s,3} = 3pOH_{front} - \log c_t/c^{\circ}$

 $pOH = pK_e - pH:$ $\Leftrightarrow pH_{front} = pK_e - \frac{1}{3}pK_{s,3} - \frac{1}{3}\log c_t/c^{\circ}$

 $\Leftrightarrow pH_{front} = 2.0$

b - Frontières inclinées : on étudie la pente des équilibres restants :

 $\diamondsuit \ \, \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{2(s)}/\mathrm{Fe}_{(s)} \quad : \qquad \quad \, \mathrm{Fe}_{(s)} + 2\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(l)} = \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{2(s)} + 2\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^+ + 2\,\mathrm{e}^-$

 $E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe(OH)}_{2(s)}/\text{Fe}_{(s)}) + \frac{0.06}{2}\log[\text{H}^{+}]^{2}/c^{\circ 2}$

 $\Leftrightarrow E_{\rm front} = E^{\circ}({\rm Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}})\underline{-0.06\rm pH}$

 $\qquad \qquad \\ \Leftrightarrow \ \, \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{3(s)}/\mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{2(s)} \quad \ \, : \quad \ \, \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{2(s)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(l)} = \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{3(s)} + \mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^+ + \mathrm{e}^-$

 $E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe(OH)}_{3(s)}/\text{Fe(OH)}_{2(s)}) + 0.06 \log[\text{H}^{+}]/c^{\circ}$

 $\Leftrightarrow E_{\rm front} = E^{\circ}(\text{Fe(OH)}_{3(s)}/\text{Fe(OH)}_{2(s)}) - 0.06 \text{pH}$

 $E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe(OH)}_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0.06 \log \frac{[\text{H}^{+}]^{3}}{c_{t}c^{\circ 2}}$

 $\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe(OH)}_{3(s)}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) - 0.18\text{pH} - 0.06\log c_{s}$