

# Diagrammes $E - \text{pH}$

/22 [1] On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre. Les espèces à placer sont  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ . On donne de plus :

- ◇  $E_1^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E_2^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;
- ◇  $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$  et  $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$  ;
- ◇ Convention de tracé  $c_t = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

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

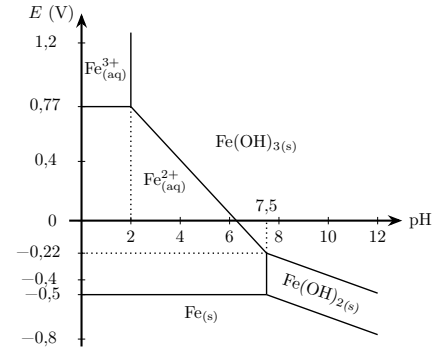
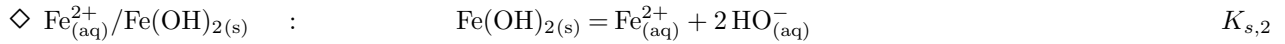


FIGURE 24.1 –  $E - \text{pH}$  du fer

a – **Frontières verticales** : Ce sont les frontières des couples acide-base déterminés plus tôt :

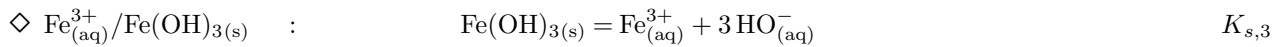


Condition précipité :  $K_{s,2} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{front}}^2 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{front}}}{c^{\circ 3}}$

$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,2} = 2\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$

$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH}$  :  $\Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_{s,2} - \frac{1}{2}\log c_t/c^\circ}$

$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 7,5}$



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

$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,3} = 3\text{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$

$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH}$  :  $\Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_{s,3} - \frac{1}{3}\log c_t/c^\circ}$

$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 2,0}$

b – **Frontières inclinées** : on étudie la **pente** des équilibres restants :

