Contrôle de connaissances 24

Diagrammes $E - \mathrm{pH}$

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

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

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

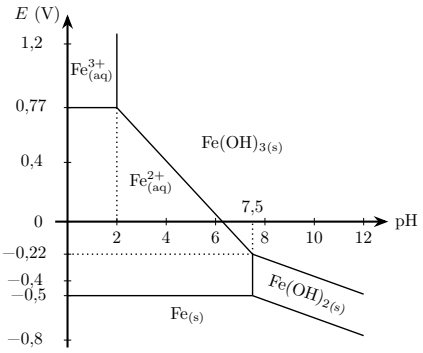

Figure 24.1 – $E - \mathrm{pH}$ du fer 1 1

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

◇ $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe(OH)_{2(s)}$ 1 : $Fe(OH)_{2(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)}$ 1 $K_{s,2}$

Condition précipité : $K_{s,2} = \dfrac{[HO^-]^2_{front}[Fe^{2+}]_{front}}{c^{\circ 3}}$ 1

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

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

$\Leftrightarrow \underline{pH_{front} = 7{,}5}$ 1

◇ $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe(OH)_{3(s)}$ 1 : $Fe(OH)_{3(s)} = Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,HO^-_{(aq)}$ 1 $K_{s,3}$

Condition précipité : $K_{s,3} = \dfrac{[HO^-]^3_{front}[Fe^{3+}]_{front}}{c^{\circ 4}}$ 1

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

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

$\Leftrightarrow \underline{pH_{front} = 2{,}0}$ 1

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

◇ $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$ 1 : $Fe_{(s)} + 2\,H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{2(s)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$ 1

$E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}) + \dfrac{0{,}06}{2}\log[H^+]^2/c^{\circ 2}$

$\Leftrightarrow E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}) \underline{-0{,}06pH}$ 1

◇ $Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}$ 1 : $Fe(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{3(s)} + H^+_{(aq)} + e^-$ 1

$E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}) + 0{,}06\log[H^+]/c^\circ$

$\Leftrightarrow E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}) \underline{-0{,}06pH}$ 1

◇ $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ 1 : $Fe^{2+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} = Fe(OH)_{3(s)} + 3\,H^+_{(aq)} + e^-$ 1

$E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}) + 0{,}06\log\dfrac{[H^+]^3}{c_t c^{\circ 2}}$

$\Leftrightarrow E_{front} = E^\circ(Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}) \underline{-0{,}18pH}$ 1 $- 0{,}06\log c_t$