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 $\mathrm{Fe_{(s)}}$, $\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}}$, $\mathrm{Fe^{3+}_{(aq)}}$, $\mathrm{Fe(OH)_{2(s)}}$ et $\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}}$. On donne de plus :

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

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

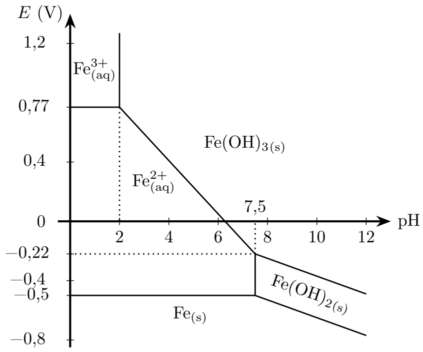

Figure 24.1 – $E - \mathrm{pH}$ du fer①①

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

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

Condition précipité :
$$K_{s,2} = \frac{[\mathrm{HO^-}]^2_{\text{front}}[\mathrm{Fe^{2+}}]_{\text{front}}}{c^{\circ 3}} ①$$
$$\Leftrightarrow \mathrm{p}K_{s,2} = 2\mathrm{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$$

$\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_e - \mathrm{pH}$① :
$$\Leftrightarrow \boxed{\mathrm{pH}_{\text{front}} = \mathrm{p}K_e - \frac{1}{2}\mathrm{p}K_{s,2} - \frac{1}{2}\log c_t/c^\circ} ①$$
$$\Leftrightarrow \underline{\mathrm{pH}_{\text{front}} = 7{,}5} ①$$

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

Condition précipité :
$$K_{s,3} = \frac{[\mathrm{HO^-}]^3_{\text{front}}[\mathrm{Fe^{3+}}]_{\text{front}}}{c^{\circ 4}} ①$$
$$\Leftrightarrow \mathrm{p}K_{s,3} = 3\mathrm{pOH}_{\text{front}} - \log c_t/c^\circ$$

$\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_e - \mathrm{pH}$:
$$\Leftrightarrow \boxed{\mathrm{pH}_{\text{front}} = \mathrm{p}K_e - \frac{1}{3}\mathrm{p}K_{s,3} - \frac{1}{3}\log c_t/c^\circ} ①$$
$$\Leftrightarrow \underline{\mathrm{pH}_{\text{front}} = 2{,}0} ①$$

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

◇ $\mathrm{Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}}$① :
$$\mathrm{Fe_{(s)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{Fe(OH)_{2(s)}} + 2\,\mathrm{H^+_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-} \quad ①$$
$$E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}}) + \frac{0{,}06}{2}\log[\mathrm{H^+}]^2/c^{\circ 2}$$
$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}})\underline{-0{,}06\mathrm{pH}} ①$$

◇ $\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}}$① :
$$\mathrm{Fe(OH)_{2(s)}} + \mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{Fe(OH)_{3(s)}} + \mathrm{H^+_{(aq)}} + \mathrm{e^-} ①$$
$$E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}}) + 0{,}06\log[\mathrm{H^+}]/c^\circ$$
$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}})\underline{-0{,}06\mathrm{pH}} ①$$

◇ $\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}}$① :
$$\mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}} + 3\,\mathrm{H_2O_{(l)}} = \mathrm{Fe(OH)_{3(s)}} + 3\,\mathrm{H^+_{(aq)}} + 3\,\mathrm{e^-} \quad ①$$
$$E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}}) + 0{,}06\log\frac{[\mathrm{H^+}]^3}{c_t c^{\circ 2}}$$
$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^\circ(\mathrm{Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}})\underline{-0{,}18\mathrm{pH}} ① - 0{,}06\log c_t$$