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 :

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

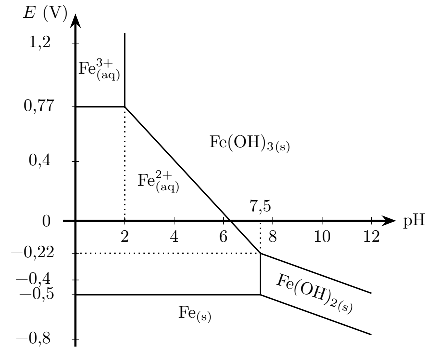

Figure 24.1 – $E - \mathrm{pH}$ du fer

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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