

Transformations chimiques en solution aqueuse

Chapitre 23_PC et 18_PSI :
diagrammes potentiel-pH et diagrammes potentiel-pL



Electrode au calomel



Electrode de platine



Electrode de verre

Cours de chimie - seconde période de PCSI

PC & PSI



Le Plan du cours

Chapitre 23&18

Tracé et utilisation de diagrammes E-pH

<u>I INFLUENCE DU PH ET DU POTENTIEL D'ELECTRODE SUR LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION</u>	5
<u>II PRINCIPES GENERAUX DE CONSTRUCTION</u>	6
1) DELIMITATION DES ZONES DE PREDOMINANCE OU D'EXISTENCE SUR LE DIAGRAMME	6
2) CONVENTIONS DE TRACE	7
2.1. CONVENTIONS GENERALES	7
2.2. CONCENTRATION DE TRACE DU DIAGRAMME	7
2.3. CONVENTION DE FRONTIERE ENTRE DEUX ESPECES DU DIAGRAMME	7
<u>III LE DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'EAU</u>	8
1) LES COUPLES D'OXYDOREDUCTION DE L'EAU	8
1.1. L'EAU REDUCTRICE	8
1.2. L'EAU OXYDANTE	8
2) EQUATIONS DES DEUX DROITES FRONTIERES $E=f(\text{PH})$ DU DIAGRAMME E-PH DE L'EAU	8
2.1. LE COUPLE $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	8
2.2. LE COUPLE $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	8
3) LE TRACE DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DE L'EAU	9
<u>IV ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER : METHODE GENERALE</u>	10
1) RECENSEMENT DES ESPECES ENVISAGEES ET DONNEES THERMODYNAMIQUES MINIMALES.	10
2) ÉTUDE DES ESPECES POUR UN DEGRE D'OXYDATION DONNE : TABLEAU PREVISIONNEL	10
3) TRACE DU DIAGRAMME : ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DES DROITES FRONTIERES	12
3.1. EQUATION DE LA DROITE FRONTIERE ENTRE $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ET $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$:	12
3.2. EQUATION DE LA DROITE FRONTIERE ENTRE $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ET $\text{Fe}_{(\text{s})}$:	13
3.3. EQUATION DE LA DROITE FRONTIERE ENTRE $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ET $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$:	13
3.4. EQUATION DE LA DROITE FRONTIERE ENTRE $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ET $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$:	14
3.5. EQUATION DE LA DROITE FRONTIERE ENTRE $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ET $\text{Fe}_{(\text{s})}$:	15
4) UTILISATION DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER	17

4.1. A PROPOS DES ESPECES CONTENANT L'ELEMENT FER UNIQUEMENT	17
4.2. A PROPOS DES ESPECES CONTENANT L'ELEMENT FER ET L'EAU	18
<u>V RESULTATS GENERAUX APPLICABLES AUX DIAGRAMMES E-PH</u>	19
<u>VI LE DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU DIBROME : APPARITION D'UNE DISMUTATION</u>	20
1) RECENSEMENT DES ESPECES ENVISAGEES ET DONNEES THERMODYNAMIQUES MINIMALES.	20
2) ÉTUDE DES ESPECES POUR UN DEGRE D'OXYDATION DONNE : TABLEAU PREVISIONNEL	21
3) TRACE DU DIAGRAMME – COMPREHENSION DE SON ALLURE	21
3.1. LE DIAGRAMME	21
3.2. STOP : DISMUTATION OBSERVEE !	23
3.3. REPRISE DU DIAGRAMME ET FIN DU TRACE :	25
4) UTILISATION DU DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU BROME	27
<u>VII D'UN TRACE POTENTIEL-PH, DEDUCTION DE CONSTANTES D'EQUILIBRE ET DE POTENTIEL STANDARD</u>	28
EXEMPLE : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU CADMIUM	28
<u>XVIII GENERALISATION : DU DIAGRAMME E-PH AU DIAGRAMME E-PL</u>	30
1) EXEMPLE 1 : DIAGRAMME POTENTIEL-PCN DE L'OR	30

Jusqu'à présent, nous nous sommes restreints à l'étude de l'échange soit d'électrons, soit de protons, indépendamment l'un de l'autre. Mais très souvent, lors de l'évolution d'un système chimique réel, **des échanges simultanés d'électrons et de protons ont lieu**. Pourquoi ? Parce que une espèce peut être à la fois un acide (ou une base) et aussi un oxydant (ou un réducteur).

Un exemple (*voir diaporama*) :

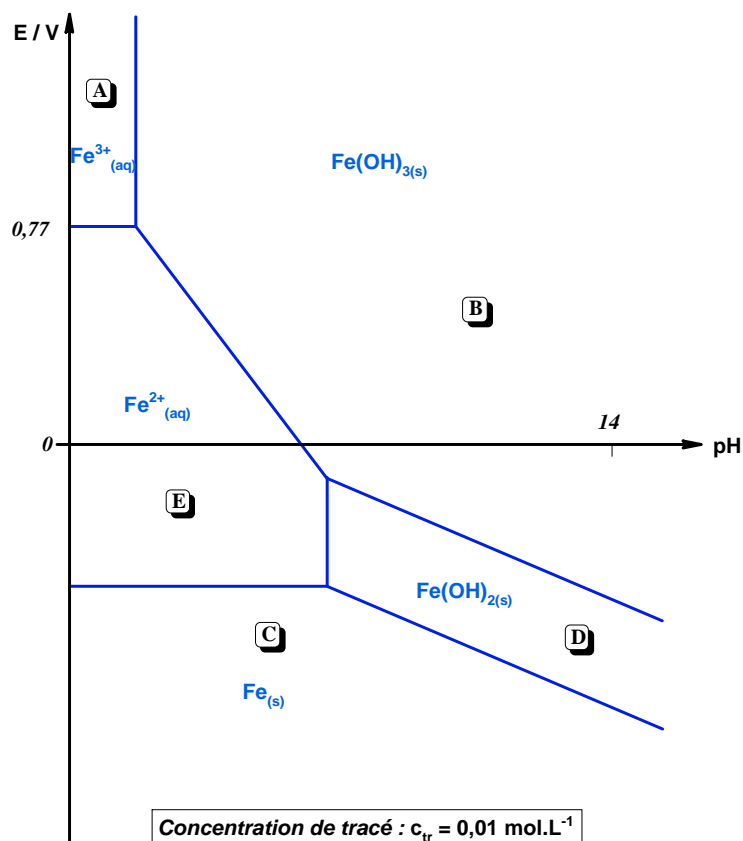
- L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orange) est l'acide conjugué de l'ion chromate (jaune) CrO_4^{2-}
- L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orange) est l'oxydant conjugué du réducteur (vert) Cr^{3+}

Dans ce dernier chapitre consacré aux équilibres en solution aqueuse, nous allons **poursuivre l'étude des diagrammes de prédominance, ou d'existence**. Nous avons étudié des diagrammes à une dimension, et nous poursuivons cette étude en étudiant des diagrammes à **deux dimensions**, avec l'objectif de répondre à cette question :

Quels vont être les domaines de prédominance ou d'existence de différentes espèces non seulement en fonction du pH, mais aussi en fonction du potentiel E de la solution ?

Avec le groupe PC, nous terminerons en remplaçant l'influence du pH par celle d'un ligand, en introduisant pL cette fois.

Sans en dire davantage, voici l'allure assez générale d'un diagramme potentiel-pH : celui de l'élément fer Fe. On y voit quels sont les domaines de **prédominance** des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} , et quels sont les domaines d'**existence** des solides $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ou $\text{Fe}_{(s)}$.



Exemple :

A : Domaine de prédominance de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$: Fe^{3+} n'est prédominant que dans les solutions de potentiel élevé et dans des solutions qui doivent être très acides.

B : Domaine d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

C : Domaine d'existence de $\text{Fe}_{(\text{s})}$

Remarquons qu'il y a des segments horizontaux, des segments verticaux et des segments obliques. Nous en verrons la signification un peu plus loin...

Apprenons d'abord à construire un tel diagramme, puis, ensuite, à surtout utiliser des diagrammes qui sont déjà tracés.

I Influence du pH et du potentiel d'électrode sur les réactions d'oxydo-réduction

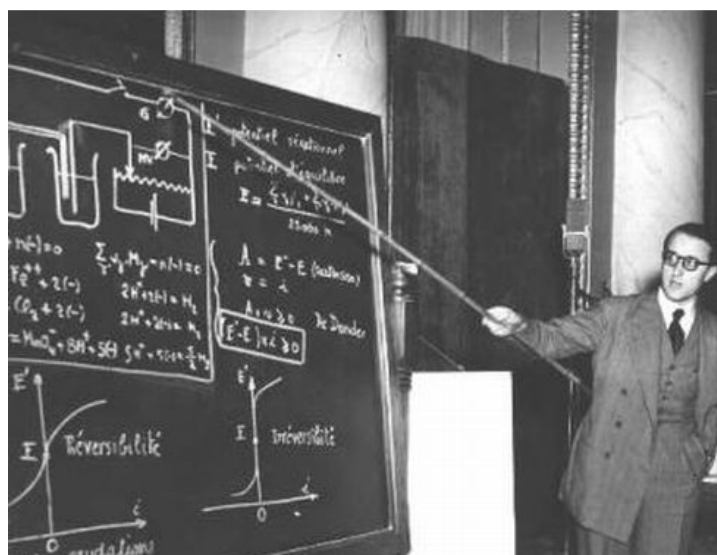
Premier exemple : plaçons un clou en fer (donc Fe est au degré d'oxydation 0) dans une solution d'acide chlorhydrique (le pH est voisin de 0), et plaçons un clou identique dehors, au contact de l'eau (donc à pH voisin de 7). Dans ces deux cas, le fer peut être oxydé, mais sous laquelle de ces formes : Fe^{2+} ou l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$? Et peut-il se retrouver sous la forme Fe^{3+} ou l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$?

Second exemple : pourquoi est-il clairement indiqué sur les berlingots d'eau de Javel qu'il ne faut jamais l'acidifier sinon il y a dégagement d'un gaz toxique (du dichlore en l'occurrence) ?



Nous aurons les réponses à ces deux questions en traçant puis en utilisant le diagramme potentiel-pH des éléments Fer et Chlore.

Nous nous apprêtons donc à construire une représentation graphique permettant de visualiser les domaines de prédominance ou d'existence de différentes espèces contenant le même élément chimique en fonction du pH et du potentiel de la solution. Une telle représentation bidimensionnelle a été proposée et largement étudiée par **Marcel Pourbaix** (1904-1998) et porte le nom de « diagramme potentiel-pH », ou « diagramme de Pourbaix ».



Le professeur Marcel Pourbaix pendant un cours en 1948

II Principes généraux de construction

1) Délimitation des zones de prédominance ou d'existence sur le diagramme

Les zones de **prédominance** relative (ou d'**existence**, pour des espèces insolubles dans l'eau) de deux espèces A et B contenant le même élément chimique sont limitées par des frontières, sur lesquelles nous écrivons :

- d'une part une condition d'équilibre thermodynamique,
- d'autre part, éventuellement, une condition *arbitraire mais clairement énoncée* portant sur les concentrations d'une ou des deux espèces solubles.

Nous devons donc définir des **conventions de tracé**, qui font l'objet du paragraphe qui suit.

2) Conventions de tracé

2.1. Conventions générales

- ◆ Dans toutes les études que nous ferons dans ce cours, **la température est fixée à 298 K.**
- ◆ Le coefficient $2,3RT/F$ de la relation de Nernst est pris égal à **0,06 V.**
- ◆ Les **activités des espèces solubles sont assimilées au rapport de leur concentration molaire c divisée par la concentration de référence $c^\circ=1\text{mol.L}^{-1}$.**
- ◆ **Les activités des gaz et des espèces insolubles sont, pour simplifier les calculs, systématiquement prises égales à 1** (ce qui ne correspond pas aux conditions réelles, notamment pour le dioxygène atmosphérique, mais ça ne change pas grand-chose à l'allure des diagrammes obtenus).

2.2. Concentration de tracé du diagramme

Il faut vous reporter au chapitre « oxydoréduction ». Dans la plupart des cas, c'est la concentration totale en élément chimique dans le système qui est arbitrairement fixée à une valeur c_T appelée *concentration de tracé*. Sa valeur est souvent prise égale à 0,10 ou 0,010 mol.L⁻¹. Les spécialistes de l'étude des phénomènes de corrosion, choisissent par exemple, une concentration de référence bien plus faible et égale à $c_T = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

Ainsi, dans le tracé du diagramme potentiel-pH du chlore en solution aqueuse, nous considérons les espèces suivantes : le dichlore dissous $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ ainsi que les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. La concentration totale en élément chlore (on dira aussi en atome de chlore) est définie par la relation :

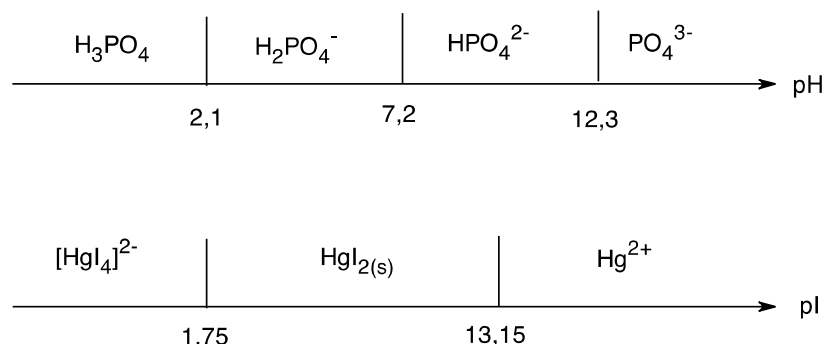
$$2 \cdot [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] + [\text{HClO}] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}^-] = c_T$$

Il faut surtout faire aux conventions qui sont de toute façon clairement précisées en début d'exercice.

2.3. Convention de frontière entre deux espèces du diagramme

Nous utiliserons les résultats des chapitres précédents qui nous ont permis de tracer des domaines d'existence ou de prédominance.

Diagrammes de prédominance Acide/base de l'acide phosphorique Diagrammes de prédominance d'un complexe et d'existence d'un solide



III Le diagramme potentiel-pH de l'eau

L'eau étant le solvant de toutes les solutions que nous étudions, il est naturel de commencer par étudier le diagramme potentiel-pH de l'eau car l'eau intervient dans 2 couples d'oxydo-réduction.

Nous superposerons systématiquement le diagramme potentiel-pH de l'eau au diagramme que nous étudierons afin de prévoir le comportement des espèces du diagramme dans l'eau.

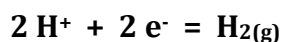
1) Les couples d'oxydoréduction de l'eau

1.1. L'eau réductrice

couple $O_{2(g)} / H_2O(l)$ en milieu acide : $O_{2(g)} + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$

1.2. L'eau oxydante

couple $H_2O(l) / H_{2(g)}$ en milieu acide : forme acide de l'eau : ion oxonium $H_3O^+(aq)$ qu'on pourra écrire en utilisant l'écriture $H^+(aq)$:



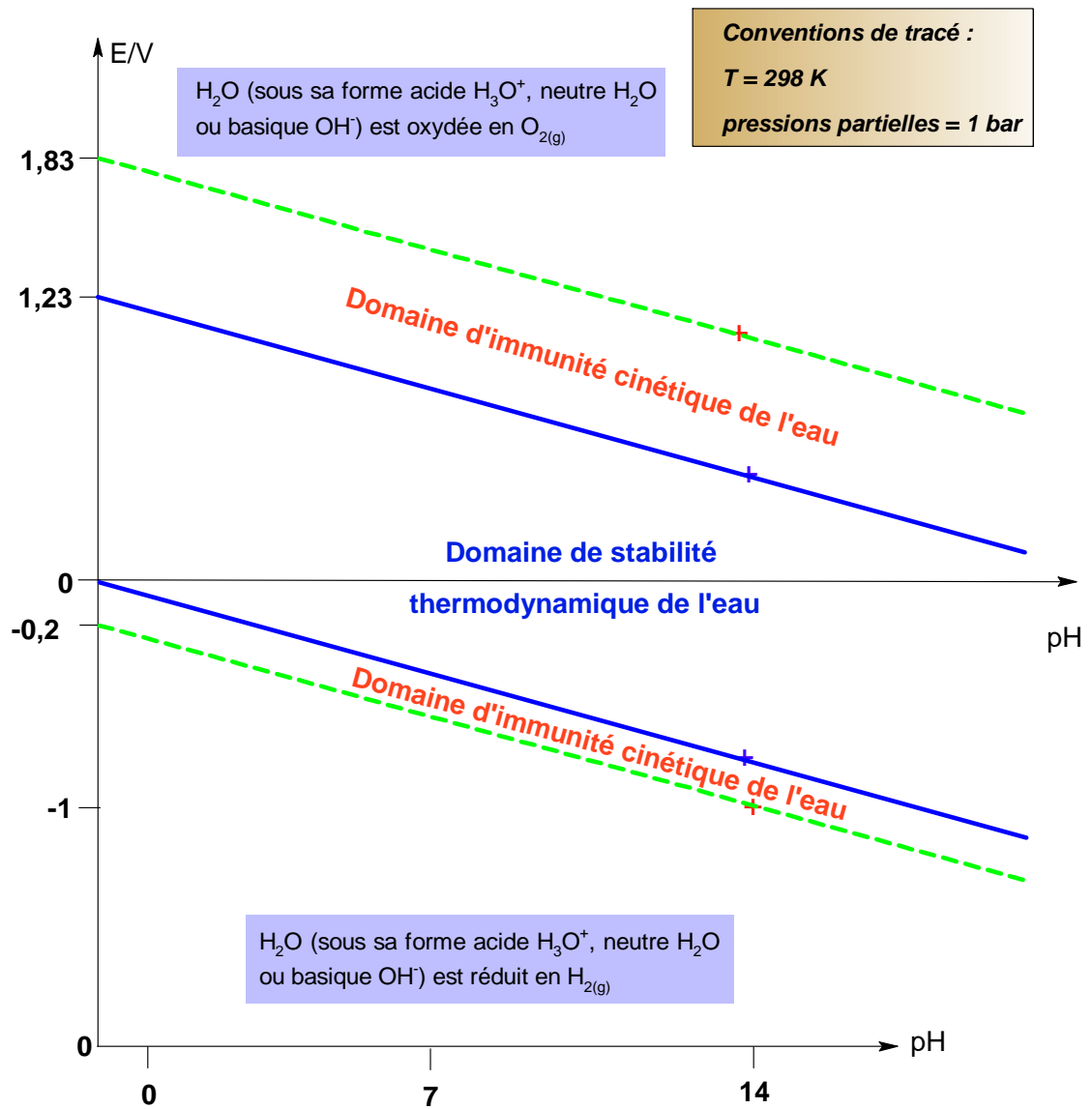
Le couple $H^+(aq) / H_{2(g)}$ représente le couple $H_2O(l) / H_{2(g)}$: c'est le même.

2) Equations des deux droites frontières $E=f(pH)$ du diagramme E-pH de l'eau

2.1. Le couple $O_{2(g)} / H_2O(l)$

2.2. Le couple $H^+(aq) / H_{2(g)}$

3) Le tracé du diagramme potentiel-pH de l'eau



IV Etablissement du diagramme potentiel-pH du fer : méthode générale

1) Recensement des espèces envisagées et données thermodynamiques minimales.

Nous limitons l'étude aux espèces suivantes :

- au **degré d'oxydation 0** : le fer métal $\text{Fe}_{(s)}$
- au **degré d'oxydation II** :
 - les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, notés Fe^{2+} simplement : l'écriture représente en fait l'ion hexaaquafer(II) entouré de molécules d'eau de solvation.
 - l'hydroxyde de fer(II) solide noté $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$,
- au **degré d'oxydation III** :
 - les ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, notés Fe^{3+} simplement : l'écriture représente en fait l'ion hexaaquafer(III) entouré de molécules d'eau de solvation.
 - l'hydroxyde de fer(III) solide noté $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$,

Les données thermodynamiques utiles sont rassemblées ci-après, à 298 K. Les valeurs numériques ont été arrondies.

- potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$
- potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$: $E^\circ_2 = -0,44 \text{ V}$
- produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III) associé à :
$$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{HO}^- : K_{s1} = 1,0 \cdot 10^{-38}$$
- produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(II) associé à :
$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HO}^- : K_{s2} = 1,0 \cdot 10^{-15,1}$$

Choisissons la valeur de la concentration de tracé : $c_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme il n'y a que les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en solution, cela signifie que :

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c_T = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Étude des espèces pour un degré d'oxydation donné : tableau prévisionnel

Ce « *petit tableau prévisionnel* » est en fait une ébauche très simplifiée du diagramme potentiel-pH, où sont placées les espèces dans leur domaine de prédominance ou d'existence.

Calculons tout d'abord le pH d'apparition de chacun des deux hydroxydes solides.

Demi-équation électronique et relation de Nernst :

☞ Traçons la droite sur la **figure 1**

3.2. Equation de la droite frontière entre $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}_{(\text{s})}$:

Demi-équation électronique et relation de Nernst :

☞ Traçons la droite sur la **figure 1**

3.3. Equation de la droite frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$:

☞ Traçons la droite sur la **figure 1**

3.4. Equation de la droite frontière entre $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$:

☞ Traçons la droite sur la **figure 1**

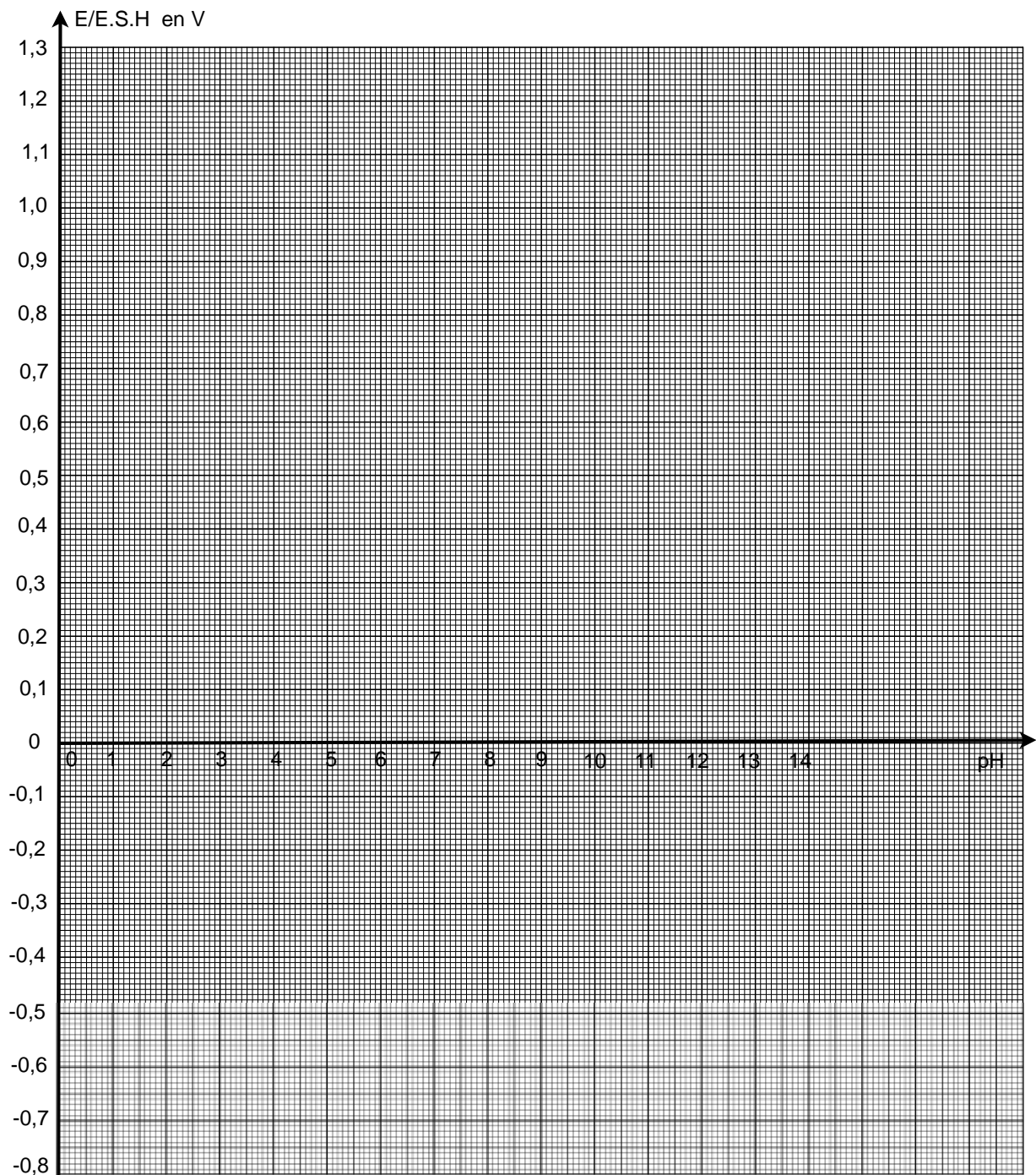
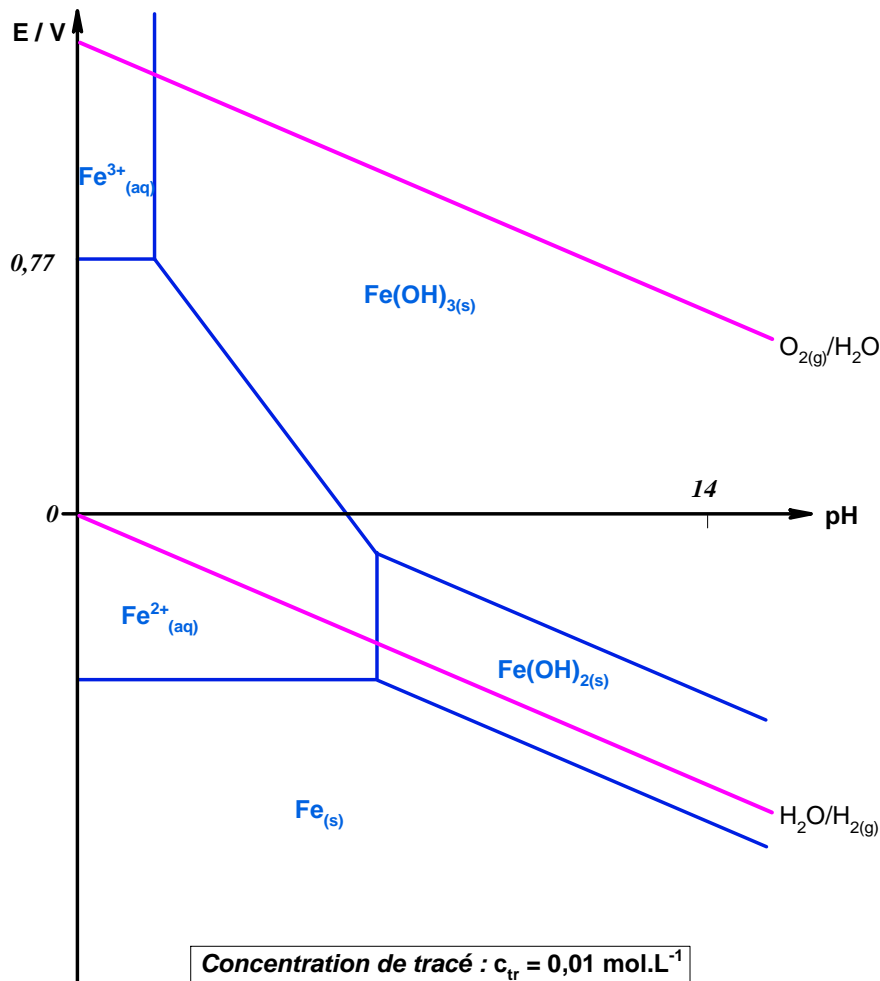


Figure 1

Le tracé est désormais terminé. Plaçons les espèces dans leur domaine.

4) Utilisation du diagramme potentiel-pH du fer

Superposons les diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer. Nous constatons que le domaine de stabilité thermodynamique du fer (domaine d'immunité électrochimique) est totalement disjoint du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.



4.1. A propos des espèces contenant l'élément fer uniquement

Nous constatons que chaque espèce considérée possède un domaine d'existence ou de prédominance.

Sur ce diagramme, nous constatons également que le domaine du fer métal (fer au degré d'oxydation 0) et celui du fer au degré d'oxydation III sont totalement disjoints. Il n'existe par conséquent aucune valeur du pH qui permette la coexistence, par exemple, du fer métal et des ions Fe^{3+} . Cette observation est mise à profit pour la conservation des solutions d'ions Fe^{2+} qui, nous allons le voir plus loin, sont très facilement oxydables. Il suffit d'y ajouter un excès de limaille de fer et ainsi, tous les ions Fe^{3+} qui se formeraient par oxydation sont réduits en ions Fe^{2+} selon l'équation de réaction de médiamutation :



4.2. A propos des espèces contenant l'élément fer, et l'eau

Oxydation du métal en milieu acide

Nous constatons à la lecture du diagramme que le domaine d'existence du fer, en milieu acide, est disjoint du domaine de stabilité de l'eau. La thermodynamique prévoit alors l'oxydation du métal en ions Fe^{2+} selon l'équation bilan suivante :

Effectivement, l'introduction de limaille de fer dans une solution d'acide sulfurique molaire se traduit par un intense dégagement gazeux de dihydrogène, accompagné de la formation d'ions Fe^{2+} .

Oxydation du fer au degré (II) par le dioxygène

Nous constatons que le domaine d'existence ou de prédominance du fer au degré d'oxydation II est disjoint du domaine de stabilité du dioxygène dans l'eau. Cette observation permet de comprendre pourquoi les solutions aqueuses d'ions Fe^{2+} s'oxydent spontanément et ce d'autant plus facilement que le pH est élevé (l'écart de potentiel entre les deux couples augmente avec le pH).

En milieu fortement acide, l'équation de réaction s'écrit comme suit :

Si les ions hydrogène sont en défaut, le pH de la solution augmente et il se forme de l'hydroxyde de fer(III).

En suspension aqueuse basique, l'hydroxyde de fer(II) s'oxyde à l'air et prend rapidement la couleur orangée de l'hydroxyde de fer(III).

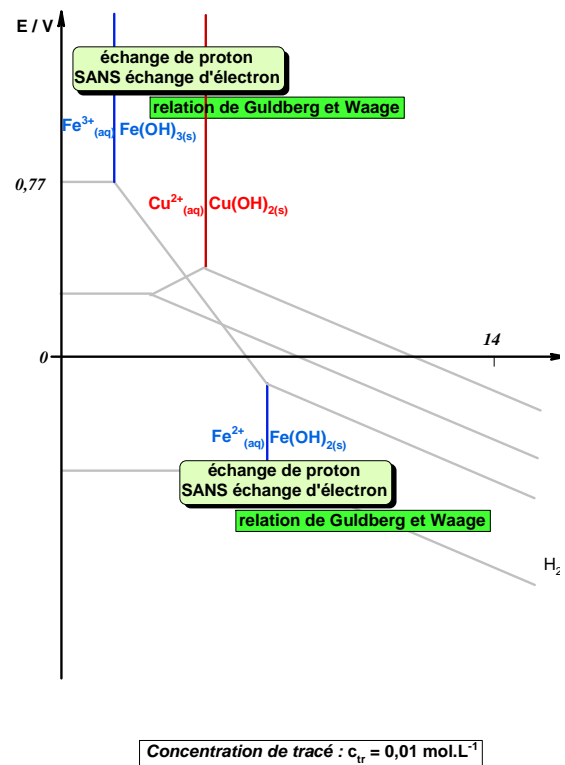
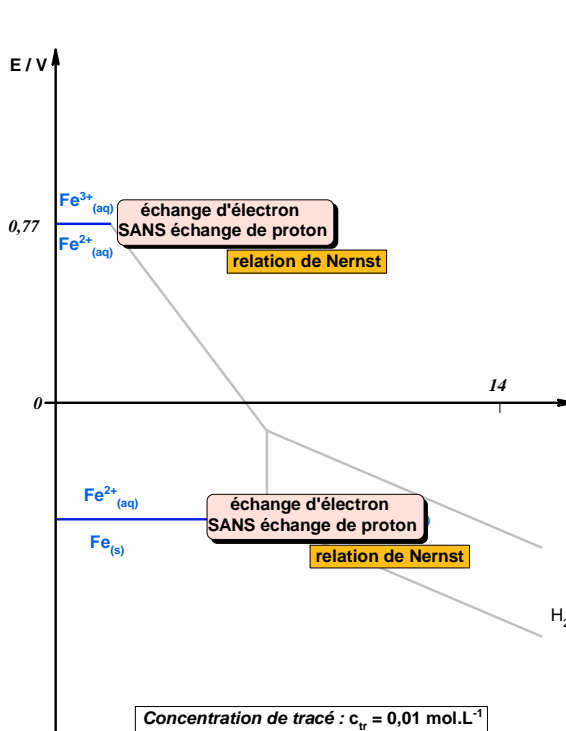


ATTENTION ! Nous nous limitons, rappelons-le, uniquement à des prévisions thermodynamiques. N'oublions pas que toute explication de résultats expérimentaux doit prendre en compte les contraintes cinétiques. Par ailleurs, le diagramme potentiel-pH a été construit dans des conditions bien précises et seules certaines espèces ont été prises en compte. En particulier, la formation d'oxydes éventuellement protecteurs a été négligée et il est impossible de rendre compte d'éventuels phénomènes de passivation. De même, la présence d'espèces complexantes peut considérablement modifier les propriétés oxydoréductrices des divers composés.

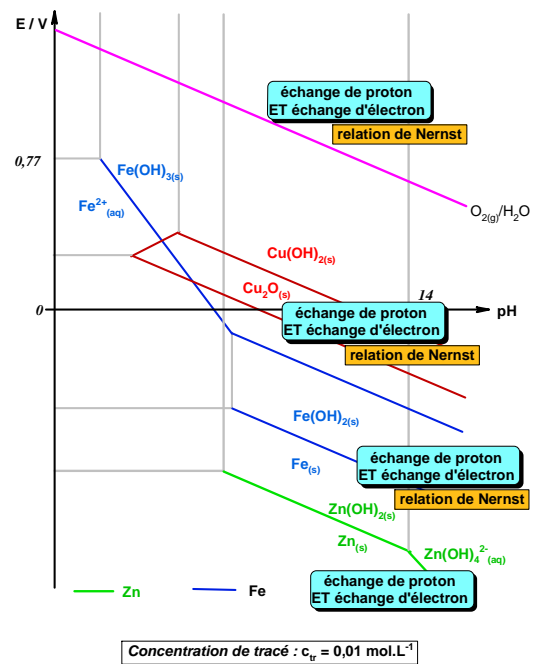
V Résultats généraux applicables aux diagrammes E-pH

Sur les diagrammes apparaissent 3 types de frontières :

- Une frontière horizontale est une frontière qui sépare deux espèces conjuguées d'un couple d'oxydoréduction SANS échange de proton, mais avec uniquement un échange d'électron.
- Une frontière verticale est une frontière qui sépare deux espèces conjuguées d'un couple acide/base avec échange de proton, mais SANS échange d'électron (autrement dit les deux espèces contiennent l'élément chimique au même degré d'oxydation)



Segment oblique : il y a là un échange de proton ET un échange d'électron entre les deux espèces conjuguées d'un couple d'oxydoréduction séparées par la frontière



VI Le diagramme potentiel-pH du dibrome : apparition d'une dismutation

1) Recensement des espèces envisagées et données thermodynamiques minimales.

Nous limitons l'étude aux espèces suivantes :

- au degré d'oxydation -I : l'ion bromure $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$
- au degré d'oxydation 0 : le dibrome $\text{Br}_{2(\text{g})}$
- au degré d'oxydation + V :
 - l'acide hypobromique $\text{HBrO}_{3(\text{aq})}$, et sa base conjuguée,
 - la base $\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}$, l'ion bromate

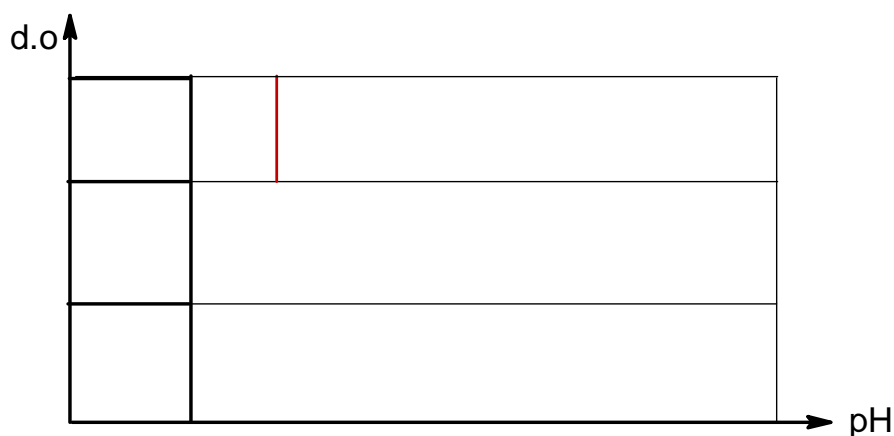
Les données thermodynamiques utiles ne sont pas toutes rassemblées ci-après car elles seront déduites du diagramme tracé.

Constituants	$\text{Br}_{2(\text{aq})} / \text{Br}^-_{(\text{aq})}$	$\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{Br}_{2(\text{aq})}$
E° / V	1,09	1,51

Potentiel standard E° des couples, en volt, à 298 K.

2) Étude des espèces pour un degré d'oxydation donné : tableau prévisionnel

Ce « *petit tableau prévisionnel* » est en fait un diagramme potentiel-pH simplifié, une ébauche, où sont placées les espèces les unes par rapport aux autres.



3) Tracé du diagramme - compréhension de son allure

3.1. Le diagramme

Nous étudions ce diagramme à partir du sujet d'écrit de [Mines-Ponts/PSI/2012](#). Nous notons bien quelle est la convention adoptée dans ce exercice.

*Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément brome (**figure 2 ci-dessous**) a été élaboré en considérant les espèces $Br_{2(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$, $BrO_3^-_{(aq)}$ et $HBrO_{3(aq)}$. Aux frontières, toutes les espèces ont même concentration de travail $c_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.*

4) Déterminer le pKa du couple $\text{HBrO}_{3(\text{aq})}/\text{BrO}_{3^{-}(\text{aq})}$. Justifier.

5) Déterminer par le calcul la valeur de la pente de la frontière entre les domaines A et C puis vérifier la cohérence avec le diagramme.

6) D'après le diagramme potentiel-pH, l'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner une explication à ce phénomène.

Abordons cette dernière question beaucoup plus en détail..

3.2. STOP : DISMUTATION Observée !

Les deux droites (A/B) et (B/C) se coupent.

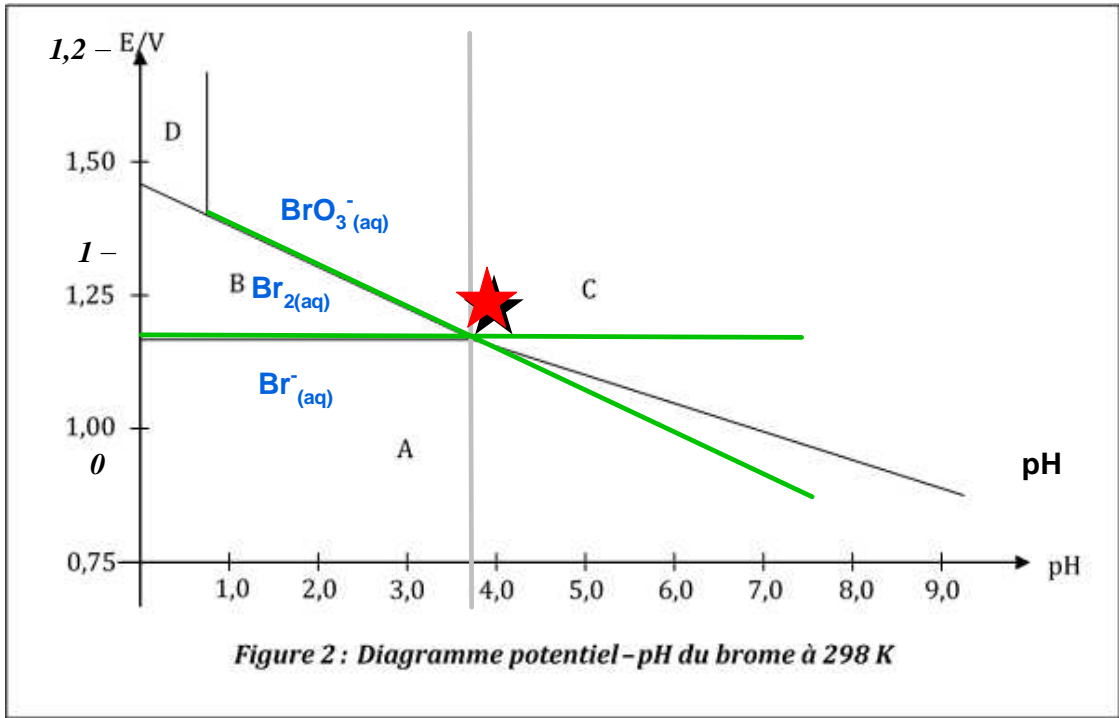


Figure 1

Que signifie-cela? Mettons les espèces au bord de leur frontière avant et après l'intersection :

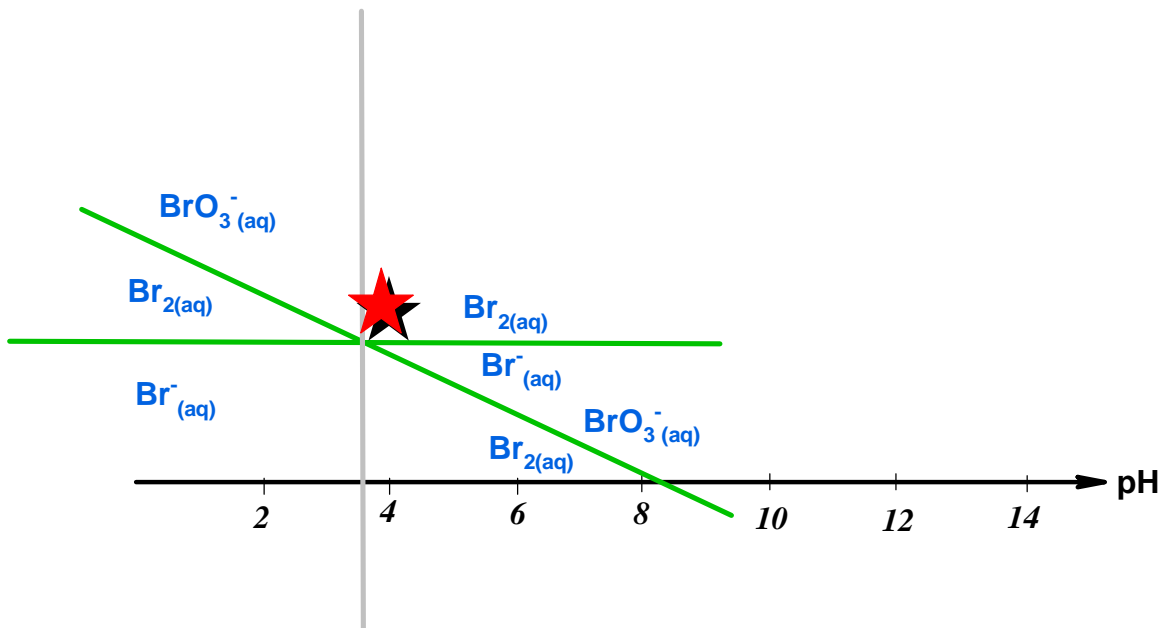


Figure 2

On remarque que, au-delà du pH d'intersection, alors les domaines de stabilité du dibrome sont disjoints : ce dernier n'est pas stable et il se dismute en BrO_3^- et Br^- :

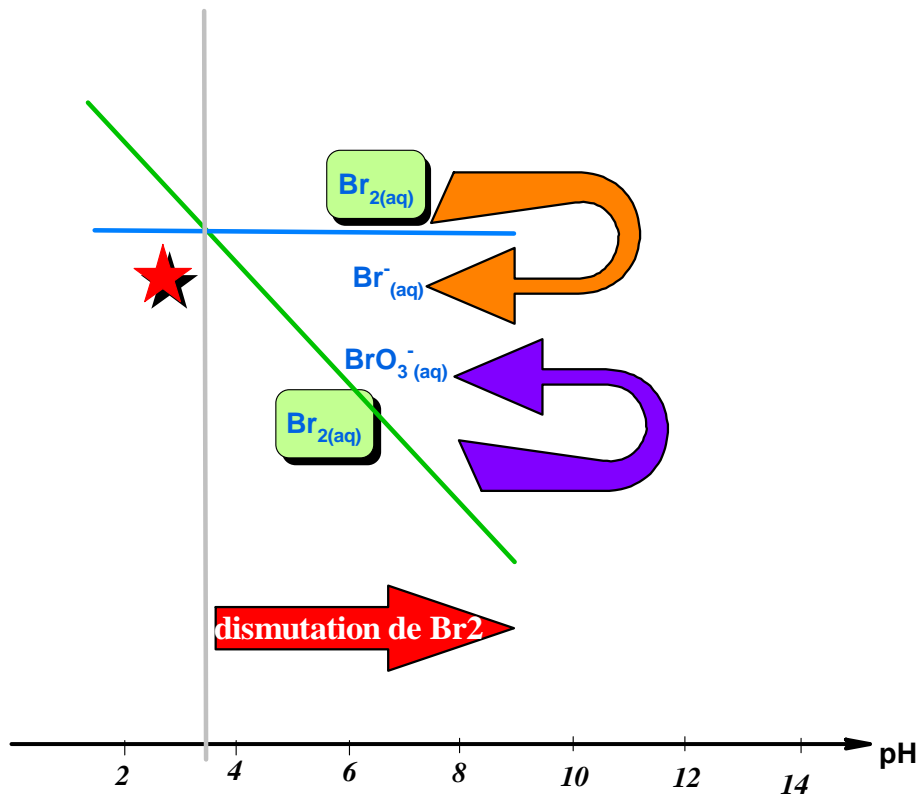
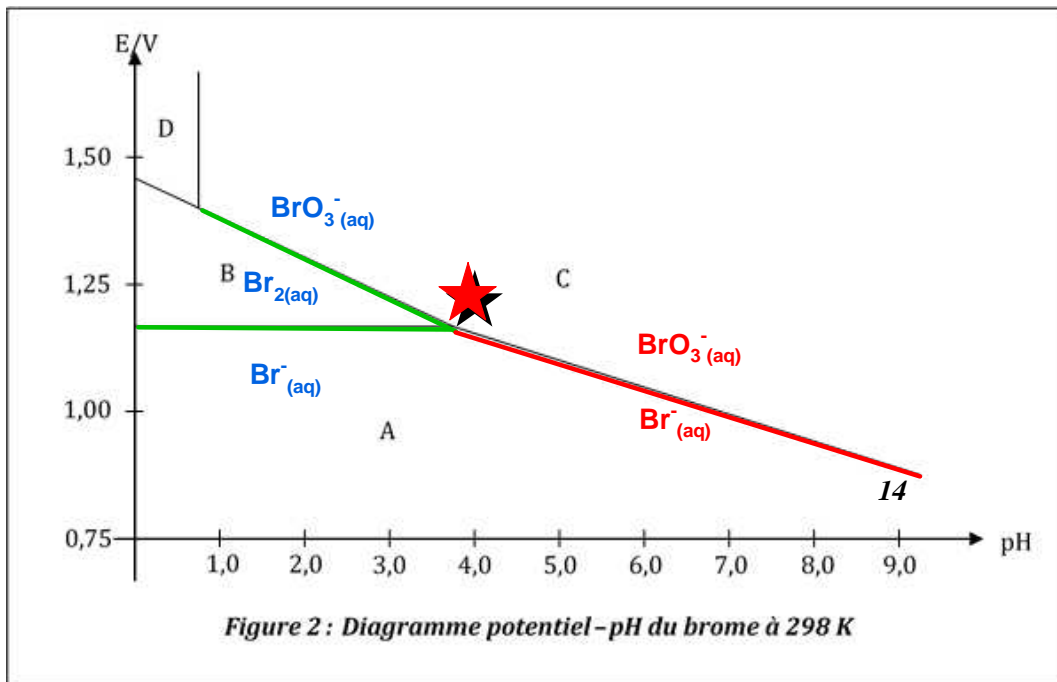


Figure 3

Equation de la réaction de **dismutation** du dibrome :

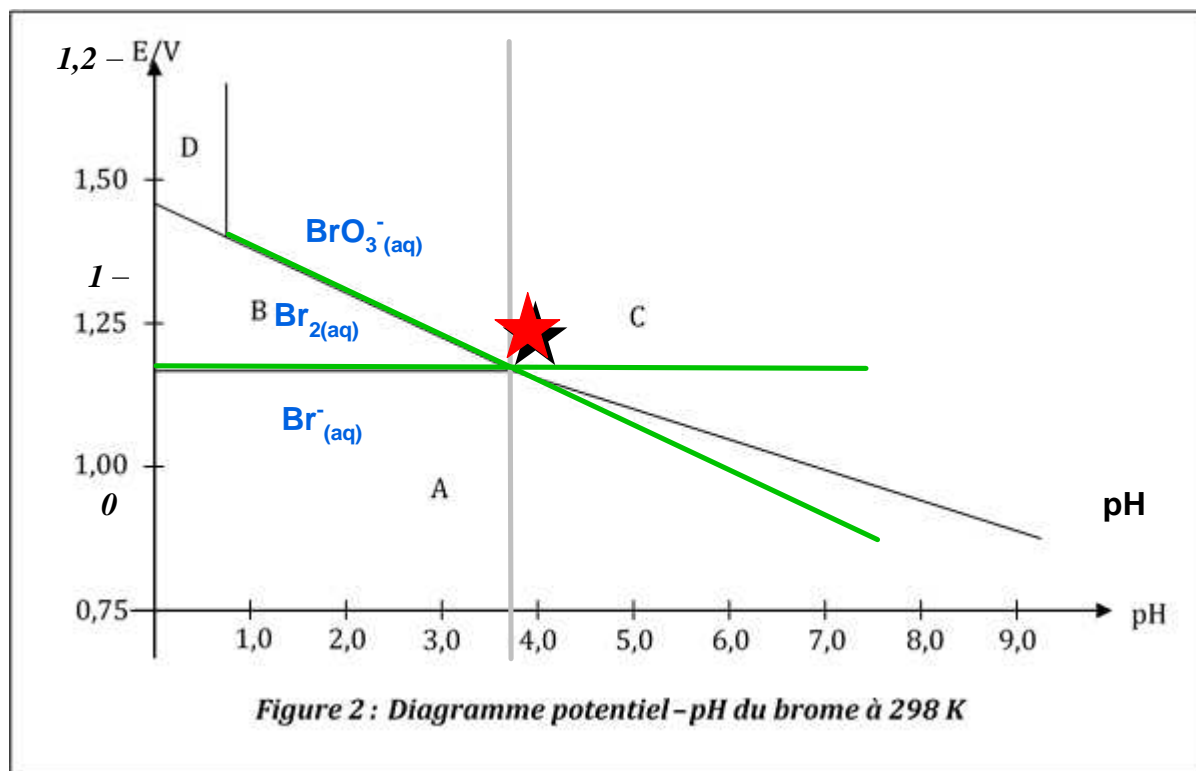
3.3. Reprise du diagramme et fin du tracé :

Il faut donc étudier le nouveau couple $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$:



4) Utilisation du diagramme potentiel-pH du brome

Superposons les diagrammes potentiel-pH de l'eau et du brome.



Conclusion :

VII D'un tracé potentiel-pH, déduction de constantes d'équilibre et de potentiel standard

A partir d'un diagramme tracé, on peut en déduire beaucoup d'informations. Renons le diagramme potentiel-pH du cadmium par exemple :

Exemple : diagramme potentiel-pH du cadmium

On donne le diagramme E-pH suivant, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

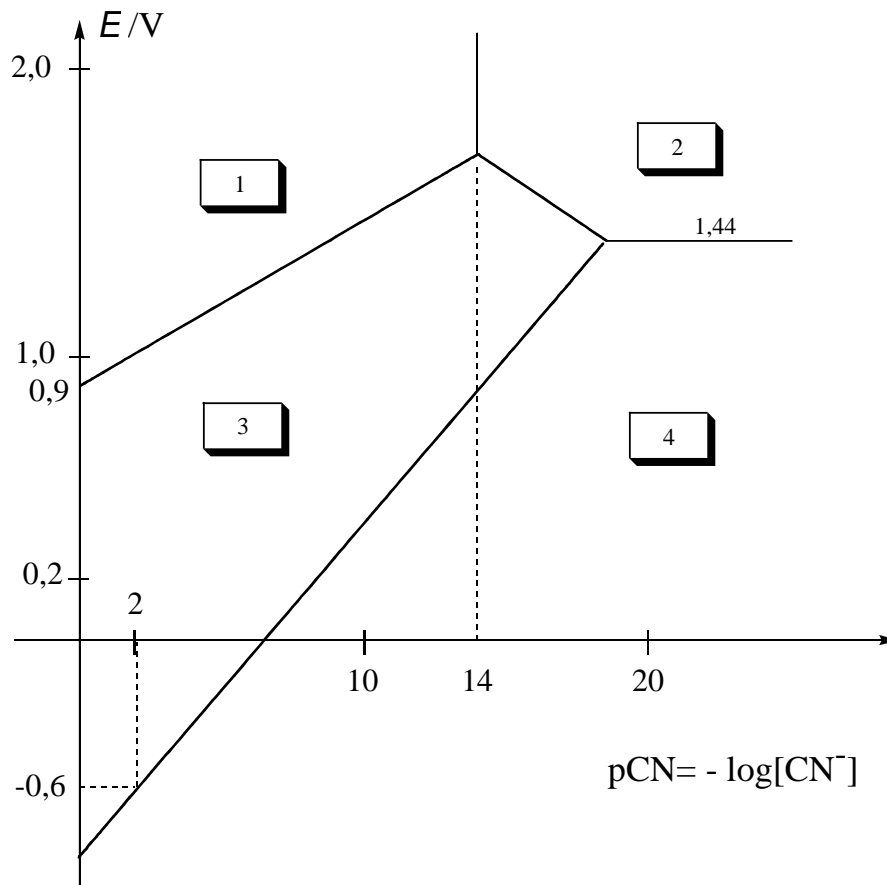
- 1) Déterminer $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ en utilisant à bon escient le diagramme.
- 2) Calculer le produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et la constante de formation de HCdO_2^- à partir de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ et OH^- .
- 3) Donner l'équation de la droite séparant le domaine de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ du domaine de Cd.
- 4) Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau en fixant le pH à la valeur 0 ? (on donne $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ à pH = 0 et 25 °C) ?

XVIII Généralisation : du diagramme E-pH au diagramme E-pL [option PC]

Comme ont été tracés les diagrammes E-pH, il est possible de construire et d'étudier des diagrammes E-pL où L désigne un ligand qui complexé un ou plusieurs ions métalliques.

1) Exemple 1 : diagramme potentiel-pCN de l'or

Le diagramme E-pCN de l'or est un analogue des diagrammes E-pH. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré (CN^-). En abscisse figure la valeur de $\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 25°C .



- 1) Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.
- 2) Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.
- 3) Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines (2) et (3).
