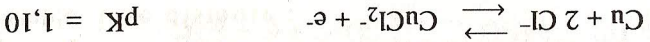


$$pe = 5,75 - \frac{1}{2} \log Cu^{2+} = 5,75 - 2,5 = 3,25$$

- Pour $10^{-3,85} < (Cl^-) < 10^{-0,95}$, les espèces dominantes sont Cu , $CuCl_2^-$ et Cu^{2+} :

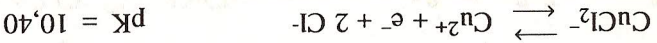


(somme de 4-36 et 4-38).

$$pe = 1,10 - 2 \log (Cl^-) + \log (CuCl_2^-)$$

$$= -3,90 - 2 \log (Cl^-)$$

pour $(CuCl_2^-) = 10^{-5}$:



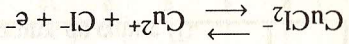
(différence de 4-37 et 4-38).

$$pe = 10,40 + 2 \log (Cl^-) - \log \frac{(CuCl_2^-)}{(Cu^{2+})}$$

$$= 10,40 + 2 \log (Cl^-)$$

Il apparaît donc un domaine d'existence du cuivre monovalent sous forme de $CuCl_2^-$.

- Pour $10^{-0,95} < (Cl^-) < 10^{-0,7}$, les espèces dominantes sont Cu , $CuCl_2^-$ et $CuCl^+$:



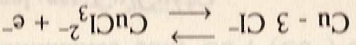
combinaison de (4-38), (4-37) et (4-40).

$$pe = 9,45 + \log (Cl^-)$$

qui est la limite entre $CuCl^+$ et $CuCl_2^-$.

- Pour $(Cl^-) > 10^{-0,7}$, les espèces dominantes sont Cu , $CuCl_3^{2-}$ et $CuCl^+$:

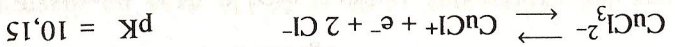
- limite $Cu/CuCl_3^{2-}$:



combinaison de (4-36), (4-38) et (4-39), et

$$pe = 0,40 + \log (CuCl_3^{2-}) - 3 \log (Cl^-)$$

- limite $CuCl_3^{2-}/CuCl^+$:

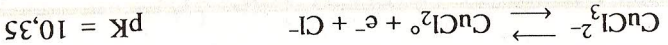


combinaison de (4-37), (4-38), (4-39) et (4-40) et :

$$pe = 10,15 + 2 \log (Cl^-) + \log \frac{(CuCl_3^{2-})}{(CuCl^+)}$$

$$= 10,15 + 2 \log (Cl^-)$$

- Enfin pour $(Cl^-) > 10^{0,2}$, les espèces solubles dominantes sont $CuCl_3^{2-}$ et $CuCl_2^{\circ}$:



combinaison des équations (4-37) à (4-41) et

$$pe = 10,35 + \log (Cl^-)$$

ce qui termine le diagramme pe , $\log (Cl^-)$ du cuivre représenté figure 4-N.

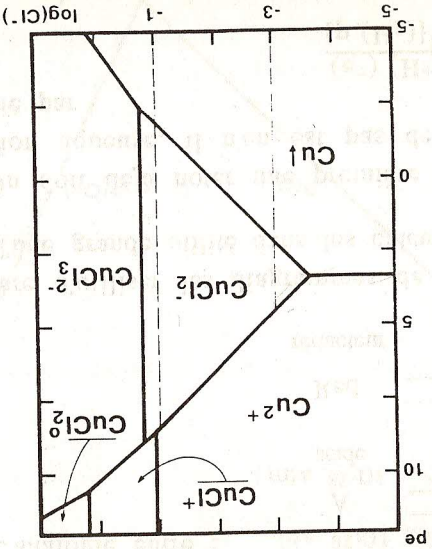


Fig. 4-N.
Diagramme pe - $\log (Cl^-)$ du cuivre (concentration totale 10^{-5} mol/kg). Le degré d'oxydation +I du cuivre instable en l'absence de chlorures est stabilisé en leur présence par formation des complexes $Cu(I)$ -chlorure.

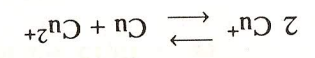
Une solution contient 10^{-3} mol/kg de chlorure et des concentrations égales de $Cu(I)$ et

$Cu(II)$. Quel est, en utilisant le diagramme 4-N, le pe de cette solution ?

A la concentration de 10^{-5} mol/kg, le cuivre va s'oxyder en Cu^+ pour un pe égal à :

$$pe = 8,80 + \log [\text{Cu}^+] = 3,80$$

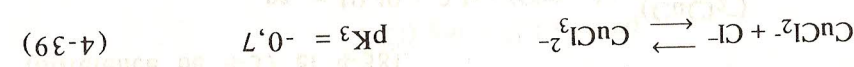
c'est-à-dire un pe supérieur à celui de la transformation de Cu^+ en Cu^{2+} ; Cu^+ est donc instable, il se dismute :



$$\log K = 6,10$$

$$K = \frac{(\text{Cu}^{2+})}{(\text{Cu}^+)^2}$$

En présence de Cl^- , Cu^+ forme les complexes CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} ; Cu^{2+} forme CuCl^+ , CuCl_2^0 :



Les domaines de prédominance en fonction de $\log (\text{Cl}^-)$ sont donnés par les figures 4-L et 4-M.

Fig. 4-L. Diagramme monodimensionnel de prédominance des complexes chlorures du cuivre (I).

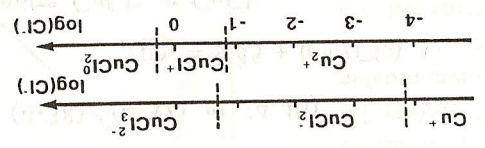
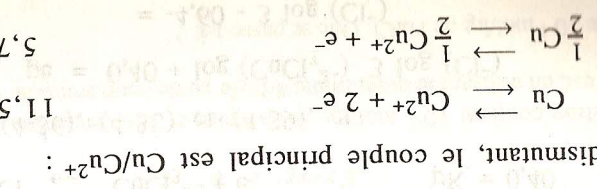
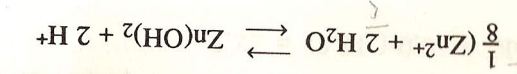
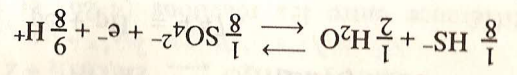
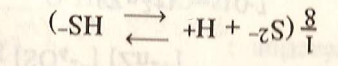
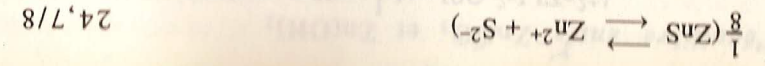


Fig. 4-M. Diagramme monodimensionnel de prédominance des complexes chlorures du cuivre (II).



Cu^+ se dismutant, le couple principal est Cu/Cu^{2+} :
 • Pour $(\text{Cl}^-) > 10^{-3,85}$ les espèces prédominantes sont Cu^0 , (Cu^+) et Cu^{2+} :



et $pK_{35} = 7,15$

$$pe = 7,15 - \frac{2}{5} \text{pH} + \frac{8}{1} \log \text{SO}_4^{2-} = 6,90 - \frac{2}{5} \text{pH} \quad (4-35)$$

On obtient ainsi l'ensemble du diagramme de la figure 4-K.

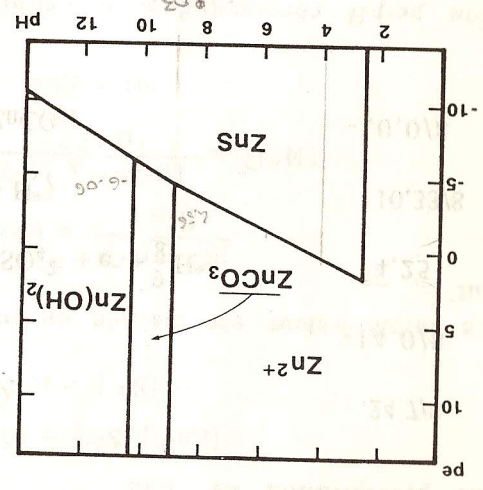


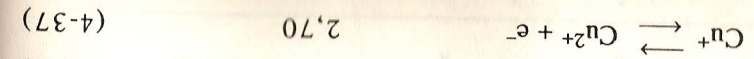
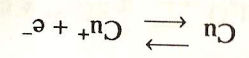
Fig. 4-K.

Diagramme pe-pH du zinc pour une concentration en zinc dissous de 2×10^{-2} et de carbone dissous de 2×10^{-2} mol/kg.

6. Influence de la formation de complexes

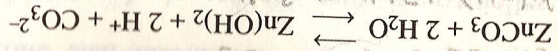
De même que le pH, l'activité en un complexant d'un des deux termes d'un couple redox va influencer les propriétés oxydo-réductrices d'un élément.

Examinons l'exemple du cuivre. Le cuivre est un métal qui peut exister au contact de l'eau car les PKR des réactions :



sont tous deux positifs.

• pH d'équilibre entre $ZnCO_3$ et $Zn(OH)_2$



est la différence entre les réactions (4-26) et (4-27)

et son $pK = 10,0 - (-12,5) = 22,5$.

L'équilibre est donc réalisé pour :

$$[CO_3^{2-}][H^+]^2 = 10^{-22,5}$$

soit pour $pH \approx 10,35$

• pH de précipitation de ZnS

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-24,7}$$

$$\rightarrow [S^{2-}] = 10^{-17,7}$$

Cette faible valeur est réalisée en milieu très acide où H_2S est dominant :

$$\frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]} = 10^{-20,98}$$

$$[H^+]^2 = \frac{10^{-20,98} \times 10^{-2}}{10^{-17,7}} = 10^{-5,28}$$

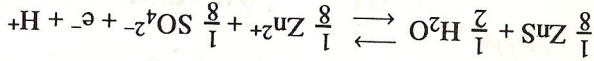
d'où

$$pH = 2,64$$

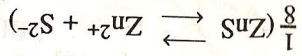
(4-32)

• Relation $pe-pH$ correspondant à l'équilibre $ZnS/Zn^{2+} + SO_4^{2-}$

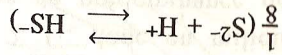
La réaction correspondante est :



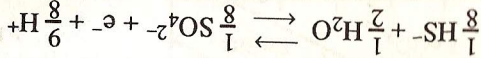
qui est la combinaison des réactions "élémentaires" :



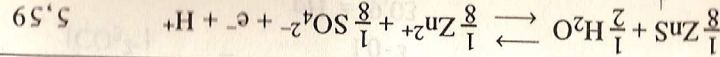
24,7/8



-14,0/8



4,25



5,59

• Equilibre $ZnS/ZnCO_3$

d'où :

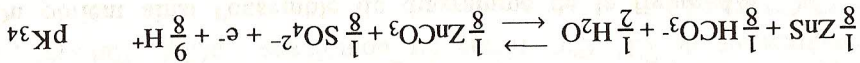
$$pe + pH = 5,59 + \frac{1}{8} \log [SO_4^{2-}] [Zn^{2+}]$$

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-2} \quad [Zn^{2+}] = 10^{-7}$$

$$pe + pH = 4,47$$

(4-33)

Cet équilibre se situe entre pH 9,03 et pH 10,35, c'est-à-dire dans le domaine de prédominance de HCO_3^- . Il va donc être écrit :



et on peut la décomposer en :

$\frac{1}{8} (ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-})$	24,7/8
$\frac{1}{8} (S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-)$	-14,0/8
$\frac{1}{8} HS^- + \frac{7}{2} H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{8} SO_4^{2-} + e^- + \frac{9}{8} H^+$	4,25
$\frac{1}{8} (HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+)$	10,33/8
$\frac{1}{8} (CO_3^{2-} + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnCO_3)$	-10,0/8

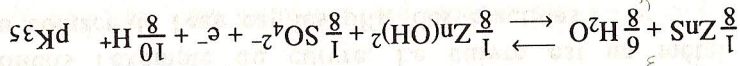
d'où $pK_{34} = 6,63$

5,53

$$pe + \frac{9}{8} pH = 5,63 + \frac{1}{8} \log \frac{[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5,59 \quad (4-34)$$

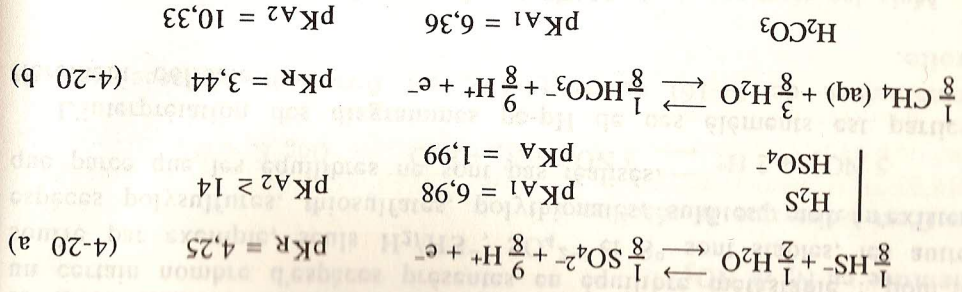
• Equilibre $ZnS/Zn(OH)_2$

Etant donné la très grande insolubilité de ZnS , on est dans le domaine de prédominance de SO_4^{2-} . La réaction :



peut être décomposée en :

Les réactions mises en jeu sont :



5. Introduction d'autres éléments dans le diagramme pe-pH d'un élément

Les carbonates, les sulfures (ou les sulfates) et les silicates de beau coup d'éléments métalliques sont insolubles ; on peut associer les diagrammes pe-pH d'un élément métallique et ceux du soufre ou du carbone et faire figurer les domaines d'existence des carbonate et sulfure de l'élément.

La figure 4-1 représente le diagramme pe-pH du fer en présence d'une concentration totale de soufre égale à 10^{-6} mol/kg, une concentration totale de carbone égale à 1 bar et une concentration de silice correspondant à la saturation avec la silice amorphe.

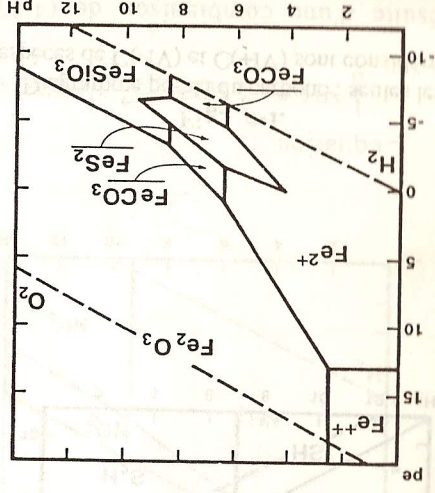


Fig. 4-1. Diagramme pe-pH du fer pour une concentration en fer dissous de 10^{-7} mol/kg, de soufre dissous égal à 10^{-6} mol/kg, de carbonate dissous égal à 1 mol/kg et de silice dissoute égale à la saturation avec la silice amorphe.

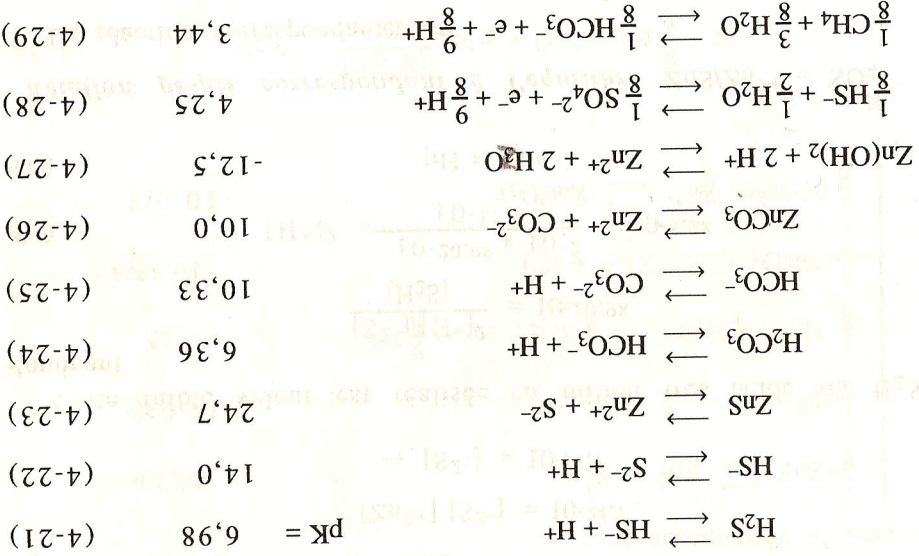
On peut aussi tracer le diagramme pe-pH d'un élément qui n'a qu'un degré d'oxydation stable dans l'eau comme le zinc (Zn^{2+}) et dont le carbonate et le sulfure sont insolubles.

Examinons par exemple le cas des eaux interstitielles où la réduction des sulfates se fait par l'intermédiaire de microorganismes transformant des sulfates en sulfures et matière organique en carbonates. La teneur en CO_2 est alors de l'ordre de quelques dizaines de millimoles.

Le diagramme est tracé pour :

$$\Sigma C = 2 \cdot 10^{-2}; \Sigma S = 10^{-2}; \text{Zn}^{2+} = 10^{-7} \text{ mol/kg.}$$

L'ensemble des réactions s'écrit :



• pH de précipitation de ZnCO_3

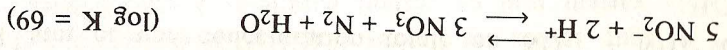
D'après (4-26) $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10,0}$ et $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-7,0}$ → $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3}$

Cette valeur est un peu plus petite que ΣC , donc en milieu oxydant cette condition sera réalisée dans le domaine de prédominance de HCO_3^- ; donc $[\text{HCO}_3^-] \approx 2 \times 10^{-2}$ et :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{A2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{10^{-10,33} \times 2 \cdot 10^{-2}}{10^{-3}} = 10^{-9,03} \quad \text{pH} = 9,03 \quad (4-30)$$

réduire en nitrite. Ceci veut dire que le nitrite est instable et il se dissout en N₂ et NO₃⁻.

C'est-à-dire que la réaction :



combinaison de (4-16) et de (4-18), est fortement déplacée vers la droite.

Mais les réactions de la molécule d'azote N≡N sont très lentes et NO₂⁻ subsiste en faux équilibre (équilibre métastable). Il peut être intéressant dans un diagramme pe-pH d'ignorer une espèce stable mais particulière-ment inerte, c'est-à-dire dont la formation ou la dissociation ne se produisent que très loin des conditions d'équilibre.

On peut ainsi tracer un diagramme où seront représentés NO₃⁻, NO₂⁻ (et HNO₂ ; pK_A = 3,3) et NH₄⁺/NH₃.

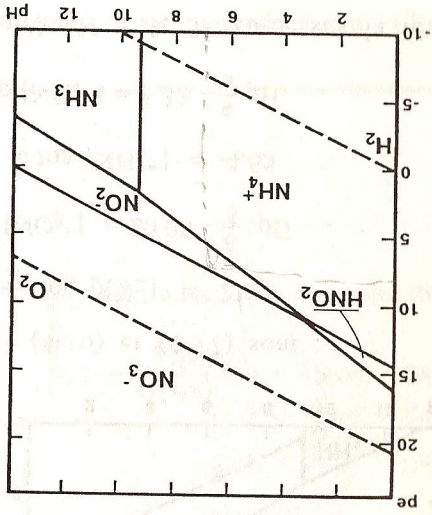


Fig. 4-G.

Diagramme pe-pH de l'azote excluant N₂. Toutes les espèces présentes étant dissoutes, ce diagramme est valable quelle que soit la concentration en azote total dissous.

L'équation :

$$\frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{3}{4} \text{H}^+ + e^- \quad \text{pKR} = 15,2 \quad (4-19)$$

résulte d'une combinaison de (4-17) et (4-18), d'où la limite NH₄⁺/NO₂⁻ dans le diagramme 4-G :

$$\text{pe} = 15,2 - \frac{4}{3} \text{pH}$$

4. Diagrammes du soufre et du carbone

Les figures 4-H et 4-I représentent les diagrammes pe-pH du soufre et du carbone pour les espèces dissoutes : HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂S et HS⁻ pour S, H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ et CH₄ pour C.

Pour beaucoup d'éléments non métalliques S, Cl, I, C... on trouve aussi un certain nombre d'espèces présentes en équilibre métastable : pour le soufre par exemple, seuls H₂/HS⁻, SO₄²⁻ et S⁰ sont stables, les autres espèces polysulfures, thiosulfates, polysulfonates, sulfites, etc... n'existent que parce que les équilibres ne sont pas réalisés.

L'interprétation des diagrammes pe-pH de ces éléments est particulièrement délicate.

Fig. 4-H. Diagramme pe-pH du soufre ; seules les espèces de S(-II) et S(+VI) sont considérées.

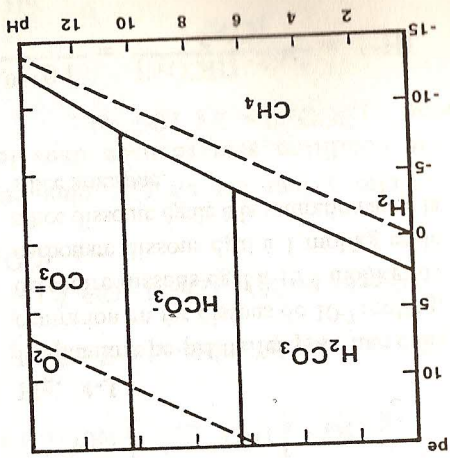
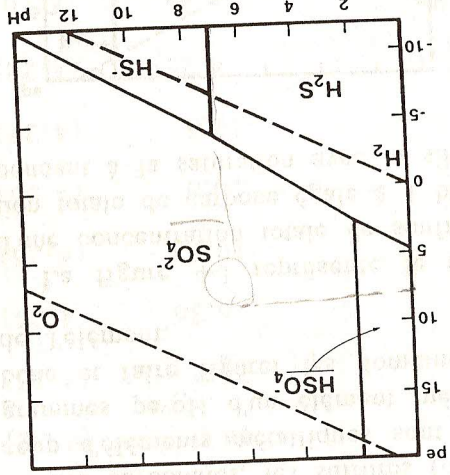


Fig. 4-I. Diagramme pe-pH du carbone ; seules les espèces de C(-IV) et C(+IV) sont considérées.

centration pour laquelle a été construit le diagramme. Aucune autre phase solide n'est présente.

Il est facile de le tracer pour une concentration différente, par exemple 10^{-7} puisque seules les limites $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ varient tout en restant parallèles à elles-mêmes.

Le diagramme permet par exemple de voir que dans une solution de $\text{pH} = 7$ et de $\text{pe} = 8$, soit $\pi = 0,47$ V, la forme stable du fer est $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour des concentrations détectables de fer ($> \approx 10^{-8}$ mol/kg).

Exercice

Tracer le diagramme pe-pH du manganèse à la concentration 10^{-6} mol/kg.

$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ pKR = 20,8

$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ pKR = 25,3

$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}$ pK_S = $-\log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = -15,1$

Le diagramme est présenté sur la figure 4-E.

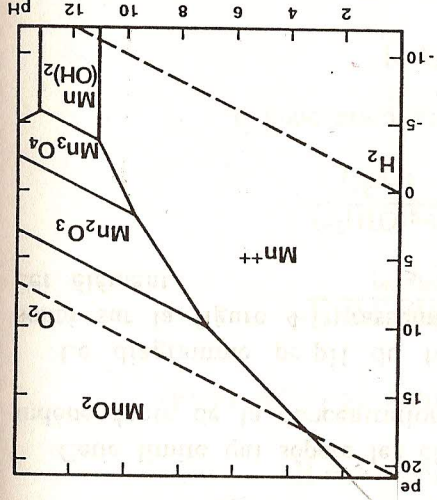
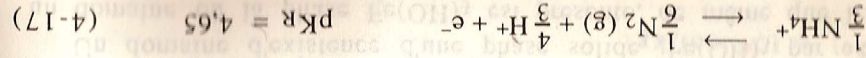
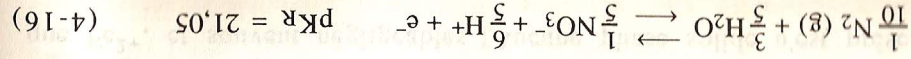


Fig. 4-E. Diagramme pe-pH du manganèse pour une concentration totale en Mn égale à 10^{-6} mol/kg.

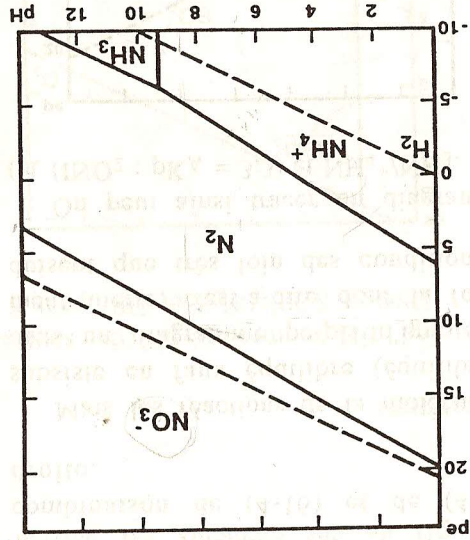
Les différentes espèces chimiques de l'azote sont le nitrate (n.o. = 5), l'azote gazeux (n.o. = 0) et l'ammonium (n.o. = -3). Les $\frac{2}{1}$ réactions redox correspondantes sont :



L'ion nitrate est une base inactive et l'ammonium NH_4^+ un acide faible (pK_A = 9,25).

Le diagramme de la figure 4-F est tracé pour une pression partielle d'azote de 1 atm et une concentration totale en $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ de 10^{-5} mol/kg.

Fig. 4-F. Diagramme pe-pH de l'azote pour une concentration totale en azote dissous de 10^{-5} mol/kg et une pression de N_2 égale à 1 atm.



Les lois d'action de masse des réactions (4-16) et (4-17) sont :

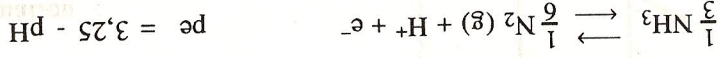
$\frac{5}{1} \log (\text{NO}_3^-) - \frac{5}{6} \text{pH} - \text{pe} - \frac{1}{10} \log p(\text{N}_2) = -21,05$

$\text{pe} = 21,05 - \frac{5}{6} \text{pH} + \frac{5}{1} \log [\text{NO}_3^-] = 20,05 - \frac{5}{6} \text{pH}$

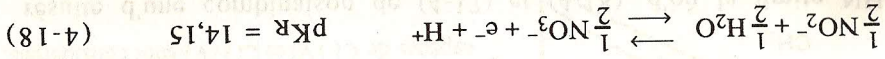
et $\frac{6}{1} \log p(\text{N}_2) - \frac{3}{4} \text{pH} - \text{pe} - \frac{3}{1} \log [\text{NH}_4^+] = -4,65$

$\text{pe} = 4,656 - \frac{3}{4} \text{pH} - \frac{3}{1} \log [\text{NH}_4^+] = 6,32 - \frac{3}{4} \text{pH}$

Cette relation n'est valable que jusqu'à $\text{pH} = 9,25$. Au-dessus la réaction entre espèces majeures est :

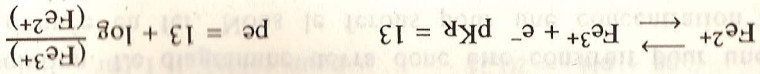


On rencontre souvent une autre espèce de l'azote, le nitrite NO_2^- :



Cette droite est dans le champ de stabilité de l'azote gazeux. Le nitrate se réduisait - si l'équilibre était atteint - en azote avant de se

$\text{pH} < 2,4$

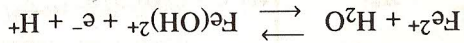


$[\text{Fe}^{3+}]$ dominera si $\text{pe} > 13$, $[\text{Fe}^{2+}]$ si $\text{pe} < 13$.

La limite des champs de prédominance correspond à :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad \text{pe} = 13$$

$2,4 < \text{pH} < 3,3$



Cette équation est la somme des équations (4-12) et (4-14)

et son $\text{p}K = 13 + 2,4 = 15,4$

$$\text{pe} = 15,4 + \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]}$$

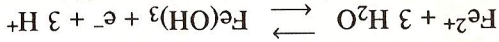
$$= 15,4 - \text{pH} + \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

La limite des domaines de prédominance correspond à :

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = [\text{Fe}^{2+}]$$

soit à : $\text{pe} = 15,4 - \text{pH}$

$3,3 < \text{pH} < 9$



Réaction qui est la somme des réactions (4-11) et (4-12)

dont le $\text{p}K = 13 + 4 = 17$.

$$\text{pe} = 17 + \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

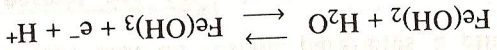
$$= 17 - \log [\text{Fe}^{2+}] - 3 \text{pH}$$

$$= 22 - 3 \text{pH}$$

pour $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol/kg}$

Cette frontière qui correspond à un équilibre entre une espèce dissoute Fe^{2+} et une espèce solide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dépend de la concentration totale en fer dissous.

$\text{pH} > 9$



C'est la somme des réactions (4-12), (4-13) et (4-15) écrite de droite

à gauche :

$$\text{p}K = 13 + 4 - 13 = 4$$

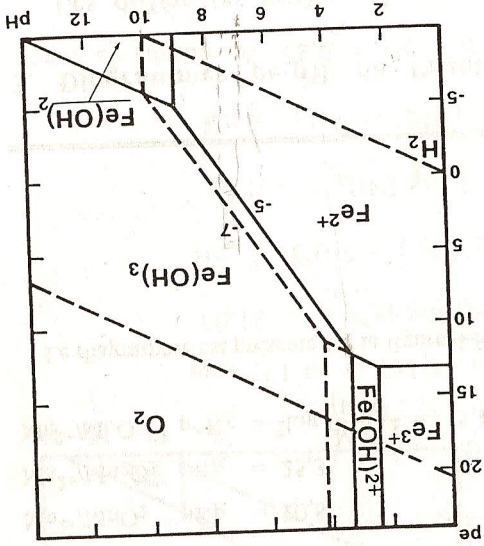
$$\text{pe} + \text{pH} = 4$$

Cette limite qui sépare les champs de stabilité de 2 phases solides est indépendante de la concentration totale en fer.

Le diagramme pe-pH du fer (pour une concentration 10^{-5}) représenté sur la figure 4-D rassemble les propriétés redox et acide-base de

cet élément.

Fig. 4-D. Diagramme pe-pH du fer pour une concentration totale de fer en solution égale à 10^{-5} mol/kg (traits pleins) et 10^{-7} mol/kg (pointillés).



Un domaine de prédominance d'un ion, par exemple Fe^{2+} , est un domaine où les différents ions sont présents à des concentrations moindres que Fe^{2+} , et souvent négligeables. Aucune phase solide n'est présente. Un domaine d'existence d'une phase solide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par exemple, est un domaine où la phase $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est présente, de même que les ions. La concentration (l'activité) de ces ions est inférieure à la valeur de la con-

soit : $pe + pH = 0$ pour $p(H_2) = 1$ bar

$pe + pH = 20,75$ pour $p(O_2) = 1$ bar

(Fig. 4-A)

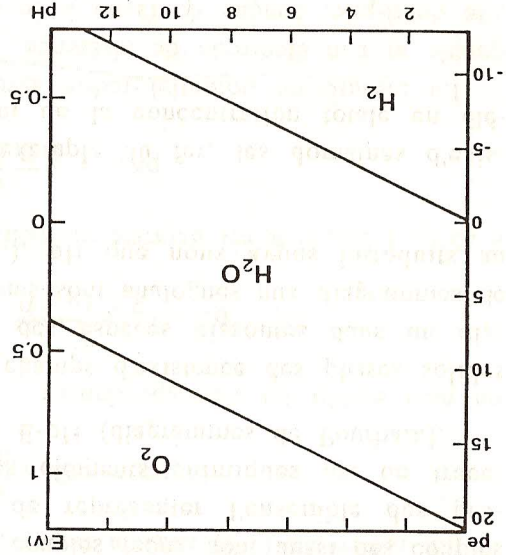


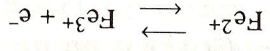
Fig. 4-A. Champ de stabilité de l'eau dans le diagramme pe-pH. Les domaines O_2 et H_2 correspondent à des conditions où l'eau est transformée respectivement en oxygène avec $p(O_2) > 1$ atm. et en hydrogène avec $p(H_2) > 1$ atm.

Au-dessus de la droite $pe + pH = 20,75$ se trouve le domaine des oxydants forts qui détruisent l'eau avec dégagement d'oxygène.

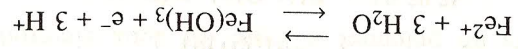
En dessous de la droite $pe + pH = 0$ se trouve le domaine des réducteurs forts qui détruisent l'eau avec dégagement d'hydrogène.

2. Diagramme pe-pH du fer

Le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} est à première vue un couple redox indépendant du pH :



Mais le fer (III) forme des hydroxydes peu solubles et à pH suffisamment élevé, le couple doit être écrit :



et dépend alors du pH.

Le pH de précipitation de $Fe(OH)_3$ dépend de la concentration en fer de la solution. Le diagramme devra donc être construit pour une concentration donnée en fer. Nous le ferons pour une concentration totale de 10^{-5} mol/kg.

Equations d'équilibre :

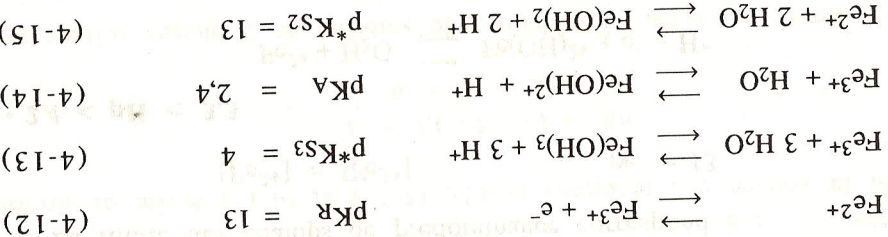


Fig. 4-B.

Diagramme monodimensionnel de prédominance des hydroxydes solides et des complexes hydroxydes du fer (III) en fonction du pH, pour une concentration en fer (III) = 10^{-5} mol/kg.

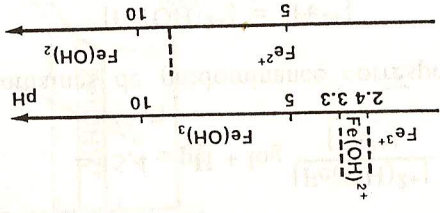


Fig. 4-C.

Diagramme monodimensionnel de prédominance des hydroxydes solides et des complexes hydroxydes du fer (II) en fonction du pH, pour une concentration en fer (II) = 10^{-5} mol/kg.

A concentration 10^{-5} mol/kg, la précipitation de fer (III) se produit à pH 3,3 (fig. 2-F) et l'ion dominant est $Fe(OH)^{2+}$. Pour le fer (III) on peut donc tracer le diagramme linéaire (fig. 4-B).

A cette concentration, le fer (II) précipite à pH 9 (fig. 4-C), sous la forme $Fe(OH)_2$.

Si l'on écrit les réactions redox en prenant la forme prédominante de fer (III) à chaque pH, on aura 4 domaines de pH à envisager :

où π^0 est une constante dépendant du couple redox considéré, de la température et de la pression, que l'on appelle potentiel standard du couple.

En réécrivant (4-9) sous la forme :

$$pe = p_{KR} + \frac{1}{n} \log \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})}$$

on peut établir les correspondances :

$$pe = \frac{f}{RT \ln 10} \pi = \frac{0.05912}{\pi}$$

à 25°C, 1 bar, si π est exprimé en volts

$$p_{KR} = \frac{f}{RT \ln 10} \pi^0$$

La mesure du potentiel redox associe une électrode en métal inattaquable et une électrode de référence. L'électrode de référence est en fait une demi-pile, conçue de façon à ce que la différence de potentiel entre l'électrode et la solution soit connue. Sans entrer dans les détails, une électrode de référence classique est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongé dans une solution concentrée (généralement 3 mol/kg) de KCl. L'argent du fil, Ag^0 , est le réducteur du couple, Ag^+ est l'oxydant ; l'activité est contrôlée par le produit de solubilité K_s de AgCl et l'activité en ion chlorure de la solution. La différence de potentiel π_r entre l'électrode de référence et la solution est :

$$\pi_r = \pi^0 + \frac{f}{RT} \ln (\text{Ag}^+) = \pi^0 + \frac{f}{RT} \ln \frac{(\text{Cl}^-)}{K_s}$$

La solution de KCl est mise en contact avec la solution à mesurer par une paroi poreuse à travers laquelle les ions peuvent être échangés. Il se crée entre les 2 solutions un potentiel de jonction qui est constant et faible si l'on utilise KCl, car K^+ et Cl^- ont même mobilité.

On mesure alors un potentiel E entre les deux électrodes qui vaut :

$$E = \pi - \pi_r$$

II - Diagrammes pe-pH

L'équibration stœchiométrique des couples redox fait très souvent intervenir des H^+ et de nombreux couples redox sont aussi des couples acide-base. Un moyen commode de représenter l'ensemble des propriétés acido-basique et redox des éléments chimiques est de tracer leurs diagrammes pe-pH, ou encore E-pH (diagrammes de Pourbaix).

Cela consiste à représenter les champs d'existence des phases solides et les domaines de prédominance des espèces dissoutes dans un diagramme $pe = f(\text{pH})$. Ces diagrammes sont analogues aux diagrammes de prédominance dans le plan $\log(L)$, pH que nous avons introduits au chapitre 3.

Comme nous le verrons sur l'exemple du fer, les domaines d'existence des phases solides dépendent de la concentration totale en élément dissous.

I. Stabilité de l'eau

Comme premier exemple de tracé d'un diagramme pe-pH, on peut choisir celui de l'eau qui est particulièrement simple.

La stabilité de l'eau correspond à des pressions partielles d'oxygène ou d'hydrogène égales à 1 bar. Si la pression partielle de ces gaz est supérieure, sous la pression atmosphérique ($\cong 1$ bar), l'eau se décompose.

Il faut donc tracer comme limites de stabilité de l'eau, les courbes correspondant à :

$$p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar et à } p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar.}$$

Les réactions (4-3) et (4-4) et les valeurs des constantes K_R (cf (4-8) et (4-8a)) conduisent à :

$$\frac{(\text{H}^+)(e^-)}{[p(\text{H}_2)]^{1/2}} = 1$$

$$(e^-)(\text{H}^+) [p(\text{O}_2)]^{1/4} = 10^{-20.75}$$

(4-11)