



Fondation  
Universitaire  
Luxembourgeoise

*rue des Déportés, 140*  
6700 - ARLON.

**Le pH, le potentiel REDOX (EH)  
et leur mesure**

**R. GOMMES**  
Assistant

**1978**

Le pH, le potentiel rédox (Eh) et leur mesure.

1. Introduction
2. Rappel de notions d'électrochimie
3. Electrodes de référence et mesure du potentiel rédox (Eh)
4. Mesure du pH
5. Interprétation des mesures de Eh; rôle du pH
6. Définition et calcul du  $rH_2$
7. Bibliographie

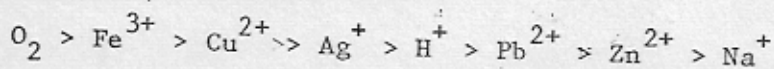
## 1. INTRODUCTION

Le pH et le Eh (potentiel rédox) du milieu sont, dans les eaux naturelles, des paramètres de toute première importance, sinon pour comprendre, au moins pour caractériser les phénomènes qui s'y produisent. Les variations des formes du C et de l'N sont certainement les exemples les mieux connus. D'autres éléments cependant, sont eux aussi susceptibles de subir des variations de leur degré d'oxydation, tels le Fe, le Mn, le Cr, le Cu...

Une simple mesure du pH et du Eh permet, en principe, (et si l'on excepte l'intervention des formes complexées, absorbées...) de déterminer le rapport des concentrations des formes oxydées et réduites en présence. C'est ainsi que le Cr (III) ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et le Cr (VI) ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide;  $\text{CrO}_4^{2-}$  en milieu basique) présentent des toxicités très différentes pour la vie aquatique (Desmet *et al.*, 1975). Autre exemple : le phosphate de Fe (II) est beaucoup plus soluble que  $\text{Fe PO}_4$ . Une mesure de Eh dans des sédiments pourra donc renseigner sur la plus ou moins grande disponibilité des phosphates, le Fe (III) étant un des principaux pièges à phosphore (Syers *et al.*, 1973).

En fait, les différents éléments rédox peuvent réagir entre eux selon des séries de plus ou moins grand pouvoir réducteur ou oxydant. Une condition nécessaire pour que le système puisse être considéré "en équilibre thermodynamique" est que les espèces susceptibles de réagir entre elles aient effectivement réagi. C'est ainsi que le Cr (VI) est réduit et fixé par le sédiment par réaction avec le Fe (II) (Schröder et Lee, 1975), que le Mn (II) peut être oxydé en  $\text{Mn O (OH)}_2$  par l'oxygène de l'air (Kessick et Morgan, 1975)... De nombreuses réactions d'oxydoréduction, notamment celles faisant intervenir l'N (nitrification, ammonification), le S ou le C (minéralisation de la matière organique = oxydation de C réduit) sont catalysées par des microorganismes qui les accélèrent considérablement.

On peut écrire (en milieu acide), une série d'éléments rangés par pouvoir oxydant décroissant.

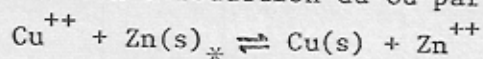


telle que chaque élément peut oxyder ceux situés à sa droite.

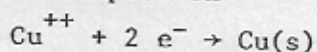
On peut aussi attacher à chaque élément, pour une réaction donnée, une grandeur caractérisant son pouvoir oxydant et appelée potentiel d'oxydation ( $E^\circ$ \*, à définir plus avant de façon précise). Les valeurs élevées correspondent de la sorte à un pouvoir oxydant élevé. Signalons que  $E^\circ$  est parfois appelé potentiel d'oxydoréduction ou potentiel rédox; cette nomenclature peut prêter à confusion puisqu'on pourrait aussi bien attacher une valeur élevée du potentiel en question aux pouvoirs réducteurs élevés.

\*  $E^\circ$  = E zéro et non pas E lettre O (de oxydant)

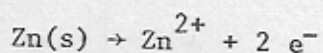
Illustration : réduction du Cu par le Zn



qu'on décompose en



et en



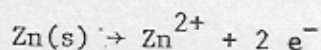
L'agent réducteur est en fait l'électron issu de Zn(s). Ceci montre que, à strictement parler, il n'existe pas de pouvoir oxydant, mais uniquement un pouvoir réducteur.

Le fait qu'une réaction d'oxydo-réduction puisse ou non se produire est tout à fait indépendant des quantités de réactifs en présence; il est simplement en relation avec l'énergie des électrons qui y interviennent : si celle-ci est insuffisante, la réduction est impossible. En dernier ressort, la mesure d'un pH et celle d'un Eh se ramènent aux mêmes principes qui sont du ressort de l'électrochimie; d'où

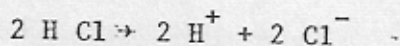
## 2. RAPPEL DE NOTIONS D'ELECTROCHIMIE

Prenons la réaction classique : métal + acide = sel + Hydrogène

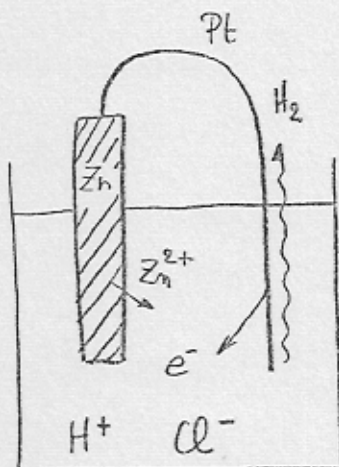
$\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2^{\text{(g)}}_{**}$  qui peut se décomposer en



et



soit le dispositif expérimental suivant (pile électrolytique)



Un mouvement d'électrons, c'est-à-dire un courant parcourt les électrodes, le pôle négatif étant constitué par l'électrode la plus attaquable.

\* (s) = solide

\*\* (g) = gaz

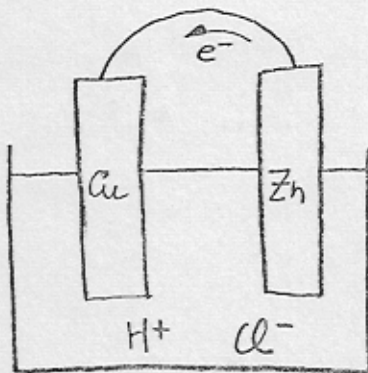
Les chimistes, gens ordonnés, aiment à standardiser les conditions de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Zn}^{++}]_* = 1 \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ M} \quad (\text{pH} = 0) \\ \text{Zn pur} \\ 25^\circ\text{C} \\ \text{Pression partielle de H}_2 : 1 \text{ atm.} \end{array} \right.$$

Dans ces conditions, on peut définir un "potentiel normal" symbolisé par  $E^\circ$  et qui vaut pour la série citée ci-dessus.

|         |                      |                  |      |                  |              |                |                |                 |   |                  |   |                  |   |                |
|---------|----------------------|------------------|------|------------------|--------------|----------------|----------------|-----------------|---|------------------|---|------------------|---|----------------|
|         | $\text{Hg}_2^{2+}$   | $\text{Fe}^{3+}$ | >    | $\text{Cu}^{2+}$ | >            | $\text{Ag}^+$  | >              | $\text{H}^+$    | > | $\text{Pb}^{2+}$ | > | $\text{Zn}^{2+}$ | > | $\text{Na}^+$  |
|         | $\text{O}_2$         |                  |      |                  |              |                |                |                 |   |                  |   |                  |   |                |
|         | $\Downarrow$         | $\Downarrow$     |      | $\Downarrow$     | $\Downarrow$ | $\Downarrow$   |                | $\Downarrow$    |   | $\Downarrow$     |   | $\Downarrow$     |   | $\Downarrow$   |
|         | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Hg}(l)$   |      | $\text{Fe}^{2+}$ |              | $\text{Cu}(s)$ | $\text{Ag}(s)$ | $\text{H}_2(g)$ |   | $\text{Pb}(s)$   |   | $\text{Zn}(s)$   |   | $\text{Na}(s)$ |
| (Volts) | 1,23                 | 0,79             | 0,77 |                  | 0,34         | 0,22           | 0              | - 0,13          |   | - 0,76           |   | - 2,71           |   |                |

Si l'on imagine maintenant le dispositif suivant (toujours dans les conditions standard), les électrons tendront à quitter le Zn et le cuivre, mais plus fort le Zn. Il y aura donc un flux d'e dans les deux sens et le potentiel mesuré sera



$$E^\circ_{\text{cell.}} = E^\circ_{\text{espèce oxydée}} - E^\circ_{\text{espèce réduite}}$$

$$E = - 0,76 - 0,34 = - 1,10 \text{ V ;}$$

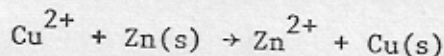
intuitivement, le Cu est plus oxydant que le  $\text{H}_2$ , il a donc une plus forte tendance à accepter les électrons. La f.e.m. développée par cette seconde pile est donc plus bas que dans le cas Zn - H.

Les conventions d'écriture sont telles que pour une réaction spontanée  $E^\circ_{\text{cellule}} < 0$ .

\* Les parenthèses désignent les activités, c'est-à-dire la part de la concentration analytique effectivement susceptible de réagir.

Lorsque les conditions sont différentes des conditions standard,

$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log K$  où  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction écrite telle<sup>n</sup> qu'elle se produit ( $n$  est le nombre d'électrons échangés)



$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu(s)}]**}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn(s)}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si  $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{Cu}^{2+}]$ , le potentiel est plus élevé que  $E^\circ$ ; il est d'autant plus élevé que la proportion d'espèce oxydée est plus élevée.

Note :  $0,059 = 2,3 R T / F$

$$\left. \begin{array}{l} R = 1,99 \text{ cal/deg.mole} \\ T = \text{°K} \\ F = 23062 \text{ cal/volt} = 96500 \text{ coulomb} \\ 2,3 = \text{Ln } 10. \end{array} \right\}$$

Dans un tel dispositif, il passera du courant jusqu'à ce que

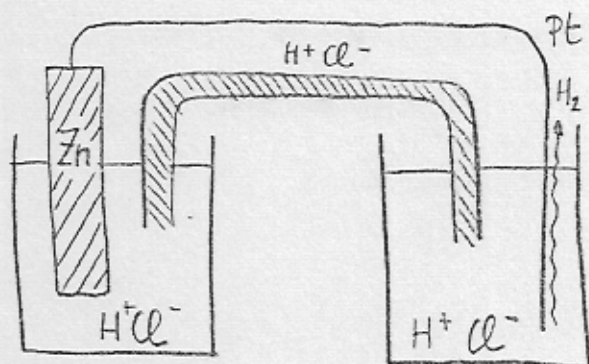
$$\log \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = \frac{0,42 \cdot 2}{0,059}$$

ou

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{14,23} [\text{Cu}^{++}]$$

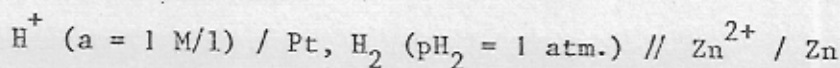
c'est-à-dire pratiquement jusqu'à épuisement du Cu en solution ou dissolution du Zn.

Reprenons à présent le cas Zn - Pt : on peut représenter la cellule de la façon suivante



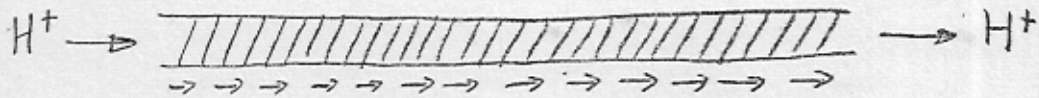
Le pont (= gel d'agar, éventuellement jonction liquide)

qu'on décrit schématiquement



\*\* Les activités de Cu(s) et de Zn(s) sont conventionnellement fixées égales à 1.

Le "pont HCl ou KCl" permet la réhomogénéisation des concentrations en  $H^+$  et des autres ions dans les deux compartiments.



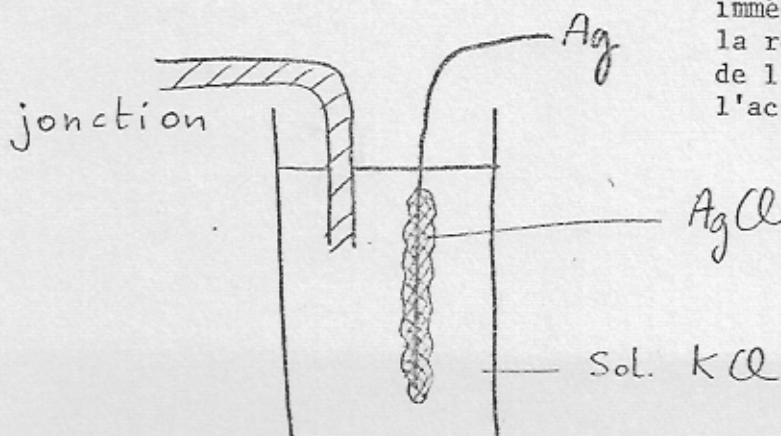
Toute variation des concentrations dans la cellule de gauche ou de droite est compensée par un apport de l'ion en question à travers le pont. Comme signalé ci-dessus, la f.e.m. mesurée dans ces conditions est la valeur de  $E^{\circ}$  pour la première électrode (Zn), c'est-à-dire, le potentiel rédox mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène (d'où la notation  $E_h^{\circ}$ )

Dans ce qui précède, l'électrode Pt /  $H_2$  ( $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ) et l'électrode de référence (électrode à hydrogène) par rapport à laquelle sont donnés les potentiels normaux ( $E^{\circ}$ ) des autres couples oxydo-réducteurs.

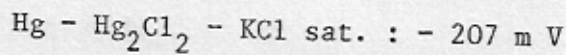
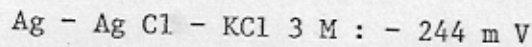
En pratique cependant, le lecteur attentif ne manquera pas de noter les énormes inconvénients qui dériveraient de l'utilisation d'une telle électrode sur le terrain et même au laboratoire. Aussi a-t-on imaginé des électrodes, dites électrodes de référence ou de comparaison, qui jouissent de l'intéressante propriété de développer une f.e.m. constante lorsqu'elles sont couplées à l'électrode à hydrogène; par ailleurs, leur maniement est très aisé et, moyennant l'addition d'un terme constant à une f.e.m. mesurée, elles peuvent substituer l'électrode à hydrogène.

### 3. Electrodes de référence; mesure du potentiel rédox ( $E_h$ )

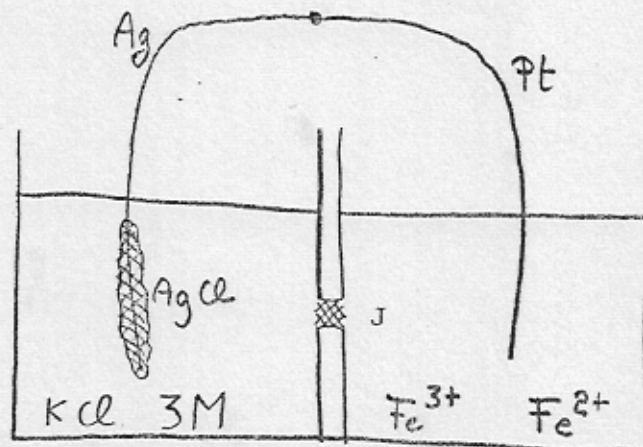
Les électrodes de comparaison développent un potentiel constant parce que la concentration (l'activité) du cation associé à l'électrode est maintenue constante par l'intermédiaire du produit de solubilité : par exemple, un fil d'argent trempé dans une solution de KCl : chaque atome de Ag qui sera oxydé précipitera immédiatement comme AgCl; inversement la réduction de  $Ag^+$  conduira au dépôt de l'Ag(s) sur le fil d'Ag, Ag(s) dont l'activité ( $a = 1$ ) est inchangée.



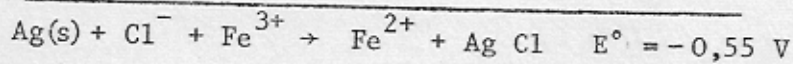
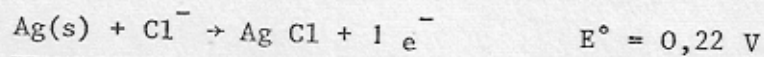
L'électrode de référence au calomel ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) est basée sur le même principe.  
Par rapport à l'électrode à hydrogène, les potentiels de ces électrodes sont les suivants :



Exemple : soit le dispositif illustré par le schéma suivant :



Les deux demi-cellules sont séparées par une jonction J en verre poreux, un fil d'asbeste, etc, qui joue le même rôle que le pont HCl ou KCl. Si la demi-cellule de droite est à un pH inférieur à 3, les réactions qui se produiront sont les suivantes.



La f.e.m. initiale sera

$$E_{\text{cell.}} = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag(s)}][\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{cell.}} = 0,22 + 0,059 \log \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag(s)}][\text{Cl}^-]} - 0,77 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell.}} = 0,22 + 0,059 \log \frac{1}{3} - (0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]})$$



ou encore

$$E_{\text{cell.}} = 0,192 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

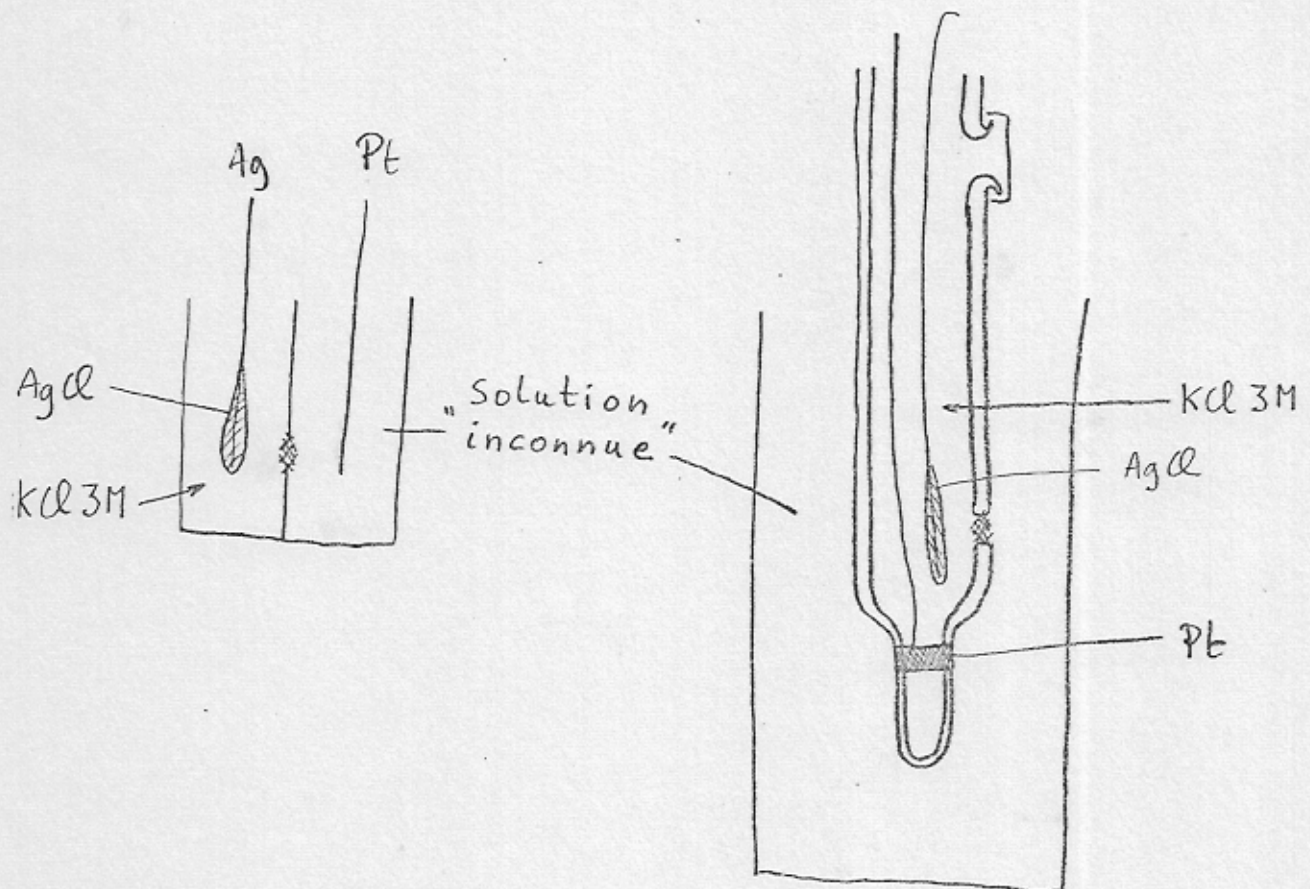
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,192 - E_{\text{cell.}}$$

La valeur de la constante introduite par l'électrode de référence s'écarte du potentiel de 0,207 V signalé ci-dessus d'environ 20 mV; on reviendra sur cette différence dans la suite (potentiel de jonction)  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  sera conventionnellement rapporté à l'électrode d'hydrogène (Eh)

Exemple : on mesure au moyen d'un des Eh - pH - mètres du labo (type pH56 WTW portatif) une valeur de  $E_{\text{cell.}}$  de - 100 mV. La valeur de Eh de la solution examinée sera alors

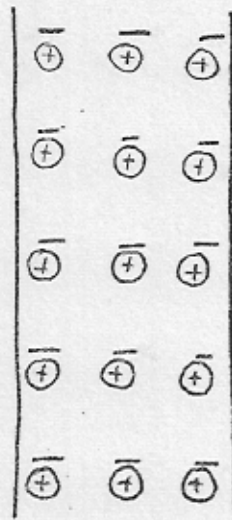
$Eh = - (- 100) + 207 = 307 \text{ mV}$ ; cette mesure doit toujours être accompagnée de l'indication du pH et de la température de la solution (207 mV correspondant à 25°C).

Structure de l'électrode combinée de Eh

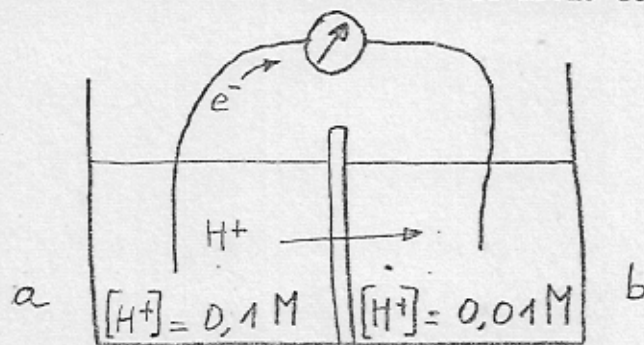


#### 4. Mesure du pH

La mesure du pH n'est qu'un cas particulier des principes d'électrochimie repris ci-dessus (§2). Le fait que les électrodes de pH ne répondent pour ainsi dire qu'aux ions  $H^+$  est dû à l'utilisation de verres spéciaux qui sont essentiellement une structure rigide chargée négativement où des ions  $H^+$  sont seuls mobiles.



Si on place une telle "membrane" entre deux compartiments contenant des concentrations différentes de  $H^+$ , la tendance à l'équilibration des concentrations entraînera un "flux" apparent de  $H^+$  du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré en ions  $H^+$  :



avec la conséquence de l'apparition d'une d.d.p. entre les deux compartiments,

$$E_{\text{cell.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_a}{[H^+]_b}$$

mesurée généralement par rapport à une électrode de référence du type calomel ou  $AgCl / Ag$ .

L'avantage de l'électrode de verre est qu'elle ne "voit" que des variations de  $H^+$ , et que, par conséquent, elle est assez insensible à des interférences de la part d'autres ions. Si l'un des compartiments contient, comme c'est le cas des électrodes de pH, une solution à pH fixe (gén. un tampon à pH = 7), le potentiel de la cellule sera strictement proportionnel au pH de la solution à examiner.

$$E_{\text{cell.}} = \text{const} + \frac{RT}{F} \text{Ln}[H^+]$$

ou

$$E_{\text{cell.}} = \text{const} - 0,059 \text{ pH}$$

Pour chaque unité de pH, la f.e.m. accuse une variation de 59 mV à 25°C; 54,2 mV à 0°C et 64,12 mV à 50°C. C'est la raison pour laquelle les pH - mètres demandent un réglage en fonction de la température.

En pratique, il n'est pas nécessaire de connaître de potentiel de l'électrode de référence pour une mesure de pH (ce potentiel est compris dans la constante) puisque la calibration du pH se fait par rapport à des tampons de pH connu :

$$E_{\text{tc}} = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH}_{\text{tc}} - E_{\text{réf}} \quad (\text{tc} = \text{tampon pour calibration})$$

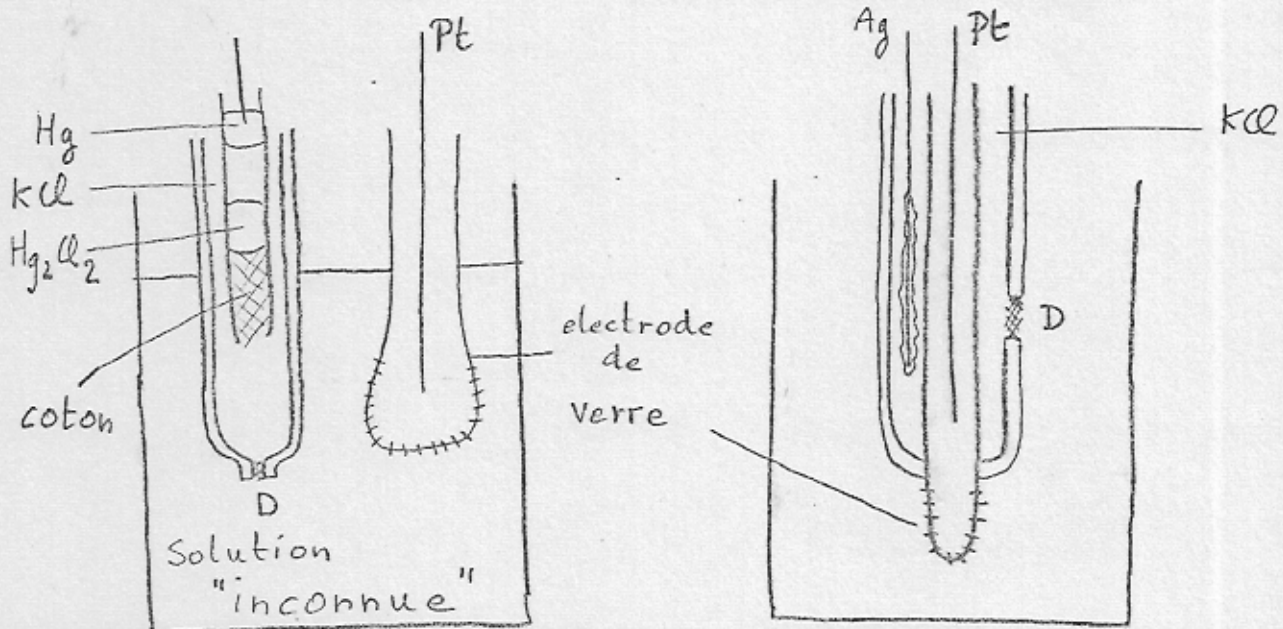
$$E_{\text{x}} = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH}_{\text{x}} - E_{\text{réf}}$$

et

$$\text{pH}_{\text{x}} = \text{pH}_{\text{tc}} - \frac{E_{\text{x}} - E_{\text{tc}}}{0,059}$$

Les électrodes de pH ont la structure suivante :

Pt, électrode en verre // solution à mesurer / calomel

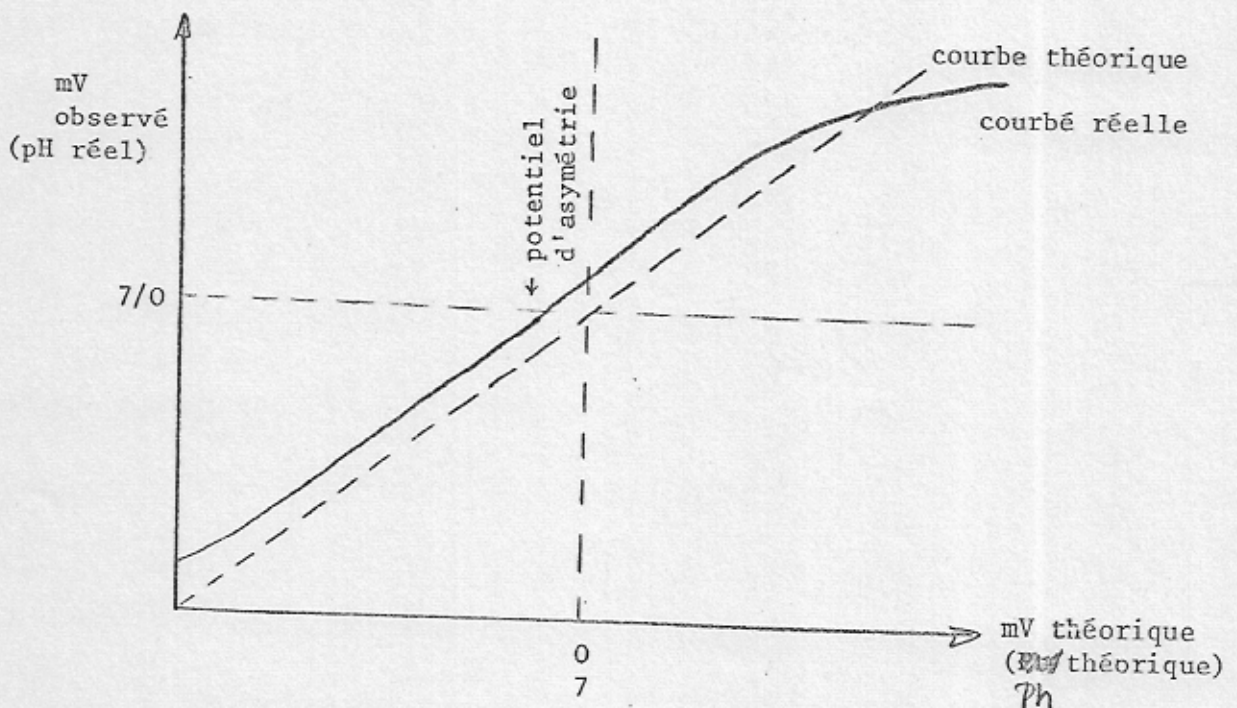


D: diaphragme

Le tampon contenu dans l'électrode en verre est généralement à  $\text{pH} = 7$ , de sorte que la f.e.m. développée dans une solution à mesurer à  $\text{pH} = 7$  est en principe celle de l'électrode de référence ou zéro si on fait la correction habituelle pour l'électrode de référence.

En pratique, cependant, ce potentiel s'écarte légèrement de zéro du fait de certaines inhomogénéités de l'électrode en verre, c'est-à-dire que les charges  $\theta$  sont réparties de façon asymétrique de part et d'autre de la membrane; d'autre part, du fait de la vitesse de diffusion différente des ions dans le diaphragme (jonction), il apparaît à ce niveau une d.d.p. supplémentaire dite "potentiel de jonction" qui est de l'ordre de 20 m V.

Ce potentiel est le potentiel d'asymétrie qu'on doit compenser avant la calibration de l'électrode. On plonge ensuite l'électrode dans une solution de  $\text{pH}$  connu et on règle la pente qui n'est jamais exactement + 59 m V par unité de  $\text{pH}$  en moins.



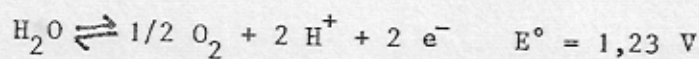
Aux  $\text{pH}$  élevés, les ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) deviennent très abondants devant  $\text{H}^+$ , ce qui explique la perte de la linéarité.

Le vieillissement des électrodes se marque surtout par une modification de la pente.

A partir du moment où il n'est plus possible de la régler, l'électrode est bonne pour la verraille.

### 5. Interprétation des mesures de Eh; rôle du pH

L'agent oxydant le plus fort trouvé dans les milieux naturels aqueux et donc aussi les milieux vivants est l'oxygène; des oxydants plus énergiques attaqueraient l'eau avec émission d'oxygène. La limite supérieure de Eh trouvée dans les milieux aqueux est donc celui de la réaction



dont le potentiel dépend du pH puisque

$$E = 1,23 + 0,03 \log [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2;$$

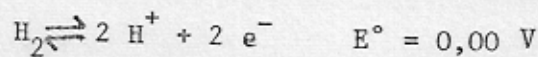
la pression partielle de  $\text{O}_2$  dans l'eau en équilibre avec l'atmosphère est 0,2 atm, d'où

$$E = 1,23 - 0,03 \log (0,2)^{1/2} + 0,059 \log [\text{H}^+]$$

$$E = 1,22 - 0,059 \text{ pH et même, en pratique}$$

$E = 1,04 - 0,059 \text{ pH}$  du fait de l'existence de mécanismes de réactions faisant intervenir  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Les agents réducteurs plus forts que  $\text{H}_2$  décomposent l'eau avec émission d'Hydrogène, la réaction du Na au contact de l'eau est bien connue à cet égard. Le potentiel le plus bas possible en solution aqueuse est donc celui de l'électrode à hydrogène.

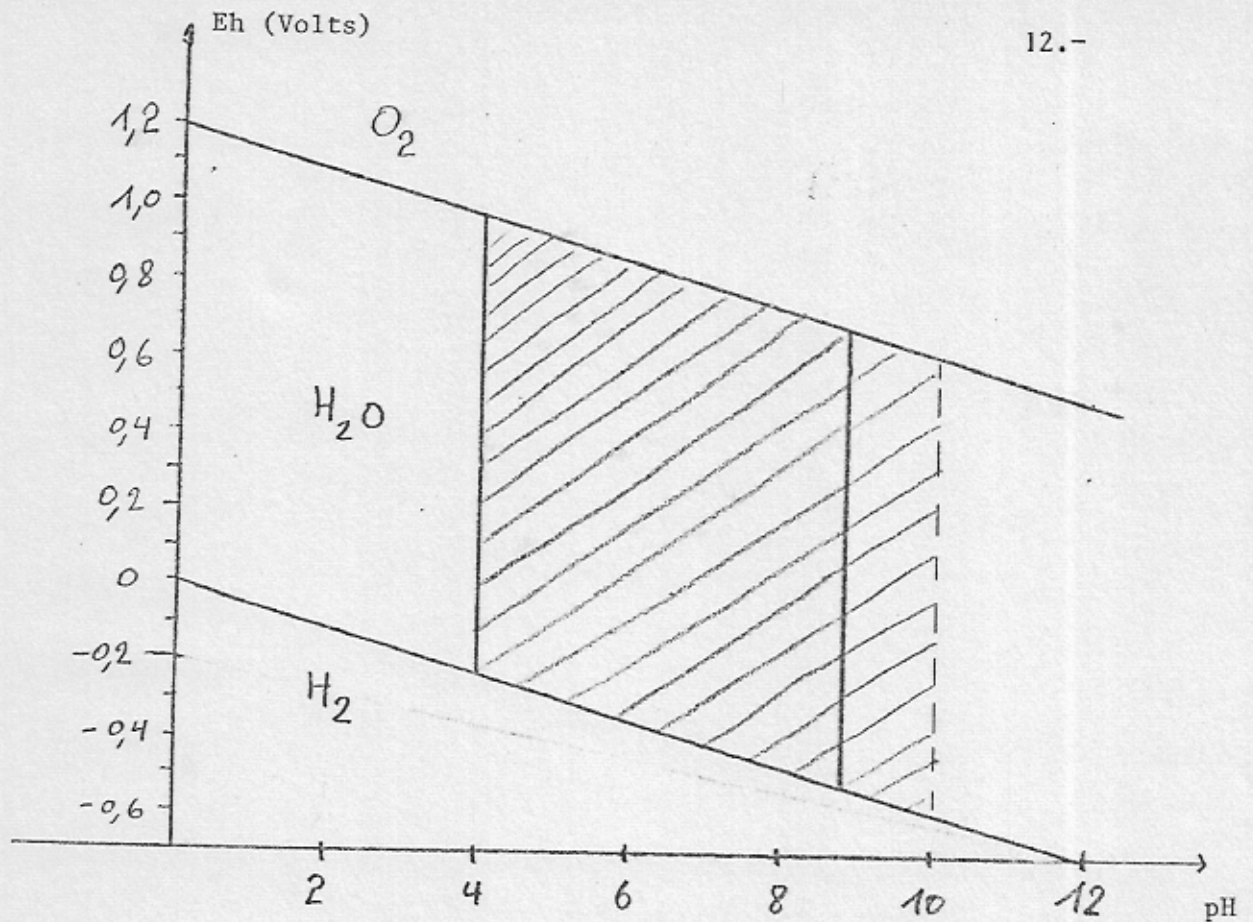


$$\text{et} \quad E = 0,03 \log [\text{H}^+]^2 - 0,03 \log [\text{H}_2];$$

la valeur maximale possible de  $[\text{H}_2] = 1 \text{ atm}$  et

$$E = - 0,059 \text{ pH}$$

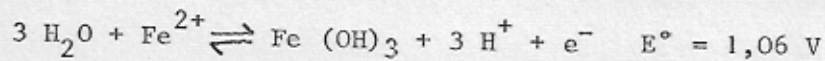
La figure montre les limites des pH et des Eh rencontrées dans la nature.



On voit que le pouvoir oxydant ou réducteur d'un couple rédox est généralement fonction du pH comme le montre l'exemple suivant du Fe.

a. A pH < 3, le potentiel de la réaction  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$  est  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$

b. En solution acide de pH > 3, le  $\text{Fe}^{3+}$  précipite comme hydroxyde.

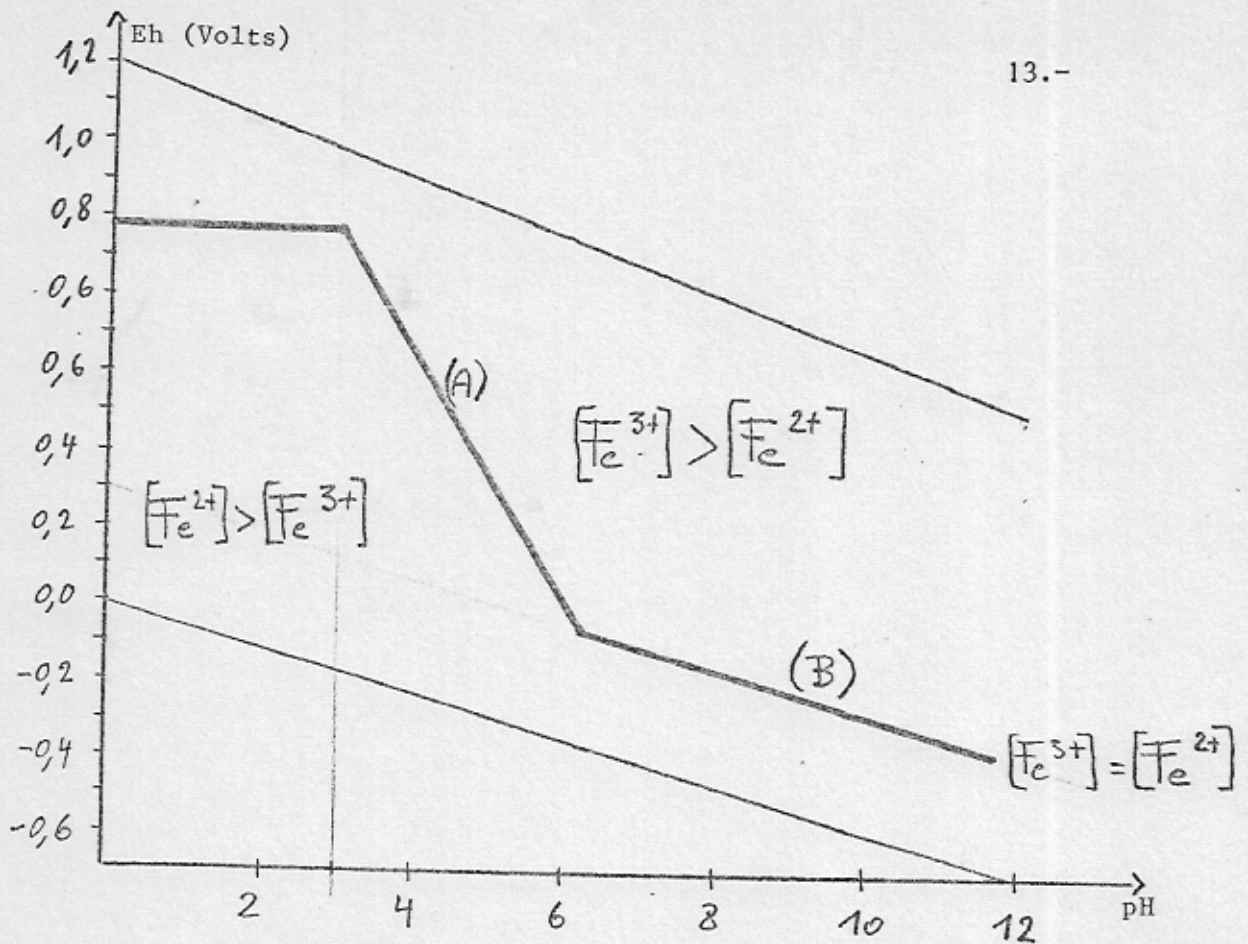


$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

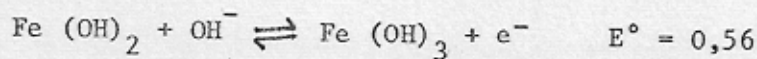
Pour une solution à 50 p.p.b. de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $55,9 \text{ g/l} = 1 \text{ M} \rightarrow 50 \text{ p.p.b.} = 8,94 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ )

$$Eh = 1,06 + 3 \times 0,059 \log [\text{H}^+] + 0,059 \log \frac{10^7}{8,94}$$

$$Eh = 1,42 - 0,177 \text{ pH (A)}$$



c. En solution basique

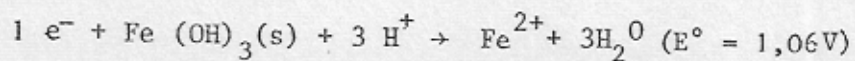


$$Eh = 0,27 - 0,059 \text{ pH (B)}$$

Quand on porte ces courbes A et B dans le diagramme Eh - pH, on obtient la courbe indiquée en rouge. Au-dessus de la courbe,  $\text{Fe}^{3+}$  prédomine; en dessous,  $\text{Fe}^{2+}$  est plus abondant.

Remarque :

Les deux façons d'écrire la réaction de réduction du  $\text{Fe}^{3+}$ , au-dessus et au-dessous de  $\text{pH} = 3$  :



sont d'ailleurs équivalentes. Pour la seconde réaction ( $\text{pH} < 3$ )

$$\text{on a} \quad E = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} ;$$

$$\text{or} \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = 10^{-39} \quad \text{ou} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 10^4 [\text{H}^+]^3$$

$$\text{puisque} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = 10^{-14}. \quad E \text{ devient alors}$$

$$E = 0,77 + 4 \times 0,059 + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

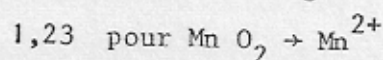
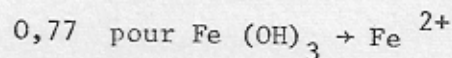
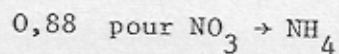
$$E = 1,01 + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

qui donne donc en fait le potentiel à n'importe quel pH.  
 A pH > 7, on fait de même intervenir le produit de solubilité de Fe (OH)<sub>2</sub>.

Il ne faut pas perdre de vue que ce sont les activités et non les concentrations qui interviennent dans les réactions d'oxydo-réductions, et que le potentiel rédox est influencé par un grand nombre de couples rédox qui ne sont pas nécessairement tous à l'équilibre thermodynamique.

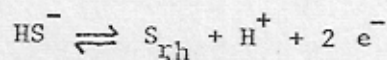
Exemples :

- a. Dans un milieu acide de Eh = 0,5V, 1'N, le Fe, le Mn devraient se trouver sous leur forme réduite puisque les potentiels normaux (V) sont respectivement de

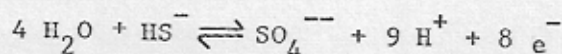


En pratique, cependant, certaines réactions sont très lentes au contact de l'électrode en platine et l'équilibre n'est atteint qu'après un temps très long.

- b. Dans les milieux contenant des sulfures, le Eh correspond plutôt à la réaction

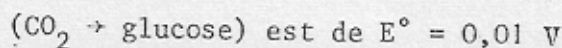


qu'à l'oxydation complète



Il est nécessaire aussi que l'électrode de Pt soit réellement inerte, c'est-à-dire qu'elle n'échange que des électrons avec le milieu. Dans les milieux très riches en sulfures, le Pt peut éventuellement participer à certaines réactions et l'électrode s'empoisonner, c'est-à-dire s'enrober d'une fine pellicule de certains dérivés de Pt. C'est pourquoi il est indispensable, de temps en temps, d'abriter légèrement (délicatement) l'électrode de Pt pour en régénérer la surface.

- c. Un autre exemple est la possibilité de conserver du glucose à Eh = 0,5V alors que le E° de la réaction



Théoriquement, tout le glucose devrait être oxydé à ce Eh de 0,5V



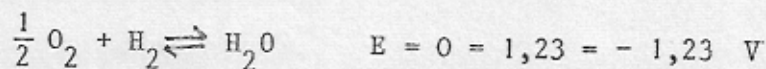
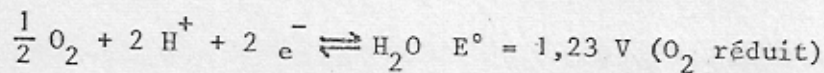
- d. Un dernier exemple : le  $N_2$  dissous dans l'eau n'intervient que de façon négligeable et, en tout cas très lentement dans les équilibres entre les différentes formes de l'azote, et ce, grâce à l'intermédiaire de certains microorganismes.

*Grosso modo* on peut quand même dire que, plus le milieu contient d'espèces oxydantes, plus le Eh sera élevé. Schématiquement, dans les milieux naturels, la séquence des réactions rédox est la suivante (Keeney *et al.*, 1971) :

|           |                               |                             |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------|
| 600 m V   | Oxydations normales           | ↓<br>anaérobiose croissante |
| 500 m V   | $NO_3$ est réduit             |                             |
| 400 m V   | $Mn^{2H}$ est réduit          |                             |
| 300 m V   | $Fe^{3+}$ est réduit          |                             |
| 200 m V   | Solubilisation des phosphates |                             |
| 0 m V     | $SO_4$ est réduit             |                             |
| - 150 m V | $H_2$ est produit             |                             |
| - 220 m V | $CH_4$ est produit            | ↓                           |

#### 6. Définition et calcul du $rH_2$

On exprime souvent le potentiel rédox par une grandeur qui combine le Eh et le pH. Le principe en est le suivant : les conditions les plus oxydantes et les plus réductrices qu'on puisse trouver en milieu aqueux à 1 atm. sont respectivement celles de la saturation du milieu aqueux en oxygène ou en hydrogène. La pression partielle d'H varie donc d'une valeur très basse à 1 atm. Quelle est la valeur minimale ? Considérons les réactions suivantes



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[O_2]^{1/2} [H_2]}$$

Si on maintient le milieu sous une atm d'oxygène pur et si on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à l'équilibre

$$E = 0 = 1,23 + 0,0295 \log \frac{1}{[H_2]} ;$$

la valeur de  $[H_2]$  correspondante est

$$[H_2] = 10^{-41,6} \text{ atm.} \approx 10^{-42} \text{ atm.}$$

Si, par analogie avec le pH, on exprime

$$[H_2] \text{ comme } r_{H_2} = -\log[H_2], \text{ on obtient}$$

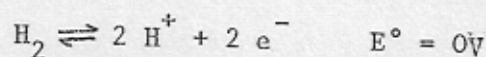
une échelle de 0 à 42 telle que

- $r_{H_2}$  0 - 9 : très réducteur
- 9 - 17 : faible réducteur
- 17 - 25 : indiff.
- 25 - 34 : faible oxydant
- 34 - 42 : très oxydant

Le  $r_{H_2}$  peut être calculé facilement à partir de

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[H^+]^2}{[H_2]}$$

de la réaction



Dans un milieu potentiel Eh,

$$Eh = 0,059 \text{ pH} + \frac{0,059}{2} r_{H_2} \text{ qui}$$

$$\text{devient } r_{H_2} = \frac{2 Eh}{0,059} + 2 \text{ pH à } 25^\circ C.$$

Par exemple, on mesure entre une électrode de référence Ag / Ag Cl et une électrode en platine une d.d.p. de 0,252 V dans une eau de pH = 7,3 à 0°C

$$r_{H_2} = \frac{2 (0,252 + 0,207)}{0,054} + 2 \cdot 7,3 = 31,6;$$

nous avons affaire à un milieu faiblement oxydant.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

DESMET, G., E. LEVI, C. MYTTENAERE, A. RINGOET, G. VERFAILLIE, 1975  
Chromium in plants. *In* : Behaviour of chromium in aquatic and  
terrestrial food chains, anonyme, Eur. 5375 C : 43 - 73

KEENEY, D. R., R. A. HERBERT & A. J. HOLDING, 1971  
Microbial aspects of the pollution of fresh water with inorganic  
nutrients. *In* : Microbial aspects of pollution, ed. G. Sykes &  
F. A. Skinner, A. P. Londres, 181 - 200

KESSICK, M. A. & J. J. MORGAN, 1975  
Mechanism of autooxydation of manganese in aqueous solution.  
*Envir. Sci. Technol.*, 9 : 157 - 159

SCHRÖDER, D. C. & G. F. LEE, 1975  
Potential transformations of chromium in natural waters.  
*Water, Air & Soil Pollut.*, 4 : 355 - 365

SYERS, J. K., R. F. HARRIS & D. E. ARMSTRONG, 1973  
Phosphate chemistry in lake sediments.  
*J. Envir. Qual.*, 2 : 1 - 14

Pour des informations plus générales, on consultera utilement  
divers ouvrages de géochimie, dont :

KRAUSKOPF, K. B., 1967  
*Introduction to geochemistry.*  
McGraw - Hill book comp., New-York, etc. 721 pp

ou alors, mais d'un abord plus difficile :

GARRELS, R. M. & C. L. CHRIST, 1965  
*Solutions, minerals and equilibria.*  
Harper & Row, New-York et J. Weatherhill Inc., Tokio. 450 pp

STUMM, W. & J. J. MORGAN, 1970  
*Aquatic chemistry.*  
Wiley - Interscience, New-York, etc. 583 pp