

# Réactions redox et acido-basiques



## Vers une approche théorique et expérimentale plus cohérente

Article « Réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques » paru dans la revue *Sciences du Vivant*, Éditions Arys, Paris, vol.1, p.23-34, 1990.

Par József ORSZÁGH

Une nouvelle approche qui lève les ambiguïtés sur la notion et les mesures de potentiel, met en évidence l'interdépendance des réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques et permet l'étude des systèmes rédox incomplets.

### 1 L'ambiguïté des mesures de potentiel rédox

Dans la description habituelle des électrolytes en solution aqueuse, l'interdépendance des phénomènes de transfert de proton et de transfert d'électron n'apparaît pas toujours d'une façon explicite. Ce fait aboutit à une vision tronquée du rôle joué par le milieu aqueux dans un très grand nombre de transformations physico-chimiques et biologiques. Dans le présent travail nous allons tenter de donner une formulation plus complète et plus cohérente des réactions d'acide-base et d'oxydo-réduction en milieu aqueux, tout en précisant la signification physique de quelques grandeurs électrochimiques.

Au point de vue expérimental, la caractérisation de tels milieux se ramène à la mesure de deux différences de potentiel, à savoir le potentiel d'une électrode de verre et celui d'une électrode métallique inerte (platine par exemple) par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est supposé être indépendant du milieu étudié.

Si nous faisons abstraction de la résistivité (conductivité) électrique, ces deux mesures permettent de définir l'état de protonisation et d'électronisation de l'eau dans le système étudié. Dans l'écrasante majorité des cas, on définit alors une échelle logarithmique de l'acidité, celle du pH liée à l'activité des ions d'hydroxonium  $[H_3O^+]$ , ainsi qu'une échelle linéaire, celle des potentiels mesurés à l'aide d'une électrode inerte.

Les diagrammes de **Pourbaix**<sup>1</sup> (potentiel – pH) en constituent un des cas particulier où le potentiel imposé au système est représenté en fonction du pH. Le pH caractériserait alors « l'acidité », tandis que le potentiel E (que l'on ramène par calcul à un point conventionnel, celui du potentiel zéro de l'électrode normale d'hydrogène) est censé donner une sorte de mesure du degré d'oxydation ou de réduction de la solution. Un des inconvénients majeurs de cette représentation réside dans le fait que le potentiel E mesuré à l'aide d'une électrode inerte dépend à la fois de l'activité thermodynamique des couples rédox présents et du pH de la solution. L'échelle des potentiels mesurés ne nous donne aucune indication sur la part de l'acidification (transferts de proton) de la solution et celle de transferts d'électrons provenant des couples rédox, à la valeur expérimentale de E. Il n'est pas exagéré de dire que sans une interprétation théorique correcte, le potentiel E reste une grandeur globale ambiguë, dépendant à la fois de la protonisation et de l'électronisation de la solution.

<sup>1</sup> M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Ed. Gauthier-Villars (1963)

## 2 La signification du terme $[H_2]$ dans le calcul du potentiel

Pour lever l'ambiguïté, il convient de formuler une description cohérente des deux types de réactions dans l'eau, celle d'acide-base et celle d'oxydo-réduction. Il s'agit de transfert de particules : protons ou électrons. On peut donc utiliser un formalisme mathématique identique dans les deux cas. En ce qui concerne le pH, dont l'échelle thermodynamique est même étendue hors des solutions aqueuses <sup>2</sup>, sa description mathématique est trop connue pour être exposée ici. Quant aux réactions rédox, rappelons d'abord la convention en usage concernant « la force » oxydante ou réductrice d'un couple. Elle est en fait liée à la constante d'équilibre  $K_R$  de la réaction <sup>3</sup>.



C'est une autre façon de dire que le potentiel de n'importe quel couple est mesuré par rapport à l'électrode normale d'hydrogène qui fonctionne grâce à la demi-réaction



qui, couplée à celle du couple rédox <sup>4</sup> en question



donne la réaction (1) de référence. Plus la constante  $K_R$  est élevée, plus le couple est réducteur et la réaction (1) est déplacée dans le sens direct. La définition du potentiel rédox standard  $E^\circ$  est liée à la valeur numérique de  $K_R$  par la relation

$$E^\circ = - \frac{2,303 RT}{nF} \log K_R \quad (4)$$

Dans la pratique, on ne mesure pas directement la constante  $K_R$ , mais on la calcule à partir des mesures de potentiel faites dans une série de solution contenant un couple rédox en concentrations variables, à l'aide de la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Réd}]} \quad (5)$$

Cette façon de procéder conduit à l'incorporation, dans la valeur numérique de  $E^\circ$ , de toutes les incertitudes concernant l'interprétation à donner à l'activité thermodynamique des gaz ( $[Cl_2]$ ,  $[NO]$ ,  $[O_2]$ , etc.) et tout particulièrement celle de l'hydrogène  $[H_2]$  dans l'électrolyte remplissant une électrode rédox. La valeur numérique du potentiel standard de réduction  $E^\circ_{Cl}$  d'une électrode au chlore, par exemple, dépendra de l'unité choisie pour mesurer la pression du chlore, alors que pour les espèces ioniques, comme le  $Cl^-$  en solution, l'échelle des activités est clairement liée aux concentrations molaires.

<sup>2</sup> B. Tremillon, *Chimie Nouvelle*, Vol.5., p.545-548 (1987)

<sup>3</sup> Dans le cas des réactions acide-base, la grandeur analogue au  $K_R$  est la constante d'acidité  $K_a$ .

<sup>4</sup> Dans certains ouvrages au lieu de dire « couple rédox » on parle de « système rédox ».

La plupart des traités d'électrochimie reste plutôt discrète quant à la signification physique à donner au terme  $[H_2]$  dans l'expression de la constante d'équilibre  $K_R$

$$K_R = \frac{[Ox][H_2]^{n/2}}{[Réd][H_3O^+]^n} \quad (6)$$

Pendant longtemps on assimilait  $[H_2]$  à la « pression d'hydrogène » qui règne dans la solution, même si cette « pression » était tout à fait fictive <sup>5</sup> ou à une « activité » que l'on ne définissait pas <sup>6</sup> ou que l'on exprimait à l'aide d'une « activité électronique »<sup>7</sup>.

Ce n'est que tout récemment <sup>8</sup> que l'on a tenté de calculer théoriquement des potentiels rédox en donnant implicitement au terme  $[H_2]$  une signification thermodynamique liée à un cycle comportant la solvatation des espèces moléculaires dissoutes.

Le terme  $[H_2]$  reste donc à définir de manière à rester en accord avec les conventions en usage concernant les potentiels rédox. A cette fin nous proposons la définition suivante :

*$[H_2]$  est la concentration molaire d'hydrogène moléculaire que l'on pourrait former suite aux échanges électroniques qui ont lieu entre un soluté et l'eau suivant la réaction (1).*

Cette définition a l'avantage de ne pas modifier les valeurs de potentiel standard de réduction en fonction de l'unité de pression adoptée pour les électrodes de gaz. De plus, elle permet une formulation plus rigoureuse de « l'état d'oxydation » d'une solution aqueuse, indépendamment de son acidité. Et enfin, elle permet, comme nous allons le voir, le calcul du potentiel des systèmes rédox incomplets <sup>9</sup>.

### 3 Qu'est-ce que le « potentiel » d'une solution ?

Cette grandeur courante est déterminée expérimentalement en mesurant le potentiel d'une électrode métallique inerte plongée dans la solution, par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. Notre propos (pour le moment) n'est pas d'analyser le phénomène de formation de double-couche électrochimique qui donne naissance à ce potentiel, ceci est bien décrit dans les ouvrages spécialisés <sup>10</sup>, mais plutôt de montrer d'une manière formelle que ce potentiel ne dépend que de deux grandeurs bien connues : l'activité des ions hydroxonium  $[H_3O^+]$  et celle de l'hydrogène  $[H_2]$  suivant notre définition.

À cette fin, remplaçons  $K_R$  par sa valeur tirée de la formule (6) dans la définition (4) pour obtenir :

$$E^\circ = \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Réd]} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2]} \quad (7)$$

<sup>5</sup> G. Carpeni, *Oxydo-réduction*, in *Techniques de laboratoire*, p.130, Ed. Masson, (1954) : lire aussi : W.M. Clark, *Hygienic Lab. Bull.*, vol. 151, p.6 (1928)

<sup>6</sup> R. Wurmser, *Oxydations et réductions*, p. 211, Ed. Presses Universitaires de France, (1930)

<sup>7</sup> R. Wurmser and R. Banerje, *Oxydation-Reduction Potentials*, p.63-64 (1964)

<sup>8</sup> C.A. Reynolds, P.M. King, W.G. Richards, *Nature*, vol.334, p.80-82 (1988)

<sup>9</sup> Ce sont des solutions qui ne contiennent que la forme oxydée ou réduite d'un couple rédox. Une solution d'ions  $Mn^{2+}$ , sans la présence d'ions  $MnO_4^-$  par exemple est un système rédox incomplet.

<sup>10</sup> J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Moderne Electrochemistry*, vol.2., Ed. Plenum, New York (1970)



que l'on peut comparer à la loi de Nernst (5) pour éliminer le terme  $E^\circ$ . Ainsi nous obtenons :

$$E = \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2]} \quad (8)$$

La relation (8) obtenue est d'une importance capitale, car elle montre que

*Le potentiel E d'une électrode inerte plongée dans une solution contenant un couple rédox ne dépend que des termes  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{H}_2]$ .*

Cette affirmation est remarquablement bien vérifiée expérimentalement. Une des applications spectaculaires est le titrage potentiométrique d'un acide par une base, sans électrode de pH en utilisant un conducteur quelconque (tige de graphite tirée d'une pile usagée du commerce, cuillère en acier inoxydable, etc.) comme électrode indicatrice. Nous travaillons ici à  $[\text{H}_2]$  constante, la majorité des couples acide-base étant inerte au point de vue rédox <sup>11</sup>.

#### 4 Pourquoi faut-il introduire le $r\text{H}_2$ ?

Ceci nous conduit à la notion appelée « potentiel d'hydrogène » ou  $r\text{H}_2$  que nous définissons comme étant le logarithme décimal de la valeur réciproque de l'activité d'hydrogène dans la solution telle que nous venons de la définir au paragraphe 2 :

$$r\text{H}_2 = \log \frac{1}{[\text{H}_2]} \quad (9)$$

Cette définition ne ressemble que d'une façon formelle à celle de Clark <sup>12</sup> mieux connue sous la notation  $r\text{H}$ .  $[\text{H}_2]$  n'est donc pas une « pression d'hydrogène » dans une électrode où, de toute évidence, il n'y a pas d'hydrogène moléculaire, mais une activité thermodynamique liée à la réaction (1) d'interaction d'un couple rédox avec l'eau.

*La notion du  $r\text{H}_2$  que l'on veuille bien l'expliquer ou non, est la conséquence inévitable du choix du couple rédox de référence  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  qui fait fonctionner l'électrode normale d'hydrogène.*

Grâce à la notion du  $r\text{H}_2$ , on voit que l'état de référence des réactions d'oxydo-réduction est l'eau pure qui contient naturellement le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ .

Clark, en liant son  $r\text{H}$  à une pression hypothétique d'hydrogène, n'a jamais pu montrer que le potentiel d'une électrode métallique inerte obéit toujours à l'équation (8). De ce fait, il a dû poser, sans pouvoir le prouver, que de telles électrodes fonctionnent comme une électrode à hydrogène « où il n'y a pas d'hydrogène ». Les conclusions erronées tirées de sa définition ont finalement amené Clark <sup>13</sup> à déconseiller l'usage <sup>14</sup> du  $r\text{H}$ . En dépit de cette erreur de formulation, l'idée de

<sup>11</sup> Cette expérience élémentaire pour étudiants, illustre bien le caractère ambigu du potentiel rédox qui, dans ce cas précis, n'indique absolument pas l'état rédox du système. Le potentiel mesuré diminue brusquement au point d'équivalence de neutralisation de l'acide par la base, sans que l'état rédox du système change.

<sup>12</sup> W.M. Clark, *The Determination of Hydrogen Ions*, Ed. Baltimore Williams and Wilkins Co. (1920)

<sup>13</sup> Sous la pression de ses collègues de l'*American Chemical Society* qui, de toute évidence, n'ont pas compris le caractère génial et novateur du  $r\text{H}$  introduit par Clark à peine 7 ans après l'introduction de la notion du pH par Sørensen.

<sup>14</sup> W.M. Clark, *Hygienic Lab. Bull.*, vol.151, p.342 (1928)

lier l'état rédox d'une solution aqueuse à une concentration d'hydrogène moléculaire a fait son chemin <sup>15</sup>, bien qu'à partir des années soixante la plupart des physico-chimistes ait abandonné l'usage du rH au profit d'une échelle de potentiels avec toutes ses ambiguïtés. Heureusement, dans ses applications, surtout en biologie et en biochimie, le rH s'est révélé être un outil intéressant pour caractériser les propriétés rédox des solutions aqueuses <sup>16</sup> de composition souvent indéterminée <sup>17</sup>. De plus, un certain nombre de chercheurs s'en sert encore <sup>18</sup> en biochimie ou hydrométallurgie <sup>19</sup>. La description historique de l'évolution du concept du rH sort du cadre de ce travail, mais elle constituerait un exemple intéressant pour l'histoire d'une intuition géniale (celle de Clark) qui tombe en désuétude à cause d'une erreur de formulation et de l'incompréhension (ou la mauvaise foi ?) des contemporains.

Au point de vue mathématique, la relation qui existe entre le potentiel E, le pH et le rH<sub>2</sub>, découle de l'association des formules (8) et (9) :

$$rH_2 = \frac{2FE}{2,303 RT} + 2pH \quad (10)$$

Il convient de préciser que le rH<sub>2</sub> n'est pas « une variable empirique obtenue par l'association de deux grandeurs mesurées expérimentalement : le pH et le E », mais un concept thermodynamique caractérisant le degré d'échanges électroniques suivant la réaction (1) entre l'eau et les solutés. De ce fait, la valeur numérique très faible du [H<sub>2</sub>] dans certaines solutions ne constitue nullement une absurdité, pas plus que la valeur numérique de certains produits de solubilité.

La réalité expérimentale du [H<sub>2</sub>] apparaît dès que l'on mesure le pH et le potentiel E d'une solution d'acide fort (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par exemple) en fonction de la concentration. Pendant l'adjonction de l'acide dans l'eau le pH et potentiel E varient en sens inverse de façon à ce que le rH<sub>2</sub> reste constant et à peu près identique à celui de l'eau pure. Ces acides sont donc « neutres » au point de vue rédox, puisqu'ils ne modifient pratiquement pas l'état d'électronisation de l'eau. Cette expérience illustre bien l'ambiguïté de l'échelle des potentiels en montrant qu'un potentiel plus élevé mesuré dans une solution plus acide, ne correspond nullement à une capture plus importante d'électrons de l'eau par le soluté que ne le laisserait supposer un « potentiel plus oxydant », sans calculer le rH<sub>2</sub>.

Les cas de compensation spontanée de pH par le potentiel E sont loin de constituer des exceptions.

De nombreux systèmes rédox du type oxyde métallique/métal ont cette propriété, comme par exemple le couple PtO/Pt dont le potentiel varie suivant la loi

$$E = 0,99 + \frac{2,303 RT}{2F} \log[H_3O^+]^2$$

<sup>15</sup> L-C. Vincent, *Rev. Pathologie Gén. et de Phys. Clinique*, n°677, p.40, Avril 1956.

<sup>16</sup> A l'aide du rH, on peut par exemple donner une définition rigoureuse du milieu aérobie ou anaérobie, sans avoir recours à la notion d'oxygène dissous.

<sup>17</sup> G. Carpeni, *Oxydo-Réduction*, in *Techniques de laboratoire*, p.143. Ed. Masson, (1954)

<sup>18</sup> O.S. Ksenzhek, S.A. Petrova, I.D. Pinelle, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 104, p. 405-412 (1979) : lire aussi N. Marchal et J.L. Bourton, *Milieux de culture et identification biochimiques des bactéries*. Ed. Doin, (1973)

<sup>19</sup> A.E. Torma, *Adv. Biochem. Engng.*, vol. 6 ; p.9-12 (1977) : lire aussi : M. Déribéré, *Les applications industrielles du rH*. Ed. Dunod, Paris, 2<sup>ème</sup> éd. (1949)

qui, comparé aux formules (8) et (10) donne la valeur caractéristique du couple PtO/Pt :  $rH_2=33,5$ . C'est en fait la valeur limite pour les pré-traitements oxydant ou réducteurs d'une électrode de platine <sup>20</sup>. N'ayant pas trouvé cet effet de compensation dans tous les systèmes rédox, Clark a cru bien faire en déconseillant <sup>21</sup> l'usage de son  $rH$ . Toutefois, par la suite, des tableaux importants de valeurs de  $rH_2$  de virage des indicateurs colorés rédox ont été publiés <sup>22</sup> et utilisés en biochimie sur une large échelle. De plus, dans la représentation graphique  $E - pH$  de presque tous les systèmes rédox dans les diagrammes de Pourbaix <sup>23</sup>, on relève des segments droits obliques correspondant à une valeur limite particulière du  $rH_2$ . *La limite de corrosion de la plupart des métaux dépend ainsi à la fois du potentiel et du  $pH$ , mais cette limite est située à une valeur bien définie <sup>24</sup> du  $rH_2$* . La vitesse de développement des bactéries anaérobies obéit également à une loi simple en  $rH_2$ . On pourrait encore multiplier les exemples d'applications pratiques de cette grandeur.

## 5 L'auto-électrolyse de l'eau

À l'instar de la réaction d'auto-protolyse



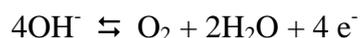
qui régit les échanges de protons dans l'eau, la réaction d'auto-électrolyse :



constitue la base de l'échelle du  $rH_2$  caractérisant le niveau d'échanges électroniques avec l'eau. À partir de l'enthalpie libre standard de la réaction (12), on calcule la valeur numérique de la constante d'auto-électrolyse  $K_e$  de l'eau à 25°C :

$$K_e = [H_2]^2[O_2] = 10^{-84} \quad (13)$$

Par ailleurs, à partir du potentiel standard  $E^\circ=0,401$  Volt du système rédox



et de la constante d'auto-protolyse  $K_w = 10^{-14}$  de l'eau, on obtient pour  $K_e$  exactement la même valeur.

La condition stœchiométrique impose le « point de neutralité » rédox de l'eau, à savoir  $2[O_2] = [H_2]$ , d'où l'on tire :

$$[H_2]_{\text{neutre}} = (2K_e)^{1/3} = 2,44 \cdot 10^{-28}$$

<sup>20</sup> M. Kolthoff, M. Tanaka, *Analyt. Chem.*, vol.26, p.632 (1954)

<sup>21</sup> *Thorpe's dictionary of applied chemistry*, 4<sup>ème</sup> édition, vol.IX, p.159. Éd. Longmans (1965)

<sup>22</sup> A.R. Prevot, F.N. Guillet, *Techniques pour diagnostic des bactéries anaérobies*, p.18, Maloine (1977), voir aussi : D. Dobos, *Elektrokémiai táblázatok*, p. 208, Műszaki kiadó, Budapest (1965), ainsi que R. Wurmster, *Oxydations et réductions*, p.319, Presses Universitaires de France (1930).

<sup>23</sup> M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars (1963) et N.J. Selley, *Experimental Approach to Electrochemistry*, p.100, Éd. Edward Arnold, Londres, (1977)

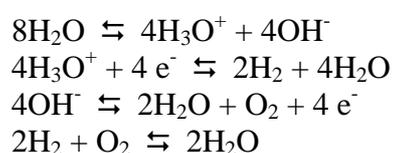
<sup>24</sup> Dans bien de cas, le diagramme linéaire  $pH - E$  de Pourbaix pourrait être remplacé tout simplement par une seule valeur de  $rH_2$ , caractéristique d'un système, ce qui simplifierait l'accès aux données concernant la corrosion des métaux.



ce qui correspond à  $rH_2 = 27,6$  à  $25^\circ\text{C}$ . Dans l'eau chimiquement pure, on mesure expérimentalement  $rH_2 = 28 \pm 1$ . Il est curieux de constater que les meilleures eaux minérales ont un  $rH_2$  neutre, en dépit du fait que leur pH peut s'écarter notablement de la neutralité acido-basique ( $\text{pH} = 7$ ), mais cet écart est systématiquement compensé par une augmentation ou une diminution du potentiel E par rapport à la valeur théorique de 0,402 Volt <sup>25</sup>.

Vu ce phénomène « d'effet de tampon  $rH_2$  », il serait intéressant d'étudier l'appréciation organoleptique de la valeur du  $rH_2$  d'une eau potable.

L'enseignement classique de chimie générale passe sous silence le fait que la dissolution de n'importe quel électrolyte dans l'eau provoque un déplacement d'équilibre dans un système thermodynamique décrit par le cycle :



...déplacement qui illustre, d'une façon éclatante, l'interdépendance des phénomènes acido-basiques et rédox <sup>26</sup>. Le fait que certaines de ces réactions soient peu réversibles ou lentes n'y change rien.

Précisément, la critique la plus pertinente que l'on pourrait formuler à l'encontre de l'utilisation de l'échelle du  $rH_2$  est le fait que la réaction (12) d'auto-électrolyse ne soit pas tout à fait réversible ou, du moins, peut devenir lente lorsqu'on souhaite déplacer l'équilibre par l'introduction de l'oxygène dans le milieu aqueux. Au laboratoire, l'électrode de platine qui sert à mesurer le  $rH_2$  ne réagit pratiquement pas à l'oxygène gazeux barboté dans la solution, alors qu'elle reste très sensible à l'hydrogène gazeux <sup>27</sup>. Ce fait illustre bien la validité de notre définition de l'activité d'hydrogène  $[\text{H}_2]$  due aux réactions rédox. Cette activité n'a rien à voir avec une quelconque pression de gaz, que ce soit de l'hydrogène ou de l'oxygène, mais elle dépend uniquement des échanges d'électrons entre le solvant et les solutés. Il est d'ailleurs « heureux » que l'oxygène dissous soit inerte au point de vue rédox, car, grâce à son inertie, nous pouvons mesurer le  $rH_2$  sans être influencé par la présence de l'air, sauf dans des cas tout à fait particuliers.

---

<sup>25</sup> Il est amusant de demander à un professeur d'électrochimie de calculer le potentiel d'une électrode de platine plongée dans l'eau pure, sans utiliser la notion du  $rH_2$ .

<sup>26</sup> Cette interdépendance ne signifie nullement que le  $rH_2$  « dépend du pH », comme certains tentent de faire croire, en se basant sur l'équation (10). Dans la réalité,  $rH_2$  et pH caractérisent deux phénomènes distincts.

<sup>27</sup> A partir de l'équation (13), théoriquement, à côté du  $rH_2 = -\log[\text{H}_2]$ , on pourrait aussi définir  $rO_2 = -\log[\text{O}_2]$ , avec  $2rH_2 + rO_2 = -\log K_e$ . En raison de la très faible valeur du courant d'échange de l'électrode d'oxygène sur le platine, le  $rO_2$  n'est pas accessible expérimentalement.

## 6 Systèmes rédox incomplets

Nous entendons par systèmes rédox incomplets les solutions ne contenant que la forme oxydée ou réduite d'un couple rédox. *L'étude théorique de tels systèmes est impossible sans avoir recours à la notion du  $rH_2$* , les observations expérimentales ne peuvent pas être interprétées par la théorie classique. Un exemple type d'un problème relatif aux systèmes incomplets est le calcul du potentiel d'une électrode de platine plongée dans une solution dont on connaît le pH et contenant uniquement un sel de fer ferreux.

La loi classique de Nernst (formule 5) n'est pas valable dans ce cas, car elle prévoit un potentiel  $\pm$  infini, alors qu'expérimentalement on mesure un potentiel stable dû à la réaction de réduction <sup>28</sup> de l'eau par les ions  $Fe^{2+}$ . Théoriquement, le problème se ramène au calcul du  $rH_2$  de la solution. Connaissant celui-ci, on a alors le potentiel recherché à l'aide de la formule (10).

Le calcul à *priori* du  $rH_2$  sort du cadre de ce travail <sup>29</sup>. Nous nous contenterons ici d'en indiquer le résultat principal :

$$[H_2] = K_R \frac{C_R - \frac{2}{n}[H_2] + \frac{4}{n}[O_2]}{C_o - \frac{4}{n}[O_2] + \frac{2}{n}[H_2]} [H_3O^+]^n \quad (15)$$

où  $C_R$  et  $C_o$  sont les concentrations analytiques de la forme réduite et oxydée du couple rédox en solution. À partir de cette formule générale, on peut obtenir des formules pratiques applicables dans des cas particuliers. À titre d'exemple, pour un réducteur se trouvant seul dans une solution à une concentration  $C_R$ , on a :

$$rH_2 = \frac{2}{2+n} \left( \log \frac{2}{nC_R} + pK_R + npH \right) \quad (16)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés suivant la demi-réaction (3) et  $pK_R = -\log K_R$  peut être calculé à partir du potentiel standard de réduction  $E^\circ$ , à l'aide de la relation (4).

En dépit de son apparente simplicité, la vérification expérimentale de la formule (15) et (16) n'est pas aisée. En effet, la valeur du  $pK_R$  calculée à partir des potentiels  $E^\circ$  publiés dans les tables n'est pas juste. L'expérience montre que la valeur de  $E^\circ$  pour la forme oxydée et réduite d'un couple diffère sensiblement de la valeur thermodynamique qui fait abstraction de la réaction avec l'eau. Des études systématiques sont encore à faire pour la détermination des  $E^\circ$  pour chaque espèce ionique.

Conformément aux prévisions théoriques, dans des limites larges, le  $rH_2$  des systèmes incomplets est une fonction linéaire du logarithme de la concentration. L'ordonnée extrapolée à l'origine ( $\log C_R \rightarrow 0$ ) ne correspond pas à la valeur de  $K_R$  calculée au départ des  $E^\circ$  publiés dans les tables

<sup>28</sup> Nous faisons abstraction du fait que le réactif  $Fe^{2+}$  peut contenir des sels de  $Fe^{3+}$  comme impureté, ce qui influence évidemment le potentiel. On peut cependant écarter l'influence éventuelle des impuretés, car en l'absence de réaction avec l'eau (c'est l'hypothèse de ceux qui s'opposent à l'utilisation du  $rH_2$ ), le rapport  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  étant constant, le potentiel mesuré ne devrait pas varier avec la dilution, ce qui n'est évidemment pas le cas. Le  $rH_2$  varie suivant une fonction linéaire en fonction du logarithme de la concentration en ions  $Fe^{2+}$ , suivant les prévisions de la théorie du  $rH_2$ .

<sup>29</sup> Lire à ce sujet, J. Országh, *Sciences du Vivant*, vol.2, p.81-97 (1991)

de potentiels standard de réduction. C'est précisément cet écart qui explique le comportement anormal d'un grand nombre de couples rédox en solution qui ne réagissent pas, en dépit des prévisions de la théorie classique, faites au départ de leurs potentiels standard. Ce fait illustre bien que la théorie classique ne tient pas compte des interactions des systèmes rédox avec l'eau.

À ce sujet, citons l'exemple de l'absence de réaction entre des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  et les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$ . L'étude expérimentale systématique des systèmes incomplets à la lumière de la théorie du  $rH_2$ , est susceptible d'apporter des nouveaux critères de réactivité entre couples rédox. Des tentatives faites dans le sens pour expliquer l'absence de réaction entre couples <sup>30</sup> trouve ici un complément d'information intéressant <sup>31</sup>. La mesure systématique du  $rH_2$  des systèmes incomplets aboutit à la détermination des constantes  $K_R$  vraies permettant une prévision plus correcte de la réactivité des couples rédox.

## 7 Le parallélisme pH – $rH_2$

Pour terminer le présent exposé, il est intéressant de montrer sous forme d'un tableau le fait que les réactions acido-basiques et oxydo-réduction obéissent exactement au même formalisme mathématique, pour autant que l'on admette notre définition du  $rH_2$ , grandeur commode, analogue au pH.

Réactions acide-base	Réactions oxydo-réduction
Acide + Base $\rightleftharpoons$ Sel + Eau	Réd <sub>1</sub> + Ox <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ Ox <sub>1</sub> + Réd <sub>2</sub>
Transfert de protons H <sup>+</sup>	Transfert d'électrons e <sup>-</sup>
L'auto-protolyse de l'eau : 2H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> $K_w=10^{-14}$ , $pK_w=14$	L'auto-électrolyse de l'eau : 2H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> $K_e=10^{-84}$ , $pK_e=84$
Acide : 0 < pH < 7 pH = -log[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] Neutre : pH = 7 Basique : 7 < pH < 14	Réducteur : 0 < rH <sub>2</sub> < 28 rH <sub>2</sub> = -log[H <sub>2</sub> ] Indifférent : rH <sub>2</sub> = 28 Oxydant : 28 < rH <sub>2</sub> < 42
Couple : Acide/base conjuguée (Ex. : HCl/Cl <sup>-</sup> )	Couple rédox : Ox/Réd ; Ex. : Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>
La « force » d'un acide liée à la réaction : HA + H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + A <sup>-</sup>	La force d'un réducteur ou d'un oxydant : Réd + nH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ Ox + $\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> + nH <sub>2</sub> O
La constante d'acidité : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$	La constante de réduction : $K_R = \frac{[Ox][H_2]^{n/2}}{[Réd][H_3O^+]^n}$

<sup>30</sup> R. Buvet, *Experientia*, vol. 36, p. 1254-64 (1980)

<sup>31</sup> Après avoir observé les réactions entre un grand nombre de couples rédox choisis au hasard, on est tenté de dire que les réactions qui « marchent » suivant les prévisions de la théorie classique (sur base de l'échelle des potentiels, en ignorant le  $rH_2$ ) constituent plutôt des exceptions. Les autres réactions, quand on en parle, sont classées « irréversibles » ou « lentes »

<p style="text-align: center;">Calcul du pH :</p> <p style="text-align: center;">Formule générale :</p> $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_R \frac{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$ <p style="text-align: center;">Acide fort :</p> $\text{pH} = \log \frac{1}{C_a}$ <p style="text-align: center;">Base forte :</p> $\text{pH} = \text{pK}_w + \log C_b$	<p style="text-align: center;">Calcul du rH<sub>2</sub> :</p> <p style="text-align: center;">Formule générale :</p> $[\text{H}_2] = K_R \frac{C_R - \frac{2}{n}[\text{H}_2] + \frac{4}{n}[\text{O}_2]}{C_o - \frac{4}{n}[\text{O}_2] + \frac{2}{n}[\text{H}_2]} [\text{H}_3\text{O}^+]^n$ <p style="text-align: center;">Oxydant fort :</p> $r\text{H}_2 = \frac{2}{4+n} \left( \log \frac{nC_o}{4} + \text{pK}_R + \text{pK}_e + n\text{pH} \right)$ <p style="text-align: center;">Réducteur fort :</p> $r\text{H}_2 = \frac{2}{2+n} \left( \log \frac{2}{nC_R} + \text{pK}_R + n\text{pH} \right)$
--	---

## 8 Appareillage à utiliser

Toutes les mesures peuvent être effectuées à l'aide d'un bon pH-millivoltmètre du commerce, d'une électrode de pH et d'une électrode combinée rédox. Les inconvénients d'un tel dispositif sont les suivants :

1. devoir brancher tour à tour les deux électrodes si l'on utilise le même instrument pour les mesures de E et du pH ;
2. devoir calculer le rH<sub>2</sub> à partir des valeurs lues de pH et de E.

À l'heure actuelle, il n'existe pas encore dans le commerce d'ionomètres pouvant mesurer simultanément le pH et le potentiel sans devoir débrancher et rebrancher les électrodes, à moins d'utiliser un dispositif bricolé de commutation.

Avec les éléments électroniques actuels, n'importe quel fabricant d'instruments pourrait monter et commercialiser un ionomètre à microprocesseur bon marché pouvant afficher successivement ou simultanément le pH, le rH<sub>2</sub> et le potentiel. Pour simplifier le montage, la construction d'une électrode combinée pH – rH<sub>2</sub> s'impose. Ce serait une simple électrode de pH comportant un élément de référence Ag/AgCl et le bulbe de verre entouré d'une bague de platine, le tout branché sur l'instrument de mesure à l'aide d'une fiche munie de trois contacts électriques. Pour des mesures plus précises, il faudrait également brancher une sonde de compensation automatique de la température (déjà commercialisée).

On peut raisonnablement espérer que de tels instruments équipés de cette électrode combinée supplanteront progressivement les pH-mètres classiques. Une seule électrode servira alors à des titrages acido-basiques et potentiométriques. L'affichage ou l'enregistrement du rH<sub>2</sub> en fonction du volume de réactif ajouté permettra l'élimination de l'effet d'acidité du réactif sur la réaction d'oxydo-réduction étudiée. En biochimie, l'électrode combinée donnera une mesure rapide de pH – rH<sub>2</sub> caractérisant le « terrain ».

## 9 Conclusions

Moyennant l'introduction du concept d'activité électronique exprimée en unité de concentration d'hydrogène moléculaire pour mesurer le niveau d'échange d'électrons entre les solutés rédox et l'eau, il est possible de donner une description mathématique cohérente des réactions acido-



basiques et d'oxydo-réduction à l'aide de variables pH et son correspondant rédox : le  $rH_2$ . L'utilité pratique et théorique de cette démarche est évidente car elle :

- lève l'ambiguïté d'interprétation des mesures de potentiel rédox ;
- précise le contenu de nos conventions sur l'état de référence des réactions d'oxydo-réduction ;
- permet l'étude théorique et expérimentale des systèmes rédox incomplets, insolubles par une démarche classique ;
- simplifie la caractérisation expérimentale d'un milieu aqueux à l'aide d'une mesure unique de routine ;
- permet finalement la détermination expérimentale de vraies constantes de réduction  $K_R$  caractérisant la réactivité réelle des couples rédox sur base du niveau de leurs échanges électroniques avec l'eau.

Outre l'utilité pratique de la notion du  $rH_2$ , celle-ci est le reflet d'une vision nouvelle des solutions aqueuses d'électrolytes. La formation d'une double-couche électrochimique à la surface de l'électrode n'explique réellement la genèse d'un potentiel que dans le cas des électrolytes pas trop dilués. En fait, l'électrode métallique inerte plongée dans une solution est en contact avant tout avec *l'eau*. C'est *l'eau modifiée* par des captures et des pertes de charges, qui crée le potentiel mesuré. Grâce à la structure associative de l'eau, la moindre modification de charge entraîne un changement de potentiel de toute la solution, changement que nous *mesurons*. Les objections <sup>32</sup> suivant lesquelles les potentiels mesurés dans des solutions à  $rH_2$  supérieur à 23 par exemple correspondent à des « quantités d'hydrogène incompatibles avec l'hypothèse d'Avogadro », ne sont valables qu'en admettant la définition du  $rH$  donnée par Clark. Elles n'ont plus l'objet suivant notre définition du  $rH_2$ .

---

<sup>32</sup> J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol.2, Plenum Press, New York (1970)