

L'eau en tant que système rédox



Article « L'eau en tant que système rédox » paru dans la revue *Sciences du Vivant*, Éditions Arys, Paris, vol.2, p.81-97, 1991.

Par József ORSZÁGH

Résumé

Une méthode de calcul est proposée pour caractériser le niveau d'échanges électroniques entre l'eau et la solution par l'introduction de la notion d'activité théorique d'hydrogène. Grâce à une nouvelle définition du rH de Clark (notion du rH_2), il est possible d'aborder l'interprétation théorique des études expérimentales des systèmes rédox aqueux incomplets, indéterminés et très dilués.

Summary

A method of computation is propounded to characterize the level of electronic exchanges between water and dissolved matters, having in mind the concept of theoretical hydrogen activity. The rH_2 , which is the redefined concept of Clark's rH , enables us to start the experimental and theoretical study of the incomplete, indeterminate and very diluted redox systems.

1. La genèse du potentiel d'une électrode dans l'eau

Lorsque nous plongeons un métal inerte (qui ne réagit ni avec l'eau, ni avec les substances dissoutes), platine ou or par exemple, dans une solution aqueuse, celui-ci prend presque immédiatement un potentiel électrique mesurable par rapport à un potentiel de référence. C'est une des manifestations les plus immédiates des phénomènes de transfert de charge en milieu aqueux. L'électrochimie classique décrit quantitativement ce phénomène à l'aide d'une loi mathématique simple, celle de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Réd]} \quad (1)$$

où

- E = le potentiel de l'électrode métallique par rapport à l'électrode normale d'hydrogène ;
- E° = le potentiel standard de réduction caractéristique du couple rédox déterminant le potentiel ;
- R = la constante des gaz parfaits ;
- T = la température absolue ;
- n = le nombre d'électrons échangés entre les formes oxydées et réduites du couple rédox en question ;
- F = la constante de Faraday ;
- $[Ox]$ et $[Réd]$ = l'activité thermodynamique de la forme oxydée et réduite du couple dans la solution.



Suivant la vision classique, notre métal peut être assimilé à ce qu'on appelle une électrode rédox dont le potentiel est déterminé par les activités des couples rédox en présence. À l'échelle moléculaire, la genèse de ce potentiel est expliquée par la formation d'une double-couche électrochimique ¹ à la surface de l'électrode. Cette double-couche est formée par les ions ou molécules adsorbés à la surface de l'électrode. Pour pouvoir admettre la validité de la loi de Nernst, on admet (et c'est une hypothèse) que cette adsorption est à l'image de la composition de la solution.

Cependant, lorsqu'on confronte cette loi (basée sur l'existence d'un équilibre thermodynamique entre les espèces dissoutes) à une vérification expérimentale systématique, on s'aperçoit vite que les systèmes rédox qui lui obéissent constituent une minorité des cas possibles. C'est peut-être une des raisons pour lesquelles dans les traités d'électrochimie on rencontre systématiquement les mêmes exemples pour illustrer la théorie. Lorsqu'un couple rédox n'obéit pas à la loi de Nernst, il est classé dans la catégorie « irréversible » ou « lente », puisqu'il ne peut pas satisfaire une loi d'équilibre.

L'exposé classique de la théorie des potentiels rédox est donc centré sur l'existence :

- d'un équilibre chimique entre espèces dissoutes ;
- d'une double-couche électrochimique à l'image de cet équilibre.

Même si nous faisons abstraction des effets parasites (réactions de complexation, impuretés des réactifs, état de la surface de l'électrode, etc.), ce type de démarche ne donne pas de résultat lorsqu'on souhaite appliquer la théorie à des systèmes rédox incomplets, très dilués ou tout simplement à de l'eau chimiquement pure.

Un système rédox incomplet est un système où nous ne trouvons que la forme oxydée ou réduite d'un couple rédox. Dans ces cas la loi de Nernst prévoit un potentiel plus ou moins infini, alors qu'on mesure expérimentalement un potentiel bien fini et reproductible. Dans les ouvrages électrochimiques ces problèmes ne sont abordés qu'à propos des limites de stabilité des solutions aqueuses ², sans toutefois calculer le potentiel de tels systèmes. Il nous semble donc judicieux d'étendre l'application de la théorie thermodynamique aux études des interactions entre les couples rédox dissous et l'eau, et de tenter de calculer le potentiel en assimilant l'eau à un des partenaires réactionnels.

Tant que nous avons affaire à des solutions relativement concentrées ($C > 10^{-3}$ mole/litre) et comportant des couples rédox « rapides », le traitement habituel des résultats suffit. Mais les systèmes et les milieux vivants que l'on rencontre dans la pratique sont souvent incomplets et indéfinis au point de vue rédox ou bien très dilués. Dès lors, *la réaction principale à étudier n'est pas celle qui peut avoir lieu entre les espèces en solution, mais entre les solutés et l'EAU*. Il n'est pas exagéré de dire que dans des systèmes dilués, il n'y a pas de transfert de charge direct entre réducteur et oxydant. Ce transfert se fait pratiquement par l'intermédiaire de l'eau. Nous avons montré récemment ³ que l'utilisation exclusive de l'échelle des potentiels pour caractériser les propriétés rédox des solutions aqueuses rend difficile, voire impossible, l'étude phénoménologique des interactions solvant-soluté dans l'eau.

¹ J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol.2, Plenum, New York (1970)

² R. Prunet et coll., *Réaction chimique, théorie et application*, p.176, Ed. Le Technicien, Dunod (1986)

³ J. Országh, [Réactions rédox et acido-basiques](#), Sciences du Vivant (Ed. Arys, Paris), vol.1, p.23-24 (1990)

Par la suite, nous allons tenter d'étendre la théorie classique à ces types de problèmes et, à travers quelques exemples simples, nous allons proposer une image globale légèrement modifiée des solutions aqueuses diluées.

2 L'état de référence des réactions d'oxydo-réduction

La « force » oxydante ou réductrice d'un couple (Cl_2/Cl^- , Ag^+/Ag , etc.) est comparée par convention à celle d'un couple de référence⁴ $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ qui fait fonctionner une électrode, celle de l'hydrogène, dont le potentiel est

$$E_{\text{H}} = E^{\circ}_{\text{H}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2]} \quad (2)$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est l'activité des ions hydronium qui déterminent l'acidité de la solution (puisque $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$), $[\text{H}_2]$ est l'activité d'hydrogène moléculaire dans l'électrode, E°_{H} est le potentiel standard de réduction du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. Par convention, $E^{\circ}_{\text{H}} = 0$ Volt à toutes les températures. Dès lors, le potentiel d'une électrode d'hydrogène est zéro, si la condition $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2]$ est remplie. Pour avoir le potentiel zéro à $\text{pH} = 0$, $[\text{H}_2]$ doit obligatoirement être égal à 1. On obtient ainsi l'électrode normale d'hydrogène, dans laquelle pour réaliser la condition $[\text{H}_2]=1$, on devrait en principe plonger « un bloc d'hydrogène », car l'activité thermodynamique n'est unitaire que dans des phases condensées pures. Le fait de barboter de l'hydrogène gazeux autour d'une électrode brillante de platine n'assure pas cette condition, car le taux de recouvrement par l'hydrogène adsorbé sur le métal n'est pas nécessairement égal à un. L'astuce expérimentale est d'utiliser une électrode de platine platiné (électrode de couleur noire) de très grande surface spécifique. Dans cette « éponge de platine » l'hydrogène adsorbé dans les pores a un comportement que l'on peut assimiler à celui d'un bloc d'hydrogène en phase condensée pure.

La condition thermodynamique sur « l'état standard » impose une température de 298K et une pression de 1 bar = 10^5 Pa (anciennement 1 atm ou 101325 Pa). Dans ces conditions, la convention admet que dans l'électrode normale d'hydrogène $[\text{H}_2] = 1$. Comme on pouvait s'y attendre, en vertu de la loi sur le déplacement d'équilibre d'adsorption des gaz sur les solides et en vertu de la loi de Henry sur la dissolution des gaz dans les liquides, la valeur numérique de l'activité d'hydrogène $[\text{H}_2]$ dépend de la pression de ce gaz dans l'électrode. On a même montré expérimentalement que $[\text{H}_2]$ est proportionnel à la pression lorsque celle-ci ne s'écarte pas trop de la valeur de 1 bar. Cette proportionnalité a été vérifiée dans le cas de quelques autres électrodes de gaz (comme celle de Cl_2/Cl^-) et abouti à la conclusion erronée d'assimiler l'activité du gaz présent dans l'électrode à sa pression. L'égalité

$$[\text{H}_2] = P_{\text{H}_2} \quad (3)$$

⁴ Historiquement, ce couple a été choisi comme référence, car il faisait fonctionner une électrode, celle de l'hydrogène, dont le potentiel était bien reproductible. Le choix était particulièrement heureux, car le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ se trouve naturellement dans l'eau et, de ce fait, sans qu'on l'ait formulé, le solvant (l'eau) est devenu une sorte d'état de référence implicite.

se trouve implicitement dans de nombreux ouvrages généraux ⁵ traitant le sujet. Dans ces conditions, l'équation (2) n'est pas homogène au point de vue dimensionnel. Le fait de remplacer la pression par la fugacité ⁶ rend évidemment l'homogénéité à l'équation, mais n'empêche pas le fait que notre convention sur le point zéro de l'échelle des potentiels dépend de l'unité choisie pour exprimer la pression d'hydrogène. E°_{H} n'est égal à zéro que si la pression est exprimée en bar ou en atmosphères.

Ces remarques sont valables pour toutes les électrodes faisant intervenir des gaz comme réactif. L'option prise avait comme effet direct d'exclure de nos conventions l'activité d'hydrogène en supprimant le terme $[\text{H}_2]$ dans l'expression mathématique de la constante d'équilibre de réduction K_{R} d'un système rédox :

$$K_{\text{R}} = \frac{[\text{Ox}][\text{H}_2]^{n/2}}{[\text{Réd}][\text{H}_3\text{O}^+]^n} = ? \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Réd}][\text{H}_3\text{O}^+]^n} \quad (4)$$

en invoquant la convention $[\text{H}_2] = P_{\text{H}_2} = 1$. De ce fait, on a complètement perdu de vue que dans toutes les solutions aqueuses contenant ou non des couples rédox, l'activité d'hydrogène $[\text{H}_2]$ a une valeur bien définie déterminée par l'équilibre



$[\text{H}_2]$ n'est égal à un que dans des cas tout à fait exceptionnels (en présence de métaux alcalins ou dans le compartiment cathodique d'un système d'électrolyse par exemple) ; sa valeur numérique est en fait déterminée par le caractère réducteur ou oxydant des couples en présence.

À ce niveau, nous devons bien faire la distinction entre activité et concentration.

$[\text{H}_2]$ n'est pas la concentration d'hydrogène moléculaire dissous dans la solution. C'est une activité exprimée numériquement à l'aide de l'échelle conventionnelle des concentrations molaires utilisée en solution. Par ailleurs, tout le monde admet que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est pas nécessairement la concentration molaire des ions d'hydronium en solution. En d'autres termes : son coefficient d'activité n'est pas égal à un. Suivant les modèles associatifs de l'eau, on peut se demander si le terme « concentration » en ions H_3O^+ a encore un sens physique. Il est plus correct de parler d'activité protonique.

Le fait de « remettre », comme nous le proposons, le terme $[\text{H}_2]$ dans l'équation (4) ne modifie pas les calculs électrochimiques classiques basés sur la loi de Nernst. Les valeurs numériques des potentiels standards de réduction n'en sont pas modifiées non plus.

Nous proposons tout simplement d'explicitier et de calculer l'activité électronique exprimée à l'aide d'une échelle d'activité d'hydrogène qui pourrait se former dans une solution aqueuse grâce à la réaction (5) lors de l'introduction d'un système rédox dans l'eau.

⁵ Voir entre autres : D.R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, p. 102, Ed. Chapman and Hall (2^{de} édition), (1974)

⁶ P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3^{ème} édition, Oxford Univ. Press, (1990)



Ceci équivaut à introduire la notion du rH_2 :

$$rH_2 = -\log[H_2] = \log \frac{1}{[H_2]} \quad (6)$$

analogue pour les réactions d'oxydo-réduction, à la notion du pH pour les réactions acido-basiques.

L'intérêt de cette démarche apparaît directement dès que nous abordons l'étude des propriétés rédox de l'eau pure.

3 Les notions de neutralité et d'indifférence dans l'eau

Fait expérimental : une électrode métallique inerte plongée dans l'eau pure prend un potentiel de l'ordre de +400 mV par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. Cette valeur est reproductible à une dizaine de millivolts près et n'est pratiquement pas influencée par un barbotage d'oxygène ou d'azote. Les précautions extrêmes prises par les anciens expérimentateurs quant à l'atmosphère gazeuse au-dessus du liquide ⁷ pour mesurer le rH_2 , des solutions aqueuses semblent donc superflues. Les problèmes de la reproductibilité des mesures relevaient en fait plus de l'état de surface des électrodes et des imperfections des appareils utilisés que de la présence ou non d'air dissous dans l'eau ⁸.

Lorsqu'on demande à un électrochimiste de calculer le potentiel d'une électrode brillante de platine plongée dans l'eau pure, il abandonne rapidement la partie s'il ne connaît pas la notion du rH_2 . Par un calcul thermodynamique simple, à partir de l'enthalpie libre standard de formation de l'eau, on peut calculer l'activité du $[H_2]$ dans l'eau, d'où l'on tire⁹ $rH_2 = 27,6$ à 25°C. Étant donné que

$$rH_2 = \frac{2FE}{2,303 RT} + 2pH \quad (7)$$

et que dans l'eau pure $pH = 7$, on trouve le potentiel recherché : $E = 0,402$ Volt, et c'est ce qu'on mesure aussi expérimentalement à une dizaine de millivolts près. Une telle solution peut être considérée comme neutre au point de vue rédox.

Afin de différencier la neutralité acido-basique et rédox, appelons cette dernière indifférence, suivant la proposition de Dérivé ¹⁰.

Même si la chose paraît élémentaire, lorsqu'on parle de « neutralité » à propos des solutions aqueuses, on ne pense qu'à la neutralité acido-basique caractérisée par $pH = 7$. En fait, il faut également tenir compte de la « neutralité rédox » correspondant à $rH_2 = 27,6$ que les utilisateurs arrondissent à 28. Une telle solution est dite indifférente. Un milieu aqueux est dit « réducteur » ou

⁷ F. Vlès et M. Gex, C.R. Soc. Phys. Biol., tome XVII, n°72, janvier et n°73, février 1944.

⁸ La surestimation de l'influence de l'oxygène provient probablement de la définition erronée du rH de Clark liant cette grandeur à une pression d'hydrogène fictive dans la solution. On pensait alors que l'oxygène était susceptible de déplacer l'équilibre d'auto-électrolyse de l'eau et, de ce fait, de modifier le rH . En fait l'électrode d'oxygène est un système rédox très lent, avec un courant d'échange de l'ordre de 10^{-11} Ampère/cm² {Réf. : J.O'M. Bockris, A.K.M.S. Huq, Proc. Roy. Soc. (A), vol. 237, p. 277 (1956)}. Il ne peut donc déplacer l'équilibre de la réaction d'auto-électrolyse de l'eau d'une manière mesurable.

⁹ Cf. référence 3.

¹⁰ M. Dérivé, *Les applications industrielles du rH et du potentiel d'oxydo-réduction*, p.62, 2^{ème} édition, Dunod (1949)

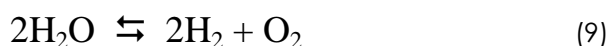
« anti-oxydant » si son rH_2 est situé entre 0 et 28, il est oxydant si son rH_2 se trouve entre 28 et 42. Une solution très acide ou basique peut parfaitement être indifférente au point de vue rédox ¹¹, comme une solution à $pH = 7$ peut être réductrice ou oxydante par rapport à l'état de référence qui est l'eau pure.

4 Quelques systèmes rédox incomplets

L'état de référence des réactions acido-basiques (échange de protons) et d'oxydo-réduction (échange d'électrons) est donc l'eau pure, milieu à la fois neutre et indifférent. Dans un tel milieu, l'équilibre d'auto-protolyse



se déplace uniquement par l'adjonction d'un acide ou d'une base, tandis que celui de l'auto-électrolyse



n'est modifié que par la présence des corps pouvant céder ou capter des électrons. Quand l'adjonction d'un corps ne modifie pas le pH de l'eau, on dit que ce corps est neutre au point de vue acido-basique. De même, l'adjonction d'un corps indifférent au point de vue rédox ne modifiera pas le rH_2 de l'eau. C'est le cas notamment de la plupart des acides forts qui, tout en abaissant le pH , augmentent le potentiel E dans les mêmes proportions, de telle manière à ce que le rH_2 reste constant ¹².

Ce qui est par contre plus surprenant, c'est le comportement des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ et de fer ferreux Fe^{2+} réputés « réducteurs ». Eu égard à leur potentiel standard de réduction $E^\circ = +0,08$ Volt pour le système $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et $E^\circ = +0,771$ Volt pour le système Fe^{3+}/Fe^{2+} , on pourrait s'attendre à ce que l'ion thiosulfate, plus réducteur abaisse d'avantage le rH_2 de l'eau que l'ion fer ferreux. C'est l'inverse qui se passe : le rH_2 des solutions de thiosulfate dont la concentration est comprise entre 10^{-8} et 10^{-3} mole/litre, reste 28 à quelques dixième d'unités près ¹³, tandis que le rH_2 des solutions de Fe^{2+} est bien inférieur à 28 et varie fortement avec la concentration (Cf. figure 1).

Le niveau d'échanges électroniques entre l'eau et les solutés n'est donc pas déterminé par la valeur de leur potentiel standard de réduction E° . Pour quantifier ces types d'interactions, il faudrait entreprendre l'étude systématique des systèmes rédox incomplets en solutions diluées, en mesurant le rH_2 en fonction de la concentration. Nous allons montrer par la suite que le rH_2 d'une solution ne contenant qu'un réducteur varie linéairement avec le logarithme de la concentration :

$$rH_2 = \frac{2}{2+n} \left(\log \frac{2}{nC_R} + pK_R + npH \right) \quad (10)$$

¹¹ C'est le cas, entre autres d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude caustique (NaOH).

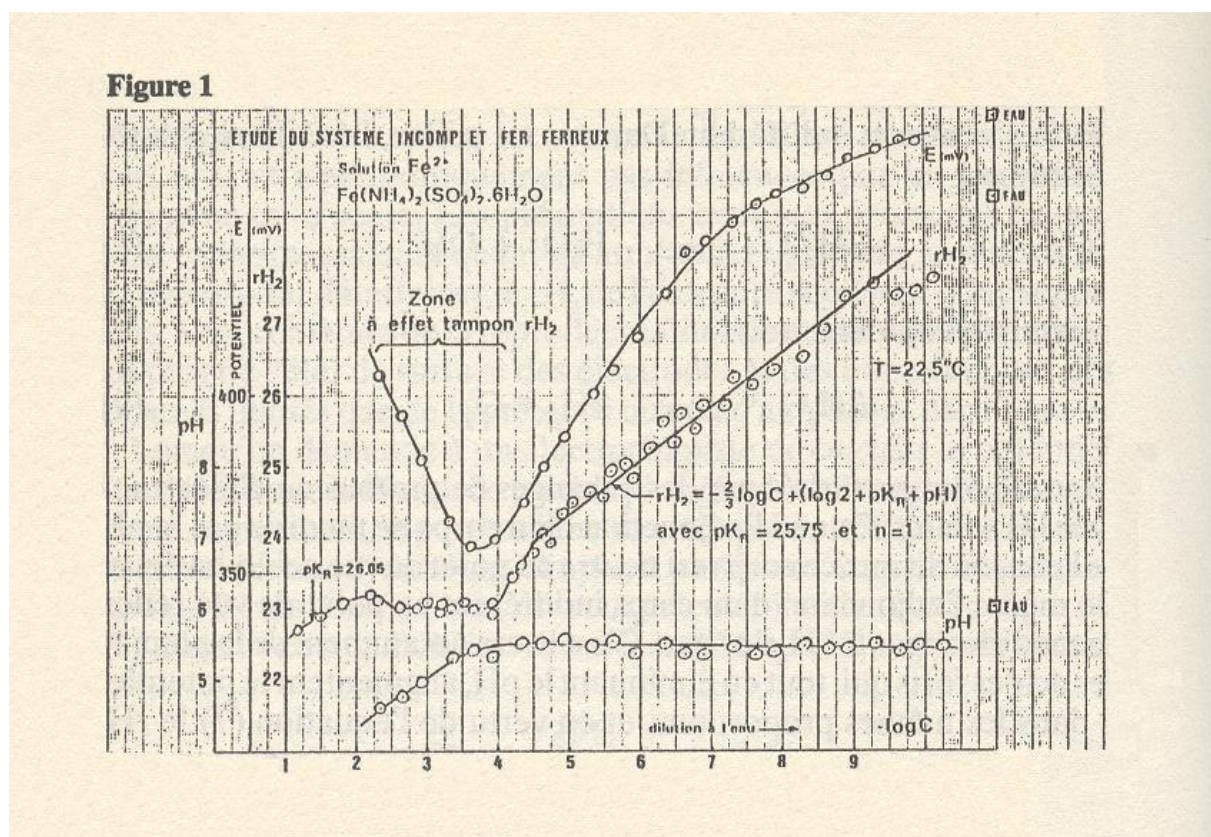
¹² Dans ce cas précis, l'augmentation du potentiel E ne signifie nullement que l'état rédox de la solution a été modifié : il n'y a pas eu d'échange d'électrons entre les solutés et l'eau. Contrairement à la croyance largement partagée par les chimistes, le potentiel E n'est pas une mesure de l'état rédox d'un système, puisqu'il dépend à la fois des échanges protoniques et des échanges électroniques.

¹³ Toutefois, à des concentrations supérieures à 10^{-3} mole/litre, le rH_2 diminue rapidement.

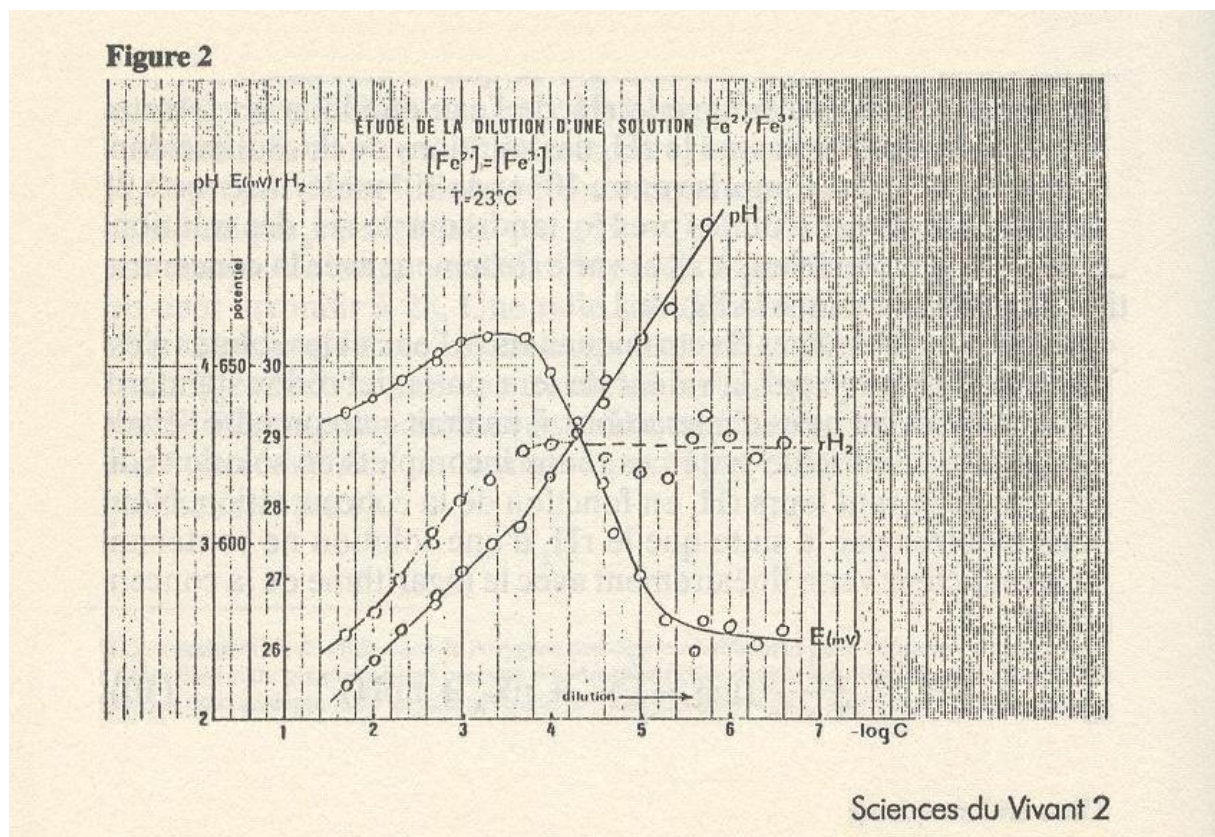
où C_R est la concentration analytique du réducteur et $pK_R = -\log K_R$. La validité de cette relation est située dans le domaine des concentrations de $10^{-7} < C_R < 10^{-3}$ mole/litre. À l'aide de la formule (10) on peut déterminer expérimentalement les valeurs réelles de K_R caractérisant les échanges électroniques avec l'eau. Ces K_R ne sont évidemment pas identiques à celles calculées à partir des potentiels standards de réduction, mais la comparaison systématique des deux valeurs nous aiderait à mieux comprendre la réactivité réelle des couples rédox.

Ces études, facilement réalisables, nous réservent sans doute des surprises comme l'indique celle du système incomplet Fe^{2+} en milieu légèrement acide (voir figure 1). Dans le domaine de concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-2} mole/litre, on observe une stabilisation inattendue ¹⁴ de la valeur du rH_2 . Cet effet tampon rédox mériterait une étude approfondie, car on peut penser raisonnablement qu'un tel milieu possède des propriétés biologiques remarquables. Nous avons observé que de nombreuses eaux de source reconnues exceptionnellement bonnes à boire ont un rH_2 assez bien tamponné.

Lors de la dilution d'un système rédox bien défini, comme celui d'un mélange équimolaire de Fe^{2+} et de Fe^{3+} , le potentiel E ne devrait en principe pas dépendre de la concentration, pour autant que le rapport $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ soit constant. En fait, la dilution déplace non seulement les équilibres de complexation éventuels, mais elle modifie également le bilan des échanges d'électrons avec l'eau. La figure 2 illustre bien ce phénomène.

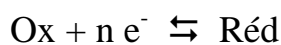


¹⁴ Cette stabilisation du rH_2 peut également être le fait de la formation de complexes avec l'ion Fe^{2+} .



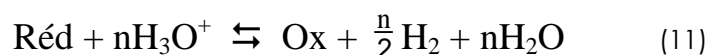
5 Le calcul du rH_2 d'une solution aqueuse à partir des concentrations des solutés

À l'instar des calculs du pH, nous pouvons également calculer à priori le rH_2 d'une solution contenant des systèmes rédox ¹⁵. A cette fin, dissolvons C_R mole de réducteur et C_O moles d'oxydant par litre (concentrations analytiques), constituant le couple rédox

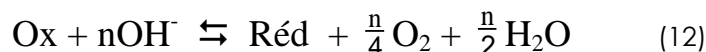


dont le potentiel standard de réduction est E° .

Dès lors, nous avons les interactions avec l'eau caractérisées par les réactions :



¹⁵ Le calcul que nous développons ici pourrait se trouver avantageusement dans le cours de chimie générale d'un premier cycle universitaire car, avec le calcul du pH et du rH_2 , on montre d'une façon cohérente le caractère semblable des réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques. Le chemin réactionnel de toute transformation pourrait alors être visualisé dans l'espace des coordonnées pH - rH_2 caractérisant le bilan des échanges électriques (protons, électrons). Cette façon de voir apporterait une plus grande maîtrise dans l'étude des réactions ioniques en milieu aqueux. Sans parler des applications en biologie et en médecine. La bio-électronique Vincent en est la plus belle illustration.



Soient x la proportion du réducteur qui s'oxyde suivant la réaction (11) et y la proportion de l'oxydant qui se réduit suivant la réaction (12).

Dans ce cas, à l'équilibre, la concentration en réducteur et en oxydant s'établit comme suit :

$$\left. \begin{aligned} [\text{Réd}] &= C_R - xC_R + yC_o \\ [\text{Ox}] &= C_o - yC_o + xC_R \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Si la diminution de l'activité d'hydrogène (exprimée en mole/litre), suivant la réaction :



est z , nous pouvons écrire :

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2] &= x \frac{n}{2} C_R - z \\ [\text{O}_2] &= y \frac{n}{4} C_o - \frac{1}{2} z \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

puisque H_2 apparaît dans la réaction (11) et disparaît dans la réaction (14), tandis que O_2 (ou plus exactement son activité) apparaît en (12) et disparaît en (14).

Éliminons les variables x , y et z des équations (13) et (15) pour obtenir :

$$\left. \begin{aligned} [\text{Réd}] &= C_R - \frac{2}{n} [\text{H}_2] + \frac{4}{n} [\text{O}_2] \\ [\text{Ox}] &= C_o - \frac{4}{n} [\text{O}_2] + \frac{2}{n} [\text{H}_2] \end{aligned} \right\}$$

et introduisons le résultat obtenu dans la relation

$$[\text{H}_2]^{\frac{n}{2}} = K_R \frac{[\text{Réd}]}{[\text{Ox}]} [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

obtenue à partir de l'équation (4). Dans ce cas, nous avons :

$$[\text{H}_2] = K_R \frac{C_R - \frac{2}{n} [\text{H}_2] + \frac{4}{n} [\text{O}_2]}{C_o - \frac{4}{n} [\text{O}_2] + \frac{2}{n} [\text{H}_2]} [\text{H}_3\text{O}^+]^n \quad (16)$$

La relation (16) obtenue est la formule générale pour calculer l'activité d'hydrogène dans une solution contenant un ou éventuellement plusieurs couples rédox. Elle est équivalente à la formule classique établie ¹⁶ pour calculer l'activité protonique pour le pH, à savoir :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (17)$$

où C_a et C_b sont respectivement les concentrations analytiques de l'acide et de la base, K_a est la constante d'acidité. À partir de la relation (17), au moyen d'hypothèses simples, on obtient toutes les formules pratiques pour calculer le pH. Ces formules se trouvent dans tous les traités de chimie générale ¹⁷.

On peut procéder de la même façon pour simplifier la relation (16) et trouver les formules utilisables dans des cas particuliers.

6. Solutions aqueuses ne contenant qu'un réducteur

La solution ayant un caractère réducteur, on peut admettre que $[\text{H}_2] \gg [\text{O}_2]$.

Sauf dans le cas des solutions très diluées (où $C_R < 10^{-8}$ mole/litre), et dans celles contenant un réducteur exceptionnellement fort (métal alcalin par exemple), on peut admettre que $C_R \gg [\text{H}_2]$, l'activité d'hydrogène étant généralement très faible. De plus, dans notre cas la concentration analytique de l'oxydant (ou plus exactement la forme oxydée du système rédox) est nulle : $C_o = 0$.

Moyennant ces hypothèses, la relation (16) peut être écrite sous une forme simplifiée :

$$[\text{H}_2]^{n/2} = K_R \frac{nC_a}{2[\text{H}_2]} [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

d'où l'on tire la relation pratique :

$$r_{\text{H}_2} = \frac{2}{2+n} \left(\log \frac{2}{nC_R} + pK_R + npH \right) \quad (18)$$

À titre d'exemple, calculons le r_{H_2} des solutions contenant 10^{-5} et 10^{-7} mole de Fe^{2+} par litre à $\text{pH} = 5,5$. Le pK_R réel de ce système ¹⁸ est égal à 25,75 ; le nombre d'électrons échangés entre Fe^{2+} et Fe^{3+} est $n = 1$. En introduisant ces données dans la relation (18), nous avons :

$$r_{\text{H}_2} = \frac{2}{2+1} \left(\log \frac{2}{10^{-5}} + 25,75 + 5,5 \right) = 24,4$$

¹⁶ L. de Brouckère, *Chimie générale*, Presses Universitaires de Bruxelles, vol.2, (1971)

¹⁷ A titre d'exemple, dans une solution contenant un acide faible, $C_b = 0$, puisqu'il n'y a pas de base, la solution étant acide, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, l'acide étant faible (faiblement dissocié) $C_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$. Moyennant ces hypothèses, à partir de l'équation (17), nous retrouvons la formule bien connue pour calculer le pH d'un acide faible :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_a \text{ ou bien } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a).$$

¹⁸ Déterminé à partir du graphique r_{H_2} en fonction du $\log C_R$.



À $C_R = 10^{-7}$ mole/litre, avec la même formule nous obtenons $rH_2 = 25,7$. Les valeurs expérimentales sont respectivement 24,5 et 25,9 en bon accord avec les prévisions théoriques.

7 Solutions aqueuses ne contenant qu'un oxydant

Le rH_2 d'une telle solution sera bien supérieure à 28. On peut donc admettre que $[H_2] \ll [O_2]$. De plus, la concentration analytique du réducteur (la forme réduite du couple rédox) étant zéro, $C_R = 0$. Il en résulte que la relation (16) se réduit à

$$[H_2]^{\frac{n}{2}} = K_R \frac{\frac{4}{n}[O_2]}{C_o - \frac{4}{n}[O_2]} [H_3O^+]^n \quad (19)$$

La relation (19) n'a de sens physique que pour $C_o > \frac{4}{n} [O_2]$. En tenant compte de la réaction d'auto-électrolyse de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$, dont la constante d'équilibre est

$$K_e = [H_2]^2 [O_2] = 10^{-84} \quad (20)$$

Nous pouvons écrire que

$$[H_2]^{n/2} = \left[\frac{K_e}{[O_2]} \right]^{n/4} \quad (21)$$

Pour un oxydant donné, dans une solution à pH déterminé, le terme

$$\frac{K_e^{n/4}}{K_R [H_3O^+]^n} = \text{const.}$$

et l'équation (19) s'écrit :

$$\frac{K_e^{n/4}}{K_R [H_3O^+]^n} = \frac{\frac{4}{n}[O_2]^{\frac{n}{4}}}{C_o - \frac{4}{n}[O_2]} \quad (22)$$

Si l'oxydant en question est fort et le niveau d'échange électronique avec l'eau est élevé, le terme $C_o - \frac{4}{n} [O_2]$ de l'équation (22) devient très petit. Un tel système doit donc remplir la condition

$$K_e^{n/4} \gg K_R [H_3O^+]^n \quad (23)$$

Il en résulte que

$$[\text{O}_2] = \frac{n}{4} C_o \quad (24)$$

avec une très bonne approximation. En tenant compte de (20), le $r\text{H}_2$ d'une solution contenant un oxydant fort peut donc être calculé par l'équation

$$[\text{H}_2] = \left[\frac{4K_e}{nC_o} \right]^n$$

ou bien

$$r\text{H}_2 = \frac{1}{2} \left[pK_e + \log \frac{nC_o}{4} \right] \quad (25)$$

Malheureusement, la plupart des systèmes oxydants sont plus faibles et ne remplissent pas les conditions (23) et (24). Leur réaction avec l'eau est tellement faible que

$$C_o \gg \frac{4}{n} [\text{O}_2] \quad (26)$$

Dans ces conditions, en tenant compte de (20), l'équation (19) devient :

$$[\text{H}_2]^{\frac{n+4}{2}} = \frac{4K_R K_e}{nC_o} [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

ce qui donne :

$$r\text{H}_2 = \frac{2}{n+4} \left[\log \frac{nC_o}{4} + pK_R + pK_e + np\text{H} \right] \quad (27)$$

La relation (27) est d'une validité plus générale que la formule (25) qui constitue un cas limite.

8. Le caractère irréversible des réactions rédox avec l'eau

Le calcul développé ci-dessus est basé sur l'existence d'un équilibre thermodynamique entre les solutés rédox et l'eau suivant la réaction (5). Rigoureusement parlant, cette condition n'est jamais remplie, mais le formalisme mathématique développé permet d'interpréter des résultats expérimentaux et d'expliquer pourquoi la plupart des couples rédox n'obéissent pas à la théorie classique.

Les constantes K_R calculées au départ des graphiques $r\text{H}_2$ vs. $\log C$ [à l'aide des équations (18) et 27) diffèrent pour la forme oxydée K_R^{ox} et la forme réduite K_R^{red} d'un couple rédox. Toutefois, la

forme arithmétique des potentiels E° calculés au départ de ces K_R expérimentaux pour la forme réduite :

$$E^\circ_{\text{réd}} = - \frac{2,303RT}{nF} \log K_R^{\text{réd}} \quad (28)$$

et pour la forme oxydée :

$$E^\circ_{\text{ox}} = - \frac{2,303RT}{nF} \log K_R^{\text{ox}} \quad (29)$$

sont différents du potentiel standard de réduction E° du couple mesuré à l'aide de mélanges des formes oxydée et réduite en appliquant la loi de Nernst (voir figure 3)¹⁹. Les valeurs de E° déterminées expérimentalement pour la forme oxydée, à savoir E°_{ox} , puis la forme réduite, à savoir $E^\circ_{\text{réd}}$ d'un couple encadrent la valeur E° publiée dans les tables²⁰. On observe que $E^\circ_{\text{ox}} > E^\circ > E^\circ_{\text{réd}}$ probablement à cause de la réactivité différente de la forme oxydée et de la forme réduite vis-à-vis de l'eau. Dans ce résultat, les interactions avec les autres ions présents dans la solution étudiée peuvent aussi jouer un rôle. Vu sous cet angle, chaque corps susceptible d'échanges électroniques avec l'eau constitue un cas particulier. Il arrive même que le nombre n d'électrons échangés avec l'eau, n'est pas nécessairement celui que l'on prévoit au départ de l'équation (5). Ce fait se traduit expérimentalement par une modification de la pente de la droite rH_2 vs. $\log C$. La vérification expérimentale des relations (16), (18) et (27) n'est donc pas toujours simple.

Vlès a d'ailleurs pressenti de phénomène²¹, car en 1944 il parlait déjà de « changement de définition (K_R) de la molécule » en fonction de la dilution. C'est la raison cachée de l'échec de Clark²² que l'on pourrait appeler « effet cybotactique » car il a lieu dans la couche de solvation de l'espèce en solution.

Les propriétés rédox d'un cation métallique dépendent également de la nature des anions avec lesquels il se trouve en solution. C'est à ce niveau qu'apparaît l'avantage des tables de pK_R mesurés suivant notre méthode pour chaque réactif rédox dans un système incomplet soluté – eau. La combinaison de ces valeurs donnerait par calcul la valeur réelle des rH_2 et des potentiels que l'on pourrait mesurer dans les solutions contenant des mélanges de ces corps pouvant former des couples rédox. Il est tout à fait illusoire de prétendre à une telle approche de la réalité expérimentale au départ des valeurs de potentiel standard de réduction publiées dans les tables.

Un « puriste » en thermodynamique pourrait objecter à cela qu'on ne peut pas traiter un phénomène irréversible (ou peu réversible) à l'aide d'un formalisme mathématique prévu pour des phénomènes d'équilibre stable. Cette objection n'est justifiée que sur le plan formel. Elle est sans objet sur le plan pratique. On peut même retourner cette objection, car les réactions dites « réversibles » constituent en fait une infime minorité dans le lot des réactions chimiques possibles et envisageables. Mais cela n'empêche pas l'établissement des tables contenant des grandeurs d'équilibre. Le traitement dit « pseudo-thermodynamique » des phénomènes irréversibles est couramment utilisé par les chimistes. L'exemple le plus connu de ce type de traitement est la

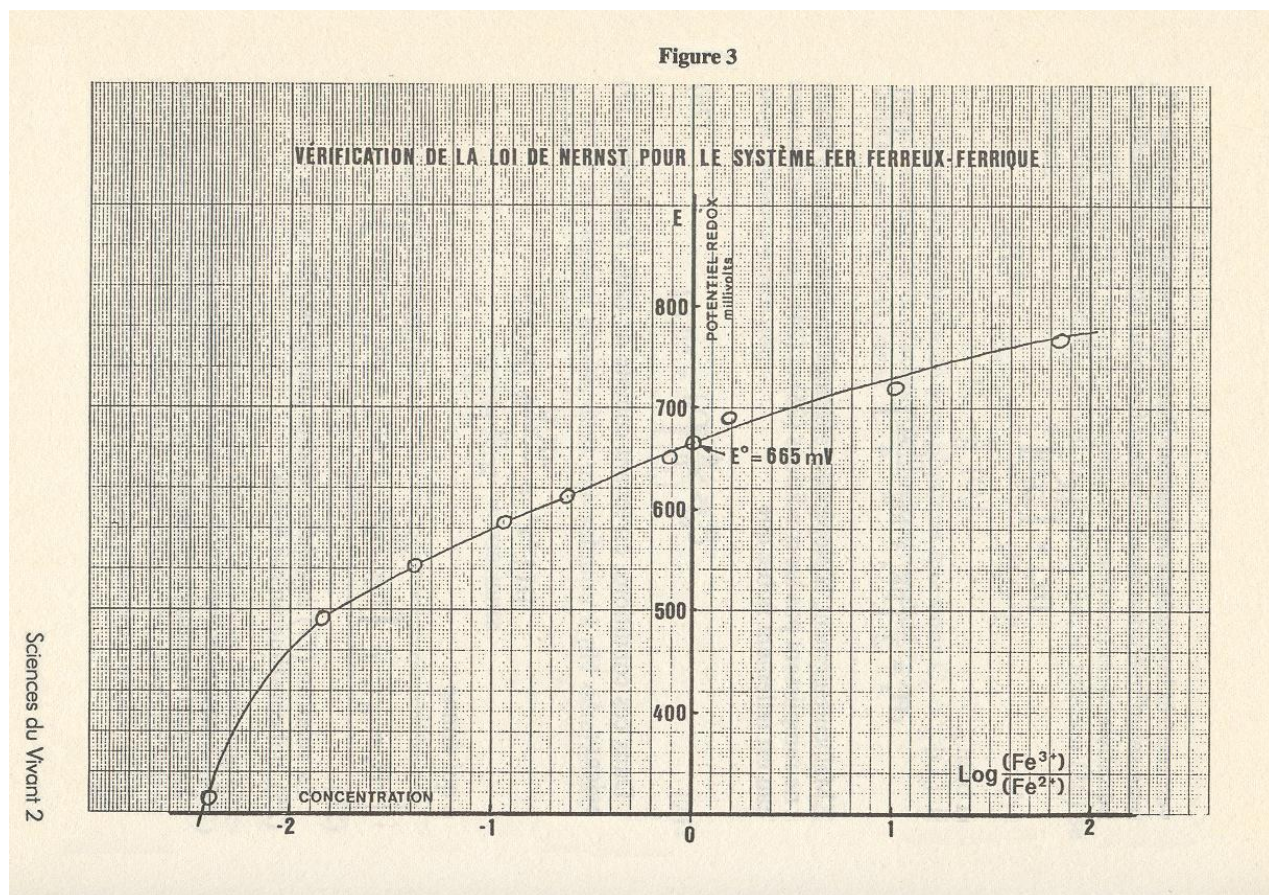
¹⁹ Résultats expérimentaux reproduits indépendamment de nos travaux par S. Sabus, *Étude du potentiel d'oxydo-réduction et ses applications dans l'épuration des eaux*. Travail de fin d'études à la Fondation Universitaire Luxembourgeoise (FUL) à Arlon (1990).

²⁰ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69^{ème} édition (1988-89)

²¹ F. Vlès et M. Gex, C.R. Soc. Phys. Biol., tome XVII, n°73, février 1944.

²² W.M. Clark, Hygienic Lab. Bull., vol.151, p.342 (1928)

théorie classique des vitesses absolues d'Eyring. Les grandeurs pseudo-thermodynamiques d'activation tirées de cette théorie sont pourtant bien utiles.



9. Structure des solutions aqueuses et bilan des charges échangées avec les solutés

Le fait d'introduire le concept du rH_2 pour caractériser les solutions aqueuses est susceptible de préciser certains aspects de la vision que nous avons de la structure de l'eau.

L'hypothèse classique suivant laquelle la genèse d'un potentiel sur une électrode rédox est liée directement à la concentration des solutés, attribuée à l'eau le rôle mineur d'un milieu continu à constante diélectrique bien défini. C'est la base de la théorie de Debye-Hückel formulée en 1924 dont les améliorations ne portent que sur le raffinement des hypothèses et des techniques de calcul. Suivant ce modèle théorique, il est inconcevable que des quantités aussi faibles d'hydrogène moléculaire, dilutions dites « homéopathiques », que celles qui se trouvent dans une solution à $rH_2 = 28$ par exemple puissent engendrer un potentiel mesurable sur une électrode. Ce type d'argumentation est courant dans les traités classiques d'électrochimie ²³. C'est probablement une des raisons pour lesquelles les physico-chimistes ont abandonné l'usage (pourtant bien commode) du rH de Clark. A qui dirait : « On ne peut tout de même pas travailler avec une grandeur physique liée à la concentration des molécules absentes dans la solution ! », on

²³ J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol.2, Plenum, New York (1970)



pourrait demander s'il est bien certain de l'existence des ions de H_3O^+ (dans le sens rigoureux du terme) dans l'eau. En fait, nous ne savons pas exactement comment les protons sont répartis dans cette structure d'une grande complexité qu'est l'eau liquide. Ce que nous savons, c'est que la moindre modification (si faible soit-elle à l'échelle des concentrations) de charge électrique (par échange d'électrons ou de protons) se répercute instantanément sur toute la masse de l'eau (le rH_2 aussi bien que le pH sont déterminés à l'aide de mesures de potentiel électrique). La modification se traduit par un changement du potentiel de l'électrode en contact avec la solution. En ce sens, l'adjonction d'un proton (acidification) ou l'enlèvement d'un électron (oxydation) est détecté de la même façon : par une augmentation de E d'où l'ambiguïté des mesures de potentiel.

En milieu vivant ou en solution diluée tout se fait par l'intermédiaire de l'eau. Nos instruments de mesure ne « voient » les phénomènes qu'à travers l'eau modifiée par les solutés ou par les champs électromagnétiques extérieurs. L'énergie configurationnelle emmagasinée est donc d'une importance capitale dans les solutions aqueuses. Outre les effets spécifiques dus à la forme des molécules de soluté, on peut admettre à présent l'importance prédominante du bilan électronique et protonique dans la détermination de la structure de l'eau. C'était d'ailleurs l'intuition géniale de Louis-Claude Vincent ²⁴ incompris par ses contemporains habitués à une vision « pondérale » de la matière ²⁵. Le bilan des charges détermine non seulement la densité d'énergie de cohésion que l'on apprécie à l'aide de la compressibilité isotherme, mais également la « pression effective P_e » de Gibson ²⁶ directement liée à l'électrostriction. Ce bilan détermine également les équilibres subtils entre les diverses formes pseudo-polymériques de l'eau dont les mobilités dépendent évidemment de leur taille. A ce niveau, nous rejoignons de nouveau l'intuition de Vincent concernant la résistivité électrique des solutions aqueuses liée à la viscosité du milieu.

Dans les solutions fortement diluées l'importance des concentrations disparaît devant celle des structures induites déterminées par un bilan de charges (protonique et électronique).

Tout cela jette une lumière particulière sur l'importance des impuretés et des éléments à l'état de traces dans l'eau en interaction avec le vivant.

²⁴ L.-C. Vincent, *Rev. Pathologie Gén. et Phys. Clinique*, n°677, p.40, avril 1956.

²⁵ C'est dans cette vision pondérale que l'homéopathie a du mal à s'insérer.

²⁶ R.E. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, p.865 (1934)