

Le potentiel redox E et le rH2

deux approches de l'évaluation de la force des oxydants et des réducteurs

par André FOUGEROUSSE
Maître de Conférences - Faculté de Chimie
Université Louis Pasteur - B.P. 296 R 8 - 67008 Strasbourg Cedex

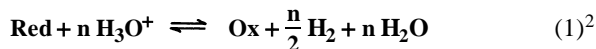
La description classique du comportement des électrolytes en solution aqueuse ne met pas en évidence l'interdépendance étroite qui existe entre les transferts de protons et les transferts d'électrons.

Les travaux de notre collègue Joseph ORSZAGH, de l'Université de MONS¹ ([1], [2], et [3]), tout en précisant la signification physique de quelques grandeurs électrochimiques, établissent un parallélisme singulier entre les réactions acido-basiques, mesurées par le pH, et les réactions d'oxydo-réduction, appréhendées au moyen de l'unité rH2.

Dans le domaine de l'oxydo-réduction, il démontre tout l'intérêt du rH2, notamment pour traiter le cas de l'eau chimiquement pure et celui des systèmes redox incomplets ou très dilués, domaines où les formules classiques ne permettent pas de traiter les observations expérimentales.

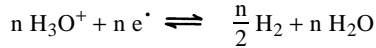
1. L'ÉTAT DE RÉFÉRENCE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION LE RÔLE DE L'ACTIVITÉ D'HYDROGÈNE (H₂)

La force oxydante ou réductrice d'un couple redox placé en solution dans l'eau, est liée à la valeur de la constante K_R^0 de l'équilibre :



-
1. Service de Chimie Physique Appliquée -
19, avenue V. Maistriau - B - 7000 MONS (BELGIQUE).
 2. La définition de l'IUPAC place l'oxydant à gauche. Nous maintenons cette écriture, à partir de laquelle J. ORSZAGH a établi sa démonstration et ses calculs.

équilibre obtenu en combinant les demi-réactions :



L'expression de la constante de cet équilibre est :

$$K_R^0 = \frac{(\text{Ox}) (\text{H}_2)^{n/2}}{(\text{Red}) (\text{H}_3\text{O}^+)^n} \quad (2)$$

Plus la valeur de la constante K_R^0 est élevée, plus le réducteur du couple est fort.

Dans la pratique on ne mesure pas directement la constante K_R^0 , mais on la calcule à partir de la loi de NERNST (3), appliquée à des mesures de potentiels effectuées sur une série de solutions contenant le couple redox à différentes concentrations.

Ces potentiels sont repérés, par convention, par rapport à l'électrode à dihydrogène.

$$E = E^0 + \frac{2,303 R \cdot T}{n F} \cdot \log \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (3)$$

Le potentiel redox standard E^0 est lié à la valeur numérique de K_R^0 par la relation :

$$E^0 = - \frac{2,303 R \cdot T}{n F} \cdot \log K_R^0 \quad (4)$$

Lorsque l'on reporte la valeur de E^0 de la relation (4) et la valeur de K_R^0 de la relation (2) dans l'équation de NERNST (3), on obtient :

$$E = \frac{2,303 R \cdot T}{2 F} \cdot \log \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{H}_2)} \quad (5)$$

Cette relation, extrêmement importante, montre que le potentiel d'une électrode inerte plongée dans une solution aqueuse qui contient un couple redox, *ne dépend que* de l'activité des ions hydroxonium et de celle de l'hydrogène moléculaire.

Tout se passe comme si l'instrument de mesure «voyait» les propriétés de l'électrolyte à travers l'eau, celle-ci étant modifiée par l'électrolyte au niveau de la quantité de protons et de la quantité d'électrons disponibles.

Cette formule est remarquablement bien vérifiée expérimentalement. L'une de ses applications spectaculaires est le titrage potentiométrique d'un acide par une base, sans électrode de pH, en utilisant un conducteur quelconque comme électrode indicatrice.

En effet, la plupart des couples acide-base étant à peu près inertes au point de vue redox, on travaille à activité d'hydrogène (H_2) constante.

On observe également que le potentiel redox est toujours la somme de deux termes, en décomposant la relation (5) :

$$E = \frac{2,303 R \cdot T}{2 F} \log \frac{1}{(H_2)} - \frac{2,303 R \cdot T}{F} \text{pH} \quad (6)$$

\downarrow
échanges d'électrons

\downarrow
échanges de protons

où le premier terme caractérise les échanges électroniques et le second, les échanges protoniques entre le soluté et l'eau.

Par conséquent, si l'on n'évalue pas la contribution du terme $\log 1/(H_2)$, on ne peut pas savoir quelle est la part des réactions acido-basiques dans le potentiel mesuré.

2. DE L'INTÉRÊT D'OBSERVER LE «POTENTIEL EN DIHYDROGÈNE rH2»

En appelant «potentiel en dihydrogène» ou rH2, le logarithme décimal de l'inverse de l'activité de l'hydrogène moléculaire³ dans la solution, on pose :

$$rH_2 = \log \frac{1}{(H_2)} \quad (7)$$

La relation (6) devient alors :

$$E = \frac{2,303 R \cdot T}{2 F} (rH_2 - 2 pH) \quad (8)$$

d'où l'on tire :

$$rH_2 = \frac{2 F}{2,303 R \cdot T} \cdot E + 2 pH \quad (9)$$

C'est cette dernière relation qui permet de calculer la valeur du rH_2 à partir de la mesure expérimentale du potentiel E et de celle du pH , et qui permet ainsi d'évaluer la force d'un oxydant (ou d'un réducteur) en identifiant *les seuls transferts d'électrons*.

Cette définition ressemble formellement à celle du « rH » introduit par CLARK en 1920 ([4] et [5]). Son interprétation faisait appel à une «pression d'hydrogène» inexistante dans les solutions aqueuses.

Cette erreur conceptuelle a abouti au rejet de cette notion pourtant fort utile par le monde scientifique et, en dépit des travaux ultérieurs notamment de VLES, DERIBERE et VINCENT, le rH_2 a du mal à s'imposer en tant que notion équivalente et complémentaire au potentiel redox classique E .

C'est par égard envers les travaux de pionnier de CLARK qu'il est convenu de conserver le symbole rH_2 pour cette unité.

Bien qu'à partir des années 1960, la plupart des physico-chimistes ait abandonné l'usage du rH au profit de l'échelle de potentiels (avec l'ambiguïté que nous venons de relever), en biologie et en biochimie, le rH s'est révélé être un outil intéressant pour caractériser des systèmes redox (surtout indéterminés) ([6], [7] et [8]).

Le rH_2 est par conséquent un concept thermodynamique pertinent, qui caractérise correctement le degré des échanges électroniques entre l'eau et les systèmes redox dissous, selon la réaction (1).

-
3. J. ORSZAGH [1] propose la définition suivante :
 «(H_2) représente l'activité thermodynamique (ou la concentration molaire théorique) de l'hydrogène moléculaire que l'on pourrait former suite aux échanges électroniques qui ont lieu entre un couple redox et l'eau, suivant la réaction de référence (1)».

La réalité expérimentale de (H_2) apparaît clairement dans les quelques exemples suivants :

– lorsqu'on mesure le pH et le potentiel E d'une solution d'acide fort, en fonction de la concentration, on observe que pH et E varient en sens inverse, de sorte que le rH2 reste constant (et pratiquement égal à celui de l'eau pure). Ces acides sont donc neutres au point de vue redox.

Cette expérience illustre bien les limites de l'interprétation de la valeur du potentiel E, puisqu'elle montre qu'un potentiel plus élevé, mesuré dans une solution plus acide, ne correspond pas à l'expression d'un caractère oxydant plus fort...

– de nombreux systèmes redox de type métal/oxyde métallique, présentent cette propriété de compensation spontanée du pH par le potentiel E.

F. VLES avait même proposé, en 1943, un montage expérimental pour la mesure directe du rH au moyen de cette propriété [9] ;

– dans les représentations graphiques potentiel/pH (diagrammes de POURBAIX), les segments obliques correspondent généralement à une valeur constante du rH2 ;

– la vitesse de développement des bactéries anaérobies obéit à une loi simple en rH2 ;

– les domaines de prolifération des bactéries et des virus sont délimités par des valeurs bien précises du pH et du rH2 du milieu ;

– nous avons nous-même confirmé, en 1977-1978, en milieu hospitalier, tout l'intérêt de la méthode de Louis Claude VINCENT, qui consiste à repérer l'état de santé d'un individu en mesurant pH, rH2 et résistivité sur le sang, la salive et l'urine. Certains troubles induisent des déviations caractéristiques de ces paramètres, déviations qui peuvent être repérées très tôt ([10] et [11]).

Le calcul du potentiel de l'eau pure

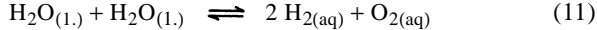
Le calcul du potentiel de l'eau pure, mesuré expérimentalement à + 0,400 volt à 25°C, ne peut se faire qu'au moyen du rH2.

Cette mesure, reproductible à une dizaine de millivolts près, n'est pratiquement pas influencée par le barbotage de O_2 ou de N_2 (ce qui simplifie la mise en œuvre des mesures de potentiels), mais elle est très sensible à H_2 (ce qui montre l'intérêt du choix de l'équilibre de référence).

Parallèlement à la réaction d'auto-protolyse de l'eau :



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



constitue la base de l'échelle du rH2, qui traduit le niveau des échanges d'électrons avec l'eau.

A partir de l'enthalpie libre standard de la réaction (11)⁴, on calcule la valeur numérique de la constante d'auto-électrolyse de l'eau K_e :

$$K_e = (\text{H}_2)^2 \cdot (\text{O}_2) = 7,23 \cdot 10^{-84} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Au point de neutralité redox de l'eau, on a la condition stœchiométrique : $2 (\text{O}_2) = (\text{H}_2)$. On a donc :

$$(\text{H}_2)_{\text{neutralité}} = 2 (\text{O}_2) = (2 K_e)^{1/3} = 2,44 \cdot 10^{-28}$$

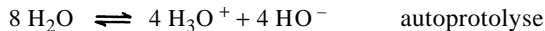
ce qui correspond à rH2 = 27,6 à 25°C, que l'on arrondit à 28.

Si le rH2 est inférieur à 28, le milieu est réducteur (ou réduit), et si le rH2 est supérieur à 28, le milieu est oxydant (ou oxydé).

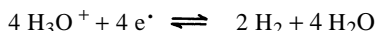
Pour trouver le potentiel théorique qui correspond à la neutralité redox de l'eau, il suffit de faire appel à la relation (8) avec rH2 = 27,6 et pH = 7,0, ce qui donne E = 0,402 volt.

3. INTERDÉPENDANCE DES ÉCHANGES DE PROTONS ET DES ÉCHANGES D'ÉLECTRONS

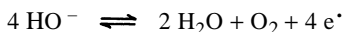
Tout échange de particules chargées (protons et/ou électrons) dans l'eau, perturbe le cycle thermodynamique représenté par les quatre équilibres suivants :



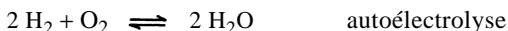
4. On peut trouver le même résultat à partir du potentiel standard $E_0 = 0,401$ volt de l'équilibre redox $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightleftharpoons 4 \text{HO}^-$ et de la constante d'auto-protolyse de l'eau $\bar{K}_W = 10^{-14}$.



couple redox $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$



couple redox O_2/HO^-



Ce cycle illustre bien l'interdépendance des phénomènes acido-basiques et redox, même si certains de ces équilibres sont peu réversibles ou lents (il existe d'autres exemples en chimie).

Le niveau des échanges protoniques est apprécié par la mesure du pH, quant à celui des échanges électroniques, il est appréhendé par la valeur du rH₂, obtenue à partir de la mesure du potentiel E, via la relation (9).

Ayant à faire, dans les deux cas, à des échanges de particules, le traitement mathématique de ces deux types d'échanges peut être identique.

On trouvera sur le tableau ci-après le résultat de l'étude comparative qu'a faite J. ORSZAGH [1], où le parallélisme entre pH et rH₂ est frappant.

D'après J. ORSZAGH [1].

REACTIONS ACIDO - BASIQUES	REACTIONS D'OXYDO - REDUCTION
Acide 1 + Base 2 \rightleftharpoons Base 1 + Acide 2	Red 1 + Ox 2 \rightleftharpoons Ox 1 + Red 2
Transferts de protons H ⁺	Transferts d'électrons e ⁻
Auto-protolyse de l'eau : 2 H ₂ O \rightleftharpoons H ₃ O ⁺ + HO ⁻ K _w = 10 ⁻¹⁴ ; pK _w = 14	Auto-électrolyse de l'eau : 2 H ₂ O \rightleftharpoons 2 H ₂ + O ₂ K _e = 10 ⁻⁸⁴ ; pK _e = 84
pH = log $\frac{1}{(H_3O^+)}$ acide : pH < 7 neutre : pH = 7 basique : pH > 7	rH ₂ = log $\frac{1}{(H_2)}$ réducteur : rH2 < 28 neutre : rH2 = 28 oxydant : rH2 > 28
Couple : Acide/Base conjuguée Exemple : HCl / Cl ⁻	Couple redox : Ox / Red Exemple : Cl ₂ / Cl ⁻
La "force" d'un acide : HA + H ₂ O \rightleftharpoons H ₃ O ⁺ + A ⁻	La "force" d'un réducteur (ou d'un oxydant) : Red + n H ₃ O ⁺ \rightleftharpoons Ox + $\frac{n}{2}$ H ₂ + n H ₂ O
La constante d'acidité : K _a = $\frac{(H_3O^+)(A^-)}{(HA)}$	La constante de réduction : K _R ^o = $\frac{(Ox)(H_2)^{n/2}}{(Red)(H_3O^+)^n}$
Calcul du pH - Formule générale $(H_3O^+) = K_a \frac{C_a - (H_3O^+) + (HO^-)}{C_b + (H_3O^+) - (HO^-)}$	Calcul du rH2 - Formule générale $(H_2)^{n/2} = K_R^o \frac{C_R - \frac{2}{n}(H_2) + \frac{4}{n}(O_2)}{C_O + \frac{2}{n}(H_2) - \frac{4}{n}(O_2)} (H_3O^+)^n$
C _a : concentration initiale de l'acide C _b : concentration initiale de la base Acide fort : pH = - log C _a Base forte : pH = pK _w + log C _b	Oxydant fort : rH2 = $\frac{1}{2} (pK_e + \log \frac{C_O}{4})$ Réducteur fort : rH2 = $\frac{2}{2+n} \left(\log \frac{2}{nC_R} + pK_R^o + n \text{ pH} \right)$

Cas des systèmes redox incomplets

C'est dans ce cas particulier que la notion de rH2 est indispensable pour rendre compte des mesures expérimentales.

Lorsqu'une solution aqueuse ne contient que l'une des formes (oxydée ou réduite) d'un couple redox, la loi classique de NERNST (3) n'est pas applicable, puisqu'elle prévoit un potentiel égal à $\pm \infty$, alors qu'expérimentalement on mesure un potentiel relativement stable.

Le calcul du rH2 des systèmes incomplets [2] conduit à la relation :

$$(\text{H}_2)^{n/2} = K_R^o \cdot \frac{C_R - \frac{2}{n}(\text{H}_2) + \frac{4}{n}(\text{O}_2)}{C_O - \frac{4}{n}(\text{O}_2) + \frac{2}{n}(\text{H}_2)} \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)^n \quad (12)$$

où C_R et C_O sont les concentrations analytiques de la forme réduite et de la forme oxydée du couple redox en solution.

A partir de cette formule générale, on peut obtenir des formules plus simples, en faisant des approximations appropriées, tout comme on le fait habituellement pour les calculs de pH.

Solution aqueuse ne contenant qu'un réducteur⁵

On peut poser que : $(\text{H}_2) \gg (\text{O}_2)$; $C_R \gg (\text{H}_2)$ et $C_O = 0$ la relation (12) devient alors :

$$(\text{H}_2)^{n/2} = K_R^o \frac{n C_R}{2 (\text{H}_2)} (\text{H}_3\text{O}^+)^n$$

d'où l'on tire la relation pratique :

$$\text{rH2} = \frac{2}{2+n} \left(\log \frac{2}{n C_R} + \text{p}K_R^o + n \text{pH} \right) \quad (13)$$

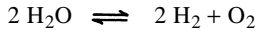
5. Dans le cas d'un oxydant ou d'un réducteur fort, si la cinétique d'oxydation ou de réduction de l'eau est trop rapide, le milieu ne peut plus être considéré comme un système redox incomplet.

Solution aqueuse ne contenant qu'un oxydant⁵

On peut écrire que : $(O_2) \gg (H_2)$ et $C_R = 0$. La relation (12) devient :

$$(H_2)^{n/2} = K_R^0 \frac{\frac{4}{n}(O_2)}{C_O - \frac{4}{n}(O_2)} (H_3O^+)^n \quad (14)$$

En tenant compte de la réaction d'auto-électrolyse de l'eau :



caractérisé par la constante :

$$K_e = (H_2)^2 \cdot (O_2) = 10^{-84}$$

on en tire :

$$(O_2) = \frac{K_e}{(H_2)^2}$$

En posant, par ailleurs, que $C_O > \frac{4}{n}(O_2)$, l'équation (14) devient :

$$(H_2)^{\frac{n+4}{2}} = \frac{4 K_R^0 \cdot K_e}{n C_O} (H_3O^+)^n$$

ce qui donne :

$$rH_2 = \frac{2}{n+4} \left(\log \frac{n C_O}{4} + pK_R^0 + pK_e + n pH \right) \quad (15)$$

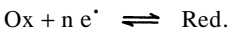
La valeur du potentiel E de telles solutions, ne contenant que l'un des composants d'un couple redox, est obtenue à partir de la relation (8), où le terme rH2 est calculé au moyen des relations (13) ou (15), dans lesquelles :

– la valeur de K_R^0 est calculée à partir du potentiel redox standard E^0 selon la relation (4) :

$$pK_R^0 = E^0 \cdot \frac{nF}{2,303 R \cdot T}$$

– $pK_e = 84$

– n est le nombre d'électrons échangés suivant la demi-réaction



Les observations expérimentales peuvent réserver quelques surprises.

La validité des relations (13) et (15) est située dans le domaine de concentrations compris entre 10^{-7} et 10^{-3} mole.L⁻¹.

L'évolution des mesures de E, du pH et du rH₂ de certains couples redox en fonction de la dilution est assez étonnante.

Ainsi, une solution de fer ferreux, en milieu légèrement acide, dans un domaine de concentration allant de 10^{-4} à 10^{-2} mole.L⁻¹, présente une stabilisation inattendue de la valeur du rH₂.

Cet effet tampon rH₂ mériterait une étude approfondie, car on peut penser qu'un tel milieu possède des propriétés biologiques remarquables.

Il est tout aussi remarquable d'observer que la plupart des eaux de source, reconnues exceptionnellement bonnes d'un point de vue organoleptique, présentent un rH₂ bien tamponné⁶.

Les relations (13) et (15) permettent également, à partir des mesures expérimentales de E, de déterminer, via la relation (9), des valeurs expérimentales de K_R (un peu différentes des K_R^0 calculés à partir des potentiels redox standards) en fonction de la dilution, valeurs qui caractérisent les échanges électroniques réels qui ont lieu avec l'eau.

Une étude comparative systématique des deux valeurs aiderait sans doute à mieux comprendre le rôle de l'eau dans les mécanismes d'échange d'électrons effectués entre partenaires redox.

4. CONCLUSIONS - STRUCTURE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Le potentiel redox E est une grandeur expérimentale dont la valeur numérique est déterminée, à la fois par la quantité de protons et par la quantité d'électrons échangés au sein de la phase aqueuse.

6. On trouve actuellement dans le commerce un appareil destiné à mesurer la qualité des eaux, qui affiche directement la valeur du rH₂.

Le potentiel E est, par conséquent, une grandeur qui ne permet pas d'évaluer *séparément* la part du bilan des échanges de protons, et celle du bilan des échanges d'électrons.

Si la mesure du pH permet de connaître l'activité des ions hydroxonium (H_3O^+), la connaissance du bilan électronique impose la prise en considération de l'activité de l'hydrogène moléculaire (H_2), dont le cologarithme est appelé rH2.

Les traitements mathématiques similaires du pH et du rH2 mettent en évidence l'interdépendance étroite des phénomènes acido-basiques et des phénomènes oxydo-réducteurs, et permettent, et c'est le mérite de J. ORSZAGH, de traiter les situations où la loi de NERNST est inapplicable.

Ce traitement permet, enfin, la détermination expérimentale des constantes de réduction K_R^0 qui caractérisent la réactivité des couples redox, sur la base du niveau réel de leurs échanges électroniques avec l'eau.

En plus de l'utilité pratique de la notion de rH2, celle-ci autorise une vision nouvelle de la structure des solutions aqueuses d'électrolytes.

La formation d'une double couche électrochimique à la surface de l'électrode n'explique l'origine d'un potentiel que dans le cas de solutions concentrées d'électrolytes.

Dans les solutions diluées, l'électrode métallique est, avant tout, en contact avec l'eau. C'est l'eau, structurée par des captures et des échanges de charges, qui crée le potentiel mesuré. Les associations moléculaires complexes, générées entre les molécules d'eau en phase liquide, permettent d'imaginer que la moindre modification de charge électrique (par échange de protons et/ou d'électrons) se répercute rapidement dans toute la masse de la phase aqueuse.

Ainsi, dans les milieux aqueux fortement dilués, et c'est souvent le cas dans les milieux vivants, le rôle des concentrations disparaît devant celui des structures polymériques de l'eau, induites par le bilan des charges protoniques et électroniques.

L'accès à la valeur du rH2 étant très facile, puisque les mesures de E et du pH se font au moyen de trois électrodes simples (verre, platine, référence), il serait judicieux et utile de réhabiliter cette notion, pour appréhender la comparaison des forces des oxydants et des réducteurs, en s'affranchissant des échanges acido-basiques.

L'utilisation plus systématique du rH2 permettrait, sans doute, de mieux approcher la connaissance de ce solvant étonnant qu'est l'eau, solvant unanimement choisi par le monde vivant...

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. ORSZAGH : «*Réactions d'oxydo-réduction et acido-basiques. Vers une approche théorique et expérimentale plus cohérente*», Sciences du Vivant n° 1, p. 23 à 34 (1990), Éditions Arys - 8, rue Darwin - 75018 PARIS.
- [2] J. ORSZAGH : «*L'eau en tant que système redox*», Sciences du Vivant n° 2, p. 81 à 97 (1991).
- [3] J. ORSZAGH : «*Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bioélectroniques*», Sciences du Vivant n° 4, p. 45 à 62 (1992).
- [4] W.-M. CLARK : «*The Determination of Hydrogen Ions*», Baltimore Williams and Wilkins Co (1920).
- [5] W.-M. CLARK : Hygienic Lab. Bull. n° 151, p. 342 (1928).
- [6] G. CARPENI : «*Oxydo-Reduction*», Techniques de laboratoire, p. 130, Éditions Masson, (1954).
- [7] O.-S. KSENZHEK et coll. J. Electroanal. Chem. n° 104, p. 405 à 412 (1979).
- [8] N. MARCHAL et coll. «*Milieu de culture et identification biochimique des bactéries*», Éditions Douin (1973).
- [9] F. VLES et M. GEX C.R. Séances de la Soc. Phys. Biol. de France n° XVII, p. 91 à 93 (1943).
- [10] A. FOUGEROUSSE : «*La méthode bioélectronique de VINCENT*», Journal de Bio-électronique n° 2, p. 40 à 51 (1986), Éditions STEC - 63200 RIOM.
- [11] A. FOUGEROUSSE : «*L'approche bio-électronique de VINCENT*», Sciences du Vivant n° 4, p. 63 à 79 (1992).