

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 2.6. Équilibres d'oxydoréduction

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :
<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

Chap. 2 Equilibres: Plan



- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas de CO₂
- 2.3. Dissolution - précipitation
- 2.4. Complexation, chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo - réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

2.6. Oxydo – réduction : Plan

- 2.6.1. Equilibre redox et activité des électrons
- 2.6.2. Potentiel d'électrode & équation de Nernst
- 2.6.3. Cas des eaux naturelles
- 2.6.4. Couplage redox et pH: rH
- 2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées
- 2.6.6. Conclusion

2.6.1. Equilibre redox et activité des électrons

■ Réaction d'oxydo – réduction (redox)



$$K_1 = (\text{Red})^{n_{\text{Red}}} / \{ (\text{Ox})^{n_{\text{Ox}}} (e)^{n_e} \}$$

avec Red(ucteur) analogue à Acide et Ox à Base
→ **analogue à réaction acide – base**, mais *écrite à l'envers*

■ Activité des électrons $p\varepsilon$

$p\varepsilon = - \lg (e)$ analogue à : $pH = - \lg (\text{H}_3\text{O}^+)$

$$p\varepsilon_0 = + 1/n_e \lg K_1 = - \Delta G^\circ / 2,3 n_e RT$$

⇒ Pas de signe '-' car redox *écrite à l'envers*
d'acide-base

2.6.1. Equilibre redox et activité des électrons

■ Activité des électrons $p\varepsilon$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + \lg \left\{ \frac{(\text{Ox})^{n_{\text{Ox}}}}{(\text{Red})^{n_{\text{Red}}}} \right\}$$

analogue à : $pH = pK_a + \lg \left\{ \frac{(\text{Base})}{(\text{Ac})} \right\}$

■ Electron = ligand particulier

⇒ En solution l'électron est considéré comme absent (concentration négligeable par rapport à celle des solutés)

⇒ Hypothèse à la base des bilans de charges :
électro neutralité

2.6.2. Potentiel d'électrode & équation de Nernst

■ Système redox de référence



Par convention $K = 1 \rightarrow \text{p}\varepsilon_0 = 0$

■ Electrode normale à hydrogène (ENH)

Solution de $\text{pH} = 0$ en équilibre avec $\text{p}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$

$$\text{p}\varepsilon = \text{p}\varepsilon_0 + \lg \left\{ \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{p}_{\text{H}_2})} \right\} = 0$$

⇒ En pratique ce système est **trop dangereux** pour être utilisé couramment : risque d'explosion si fuite d'hydrogène ou entrée d'oxygène !

2.6.2. Potentiel d'électrode & équation de Nernst

■ Equation de Nernst: changement d'échelle !

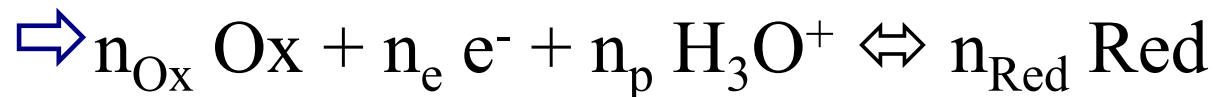
$$\Rightarrow E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{n_e F} \lg \frac{(\text{Ox})^{n_{\text{Ox}}}}{(\text{Red})^{n_{\text{Red}}}}$$

$$\Rightarrow \text{Equivalent à: } p\varepsilon = p\varepsilon_0 + \lg \left\{ \frac{(\text{Ox})^{n_{\text{Ox}}}}{(\text{Red})^{n_{\text{Red}}}} \right\}$$

si $p\varepsilon = E / \left\{ 2,3 \frac{RT}{F} \right\}$ et $p\varepsilon_0 = E_0 / \left\{ 2,3 \frac{RT}{F} \right\}$

$$\Rightarrow \text{Avec } 2,3 \frac{RT}{F} = 0,058 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

■ Cas d'échanges d'électrons et protons



$$\Rightarrow E'_0 = E_0 - \left\{ 2,3 \frac{RT}{F} \right\} \left\{ \frac{n_p}{n_e} \right\} pH \text{ pot. normal app.}$$

$$\Rightarrow p\varepsilon'_0 = p\varepsilon_0 - \left\{ \frac{n_p}{n_e} \right\} pH$$

2.6.2. Potentiel d'électrode & équation de Nernst

■ $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$

$\lg K = 13$

Diagramme

$\lg []$ vs $p\varepsilon$

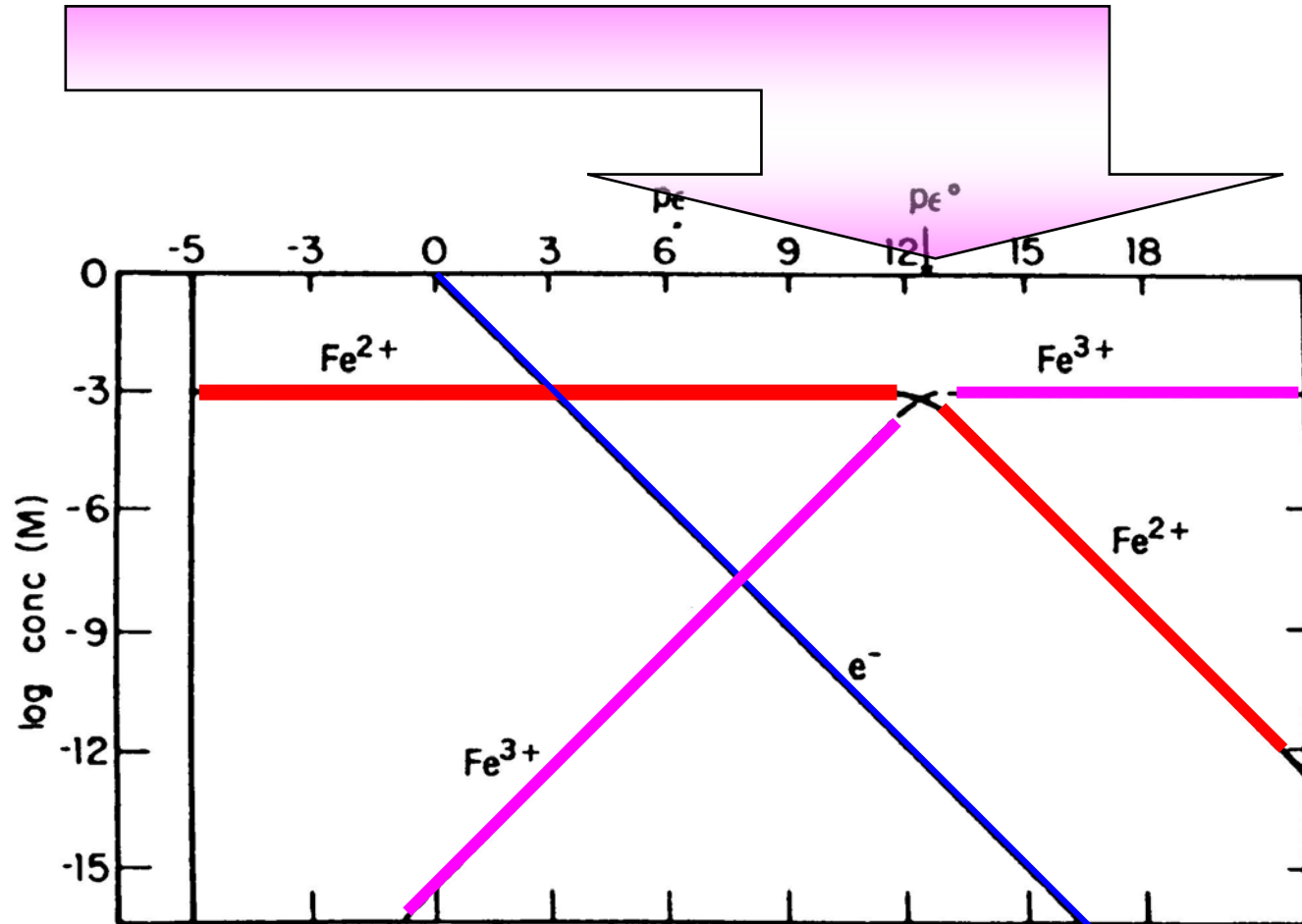
$[\text{Fe}^{2+}]$

$[\text{Fe}^{3+}]$

$[e^-]$

$p\varepsilon_0 = 13$

$E_0 = 13 \times 0,06$
 $= 0,78 \text{ V}$



2.6.2. Couples redox à 25°C

Oxydant	Réducteur	lg K	E° (V)	pε
Na ⁺	Na(s)	-46	-2,71	-46
Zn ²⁺	Zn(s)	-26	-0,76	-13
Fe ²⁺	Fe(s)	-14,9	-0,44	-7,45
2 H ⁺	H ₂ (g)	0	0	0
AgCl(s)	Ag(s) + Cl ⁻	3,7	0,22	3,7
Fe ³⁺	Fe ²⁺	13,0	0,77	13,0
Fe(OH) ₃ (s)	Fe ²⁺	16,0	0,95	16,0
MnO ₂	Mn ²⁺	43,6	1,29	21,8
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	46	1,36	23

2.6.2. Potentiel d'électrode & équation de Nernst

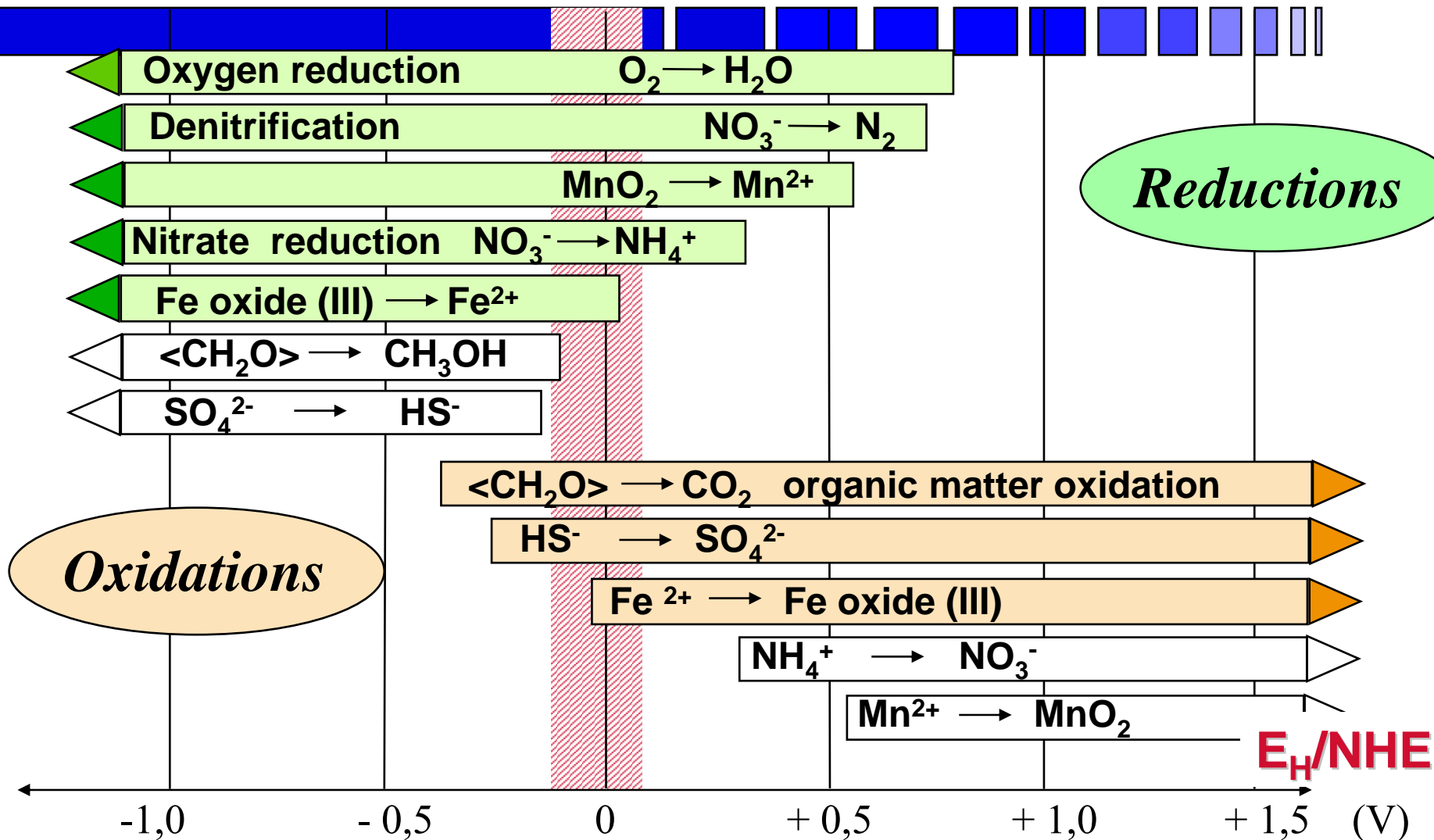
■ Des questions ?

2.6.3. Cas des eaux naturelles

■ Processus impliquant des métaux traces dans les eaux et les sédiments

- ⇒ Réactions d'oxydoréduction de la matière organique: photosynthèse (production primaire) et respiration (biodégradation)
- ⇒ Réactions d'oxydoréduction de l'azote
- ⇒ Oxydoréduction du fer et du manganèse
- ⇒ Oxydoréduction du soufre: sulfates & sulfures métalliques

2.6.3. Cas des eaux naturelles : principaux oxydants & réducteurs



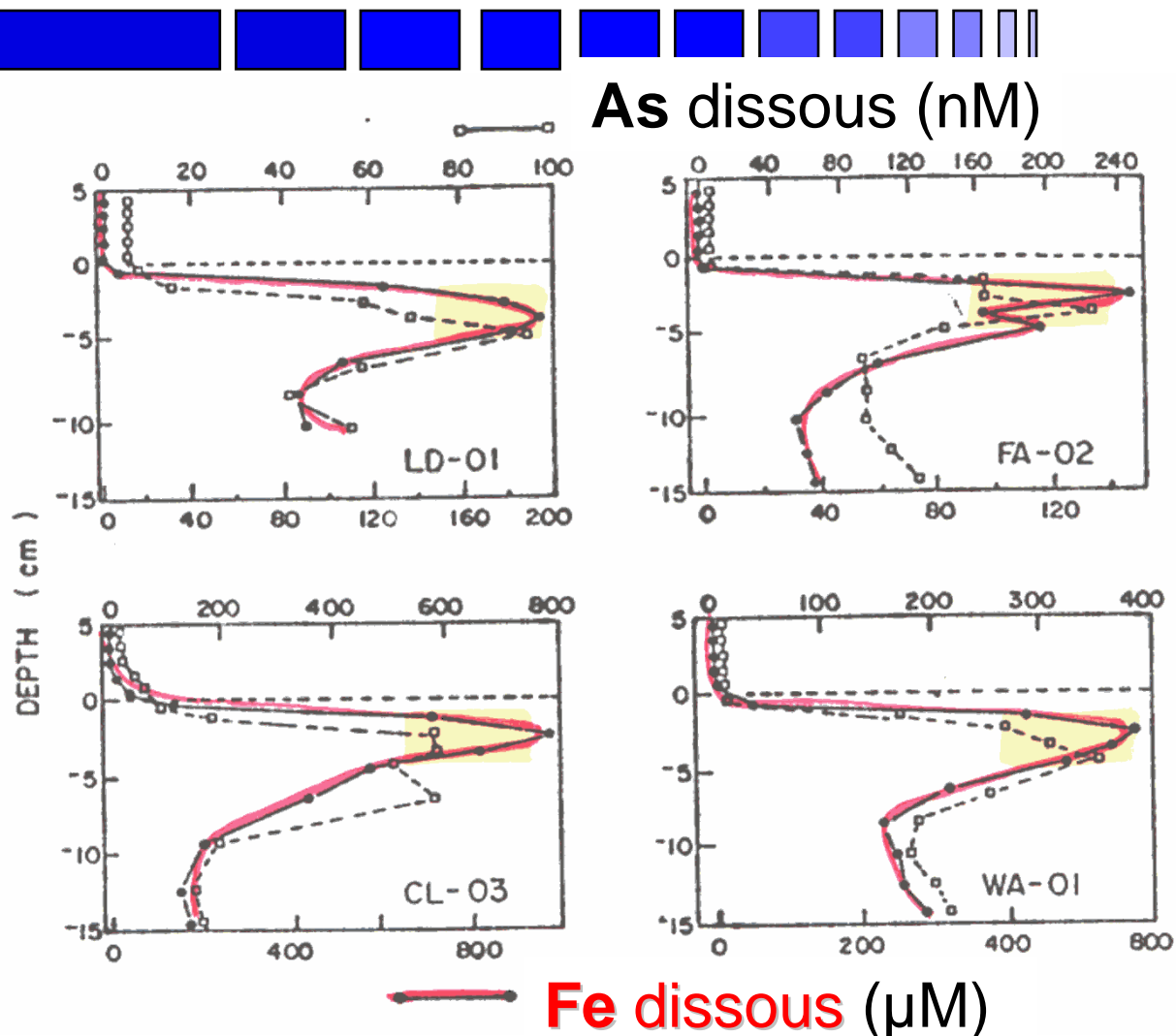
2.6.3. Cas des eaux naturelles: Réduction des oxy-hydroxydes Fe & Mn

- A 3-5 cm sous l'interface eau-sédiment :
pic de Fe^{++} dissous
 - ⇒ Quels mécanismes ?
- **Réduction**: en présence de matière organique et de bactéries
 - ⇒ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ⇒ Fe^{++}
 - ⇒ MnO_2 ⇒ Mn^{++}
 - ⇒ Me^{++} fixé sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ & MnO_2 ⇒ relargués dans eau
- **Diffusion** vers la surface: Fe^{++} , Mn^{++} & Me^{++}
- **Réoxydation** de Fe^{++} & Mn^{++} au contact de l'eau libre (si oxygénée)
 - ⇒ **accumulation $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particulaire** en surface

2.6.3. Cas des eaux naturelles:

Réduction des oxy-hydroxydes Fe & Mn

■ **As & Fe**
dissous
dans 4
lacs
Canadiens
⇒ Belzile
& Tessier
(1989)



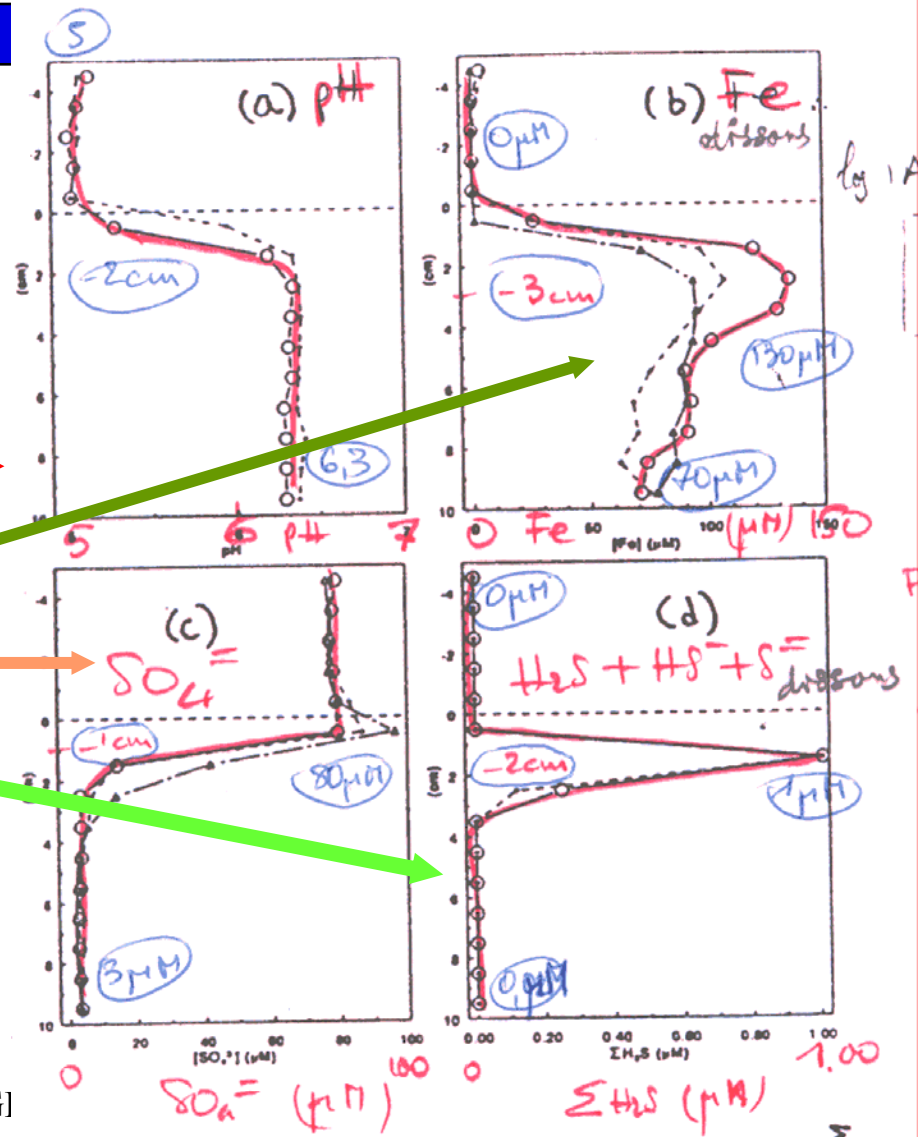
2.6.3. Cas des eaux naturelles: Précipitation des sulfures métalliques

- Réduction des sulfates en sulfures par mat. organ.
- En présence de H_2S & HS^- : **précipitation**
 - ⇒ Fe^{++} ⇒ FeS noir
 - ⇒ Mn^{++} ⇒ MnS noir
 - ⇒ Me^{++} ⇒ MeS noir
- ⇒ Concentrations dissoutes Fe^{++} , Mn^{++} & Me^{++} plus faibles en profondeur (anoxiques): **précipités**
- ⇒ Pic de concentration de Fe^{++} , Mn^{++} & Me^{++} à 3-5 cm sous l'interface

2.6.3. Cas des eaux naturelles: Précipitation des sulfures métalliques

■ Profils dans lac du Chevreuil (Canada)

- ⇒ pH
- ⇒ Fe dissous (μM)
- ⇒ sulfates (μM)
- ⇒ sulfures (μM)
- ⇒ Huerta-Diaz et al. (1994)



2.6.3. Cas des eaux naturelles: Principaux processus

■ Que retenir : Principaux mécanismes de réaction impliquant des métaux ?

- ⇒ Réduction des oxydes de fer et manganèse par la matière organique → diffusion de Fe^{++} , Mn^{++} & Me^{++} dans l'eau interstitielle
- ⇒ Oxydation de Fe^{++} , Mn^{++} en oxydes insolubles au contact de la colonne d'eau (oxygénée)
- ⇒ Réduction des sulfates par la matière organique → diffusion des sulfures dans l'eau interstitielle
- ⇒ Précipitation des sulfures métalliques: FeS ...

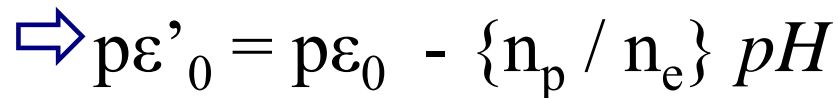
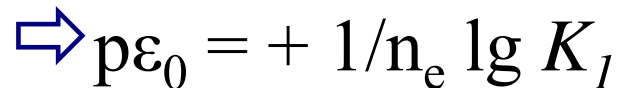
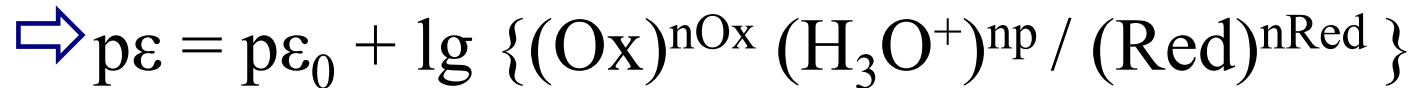
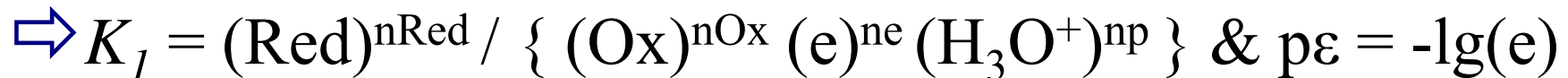
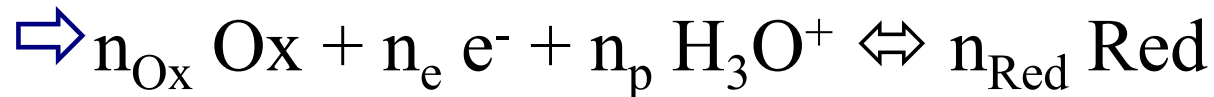
2.6.3. Cas des eaux naturelles

■ Des questions ?

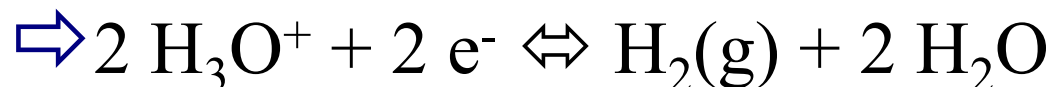


2.6.4. Couplage redox et pH

■ Réactions (rappels)



■ Stabilité du solvant : eau



2.6.4. Couplage redox et pH

■ Eau

O₂/H₂O

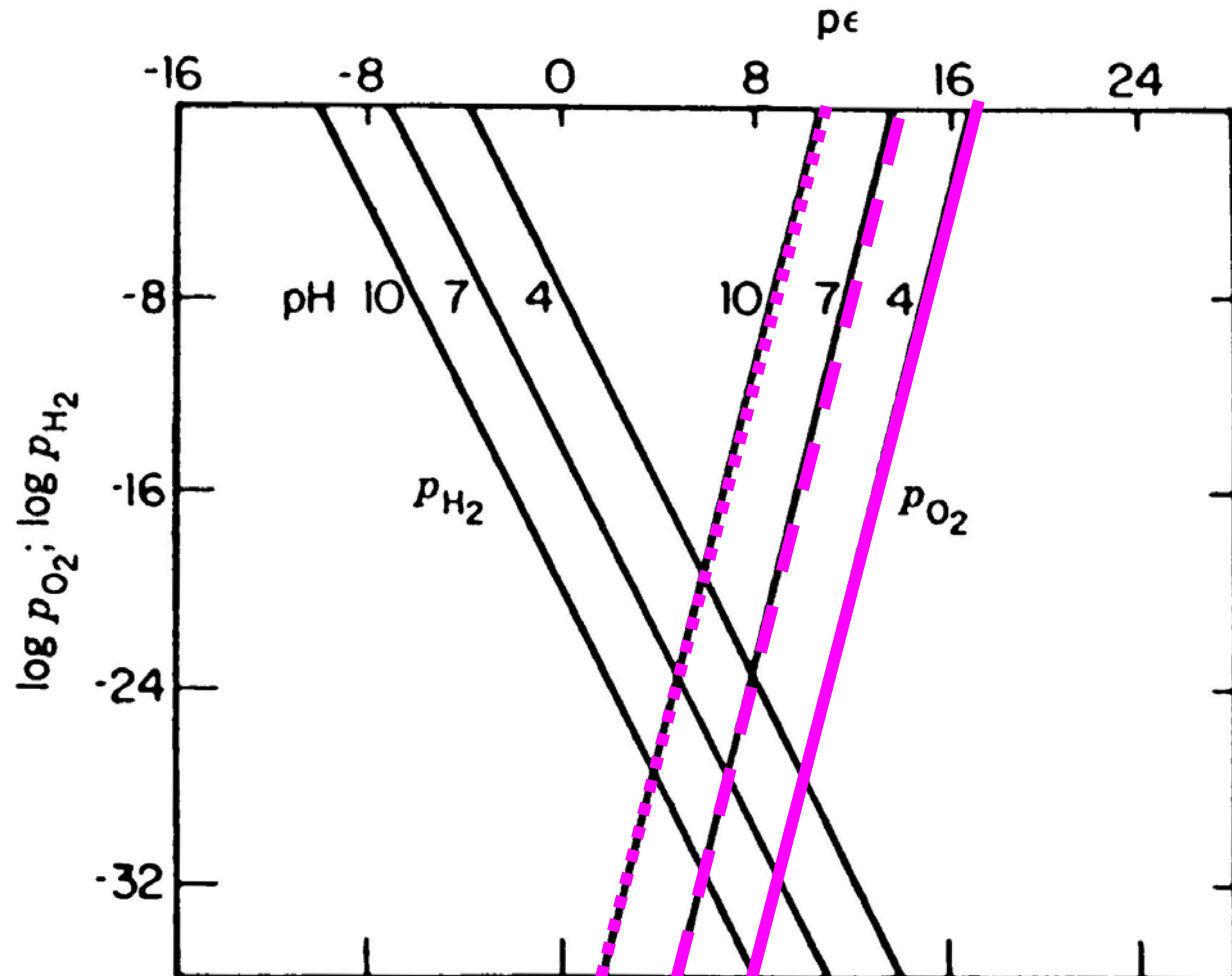
$$\lg K = 83$$

$$p\varepsilon_0 = \frac{1}{4} \lg K \\ = 20,75$$

$$E_0 = 0,06 p\varepsilon_0 \\ = 1,24 \text{ V}$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 \\ + \frac{1}{4} \lg [\text{O}_2] \\ - \frac{4}{4} pH$$

→ pente = 4 de
lg [O₂] vs pε



2.6.4. Couplage redox et pH

■ Eau



$\lg K = 0$

$p\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \lg K$
 $= 0$

$E_0 = 0,06 p\varepsilon_0$
 $= 0 \text{ V}$

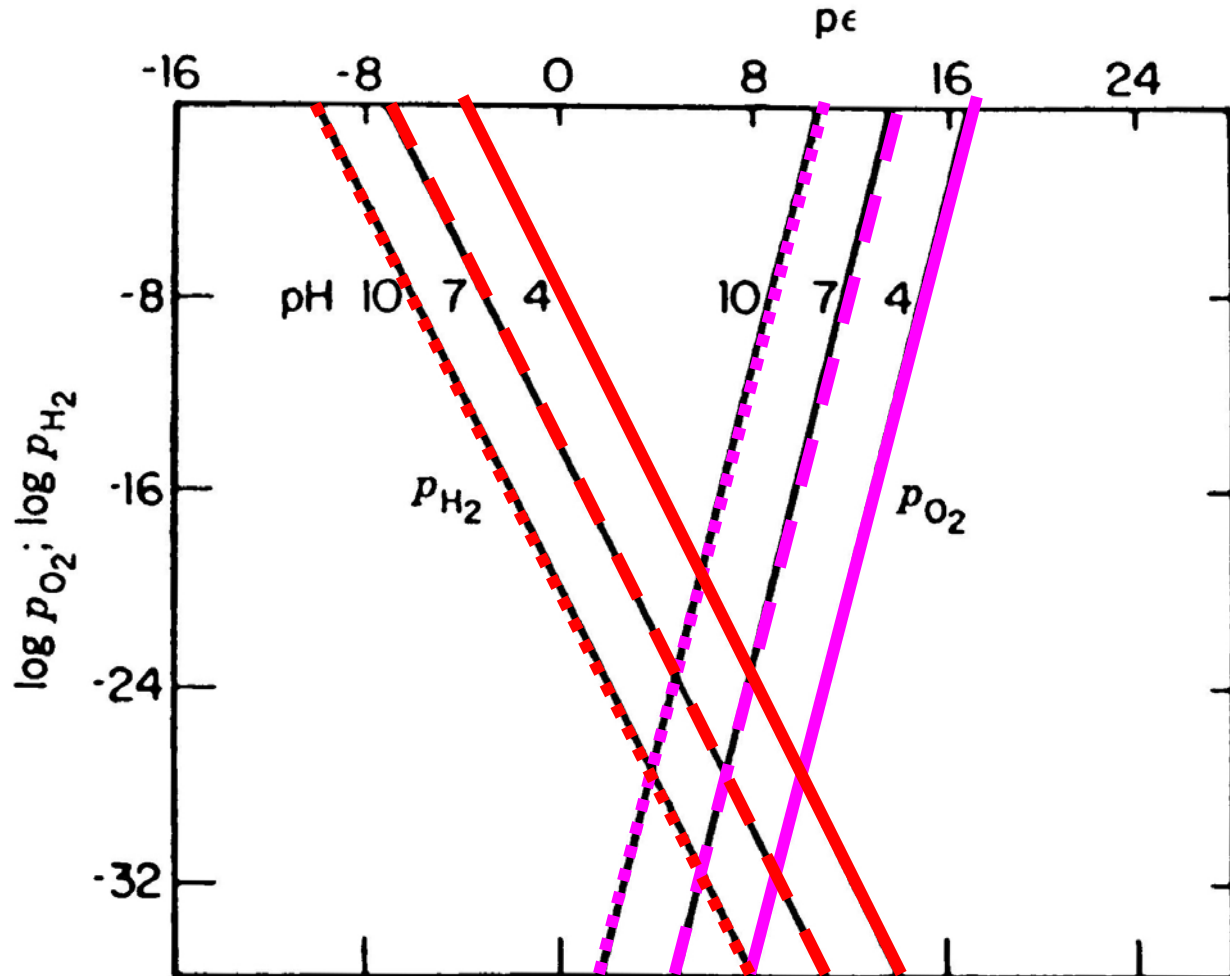
$p\varepsilon = p\varepsilon_0$

$- \frac{1}{2} \lg [\text{H}_2]$

$- 2/2 pH$

→ pente = -2 de

$\lg [\text{H}_2]$ vs $p\varepsilon$



2.6.4. Couplage redox et pH



■ Eau à pH 7

O₂/H₂O

$$p\varepsilon_0 = 20,75$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0$$

$$+ \frac{1}{4} \lg [\text{O}_2]$$

$$- 7 \rightarrow E'_0 = 0,82\text{V}$$

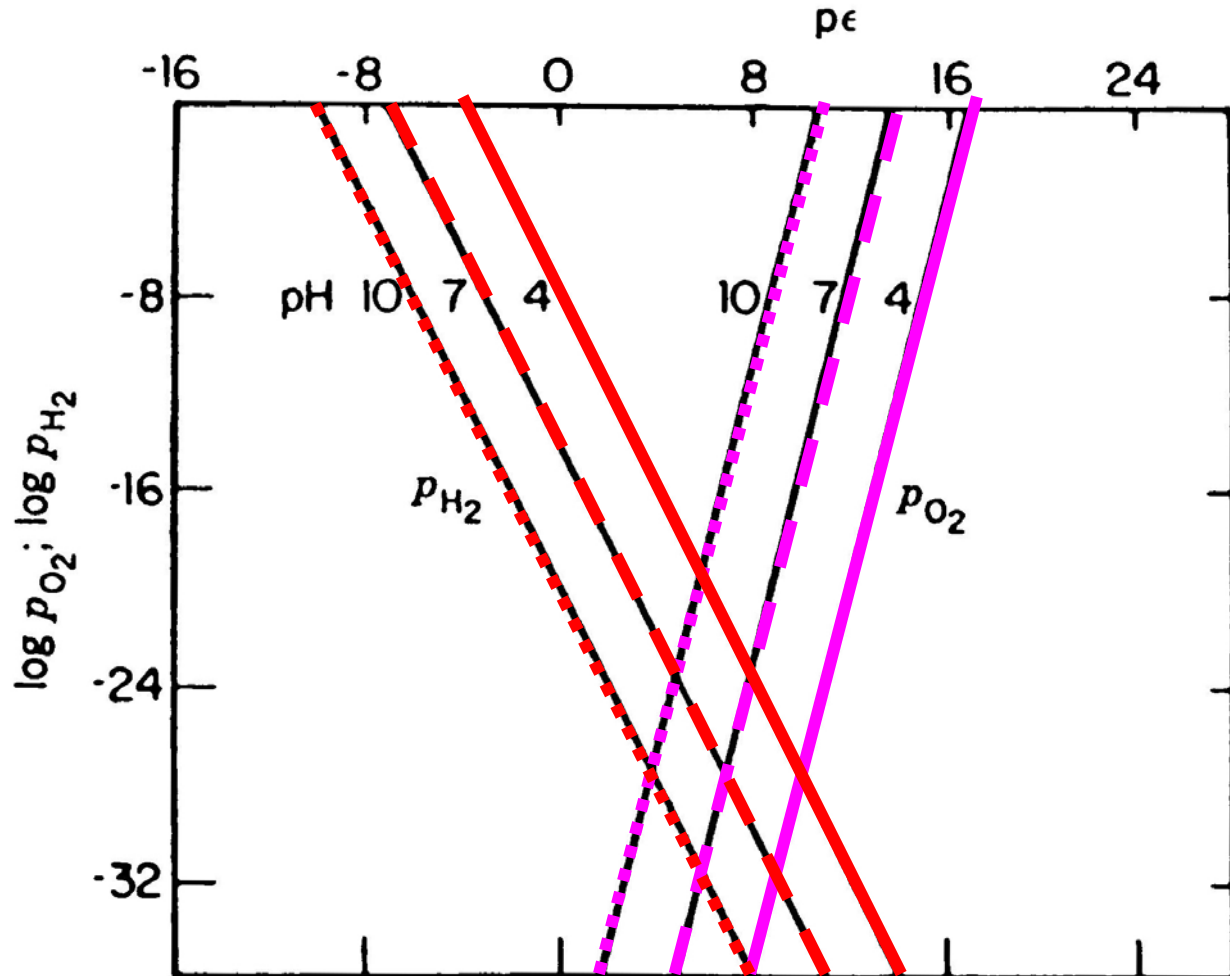
H₃O⁺ / H₂

$$p\varepsilon_0 = 0$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0$$

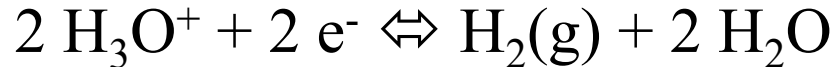
$$- \frac{1}{2} \lg [\text{H}_2]$$

$$- 7 \rightarrow E'_0 = 0,42\text{V}$$



2.6.4. Couplage redox et pH

■ Système redox de référence & rH



$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + \lg \left\{ \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(p_{\text{H}_2})} \right\}$$

$$p\varepsilon = E / \{ 2,3 RT/F \} \ \& \ p\varepsilon_0 = E_0 / \{ 2,3 RT/F \}$$

■ Définition: $rH = - \lg [\text{H}_2]$ (valeur théorique !)

$$\Rightarrow \text{Comme } E = 0 + \{0,06/2\} \lg \left\{ \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{H}_2)} \right\}$$

$$\Rightarrow E = - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \lg (\text{H}_2) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow rH = 2 \text{ pH} + E / 0,03 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- à $\text{pH } 0$ & $E = 0\text{V} \rightarrow rH = 0$

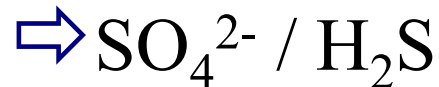
- en l'absence d'apport de O_2 et H_2 ($P_{\text{O}_2} = 1/2 P_{\text{H}_2}$) $\rightarrow rH = 27,2$

2.6.4. Couplage redox et pH

■ Oxydoréduction de l'azote:



■ Oxydoréduction du soufre:

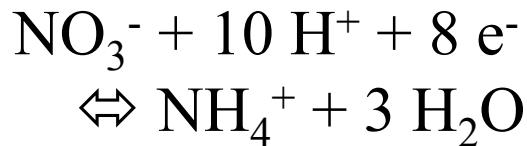


■ Oxydoréduction de la matière organique:



2.6.4. Couplage redox et pH

■ Réduction de NO_3^- en NH_4^+ à pH 7 à 0,1 mM



$\lg K = 119$ à 25°C

$$\frac{(\text{NH}_4^+)}{\{(\text{NO}_3^-) (\text{H}^+)^{10} (\text{e}^-)^8\}} = 10^{119} \rightarrow \text{p}\varepsilon_0 = 14,9$$

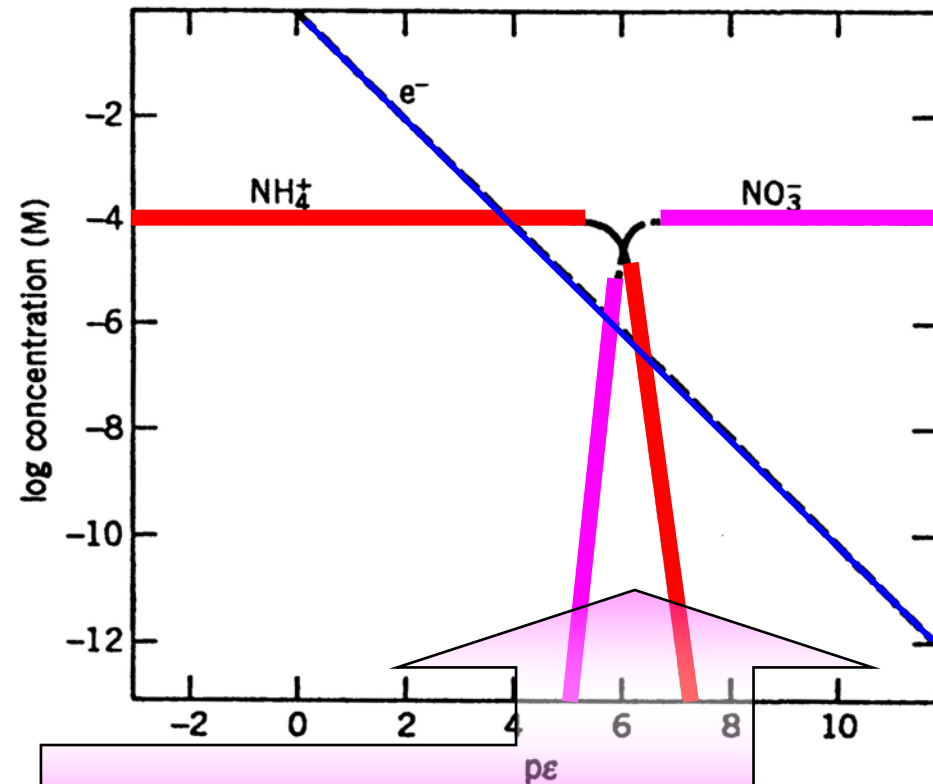
A pH 7 :

$$\frac{(\text{NH}_4^+)}{\{(\text{NO}_3^-) (\text{e}^-)^8\}} = 10^{119} / 10^{70} = 10^{49}$$

Pentes -8 & +8 de **lg (NH_4^+)**

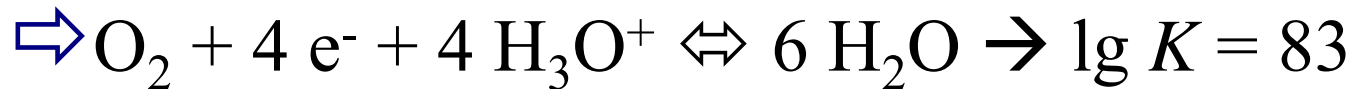
et **lg (NO_3^-)** vs $\text{p}\varepsilon \rightarrow \text{p}\varepsilon_0 = 6,1$

et $E'_0 = 0,37 \text{ V}$



2.6.4. Couplage redox et pH: Quelques exemples

■ Eau à pH 7 en équilibre avec l'atmosphère



$$\Rightarrow p\varepsilon = 20,75 + \frac{1}{4} \lg (\text{O}_2) - pH$$

$$\Rightarrow \text{Si } pH = 7 \text{ \& } P_{\text{O}_2} = 0,21 \rightarrow p\varepsilon = 13,58 \text{ \& } E = 0,79\text{V}$$

■ Eau interstitielle de sédiment à pH 6,5 avec FeOOH(s) et 10 μM Fe²⁺

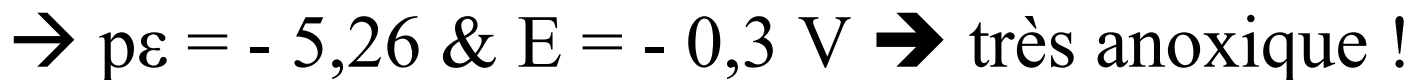
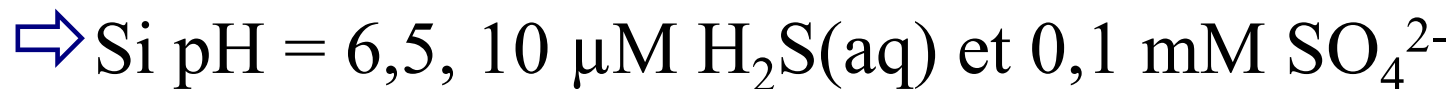
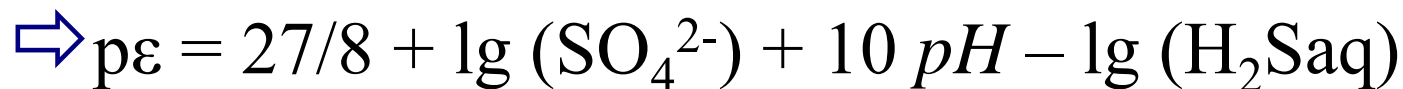
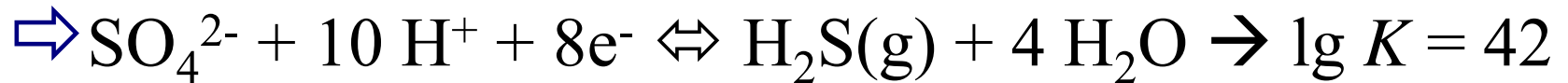


$$\Rightarrow p\varepsilon = 16 - \lg (\text{Fe}^{2+}) - 3 pH$$

$$\Rightarrow \text{Si } pH = 6,5 \text{ \& } (\text{Fe}^{2+}) = 10^{-5} \text{ M} \rightarrow p\varepsilon = 1,5 \text{ \& } \\ E = 0,087 \text{ V} \rightarrow \text{milieu très anoxique !}$$

2.6.4. Couplage redox et pH: Quelques exemples

■ Eau souterraine à pH 7 contenant 10 μM $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ et 0,1 mM SO_4^{2-}



2.6.4. Couplage redox et pH: Quelques exemples

■ Que retenir ? Quels ordres de grandeur ?

⇒ Eau aérée:

$$p\varepsilon = 13 \text{ \& } E = 0,8 \text{ V /ENH}$$

⇒ Eau anaérobie, mais avec NO_3^- et NH_4^+ :

$$p\varepsilon = 5,5 \text{ \& } E = 0,33 \text{ V /ENH}$$

⇒ Eau anoxique avec FeOOH & Fe^{2+} :

$$p\varepsilon = 1 \text{ \& } E = 0,1 \text{ V /ENH}$$

⇒ Eau anoxique avec SO_4^{2-} & H_2S :

$$p\varepsilon = -5 \text{ \& } E = - 0,3 \text{ V /ENH}$$

⇒ **Intérêt de l'évaluation ou de la mesure de $p\varepsilon$
et/ou E (V/ENH)**

2.6.4. Couplage redox et pH

■ Des questions ?

2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Nécessité de 2 électrodes : mesure de ΔE

- ⇒ Electrode indicatrice (généralement inattaquable)
- ⇒ Electrode de référence
- ⇒ Millivoltmètre à haute impédance ($10^{15} \Omega$) pour diminuer le courant traversant les 2 électrodes

■ Electrode indicatrice: électrode de platine

- ⇒ Fil ou plaque de Pt (poli ou platiné)
- ⇒ Choix du Pt: métal 'noble' peu réactif
- ⇒ Entretien du Pt: essuyage, polissage fin ou dépôt Pt

2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Electrode de référence

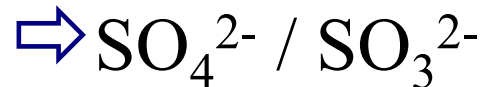
- ⇒ Théorie: électrode normale à hydrogène (ENH)
- ⇒ Pratique: électrode Ag, AgCl, KCl saturé ou 1 M

■ Conditions de validité de cette mesure

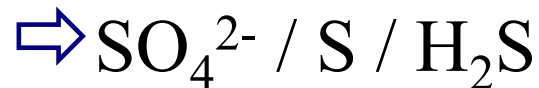
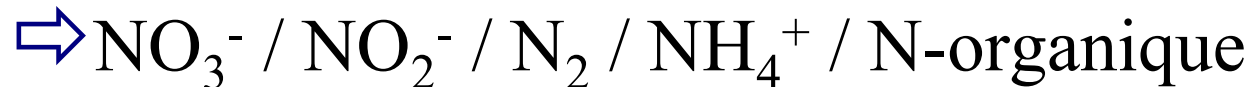
- ⇒ Vitesses d'échanges d'électrons avec solutés
>> vitesses de diffusion des espèces → **systemes électrochimiques rapides**
- ⇒ Concentrations d'oxydants et réducteurs assez élevées ≥ 1 mM
- ⇒ Equilibre redox atteint en solution

2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Systèmes électrochimiques rapides :



■ Systèmes électrochimiques lents :



2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Mesures de ΔE si systèmes rapides

- ⇒ Valeur de ΔE d'équilibre rapidement atteinte ($\cong 1$ min)
- ⇒ Mesure en accord avec calculs thermodynamiques (E_0 , $K...$) → **mesures quantitatives**

■ Applications

- ⇒ Mélanges de Fe^{3+} & Fe^{2+} libres ou complexés (ferro- & ferricyanure) sur électrode de Pt
- ⇒ Chlorures sur électrode d' Ag recouvert d' AgCl

2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Mesures de ΔE si systèmes lents

- ⇒ Valeurs de ΔE variant lentement
- ⇒ Valeurs de ΔE peu reproductibles (± 20 mV)
- ⇒ Valeurs de ΔE en désaccord avec calculs thermodynamiques → **mesures qualitatives**

■ Applications

- ⇒ Estimation de l'état redox d'une eau usée en cours de traitement biologique (ex: boues activées) : permet le contrôle des aérateurs pour réaliser des nitrifications ou dénitrifications

2.6.5. Mesure et exploitation du potentiel des eaux naturelles et usées

■ Des questions ?

2.6.6. Oxydoréduction : Conclusion

■ Formalisme semblable à celui des réactions acide base ou de complexation

⇒ Mais activité des électrons reste très faible ($p\varepsilon$ élevé)

■ Deux échelles proportionnelles (même origine) :

⇒ $p\varepsilon$ à usage thermodynamique

⇒ E (V/ENH) mesuré ou estimé expérimentalement

⇒ $p\varepsilon = E / \{ 2,3 RT/F \} = E / 0,058$ à 25°C

2.6.6. Oxydoréduction : Conclusion

■ Réactions redox souvent lentes : systèmes hors d'équilibre

- ⇒ Exemple des systèmes vivants : nous ne sommes pas un tas de cendres (résultant de l'oxydation de la matière organique en présence d'oxygène gazeux) !
- ⇒ Difficile de prendre en compte les réactions redox dans les résolutions d'équilibres multiples (voir § 2.7)

2.6.6. Oxydoréduction : Conclusion

■ Des questions ?

