

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

P-00603141

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH
ET DU POTENTIEL



*Marcel
Jean
Nestor*

M. J. N. POURBAIX

THERMODYNAMIQUE
DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH
ET DU POTENTIEL

RECEPTIE NA AFLOOP DER PROMOTIE IN
DE AULA DER TECHNISCHE HOOGESCHOOL

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH
ET DU POTENTIEL

THÈSE POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE „DOCTOR IN DE TECH-
NISCHE WETENSCHAP" A LA TECH-
NISCHE HOOGESCHOOL DE DELFT,
A DÉFENDRE SELON L'ARTICLE 2 DE
L'ARRÊTÉ ROYAL DU 16 SEPTEMBRE
1927, PAGE No. 310, ET SOUS L'AUTO-
RITÉ DU RECTEUR MAGNIFIQUE
Dr Ir H. J. VAN DER MAAS, PRO-
FESSEUR A LA SECTION „WERK-
TUIGBOUWKUNDE, SCHEEPSBOUW-
KUNDE EN VliegTUIGBOUW-
KUNDE", DEVANT UNE COMMIS-
SION DU SÉNAT LE MERCREDI 31
OCTOBRE 1945 A 3 HEURES DE
L'APRÈS-MIDI

PAR

MARCEL JEAN NESTOR POURBAIX

NÉ A MYSHEGA (RUSSIE)

CETTE THÈSE EST APPROUVÉE PAR LES PROMOTEURS
PROF. DR F. E. C. SCHEFFER ET PROF. DR W. G. BURGERS

THERMODYNAMIQUE
DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES
REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH
ET DU POTENTIEL

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, KRACHTENS ARTIKEL 2 VAN
HET KONINKLIJK BESLUIT VAN 16
SEPTEMBER 1927 STAATSBLED No.
310 EN OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS Dr Ir H. J. VANDERMAAS
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER WERKTUIGBOUWKUNDE,
SCHEEPSBOUWKUNDE EN Vlieg-
TUIGBOUWKUNDE, VOOR EEN
COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 31
OCTOBER 1945 DES NAMIDDAGS TE
3 UUR

DOOR

MARCEL JEAN NESTOR POURBAIX

GEBOREN TE MYSHEGA (RUSLAND)

NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, DELFT

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOREN
PROF. DR. F. E. C. SCHEFFER EN PROF. DR. W. G. BURGERS

Le présent travail a été effectué avec l'appui du
Fonds National de la Recherche Scientifique,
auquel nous exprimons notre vive reconnaissance
pour l'octroi de subsides de voyage.

A ma femme.

A Monsieur Georges Chaudron.

SOMMAIRE

	Pages.
AVANT PROPOS	13
I. INTRODUCTION	16
II. CLASSIFICATION DES RÉACTIONS	19
III. LOIS D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS	22
A. RÉACTIONS SANS OXYDATION	25
Le pH.	26
Équilibres homogènes	26
Équilibres hétérogènes solide/solution	28
Équilibres hétérogènes gaz/solution	32
Applications:	34
1. <i>Emploi des indicateurs de pH</i>	34
2. <i>Méthode de séparation des cations bivalents et trivalents par le carbonate de baryum</i>	35
3. <i>Phénomènes d'hydrolyse</i>	36
4. <i>Effet tampon</i>	37
5. <i>Applications diverses</i>	37
B. RÉACTIONS AVEC OXYDATION	38
1. Réactions d'oxydation sans intervention d'ions H^+	38
Le potentiel.	38
Équilibres homogènes	39
Équilibres hétérogènes	40
Le Sens de la notion de potentiel	42
2. Réactions d'oxydation avec intervention d'ions H^+	43
Le pH et le potentiel.	43
a. L'eau H_2O	43
Décomposition de l'eau	45
b. Autres constituants des solutions aqueuses	45
IV. LES DIAGRAMMES POTENTIEL — pH	47
A. MILIEUX ACIDES ET ALCALINS, OXYDANTS ET RÉDUCTEURS	47
B. CARACTÉRISTIQUES D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE SYSTÈMES COMPLEXES	48
C. DOMAINES DE STABILITÉ THERMODYNAMIQUE	49
D. ECHELLES EMPLOYÉES POUR LES REPRÉSENTATIONS	50
V. UTILITÉ DU POTENTIEL ET DU pH	51
A. CARACTÉRISTIQUES DE MILIEUX EN ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	51
1. Potentiels de conducteurs en équilibre avec une solution	51
2. Potentiels de conducteurs en équilibre avec un système réactionnel quelconque	51
B. CARACTÉRISTIQUES DE MILIEUX EN RÉACTION	53
1. Affinité électrochimique. Surtension	53
2. Sens des réactions d'oxydation et de réduction	54
3. Potentiels de conducteurs en réaction	56

	Pages.
4. La corrosion	56
a. Critère général de corrosion	56
b. Potentiels de corrosion	57
c. Augmentation de la vitesse de corrosion	57
d. Diminution et annulation de la vitesse de corrosion	58
e. Domaines de corrosion et domaines de non corrosion	59
f. Métal passif et métal passivé. Domaines de passivité et domaines de passivation	60
C. EMPLOI DES DIAGRAMMES POTENTIEL — pH	60
VI. EXEMPLES.	62
A. SYSTÈME Cu — H₂O	62
1. Etablissement de la fig. 11	62
2. Interprétation de la fig. 11	66
a. La notion de „potentiel”	67
1. Comportement de platine, d’or et de cuivre électriquement isolés	67
2. Comportement de platine et d’or électriquement non isolés	68
3. Comportement de cuivre électriquement non isolé	69
4. Comportement de cuivre recouvert de Cu ₂ O	69
b. Stabilité de dérivés du cuivre	70
1. Stabilité de solutions de sulfate de cuivre	70
2. Solubilités de CuO et de Cu(OH) ₂	71
3. Vieillessement de Cu(OH) ₂	72
4. Influence de corps formant des complexes solubles avec les ions Cu ⁺ , Cu ⁺⁺ , CuO ₂ H ⁻ ou CuO ₂ ⁻⁻	72
Influence des cyanures	72
5. Influence des corps formant des sels insolubles avec les ions Cu ⁺ , Cu ⁺⁺ , CuO ₂ H ⁻ ou CuO ₂ ⁻⁻	73
6. Le système Cu — Cl — H ₂ O	74
c. Electrolyse des solutions de cuivre	78
d. Domaines de corrosion du cuivre	80
e. Potentiel du cuivre électriquement isolé	82
B. SYSTÈME Fe — H₂O	83
1. Etablissement des figures 22a et 22b	83
2. Interprétation des figures 22a et 22b	87
a. Stabilité de dérivés du fer	87
b. Domaines de corrosion du fer	88
c. Protection du fer contre la corrosion	90
C. SYSTÈME Cr — H₂O	93
1. Etablissement des figures 23 et 24	95
2. Interprétation de la figure 24	97
D. SYSTÈME N — H₂O	98
1. Etablissement des figures 25, 26 et 27	98
2. Interprétation des figures 25, 26 et 27	107
a. Stabilité de l’acide nitreux et des nitrites	107
b. Réduction de l’acide nitrique par le NO	110
c. Stabilité de l’ammoniaque gazeux	111
d. Décompositions chimique et électrochimique de l’acide nitrique et des nitrates	113
e. Fixation électrochimique de l’azote	113
ANNEXE: Potentiels chimiques standards (valeurs numériques)	115
BIBLIOGRAPHIE	119
TABLE DES FIGURES	122

NOTATIONS

(Les notations marquées * sont utilisées dans l' „Affinité” (18), par TH. DE DONDER, rédaction nouvelle par P. VAN RIJSSELBERGHE).

- *A Affinité chimique.
- \bar{A} Affinité électrochimique.
- a_γ Activité du constituant dissous γ (concentration molaire corrigée: $a_\gamma \equiv c_\gamma f_\gamma$).
- * c_γ Concentration molaire du constituant dissous γ (mesurée en moles par litre).
- E „Potentiel électrique d'équilibre” (mesuré en volts), évalué par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
Ce potentiel est celui que prend une électrode en équilibre avec l'oxydant et le réducteur participant à la réaction considérée. Il sera un „potentiel d'oxydoréduction” si l'oxydant et le réducteur sont tous deux à l'état dissous (tel est le cas d'une électrode en platine poli plongée dans une solution d'ions Cu^+ et Cu^{++}); il sera un „potentiel de dissolution” si l'oxydant ou le réducteur est à l'état solide (tel est le cas d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution d'ions Cu^+ et Cu^{++}); il sera un „potentiel d'électrode à gaz” si l'oxydant ou le réducteur est à l'état gazeux (tel est le cas d'une électrode à hydrogène en platine platiné *).
- E° „Potentiel électrique standard”, ou „potentiel électrique d'équilibre E ” relatif au cas où les constituants réactionnels sont tous à l' „état standard” (c'est-à-dire que les gaz présentent une „fugacité” égale à 1 atm., et que les corps dissous présentent une „activité” de 1 mole par litre, la température étant égale à 25,0° C).
- f_γ Coefficient d'activité ou de fugacité du constituant γ .
- *K Constante d'équilibre, dont la signification est indiquée page 24.
- * M_γ Symbole chimique du constituant réactionnel γ .
(M_γ) Mesure de la fugacité φ_γ d'un constituant γ gazeux (en atmosphères) et mesure de l'activité a_γ d'un constituant γ dissous (en moles par litre).
- m Coefficient stoechiométrique de l'ion H^+ (ν_γ de l'ion H^+).
- n Coefficient stoechiométrique de la charge négative (—) (ν_γ de la charge négative).
- * n_γ Nombre de moles du constituant γ .

*) Nous avons déjà exposé précédemment ((18) p. 111c) cette généralisation de la notion de „potentiel”.

- * p Pression (mesurée en atmosphères).
- * R Constante universelle des gaz (1,98 cal/degré).
- r_H Cologarithme de la pression d'hydrogène ($r_H = -\log p_{H_2}$ (atm.))
- r_O Cologarithme de la pression d'oxygène ($r_O = -\log p_{O_2}$ (atm.))
- * T Température absolue.
- * γ Constituant réactionnel quelconque.
- * φ_γ Fugacité du constituant gazeux γ (pression partielle corrigée: $\varphi_\gamma = p_\gamma f_\gamma$).
- * μ_γ Potentiel chimique molaire du constituant γ .
Ce potentiel chimique μ_γ est défini par les relations

$$\mu_\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial n_\gamma} \right)_{s,v.} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\gamma} \right)_{s,p.} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_\gamma} \right)_{v. T.} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right)_{p. T.}$$

données par T.H. DE DONDER ((¹⁹) p. 34, formule 5.32).

où $E \equiv$ Energie interne.

$F \equiv$ Energie libre de Helmholtz („Freie Energie”).

$G \equiv$ Fonction ζ de Gibbs $\equiv E - TS + PV$.

$H =$ Enthalpie.

$S =$ Entropie.

$V =$ Volume.

Ce μ_γ est lié à l'enthalpie spécifique molaire h_γ et à l'entropie spécifique molaire s_γ par la relation:

$$\mu_\gamma = h_\gamma - T s_\gamma.$$

μ_γ „Potentiel chimique molaire de base” („Grundpotential”) du constituant γ ; c'est-à-dire „potentiel chimique molaire μ_γ ” relatif au cas où le constituant γ est à l'„état de base” („Grundzustand”) pour la température T considérée („fugacité” égale à 1 atmosphère pour les gaz et „activité” égale à 1 mole par litre pour les corps dissous).

μ_γ° „Potentiel chimique molaire standard” du constituant γ ; c'est-à-dire „potentiel chimique molaire de base μ_γ ”, relatif à une température de 25,0° C. (état standard).

Ce μ_γ° présente, pour chaque corps, une valeur bien déterminée (à une constante près).

Cette valeur est renseignée, en calories, dans les ouvrages spécialisés sous différentes dénominations qui sont équivalentes au signe près: Affinité, Energie libre de Lewis (free energy), Standardbildungsarbeit, etc.

Nous donnons en annexe un tableau de valeurs de μ_γ° pour différents corps.

ν_γ Coefficient molaire ou stoechiométrique du constituant γ .

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH ET DU POTENTIEL

L'essentiel de l'exposé ci-dessous a fait l'objet de deux conférences données le 11 juin 1938 et le 19 octobre 1938, respectivement sous les auspices de l'„Association des Ingénieurs sortis de l'Ecole Polytechnique de Bruxelles" (A. I. Br.) et de la Société Chimique de Belgique. Un résumé succinct de ces conférences a été publié en novembre 1938 ⁽⁹⁶⁾.

Une communication relative à l'application des notions exposées ici aux phénomènes de corrosion a été présentée aux „Journées de la Lutte contre la Corrosion" tenues à Paris en novembre 1938 ⁽⁹⁷⁾, ⁽⁹⁸⁾.

La publication de l'étude ci-dessous a été très fortement retardée par la guerre; rédigée en 1939, cette étude a été remaniée en 1943 en collaboration intime avec M.M. F. E. C. SCHEFFER et W. G. BURGERS, Professeurs à la Technische Hoogeschool de Delft; la bibliographie n'a été considérée que jusqu' en 1939, exception faite pour les publications des littératures hollandaise, française et belge.

AVANT PROPOS

Dans le présent mémoire, nous établirons une méthode générale de calcul des équilibres auxquels peuvent participer des solutions aqueuses diluées, nous exposerons des techniques de représentation graphique de ces équilibres, et nous donnerons quelques exemples d'application de ces représentations.

La méthode de calcul d'équilibres que nous établirons (pp. 22 à 24), basée sur les seules notions de „potentiel chimique" et d'„affinité", groupe en une seule synthèse la plupart des lois des équilibres chimiques et électrochimiques *); cette méthode de calcul nous a amenés à préciser, sur une base énergétique, l'importance du rôle que peut jouer le „potentiel" pour l'étude des réactions d'oxydation et de réduction chimiques ou électrochimiques, importance que HABER avait déjà signalée avec insistance en 1898 ⁽⁴⁶⁾ et en 1900 ⁽⁴⁷⁾ à propos de certaines réactions électrochimiques. Nous avons élargi les notions usuelles du „potentiel d'équilibre" (p. 42) et de la „surtension" (p. 53), et nous en avons déduit un critère liant le sens des réactions électrochimiques au signe de leur surtension (p. 54), critère qui permet de prévoir les circonstances dans lesquelles de telles réactions sont énergétiquement possibles ou impossibles.

*) Des synthèses plus ou moins parentes de celle que nous présentons ici ont été faites par WOHL ⁽¹²⁸⁾, JOLIBOIS ⁽⁵⁹⁾, et, certainement aussi par d'autres auteurs dont les publications ne nous sont pas connues.

Quelques unes des techniques de représentation graphique d'équilibres que nous exposons ici sont connues ou sont proches de techniques connues, notamment par les travaux de MICHAELIS (qui a exprimé en 1922 (⁸³) p. 50) l'influence du pH sur la dissociation par des courbes dont nous nous sommes inspirés pour l'établissement de la technique de représentation que nous donnons à la fig. 1b) et de HUYBRECHTS (⁵⁸) p. 252) (qui, pour exprimer les relations qui lient le pH, le potentiel d'oxydoréduction, le rO et le rH, a établi en 1932 un diagramme sur lequel nous nous sommes basés pour le tracé de la fig. 7). Pour ces représentations, nous avons fait un large emploi d'échelles logarithmiques, lesquelles, bien que présentant l'inconvénient de demander un certain effort aux lecteurs qui n'y sont pas habitués, nous semblent être extrêmement à conseiller en raison de la simplicité des images auxquelles elles conduisent. Nous avons introduit, à propos de ces images, la notion de „domaine de stabilité thermodynamique” (p. 49), dont la connaissance permet de voir plus clair parmi les équilibres enchevêtrés qui sont à considérer en pratique.

Enfin, nous avons étudié quelques applications de ces principes théoriques et de ces techniques de représentation; nous nous sommes efforcés de montrer à cette occasion l'intérêt pratique qu'il y a à généraliser de manière absolue la conception énergétique des phénomènes, particulièrement dans le domaine encore souvent mystérieux de l'électrochimie: le fait d'avoir constamment présent à l'esprit le principe fondamental selon lequel une transformation quelconque n'est possible que lorsqu'elle tend à la réalisation de l'état d'équilibre énergétique permet souvent de comprendre et de prévoir des faits expérimentaux; nous en donnerons quelques exemples lors de l'étude du comportement de dérivés du cuivre (pp. 66 et suivantes), du fer (pp. 87 et suivantes) et de l'azote (pp. 107 et suivantes); à propos du cuivre et du fer, nous développerons une théorie énergétique de la corrosion, de la passivité et de la passivation (pp. 56 à 60, 80 à 82, 88 à 93); cette théorie énergétique, qui est en relation profonde avec plusieurs théories bien connues de corrosion et de passivation, résultant principalement des travaux de NERNST, de W. PALMAER (⁹¹), de U. R. EVANS (³²), de E. MÜLLER (⁸⁵) et de W. J. MÜLLER (⁸⁸), permet souvent de préciser les circonstances dans lesquelles sont applicables les différentes théories et suggère des techniques expérimentales dont la mise en oeuvre systématique pourrait être utile. D'autre part, nous insisterons sur l'intérêt essentiel qu'il y a à mesurer le pH et le potentiel lors de l'étude de nombreux phénomènes d'oxydation et de réduction chimique ou électrochimique; de nombreux expérimentateurs ont déjà appliqué de telles techniques de recherche: tels sont notamment CLARK (¹³) pour l'étude d'indicateurs d'oxydoréduction et d'autres corps, MICHAELIS (⁸⁴) et WURMSER (¹²⁹) (¹³⁰) en chimie biologique. De nombreux auteurs, dont nous mentionnerons quelques uns page 61, en corrosion; TRAVERS et ses élèves COLOMBIER (¹⁵) et, surtout, THIESSE (¹¹⁶) (¹¹⁹) ont opéré ainsi, respectivement pour l'étude de phénomènes de passivation et d'un ensemble de réactions d'oxydation et de réduction en chimie minérale, pour lesquels leurs auteurs ont, sur des bases expérimentales, établi une „théorie des aires

caractéristiques" tendant à la prévision des réactions. Voir aussi DÉRIBÉRE, au sujet d'applications industrielles ⁽²¹⁾.

L'exposé ci dessous, qui embrasse l'ensemble extrêmement touffu des réactions auxquelles participent des solutions aqueuses diluées, interfère, de ce fait, avec les travaux d'un très grand nombre de théoriciens et d'expérimentateurs. Nous donnons en annexe une bibliographie de tels travaux; nous croyons toutefois que cette liste est sensiblement incomplète, par suite de l'existence, particulièrement depuis 1940, de travaux dont nous n'avons pas connaissance; nous serions reconnaissants pour toute indication d'omission à ce sujet. E. LANGE et K. NAGEL ont exposé oralement en juin 1938 ⁽⁶⁷⁾ et ont publié en novembre 1938 ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁶⁹⁾ deux études sur la thermodynamique d'électrodes dont l'esprit est assez voisin de celui d'une partie de la présente publication; leurs travaux et les nôtres, partiellement parallèles, ont été effectués indépendamment.

Notre exposé a fortement bénéficié d'une remarquable publication récente de WAGNER et TRAUD ⁽²⁵⁾ relative à l'emploi de courbes de polarisation pour l'étude de phénomènes de corrosion (voir p. 52), ainsi que de discussions ou de critiques dont nous sommes redevables à M. G. CHAUDRON, Professeur à l'Université de Paris (à propos de la corrosion), à M. TH. DE DONDER, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles (à propos des bases théoriques de notre étude), à M. P. ERCULISSE, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles (à propos de la classification des réactions et du rôle du pH en Chimie analytique), à M. L. FLAMACHE, Maître de Conférences à l'Université Libre de Bruxelles (à propos des techniques de représentation graphique), et à M. J. GUILLISSEN, Directeur des Services de Recherches de l'Union Chimique Belge (pour l'ensemble du travail). La responsabilité des personnalités ci dessus n'est toutefois nullement engagée par les opinions exprimées ici, desquelles je dois être tenu pour seul responsable.

Je remercie également M. L. BRAEKMAN, préparateur à l'Université Libre de Bruxelles, qui m'a constamment apporté une aide dévouée.

I. INTRODUCTION

L'utilisation de la thermodynamique comme outil de travail en chimie expérimentale paraît n'être actuellement systématiquement répandue que pour l'étude de réactions mettant en oeuvre une phase gazeuse; encore est elle, dans ce cas, généralement strictement limitée à la détermination de la *possibilité* *) et du *sens* de ces réactions.

Il semble cependant que la thermodynamique peut rendre au praticien d'autres services, et que, par l'union de ses principes simples et formels et de techniques expérimentales appropriées, elle peut l'aider à trouver parfois rapidement une solution satisfaisante pour des problèmes importants touchant à d'autres domaines.

Dans la présente étude, nous exposerons, sur une base unique et synthétique, des conceptions susceptibles d'apporter notamment une contribution originale à l'étude des transformations homogènes et hétérogènes qui, mettant en oeuvre une solution aqueuse, font intervenir un potentiel électrique: telles sont les réactions d'oxydation et de réduction, les phénomènes d'électrolyse, de corrosion, de passivation, de catalyse. Cette étude ne concerne que les systèmes énergétiquement isolés; elle n'est pas applicable telle quelle aux systèmes qui sont soumis à l'action d'une source extérieure d'énergie, telle, par exemple, qu'une source de radiations lumineuses ou autres.

Nous chercherons à montrer l'utilité d'une technique expérimentale comportant des mesures simultanées de pH et de potentiel effectuées dans des conditions bien déterminées, et l'utilité de l'interprétation thermodynamique des résultats ainsi obtenus.

L'étude thermodynamique d'une transformation ne peut être *exacte* et *complète* que si l'on connaît *exactement* les caractéristiques d'équilibre de tous les corps qui peuvent être mis en jeu lors de cette transformation;

*) La thermodynamique seule ne peut pas nous donner actuellement la certitude qu'une réaction déterminée se produit *réellement*; cette certitude ne peut être acquise que par voie expérimentale directe, laquelle permet de chiffrer l'irréversibilité des réactions.

Les formules, déjà anciennes, de SCHEFFER ((¹⁰⁴) à (¹⁰⁸)) (voir aussi BRANDSMA ((⁵) et (⁶))) et de MARCELIN — DE DONDER ((⁷⁹) et (¹⁸), voir aussi VAN RIJSSELBERGHE (¹²³)) permettent cependant d'exprimer la vitesse de réactions en fonction uniquement de caractéristiques thermodynamiques. Les théories récentes de EYRING et de POLANYI tendent, sur de telles bases, à permettre de chiffrer l'énergie d'activation et la vitesse réactionnelle, à l'aide de la mécanique ondulatoire; voir à ce sujet les publications de BAWN et A. G. EVANS (²), A. G. EVANS et M. G. EVANS (²⁶), A. G. EVANS et POLANYI (²⁷), EYRING (³⁸).

Des théories tendant à permettre l'utilisation de la thermodynamique pour la prévision des catalyseurs ont été proposées par MICHAELIS ((⁸⁴) p. 140) pour les réactions d'oxydation en solution, et par nous ((⁹⁴) et (⁹⁵)) et par R. SCHENCK (¹⁰⁹) pour les réactions gazeuses.

ces conditions sont fréquemment loin d'être réalisées pour les corps dissous ou solides:

En effet, si, pour les *corps dissous*, la notion d' „activité” (proposée par LEWIS⁽⁷⁴⁾ et formulée mathématiquement par DEBYE et HÜCKEL⁽¹⁷⁾ *) permet souvent de définir exactement des états d'équilibre, l'on ne peut en déduire, pour un constituant, les „concentrations” pratiquement utiles que si l'on connaît les activités et les „coefficients d'activité” des différents ions et molécules formés par ce constituant qui coexistent souvent en solution. Fréquemment, ces données sont insuffisamment connues et la connaissance d'une seule caractéristique d'équilibre ne permet pas la résolution suffisamment exacte du problème d'intérêt pratique qui s'y rapporte **).

En ce qui concerne les „activités”, rappelons que la loi d'action de masse (de même que d'autres lois d'équilibre) n'est applicable rigoureusement aux ions en solution diluée que si les concentrations ioniques c_γ qui y interviennent sont „corrigées” et transformées en „activités” a_γ , selon la relation $a_\gamma = c_\gamma \cdot f_\gamma$, où f_γ est le „coefficient d'activité” de l'ion γ .

Il résulte des travaux de DEBYE-HÜCKEL et de Brönsted-La Mer que, pour les solutions suffisamment diluées (dont la „force ionique” définie ci dessous ne dépasse pas 0,02), le coefficient d'activité d'un ion de valence v_γ est exprimé approximativement par la relation

$$\log f_\gamma = -0,5 v_\gamma^2 \sqrt{\mu}$$

où μ est la „force ionique” de la solution. Cette force ionique est définie comme étant égale à la moitié de la somme des produits de la concentration molaire de chaque ion en solution par le carré de la valence de cet ion:

$$\mu = 0,5 (c_1 v_1^2 + c_2 v_2^2 + \dots)$$

Nous donnons ci dessous trois exemples de calcul de la force ionique et des coefficients d'activité:

1) Cas d'une solution 0,01 molaire de sel composé de deux ions monovalents (type 1,1, tel que NaCl).

force ionique		$\mu = 0,5 (0,01 + 0,01) = 0,01$
coefficients d'activité	$\log f_{Na^+} = \log f_{Cl^-}$	$= -0,5 \cdot 1 \cdot 0,1 = -0,05$
d'où	$f_{Na^+} = f_{Cl^-}$	$= 0,892$

2) Cas d'une solution 0,01 molaire de sel composé de deux ions monovalents et d'un ion bivalent (type 1,2, tel que Na_2SO_4).

force ionique		$\mu = 0,5 (0,02 + 0,04) = 0,03$
coefficients d'activité	$\log f_{Na^+}$	$= -0,5 \cdot 1 \cdot 0,173 = -0,086$
	$\log f_{SO_4^{--}}$	$= -0,5 \cdot 4 \cdot 0,173 = -0,346$
d'où	f_{Na^+}	$= 0,821$
	$f_{SO_4^{--}}$	$= 0,451$

3) Cas d'une solution 0,01 molaire de sel composé de deux ions bivalents (type 2,2, tel que $MgSO_4$).

force ionique		$\mu = 0,5 (0,04 + 0,04) = 0,04$
coefficients d'activité	$\log f_{Mg^{++}} = \log f_{SO_4^{--}}$	$= -0,5 \cdot 4 \cdot 0,2 = -0,40$
d'où	$f_{Mg^{++}} = f_{SO_4^{--}}$	$= 0,399$

*) GLASSTONE⁽⁸⁹⁾ pp. 100 à 149) donne un exposé d'ensemble à ce sujet. En ce qui concerne l'utilisation de la notion d'activité pour la résolution de problèmes d'intérêt pratique, signalons une étude de LANGELIER⁽⁷⁰⁾ relative à l'agressivité des eaux.

**) p.ex. la connaissance du produit de solubilité (Fe^{+++}). $(OH^-)^3$ de l'hydroxyde ferrique et du pH d'une eau saturée en $Fe(OH)_3$ est fréquemment insuffisante pour permettre une évaluation de la quantité de fer qui y est dissoute; il y a lieu de tenir également compte éventuellement du fer existant sous d'autres formes, telles que les ions Fe^{++} , $FeOH^{++}$, $FeCl^{++}$, etc., ou de complexes organiques, que seule l'expérience permettra de chiffrer exactement pour un cas particulier déterminé.

Pour un *corps solide*, le potentiel chimique et les caractéristiques d'équilibre (solubilité, potentiel, etc.) qui lui sont liées varient selon les caractéristiques physicochimiques de ce corps, telles que son état cristallin et la grosseur du grain *) (ce qui est en relation avec les phénomènes de grossissement et de vieillissement des cristaux), ils sont modifiés par une transformation du réseau cristallin résultant soit d'un effort mécanique (influence de l'écrouissage sur les potentiels de corrosion) soit de l'interposition, dans les cristaux, de corps étrangers en solution solide (influence de l'addition d'alumine sur la pression d'oxygène du Fe_2O_3); ils peuvent également varier statistiquement d'un atome à un autre, de manière peu connue, selon la position qu'occupe l'atome dans l'édifice cristallin (ce qui est en relation avec la „théorie des centres actifs” émise par H. TAYLOR ⁽¹⁴⁾ en catalyse hétérogène).

Il en résulte que l'étude thermodynamique complète et précise des systèmes que nous considérons ici nécessiterait, pour la plupart des cas particuliers, une étude expérimentale approfondie qui sortirait du cadre du présent exposé.

Dans ce qui suit, nous ne considérerons que des corps dont les caractéristiques thermodynamiques sont chiffrées dans la littérature spécialisée et nous admettrons provisoirement que ces caractéristiques sont exactes **). Nous chercherons à exposer, de manière simple et imagée, les conditions de pH et de potentiel dans lesquelles sont thermodynamiquement possibles des réactions auxquelles participent des constituants d'une solution aqueuse diluée, à 25° C. Nous exprimerons ces conditions au moyen de représentations graphiques, et nous chercherons à en montrer l'utilité par application à des cas particuliers présentant un intérêt pratique.

Il est bien certain que, en raison de l'irréversibilité fréquente des réactions considérées, leur possibilité thermodynamique n'en implique nullement la réalisation effective. Ne considérant pas ici le point de vue cinétique, nous ne chercherons la résolution complète d'aucun problème: notre but est uniquement de présenter un outil simple et rapide susceptible d'être parfois utile à la prévision et à l'interprétation de faits expérimentaux.

*) HEYROVSKY ⁽⁵¹⁾ compare à ce propos le potentiel du fer compact à celui du fer très divisé obtenu par réduction sur cathode de mercure.

Voir également P. ERCULISSE ⁽²³⁾.

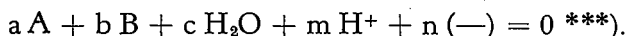
**) Nous serons fréquemment amenés à admettre, en première approximation, que des caractéristiques d'équilibre (constantes de dissociation, produits de solubilité, potentiels) déterminées sur la base de „concentrations” demeurent valables si l'on considère, non plus les concentrations, mais les „activités”.

En raison du fait que les caractéristiques thermodynamiques sur lesquelles nous nous baserons présentent souvent une valeur insuffisamment exacte, les résultats de nos calculs et les représentations graphiques que nous en donnerons pourront ne pas être en concordance quantitative avec la réalité des faits; il en résultera cependant que l'attention pourra être attirée sur des incompatibilités (p.ex., nous montrerons (voir p. 41) que les valeurs renseignées aux fig. 4a et 5 pour les potentiels d'équilibre des systèmes Au/Au^+ , $\text{Au}/\text{Au}^{+++}$ et $\text{Au}^+/\text{Au}^{+++}$ sont incompatibles) et sur des lacunes existant dans la littérature thermodynamique, que l'intérêt pratique de la connaissance exacte ou approchée de certaines caractéristiques thermodynamiques pourra être précisée, et que l'utilité de certaines recherches expérimentales sera apparente.

II. CLASSIFICATION DES RÉACTIONS

En vue de systématiser notre exposé, nous conviendrons d'écrire généralement, lorsque ce sera possible, toute réaction de transformation d'un corps A en un corps B en ne mettant en oeuvre, outre les deux corps considérés, que la molécule d'eau H_2O , l'ion hydrogène H^+ *) et la charge électrique négative $(-)$ **).

Ces réactions présenteront donc la forme générale suivante (si l'on ramène tous les symboles dans un même membre):



Cette convention d'écriture aura pour résultat que, lorsque nous appliquerons les lois de l'équilibre aux réactions ainsi écrites, nous

*) D'une manière générale, nous représenterons par un seul symbole l'ensemble des corps dissous dont les formules ne diffèrent que par le nombre de molécules d'eau qu'elles comportent et dont, de ce fait, les activités sont proportionnelles l'une à l'autre en solution diluée.

C'est ainsi que le symbole H^+ représentera l'ensemble des ions H^+ et H_3O^+ , les symboles CO_3H_2 et SO_3H_2 représenteront respectivement l'ensemble des molécules CO_{2aq} et CO_3H_2 , SO_{2aq} et SO_3H_2 en solution.

Si l'on admet, p.ex., que le rapport des concentrations (activités) en CO_{2aq} et CO_3H_2 est voisin de 10.000 à 25°, (THIEL ⁽¹¹⁵⁾), lorsque nous parlerons d'une solution dont la concentration en „ CO_3H_2 ” est égale à 10^{-2} , il s'agira en réalité d'une solution renfermant 10^{-2} de CO_{2aq} et 10^{-6} de CO_3H_2 .

**) Selon cette convention d'écriture, toute oxydation ou réduction est caractérisée par le fait qu'elle comporte un mouvement de charges négatives $(-)$.

Il est connu (voir MICHAELIS ⁽⁸⁴⁾ p. 11) qu'une oxydation peut comporter, en fait, soit une fixation d'oxygène, soit une libération d'hydrogène, soit une libération de charges $(-)$. Nous considérerons ces trois types de réactions comme équivalents au point de vue thermodynamique; cette considération est pratiquement d'autant plus fondée qu'il existe des oxydations dont on ignore celui de ces trois types selon lequel elles se produisent réellement.

Nous aurions pu écrire les réactions d'oxydation et de réduction en explicitant, non pas le mouvement de charges négatives $(-)$, mais le mouvement d'hydrogène ou d'oxygène. Ceci nous aurait conduit à adopter, comme mesure du pouvoir oxydant ou réducteur, non pas le potentiel, mais une pression d'hydrogène ou d'oxygène (soit le rH ou le rO); nous avons choisi le potentiel parce que notre étude vise particulièrement les phénomènes électrochimiques.

***) La règle suivante permet d'écrire très aisément les réactions sous cette forme:

1°) en écrit, de part et d'autre du signe d'égalité, les deux corps A et B dont on désire établir la réaction de transformation



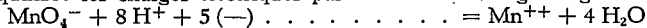
2°) On égalise éventuellement le nombre d'atomes d'oxygène présents, par addition de molécules d'eau



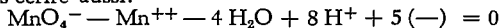
3°) On égalise éventuellement le nombre d'atomes d'hydrogène présents par addition d'ions H^+



4°) On équilibre les charges électriques par addition de charges négatives



ce qui peut s'écrire aussi:



obtiendrons des conditions d'équilibre qui seront exprimées *automatiquement* en fonction des deux *mêmes* variables indépendantes suivantes:

le pH, qui mesurera l'effet des ions H^+ ;

le potentiel E, qui mesurera l'effet des charges (—);

(l'eau H_2O n'exercera pas d'action sur l'équilibre si la solution est suffisamment diluée).

Ceci nous permet de classer comme indiqué à la page 21 les différentes réactions auxquelles peuvent participer les constituants d'une solution aqueuse: d'une part selon que les ions H^+ et les charges (—) y prennent part, ou non; d'autre part selon que ces réactions s'accomplissent en milieu homogène ou hétérogène.

Nous verrons que les équilibres relatifs à ces différentes réactions dépendent respectivement de:

— —	pH —	— potentiel E	pH potentiel E
--------	---------	------------------	-------------------

c'est-à-dire que:

- 1) les caractéristiques d'équilibre des réactions qui ne mettent en oeuvre ni ions H^+ ni charges électriques, ne dépendent ni du pH ni du potentiel.
- 2) les caractéristiques d'équilibre des réactions qui mettent en oeuvre des ions H^+ , mais ne font pas intervenir de charges électriques, dépendent du pH, mais non du potentiel.
- 3) les caractéristiques d'équilibre des réactions qui ne mettent pas en oeuvre d'ions H^+ , mais font intervenir des charges électriques, sont indépendantes du pH et dépendent du potentiel.
- 4) les caractéristiques d'équilibre des réactions qui mettent en oeuvre à la fois des ions H^+ et des charges électriques dépendent à la fois du pH et du potentiel.

*Classification des réactions auxquelles participent les constituants de solutions aqueuses *).*

	Réactions sans oxydation		Réactions avec oxydation	
	(a)	(b)	(c)	(d)
	ni H^+ , ni $(-)$	H^+	$(-)$	H^+ et $(-)$
Réactions hétérogènes gaz/solution	$H_2O_g = H_2O_l$ $CO_{2g} = CO_{2aq.}$	$CO_{2g} + H_2O = CO_3H^- + H^+$	$2Cl^- = Cl_2 + 2(-)$	$H_2 = 2H^+ + 2(-)$ $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4(-)$
Réactions homogènes	$CO_{2aq} + H_2O = CO_3H_{2aq}$	$H_2O = H^+ + OH^-$ $CO_3H_2 = CO_3H^- + H^+$	$Fe^{++} = Fe^{+++} + (-)$	$Mn^{++} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5(-)$
Réactions hétérogènes solution/solide	$H_2O_l = H_2O$ solide	$Fe^{++} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	$S^{--} = S + 2(-)$ $Fe = Fe^{++} + 2(-)$	$Fe^{++} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + (-)$

*) Voir à ce sujet P. ERCULISSE (23) (25).

III. LOIS D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS

Une transformation quelconque écrite sous la forme

$aA + bB + cH_2O + mH^+ + n(-) = 0$ (voir page 19)
ou encore, de manière plus concise

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} M_{\gamma} + n(-) = 0 \quad [1]$$

à laquelle participent les constituants chimiques M_{γ} et la charge électrique négative $(-)$ (p. ex. la transformation $MnO_4^- + 8H^+ + 5(-) = Mn^{++} + 4H_2O$, qui peut également être écrite sous la forme $MnO_4^- - Mn^{++} - 4H_2O + 8H^+ + 5(-) = 0$) donne lieu à un équilibre dont la condition peut être exprimée, grâce à la seconde loi de la thermodynamique, écrite par exemple sous la forme que lui a donnée T. H. DE DONDER *), sous la forme générale

$$-\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} + 23.060 nE = 0 \quad **)$$

(p. ex. $-\mu_{MnO_4^-} + \mu_{Mn^{++}} + 4\mu_{H_2O} - 8\mu_{H^+} + 115.300 E = 0$)

Dans la relation [2], les potentiels chimiques μ_{γ} sont exprimés en calories par groupe molaire et le potentiel électrique E est exprimé en volts.

Or, le potentiel chimique μ_{γ} d'un constituant γ est lié au „potentiel chimique de base” μ_{γ}° (Grundpotential) de ce constituant et à sa concentration c_{γ} (dans le cas de corps dissous en solution parfaite) ou à sa pression p_{γ} (dans le cas de gaz parfait) par les relations

$$\begin{aligned} \mu_{\gamma} &= \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln c_{\gamma} \\ \text{ou} \quad \mu_{\gamma} &= \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln p_{\gamma} \end{aligned}$$

Dans le cas plus général où la solution ou le gaz n'est pas parfait, la concentration c_{γ} ou la pression p_{γ} est à remplacer dans ces relations par l'activité a_{γ} ou par la fugacité φ_{γ} ; on obtient ainsi

$$\begin{aligned} \mu_{\gamma} &= \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln a_{\gamma} \\ \text{ou} \quad \mu_{\gamma} &= \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln \varphi_{\gamma} \end{aligned}$$

Si, d'une manière générale, on désigne ces activités et ces fugacités par le symbole commun (M_{γ}) , on a

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln (M_{\gamma})$$

*) Voir particulièrement les formules (378) et (379), page 78, de „L'affinité” (18).

**) W. G. BURGERS a utilisé une telle formulation lors d'un exposé théorique sur la signification du saut de potentiel métal/métal pour la force électromotrice d'éléments galvaniques (8).

et la relation [2] peut être mise sous la forme

$$RT \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln (M_{\gamma}) = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23.060 nE \quad [3]$$

qui lie les valeurs des fugacités et des activités (M_{γ}) des différents constituants réactionnels gazeux et dissous aux „potentiels chimiques de base” μ_{γ}° de tous les constituants réactionnels, au potentiel électrique E (évalué par rapport à l'électrode de référence normale à hydrogène) et à la température T .

Pour une température $T = 298^{\circ},1$ (soit $t = 25^{\circ},0$ C.), la formule [3] peut s'écrire (en remplaçant R par sa valeur $R = 1,987$ cal/°)

$$592,5 \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln (M_{\gamma}) = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23.060 nE$$

où μ_{γ}° est le „potentiel chimique standard” du constituant γ , c'est-à-dire son „potentiel chimique de base” pour une température de $25^{\circ},0$ C.

En passant des logarithmes népériens aux logarithme décimaux et en posant

$$\ln (M_{\gamma}) = 2,3026 \log (M_{\gamma}), \text{ on obtient}$$

$$1363 \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \log (M_{\gamma}) = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23.060 nE$$

ou

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \log (M_{\gamma}) = - \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{1363} + \frac{nE}{0,0591}$$

ou encore

$$\frac{0,0591}{n} \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \log (M_{\gamma}) = - \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{23.060 n} + E.$$

Ces deux dernières relations peuvent être mises respectivement sous les formes suivantes

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \log (M_{\gamma}) = \log K + \frac{nE}{0,0591} \quad [4]$$

et

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \log (M_{\gamma}) \quad [5]$$

dans lesquelles $\log K$ et E° ont respectivement les valeurs suivantes, dérivant des potentiels chimiques standards μ_{γ}° des corps réactionnels:

$$\log K = - \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{1363} \quad [6]$$

$$E^{\circ} = \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{23.060 n} \quad [7]$$

Dans les relations [4] et [6], K est une constante d'équilibre qui, lorsque $n = 0$ (réactions sans oxydation) représente, selon que la réaction s'accomplit en solution homogène, en milieu hétérogène solide/solution ou en milieu hétérogène gaz/solution, la constante bien connue de GULDBERG — OSTWALD, le produit de solubilité ou la pression de vapeur (ou la constante de HENRY). Cette constante est toujours écrite de manière telle que, lorsqu'elle présente la forme d'une fraction (constantes de GULDBERG et d'HENRY), elle comporte au numérateur les activités (ou fugacités) des substances qui figurent avec le signe + dans la formule générale de la réaction [1] et au dénominateur les activités (ou fugacités) des substances qui y figurent avec le signe —. Dans les relations [5] et [7], E° est le „potentiel électrique standard” de la réaction considérée.

Si nous écrivons les réactions que nous nous proposons d'étudier en appliquant la convention d'écriture que nous avons exposée page 19, selon laquelle la réaction de transformation d'un corps A en un corps B sera écrite selon l'expression



en ne mettant en oeuvre, outre les 2 corps considérés, que la molécule d'eau, l'ion H^+ et la charge électrique négative ($-$), on observe que les relations d'équilibre [4] et [5] conduisent à une relation *linéaire* entre $\log(A)$, $\log(B)$, pH (qui est égal à $-\log(H^+)$) et E; les logarithmes des activités et des fugacités des corps réactionnels A et B sont donc liés au pH et au potentiel d'équilibre E par une relation *linéaire* de la forme

$$a \log(A) + b \log(B) = \log K + m \text{ pH} + \frac{nE}{0,0591} \quad [8]$$

ou de la forme

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} m \text{ pH} + \frac{0,0591}{n} (a \log(A) + b \log(B)) \quad [9]$$

dans lesquelles la constante d'équilibre K et le potentiel électrique standard E° présentent respectivement les valeurs exprimées par les relations

$$\log K = - \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ}{1363} \quad [6']$$

et

$$E^\circ = \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ}{23.060 n} \quad [7']$$

Ces formules permettent d'établir très aisément la condition d'équilibre de toute réaction (chimique ou électrochimique) à la température de $25^\circ,0 \text{ C.}$, si l'on connaît les valeurs des potentiels chimiques standards μ°

des différents corps qui participent à cette réaction, ou les valeurs de la constante K ou du potentiel standard E° qui dérivent de ces potentiels chimiques.

Nous passerons ci-dessous rapidement en revue les lois d'équilibre des différents types de réactions mentionnés à la page 6; nous suivrons le tableau de classification qui y a été exposé et nous considérerons successivement les réactions sans oxydation (types a et b) et les réactions avec oxydation (types c et d); nous représenterons graphiquement l'influence du pH et du potentiel sur quelques uns de ces équilibres.

A. RÉACTIONS SANS OXYDATION.

(réactions des types a et b du tableau de la page 21).

Pour ces réactions, lesquelles ne font pas intervenir de charges électriques, le coefficient n est égal à 0.

La formule générale d'équilibre [8] se simplifie alors et devient

$$a \log (A) + b \log (B) = \log K + m \text{ pH} \quad [10]$$

où la constante d'équilibre K a pour valeur

$$\log K = - \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ}{1363} \quad [6']$$

Dans le cas où la réaction considérée ne fait pas intervenir d'ions H^+ (on a alors $m = 0$), la relation [10] se ramène à

$$a \log (A) + b \log (B) = \log K \quad [11]$$

La relation [10], et la relation [11] qui en dérive, expriment sous une forme rigoureuse les lois des différents équilibres chimiques auxquels participe une solution aqueuse diluée: loi de la dissociation électrolytique, loi de la pression de vapeur, loi du produit de solubilité, loi de la solubilité des gaz *). Les logarithmes des *différentes* constantes d'équilibre (constantes de dissociation de GULDBERG et d'OSTWALD, pression de vapeur, produit de solubilité, constante de HENRY) sont *tous* liés aux potentiels chimiques standards μ_γ° des corps réactionnels γ par la même relation

$$\log K = - \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ}{1363} \quad [6']$$

*) Des synthèses assez semblables ont été exposées par plusieurs auteurs, parmi lesquels JOLIBOIS (59) et WOHL (128).

Le pH *).

Alors que les équilibres du type a (pour lesquels $m = 0$), régis par la relation [11], ne dépendent pas du pH, les équilibres du type b (pour lesquels $m \neq 0$) dépendent du pH selon la relation [10].

Cette relation [10] permet d'exprimer aisément l'influence du pH sur ces équilibres; cette influence a été représentée graphiquement aux figures 1a, 1b, 2 et 3, pour quelques cas particuliers.

Fig. 1a et 1b.

Équilibres homogènes (Dissociation, loi de GULDBERG — OSTWALD).

Dans le cas où les corps réactionnels A et B de l'équation générale



sont tous deux à l'état dissous, la réaction étudiée consiste en la dissociation de substances acides ou alcalines (p.ex. $CO_3H_2 = CO_3H^- + H^+$ ou, sous la forme générale: $CO_3H^- - CO_3H_2 + H^+ = 0$) et la relation [10] devient, pour des solutions parfaites

$$a \log C_A + b \log C_B = \log K + m \text{ pH} \quad [10']$$

où C_A et C_B représentent les concentrations des corps A et B.

Le plus souvent, les coefficients stoechiométriques a et b sont égaux en valeur absolue et de signes contraires, et leur valeur absolue est celle de m; on a alors, en écrivant la réaction de manière telle que les coefficients a et m soient tous deux égaux à +1 (A représente alors la forme alcaline du corps considéré):

$$\log \frac{C_A}{C_B} = \log K + \text{pH} \quad [12']$$

où K représente la constante de dissociation, et peut être calculé selon la formule [6] donnée plus haut.

p.ex.: La condition d'équilibre de la réaction



(ou, selon la forme générale $CO_3H^- - CO_3H_2 + H^+ = 0$) peut être déterminée comme suit: on admet, pour les potentiels chimiques standards des corps réactionnels, les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \mu^\circ CO_3H_2 &= -148.800 \text{ cal} \\ \mu^\circ CO_3H^- &= -140.000 \text{ cal} \\ \mu^\circ H^+ &= 0 \text{ cal} \end{aligned}$$

on en déduit, selon la formule [6'], la valeur suivante de la constante d'équilibre K:

$$\log K = - \frac{\mu^\circ CO_3H^- - \mu^\circ CO_3H_2 + \mu^\circ H^+}{1363} = - \frac{-140.000 + 148.800}{1363} = -6,46$$

*) Notre exposé relatif au pH a fortement bénéficié de l'enseignement donné à l'Université de Bruxelles par le professeur ERCULISSE (23).

La condition d'équilibre est donc, selon la formule [12]:

$$\log \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\text{CO}_3\text{H}_2)} = -6,46 + \text{pH}$$

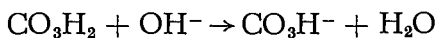
où (CO_3H^-) et (CO_3H_2) désignent respectivement les concentrations en CO_3H^- et en CO_3H_2 .

Les figures 1a et 1b dérivées de la formule [12] représentent l'influence du pH sur la dissociation de différents corps: à la figure 1a on a porté en ordonnées le logarithme du rapport des concentrations des deux formes du corps dissocié; à la fig. 1b, on a porté en ordonnées le pourcentage de la forme alcaline de ce corps; ces figures ne sont valables que pour les solutions „parfaites” pour lesquelles les concentrations sont égales aux activités.

A la fig. 1a, l'influence du pH sur la dissociation des différents corps est représentée par des droites parallèles et de pente égale à 1: le quotient des concentrations des formes alcaline et acide d'un même corps augmente dans le rapport de 1 à 10 lorsque le pH augmente de 1 unité; ce quotient est égal à 1 lorsque le pH est égal au cologarithme de la constante d'équilibre K.

A la fig. 1b l'influence du pH sur la dissociation des différents corps est représentée par des courbes en S identiques entre elles *); ces courbes peuvent être aisément construites par points sur la base des propriétés suivantes: la proportion de forme alcaline est égale à 50% pour $\text{pH} = -\log K$ (soit, dans le cas de l'équilibre $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3\text{H}_2$, pour $\text{pH} = 6,46$); elle est égale à 9% pour $\text{pH} = -\log K - 1$ (soit ici $\text{pH} = 5,46$), à 24% pour $\text{pH} = -\log K - 0,5$ (soit ici $\text{pH} = 5,96$), à 76% pour $\text{pH} = -\log K + 0,5$ (soit ici $\text{pH} = 6,96$) et à 91% pour $\text{pH} = -\log K + 1$ (soit ici $\text{pH} = 7,46$).

La fig. 1b montre p.ex. que, dans une solution parfaite très acide d'anhydride carbonique, tout le CO_2 existe sous forme non dissociée CO_3H_2 . Si on augmente le pH, p.ex. par addition de NaOH , le CO_3H_2 se transforme progressivement en CO_3H^- selon la réaction



(9% du total pour $\text{pH} = 5,46$; 50% pour $\text{pH} = 6,46$; 91% pour $\text{pH} = 7,46$) puis en CO_3^{--} (9% pour $\text{pH} = 9,42$; 50% pour $\text{pH} = 10,42$; 91% pour $\text{pH} = 11,42$) **).

*) Le principe de représentations très analogues a été exposé par MICHAELIS⁽⁸³⁾; les courbes que nous renseignons pour les indicateurs ont été inspirées de celles de KOLTHOFF⁽⁸⁴⁾ p. 11) établies d'après les résultats expérimentaux de SÖRENSEN⁽¹¹¹⁾ dans l'hypothèse où la théorie d'Ostwald s'applique à ces indicateurs; l'utilisation des représentations de MICHAELIS en chimie analytique a été proposée par P. ERCULISSE⁽²³⁾.

**) Ceci n'est exact que si le CO_2 existant en solution s'y trouve uniquement sous forme de CO_3H_2 (+ $\text{CO}_2\text{aq.}$), CO_3H^- et CO_3^{--} . Pratiquement, il pourra exister également sous d'autres formes, telles que $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq.}$, $\text{NaHCO}_3\text{aq.}$, NaCO_3^- ; les activités en ces constituants varient selon la pH suivant une loi analogue à celle exposée ici.

Fig. 2 *).

Equilibres hétérogènes du type Solide/Solution (solubilité d'hydroxydes).

Dans le cas où l'un des deux corps réactionnels A et B est à l'état dissous et l'autre à l'état solide, la réaction étudiée consiste, par exemple, en la dissolution d'un hydroxyde ou d'un oxyde. Telle est la réaction $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$ (forme générale $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}^{++} - 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 0$), que l'on écrit usuellement $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^-$; la réaction [10] devient alors, pour les solutions parfaites:

$$\begin{aligned} \text{a } \log c_A &= \log K + m \text{ pH} \\ \text{ou} \quad \text{b } \log c_B &= \log K + m \text{ pH} \end{aligned}$$

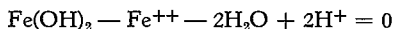
selon que c'est le corps A ou le corps B qui est à l'état dissous.

Si l'on écrit la réaction de manière telle que les coefficients a et m soient tous deux positifs (A représente alors la forme la plus alcaline du corps considéré) et que la valeur absolue du coefficient stoechiométrique du corps dissous soit égale à 1 (c'est à dire $a = +1$ ou $b = -1$ selon que c'est le corps A ou le corps B qui est à l'état dissous) on a:

$$\begin{aligned} \log c_A &= \log K + m \text{ pH} \\ \text{ou} \quad \log c_B &= -\log K - m \text{ pH} \end{aligned} \quad [13]$$

où la constante K peut être calculée par la relation [6] de la page 23.

p.ex.: la condition d'équilibre de la réaction



peut être déterminée comme suit: en admet, pour les potentiels chimiques standards des corps réactionnels les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \mu^\circ \text{Fe}(\text{OH})_2 &= -115.200 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{H}^+ &= 0 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{Fe}^{++} &= -20.310 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{H}_2\text{O} &= -56.560 \text{ cal} \end{aligned}$$

on en déduit, selon la formule [6'], la valeur suivante de la constante K:

$$\log K = - \frac{-115.200 - (-20.310) - 2(-56.560)}{1363} = -13,37$$

d'où

$$\log (\text{Fe}^{++}) = 13,37 - 2\text{pH}$$

Dans le cas où B est le corps dissous, il est usuel d'écrire la condition d'équilibre sous la forme

$$(c_B) \cdot (c_{\text{OH}^-})^m = P \quad \text{p.ex.: } (\text{Fe}^{++}) \cdot (\text{OH}^-)^2 = P$$

où P est le „produit de solubilité” de l'hydroxyde.

*) En raison de la précision souvent insuffisante des données thermodynamiques de base et des modifications (exposées page 18) que peuvent subir les potentiels chimiques μ° des corps solides, notamment du fait de „vieillessement”, cette figure, incomplète et approchée, n'est citée qu'à titre indicatif et sous toutes réserves. Il y a lieu d'être extrêmement prudent lors de son utilisation.

Cette relation peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \log c_B + m \log c_{OH^-} &= \log P \text{ ou encore, étant donné que} \\ \log c_{OH} + \log c_{H^+} &= -14 \text{ et que, par conséquent,} \\ \log c_{OH^-} &= -14 - \log c_{H^+} = -14 + pH, \\ \log c_B &= \log P + 14 m - m pH \end{aligned}$$

On déduit aisément de cette relation et de la relation

$$\begin{aligned} \log c_B &= -\log K - m pH \\ \log P &= -\log K - 14 m \end{aligned} \quad [14]$$

qui lie le produit de solubilité usuel P à la constante d'équilibre K .

Par exemple, la valeur 13,37 admise ci dessus pour $-\log K$ correspond, pour le produit de solubilité P de l'hydroxyde ferreux (pour lequel $m = 2$) à la valeur:

$$\log P = \log (Fe^{++}) \cdot (OH^-)^2 = 13,37 - 28,00 = -14,63$$

La fig. 2, dérivée de la formule [13], représente l'influence du pH sur la solubilité de différents hydroxydes; ces hydroxydes ont été groupés séparément selon que le métal dont ils dérivent est univalent, divalent, trivalent ou tétravalent.

On observe que, conformément aux relations [13], cette figure est constituée par des lignes droites dont la pente est égale à $+m$ ou à $-m$ selon que le corps dissous est le corps A (le plus alcalin) ou le corps B (le moins alcalin), c'est à dire selon qu'il s'agit d'un anion ou d'un cation; cette pente est égale à la valence changée de signe de l'ion métallique en solution. Par exemple, dans le cas de $Al(OH)_3$, la pente est égale à -3 en présence d'ions Al^{+++} , à zéro et présence de AlO_2H non dissocié, et à $+1$ en présence d'ions AlO_2^- . (les formules que nous avons admises pour cette figuration des équilibres de dissolution de $Al(OH)_3$ sont exprimées à la page 31).

La fig. 2 montre, p.ex., s'il est réel que la réaction de dissolution $Mg(OH)_2 = Mg^{++} + 2OH^-$ est réversible pour un hydrate de magnésie dont le produit de solubilité vaut $(Mg^{++}) \cdot (OH^-)^2 = 10^{-11,0}$, que, si on alcalinise une solution de magnésium dont l'activité en ions Mg^{++} est égale à 10^{-1} (2,4 gr/l), exempte d'anions précipitant Mg^{++} , le magnésium commencera à se séparer sous forme de $Mg(OH)_2$ pour $pH = 9$; la précipitation sera pratiquement complète (activité $= 10^{-6}$, soit 0,02 mgr/l) *) pour $pH = 11,5$.

La présence, dans la solution, de corps formant des complexes solubles avec les ions Mg^{++} (tels que d'ions Cl^- formant $MgCl^+$ et $MgCl_2_{aq}$ (MAC BAIN et VAN RIJSSELBERGHE (77)) aura pour effet d'augmenter la solubilité du $Mg(OH)_2$; ce fait se traduira à la figure 2, par l'existence (pour une activité donnée en ion Cl^-) de droites supplémentaires relatives respectivement aux activités en $MgCl^+$ et en $MgCl_2_{aq}$.

Si l'on considère le cas plus complexe de solutions d'aluminium, lequel peut exister en solution notamment sous forme d'ions Al^{+++} (en solution suffisamment acide), de AlO_2H_{aq} , non dissocié et d'ions AlO_2^- (en solution suffisamment alcaline), et si l'on admet, en première

*) Voir le cours de chimie analytique de P. ERCULISSE (23).

approximation *), que les conditions d'équilibre d'un même hydroxyde d'aluminium solide (p.ex. la böhmite) en présence de ces 3 formes solubles sont respectivement $(Al^{+++}) \cdot (OH^-)^3 = 10^{-32,97}$ ⁽⁵⁰⁾, $(AlO_2H) = 10^{-2,2}$ et $(AlO_2^-) \cdot (H^+) = 10^{-12,2}$ ⁽³⁷⁾, la courbe représentant l'influence du pH sur la solubilité de cet hydroxyde est constituée par une ligne inscrite **) dans trois droites dont les équations, fixées par les trois

*) En raison de la complexité du problème de la solubilité des hydroxydes d'aluminium, les valeurs numériques que nous citons ici ne peuvent pas être considérées comme absolues; notre but est uniquement de montrer dans quelle mesure le vieillissement d'un corps peut agir sur sa solubilité dans des milieux différents. Il n'est nullement certain que cette valeur du produit de solubilité $(Al^{+++}) \cdot (OH^-)^3$ se rapporte réellement à la böhmite.

**) Les courbes inscrites de ce genre peuvent être tracées très aisément par application des règles suivantes: pour le pH d'intersection des deux droites qui encadrent la ligne, l'ordonnée de la courbe est supérieure de 0,301 unité à l'ordonnée du point d'intersection (p.ex., pour la solubilité de $Zn(OH)_2$ on a $\log c = -2,40 + 0,30 = -2,10$ pour $pH = 13,3$ et $\log c = -5,65 + 0,30 = -5,35$ pour $pH = 10,0$); pour des pH inférieur ou supérieur de 0,5 unité au pH d'intersection, l'ordonnée de la courbe est supérieure de 0,119, de 0,040 ou de 0,014 unité à l'ordonnée de la plus élevée des deux droites selon que la différence de pente de ces droites (différence qui, en valeur absolue, est égale à la différence de valence des corps dissous qui y correspondent) est égale à 1, à 2 ou à 3 unités; p.ex., dans le cas de $Zn(OH)_2$ considéré ci dessus, pour lequel la différence de valence est égale à 1 entre ZnO_2^{--} et ZnO_2H^- , et à 3 entre ZnO_2H^- et Zn^{++} , on a

pour $pH = 13,8$	$\log c = -1,40 + 0,12 = -1,28$
pour $pH = 12,8$	$\log c = -2,90 + 0,12 = -2,78$
pour $pH = 10,5$	$\log c = -5,15 + 0,01 = -5,14$
pour $pH = 9,5$	$\log c = -4,65 + 0,01 = -4,64$

Les valeurs 0,119, 0,041 et 0,014 qui ont été citées ci dessus, en vue du tracé de la courbe relative à la solubilité totale, peuvent être déterminées comme suit: les équations des deux droites considérées sont de la forme

$$\begin{aligned} \log c_1 &= a_1 + m_1 pH \\ \log c_2 &= a_2 + m_2 pH \end{aligned}$$

Le pH de leur point d'intersection a pour valeur

$$pH = \frac{a_1 - a_2}{m_2 - m_1}$$

Pour un pH supérieur de 0,5 unité à ce pH d'intersection, c. à d. pour

$$pH = \frac{a_1 - a_2}{m_2 - m_1} + 0,5,$$

les ordonnées des deux droites sont respectivement:

$$\begin{aligned} \log c_1 &= a_1 + m_1 \left(\frac{a_1 - a_2}{m_2 - m_1} + 0,5 \right) = \frac{a_1 m_2 - a_2 m_1}{m_2 - m_1} + 0,5 m_1 \\ \text{et } \log c_2 &= a_2 + m_2 \left(\frac{a_1 - a_2}{m_2 - m_1} + 0,5 \right) = \frac{a_1 m_2 - a_2 m_1}{m_2 - m_1} + 0,5 m_2 \end{aligned}$$

$$\text{On en déduit } \log c_1 - \log c_2 = \log \frac{c_1}{c_2} = 0,5 (m_1 - m_2)$$

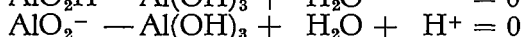
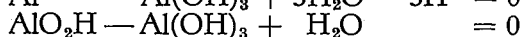
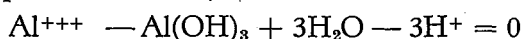
L'ordonnée relative à la concentration totale peut être calculée comme suit:

$$\log (c_1 + c_2) = \log \left(c_1 \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \right) \right) = \log c_1 + \log \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \right)$$

Dans le cas où $m_1 > m_2$, on a $c_1 > c_2$, en raison de la relation $\log \frac{c_1}{c_2} = 0,5 (m_1 - m_2)$; la différence d'ordonnée entre la courbe de solubilité totale ($c_1 + c_2$) et celle de la plus élevée de ses deux composantes (c_1) a donc pour expression

$$\log (c_1 + c_2) - \log c_1 = \log \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \right);$$

conditions d'équilibre ci avant, relatives aux réactions



sont respectivement

$$\log (\text{Al}^{+++}) = 9.0 - 3\text{pH}$$

$$\log (\text{AlO}_2\text{H}) = -2.2$$

$$\log (\text{AlO}_2^-) = -12.2 + \text{pH}$$

Cette courbe traduit le fait que, par élévation progressive du pH d'une solution acide, il se produira un appauvrissement progressif de la solution en ions Al^{+++} , avec précipitation d'hydroxyde $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; pour des pH compris entre 5 et 9, la solubilité demeurera assez sensiblement constante (pour un même état de l'hydroxyde de base); pour les pH plus élevés, la solubilité augmentera par suite d'une redissolution du $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous forme d'ions aluminate AlO_2^- .

Conformément à ce qui a été dit page 3, la position de ces lignes de solubilité varie selon la valeur du potentiel chimique μ° de l'hydroxyde d'aluminium qui constitue la phase solide considérée: si on laisse vieillir un gel frais d'hydroxyde d'aluminium, celui-ci se transforme progressivement (FRICKE et HÜTTIG⁽³⁶⁾) de manière telle que son potentiel chimique (évalué p.ex. pour 1 molgr. Al_2O_3) diminue; cette diminution aura pour effet d'abaisser toutes les „droites de solubilité" parallèlement à elles mêmes et d'une même valeur *). Nous avons représenté à la fig. 2, d'une manière qui n'est que grossièrement approchée **), la solubilité, en milieu alcalin, de trois types d'hydroxydes: la *böhmite* (pour laquelle on a admis $(\text{AlO}_2^-)(\text{H}^+) = 10^{-12,2}$ (FRICKE et MEYRING⁽³⁷⁾), correspondant à un potentiel chimique $\mu^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -379.000 \text{ cal.}$) qui constitue un des premiers produits de vieillissement du gel frais d'hydroxyde d'aluminium, peut, avec le temps, se transformer en *bayerite* (soit

cette différence présente, pour différentes valeurs de la différence de valences ($m_1 - m_2$), les valeurs suivantes:

$m_1 - m_2$	1	2	3
$\log \frac{c_1}{c_2}$	0,5	1,0	1,5
$\log \frac{c_2}{c_1}$	-0,5	-1,0	-1,5
$\frac{c_2}{c_1}$	0,316	0,100	0,0316
$1 + \frac{c_2}{c_1}$	1,316	1,100	1,0316
$\log (1 + \frac{c_2}{c_1})$	0,119	0,041	0,014

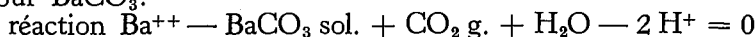
*) Pour une diminution de μ° égale à 1.000 calories, cet abaissement vaut, en unité logarithmique: $\frac{1.000}{1363 \times 2} = 0,367$. Ceci correspond à une diminution de solubilité dans le rapport de 1 à $10^{-0,367}$, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 0,43.

**) La solubilité de ces hydroxydes sous forme d'ions AlO_2^- a été déduite de mesures expérimentales (FRICKE et collaborateurs)⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾; leur solubilité sous forme d'ions Al^{+++} et de molécules non dissociées $\text{AlO}_2\text{H}_{\text{aq}}$ a été évaluée par le calcul.

(AlO_2^-) (H^+) = $10^{-13,82}$ (37), correspondant à $\mu^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -383.350$ cal.) et en *hydrargillite* (soit (AlO_2^-) (H^+) = $10^{-14,60}$ (37), correspondant à $\mu^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 = -385.560$ cal.) moins solubles.

La fig. 2 n'est relative qu'à la solubilité d'hydroxydes; on peut représenter de manière analogue la solubilité de sels métalliques, tels que des carbonates, sulfures, phosphates, etc. . . . Ces solubilités sont exprimées par des relations des types suivants:

pour BaCO_3 :

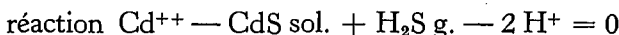


En admettant un produit de solubilité (Ba^{++}) . (CO_3^{--}) = $10^{-8,1}$

$$\log (\text{Ba}^{++}) = 10,3 - 2 \text{ pH} - \log p_{\text{CO}_2}$$

(voir aussi p. 35)

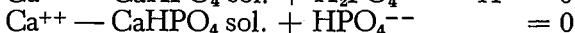
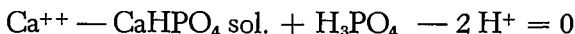
pour CdS :



En admettant un produit de solubilité (Cd^{++}) . (S^{--}) = $10^{-28,4}$

$$\log (\text{Cd}^{++}) = -5,5 - 2 \text{ pH} - \log p_{\text{H}_2\text{S}}$$

pour CaHPO_4 : réactions



En admettant un produit de solubilité (Ca^{++}) . (HPO_4^{--}) = $10^{-5,3}$
et les valeurs suivantes des constantes de dissociation

$$(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot (\text{H}^+) / (\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-1,96}$$

$$(\text{HPO}_4^{--}) \cdot (\text{H}^+) / (\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-6,71}$$

$$(\text{PO}_4^{---}) \cdot (\text{H}^+) / (\text{HPO}_4^{--}) = 10^{-12,44}$$

(voir fig. 1a et 1b)

$$\log (\text{Ca}^{++}) = 3,4 - 2 \text{ pH} - \log (\text{H}_3\text{PO}_4)$$

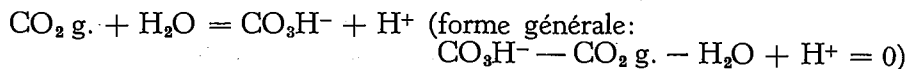
$$\text{ou } \log (\text{Ca}^{++}) = 1,4 - \text{ pH} - \log (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$$

$$\text{ou } \log (\text{Ca}^{++}) = -5,3 - \log (\text{HPO}_4^{--})$$

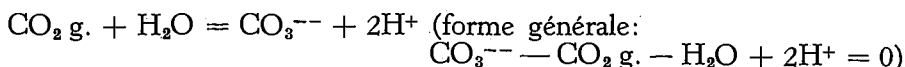
Fig. 3.

Equilibres hétérogènes du type gaz/solution (solubilité de gaz acides ou alcalins).

Dans le cas où l'un des deux corps réactionnels A et B est à l'état dissous et l'autre à l'état gazeux, la réaction étudiée consiste en la dissolution d'un gaz acide ou alcalin. Telle est la réaction de dissolution de CO_2 selon



ou selon



La relation [10] devient alors, pour les solutions parfaites:

$$\begin{aligned} & a \log c_A + b \log p_B = \log K + m \text{ pH} \\ \text{ou} & a \log p_A + b \log c_B = \log K + m \text{ pH} \end{aligned} \quad [15]$$

selon que c'est le corps A ou le corps B qui est à l'état dissous.

Le plus souvent, les coefficients stoechiométriques a et b du corps dissous et du gaz sont égaux en valeur absolue et de signes contraires; si l'on écrit la réaction de manière telle que cette valeur commune soit égale à 1 et que les coefficients a et m soient tous deux positifs (A représente alors la forme la plus alcaline du corps considéré, et l'on a a = +1, b = -1 et m > 0); il vient:

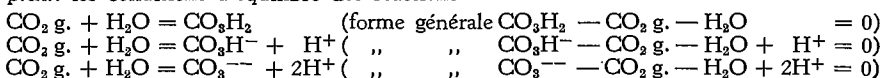
$$\log \frac{c_A}{p_B} = \log K + m \text{ pH} \quad [16]$$

$$\text{ou} \quad \log \frac{c_B}{p_A} = -\log K - m \text{ pH}$$

$$\begin{aligned} \text{ou encore} & \log c_A = \log K + m \text{ pH} + \log p_B \\ \text{ou} & \log c_B = -\log K - m \text{ pH} + \log p_A \end{aligned} \quad [16']$$

selon que c'est le corps A ou le corps B qui est à l'état dissous; la constante de solubilité K peut être calculée par la relation [6] de la page 23.

p.ex.: les conditions d'équilibre des réactions



peuvent être déterminées comme suit:

on admet, pour les potentiels chimiques standards des corps réactionnels, les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \mu^\circ \text{H}_2\text{O} &= -56.560 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{H}^+ &= 0 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{CO}_2 \text{ g.} &= -94.260 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{CO}_3\text{H}_2 &= -148.800 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{CO}_3\text{H}^- &= -140.000 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{CO}_3^{--} &= -125.800 \text{ cal} \end{aligned}$$

on en déduit, selon la formule [6'], les valeurs des constantes d'équilibre K relatives aux trois réactions étudiées; en portant ces valeurs de K dans les relations [16'] on trouve, comme expression de l'équilibre de dissolution du CO_2 , les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \log (\text{CO}_3\text{H}_2) &= -1,48 + \log p_{\text{CO}_2} \\ \log (\text{CO}_3\text{H}^-) &= -7,94 + \text{pH} + \log p_{\text{CO}_2} \\ \log (\text{CO}_3^{--}) &= -18,36 + 2\text{pH} + \log p_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

La fig. 3, déduite de la formule [16'], représente l'influence du pH sur la solubilité des différents gaz acides (CO_2 , SO_2 et H_2S) et du gaz alcalin NH_3 . La solubilité de chacun de ces gaz a été représentée par une famille de lignes dont chacune est relative à une valeur déterminée

de la pression partielle du gaz (dont le logarithme est indiqué en indice); ces lignes sont inscrites dans des contours polygonaux dont les sommets ont comme abscisse le pH pour lequel le corps existe en solution sous deux formes dont les concentrations sont égales (p.ex., dans le cas de CO_2 , pour $\text{pH} = 6,46$ et pour $\text{pH} = 10,42$), et dont les côtés présentent une pente égale à $+m$ ou à $-m$ selon que le corps dissous est le corps A (le plus alcalin) ou le corps B (le moins alcalin), c'est à dire selon qu'il s'agit d'un anion ou d'un cation; cette pente est égale à la valence changée de signe de l'ion en solution; p. ex., dans le cas de CO_2 , la pente est de zéro en présence de CO_3H_2 , de $+1$ en présence de CO_3H^- et de $+2$ en présence de CO_3^{--} . Ces lignes inscrites peuvent être tracées très aisément par application des règles exposées page 30, à propos de la fig. 2 relative aux équilibres de dissolution des hydroxydes.

On remarque que, lorsque le corps dissous existe en solution exclusivement sous forme non dissociée (p.ex., si CO_2 est dissous exclusivement sous forme de CO_3H_2 , à l'exclusion de CO_3H^- et de CO_3^{--} , c'est à dire, selon la fig. 1b, pour des pH inférieurs à 4,5 à 5), les lignes isobares sont horizontales, c'est à dire que la solubilité est indépendante du pH. Ces lignes se relèvent progressivement (solubilité croissante) lorsque le pH varie de manière telle qu'apparaît une forme dissociée. Pour tout point des figures 3, la concentration et la pression d'équilibre du gaz dissous sont indiquées respectivement par la côte d'ordonnée et par la côte de la ligne isobare passant par ce point.

On voit p.ex. à la fig. 3 que, en présence de CO_2 sous une pression de 1 atm. (correspondant à la ligne isobare d'indice zéro), une solution aqueuse en équilibre, à 25°C ., renfermera environ $10^{-1,48}$ molgr CO_2 (c'est à dire environ 1,6 gr CO_2 /l.) sous forme de CO_3H_2 si le pH est inférieur à 5. La quantité dissoute sera de l'ordre de $10^{-0,76}$ molgr/l. (7,8 gr/l.) sous forme de CO_3H_2 et de CO_3H^- pour $\text{pH} = 7$; elle sera de l'ordre de $10^{0,15}$ molgr/l. (59 gr/l.) sous forme de CO_3H^- pour $\text{pH} = 8$.

Applications.

La formule [10] et les figures 1a, 1b, 2 et 3 permettent une représentation très commode de nombreuses propriétés de systèmes chimiques comportant une solution aqueuse. Leur caractère simple et imagé fait que l'utilisation en est indiquée dans des buts pédagogiques; leur facilité d'emploi les rend utiles à l'étude rapide (qui peut n'être parfois qu'approchée) de problèmes industriels.

Nous exposerons ci-dessous quelques-uns de ces exemples, empruntés à la Chimie analytique: (voir à ce sujet le cours de chimie analytique de P. ERCULISSE⁽²³⁾).

1) Emploi des indicateurs de pH (d'après la fig. 1b).

La fig. 1b représente, d'une part les domaines de virage de quelques indicateurs de pH, d'autre part les domaines de stabilité des différentes formes de dissociation de quelques substances; elle permet de déterminer très aisément les indicateurs qui conviennent pour le dosage alcalimétrique ou acidimétrique de ces substances.

p.ex.: soit à doser, par alcalimétrie, les carbonates renfermés dans une solution de pH voisin de 11; une addition d'acide provoquera la transformation du CO_3^{--} en CO_3H^- ; cette transformation sera réalisée à 1% près pour un pH de 8,4, lequel correspond à la fin du virage de la *phénolphthaléine*; (il y a lieu de noter que, par suite du chevauchement des domaines de stabilité de CO_3^{--} et de CO_3H^- , une grande exactitude dans ce dosage n'est guère possible). Dans le cas de dosage de bicarbonates, une addition d'acide provoque la transformation de CO_3H^- en CO_3H_2 ; cette transformation sera réalisée à 1% près pour un pH de 4,4, lequel correspond au début du virage du *méthylorange*.

2) Méthode de séparation des cations bivalents et trivalents par le carbonate de baryum (d'après la figure 2).

Il est bien connu (voir p.ex. TREADWELL⁽¹²⁰⁾ page 141) que si l'on traite à froid de manière bien déterminée, par du BaCO_3 , une solution légèrement acide préalablement privée des corps fournissant un sulfure insoluble par traitement au moyen de H_2S , on peut séparer les cations trivalents (p.ex. Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} qui précipitent) d'avec les cations bivalents (Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Fe^{++} , qui demeurent en solution).

La mode opératoire à employer est illustré comme suit:

Si l'on admet que le produit de solubilité du BaCO_3 est égal à $10^{-8,1}$, on a, comme condition d'équilibre du BaCO_3

$$\log (\text{Ba}^{++}) + \log (\text{CO}_3^{--}) = -8,1$$

Or, nous avons vu ci-dessus (voir page 33) que l'équilibre entre le CO_3^{--} et le CO_2 gazeux peut être exprimé par la relation

$$\log (\text{CO}_3^{--}) = -18,36 + 2\text{pH} + \log p_{\text{CO}_2}$$

L'équilibre de dissolution du BaCO_3 peut donc être exprimé par la relation

$$\log (\text{Ba}^{++}) = -8,1 + 18,36 - 2\text{pH} - \log p_{\text{CO}_2}$$

ou

$$\log (\text{Ba}^{++}) = 10,3 - 2\text{pH} - \log p_{\text{CO}_2}$$

Il en résulte que si l'on ajoute du BaCO_3 à une solution acide, jusqu'à saturation, on réalise un pH dont la valeur est donnée par la relation

$$\text{pH} = 5,15 - 0,5 \log (\text{Ba}^{++}) - 0,5 \log p_{\text{CO}_2}$$

Si l'on bouche le flacon où ce traitement a été effectué, on réalise une pression de CO_2 sensiblement égale à 1 atm.; on a alors

$$\text{pH} = 5,15 - 0,5 \log (\text{Ba}^{++})$$

et si la solution initiale n'est pas trop acide ($\text{pH} = 1$ à 2 environ) ni trop riche en baryum (de ce fait, la teneur en Ba^{++} après traitement est de l'ordre de 0,01 à 0,1 iongramme par litre), ce pH est sensiblement voisin de $(5,15 + 0,5)$ à $(5,15 + 1,0)$, soit 5,6 à 6,1.

La fig. 2 montre que, pour de tels pH, il se produit une précipitation pratiquement complète des cations trivalents; en ce qui concerne les cations divalents (parmi lesquels nous ne considérerons pas Sn^{++} , Cu^{++} et Pb^{++} que nous supposons avoir été préalablement précipités par H_2S), il n'y a aucune précipitation de Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} ni Fe^{++} (il

en est de même pour Mn^{++} qui n'est pas figuré); par contre, il y a un danger sensible de précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (dont la solubilité n'est que de l'ordre de $10^{-2,3}$ à $10^{-1,0}$ iongr. Ni^{++} ou Co^{++} par litre pour des pH de 5,6 à 6,1) et, peut être, de carbonates de ces métaux dont la solubilité exacte ne nous est pas connue. La précipitation de dérivés de ces deux métaux pourra être évitée si l'on opère en présence de substances qui transforment les ions Ni^{++} et Co^{++} en complexes solubles; pratiquement, on opère dans ce but en présence de sels ammoniques, lesquels forment de tels complexes et provoquent ainsi un accroissement sensible de la solubilité des hydroxydes et de sels de Ni et de Co.

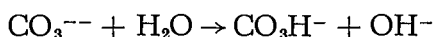
3) Phénomènes d'hydrolyse (d'après la fig. 1b).

Si, dans une solution neutre, on dissout un corps solide ou gazeux, cette mise en solution s'effectue sans modification de pH, ou avec alcalinisation, ou avec acidification, selon que les dérivés de ce corps qui sont stables en solution de pH = 7 (indiqués à la fig. 1a) peuvent être obtenus sans fixation des ions de l'eau, ou bien nécessitent la fixation d'ions H^+ ou d'ions OH^- .

Par exemple: BO_3H_3 , HCN et SO_4^{--} sont les seuls dérivés de l'acide borique, de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique stables en solution de pH = 7; il s'ensuit que les solutions d'acide borique, d'acide cyanhydrique et de sulfate de soude dans l'eau distillée seront sensiblement neutres; par contre, les solutions de borate et de cyanure de bases fortes (sodium ou potassium) seront alcalines et celles des bisulfates seront acides.

Les solutions carboniques et les solutions phosphoriques de pH = 7 renferment à la fois respectivement CO_3H_2 et CO_3H^- , et PO_4H_2^- et PO_4H^- ; les solutions de bicarbonate de soude et de phosphate bisodique seront donc légèrement alcalines; les solutions d'acide carbonique et de phosphate monosodique seront donc légèrement acides.

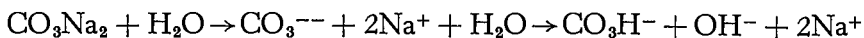
Les fig. 1a et 1b permettent également une évaluation rapide du pH des solutions des corps qui subissent le phénomène d'hydrolyse: p.ex.: le carbonate de soude ne peut se dissoudre dans l'eau pure de pH = 7 qu'avec formation d'une certaine quantité d'ions bicarboniques selon la réaction



Les solutions de carbonate de soude dans l'eau pure renfermeront donc à la fois des ions CO_3^{--} et des ions CO_3H^- et leur pH dépendra du rapport des concentrations en ces deux ions selon la loi

$$\text{pH} = 10,42 + \log \frac{(\text{CO}_3^{--})}{(\text{CO}_3\text{H}^-)}$$

exprimée graphiquement aux fig. 1a et 1b. Comme, en vertu de la réaction de dissolution du CO_3Na_2 :



les teneurs de la solution en ions OH^- et en ions CO_3H^- sont égales, la fig. 1b permet une évaluation très rapide de la relation qui lie la concentration de la solution à son pH: par exemple, pour $\text{pH} = 10,4$, la teneur en ions OH^- est égale à $10^{-14,0 + 10,4} = 10^{-3,6}$, c'est à dire à 0,00025 iongramme par litre; comme, en vertu de la réaction de dissociation du Na_2CO_3 dans l'eau pure, les teneurs en ions OH^- et en ions CO_3H^- sont égales, et que, pour ce pH de 10,4, les teneurs en CO_3H^- et en CO_3^{--} sont aussi égales, une solution obtenue en dissolvant dans l'eau pure $0,00025 + 0,00025 = 0,00050$ molgr. de Na_2CO_3 par litre (soit 0,053 gr Na_2CO_3 par litre) présentera donc un pH voisin de 10,4; D'autre part, pour $\text{pH} = 11,4$, la teneur en ions OH^- est égale à $10^{-14,0 + 11,4} = 10^{-2,6}$, c'est à dire 0,0025 iongr. par litre; comme, pour ce pH de 11,4, la teneur en CO_3^{--} est 10 fois plus forte que la teneur en CO_3H^- , une solution obtenue en dissolvant dans l'eau pure $0,0025 + 0,025 = 0,0275$ molgr. de Na_2CO_3 par litre (soit 2,86 gr Na_2CO_3 par litre) présentera un pH voisin de 11,4. En répétant ce calcul pour quelques valeurs du pH, on pourra déterminer rapidement, de manière approchée, l'influence de la concentration sur le pH de solutions de carbonate de soude.

4) Effet tampon (d'après la fig. 1b).

L'effet tampon résulte de la présence, dans la solution, de quantités sensibles de substances réagissant avec les ions H^+ et OH^- et qui, du fait de ces réactions, freinent la modification de pH que provoque l'addition d'un acide ou celle d'une base. Les différentes substances indiquées à la fig. 1b exercent un effet tampon dans les domaines de pH voisins du milieu des courbes en S qui leur sont relatives: les solutions carboniques seront tamponnées pour des pH voisins de 6,4 et de 10,4; les solutions phosphoriques seront tamponnées pour des pH voisins de 1,9, de 6,7 et de 12,5.

5) Applications diverses.

On peut parfois, à l'aide de ces méthodes d'investigation, être rapidement orienté sur la technique à adopter pour la réalisation d'opérations industrielles.

C'est ainsi que, à l'aide de la fig. 3, l'on peut déterminer et apprécier, dans une certaine mesure, les caractéristiques de fonctionnement d'installations d'épuration de gaz en CO_2 , en H_2S , en SO_2 ou en NH_3 (par exemple selon les procédés SEABORD au carbonate de soude ou LÉONET à la soude caustique (⁽⁷²⁾ et ⁽⁷³⁾). Les figures 3 et 1b permettent de chiffrer aisément les caractéristiques de stabilité des solutions de carbonate et de bicarbonate ammoniques. En ce qui concerne la technique des eaux, on peut trouver par ces méthodes des données utiles à la détermination de traitements épurateurs relatifs, par exemple, à l'élimination du pouvoir agressif et à la précipitation du calcium, du magnésium et des bicarbonates. Rappelons que, pour l'étude de l'agressivité des eaux, d'autres méthodes graphiques, basées elles aussi sur la figuration de circonstances d'équilibre, ont été déjà proposées par TILLMANS

((¹¹⁷) et (¹¹⁸)), FRANQUIN et MARÉCAUX (³⁵), GUILLERD (⁴⁵), COIN (¹⁴), ainsi que par RIEHL d'après la formule de LANGELIER (⁷⁰); voir à ce sujet HOOVER ⁵⁷) et BUYDENS (⁹).

B. RÉACTIONS AVEC OXYDATION.

En suivant la classification du tableau de la page 21, nous considérerons successivement les réactions qui s'accomplissent sans intervention d'ions H^+ (type c) et celles qui mettent en oeuvre des ions H^+ (type d).

1) Réactions d'oxydation sans intervention d'ions H^+ (type c).

Pour ces réactions, le coefficient m est égal à zéro: la condition d'équilibre [9] se simplifie et devient:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \log(A) + b \log(B)) \quad [17]$$

où le „potentiel standard” E° a pour valeur:

$$E^\circ = \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + m\mu_{H^+}^\circ}{23.060 n} \quad [7']$$

On retrouve ici, sous une forme rigoureuse, les lois du potentiel d'oxydoréduction, du potentiel de dissolution, du potentiel d'électrode à gaz. Les „potentiels standards” relatifs à ces différents équilibres sont tous liés aux „potentiels chimiques standards” μ_γ° par la même relation

$$E^\circ = \frac{a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ + c\mu_{H_2O}^\circ + n\mu_{H^+}^\circ}{23.060 n} \quad [7']$$

Le Potentiel *).

Par application de la formule [17] aux réactions du type (c), on peut exprimer aisément l'influence du potentiel sur les équilibres exprimés; cette influence a été représentée graphiquement aux fig. 4a, 4b, 5 et 6 pour quelques cas particuliers **).

*) Voir page 11 (notations) la signification attachée à cette notion de potentiel. Tous les potentiels chiffrés dans la présente étude sont mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

**) Pour le tracé de la fig. 4b, nous avons utilisé le mode de représentation employé par HUYBRECHTS ((⁵⁸) p. 222) pour l'expression des résultats obtenus par PETERS (⁹²) au sujet des potentiels d'oxydoréduction des solutions de chlorure ferreux et de chlorure ferrique. LANGE et NAGEL ont présenté ((⁶⁸) p. 798) à la même époque que nous, une représentation assez analogue à nos fig. 4a, 5 et 6.

Fig. 4a et 4b.

Equilibres homogènes. (Potentiels d'Oxydoréduction).

Dans le cas où les corps réactionnels A et B sont tous deux à l'état dissous, la réaction étudiée consiste en l'évolution d'un corps entre deux stades d'oxydation en solution (p.ex. $\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + (-)$ ou, selon la forme générale $\text{Fe}^{+++} - \text{Fe}^{++} + (-) = 0$): la relation [17] devient, pour des solutions parfaites:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \log c_A + b \log c_B) \quad [18]$$

Le plus souvent, les coefficients stoechiométriques a et b sont égaux en valeur absolue et de signes contraires; on a alors, en écrivant la réaction de manière telle que cette valeur absolue commune soit égale à 1, et que les coefficients a et n soient tous deux positifs (A représente alors la forme oxydée du corps étudié, et l'on a $a = +1$, $b = -1$ et $n > 0$):

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (\log c_A - \log c_B)$$

que l'on peut écrire:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{c_A}{c_B} \quad [19]$$

p.ex.: la condition d'équilibre de la réaction $\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + (-)$ (forme générale $\text{Fe}^{+++} - \text{Fe}^{++} + (-) = 0$) peut être déterminée comme suit:

on admet, pour les potentiels chimiques standards des corps réactionnels, les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \mu^\circ_{\text{Fe}^{++}} &= -20.310 \text{ cal} \\ \mu^\circ_{\text{Fe}^{+++}} &= -3.120 \text{ cal} \end{aligned}$$

on en déduit, selon la formule [7], la valeur suivante du potentiel standard

$$E^\circ = \frac{-3.120 + 20.310}{23.060} = +0,746 \text{ volt}$$

La condition d'équilibre est donc, selon la formule [19]

$$E = 0,746 \text{ volt} + 0,0591 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})}$$

Les figures 4a et 4b, dérivées des formules [17] et [18], représentent l'influence du potentiel sur l'état d'oxydation de différents corps; à la figure 4a on a porté en abscisses le logarithme du rapport des concentrations des deux stades d'oxydation; toutefois, pour le mercure, le brome et l'iode, pour lesquels on a admis l'existence en solution des formes polymérisées Hg_2^{++} , Br_2 et I_2 , ce rapport est égal respectivement à $(\text{Hg}^{++})^2/(\text{Hg}_2^{++})$; à $(\text{Br}_2)/(\text{Br}^-)^2$ et à $(\text{I}_2)/(\text{I}^-)^2$; pour ces trois corps, l'échelle d'abscisses n'est donc pas relative à un rapport de concentrations, mais à un rapport dont l'un des deux termes est un carré de concentration.

À la fig. 4b, on a porté en abscisses le pourcentage de la forme oxydée de quelques corps.

Ces deux figures ne sont valables que pour des solutions „parfaites” pour lesquelles les concentrations sont égales aux activités.

À la fig. 4a, l'influence du potentiel sur l'état d'oxydation est représenté par des droites parallèles dont la pente est égale à $\frac{0,0591}{n}$: lorsque

le rapport des concentrations des formes oxydée et réduite d'un même corps augmente dans le rapport de 1 à 10, le potentiel augmente, comme il est bien connu, de 59,1 millivolts s'il n'intervient qu'un seul électron dans l'équation de la réaction, de $\frac{59,1}{2} = 29,5$ millivolts s'il y intervient 2 électrons, $\frac{59,1}{3} = 16,4$ millivolts s'il y en intervient 3. Sauf dans le cas du mercure, du brome et de l'iode, le potentiel est égal au potentiel standard lorsque ce rapport est égal à 1.

A la fig. 4b, l'influence du potentiel sur l'oxydation et la réduction des différents corps est figurée par des courbes en S: celles-ci peuvent être aisément construites par points d'après les données de la fig. 4a.

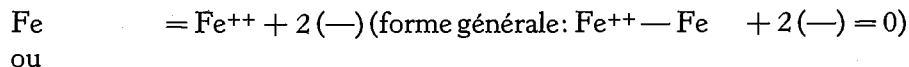
On voit sur ces figures, p.ex., qu'une solution idéale de fer, en équilibre, dont le potentiel est égal à +0,75 volt, renferme autant d'ions Fe^{++} que d'ions Fe^{+++} ; pour un potentiel de +0,81 volt, elle renfermera 10 fois plus d'ions Fe^{+++} que d'ions Fe^{++} , pour un potentiel de +0,69 volt, elle renfermera 10 fois moins d'ions Fe^{+++} que d'ions Fe^{++} .

Si, à une telle solution, on ajoute un corps formant un complexe avec les ions Fe^{+++} (tel qu'un chlorure ou un phosphate) on observe, ainsi qu'il est bien connu, par suite de la disparition d'ions Fe^{+++} , une diminution du potentiel d'oxydoréduction.

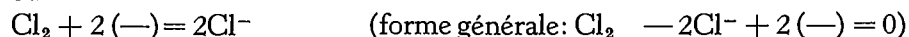
Fig. 5 et 6.

Equilibres hétérogènes. (Potentiels de dissolution et potentiels d'électrodes à gaz).

Dans le cas où l'un des deux corps réactionnels A et B est à l'état dissous et l'autre à l'état solide, liquide ou gazeux, la réaction étudiée consiste en la dissolution réductrice d'un métal ou en la dissolution oxydante d'un métalloïde. Telles sont, p.ex., les réactions de dissolution de Fe et de Cl_2 selon:



ou



(la forme générale de ces réactions a été écrite de manière telle que les coefficients a et n soient tous deux positifs; le corps A, écrit le premier, représente alors la forme oxydée du corps considéré).

Dans le cas de solutions parfaites, la relation [17] devient respectivement

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} a \log c_A \quad [20]$$

$$\text{et} \quad E = E^\circ + \frac{0,0951}{n} b \log c_B$$

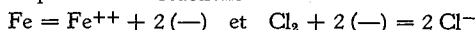
selon que le corps B ou le corps A est à l'état *solide* ou *liquide*, ou

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \log c_A + b \log p_B) \quad [21]$$

et
$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} (a \log p_A + b \log c_B)$$

selon que le corps B ou le corps A est à l'état *gazeux*.

p.ex.: les conditions d'équilibre des réactions



peuvent être déterminées comme suit:

On admet, pour les potentiels chimiques standards des corps réactionnels, les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \mu^\circ \text{Fe} &= 0 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{Fe}^{++} &= -20.310 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{Cl}_2 &= 0 \text{ cal} \\ \mu^\circ \text{Cl}^- &= -31.345 \text{ cal} \end{aligned}$$

Selon la formule [7'], les valeurs suivantes des potentiels standards correspondent avec ces données:

$$\text{pour Fe/Fe}^{++} \quad E^\circ = \frac{\mu^\circ \text{Fe}^{++} - \mu^\circ \text{Fe}}{23.060 \times 2} = \frac{-20.310}{46.120} = -0,441 \text{ volt}$$

$$\text{pour Cl}_2/\text{Cl}^- \quad E^\circ = \frac{2\mu^\circ \text{Cl}^- - \mu^\circ \text{Cl}_2}{23.060 \times (-2)} = \frac{-31.345 \times 2}{-46.120} = +1,361 \text{ volt}$$

Les conditions d'équilibre sont donc, selon les formules [20] et [21]:

$$\text{pour l'équilibre Fe/Fe}^{++} \quad E = -0,441 \text{ volt} + 0,0295 \log (\text{Fe}^{++})$$

$$\text{pour l'équilibre Cl}_2/\text{Cl}^- \quad E = +1,361 \text{ volt} + 0,0295 \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(\text{Cl}^-)^2}$$

A la fig. 5, l'influence du potentiel sur la concentration d'équilibre de différents métaux est représentée, selon les formules [20] par des droites

dont la pente est égale à $\frac{0,0591a}{n}$ ou $\frac{0,0591b}{n}$; comme, pour les métaux,

le coefficient a ou b est généralement égal à 1, lorsque la concentration du cation métallique diminue dans le rapport de 10 à 1, le potentiel diminue de 59,1 millivolts si ce cation est monovalent, de $\frac{59,1}{2} = 29,5$ millivolts s'il est bivalent, et de $\frac{59,1}{3} = 16,4$ millivolts s'il est trivalent.

Dans le cas où un même métal peut donner naissance à deux cations, il faut, pour que les fig. 4b et 5 soient compatibles, que les droites relatives à ces deux cations se coupent, à la fig. 5, pour un potentiel égal à celui qui, à la fig. 4b, correspond à 50% de forme oxydée. Cette condition est satisfaite pour les ions Cu^+ et Cu^{++} (+0,17 volt), mais elle ne l'est pas pour les ions Au^+ et Au^{+++} (+1,32 et +1,22 volt); un au moins des potentiels d'équilibre admis pour les systèmes Au/Au^+ , $\text{Au}/\text{Au}^{+++}$ et $\text{Au}^+/\text{Au}^{+++}$ est donc erroné *).

A la fig. 6, l'influence du potentiel sur la concentration d'équilibre des ions Fl^- et Cl^- en présence respectivement de Fl_2 et de Cl_2 gazeux,

*) Cette incompatibilité provient de ce que les valeurs admises ici pour les potentiels standards E° ont été établies *directement* d'après trois résultats expérimentaux (relatifs aux équilibres Au/Au^+ , $\text{Au}/\text{Au}^{+++}$ et $\text{Au}^+/\text{Au}^{+++}$) et non pas *recalculées* d'après les valeurs de deux potentiels chimiques μ° (relatifs à Au^+ et Au^{+++}).

et sur la concentration d'équilibre des ions H^+ en présence de O_2 ou de H_2 gazeux est représentée, selon les formules [21], par des familles de droites dont chacune est relative à une valeur déterminée de la pression gazeuse (indiquée en indice).

Le Sens de la notion de „potentiel” *).

Si l'on rapproche les fig. 4a, 4b, 5 et 6 (relatives à l'influence du potentiel sur les équilibres d'oxydation) des fig. 1a, 1b, 2 et 3 (relatives à l'influence du pH sur les équilibres d'acidification) on constate qu'elles sont très semblables: *le potentiel E agit sur la solubilité d'un métal exactement comme le pH agit sur la solubilité d'un hydroxyde*: de même que, pour dissoudre du $Cu(OH)_2$, il pourra suffire d'abaisser le pH à une valeur voisine de 5 à 6, de même, pour dissoudre du cuivre métallique, il pourra suffire d'élever le potentiel **) à environ +0,2 à +0,3 volt (si la surface du cuivre est à l'état métallique).

Le „potentiel de dissolution” d'un métal n'est autre chose qu'un „potentiel d'oxydoréduction”, avec cette seule différence que la forme réduite du système redox est à l'état solide au lieu d'être à l'état dissous. *Le „potentiel” est une caractéristique d'un système oxydoréducteur en équilibre thermodynamique, au même titre que le pH*. Si, dans une solution de sels cuivreux et cuivriques en équilibre thermodynamique avec une électrode de cuivre métallique, on plonge une électrode de platine poli, ces deux électrodes présenteront le même potentiel (p.ex. +0,29 volt si l'activité en ions $Cu^+ + Cu^{++}$ de la solution vaut 0,01 atomegramme par litre, soit 0,6 gr/l.); *le potentiel de l'électrode inattaquable (platine: potentiel d'oxydoréduction) est égal au potentiel de l'électrode inattaquée (cuivre: potentiel de dissolution)*.

Nous reviendrons à la page 67 sur cette question du sens de la notion de potentiel, lors de l'étude détaillée du système $Cu - H_2O$.

Cette identité du potentiel d'oxydoréduction et du potentiel de dissolution de systèmes en équilibre thermodynamique, identité dont la conception est fondamentale pour la compréhension de la suite du présent mémoire, peut être prouvée comme suit:

$$\text{Selon la formule générale du potentiel d'équilibre } E = \frac{\sum \nu_\gamma \mu_\gamma}{23.060 n} \quad [2]$$

on a:

$$\text{pour l'équilibre } Cu/Cu^{++} \quad Cu^{++} - Cu + 2(-) = 0 \quad E_{Cu/Cu^{++}} = \frac{\mu_{Cu^{++}} - \mu_{Cu}}{23.060 \times 2}$$

$$\text{pour l'équilibre } Cu/Cu^+ \quad Cu^+ - Cu + (-) = 0 \quad E_{Cu/Cu^+} = \frac{\mu_{Cu^+} - \mu_{Cu}}{23.060}$$

$$\text{pour l'équilibre } Cu^+/Cu^{++} \quad Cu^{++} - Cu^+ + (-) = 0 \quad E_{Cu^+/Cu^{++}} = \frac{\mu_{Cu^{++}} - \mu_{Cu^+}}{23.060}$$

*) Nous tenons à préciser que les différences de potentiel dont nous parlerons ici ne seront jamais des différences de potentiel entre une électrode et une solution aqueuse, mais bien des différences de potentiel entre deux électrodes, dont l'une est une électrode standard de référence; il nous paraît inopportun de parler, selon un langage courant, d'une „différence de potentiel entre un métal et une solution aqueuse”, attendu que, ne renfermant pas d'électrons libres, une solution ne peut pas présenter de potentiel propre.

**) Soit le potentiel du métal (en l'employant comme anode électrolytique), soit le potentiel d'oxydoréduction de la solution (en y ajoutant un oxydant).

On en déduit, entre ces trois potentiels, la relation

$$E_{Cu^+/Cu^{++}} = 2E_{Cu/Cu^{++}} - E_{Cu/Cu^+}$$

Lorsque le cuivre est en équilibre thermodynamique avec ses deux ions Cu^+ et Cu^{++} dans une même solution, on a

$$E_{Cu/Cu^+} = E_{Cu/Cu^{++}}$$

Il en résulte, par suite de la relation précédente qui lie les trois potentiels:

$$E_{Cu^+/Cu^{++}} = E_{Cu/Cu^+} = E_{Cu/Cu^{++}}$$

Le potentiel d'oxydoréduction $E_{Cu^+/Cu^{++}}$ est donc identique aux deux potentiels de dissolution E_{Cu/Cu^+} et $E_{Cu/Cu^{++}}$.

2) Réactions d'oxydation avec intervention d'ions H^+ (type (d)).

Nous avons vu comment les équilibres relatifs aux réactions qui mettent en oeuvre des ions H^+ (type (b)) dépendent du pH; nous avons vu ensuite comment les équilibres relatifs aux réactions qui mettent en oeuvre des charges électriques dépendent du potentiel (type (c)); par combinaison de ces deux cas particuliers, nous arriverons au cas général des réactions qui mettent en oeuvre à la fois des ions H^+ et des charges électriques; leur équilibre dépend à la fois du pH et du potentiel.

Nous examinerons d'abord les réactions qui n' affectent que les constituants de l'eau; nous verrons ensuite quelques cas de réactions auxquelles participent d'autres constituants.

Les conditions d'équilibre seront toutes déterminées par application de la formule générale:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \text{ pH} + \frac{0,0591}{n} (a \log (A) + b \log (B)) \quad [9]$$

$$\text{où} \quad E^\circ = \frac{\sum \nu_\gamma \mu_\gamma^\circ}{23.060 \times n} \quad [7]$$

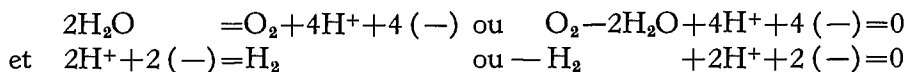
Le pH et le Potentiel.

a) L' Eau \cdot H_2O .

On sait que, par électrolyse d'une solution aqueuse, on peut réaliser à l'anode un dégagement d'oxygène et une acidification de l'anolyte, et, à la cathode, un dégagement d'hydrogène et une alcalinisation du catholyte. La tension minima de décomposition de l'eau, à $25^\circ C.$, en présence d'électrodes idéales sans surtension, et sous une pression de 1 atm., est de 1,23 volt environ.

On peut interpréter thermodynamiquement ce phénomène en disant que l'eau et ses constituants peuvent, indépendamment des autres

corps présents dans la solution et sans considération pour la cinétique de ces transformations, être oxydés ou réduits selon les réactions globales



dont les conditions d'équilibre, déterminées selon les formules [9] et [7] sont respectivement *) **) les relations bien connues:

$$\begin{array}{l} E = 1,228 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log p_{\text{O}_2} \\ E = 0,000 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2} \end{array}$$

*) On a admis, pour les calculs, les valeurs suivantes des potentiels chimiques standards:

Eau	$\mu^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} = -56.560 \text{ cal.}$	Corps dissous: $\mu^\circ \text{H}^+ = 0 \text{ cal.}$
Corps gazeux	$\mu^\circ \text{H}_1 = +47.500 \text{ cal.}$	$\mu^\circ \text{OH}^- = -37.455 \text{ cal.}$
	$\mu^\circ \text{H}_2 = 0 \text{ cal.}$	$\mu^\circ \text{H}_2\text{O}_{2\text{aq.}} = -31.470 \text{ cal.}$
	$\mu^\circ \text{O}_2 = 0 \text{ cal.}$	(LEWIS et RANDALL (75))
	$\mu^\circ \text{O}_3 = +38.850 \text{ cal. (KASSEL (62))}$	

**) 1°) La valeur 1,228 volt que nous avons admise ici comme potentiel standard de l'équilibre O_2/H^+ a été déterminée comme suit: le potentiel d'une électrode réversible à oxygène peut être exprimé par la relation

$$E = E^\circ - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log p_{\text{O}_2}$$

Si l'on admet que, en présence de solutions aqueuses diluées à 25° C., on a, comme nous l'établissons page 47:

$$2 \log p_{\text{H}_2} + \log p_{\text{O}_2} = -82,99,$$

ce potentiel peut être également exprimé en fonction de la pression d'hydrogène par la relation

$$E = E^\circ - 0,0591 \text{ pH} - 0,0148 (82,99 + 2 \log p_{\text{H}_2})$$

soit

$$E = E^\circ - 1,228 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2}$$

Si l'on pose, comme il est usuel, que le potentiel standard d'une électrode à hydrogène est égal à zéro volt, on trouve, en portant dans cette relation

$$\begin{array}{l} \text{pH} = \log p_{\text{H}_2} = 0 \\ E^\circ = +1,228 \text{ volt.} \end{array}$$

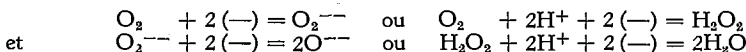
2°) D'autre part, pratiquement, lorsqu'on mesure le potentiel de dissolution d'un gaz, ce gaz est saturé de vapeur d'eau dont la pression partielle en présence d'une solution aqueuse diluée, à 25° C., est égale à 0,0313 atm.; les potentiels qui sont observés expérimentalement pour des électrodes réversibles à hydrogène ou à oxygène fonctionnant dans des solutions de pH = 0 et sous une pression totale de 1,000 atm. ne sont donc pas réellement des potentiels standards, lesquels sont relatifs à une pression en gaz sec égale à 1,000 atm., et non pas à 0,969 atm. comme dans le cas considéré ici. Les potentiels de ces électrodes réversibles ont donc pour valeurs

$$\text{pour l'hydrogène } E = 0,000 - 0,0295 \log 0,969 = 0,000 - 0,00041 \text{ volt}$$

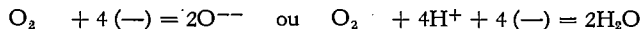
$$\text{pour l'oxygène } E = 1,228 + 0,0148 \log 0,969 = 1,228 + 0,00021 \text{ volt}$$

La correction due à la teneur du gaz en humidité est donc négligeable.

3°) En ce qui concerne l'équilibre O_2/H^+ , rappelons que HEYROVSKÝ ((62) p. 78) a montré par voie polarographique que la réduction de O_2 sur une cathode à goutte de mercure s'accomplit en deux stades comportant chacun la fixation de 2 électrons par molécule O_2 , et non pas en un seul stade à 4 électrons tel que celui qui a été considéré ici; ces deux stades seraient relatifs respectivement aux réductions



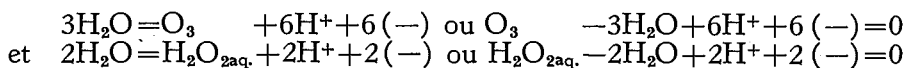
qui correspondent respectivement aux réductions globales



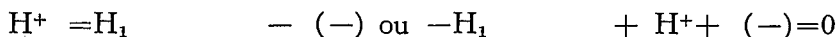
L'étude approfondie de ces réactions serait du plus haut intérêt.

Ces conditions d'équilibre peuvent être représentées à la fig. 7 de manière connue (voir HUYBRECHTS ⁽⁵⁸⁾ page 256) par une série de droites relatives chacune à une pression déterminée en oxygène ou en hydrogène (ou à un rH ou à un rO déterminé); une description plus détaillée de cette figure est faite aux pages 47 et 48.

On peut également, sans se préoccuper ici du fait que ces transformations sont pratiquement réversibles ou non, déterminer les conditions d'équilibre thermodynamique relatives aux réactions d'oxydation de l'eau avec formation d'ozone gazeux ou d'eau oxygénée dissoute, selon:



et à la réaction de réduction de l'ion H^+ en hydrogène atomique gazeux H_1



On trouve ainsi les relations suivantes, à côté desquelles on a inscrit les valeurs du rO ou du rH qui correspondent au cas où O_3 , $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ ou H_1 se trouvent à l'état standard:

pour O_3 : $E = +1,51 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} + 0,010 \log p_{\text{O}_3}$ (rO = -18,9)

pour H_2O_2 : $E = +1,77 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log (\text{H}_2\text{O}_2)$ (rO = -36,5)

pour H_1 : $E = -2,06 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} - 0,0591 \log p_{\text{H}_1}$ (rH = -70,0)

On voit donc que, pour qu'il puisse y avoir équilibre entre l'un des trois corps O_3 , H_2O_2 ou H_1 d'une part, et les gaz O_2 ou H_2 d'autre part, il faudrait que les pressions d'oxygène ou d'hydrogène suivantes soient réalisées:

pour O_3 sous une pression de 1 atm.: $p_{\text{O}_2} = 10^{18,9} \text{ atm.}$

pour H_2O_2 en solution 1 molaire: $p_{\text{O}_2} = 10^{36,5} \text{ atm.}$

pour H_1 sous une pression de 1 atm.: $p_{\text{H}_2} = 10^{70,0} \text{ atm.}$

On voit que ces pressions sont toutes trois prohibitivement élevées et que ces équilibres sont donc absolument irréalisables.

Toutefois, nous avons représenté à la fig. 7 les circonstances de potentiel et de pH qui correspondraient aux équilibres de O_3 et de $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ par deux familles de droites relatives respectivement à différentes pressions d'ozone et à différentes concentrations (ou activités) d'eau oxygénée.

La fig. 7 montre que l'eau ne peut être thermodynamiquement stable à 25° C., sous une pression gazeuse égale à 1 atm., que dans un „domaine” compris entre les droites rO = 0 et rH = 0, domaine que l'on peut considérer comme étant le „domaine de stabilité thermodynamique de l'eau” sous une pression de 1 atm. (voir fig. 8).

Vous reviendrons à la page 49 sur cette notion de „domaine de stabilité.”

Décomposition de l'eau.

Si, sous une pression de 1 atm., l'on tente d'élever le potentiel au-dessus de la droite rO = 0 ou de l'abaisser au-dessous de la droite

$rH = 0$, l'on tend à réaliser des systèmes thermodynamiquement instables. Ces potentiels pourront être réalisés soit par voie *électrique* (au moyen d'anodes ou de cathodes électrolytiques maintenues artificiellement au potentiel voulu, soit par voie *chimique* (au moyen de systèmes chimiques oxydants ou réducteurs, tels que ceux représentés aux fig. 4 à 6, dont les potentiels d'équilibre présentent les valeurs voulues).

Les fig. 4 à 7 permettent notamment d'indiquer les conditions de pH et de potentiel dans lesquelles une oxydation anodique avec formation de O_2 , de O_3 ou de H_2O_2 pourra être possible, ainsi que quelques uns des réactifs chimiques qui seront susceptibles de réaliser ces oxydations.

Décomposition chimique de l'eau: on peut ainsi prévoir, que l'action du fluor sur l'eau est susceptible de donner lieu à la formation, notamment d'acide fluorhydrique, d'eau oxygénée et d'oxygène ozonisé.

Décomposition électrolytique de l'eau: Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse neutre, les points représentatifs de l'anode et de la cathode seront situés p.ex., en (1) et en (1') (fig. 8b) dans le cas d'une solution idéalement agitée (pour laquelle les pH anodique et cathodique présentent la même valeur) et en (2) et (2') dans le cas normal où l'on observe une acidification de l'anolyte et une alcalinisation du catholyte.

La position de ces points, qui fixe le pouvoir oxydant ou réducteur des électrodes vis-à-vis des différents constituants de la solution présente un très grand intérêt pratique; elle peut en effet permettre de fixer le sens des différentes réactions possibles; nous reviendrons sur ces points à la page 54.

b) Autres constituants des solutions aqueuses.

Ce que nous venons de voir concerne uniquement le cas où seuls les constituants de l'eau réagissent avec les oxydants et avec les réducteurs mis en oeuvre; or, il est évident que les solutions que l'on est amené à considérer en pratique renferment fréquemment d'autres corps susceptibles d'être oxydés ou réduits. Pour obtenir une image de ce qui peut se passer si la solution renferme un corps déterminé (p.ex. un dérivé de Cu, Fe, Cr, Mg, N, S ou Cl), il nous suffira, en première approximation, d'établir, pour les systèmes constitués par ce corps et par l'eau, un diagramme d'équilibre analogue à celui que nous avons établi pour H_2O seul.

Dans le cas, toujours réalisé pratiquement, où plusieurs de ces corps existent simultanément (p.ex. Cu et Cl dans une solution de chlorure de cuivre ou S et N dans une solution de sulfate d'ammoniaque), il y aura lieu d'établir des diagrammes relatifs à des systèmes plus complexes, tels que $Cu-Cl-H_2O$ ou $S-N-H_2O$.

La plupart des figures 9 à 27, représentent, à titre d'exemple, quelques diagrammes approchés, relatifs aux systèmes $Cu-H_2O$, $Cu-Cl-H_2O$, $Fe-H_2O$, $Cr-H_2O$ et $N-H_2O$.

IV. LES DIAGRAMMES (Potentiel—pH)

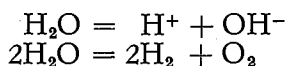
La plupart des figures 9 à 27 représentent, pour différents systèmes chimiques comportant, comme constituants indépendants, les constituants de l'eau (H et O) et un troisième corps simple déterminé, les caractéristiques d'équilibre thermodynamique entre les différents dérivés condensés (c'est à dire solides ou liquides) de ce corps, et les caractéristiques d'équilibre thermodynamique entre les dérivés dissous de ce corps; ces figures représentent également les caractéristiques d'équilibre thermodynamique entre ces dérivés dissous et les dérivés condensés ou gazeux éventuellement considérés.

Dans les pages qui suivent, nous décrirons en détail la construction, les propriétés et les emplois de ces figures.

A. MILIEUX ACIDES ET ALCALINS, OXYDANTS ET RÉDUCTEURS.

De même qu'une solution peut être considérée comme acide ou alcaline selon que son pH est inférieur ou supérieur à 7, de même elle peut être considérée comme oxydante ou réductrice selon que son rH est supérieur ou inférieur à 27,6.

En effet, l'eau peut être décomposée, soit en ses éléments acide et alcalin H^+ et OH^- , soit en ses éléments oxydé et réduit O_2 et H_2 , selon les réactions



et

dont les conditions d'équilibre à 25° C. sont respectivement

$$\begin{aligned} (H^+) \cdot (OH^-) &= 10^{-14,0} \\ \text{et } (pH_2)^2 \cdot (pO_2) &= 10^{-82,99} \text{ ou } 2rH + rO = 82,99 \text{ *)} \end{aligned}$$

*) Nous avons déterminé comme suit cette condition d'équilibre: Si l'on admet, pour les potentiels chimiques standards de H_2 , de O_2 et de H_2O gazeux les valeurs suivantes

$$\mu^\circ H_2 = 0 \quad \mu^\circ O_2 = 0 \quad \mu^\circ H_2O_g = -54.510 \text{ cal.}$$

on obtient, comme constante de dissociation de la vapeur d'eau selon $2H_2O = 2H_2 + O_2$ à la température de 25° C. la valeur suivante, exprimée par la formule générale [6] qui donne ici la valeur de la constante bien connue de GULDBERG et WAAGE:

$$\log \frac{(pH_2)^2 \cdot pO_2}{(pH_2O)^2} = - \frac{2 \mu^\circ H_2 + \mu^\circ O_2 - 2 \mu^\circ H_2O}{1363} = - \frac{54.510 \times 2}{1363} = -79,977$$

Or, à la température de 25° C., la pression de vapeur d'eau en présence d'eau liquide pure ou d'une solution aqueuse très diluée est égale à 23,756 mm Hg, soit à 0,0313 atm.; on a donc alors $\log pH_2O = -1,505$.

En présence de vapeur d'eau sous cette pression on a, selon la condition d'équilibre ci dessus:

$$\log ((pH_2)^2 \cdot (pO_2)) = -79,977 + 2 \log pH_2O = -79,977 - 3,010 = -82,987.$$

Si on admet qu'une solution est neutre au point de vue „acidité” ou au point de vue „oxydation” lorsque les concentrations (activités) ou les pressions (fugacités) des corps en lesquels l'eau peut être décomposée présentent des valeurs qui correspondent stoechiométriquement à la décomposition de H_2O , les conditions de neutralité sont les suivantes:

neutralité au point de vue „acidité”: $(H^+) = (OH^-)$

ce qui correspond à $pH = 7,0$

neutralité au point de vue „oxydation”: *)

$p_{H_2} = 2p_{O_2}$ ou $rH = rO - 0,30$

ce qui correspond à $\begin{cases} rH = 27,56 \\ rO = 27,86 \end{cases}$

Les caractéristiques de neutralité absolue d'une solution aqueuse à $25^\circ C.$, sont donc sensiblement, dans le cas de la convention ci dessus au sujet de la définition de cette neutralité:

$$\begin{cases} pH = 7,0 \\ rH = 27,6 \end{cases}$$

ce qui correspond au potentiel $E = +0,40$ volt.

On peut donc distinguer, dans la fig. 8a, les quatre régions suivantes:

en haut et à gauche: milieux oxydants et acides.

en bas et à gauche: milieux réducteurs et acides.

en haut et à droite: milieux oxydants et alcalins.

en bas et à droite: milieux réducteurs et alcalins.

B. CARACTÉRISTIQUES D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE SYSTÈMES COMPLEXES.

Les caractéristiques d'équilibre thermodynamique relatives à toutes les réactions auxquelles sont susceptibles de prendre part les différents constituants d'un milieu représenté par un point du diagramme (Potentiel — pH) peuvent être déterminées par simple projection de ce point sur des échelles appropriées (ou par la côte des lignes de rappel passant par ce point et relatives à ces échelles).

p.ex.: si on considère une solution de $CuSO_4$ de $pH = 2,0$ dans laquelle plonge un métal dont le potentiel (évalué par rapport à l'électrode standard à hydrogène) est égal à $+0,286$

*) HUYBRECHTS ((⁵⁸) pp. 259 à 271) a exposé trois conventions qui ont été proposées en ce qui concerne la conception de „neutralité” au point de vue „oxydation”. La première de ces conventions admet qu'il y a neutralité lorsque la pression d'hydrogène est égale à la pression d'oxygène ($rH = rO$). La deuxième convention, qui est celle que nous avons faite ici, considère qu'il y a neutralité lorsque la pression d'hydrogène est double de la pression d'oxygène ($rH = rO - 0,30$). La troisième convention admet comme neutres les solutions pour lesquelles le rH est égal à la moitié du rH qui correspond à une électrode réversible à oxygène fonctionnant sous une pression d'oxygène égale à 1 atm. HUYBRECHTS a calculé les rH qui correspondent à ces trois hypothèses et a trouvé respectivement 27,3, 27,2 et 20,5. L'écart entre la valeur 27,2 de HUYBRECHTS et notre valeur 27,56 résulte de légers écarts entre les valeurs admises par HUYBRECHTS et par nous pour le potentiel standard de l'électrode à oxygène et pour les coefficients des termes $\log p_{H_2}$ et $\log p_{O_2}$ dans les formules qui donnent les potentiels d'électrodes.

volt, la solution présente les caractéristiques suivantes, dans le cas où l'ensemble réactionnel constitué par cette solution et par ce métal est en équilibre thermodynamique:

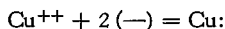
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 2,0 \\ E &= +0,286 \text{ volt} \end{aligned}$$

$$\log \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^+)} = 2,00 \text{ (correspondant à l'équilibre } \text{Cu}^{++} + (-) = \text{Cu}^+ \text{) voir fig. 4a).}$$

$$\text{rH} = 13,5 \text{ (correspondant à l'équilibre } 2\text{H}^+ + 2(-) = \text{H}_2 \text{) (voir fig. 7).}$$

$$\text{rO} = 56,0 \text{ (correspondant à l'équilibre } \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4(-) = 2\text{H}_2\text{O) (cette valeur est donnée par } 2\text{rH} + \text{rO} = 83,0 \text{).}$$

Dans le cas particulier où le métal considéré est le cuivre, l'état d'équilibre implique en outre la teneur suivante en ions cuivriques, du fait de la réaction



$$\log (\text{Cu}^{++}) = -2,00 \text{ (c'est-à-dire } 0,63 \text{ gr } \text{Cu}^{++} \text{ par litre) (voir fig. 5).}$$

Par conséquent, la solution de pH = 2,0 en équilibre avec le cuivre métallique sous +0,286 volt, renferme, si elle est „parfaite”, 0,63 gr de cuivre sous forme d'ions cuivriques, et 0,0063 gr de cuivre sous forme d'ions cuivreux; son rH sera de 13,5 et son rO sera de 56,0.

C. DOMAINES DE STABILITÉ THERMODYNAMIQUE.

Tout corps solide, liquide, gazeux ou dissous, dont le potentiel chimique μ est déterminé, ne peut être thermodynamiquement stable en présence d'une solution aqueuse que dans des conditions de potentiel et de pH correspondant à des „domaines” bien déterminés des diagrammes (Potentiel — pH), dont les limites dépendent d'une manière connue des concentrations (activités) et des pressions (fugacités) des corps en présence.

p.ex.: 1°) selon la fig. 7, l'eau ne peut être thermodynamiquement stable sous une pression de 1 atmosphère que dans le domaine situé entre la droite pour laquelle rH = 0 et celle pour laquelle rO = 0. En dehors de ce domaine, l'eau tendra à se décomposer avec dégagement d'hydrogène ou d'oxygène.

2°) la fig. 10 représente les conditions sous lesquelles le cuivre et ses oxydes peuvent être thermodynamiquement stables en présence d'une solution aqueuse de cuivre. Cette figure montre l'existence de trois domaines dans chacun desquels un corps solide déterminé (indiqué sur la figure) peut exister en équilibre avec une solution de cuivre. Ces domaines sont séparés deux à deux par des lignes; un point de ces lignes représente les conditions sous lesquelles deux substances solides déterminées peuvent coexister en équilibre avec une solution de cuivre.

3°) dans la fig. 9, on trouve quatre domaines, séparés les uns des autres par des lignes en gros traits. Ces domaines sont des „domaines de prédominance” dans chacun desquels la plus grande partie du cuivre dissous existe sous forme d'un même ion (indiqué sur la figure). Les lignes qui séparent les domaines représentent les conditions où deux ions ont la même concentration.

Dans le cas de certains corps solides, et, tout particulièrement, dans le cas des oxydes et hydroxydes métalliques, les circonstances de stabilité peuvent dépendre très fortement de divers facteurs, tels que le mode de formation de ces corps, leur état de division, leur âge, etc. C'est ainsi que l'oxyde d'alumine hydraté devient moins soluble à mesure qu'il „vieillit” et que l'oxyde fer hydraté qui se forme lors de la passivation électrochimique du fer est moins soluble que celui qui est obtenu par précipitation ammoniacale d'une solution de chlorure ferrique. Il ne peut pas être question alors d'un „domaine de stabilité” rigide et bien déterminé, mais d'un domaine de stabilité „élastique” dont les limites sont plus ou moins mobiles et s'écartent l'une de l'autre

si l'oxyde devient plus stable (c'est-à-dire si son potentiel chimique μ diminue); dans le cas particulier de corps qui peuvent exister sous plusieurs formes différemment stables, il existe donc, pour chaque forme, un domaine de stabilité déterminé, et ce domaine s'étend ou se restreint en tous sens selon que le potentiel chimique μ de cette forme diminue ou augmente.

D. ECHELLES EMPLOYÉES POUR LES REPRÉSENTATIONS.

Dans les figures, nous ferons un fréquent usage d'échelles pour représenter les concentrations des différents corps présents dans les solutions; pour en donner un exemple, nous avons représenté à la fig. 9 plusieurs échelles donnant les rapports entre les concentrations de deux ions présents en solution. On y voit que ce n'est qu'à proximité immédiate des cinq lignes tracées qu'une solution contient deux ions en quantités comparables et que, dans chaque domaine, la quantité des autres ions est généralement négligeable par rapport à celle qui prévaut dans le domaine. Il en résulte que les échelles des concentrations ne doivent généralement occuper qu'une faible partie des diagrammes et que l'emploi de ces derniers en est particulièrement facilité.

V. UTILITÉ DU POTENTIEL ET DU pH.

Avant d'exposer l'élaboration de différents exemples de systèmes binaires ou ternaires, nous ferons ressortir l'utilité des diagrammes, non seulement pour l'étude d'équilibres, mais également pour l'étude de la possibilité de transformations chimiques ou électrochimiques sous des conditions arbitraires. Dans ce but, nous discuterons d'abord de quelques généralités thermodynamiques relatives au potentiel et au pH.

A. CARACTÉRISTIQUES DE MILIEUX EN ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.

1) Potentiels des corps conducteurs en équilibre avec une solution.

Si un corps conducteur est en équilibre thermodynamique avec une solution renfermant un oxydant et un réducteur, son potentiel est égal au potentiel d'oxydoréduction de la solution,

et, inversement:

Si un corps conducteur présente un potentiel égal au potentiel d'oxydo-réduction de la solution dans laquelle il se trouve, ce corps est en équilibre thermodynamique avec cette solution; sa surface ne peut donc alors être le siège d'aucune réaction.

Il en résulte notamment que tout corps conducteur qui ne réagit nullement avec une solution renfermant un oxydant et un réducteur en équilibre peut être utilisé pour la mesure du potentiel d'oxydo-réduction de cette solution.

p.ex.: si, dans une solution acide et désaérée de sulfates de cuivre, on introduit des électrodes de Pt, Au et Ag, lesquelles ne peuvent pas entrer en réaction avec la solution, ces trois électrodes présentent un même potentiel égal au potentiel d'oxydoréduction.

Si on introduit en outre dans cette solution une électrode de cuivre, laquelle peut réagir avec les ions cuivriques pour former des ions cuivreux selon la réaction $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$, on observe que le potentiel de cette électrode de cuivre diffère du potentiel commun des trois électrodes précédentes. Si on laisse la dissolution du cuivre se poursuivre jusqu'à réalisation de l'état d'équilibre, on observe que les deux potentiels se rejoignent progressivement et se stabilisent à une valeur indentique.

2) Potentiels des corps conducteurs en équilibre avec un système réactionnel quelconque.

Le principe précédent, qui se rapporte au cas particulier où l'oxydant et le réducteur considérés sont tous deux à l'état dissous (p.ex. sous forme d'ions Cu^+ et Cu^{++}), demeure valable si l'oxydant ou le réducteur

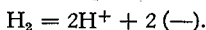
est sous un autre état (gazeux, solide ou liquide); il peut être alors généralisé comme suit:

Si un corps conducteur est en équilibre thermodynamique avec un système réactionnel électrochimique quelconque, son potentiel est égal au potentiel d'équilibre de ce système,

et, inversement:

Si un corps conducteur présente un potentiel égal au potentiel d'équilibre d'un système réactionnel électrochimique déterminé, ce corps est en équilibre thermodynamique avec ce système; la réaction qui est susceptible d'être réalisée entre les constituants de ce système ne peut pas se produire à la surface du corps considéré.

p.ex.: C. WAGNER et W. TRAUD (⁽¹²⁵⁾ page 399) ont montré récemment expérimentalement que l'action réductrice qu'exerce l'hydrogène sur différentes substances oxydantes en présence de platine platiné est supprimée si l'on maintient artificiellement le potentiel du platine platiné à une valeur égale à celle du potentiel d'équilibre de la réaction

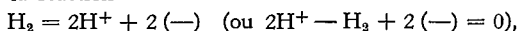


A cet effet, WAGNER et TRAUD ont plongé une électrode en platine platiné dans une solution de concentration déterminée en ions H^+ (0,5 m Na_2SO_4 + 0,1 m HCl , c'est-à-dire un tampon $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{--}$); la solution a été saturée d'hydrogène à 25° C. et le potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène a été déterminé. L'on a ensuite ajouté à la solution un oxydant (persulfate, nitrobenzol ou As_2O_5) dont la présence a entraîné une consommation d'hydrogène avec réduction de l'oxydant, catalysée par le platine platiné; on a observé en même temps un relèvement du potentiel de l'électrode en platine platiné chargée d'hydrogène, relèvement qui set conforme au principe thermodynamique que nous exposons page 54, suivant lequel l'oxydation électrochimique de l'hydrogène selon la réaction $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2(-)$ n'est possible qu'en présence d'une électrode dont le potentiel est supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2(-)$.

Ensuite, par polarisation cathodique au moyen d'une source de courant extérieure et d'une anode auxiliaire, WAGNER et TRAUD ont abaissé le potentiel de l'électrode à hydrogène et ont ainsi superposé à l'action réductrice de l'hydrogène une deuxième action réductrice de nature électrolytique. WAGNER et TRAUD ont constaté qu'une diminution progressive du potentiel de la cathode, bien qu'elle entraînant nécessairement un accroissement de l'action réductrice globale vis à vis de l'oxydant (tel que le persulfate), provoquait une diminution de l'intensité de réduction due à l'hydrogène: la consommation d'hydrogène diminuait au fur et à mesure que s'abaissait le potentiel de la cathode, et devint nulle lorsque ce potentiel atteignit la valeur qu'il présentait tout au début de l'expérience, lorsque la solution était exempte d'oxydant et que le potentiel était égal au potentiel d'une électrode réversible à hydrogène. Ce fait est conforme au principe thermodynamique que nous exposons ici selon lequel il est impossible que les réactions $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2(-)$ et $2\text{H}^+ + 2(-) \rightarrow \text{H}_2$ s'accomplissent sur une électrode (en quelque métal que ce soit) dont le potentiel est égal au potentiel d'équilibre de la réaction $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2(-)$.

Il résulte du principe ci-dessus que, à toute réaction d'oxydoréduction élémentaire, homogène ou hétérogène, correspond un potentiel électrique d'équilibre E dont la valeur ne dépend que des potentiels chimiques μ_γ des constituants réactionnels (c'est-à-dire de la température, de la concentration (activité) des constituants réactionnels dissous et, s'il y a lieu, de la pression (fugacité) des constituants réactionnels gazeux). Pour cette valeur du potentiel électrique, la réaction présente une affinité électrochimique nulle et est, de ce fait, thermodynamiquement impossible.

p.ex.: 1°) pour la réaction



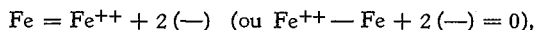
le potentiel d'équilibre à 25° C. vaut:

$$E = 0 \text{ volt} - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p\text{H}_2$$

c'est-à-dire, p.ex.:

$$E = -0,24 \text{ volt pour } \text{pH} = 4 \text{ et } p\text{H}_2 = 1 \text{ atm.}$$

2°) pour la réaction



le potentiel d'équilibre à 25° C., vaut:

$$E = -0,44 \text{ volt} + 0,0295 \log (\text{Fe}^{++})$$

c'est-à-dire, p.ex.:

$$E = -0,50 \text{ volt pour } (\text{Fe}^{++}) = 10^{-2}.$$

Il en résulte que:

1°) la transformation $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2(-)$ en présence d'hydrogène sous une pression de 1 atm. et d'une solution de $\text{pH} = 4$ ne pourra s'accomplir dans aucun des deux sens sur une électrode dont le potentiel est de $-0,24$ volt.

2°) la transformation $\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2(-)$ en présence d'une solution renfermant 0,56 gr Fe^{++} /litre (pour laquelle $(\text{Fe}^{++}) = 10^{-2}$) ne pourra s'accomplir dans aucun des deux sens sur une électrode dont le potentiel est de $-0,50$ volt.

B. CARACTÉRISTIQUES DE MILIEUX EN RÉACTION.

1) Affinité électrochimique. Surtension.

Si un milieu dans lequel sont présents les constituants d'une réaction électrochimique déterminée comporte une électrode dont le potentiel présente une valeur E' *) qui diffère de celle du potentiel d'équilibre E de cette réaction, l'affinité électrochimique de cette réaction n'est plus nulle et présente une valeur

$$\bar{A} = -\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} + 23.060 n E' \neq 0 \text{ (en calories)}$$

Or le potentiel d'équilibre E est défini par la relation

$$-\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} + 23.060 n E = 0 \quad [2]$$

L'affinité électrochimique vaut donc

$$\bar{A} = 23.060 n (E' - E) \text{ (en calories)}$$

ou encore

$$\bar{A} = n (E' - E) \text{ (en volts)}$$

L'affinité électrochimique d'une réaction peut donc être mesurée par la différence entre le potentiel réactionnel E' et le potentiel d'équilibre E , ces deux potentiels étant relatifs aux mêmes valeurs des potentiels chimiques μ_{γ} des constituants réactionnels, c.à.d. à la même température, à la même concentration des constituants réactionnels dissous et, s'il y a lieu, à la même pression des constituants réactionnels gazeux).

*) Ce potentiel „réactionnel” E' est celui d'une surface métallique sur laquelle s'accomplit la réaction considérée; de même que le potentiel d' „équilibre” E , il est évalué par rapport à une électrode standard à hydrogène, prise comme électrode de référence; la mesure de ce potentiel réactionnel E' est toutefois plus délicate à effectuer que celle du potentiel d'équilibre E , en raison de la nécessité (sur laquelle HABER a déjà insisté en 1900) (47) que le siphon de jonction de l'électrode de référence débouche dans la solution réactionnelle à proximité immédiate de la surface examinée: HABER décrit un appareil à siphon capillaire (établi en collaboration avec H. LUGGIN) permettant d'effectuer cette mesure.

Cette affinité vaut $(E' - E)$ volts par électrogramme (faraday) mis en jeu, soit $n(E' - E)$ volts pour n faradays.

Nous appellerons „surtension” la différence $\Delta E = E' - E$ entre le potentiel réactionnel E' et le potentiel d'équilibre E ; cette notion de la surtension (qui est définie comme une affinité électrochimique) peut servir de base à une mesure de l'irréversibilité de la réaction considérée et constitue une généralisation de la notion actuellement usuelle de la surtension (au sujet de la surtension, voir p.ex. MEUNIER⁽⁸⁰⁾).

p.ex.: 1°) si une électrode métallique plongeant dans une solution de $\text{pH} = 4$ et en contact avec de l'hydrogène sous 1 atm. présente un potentiel de $-0,42$ volt, la réaction $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2(-)$ (dont le potentiel d'équilibre E est égal à $-0,24$ volt) présentera, à la surface de cette électrode, une surtension égale à $-0,42 + 0,24 = -0,18$ volt. L'affinité de cette réaction sera égale à $-0,18$ volt par faraday, soit $-0,18$ volt par iongramme d'hydrogène.

2°) si une électrode, de fer plongeant dans une solution renfermant 10^{-2} iongr. Fe^{++} /litre présente un potentiel de $-0,42$ volt, la réaction $\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2(-)$ (dont le potentiel d'équilibre E est égal à $-0,50$ volt) présentera une surtension égale à $-0,42 + 0,50 = +0,08$ volt. L'affinité de cette réaction sera égale à $+0,08$ volt par faraday, soit $+0,08 \times 2 = +0,16$ volt par atome gramme de fer.

3°) si une électrode de platine plongeant dans une solution de $\text{pH} = 0$ renfermant des ions permanganiques et des ions manganoux en quantités égales présente un potentiel de $+1,00$ volt, la réaction $\text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5(-)$ (dont le potentiel d'équilibre est égal à $+1,52$ volt) présentera une surtension égale à $1,00 - 1,52 = -0,52$ volt. L'affinité de cette réaction sera égale à $-0,52$ volt par faraday, soit $-0,52 \times 5 = -2,60$ volts par iongramme permanganique.

2) Sens des Réactions d'Oxydation et de Réduction.

Considérons une réaction électrochimique quelconque écrite sous la forme

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} M_{\gamma} + n(-) = 0 \quad [1]$$

(p.ex. $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2(-)$).

On peut montrer aisément, par exemple sur la base de la notion de „puissance” du système réactionnel, proposée par TH. DE DONDER (voir⁽¹⁹⁾ page 23, et⁽²⁰⁾) que le sens d'une réaction est lié comme suit au signe de la surtension:

Il y a oxydation si le potentiel réactionnel est supérieur au potentiel d'équilibre de la réaction (c.d.d. si la surtension est positive).

Il y a réduction si le potentiel réactionnel est inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction (c.d.d. si la surtension est négative),

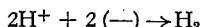
et, inversement:

Dans le cas d'une oxydation, le potentiel réactionnel est supérieur au potentiel d'équilibre; dans le cas d'une réduction, il lui est inférieur.

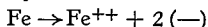
Il résulte de ce qui précède que la connaissance du potentiel réactionnel E' et du potentiel d'équilibre E d'une réaction déterminée permet d'en prédéterminer le sens; ceci nous permet de prévoir dans quelles conditions une réaction d'oxydation ou de réduction déterminée est possible ou impossible, et peut, de ce fait, être très utile à la recherche

du mécanisme réactionnel d'une transformation globale déterminée *).

p.ex.: 1°) si une électrode métallique plongeant dans une solution de pH = 4 et en contact avec de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atm. se trouve sous un potentiel de -0,42 volt, la réaction $H_2 = 2H^+ + 2(-)$ (dont le potentiel d'équilibre est de -0,24 volt) y présente une surtension négative (-0,18 volt) et ne peut s'accomplir que dans le sens de la réduction, c. à d. selon



2°) si une électrode de fer plongeant dans une solution renfermant 10^{-2} iongr. Fe^{++} /litre se trouve sous un potentiel de -0,42 volt, la réaction $Fe = Fe^{++} + 2(-)$ (dont le potentiel d'équilibre est de -0,50 volt) y présente une surtension positive (+0,08 volt) et ne peut s'accomplir que dans le sens de l'oxydation, c. à d. selon



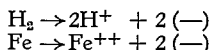
3°) si une électrode de fer plongeant dans une solution de pH = 4 renfermant 10^{-2} iongr. Fe^{++} /litre est en contact avec de l'hydrogène gazeux sous une pression de 1 atm., le sens des deux réactions



dont elle peut être le siège dépend comme suit des valeurs que présente son potentiel par rapport aux valeurs des potentiels d'équilibre de ces deux réactions (-0,24 et -0,50 volt):

si $E' > -0,24$ volt

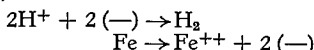
on aura
et



ceci peut être réalisé expérimentalement par l'emploi, comme anode électrolytique sous un potentiel suffisamment élevé, d'une électrode de fer autour de laquelle barbote un courant d'hydrogène: l'hydrogène et le fer sont tous deux oxydés, avec diminution du pH de la solution et dissolution du fer; l'intensité du courant (positif) à fournir est égal à la somme des intensités des deux courants réactionnels (tous deux positifs).

si $-0,24 > E' > -0,50$ volt

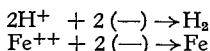
on aura
et



ceci est réalisé expérimentalement lors de la corrosion normale du fer: les ions H^+ sont réduits et le fer est oxydé avec dégagement d'hydrogène, augmentation du pH de la solution et dissolution du fer; le courant est positif, nul ou négatif selon que la réaction d'oxydation s'accomplit avec une vitesse supérieure, égale ou inférieure à celle de la réaction de réduction.

si $E' > -0,50$ volt

on aura
et



ceci peut être réalisé expérimentalement par l'emploi d'une cathode électrolytique sous

*) Déjà en 1898, lors d'une étude relative à la réduction progressive du nitrobenzol, F. HABER⁽⁴⁶⁾ a souligné le fait que „les phénomènes d'oxydation et de réduction (électrochimiques) dépendent, en première ligne, du potentiel de l'électrode sur laquelle ils se produisent” et exprime l'opinion, d'importance extrême ((46) p. 514), selon laquelle „la densité de courant, la durée de passage du courant et la nature du matériau constituant l'électrode n'exercent d'action que dans la mesure où elles fixent le potentiel de l'électrode et ses modifications au cours de l'électrolyse.”

Ensuite, lors d'une polémique entre Löb et lui, HABER précise ((47) p. 266) que „c'est le potentiel qui importe; la densité de courant n'est qu'un moyen de régler ce potentiel, moyen dont l'efficacité est, à ce point de vue, limitée par la concentration du dépolarisant en solution, par les propriétés du matériau constituant l'électrode et par des additions d'acide ou d'alcali.”

Cette importance considérable de la valeur du potentiel réactionnel E' , importance que HABER semble avoir le premier reconnue, résulte du fait que c'est la différence ($E' - E$) entre le potentiel réactionnel E' et les différents potentiels d'équilibre E relatifs aux différentes réactions à envisager qui fixe la possibilité et, dans une large mesure, l'intensité de ces réactions: quel que soit le facteur qui provoque l'abaissement du potentiel E' d'une cathode (densité de courant, durée de passage du courant, nature de l'électrode), cette cathode sera d'autant plus réductrice que cet abaissement sera plus considérable.

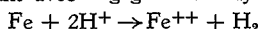
un potentiel suffisamment bas dans une solution ferreuse; les ions Fe^{++} et H^+ seront tous deux réduits avec dégagement d'hydrogène gazeux, augmentation du pH de la solution et séparation de fer métallique sur l'électrode; l'intensité du courant (négatif) à fournir est égale à la somme des intensités des deux courants réactionnels (tous deux négatifs).

3) *Potentiel de Conducteurs en Réaction.*

Toute réaction neutre d'oxydoréduction *) peut être décomposée en deux réactions élémentaires dont l'une est une oxydation et l'autre une réduction.

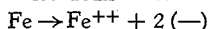
Il en résulte, en vertu du par. 2 ci dessus, que *si la surface d'un corps conducteur est le siège d'une réaction entre un oxydant et un réducteur, cette surface présente un potentiel intermédiaire entre le potentiel d'équilibre du système qui s'oxyde et le potentiel d'équilibre du système qui se réduit.*

p.ex.: soit du fer se corrodant avec dégagement d'hydrogène selon la réaction globale

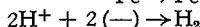


dans une solution de pH = 4 renfermant 10^{-2} iongramme Fe^{++} par litre.

Cette réaction peut être décomposée en les deux réactions élémentaires



et



dont les potentiels d'équilibre sont égaux respectivement à $-0,50$ et à $-0,24$ volt, et peut être classée dans le 3^{ème} groupe de réactions considéré au par. 2 (elle est relative au cas particulier où le courant est nul et où la vitesse de la réaction d'oxydation est égale à la vitesse de la réaction de réduction).

Il résulte de ce qui a été dit ci dessus que le potentiel du fer en corrosion doit être compris entre $-0,24$ et $-0,50$ volt.

Expérimentalement, nous avons observé que du fer (mis en oeuvre forme de fil de clavecin) se corrodant avec dégagement d'hydrogène dans une solution désaérée de pH = 4 renfermant 10^{-2} iongramme de fer ferreux par litre présentait un potentiel égal à $-0,42$ volt; ce potentiel est effectivement compris entre les deux limites ci dessus ($-0,24$ et $-0,50$ volt) qu'impose la thermodynamique.

4) *La Corrosion **).*

Les principes ci-dessous dérivent immédiatement de l'exposé qui précède:

a) Critère général de corrosion.

Une surface métallique ne peut être corrodée par une solution aqueuse que si elle présente un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre entre le métal et ses ions (pour la concentration en ions existant dans la solution).

Ceci résulte du fait que le stade primaire de la corrosion consiste en l'oxydation du métal (p.ex.: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2(-)$), laquelle oxydation n'est possible que pour un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre.

*) Nous appelons „réaction d'oxydoréduction” une réaction entre un oxydant et un réducteur.

) Nous avons exposé précédemment quelques relations entre la thermodynamique et la corrosion ().

b) Potentiel de corrosion.

La réalisation effective de la corrosion (et l'élévation du potentiel du métal au dessus du potentiel d'équilibre qui lui est inhérente) ne peuvent se produire que si les électrons libérés par la réaction de corrosion sont absorbés par un système dont le potentiel est plus élevé *). Ce système peut être, soit une anode électrolytique (il y a alors corrosion électrolytique), soit un système chimique oxydant (il y a alors corrosion chimique ou électrochimique).

Il en résulte que, *si une surface métallique se corrode sous l'action d'un oxydant, son potentiel présente une valeur intermédiaire entre le potentiel d'équilibre du métal et le potentiel d'équilibre de l'oxydant **).*

p.ex.: lorsqu'un métal se corrode dans une solution aqueuse avec dégagement d'hydrogène sous une pression déterminée, il présente un potentiel intermédiaire entre son potentiel d'équilibre (qui est souvent égal au „potentiel de dissolution” de Nernst) et le potentiel d'une électrode réversible à hydrogène sous cette pression d'hydrogène.

Au cours d'études encore inédites, nous avons vérifié expérimentalement la validité de ce principe dans le cas du comportement du fer en présence de différentes solutions diluées, à 25° C.

Dans le cas où la solution corrodante est exempte de tous corps oxydants et où, par conséquent, le métal ne peut se corroder que moyennant un dégagement d'hydrogène, le principe ci dessus conduit à un critère extrêmement simple pour les circonstances de corrosion; il suffit alors de mesurer la différence de potentiel entre un échantillon du métal étudié et une électrode réversible à hydrogène plongés tous deux dans la solution examinée: il y a corrosion ou absence de corrosion selon que le potentiel du métal est inférieur ou supérieur au potentiel de l'électrode à hydrogène.

Ce principe, de même que tous les autres principes thermodynamiques, est valable quelles que soient la température, la pression d'hydrogène et la composition de la solution. Nous en avons vérifié expérimentalement la validité pour le cas de nombreux métaux en présence de solutions de soude caustique désaérées de différentes températures (de 20° à 110° C.) et de différentes concentrations en NaOH (de 2 à 660 gr/l.): pour le zinc, qui se corrode dans tous les cas, le potentiel est constamment inférieur au potentiel de l'électrode réversible à hydrogène; pour le fer, qui se corrode ou ne se corrode pas selon les circonstances de température, de concentration et d'état de surface réalisées, le potentiel lui est inférieur ou supérieur selon qu'il y a ou non corrosion; pour le cuivre, l'acier V2A, le nickel, l'argent et platine, pour lesquels nous n'avons pas observé de corrosion, le potentiel lui est constamment supérieur.

c) Augmentation de la vitesse de corrosion ***).

Tout facteur qui, sans modifier l'état de surface du métal, provoque une élévation du potentiel du métal ou en abaisse le potentiel d'équilibre tend à provoquer une augmentation de la vitesse de corrosion.

Ceci résulte immédiatement du fait qu'un tel facteur provoque une augmentation de la différence ($E' - E$) entre le potentiel réactionnel E' du métal et le potentiel d'équilibre E de la réaction de corrosion; de ce

*) Voir à ce sujet P. ERCULISSE ((²⁴) p. 5).

**) Ce principe est en accord avec les exposés qui ont été faits, au sujet des potentiels de corrosion, par W. J. MÜLLER ((⁸⁹) sur les bases de l'existence d'un film poreux), par T. P. HOAR ((⁶⁸) sur la base de courbes de polarisation anodiques et cathodiques) et par GATTY et SPOONER ((³⁸) au sujet du „steady state” en corrosion.

***) Nous avons déjà présenté ((⁶⁸) pp. 115 à 117) une telle interprétation des relations entre les potentiels et les vitesses de corrosion.

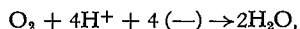
fait, l' „affinité" $\Delta E = E' - E$ (ou la „surtension") de la réaction de corrosion (voir page 53) est augmentée; comme, toutes autres circonstances demeurant égales, la vitesse d'une réaction ne peut que croître si son affinité croît, il ne peut en résulter qu'une augmentation de la vitesse de corrosion.

L'augmentation de la vitesse de corrosion par relèvement du potentiel du métal peut résulter, soit d'une „polarisation anodique" (que l'on réalise en utilisant le métal comme anode d'un circuit électrolytique), soit de l'action d'un oxydant présent dans la solution, dans le cas où ce relèvement du potentiel s'effectue sans modification de l'état de surface du métal (c'est à dire, par exemple, sans formation de film de passivation). Dans le cas d'un métal qui se corrode avec dégagement d'hydrogène (tel que le zinc), une telle augmentation de la vitesse de corrosion par relèvement du potentiel du métal peut résulter de la mise en contact de ce métal, avec un autre métal plus noble et à faible surtension d'hydrogène (tel que le platine).

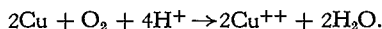
L'augmentation de la vitesse de corrosion par abaissement du potentiel d'équilibre peut résulter de la présence, dans la solution d'un corps qui forme un complexe soluble avec les ions métalliques.

p.ex.: Soit du cuivre métallique plongeant dans une solution non aérée de CuSO_4 . Le potentiel d'équilibre Cu/Cu^{++} étant supérieur au potentiel d'équilibre H_2/H^+ , il ne peut pas y avoir corrosion du cuivre, lequel présentera un potentiel égal au potentiel d'équilibre Cu/Cu^{++} (p.ex. +0,30 volt).

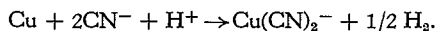
Si l'on fait passer un courant d'oxygène dans la solution, il se produit, par réduction



un relèvement du potentiel du cuivre, lequel se corrode alors selon la réaction globale



Si, au lieu d'amener un courant d'oxygène dans la solution, on y introduit du cyanure en quantité suffisante pour transformer les ions Cu^+ et Cu^{++} en ions complexes cuprocyanures $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, dont le potentiel d'équilibre en présence de cuivre métallique (voisin de -0,43 volt) est inférieur au potentiel d'équilibre H_2/H^+ , il peut se produire une corrosion du cuivre avec dégagement d'hydrogène selon la réaction globale



d) Diminution et annulation de la vitesse de corrosion.

Tout facteur qui provoque un abaissement du potentiel du métal, ou qui transforme sa surface de manière telle qu'elle soit recouverte d'un film thermodynamiquement stable peut entraîner une diminution ou une suppression de l'action corrodante.

La protection du fer et d'autres métaux par abaissement du potentiel du métal est réalisée pratiquement lors de la „protection cathodique", du „drainage polarisé" ou de la mise en contact du métal avec un métal moins „noble" qui se corrode.

La passivation du fer et d'autres métaux par recouvrement au moyen d'un film thermodynamiquement stable est réalisée pratiquement dans

certain cas de „passivation anodique” au moyen d’une source de courant positive, et lors de la passivation par certains oxydants, tels que l’air ou les chromates.

Nous examinerons en détail quelques cas d’accroissement et de diminution de la vitesse de corrosion lors de l’étude du comportement du cuivre et du fer.

e) Domaines de Corrosion et Domaines de Non Corrosion.

Nous avons vu ci dessus qu’il est possible de représenter, dans un diagramme (Potentiel — pH), des „domaines de stabilité thermodynamique” des différents dérivés solides d’un même métal (p.ex. Cu, Cu_2O , CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et d’y figurer les conditions dans lesquelles ces dérivés présentent une solubilité déterminée.

Si on admet qu’un métal ne peut se corroder que si la solubilité du corps dont est constituée sa surface est supérieure à une valeur donnée (p.ex. 10^{-6} atomegramme par litre, soit 0,06 mgr/l. dans le cas où l’on étudie la corrosion du cuivre), la ligne qui, dans le diagramme „potentiel — pH” correspond à cette solubilité divise le champ du diagramme en deux régions: l’une de ces régions constituera un „domaine de possibilité thermodynamique de corrosion”, l’autre constituera un „domaine d’impossibilité thermodynamique de corrosion”; nous donnons aux fig. 18 et 19 deux exemples de tels domaines, relatifs respectivement au cas du cuivre et au cas du fer, qui seront examinés en détail aux pages 80 et 88.

Il va de soi que le tracé de ces „domaines de corrosion” et de ces „domaines de non corrosion” ne peut être exact que si la nature et les caractéristiques d’équilibre de métaux, des oxydes et des autres corps qui constituent la surface du métal sont bien connues; p.ex. les limites qui peuvent être prévues par voie thermodynamique pour le „domaine de non corrosion” du fer varient fortement selon que l’on admet que le film protecteur qui recouvre le métal est constitué par du Fe_2O_3 , par du Fe_3O_4 ou par un autre corps; elles varient évidemment aussi selon la valeur que l’on admet pour la solubilité du corps considéré. Il en résulte que ces diagrammes purement théoriques ne pourront constituer que de premières et grossières approximations et que les résultats auxquels ils conduiront ne devront être acceptés qu’avec de prudentes réserves; mais ils présenteront le grand avantage de fournir souvent une interprétation assez formelle de faits expérimentaux et d’indiquer au chercheur la voie selon laquelle de nouvelles expériences peuvent le rapprocher de son but, qui est la connaissance et la compréhension des faits.

Il est important de n’utiliser ces notions de „domaines de corrosion” et de „domaines de non corrosion” qu’en ayant bien présentes à l’esprit les hypothèses dont elles dérivent: pratiquement, il pourra parfois y

avoir corrosion dans ce que nous avons nommé „domaine de non corrosion” et, inversement, il pourra parfois ne pas y avoir corrosion dans ce que nous avons nommé „domaine de corrosion”. Nous avons supposé notamment que le métal ne peut pas se corroder si la solubilité du corps dont est constituée sa surface est inférieure à 10^{-6} atomegramme par litre; ceci n’implique l’absence de corrosion que si ce corps constitue à la surface du métal un film adhérent et non poreux; d’autre part, cette limite de 10^{-6} que nous avons admise, pour fixer les idées, est assez arbitraire; dans certains cas où les circonstances opératoires imposent à la solution une teneur plus forte en métal dissous, cette limite doit être évidemment modifiée; il en est notamment ainsi dans le cas de la „passivation anodique” de métaux.

f) Métal passif et Métal passivé. Domaines de passivité et Domaines de passivation.

Dans les „domaines de non corrosion” que nous venons de définir, on peut, selon une proposition de G. CHAUDRON⁽¹⁰⁾, distinguer ceux où la surface du métal est constituée réellement par le métal et ceux où elle est constituée par un oxyde ou par un sel (carbonate, phosphate, etc.).

Dans le premier cas, le métal subsistera superficiellement à l’état nu; il pourra être considéré comme „passif” et le „domaine” correspondant sera un „domaine de passivité”. Dans ce domaine, le métal se trouvera dans des conditions d’impossibilité thermodynamique de corrosion. Tel sera généralement le cas pour les métaux nobles (tels que le platine), pour le cuivre dans de nombreuses solutions non aérées acides, pour le cuivre et le fer utilisés comme cathodes électrolytiques. Dans ce cas, si le métal est électriquement isolé, son potentiel est égal au potentiel d’oxydoréduction de la solution; si on oxyde ou si on réduit cette solution de manière telle que le potentiel augmente ou diminue, tout en demeurant dans le „domaine de stabilité” du métal, le métal ne subira aucune modification, et il n’interviendra dans ces oxydations ou réductions que comme transporteur de charges électriques (ce qui pourra lui conférer de propriétés catalytiques).

Dans le second cas, le métal sera recouvert d’un dépôt d’oxyde ou de sel; il pourra être considéré comme „passivé” (tel sera normalement le cas du fer, du chrome, du zinc, de l’aluminium, du magnésium, etc.); le „domaine” correspondant sera un „domaine de passivation”; toutefois, comme nous venons de le dire, la passivation n’impliquera l’absence de corrosion que si la substance qui recouvre le métal y constitue un film „parfait” et non poreux, soustrayant complètement le métal au contact de la solution. Si ce film est conducteur, le potentiel suit des lois analogues à celles qui règlent le potentiel d’un métal nu; si ce film est parfaitement isolant et recouvre tout le métal, celui ci ne présente pas de potentiel propre.

C. EMPLOI DES DIAGRAMMES POTENTIEL — pH

Nous avons vu que l'emploi de ces diagrammes permet de figurer aisément les conditions dans lesquelles la réalisation de réactions d'oxydation ou de réduction déterminées est possible ou impossible au point de vue énergétique; ces diagrammes peuvent donc permettre de prévoir et d'interpréter des faits expérimentaux.

Malheureusement, parmi les nombreuses études actuellement publiées qui rentrent dans le cadre d'application de ces figures, très rares sont celles au cours desquelles ont été déterminées les circonstances de pH et de potentiel; de ce fait, les données nécessaires à l'interprétation thermodynamique des faits expérimentaux sont souvent insuffisantes. Toutefois, de telles mesures ont été effectuées notamment pour les réactions d'oxydoréduction en chimie minérale (par TRAVERS et THIESSE ⁽¹¹⁹⁾ ⁽¹¹⁶⁾) et pour des phénomènes de corrosion du fer (MAC AULAY et WHITE ⁽⁷⁶⁾, MEUNIER et BIHET ⁽⁸¹⁾), et, tout récemment, REILLER ⁽¹⁰²⁾ ⁽¹⁰³⁾), du cuivre (GATTY et SPOONER ⁽³⁸⁾ p. 196); du magnésium (WHITBY ⁽¹²⁷⁾, EVANS et HOAR ⁽³¹⁾). Une remarquable étude de T. P. HOAR effectuée selon ce principe à propos de la corrosion de l'étain ⁽⁵⁴⁾ a conduit à une solution extrêmement élégante du problème examiné. GATTY et SPOONER ⁽³⁸⁾ ont effectué, pour de nombreux métaux, une étude bibliographique et expérimentale approfondie à ce point de vue; ils ont apporté ainsi une importante contribution à l'étude théorique et expérimentale de la corrosion.

VI. EXEMPLES.

A, SYSTEME Cu — H₂O.

Nous exposerons ci dessous le mode d'établissement du diagramme d'équilibre Cu — H₂O, en nous basant sur les données qui figurent actuellement dans la littérature; après avoir précisé la notion de „potentiel” intervenant dans ce diagramme, nous en déduirons un exposé d'ensemble relatif à la stabilité de dérivés du cuivre, à l'électrolyse de solutions de cuivre, à la corrosion du cuivre, et au potentiel du cuivre électriquement isolé.

Nous établirons également le diagramme d'équilibre du système ternaire Cu — Cl — H₂O.

La figure 11 représente approximativement *) les conditions de stabilité thermodynamique du cuivre et de quelques dérivés de ce métal, en présence d'une solution aqueuse diluée, à 25°.

1) Etablissement de la figure 11.

Si l'on admet, pour les potentiels chimiques standards μ° des différents corps considérés les valeurs suivantes:

Solvant et corps dissous:

Corps solides:

$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$	=	-56.560 cal. ⁽⁷⁵⁾		
$\mu^\circ_{\text{H}^+}$	=	0 „		
$\mu^\circ_{\text{OH}^-}$	=	-37.455 „ ⁽¹²¹⁾		
$\mu^\circ_{\text{Cu}^+}$	=	+12.050 „ ⁽³⁴⁾	μ°_{Cu}	= 0 cal.
$\mu^\circ_{\text{Cu}^{++}}$	=	+15.912 „ ⁽⁷⁵⁾	$\mu^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}}$	= -34.990 „ ⁽¹⁰¹⁾
$\mu^\circ_{\text{CuO}_2\text{H}^-}$	=	-60.960 „ ^{**)}	μ°_{CuO}	= -30.300 „ ⁽¹⁰¹⁾
$\mu^\circ_{\text{CuO}_2^{--}}$	=	-43.100 „ ^{**)}	$\mu^\circ_{\text{Cu(OH)}_2}$	= -84.900 „ ^{**)}

on obtient aisément, pour les différentes réactions à envisager, les

*) Faute d'indications suffisantes sur leurs conditions de stabilité, nous n'avons pas considéré l'ion cuivreux polymérisé Cu_2^{++} , ni l'hydroxyde cuivreux Cu(OH) , ni les dérivés du cuivre trivalent. Nous avons supposé, en première approximation, que les différents corps considérés ne donnaient pas lieu à la formation de solution solide.

**) Nous avons calculé comme suit les potentiels chimiques standards de CuO_2H^- , de CuO_2^{--} et de Cu(OH)_2 :

CuO_2H^- : nous avons admis, pour la constante de solubilité de CuO selon la réaction $\text{CuO} + \text{OH}^- = \text{CuO}_2\text{H}^-$ la valeur $(\text{CuO}_2\text{H}^-)/(\text{OH}^-) = 1,03 \cdot 10^{-5}$ trouvée par MAC DOWELL et JOHNSTON ⁽⁷⁸⁾.

CuO_2^{--} : nous avons admis, pour la constante de dissociation de CuO_2H^- selon de réaction $\text{CuO}_2\text{H}^- = \text{H}^+ + \text{CuO}_2^{--}$ la valeur $(\text{CuO}_2^{--}) \cdot (\text{H}^+)/(\text{CuO}_2\text{H}^-) = 7,9 \cdot 10^{-14}$, de MAC DOWELL et JOHNSTON ⁽⁷⁸⁾.

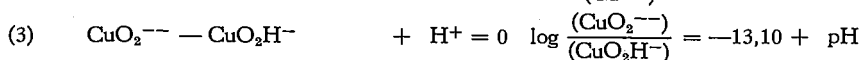
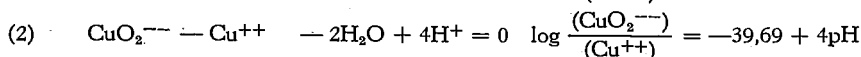
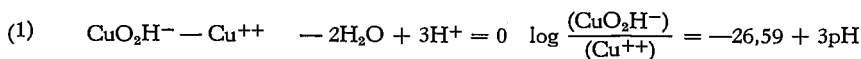
Cu(OH)_2 : nous avons admis, pour le produit de solubilité de Cu(OH)_2 relatif à la réaction $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_2$ la valeur $(\text{Cu}^{++}) \cdot (\text{OH}^-)^2 = 10^{-19}$ renseignée par FRICKE et HÜTTIG ⁽³⁶⁾ p. 387.

Bibliographie relative aux potentiels chimiques: ⁽³⁴⁾ FENWICK, ⁽³⁶⁾ FRICKE et HÜTTIG, ⁽⁷⁵⁾ LEWIS et RANDALL, ⁽⁷⁸⁾ MAC DOWELL et JOHNSTON, ⁽¹⁰¹⁾ RANDALL, NIELSEN et WEST, ⁽¹²¹⁾ ULICH.

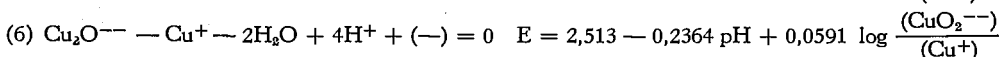
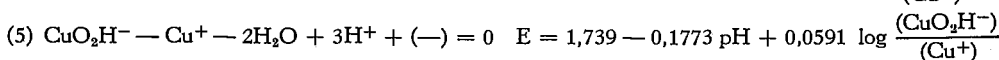
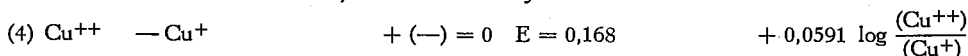
conditions d'équilibre suivantes *) où les potentiels E sont exprimés en volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène:

1) Réactions homogènes.

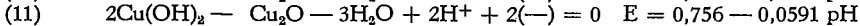
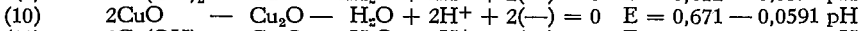
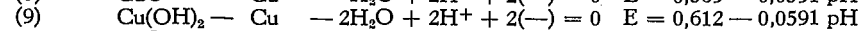
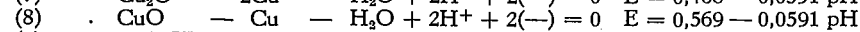
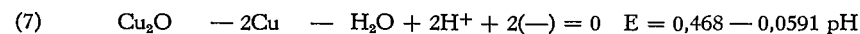
a) sans oxydation.



b) avec oxydation.



2) Réactions hétérogènes auxquelles participent deux corps solides.



*) On a appliqué les formules ci dessous: (voir pages 24 et 25):

pour les réactions sans oxydation, du type $a\text{A} + b\text{B} + c\text{H}_2\text{O} + m\text{H}^+ = 0$

$$\text{formule} \quad a \log (\text{A}) + b \log (\text{B}) = \log K + m \text{pH} \quad [10]$$

où la constante d'équilibre K est donnée par la relation générale

$$\log K = - \frac{\sum v \mu^\circ}{1363} \quad [6] \quad \text{ou} \quad \log K = - \frac{a\mu^\circ\text{A} + b\mu^\circ\text{B} + c\mu^\circ\text{H}_2\text{O} + m\mu^\circ\text{H}^+}{1363} \quad [6']$$

pour les réactions avec oxydation, du type $a\text{A} + b\text{B} + c\text{H}_2\text{O} + m\text{H}^+ + n(-) = 0$

$$\text{formule} \quad E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} m \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (a \log (\text{A}) + b \log (\text{B})) \quad [9]$$

où le „potentiel standard” E° est donné par la relation générale

$$E^\circ = \frac{\sum v \mu^\circ}{23.060 n} \quad [7] \quad \text{ou} \quad E^\circ = \frac{a\mu^\circ\text{A} + b\mu^\circ\text{B} + c\mu^\circ\text{H}_2\text{O} + m\mu^\circ\text{H}^+}{23.060 n} \quad [7']$$

D'autre part, toutes les réactions que nous avons exprimées sous la forme générale qui vient d'être rappelée ont été écrites conformément aux règles suivantes:

pour les réactions sans oxydation ($n = 0$), les coefficients a et m ont été choisis positifs. Le corps A, qui est renseigné le premier dans chacune des équations réactionnelles, constitue alors la forme la plus alcaline du corps considéré;

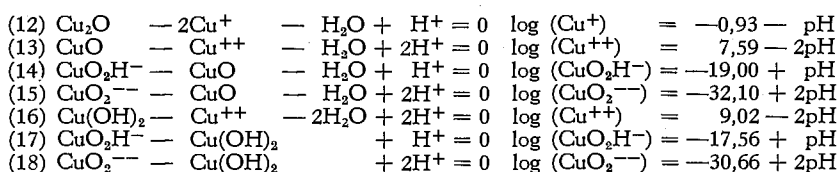
pour les réactions avec oxydation ($n \neq 0$), les coefficients a et n ont été choisis positifs. Le corps A, qui est renseigné le premier dans chacune des équations réactionnelles, constitue alors la forme la plus oxydée du corps considéré;

p.ex., selon la réaction (1), CuO_2H^- est une forme plus alcaline que Cu^{++} .

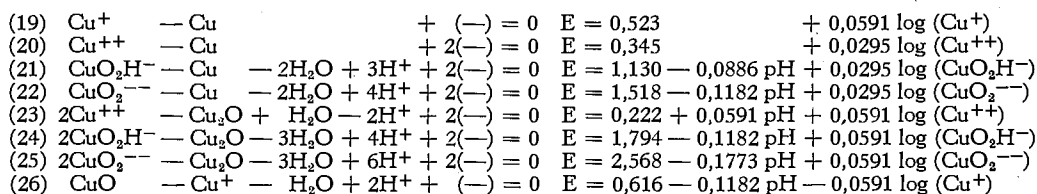
selon la réaction (24), CuO_2H^- est une forme plus oxydée que Cu_2O .

3) Réactions hétérogènes auxquelles participe un corps solide.

a) sans oxydation.



b) avec oxydation.



Ces conditions d'équilibre sont exprimées comme suit aux figures 9, 10, 11 et 14:

pour les équilibres homogènes: A la fig. 9, on a tracé en gros traits, pour chacune des réactions (1), (3), (4), (5) et (6), la droite constituant le lieu des points pour lesquels les „activités” en cuivre (ou, pour une solution idéale, les concentrations en cuivre) existant en solution sous les deux formes considérées sont égales. L'équation de chacune de ces droites est obtenue en égalant à zéro le terme logarithmique de l'équation d'équilibre correspondante.

p.ex.: le lieu des points pour lesquels les activités en ions Cu^+ et CuO_2H^- sont égales est figuré (réaction (5)) par la droite $E = 1,739 - 0,1773 \text{ pH}$, dont la pente est de $-177,3$ millivolts par unité pH.

Les trois droites (1), (4) et (5) se coupent en un même point ($E = 0,168$ volt, $\text{pH} = 8,86$) pour lequel les activités du cuivre existant en solution sous forme des différents ions Cu^+ , Cu^{++} et CuO_2H^- sont égales. D'autre part, les droites (3), (5) et (6) se coupent elles aussi en un même point ($E = -0,584$, $\text{pH} = 13,10$) pour lequel les activités du cuivre existant en solution sous forme des différents ions Cu^+ , CuO_2H^- et CuO_2^{--} sont égales. Ces cinq droites divisent le champ du diagramme en quatre „domaines” correspondant chacun à la prédominance d'une forme dissoute déterminée.

On a également tracé à la fig. 9, en traits fins, pour chacune des trois réactions qui viennent d'être considérées, les droites pour lesquelles le logarithme du rapport des activités des deux dérivés du cuivre considérés vaut respectivement 3, 2, 1, 0, -1 , -2 et -3 (c'est à dire pour lesquelles le rapport de ces activités vaut respectivement 1000, 100, 10, 1, 0,1, 0,01 et 0,001). Afin de simplifier la figure, le tracé de chacune de ces droites a été arrêté à son point de rencontre avec une autre droite

correspondant à la même valeur relative de l'activité du corps dissous prédominant. Ces familles de lignes permettent de déterminer aisément, pour un point quelconque de la figure, le rapport des activités de deux des corps dissous considérés: il suffit en effet de rechercher, éventuellement par interpolation ou par extrapolation, la côte de la ligne de la famille voulue qui passerait par ce point; cette côte est égale au logarithme du rapport cherché.

p.ex.: pour le point E = 0,050 volt, pH = 8,86, situé dans le domaine de prédominance de l'ion Cu^+ , les côtes des lignes (1), (3), (4) et (5) sont respectivement égales à 0, -4,24, -2 et -2; on a donc pour ce point:

$$\frac{(\text{CuO}_2\text{H}^-)}{(\text{Cu}^{++})} = 1, \quad \frac{(\text{CuO}_2^{--})}{(\text{CuO}_2\text{H}^-)} = 10^{-4,24}, \quad \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Cu}^+)} = 10^{-2}, \quad \frac{(\text{CuO}_2\text{H}^-)}{(\text{Cu}^+)} = 10^{-2}$$

La solution renfermera donc, pour 1 partie de Cu^+ , 10^{-2} partie de Cu^{++} , 10^{-2} partie de CuO_2H^- et $10^{-6,24}$ partie de CuO_2^{--} (c'est à dire 0,01 partie de Cu^{++} , 0,01 partie de CuO_2H^- et 0,000006 partie de CuO_2^{--}).

pour les équilibres hétérogènes auxquels participent deux corps solides:

A la fig. 10, on a tracé deux droites en traits pleins correspondant respectivement aux réactions (7) et (10), et trois droites en traits interrompus correspondant respectivement aux réactions (8), (9) et (11). La pente de chacune de ces droites est de -59,1 millivolts par unité pH.

Les deux droites en traits pleins limitent dans le champ du diagramme trois domaines correspondant respectivement à la stabilité absolue de Cu métallique, de Cu_2O ou de CuO . D'autre part, chacune des trois droites en traits interrompus sépare deux domaines dans chacun desquels l'un des deux corps solides considérés est stable par rapport à l'autre; cette stabilité relative d'un corps par rapport à un autre n'implique toutefois nullement que ce corps soit stable par rapport à un troisième corps: par exemple, le CuO est stable vis à vis de Cu dans le domaine situé au dessus de la ligne (8), mais il n'est stable vis à vis de Cu_2O qu'au dessus de la ligne (10); entre ces deux lignes (8) et (10), le CuO n'est donc que métastable, et tend à se transformer en donnant naissance à du Cu_2O .

Les deux formes d'oxyde de cuivre bivalent qui ont été considérées ici sont, d'une part du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dont les caractéristiques de solubilité ont été déduites des données de FRICKE et HÜTTIG ((³⁶) p. 387), d'autre un oxyde anhydre CuO , lequel peut, selon VON EULER ((¹²⁴), constituer un des produits de vieillissement du $\text{Cu}(\text{OH})_2$. L'examen de la figure 10 montre que, comme il était à prévoir, le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne présente pas de domaine de stabilité absolue, et est thermodynamiquement instable dans tout le domaine de stabilité de CuO .

pour les équilibres hétérogènes auxquels participe un corps solide:

A la fig. d'ensemble 11 *) on a tracé: d'une part les droites (1), (3), (4), (5) et (6) qui limitent les domaines de prédominance des corps

*) Nous avons déjà publié une figuration approchée de ce diagramme ((97) et (98)).

dissous, et les droites (7), (8), (9), (10) et (11) qui limitent les domaines de stabilité relative des corps solides dont il vient d'être question, *d'autre part*, pour la plupart des réactions (12) à (26), les droites constituant le lieu des points pour lesquels l'activité du cuivre existant en solution sous la forme considérée présente une même valeur (dont le logarithme est indiqué en indice) égale respectivement à 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} iongramme par litre. Les équations de ces droites sont obtenues en égalant respectivement à 0, -2, -4 et -6 le terme logarithmique de l'équation d'équilibre correspondante.

p.ex.: le lieu des points pour lesquels le Cu_2O est en équilibre avec une solution dont l'activité en ions cuprite CuO_2^{--} est égale à 10^{-6} (soit 0,06 mgr de cuivre par litre) est figuré, selon la relation (25) par la droite $E = 2,568 - 0,1773 \text{ pH} - 0,354$, c'est à dire: $E = 2,214 - 0,1773 \text{ pH}$.

Le lieu des points pour lesquels l'activité *totale* du cuivre existant en solution sous l'ensemble des quatre formes dissoutes considérées (Cu^+ , Cu^{++} , CuO_2H^- et CuO_2^{--}) présente une même valeur est constitué par une ligne qui suit approximativement le contour polygonal que forment les différentes lignes de même indice; la ligne se confond pratiquement avec l'une de ces droites dans le cas où il y a forte prédominance de l'un des quatre ions considérés, c'est à dire lorsque l'on ne se trouve pas dans le voisinage des familles de droites tracées à la fig. 9; par contre, au voisinage de ces droites, la ligne s'écarte du contour polygonal:

p.ex.: à la fig. 11 et à la fig. 14 (qui reproduit à plus grande échelle et avec plus de détails une partie de la fig. 11, sans toutefois qu'y soit considéré le corps $\text{Cu}(\text{OH})_2$), on constate que, dans le domaine de stabilité de Cu_2O en présence de solutions acides, la ligne d'indice -6, relative à une teneur totale en cuivre dissous égale à 10^{-6} atomegramme par litre, s'incurve pour des potentiels voisins de +0,168 volt (pour lequel la solution renferme des teneurs égales en ions Cu^+ et en ions Cu^{++}); dans le domaine de stabilité du cuivre métallique, cette ligne d'indice -6 se situe *en dessous* des deux droites qui correspondent à des teneurs en Cu^+ ou en Cu^{++} respectivement égales à 10^{-6} . De même, dans le domaine de stabilité de Cu_2O en présence de solutions alcalines, la ligne d'indice -6 s'incurve pour des pH voisins de 13,10 (pour lequel la solution renferme des teneurs égales en CuO_2H^- et en CuO_2^{--}); dans le domaine de stabilité de CuO , cette ligne se situe *à gauche* des deux droites qui correspondent à des teneurs en CuO_2H^- et en CuO_2^{--} respectivement égales à 10^{-6} .

Le tracé des lignes relatives à la solubilité totale s'effectue aisément par application de la méthode que nous exposerons plus loin, à propos des figures 15 et 16.

Pour rendre les fig. 11, 14, 15 plus parlante, on y a indiqué par des grisés de différentes intensités les régions pour lesquelles la solubilité du cuivre en présence de Cu , de Cu_2O ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de CuCl , et sous forme principalement des ions bleus de cuivre bivalent Cu^{++} , CuO_2H^- et CuO_2^{--} , est supérieure à 10^{-6} atomegramme par litre; ce grisage a été fait de manière d'autant plus intense que la solubilité est plus forte.

2) Interprétation de la figure 11.

La fig. 11 constitue une image d'ensemble des caractéristiques d'équilibre thermodynamique des différents dérivés du cuivre (solides et dissous) que nous avons considérés.

Afin de préciser la nature de la notion de „potentiel” utilisée pour l'échelle d'ordonnée, nous examinerons quelques cas particuliers qui font intervenir différents points de cette figure. Nous traiterons ensuite de quelques applications.

a) La notion de „potentiel”.

1) Comportement de platine, d'or et de cuivre électriquement isolés.

Considérons le cas d'une solution de pH égal à 2, renfermant des ions Cu^+ et Cu^{++} en équilibre thermodynamique (par exemple une solution de sulfates cuivreux et cuivrique dans de l'acide sulfurique dilué). A cette solution correspond un „potentiel d'équilibre” bien déterminé, lequel, comme il est bien connu, ne dépend que du rapport des teneurs en ions Cu^+ et Cu^{++} (dans le cas d'une solution parfaite); ce potentiel peut être chiffré par la relation (4), ou, ce qui revient au même, par la cote de l'échelle (4) de la fig. 11 ou de la fig. 14. L'on pourra mesurer ce potentiel en introduisant dans la solution un métal dont la présence n'exerce aucune action sur les teneurs en ions Cu^{++} et en ions Cu^+ .

Si, dans une telle solution, on plonge un fil électriquement isolé en platine ou en or, métaux qui n'exercent pas d'action sur les teneurs en ions Cu^{++} ni Cu^+ , ce platine ou cet or présentera un potentiel qui sera égal au potentiel d'oxydoréduction de la solution, et dépendra donc uniquement du rapport des concentrations $(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+)$; par exemple, si ce rapport est égal à 10^6 , le potentiel vaudra, selon la formule [4], +0,522 volt.

Si on plonge dans la solution, non pas un fil de platine ou d'or, mais un fil de cuivre, on observera un potentiel tout différent du potentiel ci dessus; le système oxydoréducteur à considérer ne comportera plus alors seulement les ions Cu^{++} et Cu^+ , mais il comportera à la fois ces ions Cu^{++} et Cu^+ et du cuivre métallique Cu ; ce système pourra être alors le siège, non seulement de la réaction $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{++} + (-)$ (dont le potentiel d'équilibre vaut, dans le cas présent, +0,522 volt), mais aussi de la réaction $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2 (-)$ et de la réaction $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + (-)$, dont les potentiels d'équilibre seront généralement inférieurs au potentiel d'équilibre $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$. Le potentiel du métal ne sera donc plus alors un *potentiel d'équilibre* d'oxydoréduction, mais il sera un *potentiel de réaction*, fixé par le fait que, pour réaliser l'état d'équilibre du système $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+/\text{Cu}$, le cuivre tendra à se dissoudre selon la réaction $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} = 2 \text{Cu}^+$. Comme cette réaction globale peut être constituée par la combinaison des deux réactions élémentaires $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + (-)$ (oxydation) et $\text{Cu}^{++} + (-) \rightarrow \text{Cu}^+$ (réduction), le potentiel du cuivre sera, comme nous l'avons vu page 56, compris entre le potentiel d'oxydoréduction $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ et le potentiel de dissolution Cu/Cu^+ ; pratiquement, ce potentiel du cuivre présentera une valeur voisine de celle du potentiel d'équilibre Cu/Cu^{++} , et dépendra donc essentiellement de la teneur de la solution en ions cuivriques; il sera voisin de +0,286 volt si cette teneur est de 10^{-2} atomegramme de cuivre par litre.

Par conséquent, si, dans une solution renfermant 10^{-2} iongramme Cu^{++} et 10^{-8} iongramme Cu^+ par litre, on plonge trois électrodes respectivement en platine, en or et en cuivre, les électrodes de platine et d'or présenteront toutes deux un potentiel égal à +0,522 volt, et l'électrode de cuivre présentera un potentiel voisin de +0,286 volt. Le cuivre se dissoudra progressivement selon la réaction $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow 2 \text{Cu}^+$ (si l'on opère en l'absence d'oxydants autres que Cu^{++}) de manière à faire croître la teneur en ions Cu^+ de la valeur initiale 10^{-8} à une valeur finale voisine de 10^{-4} (valeur qui, pour le potentiel de +0,286 volt, correspond à l'équilibre Cu/Cu^+). Au fur et à mesure que les ions Cu^+ ainsi formés diffuseront dans le sein de la solution, on observera une diminution des potentiels du platine et de l'or; les potentiels de ces deux métaux et le potentiel du cuivre se stabiliseront finalement à une même valeur lorsque la teneur en ions Cu^+ sera devenue la même en tout point de la solution et que le cuivre aura cessé de se dissoudre: le système $\text{Cu}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ aura alors atteint l'état d'équilibre thermodynamique; le potentiel d'oxydoréduction et le potentiel de dissolution présenteront alors une seule et même valeur, qui sera le „potentiel d'équilibre" du système.

2) Comportement de platine et d'or électriquement non isolés.

Considérons maintenant le cas où nous introduisons dans la solution d'ions Cu^{++} et Cu^+ considérée ci dessus (de pH égal à 2 et renfermant 10^{-2} iongramme Cu^{++} et 10^{-8} iongramme Cu^+ par litre) un fil de platine ou d'or qui n'est pas électriquement isolé, et qui est utilisé comme anode ou comme cathode électrolytique. Alors que, s'il était électriquement isolé, le métal présenterait un potentiel égal au potentiel d'oxydoréduction de la solution (soit ici +0,522 volt), il présentera un potentiel qui lui sera supérieur s'il est employé comme anode, et qui lui sera inférieur s'il est employé comme cathode.

Si le platine ou l'or est employé comme *anode* et présente p.ex. un potentiel égal à +0,759 volt, cette anode agira sur la solution de manière telle que le potentiel d'oxydoréduction tende à croître de +0,522 volt à +0,759 volt, c'est à dire qu'il y ait oxydation d'ions Cu^+ selon la réaction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + (-)$ dans une mesure telle que le rapport de concentrations $(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+)$ croisse de 10^6 à 10^{10} (valeur qui, selon la formule [4], correspond au potentiel de +0,759 volt).

Si le platine ou l'or est employé comme *cathode* et présente un potentiel compris entre le potentiel d'oxydoréduction (+0,522 volt) et le potentiel de dissolution correspondant à la teneur de la solution en ions Cu^{++} (+0,286 volt), et égal p.ex. à +0,345 volt, cette cathode agira sur la solution de manière telle que le potentiel d'oxydoréduction tende à diminuer de +0,522 à +0,345 volt, c'est à dire qu'il y ait réduction d'ions Cu^{++} en ions Cu^+ selon la réaction $\text{Cu}^{++} + (-) \rightarrow \text{Cu}^+$ dans une mesure telle que le rapport de concentrations $(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+)$ diminue de 10^6 à 10^3 (valeur correspondant à +0,345 volt).

Si, enfin, le platine ou l'or est employé comme *cathode* et présente un potentiel inférieur à la fois au potentiel d'oxydoréduction (+0,522 volt) et au potentiel de dissolution correspondant à la teneur de la

solution en ions Cu^{++} (+0,286 volt), et égal p.ex. à +0,168 volt, cette cathode agira sur la solution à la fois de manière telle que le potentiel d'oxydoréduction tende à diminuer de +0,522 à +0,168 volt et que le potentiel de dissolution tende à diminuer de +0,268 à +0,168 volt; il y aura donc à la fois réduction d'ions Cu^{++} en ions Cu^+ selon la réaction $\text{Cu}^{++} + (-) \rightarrow \text{Cu}^+$ dans une mesure telle que le rapport de concentrations $(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+)$ diminue de 10^6 à 1 (valeur correspondant à +0,168 volt), et réduction d'ions Cu^{++} en cuivre métallique selon la réaction $\text{Cu}^{++} + 2(-) \rightarrow \text{Cu}$ dans une mesure telle que la concentration en Cu^{++} s'abaisse à la valeur 10^{-6} (valeur correspondant à +0,168 volt); il se produira alors un dépôt de cuivre sur la cathode.

3) Comportement de cuivre électriquement non isolé.

Dans le cas où nous introduisons dans la solution d'ions Cu^{++} et Cu^+ considérée ci dessus une électrode de cuivre, son potentiel sera supérieur ou inférieur au potentiel de dissolution selon que le métal est employé comme anode ou comme cathode.

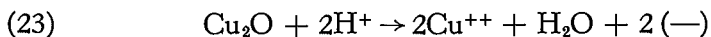
Dans l'éventualité où le cuivre employé comme *anode* présenterait un potentiel supérieur à la fois au potentiel d'oxydoréduction et aux potentiels de dissolution, il agirait sur la solution, non seulement de manière telle que son potentiel d'oxydoréduction tende à croître, comme c'était le cas lors de l'électrode de platine ou d'or que nous venons de considérer, mais aussi de manière telle que les potentiels de dissolution croissent. Il pourra donc alors se produire simultanément les réactions $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + (-)$, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + (-)$ et $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2(-)$.

Dans le cas où le potentiel du cuivre employé comme *anode* est compris entre le potentiel d'oxydoréduction et les potentiels de dissolution, il se produira une dissolution du métal selon les réactions $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + (-)$ et $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2(-)$, les vitesses relatives de ces deux réactions étant réglées de manière telle que le potentiel d'oxydoréduction de la solution diminue, c'est à dire que le rapport de concentrations $(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+)$ diminue.

Enfin, dans le cas de cuivre employé comme *cathode*, on est ramené au cas considéré plus haut où une cathode en platine ou en or recouverte de cuivre fonctionne à un potentiel inférieur à la fois au potentiel d'oxydoréduction et au potentiel de dissolution: il y aura réduction d'ions Cu^{++} avec formation à la fois d'ions cuivreux Cu^+ et de cuivre métallique, lequel se déposera sur la cathode.

4) Comportement de cuivre recouvert de Cu_2O .

Soit le cas d'un échantillon de cuivre métallique recouvert de Cu_2O qui serait plongé dans une solution de pH égal à 2 et renfermant 10^{-2} iongramme de Cu^{++} par litre. Les fig. 11 et 14 montrent que, pour ce pH, le Cu_2O n'est pas stable par rapport à l'ion Cu^{++} , et que le cuivre métallique ne peut être stable que si son potentiel n'est pas supérieur à +0,286 volt. Le Cu_2O tendra donc à se dissoudre avec formation d'ions Cu^{++} selon la réaction



qui constitue une oxydation; cette oxydation ne peut être réalisée que si elle est couplée avec une réduction, et, si la solution est exempte de corps susceptibles d'être réduits, la réduction nécessaire ne peut s'accomplir qu'aux dépens du Cu_2O lui même, selon la réaction



Il en résulte que, si l'on plonge du cuivre recouvert de Cu_2O dans une solution de pH égal à 2 renfermant 10^{-2} iongramme Cu^{++} par litre, il pourra se produire une décomposition du Cu_2O selon la réaction globale $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ résultant de la combinaison des réactions (23) et (7), avec formation d'ions Cu^{++} et de cuivre métallique, et avec accroissement du pH de la solution. Le métal présentera un potentiel qui doit être inférieur au potentiel de la droite (7) des fig. 11 et 14 (relative à l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) et supérieur au potentiel de la droite (23) d'indice -2 (relative à l'équilibre $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}_2\text{O}$ pour une teneur en ions Cu^{++} égale à 10^{-2}); on calcule aisément que, pour un pH égal à 2, ces deux valeurs limites valent respectivement $+0,350$ et $+0,222$ volt; pratiquement, le potentiel du métal sera voisin du potentiel d'équilibre Cu/Cu^{++} , c'est à dire $+0,286$ volt, dans le cas considéré ici.

b) Stabilité de dérivés du cuivre.

1) Stabilité de solutions de sulfate de cuivre.

Une solution sulfurique de cuivre dont l'activité en cuivre dissous sous l'ensemble des formes Cu^+ et Cu^{++} est égale à $0,01$ ($= 10^{-2}$) iongramme par litre ne peut être thermodynamiquement stable que dans le domaine situé au dessus et à gauche de la ligne d'indice -2 c'est à dire en milieu suffisamment oxydant et acide. A l'intérieur de ce domaine, la solution ne tend à donner naissance à aucun des quatre corps solides considérés à la fig. 11 (Cu , Cu_2O , CuO et $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Sa constitution, au point de vue de sa teneur en ions cuivriques et en ions cuivreux est, comme nous venons de le rappeler, définie par la relation d'équilibre (4) et est représentée par les échelles d'indice (4) qui sont tracées aux figures 9, 11 et 14; pour toute valeur du potentiel d'oxydoréduction de la solution, le rapport des teneurs en ions Cu^{++} et Cu^+ présente une valeur bien déterminée: p.ex. pour des potentiels respectivement égaux à $+0,286$ et à $+0,404$ volt, ce rapport vaut respectivement 100 et 10.000.

On ne peut pas concevoir de solution de CuSO_4 qui serait *mathématiquement* absolument exempte de toute trace d'ions cuivreux, mais, à toute solution *pratiquement* exempte d'ions cuivreux qui peut être effectivement réalisée correspond un potentiel bien déterminé (p.ex. $+0,522$ volt pour une solution qui renfermerait 1 million de fois moins d'ions cuivreux que d'ions cuivriques); la moindre addition d'ions cuivreux à une telle solution, de même que sa saturation en cuivre métallique, provoquera une forte diminution du potentiel (lequel, dans le cas de solutions renfermant $0,01$ iongramme d'ions Cu^{++} par litre, descendra à $+0,286$ volt si la proportion d'ions cuivreux est portée à 1% ou si l'on sature la solution en cuivre métallique); par contre, une aération de ces solutions provoquant une oxydation d'ions cuivreux

entraînera une élévation du potentiel vers les valeurs qui correspondraient à une électrode réversible à oxygène.

Le long de la ligne d'indice -2 , la solution de sulfates de cuivre de concentration 10^{-2} que nous avons considérée ci dessus est en équilibre avec une phase solide (Cu , Cu_2O , CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$); on pourra séparer de la solution un de ces corps solides en agissant sur elle de manière telle que son „point représentatif” pénètre dans le domaine de stabilité du corps considéré. C'est ainsi que, pour des pH inférieurs à 3,3, la réduction par une cathode électrolytique ou par un métal dont le potentiel est inférieur à $+0,286$ volt (tel que du fer ou du zinc) conduira à une séparation de cuivre métallique; pour des pH supérieurs à 3,3, une telle action réductrice pourra conduire à une séparation de Cu_2O , et non pas de métal; une alcalinisation de la solution pourra provoquer une séparation de Cu_2O ou de CuO (ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) selon que le potentiel d'oxydoréduction de la solution sera inférieur ou supérieur à environ $+0,38$ volt (ou inférieur ou supérieur à environ $+0,43$ volt).

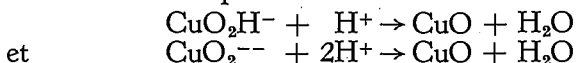
2) Solubilité de CuO et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Si, dans la figure 11, l'on se déplace dans le domaine de stabilité de CuO (ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) le long d'une ligne à $r\text{H}$ ou à $r\text{O}$ constant (telle que la ligne $r\text{O} = 0$), on constate que, dans le cas de solutions parfaites, les concentrations d'équilibre en ions Cu^{++} et en ions CuO_2H^- (lues respectivement aux échelles (13) et (14) pour CuO , et aux échelles (16) et (17) pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$) varient en sens inverses; p.ex., lorsque l'on se déplace de gauche à droite, la concentration en Cu^{++} diminue et celle en CuO_2H^- augmente; au point de rencontre avec la ligne (1) ($\text{pH} = 8,86$, $E = +0,704$ volt) ces deux concentrations sont égales et valent $10^{-10,13}$ en présence de CuO et $10^{-8,70}$ en présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$; pour ce point, la concentration en la somme des ions Cu^{++} et CuO_2H^- est minima et vaut $10^{-9,83}$ en présence de CuO en $10^{-8,40}$ en présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ce qui correspond respectivement à $0,94 \cdot 10^{-5}$ et à $25,2 \cdot 10^{-5}$ mgr de cuivre par litre); d'autre part, la concentration en ions Cu^+ qui, pour le point de rencontre considéré ici de la ligne $r\text{O} = 0$ avec la ligne (1), est beaucoup plus faible encore que la concentration en ions Cu^{++} et CuO_2H^- (on a en effet pour ce point $(\text{Cu}^+)/(\text{Cu}^{++}) = 10^{-9,07}$) augmente au fur et à mesure que l'on se déplace vers le bas le long de la ligne (1); au point de rencontre des lignes (1), (4) et (5), les concentrations en ions Cu^+ , Cu^{++} et CuO_2H^- sont égales, et valent toutes trois $10^{-10,13}$ en présence de CuO ou $10^{-8,70}$ en présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$; la concentration totale en la somme de ces trois ions vaut alors $10^{-9,853}$ en présence de CuO ou $10^{-8,223}$ en présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ce qui correspond respectivement à $1,41 \cdot 10^{-5}$ et à $38,0 \cdot 10^{-5}$ mgr de cuivre par litre).

Il résulte de ce qui précède que la solubilité du cuivre en présence de CuO ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne pourra jamais descendre en dessous de $10^{-9,83}$ à $10^{-8,40}$, et que les lignes relatives à une solubilité totale inférieure à ces valeurs ne présentent pas deux branches (comme il en est pour les lignes d'indice 0 à -6 de la fig. 11) mais une seule branche dont les ordonnées correspondent constamment à des potentiels négatifs (comme il en est pour la ligne d'indice -16).

3) Vieillissement du $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Selon la fig. 11, une suspension de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (fraichement précipité) dans une solution de $\text{pH} = 13,2$ présentera une teneur en cuivre dissous sous forme de CuO_2H^- et de CuO_2^{--} égale à 10^{-4} (soit 6,3 mgr de cuivre par litre); si on laisse „vieillir” ce $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de manière telle qu’il se transforme en CuO moins soluble, on observera un appauvrissement de la solution qui se fera selon les réactions



et provoquera donc une élévation du pH ; si on maintient une teneur en $\text{CuO}_2\text{H}^- + \text{CuO}_2^{--}$ égale à 10^{-4} iongramme par litre, ce pH peut, selon la fig. 11, s’élever de 13,2 à 14,0.

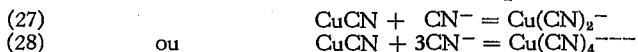
Si ce vieillissement du $\text{Cu}(\text{OH})_2$ s’accomplit en présence d’oxydure Cu_2O , le potentiel d’oxydoréduction diminuera, de manière à passer d’un point de la ligne (11) (relative à l’équilibre $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$) à un point de la ligne (10) (relative à l’équilibre $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$), laquelle, pour un même pH , lui est inférieure de 0,085 volt.

4) Influence de corps formant des complexes solubles avec les ions Cu^+ , Cu^{++} , CuO_2H^- ou CuO_2^{--} .

Si, à l’une des solutions dont il a été question ci dessus, on ajoute un corps formant un complexe soluble avec l’un des quatre ions considérés, les relations (1) à (26) des pages 63 et 64 et les lignes de même indice tracées aux figures 9 et 11 ne représentent plus complètement les caractéristiques d’équilibre du système réalisé: il faut y ajouter les formules et les lignes qui caractérisent la stabilité du complexe soluble; il en résultera, à la fig. 11, l’existence de nouvelles droites relatives à la solubilité de ce complexe; toutes les lignes précédemment tracées demeurent valables, sauf toutefois les lignes relatives à la solubilité totale, en raison du fait que le nombre des solubilités partielles dont se compose cette solubilité totale est alors de 5, et non plus de 4.

Influence des cyanures.

Considérons par exemple le cas des cyanures, qui réagissent avec les ions cuivreux selon la réaction $\text{Cu}^+ + \text{CN}^- = \text{CuCN}$, en formant du cyanure cuivreux blanc, lequel est soluble en présence d’un excès d’ions CN^- , selon une réaction telle que



En première approximation, et pour fixer les idées, nous admettrons que la dissolution du CuCN se fait avec la formation d’ions $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ selon la réaction (27), et nous admettrons avec LATIMER⁽⁷¹⁾, sur la base des recherches expérimentales de SPITZER⁽¹¹²⁾, que la constante de dissociation du $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ selon la réaction



peut être estimée approximativement à

$$\frac{(\text{Cu}^+) \cdot (\text{CN}^-)^2}{(\text{Cu}(\text{CN})_2^-)} = 1.10^{-16}$$

En éliminant le terme (Cu^+) entre cette relation et la relation (19) relative à l'équilibre Cu/Cu^+ , nous obtenons la relation suivante comme caractéristique approchée de l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

Réaction:

$$(30) \quad \text{Cu}(\text{CN})_2^- - \text{Cu} - 2\text{CN}^- + (-) = 0 \quad E = -0,423 + 0,0591 \log \frac{(\text{Cu}(\text{CN})_2^-)}{(\text{CN}^-)^2}$$

Dans le cas d'une solution molaire en ions CN^- , une solubilité égale à 1 atomegramme de cuivre sous forme d'ions $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ sera donc réalisée pour un potentiel voisin de $-0,423$ volt, c'est à dire, à la fig. 11, pour la droite horizontale qui, en l'absence de cyanure correspondrait à une solubilité totale égale à 10^{-16} (sous forme d'ions cuivreux). Le domaine de stabilité d'une solution renfermant 1 atomegramme de cuivre par litre ne sera donc plus limité à la fig. 11 par la ligne d'indice 0, mais par la droite horizontale qui constitue la branche de gauche de la ligne d'indice -16 ; le cuivre renfermé dans une telle solution ne pourra plus être précipité sous forme d'hydroxyde (ou d'oxyde) par alcalinisation, quel que soit le pH réalisé; pour précipiter le cuivre sous forme métallique, il ne suffira plus de mettre en oeuvre un réducteur dont le potentiel est inférieur à $+0,35$ volt, mais il faudra descendre au dessous de $-0,43$ volt environ.

Nous donnerons un deuxième exemple de formation d'ions complexes cuivreux lors de l'étude du système $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

5) Influence de corps formant des sels insolubles avec les ions Cu^+ , Cu^{++} , CuO_2H^- ou CuO_2^{--} .

La présence de corps pouvant former un sel insoluble avec l'un des ions ci dessus provoque l'apparition, à la fig. 10, d'un domaine de stabilité de ce sel; lequel pourra donc supplanter le Cu , le Cu_2O et le CuO dans une partie du domaine de stabilité qui leur était précédemment consacré.

La même modification devra être apportée à la fig. d'ensemble 11 ou 14, où, en outre, les lignes de solubilité seront modifiées dans le domaine de stabilité du sel: en effet, dans le domaine de stabilité du sel, c'est la solubilité de ce sel qui est à considérer, et non plus celle du métal ou de l'un de ses oxydes.

Les carbonates peuvent former avec les ions Cu^{++} du CuCO_3 solide, sans provoquer la formation de complexes solubles connus avec les ions Cu^+ , Cu^{++} , CuO_2H^- ou CuO_2^{--} . L'étude du système ternaire $\text{Cu} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ peut donc constituer un bon exemple pour l'illustration de ce qui vient d'être dit, et montre que Cu_2O et CuO peuvent être supplantés par CuCO_3 dans une partie de leur domaine de stabilité (ce qui est en relation avec la formation bien connue de carbonates basiques). Toutefois, afin de ne pas étendre l'ampleur du présent mémoire, nous n'exposerons pas ici l'étude de ce système, étude qui peut être effectuée selon une marche semblable à celle que nous indiquerons ci dessous lors de l'étude du système ternaire plus complexe $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

6) Le Système Cu — Cl — H₂O.

La présence de chlorures dans les solutions acides de sels cuivreux et cuivriques exerce deux effets sur les caractéristiques d'équilibre de ces solutions: elle peut provoquer la formation, d'une part du corps solide peu soluble CuCl, d'autre part de plusieurs ions complexes solubles, tels que CuCl₂⁻ et CuCl₃²⁻.

Nous étudierons ci dessous les caractéristiques d'équilibre du système ternaire Cu — Cl — H₂O en admettant, outre les valeurs des potentiels chimiques standards données page 62, les valeurs suivantes des potentiels chimiques standards des ions Cl⁻ et CuCl₂⁻ et du CuCl solide:

$$\mu^{\circ}_{\text{Cl}^-} = -31.345 \text{ cal. (RANDALL et YOUNG}^{(100)})$$

$$\mu^{\circ}_{\text{CuCl}_2^-} = -58.222 \text{ ,,}$$

$$\mu^{\circ}_{\text{CuCl}} = -28.490 \text{ ,, (WANATABE}^{(126)})$$

Nous avons calculé cette valeur de $\mu^{\circ}_{\text{CuCl}_2^-}$ en admettant, comme constante d'équilibre de la réaction $\text{CuCl} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$ la valeur $(\text{CuCl}_2^-)/(\text{Cl}^-) = 6,5 \cdot 10^{-2}$ donnée par NOYES et CHOW⁽⁹⁰⁾.

Faute de données au sujet de leurs conditions de stabilité, nous ne considérerons pas ici les autres dérivés de Cu et de Cl, tels que l'ion complexe cuivreux CuCl₃²⁻ et les ions complexes cuivriques éventuels; dans un but de simplification, nous ne considérerons pas non plus l'hydroxyde cuivrique Cu(OH)₂.

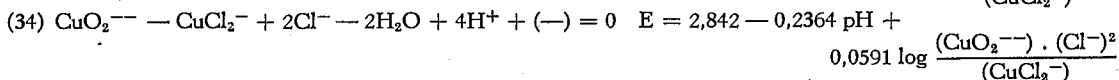
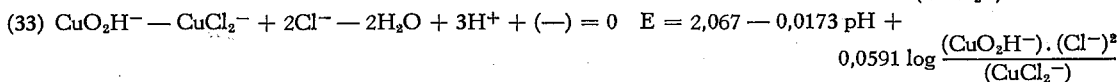
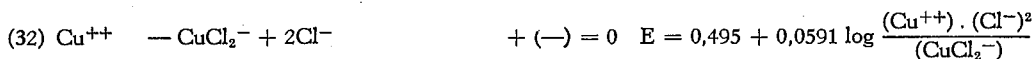
On trouve, par application des formules [6], [7], [9] et [10] rappelées au bas de la page 63, les conditions d'équilibre suivantes pour les différentes réactions possibles entre CuCl, CuCl₂⁻ et quelques uns des dérivés du cuivre déjà considérés aux pages 63 et 64.

1) Réactions homogènes.

a) sans oxydation.

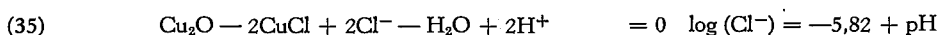


b) avec oxydation.

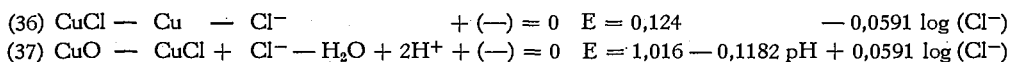


2) Réactions hétérogènes auxquelles participent deux corps solides.

a) sans oxydation.

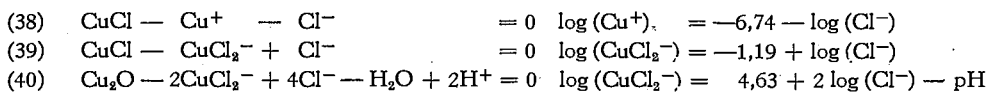


b) avec oxydation.

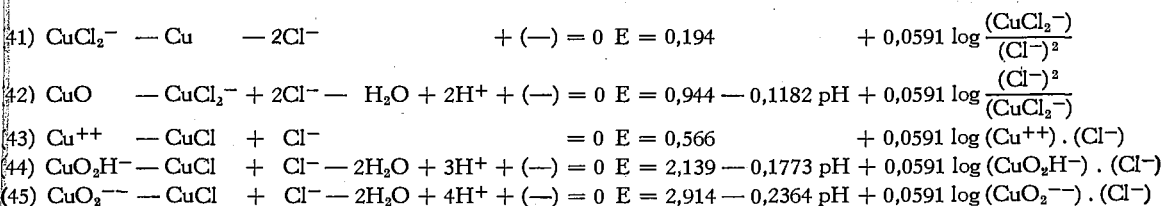


3) Réactions hétérogènes auxquelles participe un corps solide.

a) sans oxydation.



b) avec oxydation.



Les conditions d'équilibre du système $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ peuvent être exprimées par les figures 12, 13 et 15, selon les bases suivantes:

pour les équilibres homogènes:

Pour une activité déterminée en ions Cl^- , il est possible d'établir une figure analogue à la fig. 9 (laquelle est relative à des solutions exemptes de chlorures) représentant les domaines de prédominance des ions Cu^+ et/ou CuCl_2^- , CuO_2H^- et CuO_2^{--} . Si on considère le cas particulier où l'activité en ions Cl^- est égale à 10^{-2} , les relations (31) à (34) deviennent respectivement:

$$(31') \text{ Équilibre } \text{Cu}^+ / \text{CuCl}_2^-: \log \frac{(\text{CuCl}_2^-)}{(\text{Cu}^+)} = 1,55$$

$$(32') \quad \text{Cu}^{++} / \text{CuCl}_2^-: E = 0,259 \quad + 0,0591 \log \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{CuCl}_2^-)}$$

$$(33') \quad \text{CuO}_2\text{H}^- / \text{CuCl}_2^-: E = 1,831 - 0,1773 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{CuO}_2\text{H}^-)}{(\text{CuCl}_2^-)}$$

$$(34') \quad \text{CuO}_2^{--} / \text{CuCl}_2^-: E = 2,606 - 0,2364 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{CuO}_2^{--})}{(\text{CuCl}_2^-)}$$

Ces relations et les relations (1) à (6) de la page 63 permettent d'établir la fig. 12 où sont indiqués les domaines de prédominance des corps dissous considérés ici; on a également indiqué en traits interrompus les limites des domaines de prédominance relatives au cas de solutions exemptes de chlorures, limites qui ont été déjà tracées à la fig. 9.

On voit aisément à la fig. 12 que, par suite de la présence de chlorures, l'ion Cu^+ ne constitue plus nulle part le dérivé de cuivre prédominant (en effet, selon la relation (31'), la teneur en ions CuCl_2^- est constam-

ment 74 fois plus élevée que la teneur en ions Cu^+). Le CuCl_2^- est devenu l'ion prédominant dans la totalité de l'ancien domaine de prédominance du Cu^+ , et son domaine de prédominance s'étend de toutes parts au delà de cet ancien domaine dans une partie des domaines de prédominance des autres ions.

pour les équilibres hétérogènes auxquels participent deux corps solides:

Pour différentes activités en ions Cl^- , il est possible d'établir une figure analogue à la figure 10 (laquelle est relative au cas de solutions exemptes de chlorures) représentant les domaines de stabilité des différents corps solides.

Les relations (7), (8), (35), (36) et (37) permettent d'établir la fig. 13 qui représente, pour différentes activités en ions Cl^- égales respectivement à 10^0 , 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} , les domaines de stabilité de Cu , Cu_2O , CuO et CuCl . Rappelons que, dans un but de simplification, nous n'avons pas considéré ici l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$; cette figure ne tient également pas compte de l'existence de chlorures basiques définis dont les domaines de stabilité peuvent se situer autour des lignes qui séparent à la fig. 12 le domaine de stabilité de CuCl d'une part, et les domaines de stabilité de Cu_2O et de CuO d'autre part.

On voit à cette figure que, à toute valeur de la teneur de la solution en ions Cl^- correspond un domaine (présentant la forme d'un triangle tronqué) où CuCl constitue la forme condensée stable. En dessous de ce domaine, CuCl est réduit avec formation de cuivre métallique selon la réaction $\text{CuCl} + (-) \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$; au dessus de ce domaine, CuCl est oxydé avec formation d'oxyde CuO selon la réaction $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + (-)$; à droite de ce domaine, CuCl est transformé en oxydure selon la réaction $2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$.

pour les équilibres hétérogènes auxquels participe un corps solide:

il est possible d'établir une figure d'ensemble analogue à la fig. 11, représentant notamment les caractéristiques de solubilité des différents corps solides.

Si on considère le cas particulier où l'activité en ions Cl^- est égale à 10^{-2} , les relations (38) à (45) deviennent respectivement:

- (38') Équilibre $\text{CuCl} / \text{Cu}^+ : \log (\text{Cu}^+) = -4,74$
- (39') $\text{CuCl} / \text{CuCl}_2^- : \log (\text{CuCl}_2^-) = -3,19$
- (40') $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuCl}_2^- : \log (\text{CuCl}_2^-) = 0,26 - \text{pH}$
- (41') $\text{Cu} / \text{CuCl}_2^- : E = 0,430 + 0,0591 \log (\text{CuCl}_2^-)$
- (42') $\text{CuO} / \text{CuCl}_2^- : E = 0,708 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0591 \log (\text{CuCl}_2^-)$
- (43') $\text{CuCl} / \text{Cu}^{++} : E = 0,448 + 0,0591 \log (\text{Cu}^{++})$
- (44') $\text{CuCl} / \text{CuO}_2\text{H}^- : E = 2,021 - 0,1773 \text{ pH} + 0,0591 \log (\text{CuO}_2\text{H}^-)$
- (45') $\text{CuCl} / \text{CuO}_2^{--} : E = 2,796 - 0,2364 \text{ pH} + 0,0591 \log (\text{CuO}_2^{--})$

Ces relations, jointes aux relations précédentes, permettent d'établir la figure 15, qui constitue un diagramme d'équilibre du système ternaire $\text{Cu} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, pour une activité en ions Cl^- égale à 10^{-2} iongramme par litre. Pour permettre d'apprécier commodément l'in-

fluence que cette teneur en chlorures exerce sur les caractéristiques d'équilibre, nous avons tracé, à la même échelle que la figure 15, la figure 14 qui est relative au cas de solutions exemptes de chlorures.

Afin de rendre aisé le tracé des lignes de solubilité en $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++} + \text{CuCl}_2^-$ relatives aux domaines de stabilité de Cu et de CuCl , nous avons représenté à la fig. 16 l'influence qu'exerce le potentiel sur les solubilités en Cu^+ , en Cu^{++} et en CuCl_2^- , en présence de Cu et en présence de CuCl . Les droites (19) et (20), relatives à la solubilité du cuivre métallique respectivement sous forme d'ions Cu^+ et d'ions Cu^{++} , se coupent en un point d'ordonnée +0,168 volt (qui est le potentiel standard de l'équilibre $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$, pour lequel les concentrations en ions Cu^+ et Cu^{++} sont égales, et valent ici $10^{-6,0}$ iongramme par litre); la solubilité totale du cuivre en l'absence de chlorures est figurée par une ligne en traits interrompus inscrite entre ces deux droites; cette ligne permet de pointer aisément les potentiels pour lesquels la solubilité totale en ions $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$ présente une valeur déterminée, ce qui rend commode le tracé de la branche extrême gauche des lignes de solubilité de la figure 14.

La solubilité du cuivre métallique sous forme d'ions complexes CuCl_2^- est représentée par la droite (41'), laquelle coupe la droite (20) relative à la solubilité du cuivre métallique sous forme d'ions Cu^{++} en un point d'ordonnée +0,259 volt (qui est le potentiel pour lequel les concentrations en Cu^{++} et en CuCl_2^- sont égales). Les solubilités du chlorure cuivreux sous forme des ions Cu^+ , Cu^{++} et CuCl_2^- sont représentées par les droites (38'), (43') et (39'), lesquelles coupent respectivement les droites (19), (20) et (41') (relatives aux solubilités du cuivre métallique sous forme de chacun de ces trois ions) en des points d'ordonnée +0,242 volt, potentiel pour lequel Cu et CuCl sont en équilibre.

Ces différentes droites permettent de déterminer aisément la solubilité du CuCl et celle du cuivre métallique sous l'ensemble des trois formes Cu^+ , Cu^{++} et CuCl_2^- ; il suffit en effet de pointer, pour différentes valeurs du potentiel, les valeurs de $\log(\text{Cu}^+)$, de $\log(\text{Cu}^{++})$ et de $\log(\text{CuCl}_2^-)$; on en déduit les valeurs correspondantes des concentrations (Cu^+), (Cu^{++}) et (CuCl_2^-), pour le cas de solutions parfaites, ainsi que la somme (Cu^+) + (Cu^{++}) + (CuCl_2^-); on pointe sur le diagramme la valeur correspondante de $\log((\text{Cu}^+) + (\text{Cu}^{++}) + (\text{CuCl}_2^-))$, et l'on obtient ainsi un point de la courbe de solubilité cherchée. On a déterminé par ce procédé deux courbes relatives respectivement à Cu et à CuCl , lesquelles se coupent pour un potentiel égal à +0,242 volt; comme le corps de base stable est constitué par du CuCl ou par du Cu selon que le potentiel est supérieur ou inférieur à cette valeur, la courbe de solubilité cherchée, tracée en gros trait à la fig. 16, comportera deux branches relatives respectivement à CuCl ou à Cu selon que le potentiel est supérieur ou inférieur à +0,242 volt.

La comparaison de cette courbe en gros trait continu avec la courbe en traits interrompus montre que, pour des potentiels inférieurs à +0,260 volt, la présence de 0,01 iongramme Cl^- par litre a provoqué un accroissement de la quantité de cuivre dissoute, par suite de la formation de CuCl_2^- ; par contre, pour des potentiels supérieurs à +0,260 volt, et

dans l'hypothèse (peu vraisemblable d'ailleurs) où il ne se formerait pas d'autre complexe soluble que le CuCl_2^- considéré ici, la présence de chlorure pourrait provoquer une diminution de la quantité de cuivre en solution, du fait de la formation possible d'un film de CuCl sur le métal.

On déduit aisément de la fig. 16 les valeurs suivantes des potentiels pour lesquels la solubilité du cuivre métallique en $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$ et la solubilité du CuCl et du cuivre métallique en $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++} + \text{CuCl}_2^-$ (pour une activité en Cl^- égale à 10^{-2}) présentent des valeurs déterminées, variant de 10^0 à 10^{-6} :

Solubilité: (iongr./litre).	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Potential en absence de chlorure (volt):							
corps de base: Cu métallique	0,345	0,315	0,286	0,256	0,227	0,192	0,150
Potential en présence de chlorure (volt):							
corps de base: CuCl	0,448	0,389	0,325	—	—	—	—
Cu métallique	—	—	—	0,230	0,188	0,135	0,076

Ces valeurs permettent de tracer aisément aux fig. 14 et 15 les lignes droites pour lesquelles la solubilité du cuivre métallique et celle du CuCl présentent une valeur déterminée.

Les lignes de la fig. 15 relatives à la solubilité du Cu_2O et du CuO peuvent être déterminées aisément si on trace sur cette figure les lignes droites qui, selon les équation (23), (13), (40') et (42') y constituent le lieu des points pour lesquels les solubilités partielles en Cu^{++} et en CuCl_2^- présentent des valeurs déterminées; il est en effet alors aisé de déterminer, pour différentes valeurs du potentiel, les points du diagramme pour lesquels la solubilité totale en $\text{Cu}^{++} + \text{CuCl}_2^-$ présente cette même valeur.

On voit notamment à la fig. 15 que, dans le cas de solutions pour lesquelles l'activité en ions Cl^- est de 10^{-2} iongramme par litre, le CuCl ne peut être stable que si la quantité de cuivre dissoute sous l'ensemble des formes $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++} + \text{CuCl}_2^-$ est au moins égale à 10^{-3} atomegramme par litre, et si le potentiel est au moins égal à +0,242 volt; on remarque également que, conformément à ce qui a été dit page 66 à propos des fig. 11 et 14, les lignes relatives à une même solubilité en présence de Cu_2O s'incurvent pour des potentiels voisins de +0,259 volt, potentiel pour lequel les activités en Cu^{++} et en CuCl_2^- sont égales.

c) Electrolyse de solutions de cuivre (fig. 17).

Nous dirons ici quelques mots de l'électrolyse de solutions de cuivre sulfuriques et cyanurées, pour une température de 25°C .

En solution sulfurique:

Si nous plongeons deux électrodes isolées de cuivre dans une solution acide de CuSO_4 renfermant 1 atomegramme de cuivre par litre, elles prendront un potentiel d'environ +0,35 volt (point A de la fig. 17);

si nous soumettons ces électrodes à une différence de potentiel, l'anode B (dont le point représentatif se trouve dans le domaine de stabilité de l'ion Cu^{++}) se dissoudra selon la réaction $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2(-)$ et, sur la cathode C (dont le point représentatif se trouve dans le domaine de stabilité du cuivre métallique) il se déposera du cuivre selon la réaction $\text{Cu}^{++} + 2(-) \rightarrow \text{Cu}$.

Cette opération est réalisée pratiquement lors du raffinage électrolytique du cuivre, lors du cuivrage en bain acide, et dans le voltamètre à cuivre.

Parmi les incidents de fonctionnement auxquels peuvent donner lieu les voltamètres à cuivre figurent la réalisation d'un rendement de courant cathodique inférieur à l'unité et la formation de Cu_2O aux deux pôles, qui a été étudiée expérimentalement par J. MEYER et par O. DONY-HÉNAULT ((⁸²) et (²²)).

Pour que le rendement de courant cathodique soit quantitatif, il faut que le cuivre métallique soit le seul corps formé par la réduction cathodique; pour que cette condition soit réalisée, il faut notamment que le potentiel E_C du point C ne présente pas une valeur inférieure à $(E_C + s)$, où E_C est le potentiel qui, pour le pH du catholyte, serait celui d'une électrode réversible à hydrogène, et où s est la surtension d'hydrogène sur le cuivre précipité; en effet, si E_C est inférieur à $E_C + s$, le dégagement d'hydrogène sur la cathode atteint une intensité appréciable.

Il semble donc que, pour que le rendement de courant cathodique soit quantitatif, il faut que la densité de courant ne soit pas trop élevée, surtout pour les solutions fort acides; en effet, un accroissement de la densité de courant provoque un abaissement du potentiel cathodique, et le domaine dans lequel peut se situer le point C, compris entre les droites $E = +0,30$ et $E = E_C + s$ devient plus exigu si le pH diminue (rappelons que, conformément à la définition que nous avons admise page 54 pour la surtension, la surtension possède ici une valeur négative: le potentiel $E_C + s$ est inférieur au potentiel E_C).

D'autre part, si la solution de CuSO_4 est très peu acide (pH supérieur à environ 3), le point cathodique c peut se trouver dans le domaine de stabilité de l'oxydure de cuivre Cu_2O (voir fig. 17); il est donc possible que, dans ce cas, il se forme du Cu_2O sur la cathode. En outre, si le potentiel cathodique s'abaisse au dessous de la droite $rH = 0$, provoquant ainsi un dégagement d'hydrogène et une alcalinisation de la solution, cette alcalinisation entraînera un déplacement vers la droite, non seulement du „point cathodique”, mais aussi du „point” de toute fraction de la solution, et notamment du „point anodique” b, lequel pourrait être ainsi déplacé dans le domaine de stabilité de Cu_2O ou de CuO (?).

Il est possible que ceci constitue une interprétation de la formation de Cu_2O aux deux pôles de voltamètre à cuivre, qui a été observée par MEYER et DONY-HÉNAULT. Des recherches expérimentales complémentaires seraient utiles à ce sujet.

Un mécanisme analogue intervient probablement aussi lors de la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ démontrée par JOLIBOIS (⁶⁰) lors de l'électrolyse par étincelle.

En solution de cyanure:

Si, au lieu de considérer une solution où le cuivre se trouve sous forme d'ions Cu^+ et Cu^{++} , nous envisageons le cas de solutions cyanurées, où ces ions sont bloqués dans un complexe (tel que $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$) et sont pratiquement inexistant, nous obtenons une solution dans laquelle la couleur bleue de l'ion Cu^{++} a disparu et dont le domaine de stabilité est considérablement agrandi (voir page 73).

Si nous plongeons deux électrodes isolées de cuivre dans une solution cyanurée telle que celle que nous avons considérée page 73, ces électrodes prendront un potentiel d'environ $-0,43$ volt (point α de la fig. 17). Si nous soumettons ces électrodes à une différence de potentiel, l'anode (dont le point figuratif se trouve dans le domaine de stabilité du cuivre dissous sous forme de $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$) se dissoudra, et, sur la cathode (dont le point figuratif se trouve dans le domaine de stabilité du cuivre métallique et, peut être, de l'hydrogène gazeux) il se déposera du cuivre et il pourra se dégager de l'hydrogène; il pourra également se former des produits de réduction du cyanure, tels que NH_3 .

Dans ces conditions, il sera possible, comme on le sait, de réaliser un cuivrage électrolytique en bain alcalin (on pourra ainsi cuivrer sur fer). En vue de réaliser une marche satisfaisante de l'opération, il faudra régler soigneusement le rapport des concentrations du bain en ions CN^- et $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ (c'est à dire, en somme, le rapport cuivre/cyanure); en effet, ce rapport conditionne la valeur du potentiel d'équilibre du cuivre, lequel est à la base des phénomènes cathodiques.

d) „Domaines de Corrosion” du cuivre.

Si, comme il a été fait page 59, on admet, en première approximation, qu'il n'y a pas corrosion du cuivre lorsque la quantité de ce métal que peut dissoudre la solution considérée est inférieure à 10^{-6} atomegramme par litre (soit 0,06 mgr. de cuivre par litre), la fig. 11 permet de diviser le champ du diagramme „potentiel-pH” en un „domaine de corrosion” et en un domaine de „non corrosion”, ces deux domaines étant séparés l'un de l'autre par la ligne d'indice -6 . Dans ce „domaine de non corrosion”, conformément à la proposition de G. CHAUDRON citée page 60, le métal sera considéré comme „passif” dans la région où la cuivre métallique constituera la phase solide stable (il y aura alors „passivité”) et comme „passivé” lorsque cette forme solide stable sera Cu_2O , CuO , ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (il y aura alors „passivation”).

On obtient ainsi la fig. 18 pour le tracé de laquelle nous avons admis que la passivation en milieu oxydant résultait de la formation d'un film constitué par un hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de produit de solubilité (Cu^{++}). $(\text{OH})^2$ égal à $10^{-19,00}$; c'est là une hypothèse qu'il importerait de vérifier expérimentalement; le „domaine de passivation” sera, en tous sens, plus grand ou plus petit que le domaine figuré selon que l'hydroxyde qui provoque la passivation est plus stable ou moins stable que l'hydroxyde que nous avons considéré ici.

La fig. 18 montre que le „domaine de corrosion” comporte deux

régions relatives respectivement aux milieux acides et neutres, et aux milieux alcalins.

En milieu acide de pH inférieur à 5,4 environ, la limite du domaine de corrosion est figurée par une droite horizontale correspondant à un potentiel de +0,15 volt environ (voir, pour plus de précision, la ligne d'indice -6 de la fig. 14) et est relative à une surface de cuivre réellement métallique. Pour les pH supérieurs à 5,4, la ligne limite change de direction: après une incurvation, elle prend une allure linéaire et oblique; le métal est alors recouvert de Cu_2O qui, s'il constitue une couche adhérente et non poreuse, soustrait complètement le métal à l'action de la solution et le protège contre la destruction; dans ce cas, la „passivation” entraîne une absence complète de corrosion; si, par contre, ce Cu_2O se trouve sous forme de grains ou constitue un film fissuré, le métal tend, si les circonstances de potentiel et de pH existant dans ces fissures le permettent, à se transformer de manière permanente en Cu_2O ; dans ce cas il peut y avoir corrosion du métal, bien que la quantité de cuivre en solution demeure, à tout moment extrêmement faible. Pour des pH voisins de 7,5 (ou de 6,8), la limite du „domaine de corrosion” coupe la droite (11) (ou la droite (10)) de la fig. 11 (correspondant à des rH de 25,6 ou de 22,7) au delà desquelles le Cu_2O peut se transformer en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ou en CuO) et elle prend une allure verticale; le métal est alors recouvert de couches successives de Cu_2O et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ou de CuO).

En milieu très alcalin, pour des pH voisins de 11,6 à 12,8, le $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et le CuO cessent d'être stables et tendent à se dissoudre; il apparaît alors un deuxième „domaine de corrosion” dont la limite inférieure est constituée par une ligne oblique; sur cette ligne, le corps solide stable est le Cu_2O , et le métal peut être recouvert de cette substance.

Il va de soi que cette représentation du domaine de corrosion, et des domaines de passivité et de passivation n'est valable que dans les cas où le cuivre ne peut exister en solution que sous les formes Cu^+ , Cu^{++} , CuO_2H^- et CuO_2^{--} considérées ici; si la solution renferme des corps susceptibles de former des complexes solubles avec ces ions, (p.ex. des bromures, iodures ou cyanures), l'étendue du „domaine de corrosion” peut être accrue dans des proportions qui peuvent être considérables; inversement, si la solution renferme des corps susceptibles de former avec ces ions des corps solides adhérent au métal, l'étendue de ce domaine peut être réduite. Certaines substances peuvent exercer ces deux actions simultanément: tels sont, comme nous l'avons vu ci dessus, les chlorures, qui peuvent former les ions complexes CuCl_2^- et le corps peu soluble CuCl ; dans ces cas, le domaine de corrosion sera agrandi dans certaines régions, et il pourra être réduit dans d'autres.

Au cours d'expériences que nous nous proposons d'exposer dans une prochaine publication, nous avons observé que, dans les conditions pour lesquelles la fig. 18 a été établie, il y avait effectivement corrosion lorsque le potentiel du cuivre se situait dans l'un ou l'autre des deux „domaines de corrosion” représentés à cette figure, et qu'il y avait

effectivement passivité ou passivation lorsque le potentiel se situait dans le „domaine de passivité” ou de „passivation”.

e) Potentiel du cuivre électriquement isolé.

La loi classique de NERNST, exprimée par les formules [19] et [20] de la page 64, et qui permet de chiffrer le potentiel d'équilibre du cuivre en fonction des teneurs de la solution en ions Cu^+ ou Cu^{++} (pour les solutions „parfaites”) n'est valable que dans les cas où la surface du métal est réellement métallique, et n'est pas recouverte d'un autre corps tel que Cu_2O par exemple. Cette loi de NERNST n'est donc applicable que dans le „domaine de stabilité du cuivre métallique”, c'est à dire au dessous de la ligne (7) de la fig. 11; par exemple, dans le cas de solutions exemptes de corps formant des complexes solubles avec les ions Cu^+ ou Cu^{++} , et renfermant 10^{-4} atomegramme de cuivre par litre sous forme d'ions $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$, cette loi n'est valable que pour les pH inférieurs à 4,2.

Par contre, pour les pH plus élevés, la loi de NERNST n'est plus applicable. Dans les milieux nettement alcalins, où le cuivre en solution existe essentiellement sous forme d'ions CuO_2H^- et CuO_2^{--} , et non plus sous forme d'ions Cu^+ et Cu^{++} , la valeur du potentiel est fixée par des formules telles que les relations (24) et (25) qui expriment respectivement les équilibres $\text{CuO}_2\text{H}^-/\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{CuO}_2^{--}/\text{Cu}_2\text{O}$, et elle peut être représentée à la fig. 11 par des lignes dont la pente varie de $-118,2$ à $-177,3$ millivolts par unité pH. Ces lignes diffèrent absolument des lignes droites horizontales qui, dans la partie gauche de la fig. 11, expriment la loi de NERNST.

En mesurant les potentiels d'échantillons de cuivre en présence de solutions de NaOH non désaérées et non agitées de concentrations croissantes, nous avons observé les valeurs suivantes:

pH =	11,3	11,6	11,9	12,1	12,4	12,8	13,3
Potentiels	-0,006	+0,128	+0,108	+0,088	+0,049	+0,008	-0,040
(volt)	-0,002	+0,133	+0,102	+0,078	+0,047	+0,011	-0,061

Si on porte ces valeurs sur la fig. 11, on observe que, à partir de pH = 11,6, elles se situent dans le domaine de corrosion (tel que défini par la fig. 18 d'après la ligne d'indice -6) et suivent sensiblement la région relative à une solubilité comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} atomegramme de cuivre par litre, solubilité qui est compatible avec l'action corrodante de l'oxygène dissous.

GATTY et SPOONER déclarent ((³⁸) pp. 219 et 220) que l'on devrait s'attendre à ce que, en présence d'oxygène, le potentiel du cuivre en milieu alcalin soit aussi élevé qu'en milieu acide, et ils attirent l'attention sur la chute inexpliquée du potentiel qui se manifeste en milieu alcalin. La fig. 11 permet d'expliquer aisément ce fait: dans les milieux fortement alcalins, le potentiel du métal n'est plus gouverné par l'équilibre $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}/\text{Cu}$ comme en est en milieu acide, mais bien par l'équilibre $\text{CuO}_2\text{H}^- + \text{CuO}_2^{--}/\text{Cu}_2\text{O}$.

B. SYSTEME Fe — H₂O.

Nous exposerons ci-dessous le mode d'établissement du diagramme d'équilibre Fe—H₂O, en nous basant sur les données qui figurent actuellement dans la littérature; nous en déduirons un exposé d'ensemble relatif à la stabilité de dérivés du fer, à la corrosion du fer, au comportement du fer électriquement isolé et à la protection du fer contre la corrosion.

Les figures 22a et 22b représentent approximativement *) les conditions de stabilité thermodynamique du fer et de quelques dérivés de ce métal, en présence d'une solution aqueuse diluée à 25° C.

1) Etablissement des figures 22a et 22b.

Si l'on admet, pour les potentiels chimiques standards μ° des différents corps considérés, les valeurs ci-dessous:

Solvant et corps dissous:

Corps solides:

$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$	=	-56.560 cal. ⁽⁷⁵⁾		
$\mu^\circ_{\text{H}^+}$	=	0	„	
$\mu^\circ_{\text{OH}^-}$	=	-37.455	„	⁽¹²¹⁾
$\mu^\circ_{\text{Fe}^{++}}$	=	-20.310	„	⁽⁹⁹⁾
$\mu^\circ_{\text{Fe}^{+++}}$	=	-3.120	„	⁽⁷⁵⁾
$\mu^\circ_{\text{FeOH}^{++}}$	=	-56.650	„	**
$\mu^\circ_{\text{FeO}_4^{--}}$	=	-111.760	„	**
$\mu^\circ_{\text{FeO}_2\text{H}^-}$	=	-90.250	„	**
			μ°_{Fe}	= 0 cal.
			$\mu^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$	= -115.200 „ ⁽⁹⁹⁾
			$\mu^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$	= -167.640 „ (a) **
				-172.745 „ (b) **
			$\mu^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	= -241.820 „ ⁽¹²⁾

*) Faute d'indications suffisantes sur leurs conditions de stabilité, nous n'avons pas considéré les ions hypoferrites FeO_2^{--} (voir THIESSE ⁽¹¹⁶⁾ p. 219) renfermant du fer divalent et stable en milieu très alcalin, ni les ions ferrites FeO_2^- ou $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ renfermant du fer trivalent; nous n'avons pas considéré non plus les dérivés dissous du fer hexavalent autres que l'ion ferrate FeO_4^{--} (la valeur du μ° admise ici pour ce dernier ne constitue elle-même qu'une grossière approximation) ni aucun oxyde solide plus oxydé que Fe_2O_3 (au sujet des ions complexes de fer, voir GRUBE et GMELIN ⁽⁴⁴⁾).

D'autre part, alors que nous n'avons considéré ici qu'un seul $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (de produit de solubilité $(\text{Fe}^{++}) \cdot (\text{OH}^-)^2$ égal à $10^{-14.65}$) et, pour chacune des figures 22a et 22b, un seul $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (de produit de solubilité $(\text{Fe}^{+++}) \cdot (\text{OH}^-)^3$ égal respectivement à $10^{-38.25}$ et à $10^{-42.00}$, ces oxydes peuvent se présenter sous plusieurs formes dont les caractéristiques thermodynamiques sont très sensiblement différentes (la littérature mentionne, pour Fe_2O_3 , des produits de solubilité variant de 10^{-36} à $10^{-46.2}$).

Enfin, dans les conditions de pH et de potentiel pour lesquelles le Fe_3O_4 a été représenté comme constituant la forme solide stable, il peut se former en outre notamment différents ferrites ferreux (voir FRICKE ⁽⁸⁶⁾ p. 306); la „magnétite” présente pratiquement une teneur en fer et un rapport $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ qui varient selon son mode de préparation et ne possède donc pas de potentiel caractéristique.

**) Nous avons calculé comme suit les potentiels chimiques standards de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de FeOH^{++} , de FeO_4^{--} et de FeO_2H^- :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: Nous avons admis, comme produit de solubilité $(\text{Fe}^{+++}) \cdot (\text{OH}^-)^3$ relatif à la réaction $\text{Fe}^{+++} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ respectivement $10^{-38.25}$ (COOPER ⁽¹⁸⁾) pour la valeur (a), et $10^{-42.00}$ pour la valeur (b).

Nous avons admis en outre $\mu^\circ_{\text{Fe}^{+++}} = -3.120$ cal.

FeOH^{++} : Nous avons admis, comme constante d'équilibre $K = \frac{(\text{FeOH}^{++}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{Fe}^{+++})}$ relative à la réaction $\text{FeOH}^{++} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$ la valeur $K = 10^{-2.22}$ (BRAY et HERSHEY ⁽⁷⁾). Nous avons admis en outre $\mu^\circ_{\text{Fe}^{+++}} = -3.120$ cal.

FeO_4^{--} : Faute de données plus précises, nous avons admis provisoirement, pour le potentiel

- 84

- (12) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = -0,202 - 0,0591 \text{ pH}$
 (13) a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + (-) = 0$ $E = +0,179 - 0,0591 \text{ pH}$
 b) $E = -0,043 - 0,0591 \text{ pH}$
 (14) a) $3\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + (-) = 0$ $E = +0,941 - 0,0591 \text{ pH}$
 b) $E = +0,276 - 0,0591 \text{ pH}$

3) Réactions hétérogènes auxquelles participe un corps solide.

a) sans oxydation.

- (15) $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}^{++} - 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 0$ $\log(\text{Fe}^{++}) = 13,37 - 2\text{pH}$
 (16) $\text{FeO}_2\text{H}^- - \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = 0$ $\log(\text{FeO}_2\text{H}^-) = -18,30 + \text{pH}$
 (17) a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}^{+++} - 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ = 0$ $\log(\text{Fe}^{+++}) = 3,78 - 3\text{pH}$
 b) $\log(\text{Fe}^{+++}) = 0,04 - 3\text{pH}$
 (18) a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{FeOH}^{++} - 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 0$ $\log(\text{FeOH}^{++}) = 1,56 - 2\text{pH}$
 b) $\log(\text{FeOH}^{++}) = -2,18 - 2\text{pH}$

b) avec oxydation.

- (19) $\text{Fe}^{++} - \text{Fe} + 2(-) = 0$ $E = -0,441 + 0,0295 \log(\text{Fe}^{++})$
 (20) $\text{FeO}_2\text{H}^- - \text{Fe} - 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 0,496 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log(\text{FeO}_2\text{H}^-)$
 (21) $\text{Fe}^{+++} - \text{Fe} + 3(-) = 0$ $E = -0,045 + 0,0198 \log(\text{Fe}^{+++})$
 (22) a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}^{++} - 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 0,969 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \log(\text{Fe}^{++})$
 b) $0,748 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \log(\text{Fe}^{++})$
 (23) a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{FeO}_2\text{H}^- - \text{H}_2\text{O} + (-) = 0$ $E = -0,904 - 0,0591 \log(\text{FeO}_2\text{H}^-)$
 b) $-1,125 - 0,0591 \log(\text{FeO}_2\text{H}^-)$
 (24) a) $\text{FeO}_4^{--} - \text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+ + 3(-) = 0$ $E = 1,627 - 0,0985 \text{ pH} + 0,0197 \log(\text{FeO}_4^{--})$
 b) $1,700 - 0,0985 \text{ pH} + 0,0197 \log(\text{FeO}_4^{--})$
 (25) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3\text{Fe}^{++} - 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 0,983 - 0,2363 \text{ pH} - 0,0886 \log(\text{Fe}^{++})$
 (26) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3\text{FeO}_2\text{H}^- + 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = -1,826 + 0,0295 \text{ pH} - 0,0886 \log(\text{FeO}_2\text{H}^-)$
 (27) $3\text{Fe}^{+++} - \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 0,270 + 0,4728 \text{ pH} + 0,1773 \log(\text{Fe}^{+++})$
 (28) $3\text{FeOH}^{++} - \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 0,664 + 0,2955 \text{ pH} + 0,1773 \log(\text{FeOH}^{++})$
 (29) $3\text{FeO}_4^{--} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 8\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}^+ + 10(-) = 0$ $E = 1,558 - 0,0946 \text{ pH} + 0,0177 \log(\text{FeO}_4^{--})$

Ces conditions d'équilibre sont exprimées comme suit aux figures 21, 22a et 22b:

pour les équilibres homogènes:

On a tracé en gros traits, à la fig. 21, pour chacune des réactions (1) à (8), la droite constituant le lieu des points pour lesquels les activités en fer (ou, pour une solution idéale, les concentrations en fer) existant en solution sous les deux formes considérées sont égales. L'équation de chacune de ces droites est obtenue en égalant à zéro le terme logarithmique de l'équation d'équilibre correspondante.

p.ex.: le lieu des points pour lesquels les activités en FeOH^{++} et en Fe^{++} sont égales est figuré (réaction 4) par la droite $E = 0,877 - 0,0951 \text{ pH}$ (volt) (dont la pente est de $-59,1$ millivolts par unité pH).

Ces huit droites se coupent trois à trois en de mêmes points pour lesquels les activités en fer existant en solution sous les trois formes

considérées sont égales. Elles divisent le champ du diagramme en cinq „domaines” correspondant chacun à la prédominance d’une forme dissoute.

On a également tracé à la fig. 21, en traits fins, pour chacune des réactions (1) à (8) qui viennent d’être considérées, les droites pour lesquelles le logarithme du rapport des activités de deux dérivés du fer vaut respectivement 3, 2, 1, —1, —2, et —3 (c’est-à-dire pour lesquelles le rapport de ces activités vaut respectivement 1000, 100, 10, 0,1, 0,01 et 0,001). — Afin de rendre la figure moins compliquée, le tracé de chacune de ces droites a été arrêté à son point de rencontre avec une des autres droites correspondant à une même valeur relative de l’activité du corps dissous prédominant.

p.ex.: le tracé de la droite (4) d’indice +1 (pour laquelle la teneur en FeOH^{++} est 10 fois plus forte que la teneur en Fe^{++}) a été arrêté aux points de rencontre avec la droite (1) d’indice +1 (pour laquelle $\frac{(\text{FeOH}^{++})}{(\text{Fe}^{+++})} = 10$) et avec la droite (8) d’indice —1 (pour laquelle $\frac{(\text{FeO}_4^{--})}{(\text{FeOH}^{++})} = 0,1$ c’est-à-dire $\frac{(\text{FeOH}^{++})}{(\text{FeO}_4^{--})} = 10$).

Ces familles de lignes permettent de déterminer aisément, pour un point quelconque de la figure, le rapport des activités de deux des corps considérés: il suffit, en effet, de rechercher, éventuellement par interpolation ou par extrapolation, la côte de la ligne de la famille voulue qui passerait par ce point; cette côte est égale au logarithme du rapport cherché.

p.ex.: pour le point E = 0,746 volt, pH = 3,22, les côtes des lignes (4), (1), (8) et (2) sont respectivement +1,0, +1,0, —8,6 et —22,0; on a donc pour ce point:

$$\frac{(\text{FeOH}^{++})}{(\text{Fe}^{++})} = 10, \quad \frac{(\text{FeOH}^{++})}{(\text{Fe}^{+++})} = 10, \quad \frac{(\text{FeOH}^{++})}{(\text{FeO}_4^{--})} = 10^{-8,6} \quad \text{et} \quad \frac{(\text{Fe}^{++})}{(\text{FeO}_2\text{H}^-)} = 10^{22,0}.$$

La solution renfermera donc, pour une partie de FeOH^{++} , 0,1 partie de Fe^{++} et 0,1 partie de Fe^{+++} ; les teneurs en FeO_4^{--} et en FeO_2H^- seront négligeables.

pour les équilibres hétérogènes auxquels participent deux corps solides:

On a tracé en traits gros, aux fig. 22a et 22b, quatre droites dont les équations sont respectivement les relations (9), (10), (13a) et (14a) et les relations (9), (10), (13b) et (14b); ces droites limitent, dans le champ du diagramme, quatre domaines correspondant respectivement à la stabilité relative des quatre corps considérés, c’est-à-dire Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et Fe_3O_4 .

La fig. 22a est relative au cas d’un Fe_2O_3 de produit de solubilité égal à $10^{-38,25}$, alors que la fig. 22b est relative au cas d’un Fe_2O_3 moins soluble, dont le produit de solubilité est égal à $10^{-42,00}$.

pour les équilibres hétérogènes auxquels ne participe qu’un seul corps solide:

Aux figures d’ensemble 22a et 22b, on a tracé, d’une part les droites qui limitent les domaines de prédominance des corps dissous ((1) à (8)),

et les droites qui limitent les domaines de stabilité relative des corps solides ((9), (10), (13) et (14)) dont il vient d'être question, *d'autre part* les droites constituant le lieu des points pour lesquels l'activité du fer existant en solution sous l'ensemble des cinq formes considérées présente une même valeur (dont le logarithme est indiqué en indice) égale respectivement à 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} iongramme par litre.

Ces différentes lignes limitent les „domaines de stabilité thermodynamique” des différents dérivés du fer (solides et dissous) considérés. On a tracé en traits pleins les domaines de stabilité du fer et de ses oxydes dans le cas où l'on considère notamment la magnétite Fe_3O_4 , et en traits interrompus les modifications que subissent les figures si l'on ne prend pas ce corps en considération; on voit que les traits interrompus sont relatifs à des équilibres thermodynamiquement instables.

La grandeur de la solubilité du fer en présence de Fe, de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sous les formes bivalentes fertes Fe^{++} et FeO_2H^- et sous les formes trivalentes brun-jaunes Fe^{+++} et FeOH^{++} a été indiquée aux figs. 22a et 22b par des grisés de différentes intensités. On n'a pas grisé le domaine, actuellement insuffisamment connu, où le fer est soluble sous la forme hexavalente violette FeO_4^{--} .

2) Interprétation des figures 22a et 22b.

Les fig. 22a et 22b constituent une image d'ensemble des caractéristiques d'équilibre thermodynamique des différents dérivés du fer (solides et dissous) que nous avons considérés. Elle exprime aisément les faits suivants:

a) Stabilité de dérivés du fer.

Selon les fig. 22a et 22b, l'hydrate ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ne pourrait pas être stable en présence d'une solution aqueuse, à 25° *) et tendrait à se décomposer avec formation de Fe_3O_4 (ou d'autres ferrites).

Si l'eau ne renferme aucun oxydant, cette décomposition (qui consiste en une oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$) ne peut être possible que moyennant réduction de l'eau elle-même avec formation d'hydrogène, selon une réaction globale telle que



L'hydrogène ainsi formé peut se dégager dans l'atmosphère ambiante, soit sous forme de bulles gazeuses (si $r\text{H} < 0$), soit par diffusion à travers la solution (si $r\text{H} > 0$).

Ceci est à rapprocher d'une observation faite par X. THIESSE ((116) p. 83) qui, en déterminant le pH et le potentiel d'oxydoréduction d'une suspension de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ obtenue en traitant une solution de FeSO_4 par différents tampons, a observé expérimentalement des $r\text{H}$ négatifs dont la valeur minima (pour $\text{pH} = 7,7$ et $E_h = -0,54$ volt) est égale à $r\text{H} = -3$. Un tel $r\text{H}$, qui implique la possibilité d'un dégagement

*) Une opinion semblable a été émise récemment, sur d'autres bases, par R. FRICKE (38) p. 514).

d'hydrogène gazeux, correspond sensiblement à l'équilibre $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (réaction (10)). Il nous paraît difficile de dire si cette correspondance résulte de ce que la surtension avec laquelle l'hydrogène se dégage sur la magnétite serait, par hasard, voisine de $-0,085$ volt (valeur qui correspond à l'équilibre $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$), ou bien s'il se forme réellement du fer métallique lors de la décomposition du $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Les fig. 22a et 22b sont trop simplifiées pour permettre une appréciation précise des circonstances de stabilité des autres oxydes de fer, c'est-à-dire des différents oxydes ferriques hydratés $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de la magnétite Fe_3O_4 et des autres ferrites; l'établissement d'une figure satisfaisante à ce point de vue est actuellement impossible notamment en raison de l'insuffisance de nos connaissances relatives aux propriétés et aux circonstances de formation des différentes variétés d'oxyde ferrique et de ferrites (voir p.ex. les travaux de CHAUDRON, HÜTTIG, FRICKE, DRESCHLER, KRAUSE⁽⁶⁶⁾); un exposé d'ensemble à ce sujet est donné par MASING⁽¹⁾ p. 186 et suivantes). En effet, p.ex. alors que nous n'avons considéré pour chacune de ces lignes qu'un seul Fe_2O_3 (de produit de solubilité respectivement égal à $10^{-38,25}$ et à 10^{-42}), la littérature mentionne des produits de solubilité variant de 10^{-36} à $10^{-46,2}$ *) selon la nature de l'oxyde: les oxydes fraîchement précipités par traitement de solution de FeCl_3 au moyen d'alcali présentent des produits de solubilité de l'ordre de 10^{-36} à 10^{-38} et sont très solubles dans SO_4H_2 1N, alors que des oxydes préparés par polarisation anodique sont sensiblement moins solubles. De telles variations du produit de solubilité entraînent une forte modification du diagramme d'équilibre; l'étude thermodynamique satisfaisante d'un phénomène déterminé mettant en oeuvre un oxyde de fer exigerait que cet oxyde soit mieux connu qu'il ne l'est généralement.

Toutefois nous verrons que, telles qu'elles sont, les fig. 22a et 22b conduisent à des conclusions importantes concernant les circonstances de corrosion et de passivation du fer, et qu'elles permettent de concevoir des expériences dont la réalisation peut permettre de compléter utilement nos connaissances à ce sujet.

b) „Domaines de corrosion” du fer.

L'établissement correct du „domaine de corrosion” du fer nécessiterait la connaissance exacte des caractéristiques thermodynamiques des différents corps dont peut être constituée la surface du métal.

Actuellement, cette connaissance n'est acquise pour aucun des trois oxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et Fe_3O_4) que nous considérerons ici; il est bien admis qu'un film protecteur de Fe_3O_4 se forme lors de sa passivation anodique en solution concentrée de NaOH (GRUBE et GMELIN⁽⁴⁴⁾), mais des connaissances précises quant aux circonstances de stabilité de ces corps font actuellement défaut. Toutefois, EVANS⁽²⁰⁾ a montré que l'oxyde qui se forme superficiellement sur le fer, lors de sa

*) E. MÜLLER⁽⁸⁵⁾ p. 281; voir GMELIN⁽⁴¹⁾ p. 133.

passivation anodique dans de l'acide sulfurique dilué, est constitué par du Fe_2O_3 qui, s'il est séparé de son support métallique, ne se dissout pas dans du SO_4H_2 0,1 N (le pH d'un tel acide est égal à 1,3); ceci implique que le produit de solubilité de cet oxyde est égal ou inférieur à 10^{-42} .

Si, pour fixer les idées, on admet que la passivation du fer peut résulter de la formation sur le métal d'un film de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou d'un film de Fe_2O_3 de produit de solubilité égal à 10^{-42} (on ne considère pas ici le cas où la passivation résulterait de la formation de Fe_3O_4) on obtient, pour les limites du „domaine de corrosion” du fer en présence de solutions renfermant 10^{-6} atomegramme de fer (soit 0,06 mgr.) par litre sous l'ensemble des ions Fe^{++} , Fe^{+++} , FeO_4^{--} et FeO_2H^- les lignes représentées à la fig. 19 (ces lignes sont déduites de la fig. 22b). Selon ce qui nous avons exprimé à la page 60, on pourra considérer le fer comme *passif* dans la région où le fer métallique constitue la phase solide stable (il y aura alors „passivité”) et comme *passivé* lorsque cette forme stable sera $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou Fe_2O_3 (il y aura alors „passivation”).

La fig. 19 montre que, outre les régions très oxydantes dont nous ferons abstraction ici en raison du manque de données précises à leur sujet, le domaine de corrosion comporte deux régions essentielles de forme triangulaire. En milieu de pH inférieur à 9,6 environ, le fer existant en solution se trouve essentiellement sous forme d'ions Fe^{++} ; la limite inférieure du domaine de corrosion est figurée par une droite horizontale correspondant à un potentiel de $-0,62$ volt environ, et est relative à une surface de fer réellement métallique; la limite supérieure de ce domaine, constituée par une droite dont la pente est de $-177,5$ millivolts par unité pH, correspond à un métal recouvert du Fe_2O_3 plus ou moins hydraté dont nous avons admis la possibilité d'existence. En milieu de pH supérieur à 12,2 environ, le fer mis en solution s'y trouve essentiellement sous forme d'ions „bihypoferrites” FeO_2H^- ; la limite inférieure de ce domaine de corrosion est constituée par une ligne oblique, dont la pente est de $-88,6$ millivolts par unité pH; la limite supérieure de ce domaine est constituée par une horizontale et correspond au métal recouvert du Fe_2O_3 considéré ci dessus (signalons qu'il est assez probable que, pratiquement, la passivation dans ces milieux très alcalins résulte parfois de la formation d'un film de Fe_3O_4 , et non pas de Fe_2O_3).

Tout ce que nous avons dit aux pages 80 à 82 à propos du cuivre peut être transposé ici au cas du fer; nous rappellerons particulièrement que la passivation n'implique l'absence de corrosion que si l'oxyde qui recouvre le métal y constitue une couche adhérente et non poreuse; en outre la représentation donnée à la fig. 19 des domaines de corrosion, de passivité et de passivation, n'est valable que dans les cas où le fer ne peut exister en solution que sous les formes Fe^{++} , Fe^{+++} , FeO_4^{--} (?) et FeO_2H^- considérées; si la solution renferme des corps susceptibles de former des complexes solubles avec ces ions (par exemple, des chlorures,

des cyanures ou des tartrates) l'étendue de ces domaines de corrosion est accrue dans des proportions qui peuvent être considérables; inversement, si la solution renferme des corps susceptibles de former avec ces ions des corps solides adhérant au métal, l'étendue de ces domaines peut être réduite.

Au cours d'expériences que nous nous proposons d'exposer dans une prochaine publication, nous avons étudié le comportement du fer électriquement isolé et du fer employé comme anode électrolytique; nous avons recherché, dans différents milieux, les relations existant entre les circonstances de pH et de potentiel d'une part, et les circonstances de corrosion et de passivation d'autre part. Conformément à ce que fait prévoir la fig. 19, nous avons constamment observé qu'il y avait corrosion lorsque le potentiel du fer se situait dans l'un ou dans l'autre des deux „domaines de corrosion” représentés à cette figure, et qu'il y avait effectivement passivation lorsque le potentiel se situait dans le domaine de passivation.

En outre, l'étude de la passivation anodique du fer dans des milieux de différents pH (solutions d'acide sulfurique et de bisulfate, d'acide acétique et d'acétate, de bicarbonate et de carbonate, et de soude caustique) nous a conduits à l'opinion que, dans le cas de *toutes* les solutions de pH inférieur à 12 examinées, la passivation du fer résultait très vraisemblablement de la formation d'un film de *même nature*. Nous pensons donc que c'est à tort que W. J. MÜLLER ((⁸⁶) et (⁸⁷) p. 64) a attribué à un film de sulfate ferreux la passivation anodique du fer en solution d'acide sulfurique; cette passivation résulte plutôt de la formation de l'un des oxydes (probablement Fe_2O_3) dont EVANS, CHAUDRON et leurs collaborateurs ont montré la présence dans les films de passivation, et sur la formation duquel nous nous sommes basés pour établir de domaine de passivation représenté à la fig. 19.

c) Protection du fer contre la corrosion.

La fig. 19 montre que la corrosion du fer par les eaux ordinaires, de pH compris entre 5 et 9, résulte du fait qu'il existe, dans la représentation (E — pH), un „triangle dangereux”; on pourra donc protéger le fer contre la corrosion en réalisant des conditions de pH et de potentiel telles que le „point représentatif” se trouve à droite, au dessous ou au dessus de ce triangle, ou en modifiant le „domaine de corrosion” de manière à supprimer plus ou moins totalement ce triangle.

On pourra donc distinguer, sur cette base, 4 groupes différents de techniques de protection du fer contre la corrosion: l'on réalisera cette protection, soit en accroissant le pH vers les valeurs alcalines, soit en abaissant le potentiel vers les valeurs réductrices, soit en élevant suffisamment le potentiel vers les valeurs oxydantes, soit encore en provoquant la formation d'un corps solide étranger qui, réalisant un film protecteur à la surface du métal, agrandirait le domaine de passivation.

La protection du fer peut être donc réalisée selon les différents principes suivants:

1) On réalisera un pH supérieur à 9,6 environ. On évitera cependant de mettre du fer non oxydé superficiellement en contact avec une solution à la fois très alcaline et non oxydante.

2) On réalisera un potentiel inférieur à $-0,6$ volt environ; (si la solution renferme des corps formant des complexes solubles avec les ions Fe^{++} ou FeO_2H^- , tels que des cyanures, des sels ammoniacaux ou des tartrates, le potentiel devra être inférieur à cette valeur).

Dans ces conditions de potentiel, qui sont réalisées industriellement pour la protection des canalisations souterraines (lors de la „protection cathodique” et du „drainage polarisé”), ainsi que par la mise en contact du fer avec certains métaux, tels que le zinc ou l’aluminium, le fer pourra subsister sans aucun danger de corrosion, tout en présentant une surface réellement métallique; par contre, il y aura décomposition de l’eau, avec dégagement d’hydrogène et alcalinisation.

Rappelons que, comme le signale EVANS⁽³⁰⁾, il faut, pour que la protection par le zinc ou par l’aluminium soit réelle, que ces métaux soient corrodés; cette condition est en effet nécessaire pour que le potentiel soit abaissé aux valeurs qui protègent le fer. Dans le cas de la protection cathodique la densité de courant à maintenir entre canalisation et sol sera d’autant plus forte que le pH sera plus faible; elle sera d’autre part accrue si le sol renferme des corps qui, formant des complexes avec les ions Fe^{++} ou FeO_2H^- , abaissent la valeur du potentiel au dessous duquel apparaît la passivité.

3) On réalisera un potentiel suffisamment élevé pour que le „point représentatif” se situe dans le domaine de passivation, ce qui correspond au recouvrement du métal par un film protecteur de Fe_2O_3 (ou de Fe_3O_4).

Ces conditions sont réalisées lors de la passivation par les oxydants (tels que l’air ou l’acide nitrique) et de la passivation anodique.

La fig. 19 montre toutefois qu’un oxydant ou une polarisation anodique ne pourra provoquer de passivation du métal que si le relèvement de potentiel qui en résulte est suffisamment élevé; s’il n’en est pas ainsi et que le „point représentatif” n’atteint pas le domaine de passivation et demeure dans le domaine de corrosion, on observera un accroissement de la vitesse de corrosion au lieu d’une passivation: le remède sera alors très nuisible au lieu d’être utile.

C’est très vraisemblablement pour cette raison que, comme l’ont observé GROESBECK et WALDRON⁽⁽⁴²⁾, voir EVANS⁽³²⁾ p. 294)), l’addition de quantités croissantes d’oxygène à des eaux neutres ou alcalines provoque une activation ou une passivation du fer selon que la teneur en oxygène dissous est inférieure ou supérieure à une certaine valeur, laquelle dépend du pH. D’autre part en ce qui concerne la célèbre expérience d’EVANS relative à l’aération différentielle du fer, qui a été étudiée par EVANS⁽⁽²⁸⁾ et ⁽³²⁾ p. 168), par HERZOG et CHAUDRON⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾, par CHAUDRON⁽¹¹⁾ et, tout récemment, par REILLER⁽¹⁰²⁾ ⁽¹⁰³⁾, il faut s’attendre à ce que l’électrode aérée se corrode plus vite ou moins vite que l’électrode non aérée selon que son „point représentatif” se situe dans le domaine de corrosion ou dans le domaine de passivation de la fig. 19; il résulte aussi de cette figure que ces piles d’aération différen-

tielle qui, comme l'a montré REILLER, cessent de fonctionner lorsque le pH atteint 9,6, doivent pouvoir recommencer à fonctionner si le pH dépasse 12,2 environ.

Des recherches expérimentales à ce sujet seraient utiles.

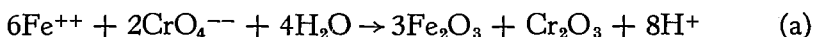
4) On réalisera la formation, sur la surface du métal, d'un film adhérent renfermant un corps étranger thermodynamiquement stable.

Tel est le cas de la passivation par les chromates.

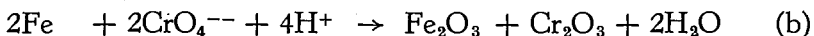
Si l'on compare les diagrammes d'équilibre relatifs aux systèmes $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 22a, 22b et 19) et $\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 24), on constate que, dans les circonstances de potentiel et de pH correspondant au „triangle dangereux” du fer, les chromates et bichromates sont susceptibles d'être réduits avec formation d'oxyde de chrome trivalent Cr_2O_3 hydraté. Cette réduction peut thermodynamiquement être accomplie, soit par les ions ferreux Fe^{++} , soit par le fer métallique lui même, le produit final de l'oxydation du fer pouvant être du Fe_2O_3 hydraté ou du Fe_3O_4 (ou d'autres ferrites).

Il en résulte que, si l'on met du fer en contact avec une solution renfermant une quantité suffisante de chromate, celui ci est susceptible d'être réduit selon les deux réactions suivantes:

soit par les ions ferreux:



soit directement par le fer métallique:



T. P. HOAR et U. R. EVANS⁽⁵⁵⁾ ont montré expérimentalement que l'oxydation d'une solution d'ions ferreux par le chromate, avec formation d'un mélange d'hydroxydes de fer et de chrome (réaction (a)) est effectivement possible; ils ont montré que le produit de corrosion du fer en présence de chromate est un mélange hétérogène de ces deux hydroxydes; ils ont montré que le film protecteur résultant de l'action passivante du chromate enferme du chrome trivalent et ils ont exposé que cette action passivante consiste en une „réparation” du film d'oxyde originel du métal.

Il paraît donc certain que les réactions (a) et (b) ci dessus s'accomplissent effectivement et que toute fissure dans le film d' „oxyde naturel” du fer, faisant apparaître une surface métallique à bas potentiel, peut être bouchée par un mélange de Cr_2O_3 et de Fe_2O_3 ; les quantités relatives de ces deux oxydes formées dans ces fissures varieront entre 1/3 et 1 selon que la réduction est produite par les ions ferreux (réaction (a)) ou par le fer lui même (réaction (b)).

On peut déduire de ceci que l'action protectrice très spécifique qu'exercent les chromates résulte de la propriété très particulière au système ($\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$) de comporter (fig. 24), en milieu oxydant (p.ex. pour $r\text{O} = 0$) un dérivé soluble (chromate ou bichromate) et, en milieu réducteur (p.ex. pour $r\text{H} = 0$) un dérivé peu soluble gélatineux ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en lequel le dérivé soluble peut être converti par réduction.

Il s'ensuit que les circonstances dans lesquelles s'exerce l'action passivante des chromates paraissent intimement liées aux conditions de stabilité de Cr_2O_3 , c'est à dire que pour un pH déterminé de la solution corrodante, la passivité ne se manifesterait que pour une teneur en chrome (sous forme de chromate) supérieure à celle qui correspond à la saturation en Cr_2O_3 de la solution chromique (de chrome trivalent) de même pH. En outre, les ions qui forment des complexes solubles avec les ions Cr^{+++} (tels que Cl^- qui forme CrCl^{++} , CrCl_2^+ , $\text{CrCl}_3^{\text{aq}}$) et qui, de ce fait, provoquent un accroissement de la solubilité du Cr_2O_3 , nuiront à la passivation.

On peut déduire des travaux expérimentaux de BJERRUM⁽⁴⁾ que, dans le cas de solutions de chrome trivalent renfermant 0,8 iongr. de chrome/litre (soit 41,6 gr $\text{Cr}/\text{l.}$) et 3,2 gr. Cl^-/litre , les pH de saturation en $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont voisins de 4,2 (en milieu acide) et de 14,9 (en milieu alcalin). Par superposition du diagramme d'équilibre approché du système $\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$ qui peut en être déduit (voir fig. 24) et de la fig. 19 relative aux domaines de corrosion et de passivité et de passivation du fer, on a obtenu la fig. 20 qui représente les domaines de corrosion et de passivité et de passivation du fer en présence de solution à 3,2 gr $\text{Cl}^-/\text{l.}$ renfermant 0,8 iongr. de chrome sous forme de chromate (155 gr. $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{l.}$).

On voit que le „triangle dangereux” a disparu et que de telles solutions de chromate sont passivantes ou non selon que le pH est supérieur ou inférieur à 4,2. Nous avons confirmé expérimentalement ce fait au cours de travaux que nous nous proposons de publier prochainement.

C. SYSTÈME $\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$.

En raison de la grande complexité des réactions qui y interviennent et du manque de données précises à leur sujet, il est actuellement impossible de formuler et de figurer assez exactement les caractéristiques d'équilibre du système $\text{Cr} - \text{H}_2\text{O}$. Ce que nous exposerons ici repose sur de nombreuses hypothèses simplificatrices et ne constitue donc qu'une première et grossière approximation. Le potentiel chimique d'aucun des dix dérivés du chrome que nous avons considérés n'est connu avec certitude; faute de pouvoir faire mieux, nous avons dû évaluer chacun d'eux en émettant des hypothèses que nous savons le plus souvent insuffisamment exactes; c'est ainsi que nous avons déduit les valeurs données pour les potentiels chimiques de résultats expérimentaux relatifs à des constantes de dissociation, à des produits de solubilité, à des potentiels de dissolution et à des potentiels d'oxydo-réduction en supposant que, lors des expériences qui ont conduit à ces résultats, les dérivés de chrome considérés présentaient bien les formules chimiques indiquées ci dessous, et étaient donc exempts de constituants étrangers: par exemple, on a supposé que les solutions chromeuses et chromiques renfermaient le chrome sous forme d'ions Cr^{++} , Cr^{+++} , CrOH^{++} et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, et non pas sous forme d'ions complexes, tels que les ions chlorochromiques, dont l'existence est cependant certaine. En ce qui concerne les solutions de bichromate, nous avons considéré

l'ion CrO_4H^- et non pas l'ion polymérisé $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$. Comme seuls corps solides, nous avons considéré le chrome métallique et des hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_2$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ „jeunes” fraîchement précipités.

Nous avons calculé comme suit les potentiels chimiques standards des dix dérivés du chrome que nous avons considérés:

Cr^{++} Nous avons admis le potentiel de dissolution
 $E^\circ_{\text{Cr}/\text{Cr}^{++}} = -0,557$ volt (GRUBE et BREITINGER⁽⁴⁸⁾).

Cr^{+++} Nous avons admis le potentiel de dissolution
 $E^\circ_{\text{Cr}/\text{Cr}^{+++}} = -0,509$ volt (GRUBE et BRIETINGER⁽⁴⁸⁾).

$\text{Cr}(\text{OH})^{++}$ Nous avons admis les constantes de dissociation
 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ $(\text{CrOH}^{++}) \cdot (\text{H}^+) / (\text{Cr}^{+++}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) = 0,62 \cdot 10^{-4}$
 et $(\text{Cr}(\text{OH})_2^+) \cdot (\text{H}^+) / (\text{CrOH}^{++}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) = 0,0060 \cdot 10^{-4}$
 Ces valeurs ont été déterminées par BJERRUM⁽⁴⁾ (qui les a chiffrées pour des concentrations exprimées en dixmillième d'iongramme par litre; nous avons traduit ces résultats pour des concentrations exprimées en iongramme par litre); ces valeurs sont relatives à des solutions chlorurées; les ions représentés par les symboles CrOH^{++} en $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (utilisés par BJERRUM) sont en réalité des complexes chlorés.
 Nous avons admis également le potentiel chimique standard
 $\mu^\circ_{\text{Cr}^{+++}} = -35.220$ cal.

HCrO_4^- Nous avons admis le potentiel d'oxydoréduction
 $E^\circ_{\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+++}} = +1,300$ volt
 d'après la valeur approchée +1,3 volt renseignée par HODGMAN⁽⁵⁶⁾ p. 950
 et le potentiel chimique standard $\mu^\circ_{\text{Cr}^{+++}} = -35,220$ cal.

$\text{H}_2\text{CrO}_{4\text{aq}}$ Nous avons admis la constante de dissociation
 $(\text{HCrO}_4^-) \cdot (\text{H}^+) / (\text{H}_2\text{CrO}_4) = 0,18$
 LANDOLT, III. Erg. 2103) et le potentiel chimique standard
 $\mu^\circ_{\text{HCrO}_4^-} = -171.560$ cal.

CrO_4^{--} Nous avons admis la constante de dissociation
 $(\text{CrO}_4^{--}) \cdot (\text{H}^+) / (\text{HCrO}_4^-) = 10^{-6,50}$
 (LANDOLT, III. Erg. 2103) et le potentiel chimique standard
 $\mu^\circ_{\text{HCrO}_4^-} = -171.560$ cal.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$ Nous avons admis le produit de solubilité $(\text{Cr}^{++}) \cdot (\text{OH})^2 = 10^{-18,70}$.
 Cette valeur a été déterminée par BENNETT⁽³⁾ et est relative à la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_2$ en solution sulfurique.
 Nous avons admis également le potentiel chimique standard
 $\mu^\circ_{\text{Cr}^{++}} = -25.670$ cal.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ Nous avons admis, pour la constante de solubilité relative à la réaction (21) ci dessous, la valeur $(\text{CrOH}^{++}) / (\text{H}^+)^2 = 10^{8,01}$.
 Cette valeur a été déterminée par BJERRUM⁽⁴⁾ et est relative à la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ par alcalinisation d'une solution acide chlorurée, à une température de 17° C.
 Nous avons admis également le potentiel chimique standard
 $\mu^\circ_{\text{CrOH}^{++}} = -86.040$ cal.

CrO_2^- Nous avons admis le produit de solubilité $(\text{CrO}_2^-) \cdot (\text{H}^+) = 10^{-15,0}$.
 Cette valeur a été déterminée par nous (étude inédite) et est relative à la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ par acidification d'une solution alcaline chlorurée.

1) Etablissement des figures 23 et 24.

Si l'on admet, pour les potentiels chimiques standards μ° des différents corps considérés les valeurs suivantes:

Solvant et corps dissous:

$$\begin{array}{ll} \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} &= -56.560 \text{ cal. } ^{(75)} \\ \mu^\circ_{\text{H}^+} &= 0 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{OH}^-} &= -37.455 \text{ , , } ^{(121)} \\ \mu^\circ_{\text{Cr}^{++}} &= -25.670 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{Cr}^{+++}} &= -35.220 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{CrOH}^{++}} &= -86.040 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{Cr(OH)}_2^+} &= -134.120 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{H}_2\text{CrO}_4\text{aq.}} &= -172.569 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{HCrO}_4^-} &= -171.560 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{CrO}_4^{--}} &= -162.700 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{CrO}_2^-} &= -111.260 \text{ , , } \end{array}$$

Corps solides:

$$\begin{array}{ll} \mu^\circ_{\text{Cr}} &= 0 \text{ cal. } \\ \mu^\circ_{\text{Cr(OH)}_2} &= -127.440 \text{ , , } \\ \mu^\circ_{\text{Cr(OH)}_3} &= -188.260 \text{ , , } \end{array}$$

On obtient aisément, à l'aide des formules qui ont été rappelées à la page 63, pour les différentes réactions à envisager, les conditions d'équilibre suivantes où les potentiels E sont exprimés en volt, par rapport à l'électrode standard à hydrogène:

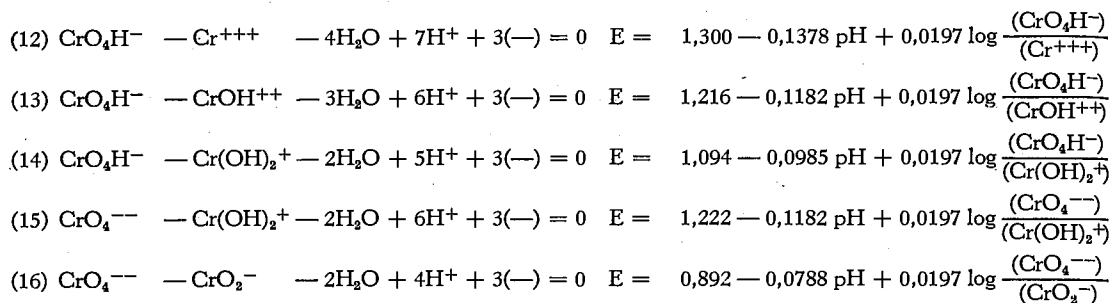
1) Réactions homogènes.

a) sans oxydation.

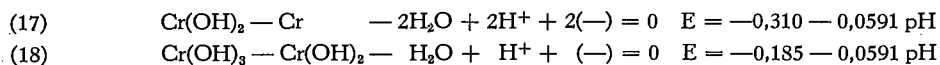
- $$\begin{array}{ll} (1) \text{CrO}_4^{--} - \text{CrO}_4\text{H}^- & + \text{H}^+ = 0 \quad \log \frac{(\text{CrO}_4^{--})}{(\text{CrO}_4\text{H}^-)} = -6,50 + \text{pH} \\ (2) \text{CrO}_4\text{H}^- - \text{CrO}_4\text{H}_{2\text{aq.}} & + \text{H}^+ = 0 \quad \log \frac{(\text{CrO}_4\text{H}^-)}{(\text{CrO}_4\text{H}_2)} = -0,74 + \text{pH} \\ (3) \text{CrO}_2^- - \text{Cr}^{+++} - 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ &= 0 \quad \log \frac{(\text{CrO}_2^-)}{(\text{Cr}^{+++})} = -27,21 + 4\text{pH} \\ (4) \text{CrO}_2^- - \text{Cr(OH)}_2^+ &+ 2\text{H}^+ = 0 \quad \log \frac{(\text{CrO}_2^-)}{(\text{Cr(OH)}_2^+)} = -16,77 + 2\text{pH} \\ (5) \text{Cr(OH)}_2^+ - \text{CrOH}^{++} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ &= 0 \quad \log \frac{(\text{Cr(OH)}_2^+)}{(\text{CrOH}^{++})} = -6,22 + \text{pH} \\ (6) \text{CrOH}^{++} - \text{Cr}^{+++} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ &= 0 \quad \log \frac{(\text{CrOH}^{++})}{(\text{Cr}^{+++})} = -4,21 + \text{pH} \end{array}$$

b) avec oxydation.

- $$\begin{array}{ll} (7) \text{Cr}^{+++} - \text{Cr}^{++} & + (-) = 0 \quad E = -0,414 + 0,0591 \log \frac{(\text{Cr}^{+++})}{(\text{Cr}^{++})} \\ (8) \text{CrOH}^{++} - \text{Cr}^{++} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ & + (-) = 0 \quad E = -0,165 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{CrOH}^{++})}{(\text{Cr}^{++})} \\ (9) \text{Cr(OH)}_2^+ - \text{Cr}^{++} - 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ & + (-) = 0 \quad E = 0,203 - 0,1182 \text{pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{Cr(OH)}_2^+)}{(\text{Cr}^{++})} \\ (10) \text{CrO}_2^- - \text{Cr}^{++} - 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ & + (-) = 0 \quad E = 1,194 - 0,2364 \text{pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{CrO}_2^-)}{(\text{Cr}^{++})} \\ (11) \text{CrO}_4\text{H}_{2\text{aq.}} - \text{Cr}^{+++} - 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ & + 3(-) = 0 \quad E = 1,284 - 0,1182 \text{pH} + 0,0197 \log \frac{(\text{CrO}_4\text{H}_2)}{(\text{Cr}^{+++})} \end{array}$$

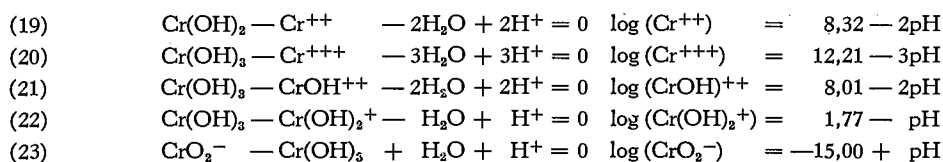


2) Réactions hétérogènes auxquelles participent deux corps solides.

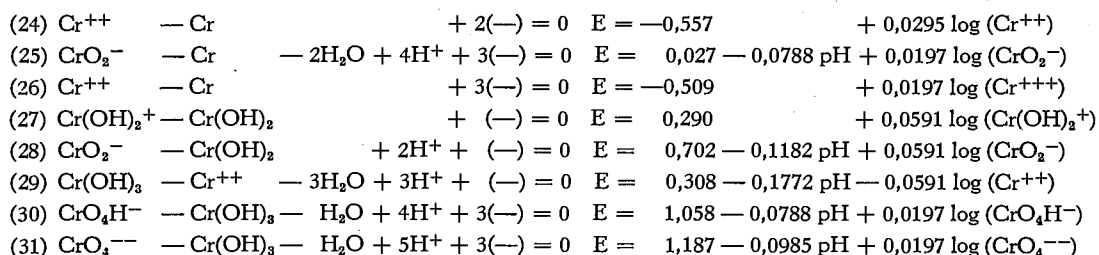


3) Réactions hétérogènes auxquelles ne participe qu'un seul corps solides.

a) sans oxydation.



b) avec oxydation.



En procédant comme nous l'avons fait plus haut pour le cas du cuivre et pour celui du fer, nous avons exprimé ces conditions d'équilibre comme suit aux figures 23 et 24:

pour les équilibres homogènes:

A la fig. 23 on a tracé en gros traits, pour chacune des réactions (1) à (16), la droite constituant le lieu des points pour lesquels les „activités” en chrome existant en solution sous les deux formes considérées sont égales. Ces lignes divisent la fig. en huit domaines correspondant chacun à la prédominance d'un des huit dérivés du chrome considérés. On a également tracé à cette figure, en traits fins, pour la plupart des réactions considérées, les droites pour lesquelles le logarithme du rapport des

activités des deux dérivés du chrome vaut respectivement 3, 2, 1, —1, —2 et —3 (c'est à dire pour lesquelles le rapport de ces activités vaut respectivement 1000, 100, 10, 0,1 0,01 et 0,001).

pour les équilibres hétérogènes auxquels participent deux corps solides:

On a tracé en gros traits, à la fig. 24, les deux droites dont les équations sont les relations (17) et (18) ci dessus; ces droites limitent, dans le champ du diagramme, trois domaines qui correspondent respectivement à la stabilité relative des trois corps solides considérés (c'est à dire Cr , $\text{Cr}(\text{OH})_2$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$), ces deux hydroxydes étant sous forme „jeune” fraîchement précipitée.

pour les équilibres hétérogènes auxquels ne participe qu'un seul corps solide:

A la figure d'ensemble 24 on a tracé, d'une part les droites qui limitent les domaines de prédominance des corps dissous (1) à (16) et les droites qui limitent les domaines de stabilité relative des corps solides (17) et (18) dont il vient d'être question, d'autre part, les droites constituant le lieu des points pour lesquels l'activité du chrome existant en solution sous l'ensemble des huit formes dissoutes considérées présente une même valeur, respectivement égale à 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} iongramme par litre. Les pH pour lesquels, en solution de chrome trivalent, la solubilité du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sous l'ensemble des formes Cr^{+++} , CrOH^{++} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et CrO_2^- présente les valeurs ci dessus peuvent être aisément déduites de la partie de la fig. 2 relative aux métaux trivalents. Nous avons observé expérimentalement que ces caractéristiques de solubilité sont sensiblement exactes dans le cas de solutions chlorurées (0,1 iongramme Cl/litre) pour des pH inférieurs à environ 5,5 ou supérieurs à environ 11,5, c'est à dire dans le cas où la teneur en chrome est supérieure à environ 10^{-3} à 10^{-2} atomegramme de chrome par litre; pour les pH compris entre 5,5 et 11,5 nous avons trouvé expérimentalement des valeurs supérieures aux valeurs représentées à la fig. 2; nous n'avons pas recherché la cause de cet écart.

Les différentes lignes tracées à la fig. 24 y limitent les „domaines de stabilité thermodynamique” des différents dérivés du chrome (solides et dissous) considérés.

2) Interprétation de la figure 24.

Nous insistons sur le fait que les données qui ont conduit à la fig. 24 sont trop simplifiées et trop incertaines pour que cette figure puisse constituer autre chose qu'un schéma; elle ne pourra être utilisée pour l'étude de cas particuliers qu'après avoir été précisée au moyen d'expériences appropriées. Par exemple, les caractéristiques qui y sont indiquées pour la solubilité du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en solution de chrome trivalent concernent, comme nous venons de le signaler, certaines solutions chlorurées; elles peuvent être utilisées pour l'étude de phénomènes qui mettent en oeuvre de telles solutions (tels que l'action passivante des chromates vis à vis du fer en présence de solution chlorurée que nous citons page 93), mais elles doivent être contrôlées dans le cas d'autres phénomènes.

Telle quelle, la fig. 24 illustre les faits bien connus selon lesquels l'oxydation du chrome en présence de solutions acides conduit à la formation d'ions chromeux Cr^{++} bleus, d'ions chromiques Cr^{+++} bleu verts (notamment), d'acide chromique CrO_4H_2 et de bichromate CrO_4H^- (ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) orange; l'alcalinisation du bichromate conduit au chromate CrO_4^{--} jaune qui, par réduction fournit du chromite CrO_2^- vert et, selon les conditions de pH et de potentiel réalisées, du $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ou du Cr métallique. Le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui occupe le centre de la figure, peut être obtenu par alcalinisation de solutions de Cr^{+++} , par acidification de solutions de CrO_2^- , ou par réduction de solutions de CrO_4H^- ou de CrO_4^{--} .

D. SYSTÈME N — H_2O .

Les fig. 25, 26 et 27 représentent approximativement les conditions d'équilibre thermodynamique de l'azote et de quelques-uns de ses dérivés, en présence d'une solution aqueuse diluée, à 25°C .

1) Etablissement des figures 25, 26 et 27.

Si l'on admet pour les potentiels chimiques standards μ° des différents corps considérés, les valeurs suivantes *) :

Solvant et corps dissous:

Corps gazeux:

$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$	=	-56.560 cal. ⁽⁷⁵⁾		
$\mu^\circ_{\text{H}^+}$	=	0 „		
$\mu^\circ_{\text{OH}^-}$	=	-37.455 „ ⁽¹²¹⁾		
$\mu^\circ_{\text{NO}_3^-}$	=	-26.500 „ ⁽⁷⁵⁾	$\mu^\circ_{\text{N}_2}$	= 0 cal.
$\mu^\circ_{\text{NO}_2\text{Haq.}}$	=	-13.070 „ ⁽⁷⁵⁾	$\mu^\circ_{\text{NO}_2}$	= +24.770 „ ⁽⁶³⁾
$\mu^\circ_{\text{NO}_2^-}$	=	-8.500 „ ⁽⁷⁵⁾	μ°_{NO}	= +20.850 „ ⁽⁷⁵⁾
$\mu^\circ_{\text{NH}_4^+}$	=	-18.930 „ ⁽⁷⁵⁾	$\mu^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4}$	= +11.920 „ ⁽⁷⁵⁾
$\mu^\circ_{\text{NH}_4\text{OHaq.}}$	=	-62.860 „ ⁽⁷⁵⁾	$\mu^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4}$	= +22.640 „ ⁽⁷⁵⁾
			$\mu^\circ_{\text{NH}_3}$	= -3.910 „ ⁽⁷⁵⁾

On obtient aisément à l'aide des formules qui ont été rappelées à la page 63, pour les différentes réactions à envisager, les conditions d'équilibre suivantes, où les potentiels E sont exprimés en volt, par rapport à l'électrode standard à hydrogène:

1) Réactions homogènes.

a) sans oxydation.

$$(1) \text{NO}_2^- - \text{NO}_2\text{Haq.} + \text{H}^+ = 0 \quad \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NO}_2\text{H})} = -3,35 + \text{pH}$$

$$(2) \text{NH}_4\text{OHaq.} - \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = 0 \quad \log \frac{(\text{NH}_4\text{OH})}{(\text{NH}_4^+)} = -9,25 + \text{pH}$$

*) Bibliographie relative aux potentiels chimiques: ⁽⁶³⁾ KASSEL; ⁽⁷⁵⁾ LEWIS et RANDALL.

b) avec oxydation.

- (3) $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 0,935 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H})}$
- (4) $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 0,836 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2^-)}$
- (5) $\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{NH}_4^+ - 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,860 - 0,0689 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{(\text{NH}_4^+)}$
- (6) $\text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+ - 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,893 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NH}_4^+)}$
- (7) $\text{NO}_2^- - \text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}} - \text{H}_2\text{O} + 7\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,802 - 0,0689 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NH}_4\text{OH})}$

2) Réactions hétérogènes.

a) sans oxydation.

- (8) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}} + \text{H}_2\text{O} = 0$ $\log \frac{\text{pNH}_3}{(\text{NH}_4\text{OH})} = -1,752$
- (9) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ = 0$ $\log \frac{\text{pNH}_3}{(\text{NH}_4^+)} = -11,00 + \text{pH}$

b) avec oxydation.

Nous grouperons successivement les réactions auxquelles participent les corps dissous NO_3^- , $\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}}$ et NO_2^- , NH_4^+ et $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}}$ classés par taux d'oxydation décroissant, et, pour chacun de ces corps dissous, les réactions seront classées par ordre de degré d'oxydation décroissant du corps gazeux, c'est-à-dire dans l'ordre NO_2 et N_2O_4 , NO , N_2O , N_2 et NH_3 . Rappelons que, selon le mode d'écriture que nous avons adopté ici, où le coefficient n de la charge $(-)$ a été pris avec le signe positif, le premier terme de l'équation réactionnelle constitue la forme oxydée de l'azote, et le deuxième terme sa forme réduite. Les réactions entre les dérivés ammoniacaux NH_3 , NH_4^+ et NH_4OH d'une part et les corps très oxydants NO_3^- , NO_2 et N_2O_4 d'autre part n'ont pas été considérées.

- (10) $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 0,787 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{pNO}_2}$
- (11) $2\text{NO}_3^- - \text{N}_2\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 0,813 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{(\text{NO}_3^-)^2}{\text{pN}_2\text{O}_4}$
- (12) $\text{NO}_3^- - \text{NO} - 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 3(-) = 0$ $E = 0,951 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{pNO}}$
- (13) $2\text{NO}_3^- - \text{N}_2\text{O} - 5\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 8(-) = 0$ $E = 1,112 - 0,0739 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{(\text{NO}_3^-)^2}{\text{pN}_2\text{O}}$
- (14) $2\text{NO}_3^- - \text{N}_2 - 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ + 10(-) = 0$ $E = 1,242 - 0,0709 \text{ pH} + 0,0059 \log \frac{(\text{NO}_3^-)^2}{\text{pN}_2}$
- (15) $\text{NO}_2 - \text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} + \text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 1,084 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{\text{pNO}_2}{(\text{NO}_2\text{H})}$
- (16) $\text{NO}_2 - \text{NO}_2^- + (-) = 0$ $E = 0,886 + 0,0591 \log \frac{\text{pNO}_2}{(\text{NO}_2^-)}$

- (17) $\text{N}_2\text{O}_4 - 2\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} + 2\text{H}^+ + 2(-) = 0$ $E = 1,057 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{\text{PN}_2\text{O}_4}{(\text{NO}_2\text{H})^2}$
- (18) $\text{N}_2\text{O}_4 - 2\text{NO}_2^- + 2(-) = 0$ $E = 0,859 + 0,0295 \log \frac{\text{PN}_2\text{O}_4}{(\text{NO}_2^-)^2}$
- (19) $\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{NO} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 0,982 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{\text{PNO}}$
- (20) $\text{NO}_2^- - \text{NO} - \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + (-) = 0$ $E = 1,180 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{\text{PNO}}$
- (21) $2\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{N}_2\text{O} - 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4(-) = 0$ $E = 1,288 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})^2}{\text{PN}_2\text{O}}$
- (22) $2\text{NO}_2^- - \text{N}_2\text{O} - 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 4(-) = 0$ $E = 1,387 - 0,0887 \text{ pH} + 0,0148 \log \frac{(\text{NO}_2^-)^2}{\text{PN}_2\text{O}}$
- (23) $2\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{N}_2 - 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 1,446 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})^2}{\text{PN}_2}$
- (24) $2\text{NO}_2^- - \text{N}_2 - 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 1,513 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2^-)^2}{\text{PN}_2}$
- (25) $\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}} - \text{NH}_3 - 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,751 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{\text{PNH}_3}$
- (26) $\text{NO}_2^- - \text{NH}_3 - 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,784 - 0,0689 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{\text{PNH}_3}$
- (27) $\text{NO} - \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 5(-) = 0$ $E = 0,835 - 0,0709 \text{ pH} + 0,0118 \log \frac{\text{PNO}}{(\text{NH}_4^+)}$
- (28) $\text{NO} - \text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}} + 5\text{H}^+ + 5(-) = 0$ $E = 0,724 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0118 \log \frac{\text{PNO}}{(\text{NH}_4\text{OH})}$
- (29) $\text{N}_2\text{O} - 2\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 8(-) = 0$ $E = 0,646 - 0,0739 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{\text{PN}_2\text{O}}{(\text{NH}_4^+)^2}$
- (30) $\text{N}_2\text{O} - 2\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}} + \text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 8(-) = 0$ $E = 0,509 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{\text{PN}_2\text{O}}{(\text{NH}_4\text{OH})^2}$
- (31) $\text{N}_2 - 2\text{NH}_4^+ + 8\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,273 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{\text{PN}_2}{(\text{NH}_4^+)^2}$
- (32) $\text{N}_2 - 2\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}} + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6(-) = 0$ $E = 0,091 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{\text{PN}_2}{(\text{NH}_4\text{OH})^2}$

Ces conditions d'équilibre ont été utilisées pour le tracé des fig. 25 et 27. La figure d'ensemble n° 25 représente quelques caractéristiques d'équilibre essentielles du système N-H₂O; les fig. 26 et 27 représentent à plus grande échelle et de manière plus complète les caractéristiques d'équilibre relatives à une partie de la fig. 25.

La fig. 25 a été établie comme suit:

pour les équilibres homogènes: pour chacune des réactions (1) à (7), on a tracé la droite constituant le lieu des points pour lesquels les „activités” en azote existant en solution sous les deux formes considérées sont égales. Ces lignes divisent le champ du diagramme en cinq „domaines” correspondant chacun à la prédominance d'un des cinq dérivés azotés dissous considérés *).

*) Voir à ce sujet la représentation que nous avons donnée (page 64 et fig. 9) du système Cu-H₂O.

pour les équilibres hétérogènes entre solution et gaz: dans chacun des „domaines” de prédominance on a tracé en traits ponctués les droites pour lesquelles, en présence d’une solution renfermant 1 iongramme du corps dissous prédominant par litre, la pression d’équilibre du corps azoté gazeux considéré est égale à 1 atm. (les droites ainsi tracées correspondent aux réactions (12), (13), (14), (20), (27) et (29) à (32)).

Pour chacun des gaz considérés, ces droites limitent un domaine pour lequel la pression d’équilibre de ce gaz est supérieure à 1 atm., en présence d’une solution renfermant 1 iongramme d’azote par litre sous la forme dissoute considérée. Pour chacun de ces gaz, la limite supérieure de ce domaine indique les potentiels au dessous desquels il pourra y avoir réduction de NO_3^- , de $\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq}}$ ou de NO_2^- (avec dégagement de N_2 , de N_2O ou de NO); la limite inférieure indique les potentiels au dessus desquels il pourra y avoir oxydation de NH_4^+ ou de $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}}$ (avec dégagement de ces mêmes gaz).

La fig. 26 a été établie comme suit: pour chacune des réactions homogènes (1), (3), (4), (5) et (6) déjà considérées pour l’établissement de la fig. 25, on a tracé 5 droites pour lesquelles le logarithme du rapport des activités des deux corps dissous considérés vaut respectivement 2, 1, 0, —1 et —2. Afin de rendre cette figure moins compliquée, le tracé de chacune de ces droites a été arrêté à son point de rencontre avec une autre droite correspondant à une même valeur relative de l’activité du corps dissous prédominant.

p.ex.: le long de la ligne (3) d’indice —1, le rapport d’activité $\frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H})}$ est égal à 0,10; au point de rencontre de cette ligne avec la ligne (5) d’indice +1 ($E = 0,744$ volt, $\text{pH} = 1,80$), le rapport d’activités $\frac{(\text{NO}_2\text{H})}{(\text{NH}_4^+)}$ est égal à 10.

THIESSE, qui a étudié l’influence du pH sur le potentiel d’oxydo-réduction de solutions 0,0577 N d’acide nitrique, d’acide nitreux et de sulfate d’ammoniaque dans différents milieux tampons a observé les valeurs suivantes (⁽¹¹⁸⁾ pp. 102 à 104).

Acide nitrique:

pH	—0,90	—0,29	+0,55	+2,72	+7,38
E	1,050	0,975	0,920	0,715	0,485

Acide nitreux:

pH	—0,9	—0,3	0,65	1,32	3,45	5,55	7,20	7,33	9,80	11,14
E	0,935	0,917	0,850	0,829	0,715	0,625	0,470	0,403	0,280	0,190

Sulfate d’ammoniaque:

pH	2,85	3,87	4,95	7,25	9,91
E	0,660	0,580	0,530	0,440	0,262

Si on pointe ces résultats dans les fig. 25 et 26, on constate que les 5 valeurs relatives à l’acide nitrique sont toutes situées dans le domaine de prédominance de l’ion NO_3^- , ce qui est normal; toutefois, alors que la 5ème valeur (relative à $\text{pH} = 7,38$) est sensiblement éloignée du

domaine de prédominance de l'ion NO_2^- et correspond donc à l'équilibre d'une solution nitrique qui ne renfermerait qu'une faible proportion de nitrite (pour cet équilibre, le rapport $(\text{NO}_3^-)/(\text{NO}_2^-)$ est égal à 194), les 4 premières valeurs sont situées à proximité du domaine de prédominance de NO_2H et correspondent donc à l'équilibre de solutions nitriques qui renfermeraient de fortes proportions d'acide nitreux (pour ces équilibres, le rapport $(\text{NO}_3^-)/(\text{NO}_2\text{H})$ présente respectivement les valeurs 15,4, 3,0, 15,4 et 1,6). Comme THIESSE avait pris soin d'opérer sur de l'acide nitrique „le plus pur possible”, dont il avait chassé „les vapeurs nitreuses qu'il contient toujours à l'état concentré par un courant prolongé d'azote” il n'est pas probable que cet acide ait pu renfermer de telles proportions d'acide nitreux. Les valeurs relativement faibles des potentiels mesurés seraient elles dues au fait que, afin de réaliser des milieux tampons, THIESSE a opéré en présence d'acide sulfurique (pour $\text{pH} = -0,90$ et $-0,29$) et d'acide acétique ou d'acétate de soude (pour $\text{pH} = +2,72$ et $+7,38$), lesquels pourraient agir comme réducteur vis à vis de l'acide nitrique, particulièrement au contact de l'électrode de platine utilisée pour la mesure du potentiel ?

Dans le cas de solutions d'acide nitreux et de nitrite, préparées par THIESSE à partir de NaNO_2 recristallisé plusieurs fois et renfermant également un tampon sulfurique ou acétique, les valeurs, relatives à des pH inférieurs à 1 sont situées, comme il est normal, dans le domaine de prédominance de NO_2H ; par contre, pour des pH compris entre 1 et 1,75, elles se situent dans le domaine de prédominance de l'ion NO_3^- et présentent même l'anomalie, signalée par THIESSE, d'être supérieures aux valeurs relatives aux solutions nitriques. Les valeurs relatives à des pH supérieurs à 7,25 se situent sensiblement sur la ligne droite qui sépare les domaines de prédominance des ions NO_2^- et NO_3^- . Il serait utile de rechercher la cause de ces anomalies.

Pour le sulfate d'ammoniaque, les valeurs sont, pour des pH inférieurs à 4, situées dans le domaine de prédominance de l'ion NH_4^+ et à proximité du domaine de prédominance de NO_2H ou de NO_2^- ; au delà de $\text{pH} = 4$, les valeurs se situent, comme pour le nitrite, à proximité immédiate de la ligne séparant les domaines de prédominance de NO_2^- et de NO_3^- . Ces faits indiquent que le potentiel de ces solutions de sulfate d'ammoniaque ne résulte pas d'un équilibre $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$ et que la réaction de transformation de NH_4^+ en NO_2^- n'est pas réversible. Le potentiel s'établit en raison d'un autre processus, actuellement indéterminé.

A la fig. 27, qui a été établie pour l'étude de la stabilité des solutions nitriques et nitreuses en présence de NO , de NO_2 et de N_2O_4 , on a reproduit les domaines de prédominance déjà représentés à la fig. 26; on y a ajouté, pour chacune des réactions entre NO_3^- , HNO_2 et NO_2^- d'une part, et NO , NO_2 et N_2O_4 d'autre part, 5 droites pour lesquelles le logarithme de la fonction d'activité de corps dissous et de pression de corps gazeux qui constitue le dernier terme de l'équation d'équilibre correspondante (n° (10) à (13), et (15) à (20)) vaut respectivement 2, 1, 0, -1 et -2 ; le tracé des droites relatives aux équilibres d'un même gaz en présence respectivement de NO_2H et de NO_2^- a été arrêté au point de rencontre des droites de même indice (c'est-à-dire pour un pH égal

à 3,35, lequel correspond à des activités égales en NO_2H et en NO_2^-); on a également tracé les lignes pour lesquelles l'activité qui intervient dans la fonction dont le logarithme est indiqué en indice est l'activité totale en $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$; ces lignes, dont les équations peuvent être établies selon une méthode qui sera exposée plus loin, sont inscrites entre deux droites de même indice relatives respectivement à NO_2H et à NO_2^- , et peuvent être tracées aisément par application de la règle suivante, qui sera démontrée plus loin, et qui est analogue à la règle énoncée page 29 à propos de la solubilité des corps solides: pour le pH d'intersection des deux droites qui encadrent la ligne, le potentiel de la ligne diffère de 0,0178 volt du potentiel du point d'intersection; pour des pH inférieurs ou supérieurs de 0,5 ou de 1,0 unité au pH d'intersection, le potentiel diffère respectivement de 0,0070 et de 0,0024 volt du potentiel de la ligne droite relative au corps dissous prédominant; ces différences sont de signe tel que la courbe se situe à l'intérieur de l'angle formé par ces deux droites, c'est à dire qu'elles sont positives ou négatives selon que le corps dissous (NO_2H ou NO_2^-) constitue un composé plus réducteur ou plus oxydant que le corps gazeux participant à l'équilibre considéré.

Par exemple, nous renseignons ci dessous des valeurs de potentiel relatifs aux équilibres $\text{NO}_2\text{H}/\text{NO}$, NO_2^-/NO et $(\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-)/\text{NO}$:

pH			2,35	2,85	3,35	3,85	4,35
pour $\log \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{(\text{PNO})} = 0$	Potentiel:	0,843	0,814	0,784	—	—	—
pour $\log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{PNO})} = 0$	Potentiel:	—	—	0,784	0,725	0,666	—
Ecart:		—0,002	—0,007	—0,018	—0,007	—0,002	—
pour $\log \frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{(\text{PNO})} = 0$	Potentiel:	0,841	0,807	0,766	0,718	0,664	—

Les lignes présentant un indice égal à zéro ont été tracées en gros traits à la fig. 27.

Le calcul des lignes qui représentent les caractéristiques d'équilibre entre l'ensemble des corps dissous $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ d'une part et chacun des corps gazeux NO_2 , N_2O_4 et NO d'autre part peut être effectué de la manière suivante:

1. Les équations d'équilibre entre un même gaz et chacun des deux corps dissous NO_2H et NO_2^- considérés isolément sont respectivement de la forme:

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0,0591}{n} m_1 \text{ pH} + \frac{0,0591}{n} \varphi_1 \quad (\text{a})$$

$$\text{et} \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{0,0591}{n} m_2 \text{ pH} + \frac{0,0591}{n} \varphi_2 \quad (\text{b})$$

où φ_1 et φ_2 représentent les logarithmes d'une fonction de la concentration en NO_2H ou en NO_2^- et de la pression du gaz considéré; par exemple, pour les réactions (15) et (16), on a respectivement

$$\varphi_1 = \log \frac{\text{PNO}_2}{(\text{NO}_2\text{H})}$$

$$\text{et} \quad \varphi_2 = \log \frac{\text{PNO}_2}{(\text{NO}_2^-)}$$

Telles sont les réactions (15) et (16) de la page 99 dans le cas du gaz NO_2 , les réactions (17) et (18) dans le cas du gaz N_2O_4 et les réactions (19) et (20) dans le cas de gaz NO . Pour chacune des deux réactions d'un même groupe, le coefficient n présente la même valeur. Dans le système de représentation en fonction du potentiel E et du pH adopté à la fig. 27, les relations (a) et (b) constituent les équations de deux familles de droites, chaque droite étant relative à une valeur déterminée de φ_1 ou de φ_2 , indiquée en indice sur la figure.

Les relations (a) et (b) permettent d'exprimer comme suit la différence $\varphi_1 - \varphi_2$ entre les valeurs des fonctions φ_1 et φ_2 relatives aux deux équations considérées, pour un même point de la fig. 27:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{n(E_1 - E_2)}{0,0591} + (m_1 - m_2) \text{pH} \quad (c)$$

Le pH du point d'intersection des deux droites de même indice sera, si l'on porte $\varphi_1 = \varphi_2$ dans cette relation:

$$\text{pH}_i = - \frac{n(E_1 - E_2)}{0,0591(m_1 - m_2)} \quad (d)$$

En introduisant cette valeur pH_i du pH d'intersection dans la relation (c), on obtient:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = (m_1 - m_2) \cdot (\text{pH} - \text{pH}_i) \quad (e)$$

2. L'équation d'équilibre entre un gaz azoté déterminé et l'ensemble des deux constituants dissous $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ sera de la forme

$$E_s = f(\text{pH}, \varphi_s)$$

où la fonction φ_s relative à la somme $(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)$ est liée à des valeurs φ_1' et φ_2' des fonctions φ_1 et φ_2 relatives respectivement à (NO_2H) et à (NO_2^-) seuls par une relation qui varie comme suit selon la forme de ces fonctions:

a) dans le cas des réactions (19) et (20), où les termes (NO_2H) et (NO_2^-) existent dans les fonctions φ_1' et φ_2' avec l'exposant $+1$, on a:

$$\varphi_1' = \log \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{P_{\text{NO}}} \quad \text{et} \quad \varphi_2' = \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{P_{\text{NO}}}$$

et:

$$\frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{P_{\text{NO}}} = \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{P_{\text{NO}}} + \frac{(\text{NO}_2^-)}{P_{\text{NO}}}$$

c'est à dire:

$$10^{\varphi_s} = 10^{\varphi_1'} + 10^{\varphi_2'} \quad (g)$$

b) dans le cas des réactions (15) et (16), où les termes (NO_2H) et (NO_2^-) existent dans les fonctions φ_1' et φ_2' avec l'exposant -1 , on a:

$$\varphi_1' = \log \frac{P_{\text{NO}_2}}{(\text{NO}_2\text{H})} \quad \text{et} \quad \varphi_2' = \log \frac{P_{\text{NO}_2}}{(\text{NO}_2^-)}$$

et:

$$\frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{P_{\text{NO}_2}} = \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{P_{\text{NO}_2}} + \frac{(\text{NO}_2^-)}{P_{\text{NO}_2}}$$

c'est à dire:

$$10^{-\varphi_s} = 10^{-\varphi_1'} + 10^{-\varphi_2'} \quad (h)$$

c) enfin, dans le cas des réactions (17) et (18), où les termes (NO_2H) et (NO_2^-) existent dans les fonctions φ_1' et φ_2' avec l'exposant -2 , on a:

$$\varphi_1 = \log \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(\text{NO}_2\text{H})^2} \quad \text{et} \quad \varphi_2' = \log \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(\text{NO}_2^-)^2}$$

et:

$$\frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(\text{NO}_2\text{H})}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} + \frac{(\text{NO}_2^-)}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

c'est à dire:

$$10^{-0,5\varphi_s} = 10^{-0,5\varphi_1'} + 10^{-0,5\varphi_2'} \quad (j)$$

Dès lors, les équations ((15) (16)) relatives à l'équilibre de NO_2 en présence de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2$, les équations ((17) (18)) relatives à l'équilibre de N_2O_4 en présence de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$, et les équations ((19) (20)) relatives à l'équilibre de NO en présence de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ seront établies respectivement comme suit:

3. Equilibre $\text{NO}_2 / \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ (relations (15) et (16)).

On a: $10^{-\varphi_s} = 10^{-\varphi_1'} + 10^{-\varphi_2'}$ (h)

ou encore: $10^{-\varphi_s} = 10^{-\varphi_1'} (1 + 10^{\varphi_1' - \varphi_2'})$

Ceci peut s'écrire, en raison de (e):

$$10^{-\varphi_s} = 10^{-\varphi_1'} (1 + 10^{(m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)})$$

d'où: $\varphi_1' = \varphi_s + \log (1 + 10^{(m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)})$

En portant dans la relation (a) cette valeur de φ_1' , on obtient l'équation suivante de la ligne cherchée:

$$E_s = E_1^\circ - \frac{0,0591}{n} m_1 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s + \log (1 + 10^{(m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)}))$$

Si, au lieu d'expliciter φ_s en fonction de φ_1' comme on l'a fait quelques lignes plus haut, on explicite φ_s en fonction de φ_2' , on trouve

$$E_s = E_2^\circ - \frac{0,0591}{n} m_2 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s + \log (1 + 10^{(m_1 - m_2)(\text{pH}_i - \text{pH})}))$$

En remplaçant dans ces deux relations E_1° , E_2° , m_1 , m_2 et n par leurs valeurs figurant dans les relations (15) et (16) de la page 99, et en remplaçant pH_i par sa valeur $\text{pH}_i = 3,35$ déduite de la relation (d), on trouve:

et
$$\begin{aligned} E_s &= 1,084 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 (\varphi_s + \log (1 + 10^{\text{pH} - 3,35})) \\ E_s &= 0,886 + 0,0591 (\varphi_s + \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}})) \end{aligned} \quad ((15) (16))$$

Ces relations constituent deux formulations équivalentes de la courbe ((15) (16)). Leur emploi sera particulièrement commode dans les cas où l'exposant de la puissance de 10 qui y figure est négatif; la première formule est donc à recommander lorsque le pH est inférieur à 3,35; la seconde est à recommander lorsque le pH est supérieur à 3,35.

4. Equilibre $\text{N}_2\text{O}_4 / \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ (relations (17) et (18)).

On a: $10^{-0,5 \varphi_s} = 10^{-0,5 \varphi_1'} + 10^{-0,5 \varphi_2'}$

ou encore $10^{-0,5 \varphi_s} = 10^{-0,5 \varphi_1'} (1 + 10^{0,5 (\varphi_1' - \varphi_2')})$

Ceci peut s'écrire, en raison de (e):

$$10^{-0,5 \varphi_s} = 10^{-0,5 \varphi_1'} (1 + 10^{0,5 (m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)})$$

d'où: $\varphi_1' = \varphi_s + 2 \log (1 + 10^{0,5 (m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)})$

En procédant comme il a été fait au paragraphe 3), on trouve les équations suivantes pour la ligne cherchée:

$$E_s = E_1^\circ - \frac{0,0591}{n} m_1 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s + 2 \log (1 + 10^{0,5 (m_1 - m_2)(\text{pH} - \text{pH}_i)}))$$

et $E_s = E_2^\circ - \frac{0,0591}{n} m_2 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s + 2 \log (1 + 10^{0,5 (m_1 - m_2)(\text{pH}_i - \text{pH})}))$

On en déduit les deux formulations équivalentes suivantes de la ligne ((17) (18))

et
$$\begin{aligned} E_s &= 1,057 - 0,0591 \text{pH} + 0,0295 (\varphi_s + 2 \log (1 + 10^{\text{pH} - 3,35})) \\ E_s &= 0,859 + 0,0295 (\varphi_s + 2 \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}})) \end{aligned} \quad ((17) (18))$$

5. *Equilibre* $\text{NO} / \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ (relations (19) et (20)).

On a: $10^{\varphi_s} = 10^{\varphi_1'} + 10^{\varphi_2'}$

ou encore: $10^{\varphi_s} = 10^{\varphi_1'} (1 + 10^{-(\varphi_1' - \varphi_2')})$

Ceci peut s'écrire, en raison de (e):

$$10^{\varphi_s} = 10^{\varphi_1'} (1 + 10^{(m_1 - m_2) (\text{pH}_i - \text{pH})})$$

d'où: $\varphi_1' = \varphi_s - \log (1 + 10^{(m_1 - m_2) (\text{pH}_i - \text{pH})})$

En procédant comme ci dessus, on trouve les équations suivantes de la cligne cherchée:

$$E_s = E_2^\circ - \frac{0,0591}{n} m_1 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s - \log (1 + 10^{(m_1 - m_2) (\text{pH}_i - \text{pH})}))$$

et $E_s = E_2^\circ - \frac{0,0591}{n} m_2 \text{pH} + \frac{0,0591}{n} (\varphi_s - \log (1 + 10^{(m_1 - m_2) (\text{pH} - \text{pH}_i)}))$

On en déduit les deux formulations équivalentes suivantes de la ligne ((19) (20)):

$$\begin{aligned} E_s &= 0,982 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 (\varphi_s - \log (1 + 10^{\text{pH} - 3,35})) \\ E_s &= 1,180 - 0,1182 \text{pH} + 0,0591 (\varphi_s - \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}})) \end{aligned}$$

((19) (20))

et

6. L'on a exposé à la page 103 un mode de construction des courbes dont les équations sont données par les relations ((15) (16)), ((17) (18)), et ((19) (20)). Ce mode opératoire peut être justifié comme suit:

Nous considérerons, à titre d'exemple, le cas particulier de la ligne ((15) (16)).

Cette ligne est définie par l'une des relations:

$$E_s = 1,084 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 (\varphi_s + \log (1 + 10^{\text{pH} - 3,35})) \quad ((15) (16))$$

et $E_s = 0,886 + 0,0591 (\varphi_s + \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}}))$

et les droites (15) et (16) sont définies respectivement par les relations

$$E_1 = 1,084 - 0,0591 \text{pH} + 0,0591 \varphi_1 \quad (15)$$

et $E_2 = 0,886 + 0,0591 \varphi_2 \quad (16)$

Il en résulte que, pour une même valeur du pH, la différence d'ordonnée (selon le mode de représentation adopté ici où l'on porte le potentiel E en ordonnée) entre une ligne de la famille ((15) (16)) et les droites (15) ou (16) de même indice $\varphi_1 = \varphi_s$ ou $\varphi_2 = \varphi_s$, sont respectivement égales à

$$E_s - E_1 = 0,0591 \log (1 + 10^{\text{pH} - 3,35}) \quad \text{pour } ((15) (16)) \text{ et } (15)$$

et $E_s - E_2 = 0,0591 \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}}) \quad \text{pour } ((15) (16)) \text{ et } (16)$

Ceci conduit notamment aux valeurs suivantes:

pour $\text{pH} - 3,35 = -1,0$	E _s - E ₁ = 0,0024 volt	E _s - E ₂ = —
= -0,5	= 0,0070 „	= —
= 0,0	= 0,0178 „	= 0,0178 volt
= +0,5	= —	= 0,0070 „
= +1,0	= —	= 0,0024 „

On peut montrer aisément que, pour la ligne ((17) (18)), les différences de potentiel E_s - E₁ et E_s - E₂ présentent les mêmes valeurs que celles indiquées ci dessus; pour la ligne ((19) (20)), ces différences de potentiel leur sont égales en valeur absolue, mais sont de signes contraires.

Il en résulte que, conformément à ce qui a été exposé plus haut, le potentiel de la ligne est supérieur ou inférieur au potentiel de la droite relative au corps dissous prédominant respectivement de 0,0178 volt (pour le pH d'intersection), de 0,0070 volt (pour des pH différant de $\pm 0,5$ unité du pH d'intersection) et de 0,0024 volt (pour des pH différant de $\pm 1,0$ unité du pH d'intersection) selon que le corps dissous (NO_2H ou NO_2^-) constitue le composé azoté réduit ou le composé azoté oxydé.

2) Interprétation des figures 25, 26 et 27.

Les figures 25, 26 et 27 expriment aisément les faits suivants, relatifs à la stabilité de l'acide nitreux et des nitrites, à la réduction de l'acide nitrique par le NO, à la stabilité de l'ammoniaque gazeux, à la décomposition chimique et électrochimique de l'acide nitrique et des nitrates et à la fixation électrochimique de l'azote.

a) Stabilité de l'acide nitreux et des nitrites *).

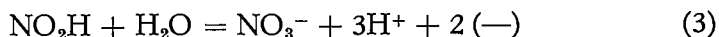
Les fig. 26 et 27 montrent que l'acide nitreux NO_2H est essentiellement instable. En effet, d'une part, selon la fig. 26, bien que l'acide nitreux constitue le corps dissous prédominant dans le domaine en forme de triangle tronqué compris entre les droites (3) et (5) et l'abscisse de $\text{pH} = 3,35$, il ne peut y être thermodynamiquement stable qu'en présence de proportions sensibles d'ions NO_3^- , NH_4^+ et éventuellement NO_2^- en solution; par exemple, pour le point considéré à la page 101, pour lequel le potentiel est égal à 0,744 volt et le pH à 1,80, les quantités d'ions NO_3^- , NH_4^+ et NO_2^- seraient telles que l'on ait

$$\frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H})} = 0,10 \quad \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_2\text{H})} = 0,10 \quad \text{et} \quad \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NO}_2\text{H})} = 0,028;$$

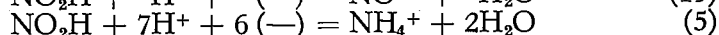
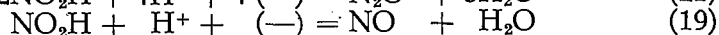
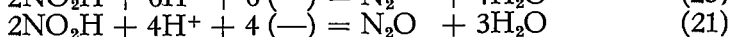
il s'agirait alors d'une solution d'acide nitreux et de nitrate ammonique, avec un peu de nitrite, renfermant 10,28 parties d'azote nitreux pour 1 partie d'azote nitrique et 1 partie d'azote ammoniacal.

D'autre part, la fig. 25 montre que le domaine de prédominance de NO_2H est situé très en dessous des limites supérieures de stabilité de N_2 et de N_2O et qu'il est voisin des limites de stabilité de NO. On peut aisément calculer que ce domaine correspond à des pressions de N_2 et de N_2O extrêmement fortes (supérieures à environ 10^{24} à 10^{52} atm. pour des solutions normales en NO_2H) et à des valeurs plus modérées, mais très sensibles, de la pression de NO.

Il résulte de ceci que, énergétiquement, NO_2H tend à se décomposer par oxydation selon la réaction:

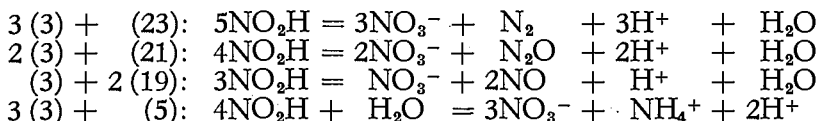


et par réduction selon les réactions:



*) Voir à ce sujet GMELIN⁽⁴⁰⁾ p. 898.

En l'absence d'autres oxydants ou réducteurs, ceci ne peut conduire qu'aux réactions globales:



L'expérience montre que, des trois premières de ces réactions, (nous ne considérerons pas ici la quatrième réaction), seule la troisième s'accomplit dans les conditions opératoires usuelles, et que cette réaction est réversible; nous examinerons ici à l'aide de la fig. 27 quelques caractéristiques de cette réaction, qui joue un rôle important lors de la fabrication d'acide nitrique par absorption de gaz nitreux en présence d'air.

Considérons des solutions 0,1 molaires en $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ en équilibre avec du NO sous une pression de 1 atm. Les caractéristiques de ces solutions sont représentées à la fig. 27 par la ligne inscrite dans les droites (19) et (20) d'indice -1 , correspondant à

$$\log \frac{(\text{HNO}_2) + (\text{NO}_2^-)}{\text{PNO}} = \log \frac{0,1}{1} = -1;$$

pour les différents points de cette ligne, les teneurs correspondantes en acide nitrique (ou plutôt en ion NO_3^-) seront déduites de la côte de la ligne de la famille (12) (graduée en $\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}}$) correspondant à ce point.

On voit aisément que, à la fig. 27, la ligne inscrite ((19) (20)) d'indice -1 présente la forme d'un arc dans lequel les lignes (12) tracent des cordes dont le côte maxima (légèrement supérieure à 1) est tangente à l'arc pour un pH égal à 3,05 *); ceci indique immédiatement que, si la

*) La pente des tangentes à la ligne ((19) (20)), dont l'équation est, par exemple:

$$E_s = 1,180 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 (\varphi_s - \log (1 + 10^{3,35 - \text{pH}}))$$

est définie par la relation

$$\frac{dE_s}{d\text{pH}} = -0,1182 + 0,0591 \frac{10^{3,35 - \text{pH}}}{1 + 10^{3,35 - \text{pH}}}$$

Le pH du point de la ligne ((19) (20)) pour lequel la tangente est parallèle à la droite (12), dont la pente est $-0,0788$, sera obtenue en posant dans cette relation

$$\frac{dE_s}{d\text{pH}} = -0,0788$$

On trouve ainsi successivement:

$$-0,0788 = -0,1182 + 0,0591 \frac{10^{3,35 - \text{pH}}}{1 + 10^{3,35 - \text{pH}}}$$

$$0,0788 = 0,0591 \left(2 - \frac{1}{10^{\text{pH} - 3,35}} \right)$$

$$10^{\text{pH} - 3,35} = 0,50 \quad \text{d'où } \text{pH} - 3,35 = -0,30 \quad \text{et } \text{pH} = 3,05$$

c'est donc pour un pH égal à 3,05 que les tangentes à la courbe ((19) (20)) seront parallèles aux droites (12).

réaction $3\text{NO}_2\text{H} = \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ peut s'accomplir réversiblement sur tout le parcours de la ligne considérée et s'il ne se produit pas d'autres réactions, le taux de transformation maximum auquel peut donner lieu la décomposition de NO_2H et de NO_2^- en NO_3^- sous une pression de NO égale à 1 atm. dans le cas où la solution finale contient 0,1 mole de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ par litre, sera voisin de 100 parties de NO_3^- formé pour 1 partie de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ non transformé, et que ce maximum sera réalisé pour un pH égal à 3,05.

On obtient par exemple les valeurs suivantes, pour les points de rencontre avec les lignes (12) de différents indices (ces valeurs peuvent être, soit déterminées approximativement par voie graphique à l'aide de la fig. 27, soit calculées exactement à l'aide de l'une des relations ((19) (20)) et de la relation (12), des pages 106 et 99).

Potentiel	0,897	0,790	0,719	0,662	0,617	0,553	0,494	0,426	0,374
pH	0,43	1,45	2,69	3,42	4,24	4,80	5,30	5,81	6,32
Indice φ (19) (20) = $\log \frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{\text{PNO}}$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Indice φ (12) = $\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}}$	-1	0	+1	+1	0	-1	-2	-3	-4
$(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
(NO_3^-)	0,1	1	10	10	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
$\frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}$	1	10	100	100	10	1	0,1	0,01	0,001

Ce tableau, qui précise les circonstances de réalisation du taux de transformation maximum, montre aussi que la décomposition de NO_2H et de NO_2^- n'est sensible qu'en milieu nettement acide (du moins lorsque l'on n'abaisse pas la pression de NO au dessous de 1 atm. par exemple, par barbotage d'air ou de gaz inerte); ceci est conforme au fait bien connu *) que les nitrites de bases faibles et qui s'hydrolysent en solution se décomposent, tandis que les nitrites alcalins ou alcalino-terreux sont stables.

La fig. 27 permet de chiffrer aisément l'influence favorable qu'exerce un barbotage de gaz sur la décomposition de NO_2H et de NO_2^- : si, par barbotage de gaz, on réduit de 1 à 0,1 atm. la pression de NO en présence de solutions 0,1 molaires en $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$, les circonstances opératoires ne seront plus figurées par la ligne (19) (20) d'indice -1, mais par la ligne ((19) (20)) d'indice 0; le relèvement de potentiel qui en résulte provoque un accroissement considérable de la teneur en NO_3^- ; p.ex. le taux de transformation de $\text{HNO}_2 + \text{NO}_2^-$ en NO_3^- qui, comme nous l'avons montré ci dessus, est maximum pour pH = 3,05 et qui, pour une solution 0,1 molaire en $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ présente alors la valeur 115 en présence de NO sous une pression de 1 atm., devient égal à 11.500 si l'on réduit la pression de NO à 0,1 atm. (voir le tableau de chiffres ci dessous).

*) Voir PICK (93).

La méthode suivante permet de calculer aisément le taux de transformation maximum q_{\max} de $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2^-$ en NO_3^- , pour différentes circonstances opératoires:

Ainsi qu'il a été démontré ci dessus, pour chacune des courbes ((19) (20)), le point pour lequel le taux de transformation en NO_3^- est maximum correspond à $\text{pH} = 3,05$. En portant cette valeur du pH dans la première des relations ((19) (20)) de la page 106, on trouve, pour le potentiel correspondant au rendement maximum, la valeur

$$E_s = 0,982 - (0,0591 \cdot 3,05) + 0,0591 (\varphi_s - \log (1 + 10^{3,05 - 3,35}))$$

ce qui donne

$$E_s = 0,791 + 0,0591 \varphi_s$$

Cette relation permet de calculer, pour différentes valeurs de l'indice

$$\varphi_s = \log \frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{\text{PNO}},$$

le potentiel correspondant au rendement maximum de transformation en NO_3^- .

D'autre part, en introduisant $\text{pH} = 3,05$ dans la relation (12), on trouve:

$$E_{12} = 0,951 - (0,0788 \cdot 3,05) + 0,0197 \varphi_{12}$$

ce qui donne

$$E_{12} = 0,711 + 0,0197 \varphi_{12}$$

$$\text{où } \varphi_{12} = \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}}$$

En posant $E_s = E_{12}$, on déduit aisément de ces deux relations

$$\varphi_{12} = 4,06 + 3 \varphi_s$$

On déduit de cette formule, pour différentes valeurs de φ_s , les valeurs suivantes de φ_{12} et du taux de transformation q_{\max} correspondant:

$$\varphi_s = \log \frac{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)}{\text{PNO}} = \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1$$

$$\varphi_{12} = \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}} = \quad -1,94 \quad 1,06 \quad 4,06 \quad 7,06$$

On en déduit:

$$\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)} = \quad 0,06 \quad 2,06 \quad 4,06 \quad 6,06$$

$$\text{et } q_{\max} = \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO}_2^-)} = \quad 1,15 \quad 115 \quad 11.500 \quad 1.150.000$$

b) Réduction de l'acide nitrique par le NO.

Le NO est susceptible de réagir avec l'acide nitrique selon la réaction $\text{NO} + 2\text{NO}_3\text{H} = 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, en formant du NO_2 gazeux.

Considérons le cas de solutions nitriques dont on maintient la teneur en ions NO_3^- constante et égale à 1 iongramme NO_3^- par litre, dans lesquelles on fait barboter du NO sous une pression de 1 atm. L'état des systèmes ainsi réalisés sera représenté à la fig. 27 par la

droite (12) d'indice $\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}} = 0$. Les logarithmes des pressions

en NO_2 et en N_2O_4 (auquel peut donner lieu la polymérisation du NO_2) seront égaux aux indices changés de signe des lignes (10) et (11) de 110

la fig. 27 *). On a en effet, comme $\log (\text{NO}_3^-)$ est ici égal à zéro:

$$\text{indice des lignes (10)} = \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}_2} = -\log \text{PNO}_2$$

$$\text{indice des lignes (11)} : \log \frac{(\text{NO}_3^-)^2}{\text{PN}_2\text{O}_4} = -\log \text{PN}_2\text{O}_4$$

D'autre part, la fig. 26 montre que, dans les circonstances de potentiel et de pH réalisées, il peut se former également des quantités sensibles de NO_2H , dont la teneur sera indiquée par l'indice changé de signe des lignes (3).

En déterminant les points de rencontre de la droite (12) d'indice 0 avec les droites (10) d'indices respectivement égaux à 2, 3 et 4 on trouve les valeurs suivantes, lesquelles sont données à titre uniquement indicatif, car la figure dont elles dérivent, valable pour des solutions diluées, ne peut pas s'appliquer aux solutions concentrées que nécessite la réalisation des deux premières valeurs de pH.

indice de la ligne (12) $\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}} =$	0	0	0
indice des lignes (10) $\log \frac{(\text{NO}_3^-)}{\text{PNO}_2} =$	2	3	4
Potentiel	1,043	0,925	0,807
pH	-1,17	+0,33	+1,83
$\log (\text{NO}_3^-)$	0,000	0,000	0,000
$\log (\text{NO}_2\text{H})$	-0,136	-0,644	-1,152
$\log \text{PNO}$	0,000	0,000	0,000
$\log \text{PNO}_2$	-2,000	-3,000	-4,000
$\log \text{PN}_2\text{O}_4$	-3,119	-5,119	-7,119
c'est-à-dire:			
(NO_3^-) (iongr./l.)	1,000	1,000	1,000
(NO_2H) „	0,732	0,227	0,070
PNO (atm.)	1,000	1,000	1,000
PNO_2 „	0,010	0,001	0,0001
PN_2O_4 „	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$

On voit que l'action réductrice de NO sera d'autant plus faible que la solution sera moins acide.

c) Stabilité de l'ammoniaque gazeux.

Les conditions de stabilité de NH_3 gazeux sont définies par les relations simples (8) et (9) qui ont déjà été utilisées pour le tracé de la figure 3.

La plus forte pression réalisable en présence d'une solution en équilibre renfermant une teneur déterminée en azote sera relative au cas

*) La pression de N_2O_4 peut être également déduite de la pression de NO_2 par la relation simple $\log \text{PN}_2\text{O}_4 = 0,881 + 2 \log \text{PNO}_2$, qui dérive de l'application de la formule générale (10) à la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 - 2\text{NO}_2 = 0$.

où tout cet azote se trouve sous forme de NH_4OH et peut être chiffrée par la relation

$$\log p\text{NH}_3 = -1,752 + \log (\text{NH}_4\text{OH})$$

Il en résulte qu'une solution renfermant 1 iongramme d'azote par litre ne pourra jamais, à 25°C. , présenter de pression de NH_3 supérieure à $10^{-1,752}$ atm. et que, dans le cas de la fig. 25 où l'on a représenté des domaines où la pression d'équilibre de N_2 , N_2O et NO est supérieure à 1 atm., il n'existe pas de tel domaine pour NH_3 .

Dans ce diagramme, établi pour des solutions renfermant 1 iongramme d'azote par litre, la pression maxima de NH_3 ($10^{-1,752}$ atm.) sera réalisable au sein du domaine de prédominance de NH_4OH ; des pressions égales respectivement à 10^{-2} et à 10^{-3} atm. seront réalisées pour les points de la figure correspondant à des teneurs en NH_4OH respectivement égales à $10^{-0,248}$ et à $10^{-1,248}$, soit respectivement 0,565 et 0,0565 molécule-gramme NH_4OH /litre. Dans le cas de la fig. 25, ces concentrations seront réalisées p.ex. pour des solutions dont les teneurs en NH_4OH , en NH_4^+ et en NO_2^- présentent respectivement les caractéristiques suivantes, correspondant à 1 iongramme d'azote total en solution:

	pour $p\text{NH}_3 = 10^{-2}$ atm.			pour $p\text{NH}_3 = 10^{-3}$ atm.		
(NH_4OH)	0,565	0,565	0,565	0,0565	0,0565	0,0565
(NH_4^+)	0,435	—	0,2175	0,9435	—	0,47175
(NO_2^-)	—	0,435	0,2175	—	0,9435	0,47175

pour lesquelles on a:

$\log \frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_4\text{OH})}$	—0,114	—	—0,415	1,222	—	0,921
$\log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NH}_4\text{OH})}$	—	—0,114	—0,415	—	1,222	0,921

En portant ces valeurs des logarithmes dans les relations (2) et (7), on trouve respectivement

dans le domaine de prédominance de NH_4OH et NH_4^+ :	les droites	pour $p\text{NH}_3 = 10^{-2}$ atm. $\text{pH} = 9,36$	pour $p\text{NH}_3 = 10^{-3}$ atm. $\text{pH} = 8,03$
dans le domaine de prédominance de NO_2^- :	les droites	$E = 0,801 - 0,0689 \text{ pH}$	$E = 0,814 - 0,0689 \text{ pH}$
sur la ligne qui sépare ces deux domaines de prédominance:	les points	$\begin{cases} \text{pH} = 9,66 \\ E = 0,133 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{pH} = 8,33 \\ E = 0,237 \end{cases}$

Ces caractéristiques permettent de tracer à la fig. 25 les lignes pour lesquelles la pression de NH_3 vaut respectivement 10^{-2} et 10^{-3} atm.; elles sont constituées par des lignes qui montent rectilignement à pH constant jusqu'à proximité du domaine de prédominance de NO_2^- ; elles s'incurvent alors et se confondent pratiquement avec la droite qui sépare les domaines de prédominance de NO_2^- et de NH_4OH .

d) Décomposition chimique et électrochimique de l'acide nitrique et des nitrates.

GMELIN ((⁴⁰) pp. 989 et 997) renseigne une littérature abondante sur le problème complexe de la réduction chimique et électrochimique de l'acide nitrique et des nitrates.

Il est connu, particulièrement par les travaux de TAFEL (¹¹³) que, par réduction cathodique de solutions d'acide nitrique, on peut obtenir, selon la concentration en acide et la nature de la cathode, différents produits de réduction (hydrogène, oxydes d'azote, acide nitreux et nitrites, hydroxylamine, sels ammoniacaux); p.ex. TAFEL a observé, pour une solution aqueuse de NO_3H et de SO_4H_2 , que le rendement en hydroxylamine est de 1 ou 100% et celui en ammoniacque 99 ou 0%, selon que la cathode est constituée par du cuivre spongieux ou par du mercure.

D'autre part, ces différents produits de réduction peuvent être également obtenus par l'action chimique d'hydrogène et de métaux, en présence éventuellement de catalyseurs déterminés.

Il pourrait être utile, lors d'études expérimentales à ce sujet, de mesurer le potentiel du réducteur (cathode ou métal) utilisé *), ainsi que le pH. Une comparaison entre la nature des produits de réduction obtenus et ceux dont la formation est thermodynamiquement possible dans les conditions de potentiel et de pH mises en oeuvre pourrait conduire à des résultats précieux, tels qu'un critère général pour l'obtention de ces différents produits de réduction.

e) Fixation électrochimique de l'azote.

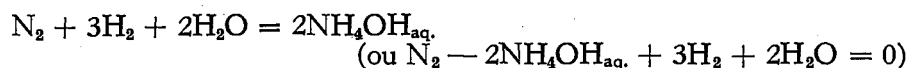
La fig. 25 montre que ni l'azote, ni ses oxydes N_2O et NO ne sont thermodynamiquement stables dans les conditions de pH et de potentiel représentées à l'extérieur des droites $r\text{H} = 0$ et $r\text{O} = 0$ (sauf, en ce qui concerne l'azote, pour la région très acide de la droite $r\text{O} = 0$).

Il en résulte que si l'on électrolyse une solution aqueuse de manière telle qu'il se dégage de l'hydrogène à la cathode et que l'on fait barboter, autour de cette cathode et en contact intime avec elle, un courant d'azote, l'on se trouve dans des conditions où la fixation de l'azote sous

*) KARSCHULIN (⁶¹) a mesuré les potentiels auxquels est soumis du fer lorsqu'il subit le phénomène bien connu de „dissolution périodique” dans des solutions d'acide nitrique de concentration déterminée.

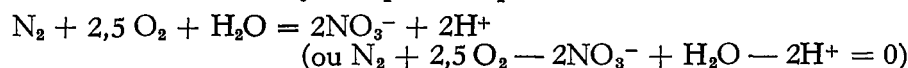
Il en résulte que ce phénomène est lié à une variation pulsatoire du potentiel du fer: la période de dissolution du fer correspond à des potentiels voisins de +0,180 volt (par rapport à l'électrode standard à hydrogène), pour un acide à 36,3% NO_3H ; l'apparition de la courte période pendant laquelle se produit un violent dégagement gazeux avec passivation du fer est liée à un saut subit du potentiel du fer vers des valeurs sensiblement plus élevées. Il serait utile d'effectuer des recherches complémentaires qui permettraient de comparer ces deux groupes de potentiels, d'une part aux potentiels de corrosion et aux potentiels de passivation du fer représentés à la fig. 19, d'autre part aux circonstances de stabilité thermodynamique des oxydes d'azote représentées à la fig. 25.

forme d'ammoniaque est thermodynamiquement possible, selon la réaction:



c'est-à-dire que, en présence d'une cathode et, éventuellement, de catalyseurs convenables, il ne sera pas impossible d'observer une fixation de l'azote sous forme d'ammoniaque.

D'autre part, si l'on électrolyse une solution aqueuse de manière telle qu'il se dégage de l'oxygène à l'anode et que l'on fait barboter, autour de cette anode et en contact intime avec elle, un courant d'azote, de N_2O ou de NO (ou de gaz renfermant un de ces corps, tel que l'air), l'on se trouve dans des conditions où la fixation de l'azote sous forme de nitrate est thermodynamiquement possible, selon la réaction:



c'est-à-dire que, en présence d'une anode et, éventuellement, de catalyseurs convenables, il ne sera pas impossible d'observer une fixation de l'azote sous forme de nitrate.

La combinaison de ces deux réactions, dans une cellule à diaphragme, entraînerait une double fixation de l'azote, avec formation d'ammoniaque et d'acide nitrique.

ANNEXE

POTENTIELS CHIMIQUES STANDARDS μ° DE SUBSTANCES INORGANIQUES.

La plupart des valeurs ci dessous, exprimées en calories, sont empruntées aux tableaux établis par ULICH dans les tables de LANDOLT *) et par WOHL dans le Chemiker Taschenbuch **), où elles figurent sous la dénomination de „Standardbildungsarbeiten”; nous les avons généralement admises sans les avoir soumises à un examen critique; les valeurs marquées ° ont été évaluées par nous.

Après l'achèvement du présent mémoire, nous avons eu connaissance d'une importante publication de LATIMER (71) où sont examinées de manière critique les caractéristiques thermodynamiques d'un très grand nombre de substances, et où sont renseignées de nombreuses valeurs de constantes d'équilibre, de potentiels électriques standards, de potentiels chimiques standards (désignés sous le nom de „free energies” ΔF) et d'entropies. Les circonstances actuelles, résultant des hostilités, ne nous ayant pas permis d'acquérir cette publication et de l'examiner de manière approfondie, ni d'entrer en relation avec leur auteur, nous n'avons pas introduit dans le tableau ci dessous de valeurs admises par LATIMER. Ces valeurs de LATIMER, qui diffèrent parfois sensiblement de celles que nous renseignons ici, ont été choisies à la suite d'un examen critique approfondi, et sont relatives à un très grand nombre de substances; l'utilisation de cette publication de LATIMER est donc fortement à recommander à tout lecteur s'intéressant aux équilibres chimiques et électrochimiques.

L'indication de l'état sous lequel se trouvent les différents corps cités ci dessous sera effectuée comme suit, selon la nomenclature adoptée par ULICH *):

corps solides	[M]
corps liquides	M
corps gazeux	(M)
corps en solution aqueuse	M_{aq} .

*) LANDOLT-BORNSTEIN (**). 2. Ergänzungsband pp. 1593 et suivantes (1931).

3. Ergänzungsband pp. 2836 et suivantes (1936).

**) Chemiker Taschenbuch (128) 3ème partie, pp. 237 à 239 (1939).

VALEURS DES POTENTIELS CHIMIQUES STANDARDS.

<i>Aluminium.</i>		$\text{NO}_2\text{H}_{\text{aq.}}$	— 13.070	$[\text{CaCO}_3] \text{ calc.}$	—270.390
$[\text{Al}]$	0	$\text{NO}_2^-_{\text{aq.}}$	— 8.500	$[\text{CaCO}_3] \text{ arag.}$	—270.200
$\text{Al}^{+++}_{\text{aq.}}$	—116.900	$\text{NO}_3^-_{\text{aq.}}$	— 26.500	$[\text{CaF}_2]$	—276.800
$\text{AlO}_2^-_{\text{aq.}}$	—201.130°	(NH_3)	— 3.910	$[\text{CaS}]$	—109.800
$[\text{Al}_2\text{O}_3]$	—371.100	NH_3	— 2.620	$[\text{CaSO}_4]$	—311.470
(AlCl_3)	—144.600	$\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq.}}$	— 62.860	<i>Carbone.</i>	
$[\text{AlN}]$	— 71.411	$\text{NH}_4^+_{\text{aq.}}$	— 18.930	$[\text{C}] \text{ graph.}$	0
$[\text{Al}_4\text{C}_3]$	— 53.240	$[\text{NH}_4\text{Cl}]$	— 47.810	$[\text{C}] \text{ diam.}$	+ 390
<i>Antimoine.</i>		(NOCl)	+ 16.010	(CO)	— 32.510
$[\text{Sb}]$	0	(NOBr)	+ 19.260	(CO_2)	— 94.260
$[\text{Sb}_2\text{O}_3] \text{ cub.}$	—149.690	<i>Barium.</i>		$\text{CO}_3\text{H}_{2\text{aq.}}$	—148.810
$[\text{Sb}_2\text{O}_3] \text{ rhomb.}$	—147.890	$[\text{Ba}]$	0	$\text{CO}_3\text{H}^-_{\text{aq.}}$	—140.000
<i>Argent.</i>		$\text{Ba}^{++}_{\text{aq.}}$	—136.600	$\text{CO}_3^-_{\text{aq.}}$	—125.760
$[\text{Ag}]$	0	<i>Berillium.</i>		(COS)	— 39.600
$\text{Ag}^+_{\text{aq.}}$	+ 18.448	$[\text{Be}]$	0	CCl_4	— 15.400
$[\text{Ag}_2\text{O}]$	— 2.395	$\text{Be}^{+++}_{\text{aq.}}$	— 90.500	(COCl_2)	— 48.770
$[\text{AgCl}]$	— 26.220	<i>Brome.</i>		(CS_2)	+ 17.600
$[\text{AgBr}]$	— 22.910	Br_2	0	HCN	+ 29.660
$[\text{AgI}] \text{ hex.}$	— 16.356	(Br)	+ 19.680	$\text{CN}^-_{\text{aq.}}$	+ 39.370
$[\text{AgI}] \text{ préc.}$	— 15.825	(Br_2)	+ 755	(C_2N_2)	+ 92.000
$[\text{Ag}_2\text{S}]$	— 9.770	$\text{Br}_{2\text{aq.}}$	+ 977	$\text{CNOH}_{\text{aq.}}$	— 28.980
$[\text{AgNO}_3]$	+ 4.900	(HBr)	— 12.540	$\text{CNO}^-_{\text{aq.}}$	— 23.750
$[\text{Ag}_2\text{SO}_4]$	—145.950	$\text{Br}^-_{\text{aq.}}$	— 24.595	$[\text{CIN}]$	+ 42.790
$[\text{Ag}_2\text{CO}_3]$	—103.910	$\text{Br}_3^-_{\text{aq.}}$	— 25.230	<i>Chlore.</i>	
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^-_{\text{aq.}}$	—226.345	$\text{BrOH}_{\text{aq.}}$	— 19.680	(Cl_2)	0
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{\text{aq.}}$	— 4.003	$\text{BrO}_3^-_{\text{aq.}}$	+ 2.300	(Cl)	+ 25.900
$[\text{AgCN}]$	+ 38.499	(BrCl)	— 250	Cl_2	+ 1.146
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-_{\text{aq.}}$	+ 72.047	<i>Cadmium.</i>		$\text{Cl}_{2\text{aq.}}$	+ 1.650
<i>Arsenic.</i>		$[\text{Cd}]$	0	(HCl)	— 22.740
$[\text{As}]$	— 0	Cd	+ 563	$\text{Cl}^-_{\text{aq.}}$	— 31.345
$[\text{As}_2\text{O}_3]$	—137.300	(Cd)	+ 18.616	$\text{ClOH}_{\text{aq.}}$	— 19.018
$[\text{As}_2\text{O}_5]$	—185.400	Cd amalg.	— 2.330	$\text{ClO}^-_{\text{aq.}}$	— 6.500
AsF_3	—189.000	$\text{Cd}^{++}_{\text{aq.}}$	— 18.348	$\text{ClO}_3^-_{\text{aq.}}$	— 250
$(\text{AsF}_3)_2$	—188.000	$[\text{CdO}]$	— 55.064	$\text{ClO}_4^-_{\text{aq.}}$	— 10.937
AsCl_3	— 64.550	$[\text{Cd}(\text{OH})_2]$	—112.178	(Cl_2O)	+ 21.210
$(\text{AsCl}_3)_2$	— 62.075	$[\text{CdCl}_2]$	— 81.860	<i>Chrome.</i>	
<i>Azote.</i>		$[\text{CdBr}_2]$	— 70.100	$[\text{Cr}]$	0
(N_2)	0	$[\text{CdSO}_4]$	—194.710	$\text{Cr}^{++}_{\text{aq.}}$	— 25.670°?
(N)	+102.500	<i>Calcium.</i>		$\text{Cr}^{+++}_{\text{aq.}}$	— 35.220°?
$\text{N}_{2\text{aq.}}$	+ 4.360	$[\text{Ca}]$	0	$\text{CrOH}^{++}_{\text{aq.}}$	— 86.040°?
(N_2O)	+ 24.770	$\text{Ca}^{++}_{\text{aq.}}$	—133.600	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+_{\text{aq.}}$	—134.120°?
(NO)	+ 20.850	$[\text{CaO}]$	—145.300	$\text{CrO}_4\text{H}_{2\text{aq.}}$	—172.569°?
(NO_2)	+ 11.920	$[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	—214.600	$\text{CrO}_4\text{H}^-_{\text{aq.}}$	—171.560°?
(N_2O_4)	+ 22.640			$\text{CrO}_4^-_{\text{aq.}}$	—162.700°?
				$\text{CrO}_2^-_{\text{aq.}}$	—111.260°?
				$[\text{Cr}(\text{OH})_2]$	—127.440°?
				$[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	—188.260°?

Abbréviations: amalg.: amalgame à 2 phases; calc.: calcite; arag.: aragonite.

<i>Cobalt.</i>	<i>Fluor.</i>	<i>Manganèse.</i>
[Co] 0	(Fl ₂) 0	[Mn] 0
[CoO] — 50.630	Fl ₂ - _{aq.} — 65.600	[MnO] — 90.240
[Co ₃ O ₄] — 181.355	(HFl) — 65.000	[Mn ₃ O ₄] — 320.000
	(HFl) ₆ — 371.100	[MnO ₂] — 112.600
<i>Cuivre.</i>		[MnS] — 64.000 ?
[Cu] 0	<i>Gallium.</i>	
Cu + 2.280	[Ga] 0	<i>Mercur.</i>
(Cu) + 78.940	Ga ⁺⁺⁺ _{aq.} — 36.000	Hg 0
(Cu ₂) + 82.565		[Hg] + 149
Cu amalg. — 240	<i>Hydrogène.</i>	(Hg) + 7.630
Cu ⁺ _{aq.} + 12.050	(H ₂) 0	Hg ₂ ⁺⁺ _{aq.} — 37.240
Cu ⁺⁺ _{aq.} + 15.912	(H) + 48.300	Hg ⁺⁺ _{aq.} — 39.680
CuO ₂ H ⁻ _{aq.} — 60.960°	H _{2aq.} + 4.180	[HgO] jaune — 13.850
CuO ₂ ⁻ _{aq.} — 43.100°	H ⁺ _{aq.} 0	[HgO] rouge — 13.940
[Cu ₂ O] — 34.990	(HD) — 351	[HgCl] — 25.163
Cu ₂ O — 20.230		[HgCl ₂] — 43.550
[CuO] — 30.300	<i>Indium.</i>	HgCl ₂ — 41.930
CuO — 19.470	[In] 0	(HgCl ₂) — 34.570
[Cu(OH) ₂] — 84.900°	In ⁺⁺⁺⁺ _{aq.} — 7.750	[HgBr] — 21.350
[Cu ₂ S] — 20.640		[HgI] — 13.290
[CuS] — 11.720		[Hg ₂ SO ₄] — 147.830
[CuCl] — 28.490	<i>Iode.</i>	
CuCl ₂ ⁻ _{aq.} — 58.222	[I] 0	<i>Nickel.</i>
[CuCl ₂ . 2H ₂ O] — 157.220	I ₂ + 920	[Ni] 0
[CuSO ₄] — 156.200	(I) + 14.400	[NiO] — 56.497
[CuO . CuSO ₄] — 186.570	(I ₂) + 4.630	
	I _{2aq.} + 3.926	<i>Or.</i>
	I ⁻ _{aq.} — 12.361	
<i>Etain.</i>	I ₃ ⁻ _{aq.} — 12.315	[Au] 0
[Sn] blanc 0	(HI) + 315	[Au ₂ O ₃] + 18.810
[Sn] gris + 9	HIO _{aq.} — 23.170	
Sn ⁺⁺ _{aq.} — 6.276	IO ₃ ⁻ _{aq.} — 31.580	<i>Oxygène.</i>
[SnO] — 61.332	IO ₄ ⁻ _{aq.} — 18.500	(O ₂) 0
[SnO ₂] — 123.200	(ICl) — 1.370	(O) + 57.500
[SnCl ₄] — 113.210 ?	[ICl ₃] — 5.410	(O ₃) + 38.850
[SnOHCl . H ₂ O] — 154.490	(IBr) + 970	O _{2aq.} + 3.900
		[H ₂ O] — 56.420
<i>Fer.</i>	<i>Lithium.</i>	H ₂ O — 56.560
[Fe]α 0	[Li] 0	(H ₂ O) — 54.507
[Fe]γ + 64	Li ⁺ _{aq.} — 68.248	(OH) + 4.850
Fe ⁺⁺ _{aq.} — 20.310	[LiOH] — 105.130	OH ⁻ _{aq.} — 37.455
FeO ₂ H ⁻ _{aq.} — 90.250° ?	[LiCl] — 91.610	[H ₂ O ₂] — 27.980
Fe ⁺⁺⁺ _{aq.} — 3.120	[Li ₂ SO ₄] — 313.610	H ₂ O ₂ — 28.230
FeOH ⁺⁺ _{aq.} — 56.650°		(H ₂ O ₂) — 24.730
FeO ₄ ⁻ _{aq.} — 111.760° ?	<i>Magnésium.</i>	H ₂ O _{2aq.} — 31.470
[Fe(OH) ₂] — 115.200	[Mg] 0	HO ₂ ⁻ _{aq.} — 15.610
[Fe(OH) ₃] — 167.640° ?	Mg ⁺⁺ _{aq.} — 108.500	
[FeO] — 58.720	[Mg(OH) ₂] — 168.440°	<i>Phosphore.</i>
[Fe ₂ O ₄] — 241.820	[MgO] — 138.690	
[Fe ₂ O ₃] — 176.100 ?	[MgCO ₃] — 227.990°	[P] blanc 0
[FeS] — 23.100	[MgCl ₂] — 140.890	(P ₂) + 16.070
[FeS ₂] — 32.780	[MgBr ₂] — 144.000	(P ₄) + 5.850

(PH ₃)	— 3.296	<i>Selenium.</i>		<i>Strontium.</i>	
PCl ₃	— 63.300	[Se]	0	[Sr]	0
(PCl ₃)	— 62.220	SeO ₃ H ₂ aq.	—101.360	Sr ⁺⁺ aq.	—135.900
<i>Plomb.</i>		SeO ₃ H ⁻ aq.	— 97.850		
[Pb]	0	SeO ₄ H ⁻ aq.	—107.710	<i>Tellure.</i>	
Pb	+ 530	<i>Silicium.</i>		[Te]	0
(Pb)	+ 41.760	[Si]	0	Te ⁺⁺⁺⁺ aq.	— 52.430
Pb amalg.	— 270	SiCl ₄	—135.600 ?	[TeO ₂]	— 64.320
Pb ⁺⁺ aq.	— 5.551	<i>Sodium.</i>		<i>Thallium.</i>	
PbOH ⁺ aq.	— 53.440	[Na]	0	[Tl]	0
Pb(OH) ₂ aq.	— 96.870	Na ⁺ aq.	— 62.588	Tl amalg.	— 55
PbO ₂ H ⁻ aq.	— 80.600	[NaOH]	— 90.760	Tl ⁺ aq.	— 7.760
[PbO] jaune	— 44.887	[NaF]	—129.500	[Ti ₂ O]	— 32.410
[PbO] rouge	— 45.050	[NaCl]	— 91.792	[TiOH]	— 45.400
[Pb ₃ O ₄]	—147.270	[NaBr]	— 83.105	[TiCl]	— 44.164
[PbO ₂]	— 52.010	[NaI]	— 68.465	[TiBr]	— 39.740
[PbCl ₂]	— 74.990	[NaNO ₃]	— 88.300	[TlI]	— 30.020
PbCl ₂	— 58.700	[Na ₂ SO ₄]	—301.670	[Ti ₂ SO ₄]	—196.740
PbCl ₅ ⁻ aq.	—104.700	<i>Soufre.</i>		<i>Vanadium.</i>	
[PbBr ₂]	— 62.065	[S] rhomb.	0	[V]	0
[PbI ₂]	— 41.501	[S] monocl.	+ 18	[V ₂ O ₂]	—216.510
[PbS]	— 22.220	S λ	+ 94	[V ₂ O ₃]	—299.280
[PbSO ₄]	—192.160	(S ₂)	+ 18.280	[V ₂ O ₄]	—345.850
[PbCO ₃]	—149.000	(S ₆)	+ 11.900		
[Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]	—407.070	(S ₈)	+ 10.000	<i>Zinc.</i>	
<i>Potassium.</i>		(SH ₂)	— 17.550	[Zn]	0
[K]	0	SH ₂ aq.	— 6.490	Zn	+ 998
K ⁺ aq.	— 67.477	SH ⁻ aq.	+ 2.980	(Zn)	+ 22.885
[KOH]	— 92.950	S ⁼⁼ aq.	+ 23.450	Zn ⁺⁺ aq.	— 34.984
[KCl]	— 97.700	(SO ₂)	— 69.660	[Zn(OH) ₂]	—132.220
[KBr]	— 90.455	SO ₃ H ₂ aq.	—126.330	[ZnO]	— 75.930
[KI]	— 77.520	SO ₃ H ⁻ aq.	—123.920	[ZnCl ₂]	— 87.800
[KClO ₃]	— 69.250	SO ₃ ⁻ aq.	—116.680	[ZnBr ₂]	— 74.140
[KClO ₄]	— 73.650	S ₂ O ₃ ⁻ aq.	—125.110	[ZnCO ₃]	—175.500
[KNO ₃]	— 95.000	(SO ₃)	— 85.890	[ZnSO ₄]	—204.350
[K ₂ SO ₄]	—313.520	SO ₄ ⁻ aq.	—176.540	[3ZnO . 2SO ₃]	—474.300
[KHg ₁₂]	— 23.430	SFl ₆	—238.000		
<i>Rubidium.</i>		(SO ₂ Cl ₂)	— 71.560		
[Rb]	0				
Rb ⁺ aq.	— 67.473				

BIBLIOGRAPHIE

	Pages
1. BAUER, O., KRÖHNKE, O. et MASING, G.,	Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Vol. I. Hirzel Leipzig (1936) 88
2. BAWN et EVANS, A. G.,	Trans. Far. Soc. (1935) 31, 1392 16
3. BENNET, W. H.,	Trans. Far. Soc. (1932) 28, 889 94
4. BJERRUM,	Z. Phys. Chem. (1910) 73, 724 93, 94
5. BRANDSMA, W. F.,	Rec. Trav. Chim. (1928) 47, 94 16
6. BRANDSMA, W. F.,	Rec. Trav. Chim. (1929) 48, 1205 16
7. BRAY et HERSHEY,	J. Am. Chem. Soc. (1934) 56, 1889 83
8. BURGERS, W. G.,	Chem. Weekblad (1942) 39, 198, 215 22
9. BUYDENS, R.,	J. Pharm. Belg. (1941) nos 6, 7, 8 38
10. CHAUDRON, G.,	Communication personnelle du 29 octobre 1938 60, 80
11. CHAUDRON, G.,	Chim. Ind. (1931) 26, 273 91
12. CHIPMAN et MURPHY,	Trans. Amer. Soc. Met. (1933) 25, 319 83, 84
13. CLARK, W. M.,	The determination of hydrogen ions. Baillière, Tyndall et Cox—Londres (1928) 14
14. COIN, L.,	Ann. Hygiène (1942) 20, 145 38
15. COLOMBIER, L.,	L'état passif des métaux. Etude de la passivité du nickel. Thèse Nancy (1936) 14
16. COOPER, L. H. N.,	Proc. Royal Soc. London B. (1937) 124, 299—307 83
17. DEBYE et HÜCKEL,	Physik. Z. (1923) 24, 185, 334; Physik. Z. (1924) 25, 97 17
18. DE DONDER, TH.,	L'affinité — Gauthier Villars — Paris (1927) 16, 22
19. DE DONDER, TH.,	L'affinité — Gauthier Villars — Paris (1936); (Rédaction Nouvelle par P. van Rijsselberghe) 11, 12, 54
20. DE DONDER, TH.,	Bull. Acad. Roy. Belg. (1942) 28, 626 54
21. DÉRIBÉRE, M.,	Les Applications Industrielles du rH — Dunod — Paris (1937) 14
22. DONY HÉNAULT, O.,	Bull. Soc. Chim. Belg. (1910) 24, 56 79
23. ERCULISSE, P.,	Cours de Chimie analytique (Univ. Bruxelles) 18, 21 26, 27, 29, 34
24. ERCULISSE, P.,	Les bases théoriques de la Corrosion. Procès verbal Association Belge pour l'Etude, l'Essai et l'Emploi des Matériaux (1937) n° 8 57
25. ERCULISSE, P.,	Considérations générales sur les méthodes d'Epuration des Eaux d'alimentation de chaudières „Bulletin Sofina" décembre 1939 21
26. EVANS, A. G. et EVANS, M. G.,	Trans. Far. Soc. (1935) 31, 1400 16
27. EVANS, M. G. et POLANYI,	Trans. Far. Soc. (1935) 31, 875 16
28. EVANS, U. R.,	J. Inst. Metal. (1923) 30, 267 91
29. EVANS, U. R.,	J. Chem. Soc. (1930) 478 88
30. EVANS, U. R.,	Metals and Alloys (1931) 2 Février 91
31. EVANS, U. R. et HOAR, T. P.,	Trans. Far. Soc. (1934) 30, 424—432 61
32. EVANS, U. R.,	Metallic Corrosion, Passivity and Protection — Ed. Arnold — Londres (1937) 14, 91
33. EYRING, H.,	J. Chem. Physics (1935) 3, 107 16
34. FENWICK, F.,	J. Am. Chem. Soc. (1926) 48, 860 62
35. FRANQUIN, J. et MARÉCAUX, P.,	Chim. et Ind. no spéc. (1938) 532—547 38
36. FRICKE et HÜTTIG,	Hydroxyde und Oxyhydrate, P. Walden — Handbuch der allgemeinen Chemie — Band IX — Akad. Verlagsgesellschaft — Leipzig 31, 62, 65, 83, 87
37. FRICKE et MEYRING,	Z. anorg. allg. Chem. (1933) 214, 269. 30, 31, 32
38. GATTY, O. et SPOONER, E.C.R.,	The Electrode Potential Behavior of corroding Metals

	in aqueous solutions — At the Clarendon Press — Oxford (1938)	57, 61, 82
39. GLASSTONE, S.,	Electrochimie des Solutions. (trad. Dupont et Jacquet). Alcan. Paris (1936)	17
40. GMELIN,	Handbuch der anorganischen Chemie — 8e Ed. „Stickstoff“ — Verlag Chemie — Berlin (1935—1936)	107, 113
41. GMELIN,	Handbuch der anorganischen Chemie — 8e Ed. „Eisen B“. Verlag Chemie Berlin (1932)	88
42. GROESBECK, E. C. et WALDRON, L. J.,	Proc. Amer. Soc. Test. Mat. (1931) II 286	91
43. GRUBE et BREITINGER,	Z. Elektrochemie (1927) 33, 112—114	94
44. GRUBE et GMELIN,	Z. Elektrochemie (1920) 26, 459	83, 88
45. GUILLERD, J.,	Ann. Hygiène (1941) n° 5	38
46. HABER, F.,	Z. Elektrochemie (1898) 4, 506	13, 55
47. HABER, F.,	Z. Physik. Chemie (1900) 32, 193—270	13, 53, 55
48. HERZOG, E. et CHAUDRON, G.,	Bull. Soc. Chim. (1931) 49, 702	91
49. HERZOG, E. et CHAUDRON, G.,	C. R. (1931) 837	91
50. HEYROVSKY, J.,	J. Chem. Soc. (1920) 117, 20	30
51. HEYROVSKY, J.,	Trans. Far. Soc. (1930) 58, 341	18
52. HEYROVSKY, J.,	Polarographie, Springer, Vienne (1941)	44
53. HOAR, T. P.,	Chim. et Ind. no spéc. (1939) 41, 118c—124c	57
54. HOAR, T. P.,	Trans. Far. Soc. (1937) 38, 1152—1167	61
55. HOAR, T. P. et EVANS, U. R.,	J. Chem. Soc. (1932) 2476	92
56. HODGMAN, CH. D.,	Handbook of Chemistry and Physics 26 (1936) Ed. Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland 84, 94	84, 94
57. HOOVER,	J. Am. Water Works Ass. (1938) 1891	38
58. HUYBRECHTS, M.,	Le pH et sa mesure — Le potentiel d'oxydo — réduction — Thône — Liège (1932)	14, 38, 45, 48
59. JOLIBOIS, P.,	Les méthodes actuelles de la Chimie — A. Colin, Paris (1938)	13, 25
60. JOLIBOIS, P.,	Berichte (1938) 71, 73	79
61. KARSCHULIN,	Z. Elektrochemie (1937) 43, 588, 591	113
62. KASSEL,	J. Chem. Physics (1933) 1, 414	44
63. KASSEL,	J. Am. Chem. Soc. (1943) 56, 1838	98
64. KOLTHOFF, J. M.,	La détermination colorimétrique de la concentration en ions hydrogène. Gauthier Villars — Paris (1926)	27
65. KRAUSE, A.,	Z. Anorg. Allg. Chem. (1928) 174, 145	88
66. LANDOLT-BÖRNSTEIN,	Physikalische chemische Tabellen — II et III. Ergänzungsbände	94, 115
67. LANGE, E. et NAGEL, K.,	Z. Elektrochemie (1938) 44, 637	15
68. LANGE, E. et NAGEL, K.,	Z. Electrochemie (1938) 44, 792—813	15, 38
69. LANGE, E. et NAGEL, K.,	Z. Elektrochemie (1938) 44, 856—870	15
70. LANGELIER,	J. Am. Water Works Ass. (1936) 28, 1500	17, 38
71. LATIMER, W. M.,	The oxydation states of the Elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice Hall. New York (1938)	72, 115
72. LÉONET, G.,	Bull. Assoc. Gaziers Belges, déc. 1936	37
73. LÉONET, G.,	Bull. Assoc. Gaziers Belges, déc. 1938	37
74. LEWIS,	Z. phys. Chemie (1908) 61, 129	17
75. LEWIS et RANDALL,	Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances — New York (1923) 44, 62, 83, 84, 95, 98	44, 62, 83, 84, 95, 98
76. MAC AULAY et WHITE,	J. Chem. Soc. London (1930) 194	61
77. MAC BAIN et VAN RIJSSELBERGHE,	J. Chem. Soc. (1928) 50, 3009	29
78. MAC DOWELL, L. A. et JOHNSTON, H. L.,	J. Am. Chem. Soc. (1936) 58, 2009	62
79. MARCELIN,	Annales Physique (1915) (9) III, 120	16
80. MEUNIER, F.,	J. Chim. phys. (1925) 22, 595—630	54
81. MEUNIER, F. et BIHET, O.,	Chim. et Ind. (1934) 31, no spéc. 444	61
82. MEYER, J.,	Bull. Soc. Chim. Belg. (1908) 22, 259	79

83. MICHAELIS, L.,	Die Wasserstoffionenkonzentration, J. Springer, Berlin (1922 et 1929)	14, 27
84. MICHAELIS, L.,	Oxydations — Reduktionspotentiale. J. Springer, Berlin (1933).	14, 16, 19
85. MÜLLER, E.,	Das Eisen und seine Verbindungen. Dresde et Leipzig (1917)	14, 88
86. MÜLLER, W. J.,	Z. Elektrochemie (1924) 30, 405	90
87. MÜLLER, W. J. et LÖWY, O.,	Wiener Monatshefte (1928) 49, 64	90
88. MÜLLER, W. J.,	Die Bedeckungstheorie des Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Verlag Chemie, Berlin (1933)	14
89. MÜLLER, W. J.,	Electrochemical Soc. Preprint 76—28 (1939) 349—379	57
90. NOYES, A. A. et CHOW, M.,	J. Am. Chem. Soc. (1918) 40, 739	74
91. PALMAER, W.,	The Corrosion of Metals-Svenska Bokhandelscentralen (1929—1931)	14
92. PETERS,	Z. Physik. Chemie (1898) 26, 193	38
93. PICK,	Z. Elektrochemie (1930) 26, 193	109
94. POURBAIX, M.,	Bull. Soc. Belg. Ing. Ind. (1934) 671—701, 783—817	16
95. POURBAIX, M.,	Rev. Univ. Mines (1935) 11, 367—370	16
96. POURBAIX, M.,	Bull. Soc. Chim. Belg. (1938) 47, XLVIII—L	13
97. POURBAIX, M.,	Métaux et Corrosion (1938) 14, 189	13, 65
98. POURBAIX, M.,	Chim. et Ind. no spéc. (1939) 41, 110c—117c	11, 13, 56, 57, 65
99. RANDALL et FRANDSEN,	J. Am. Chem. Soc. (1932) 54, 40, 47	83, 84
100. RANDALL et YOUNG,	J. Am. Chem. Soc. (1928) 50, 989	74
101. RANDALL, NIELSEN et WEST,	Ind. Eng. Chem. (1931) 23, 388	62
102. REILLER, R.,	Evolution du Potentiel du fer dans la corrosion par effet Evans, Publ. sc. techn. Secr. Etat Aviation n° 180 Blondel La Rougery et Gauthier Villars Paris (1942) 61, 91 Métaux Corrosion Usure (1942) 17, 19, 44	61, 91
103. REILLER, R.,	Versl. Ak. Wetensch. Amsterdam (1911) 19, 878 (holl.)	16
104. SCHEFFER, F. E. C. et KOHNSTAMM,	Versl. Ak. Wetensch. Amsterdam (1911) 13, 789 (angl.)	16
105. SCHEFFER, F. E. C. et KOHNSTAMM,	Versl. Ak. Wetensch. Amsterdam (1913) 21, 1134 (holl.)	16
106. SCHEFFER, F. E. C.,	Versl. Ak. Wetensch. Amsterdam (1913) 15, 1109 (angl.)	16
107. SCHEFFER, F. E. C.,	Rec. Trav. Chim. (1926) 45, 522	16
108. SCHEFFER, F. E. C. et BRANDSMA, W. F.,	Z. Ang. Chemie (1936) 49, 649—653	16
109. SCHENCK, R.,	Chem. News (1929) 138, 354	84
110. SCHRAGER,	Biochem. Zeitschrift (1909) 21, 131—200, 200—304	27
111. SÖRENSEN,	Z. Elektrochemie (1905) 11, 345	72
112. SPITZER, F.,	Z. Anorg. Chemie (1902) 31, 289	113
113. TAFEL, J.,	Proc. Royal Soc. (1925) 108, A, 105	18
114. TAYLOR, H.,	Berichte (1914) 47, 945	19
115. THIEL et STROHECKER,	Thèse Nancy (1937)	14, 61, 83, 87, 101
116. THIESSE, X.,	Gesundh. Ing. (1912) 34, 669	38
117. TILLMANS, J. et HEUBLEIN,	Z. f. Unters. Lebensmitteln (1929) 58, 33	38
118. TILLMANS, J. et HECKMAN,	Métaux et Corrosion (1938) 14, 195	14, 61
119. TRAVERS, A.,	Manuel de Chimie analytique, II, Dunod, Paris (1925) 35	
120. TREADWELL, F. P.,	Chimische Thermodynamik	62, 83, 84, 95, 98, 115
121. ULICH,	J. Am. Chem. Soc. (1923) 45, 2493	84
122. VAN BOHERSON et ROBERTSON,	Bull. Acad. Belgique (1938) 353	16
123. VAN RIJSSELBERGHE, P.,	Z. Anorg. Allg. Chem. (1922) 124, 70	65
124. VON EULER,	Z. Elektrochemie (1938) 44, 391	15, 52
125. WAGNER, C. et TRAUD, W.,	Sc. Rep. Tokoku Univ. (1934) 23, 115	74
126. WANATABE, M.,	Trans. Far. Soc. (1933) 29, 1322	61
127. WHITBY,	Chemiker-Taschenbuch (1939) 59, III, 208—241 13, 25, 115	
128. WOHL, K.,	Oxydations et Réductions-Presses univ. France, Paris (1930)	14
129. WURMSER, R.,	Bull. Soc. Chim. France (1937) 1942—1962	14
130. WURMSER, R.,		

TABLE DES FIGURES

	Planches.
Fig. 1a, 1b. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes homogènes (dissociation)	2, 3
Fig. 2. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (solubilité d'hydroxydes)	4
Fig. 3. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (solubilité de gaz acides ou alcalins)	5
Fig. 4a, 4b. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes homogènes (potentiels d'oxydoréduction)	6, 7
Fig. 5. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (potentiels de dissolution)	8
Fig. 6. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (potentiels d'électrodes à gaz)	8
Fig. 7. Équilibre H_2O	9
Fig. 8a. Milieux acides, alcalins, oxydants et réducteurs	9
Fig. 8b. Stabilité et décomposition de l'eau. Potentiels anodiques et cathodiques	9
Fig. 9. Équilibre $Cu - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous	10
Fig. 10. Équilibre $Cu - H_2O$. Domaines de stabilité des corps condensés	10
Fig. 11. Équilibre $Cu - H_2O$. Diagramme d'ensemble	11
Fig. 12. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	12
Fig. 13. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Domaines de stabilité des corps condensés	12
Fig. 14. Équilibre $Cu - H_2O$. Diagramme d'ensemble (détail)	13
Fig. 15. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Diagramme d'ensemble (détail), pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	13
Fig. 16. Influence du potentiel sur les activités en Cu^+ , en Cu^{++} , en $CuCl_2^-$ et en $Cu^+ + Cu^{++} + CuCl_2^-$, en présence de Cu métallique et en présence de CuCl, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	14
Fig. 17. Electrolyse de solution de cuivre	14
Fig. 18. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du cuivre	14
Fig. 19. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer	14
Fig. 20. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer, en présence de chromate, pour des solutions renfermant 155 gr K_2CrO_4 et 3,5 gr Cl^- par litre	14
Fig. 21. Équilibre $Fe - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous	16
Fig. 22a. Équilibre $Fe - H_2O$. Diagramme d'ensemble, dans le cas d'un oxyde $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ de produit de solubilité $(Fe^{+++})(OH^-)^3$ égal à $10^{-38,25}$	16
Fig. 22b. Équilibre $Fe - H_2O$. Diagramme d'ensemble, dans le cas d'un oxyde $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ de produit de solubilité $(Fe^{+++})(OH^-)^3$ égal à $10^{-42,00}$	17
Fig. 23. Équilibre $Cr - H_2O$. Domaines de prédominance de corps dissous. (Schéma approximatif)	15
Fig. 24. Équilibre $Cr - H_2O$. Diagramme d'ensemble. (Schéma approximatif)	15
Fig. 25. Équilibre $N - H_2O$. Diagramme d'ensemble	17
Fig. 26. Équilibre $N - H_2O$. Équilibres homogènes	18
Fig. 27. Équilibre $N - H_2O$. Équilibres hétérogènes et domaines de prédominance de corps dissous	19

STELLINGEN.

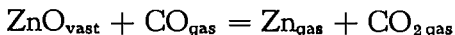
1.

De „sublimatiespanningen” van ZnO, door FEISER gemeten en door MAIER, als ook door HÜTTIG en TOISCHER besproken, corresponderen zeer waarschijnlijk niet met een verdamping onder vorming van ZnO in gastoestand, zooals FEISER het vermoedt, maar met een ontleding onder vorming van gasvormig Zn en zuurstof.

De dissociatiespanningen van ZnO kunnen ongeveer voorgesteld worden door de vergelijking:

$$\log P_{(\text{atm.})} = -\frac{16173}{T} + 7,24,$$

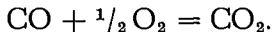
die men kan afleiden uit de experimenteele waarden, door MAIER en RALSTON gevonden voor het evenwicht:



en uit de vergelijking:

$$\log \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}} = -\frac{14680}{T} + 4,48,$$

door REY voorgesteld voor het evenwicht:



Daaruit volgt, dat de „sublimatiewarmte” van ZnO waarschijnlijk een grootte-orde heeft van 111000 cal. per molgr. ZnO, een waarde, die aanmerkelijk verschilt van de waarde 193000 cal., die, zooals HÜTTIG en TOISCHER aangetoond hebben, volgt uit de experimenteele onderzoeken van FEISER.

FEISER, Metall und Erz **26** (1929) 280.

HÜTTIG en TOISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 274.

MAIER, Bureau of Mines, Bull. **324** (1930) 20.

MAIER en RALSTON, J. Am. chem. Soc. **48** (1926) 364.

REY, Equilibres chimiques et métallurgie, Ed. Thône, Liège (1939) 203.

2.

De twee voornaamste eigenschappen van cokes voor hoogovens schijnen tegenwoordig te zijn: een groote hardheid en een klein volumegewicht (d.i. een klein soortelijk gewicht). Over het reactievermogen ten opzichte van CO₂ wordt verschillend geoordeeld: talrijke metalurgen achten sterk reactieve cokes gewenscht; anderen niet.

Wij zijn van meening, dat een groot reactievermogen waarschijnlijk gunstig is; nochtans kan die vraag slechts opgelost worden door het vergelijken in den hoogoven van cokes met verschillend reactievermogen, maar met dezelfde hardheid en hetzelfde soortelijk gewicht.

DERCLAYE, Rev. univ. Mines **35** (1942) 232.

GMELIN, Handbuch anorg. Chem. Fe (A) 465.

3.

De katalytische invloed, door CaO op het reactievermogen der cokes ten opzichte van CO_2 uitgeoefend, kan worden toegeschreven, hetzij aan een wisseling van dezen katalysator tusschen de vormen CaO en CaCO_3 , hetzij, zooals ASKEY en DOBLE het voorstellen, aan een inwerking van CaO op de cokes-asch, die een verandering in het alkali van de asch teweeg zou brengen.

ASKEY en DOBLE zeggen in hun publicaties te weinig om hierover een oordeel te vellen; systematische onderzoeken op dat gebied zijn gewenscht.

ASKEY en DOBLE, *Fuel* **16** (1935) 197; *Rev. Ind. Minérale* (1935) 447.

4.

Het ontstaan van mengkristallen is een der voornaamste factoren voor katalytische activiteit.

ECKELL, *Z. Elektrochemie* **38** (1932) 918.

JULIARD en HERBO, *Bull. Soc. chim. Belg.* **47** (1938) 717.

MITTASCH en KEUNECKE, *Z. Elektrochemie* **38** (1932) 666.

5.

De beste en nieuwste technische methoden om water van kiezelzuur te bevrijden, welke gebaseerd zijn op het toevoegen aan het water van natriumaluminaat of van magnesiumderivaten, op het filtreren van het water over aluinaarde of magnesia, of op de combinatie van deze methoden, schijnen alle te berusten op de vorming van een magnesium-aluminiumsilicaat, zooals CHRISTMAN, HOLMES en THOMPSON in 1931 verondersteld hebben, en niet op adsorptieverschijnselen.

Hieruit volgt, dat het filtreren van water over dolomiet of over magnesia alleen zeer werkzaam zal zijn, wanneer het te behandelen water agressief is en opgelost aluminium bevat, en dat het ontkiezen van een water door bijvoegen van aluminiumderivaten grootendeels afhangt van zijn magnesiumhardheid.

CHRISTMAN, HOLMES en THOMPSON, *Ind. Eng. Chem.* **23** (1931) 637.

LINDSAY en RYZNAR, *Ind. Eng. Chem.* **31** (1939) 859.

BEHRMAN en GUSTAFSON, *Ind. Eng. Chem.* **32** (1940) 468.

PHILLIPS en PAIN, *Brevets belges* no. 438.916 et 439.361 (1940).

SPLITTGERBER, *Vom Wasser* (1940) XIV.

6.

Het „Tillmans' diagram", waarmede men gemakkelijk het „agressieve CO_2 "-gehalte in een water bepaalt, heeft slechts waarde in die gevallen, waarin de tijdelijke hardheid gelijk staat met de calciumhardheid.

Het is mogelijk het Tillmans' diagram te verbeteren, zoodat het algemeen toepasselijk wordt; dit kan gedaan worden met de hulp van de vergelijking:

$$("Zugehörige \text{CO}_2,") \text{ mgr/L} = 0,00217 (\text{bicarbonaat-hardheid})^2. \\ (\text{calcium-hardheid})$$

waar de hardheden in fransche graden uitgedrukt zijn.

De hierboven aangegeven vergelijking kan afgeleid worden uit TILLMANS' vergelijking:

$$\begin{array}{ccc} \text{(zugehörige CO}_2\text{)} & = & 0,00002 \text{ (gebundene CO}_2\text{)}^2 \cdot (\text{CaO}) \\ \text{mgr/L} & & \text{mgr/L} \quad \text{mgr/L} \end{array}$$

TILLMANS. BERL-LUNGE, Chemische-technische Untersuchungsmethoden, 8e uitgave, II (I) (1932) 290.

7.

De electrochemische verschijnselen, die optreden tusschen de twee electroden van een galvanische stroomkring (batterij of electrolytische stroomkring) omvatten de volgende drie verschillende groepen: de verschijnselen aan de anode, de verschijnselen aan de kathode, en de diffusieverschijnselen.

Men kan deze drie groepen bestudeeren door middel van twee referentie-electroden respectievelijk bij de anode en bij de kathode; men kan zoo de affiniteit en de richting der mogelijke anodische en kathodische reacties bepalen, en de „inwendige weerstand” van den stroomkring in zijn drie bestanddeelen splitsen: de anodische weerstand, de kathodische weerstand en de diffusieweerstand. De waarde van elk dezer bepaalt de grootte van het energieverlies, door het desbetreffend verschijnsel veroorzaakt.

8.

De voorstelling van electrochemische verschijnselen door superpositie van polarisatiekurven, door WAGNER en TRAUD voorgesteld, is zeer nuttig en zeer aan te bevelen.

WAGNER en TRAUD, Z. Elektrochemie 44 (1938) 391—402.

9.

Door meting van de potentiaal van een waterstof-electrode met geplatineerd platina in een oxydeerende oplossing met bekende pH, kan men gemakkelijk vaststellen of, in tegenwoordigheid van platina als eventueele katalysator, het opgeloste oxydatiemiddel al of niet door waterstof wordt gereduceerd.

Door middel van deze techniek kan men gemakkelijk aantonen, dat bij gewone temperatuur en in tegenwoordigheid van geplatineerd platina, de Cu^{++} ionen door waterstof tot metallisch koper gereduceerd worden, dat oplossingen van bichromaat en van chromaat met pH boven 1,3 door waterstof niet gereduceerd worden, en dat daarentegen oplossingen van chroomzuur en van bichromaat met pH beneden 1,1 soms door waterstof gereduceerd worden.

Proefschrift,

10.

De wiskundige formuleering, welke W. J. MÜLLER van zijn theorie over „Bedeckingspassiviteit” (Bedeckungspassivität) der metalen geeft, berust op verschillende onjuiste veronderstellingen; in het bijzonder

3.

De katalytische invloed, door CaO op het reactievermogen der cokes ten opzichte van CO₂ uitgeoefend, kan worden toegeschreven, hetzij aan een wisseling van dezen katalysator tusschen de vormen CaO en CaCO₃, hetzij, zooals ASKEY en DOBLE het voorstellen, aan een inwerking van CaO op de cokes-asch, die een verandering in het alkali van de asch teweeg zou brengen.

ASKEY en DOBLE zeggen in hun publicaties te weinig om hierover een oordeel te vellen; systematische onderzoekingen op dat gebied zijn gewenscht.

ASKEY en DOBLE, Fuel 16 (1935) 197; Rev. Ind. Minérale (1935) 447.

4.

Het ontstaan van mengkristallen is een der voornaamste factoren voor katalytische activiteit.

ECKELL, Z. Elektrochemie 38 (1932) 918.

JULIARD en HERBO, Bull. Soc. chim. Belg. 47 (1938) 717.

MITTASCH en KEUNECKE, Z. Elektrochemie 38 (1932) 666.

5.

De beste en nieuwste technische methoden om water van kiezelzuur te bevrijden, welke gebaseerd zijn op het toevoegen aan het water van natriumaluminaat of van magnesiumderivaten, op het filtreren van het water over aluinaarde of magnesia, of op de combinatie van deze methoden, schijnen alle te berusten op de vorming van een magnesium-aluminiumsilicaat, zooals CHRISTMAN, HOLMES en THOMPSON in 1931 verondersteld hebben, en niet op adsorptieverschijnselen.

Hieruit volgt, dat het filtreren van water over dolomiet of over magnesia alleen zeer werkzaam zal zijn, wanneer het te behandelen water agressief is en opgelost aluminium bevat, en dat het ontkiezelen van een water door bijvoegen van aluminiumderivaten grootendeels afhangt van zijn magnesiumhardheid.

CHRISTMAN, HOLMES en THOMPSON, Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 637.

LINDSAY en RYZNAR, Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 859.

BEHRMAN en GUSTAFSON, Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 468.

PHILLIPS en PAIN, Brevets belges no. 438.916 et 439.361 (1940).

SPLITTGERBER, Vom Wasser (1940) XIV.

6.

Het „Tillmans' diagram", waarmee men gemakkelijk het „agressieve CO₂"-gehalte in een water bepaalt, heeft slechts waarde in die gevallen, waarin de tijdelijke hardheid gelijk staat met de calciumhardheid.

Het is mogelijk het Tillmans' diagram te verbeteren, zoodat het algemeen toepasselijk wordt; dit kan gedaan worden met de hulp van de vergelijking:

$$(\text{„Zugehörige CO}_2\text{,,}) \text{ mgr/L} = 0,00217 (\text{bicarbonaat-hardheid})^2. \\ (\text{calcium-hardheid})$$

waar de hardheden in fransche graden uitgedrukt zijn.

De hierboven aangegeven vergelijking kan afgeleid worden uit TILLMANS' vergelijking:

$$\begin{array}{ccc} \text{(zugehörige CO}_2\text{)} & = & 0,00002 \text{ (gebundene CO}_2\text{)}^2 \cdot (\text{CaO}) \\ \text{mgr/L} & & \text{mgr/L mgr/L} \end{array}$$

TILLMANS.BERL-LUNGE, Chemische-technische Untersuchungsmethoden, 8e uitgave, II (I) (1932) 290.

7.

De electrochemische verschijnselen, die optreden tusschen de twee electroden van een galvanische stroomkring (batterij of electrolytische stroomkring) omvatten de volgende drie verschillende groepen: de verschijnselen aan de anode, de verschijnselen aan de kathode, en de diffusieverschijnselen.

Men kan deze drie groepen bestudeeren door middel van twee referentie-electroden respectievelijk bij de anode en bij de kathode; men kan zoo de affiniteit en de richting der mogelijke anodische en kathodische reacties bepalen, en de „inwendige weerstand” van den stroomkring in zijn drie bestanddeelen splitsen: de anodische weerstand, de kathodische weerstand en de diffusieweerstand. De waarde van elk dezer bepaalt de grootte van het energieverlies, door het desbetreffend verschijnsel veroorzaakt.

8.

De voorstelling van electrochemische verschijnselen door superpositie van polarisatiekurven, door WAGNER en TRAUD voorgesteld, is zeer nuttig en zeer aan te bevelen.

WAGNER en TRAUD, Z. Elektrochemie 44 (1938) 391—402.

9.

Door meting van de potentiaal van een waterstof-electrode met geplatineerd platina in een oxydeerende oplossing met bekende pH, kan men gemakkelijk vaststellen of, in tegenwoordigheid van platina als eventuele katalysator, het opgeloste oxydatiemiddel al of niet door waterstof wordt gereduceerd.

Door middel van deze techniek kan men gemakkelijk aantoonen, dat bij gewone temperatuur en in tegenwoordigheid van geplatineerd platina, de Cu^{++} ionen door waterstof tot metallisch koper gereduceerd worden, dat oplossingen van bichromaat en van chromaat met pH boven 1,3 door waterstof niet gereduceerd worden, en dat daarentegen oplossingen van chroomzuur en van bichromaat met pH beneden 1,1 soms door waterstof gereduceerd worden.

Proefschrift,

10.

De wiskundige formuleering, welke W. J. MÜLLER van zijn theorie over „Bedeckingspassiviteit” (Bedeckungspassivität) der metalen geeft, berust op verschillende onjuiste veronderstellingen; in het bijzonder

is de veronderstelling, dat de potentiaal aan het vrije oppervlak van het metaal door de formule van NERNST bepaald is, niet te aanvaarden.

W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Verlag Chemie, Berlin (1933) 45.
WIENER en HALLA, Z. Elektrochemie 48 (1942) 361.

11.

De wijziging, door MAC ALEAVY aangebracht in de polarographische apparaturen van R. H. MÜLLER en van J. BOEKE en H. VAN SUCHTELEN, bestaande in de vervanging van een oscillograaf door een elektrische versterker met gelijkrichter, maakt het gebruik van de polarographie met gesuperponeerde gelijk- en wisselspanning in de quantitative analytische chemie mogelijk.

HEYROVSKY, Polarographie. Uitgave Springer, Wien (1941), 232—234.
BOEKE en VAN SUCHTELEN, Philips' techn. Tijdschr. 4 (1939) 243—249.
MAC ALEAVY, Brevet belge, no. 443.003.

12.

De kennis van de invloed van de temperatuur op de spanningen van verzadigde oplossingen van chemische producten en van de gemiddelde temperatuur en atmosferische vochtigheid van een bepaalde wereldstreek, geeft gemakkelijk een inzicht in de omstandigheden, waaronder in die streek het ongewenschte verschijnsel van „massavorming” dezer chemische producten het meest te vreezen is.

SOJIRO OKA, J. Soc. chem. Ind. Japan (suppl.) 35 (1932) 385—386 B.

13.

Het onderzoek bij hooge temperatuur van de reacties tusschen een gas en een gegranuleerde vaste stof, kan dikwijls gemakkelijk en snel uitgevoerd worden met behulp van een vertikaal staande oven, waarin een schuitje met doorboorde bodem hangt, dat gemakkelijk kan worden verwijderd.

14.

Technische bereidingsmethoden van MgO uit zeewater en van magnesium langs niet-electrolytische weg kunnen de magnesia- en magnesium-industrie grondig wijzigen.

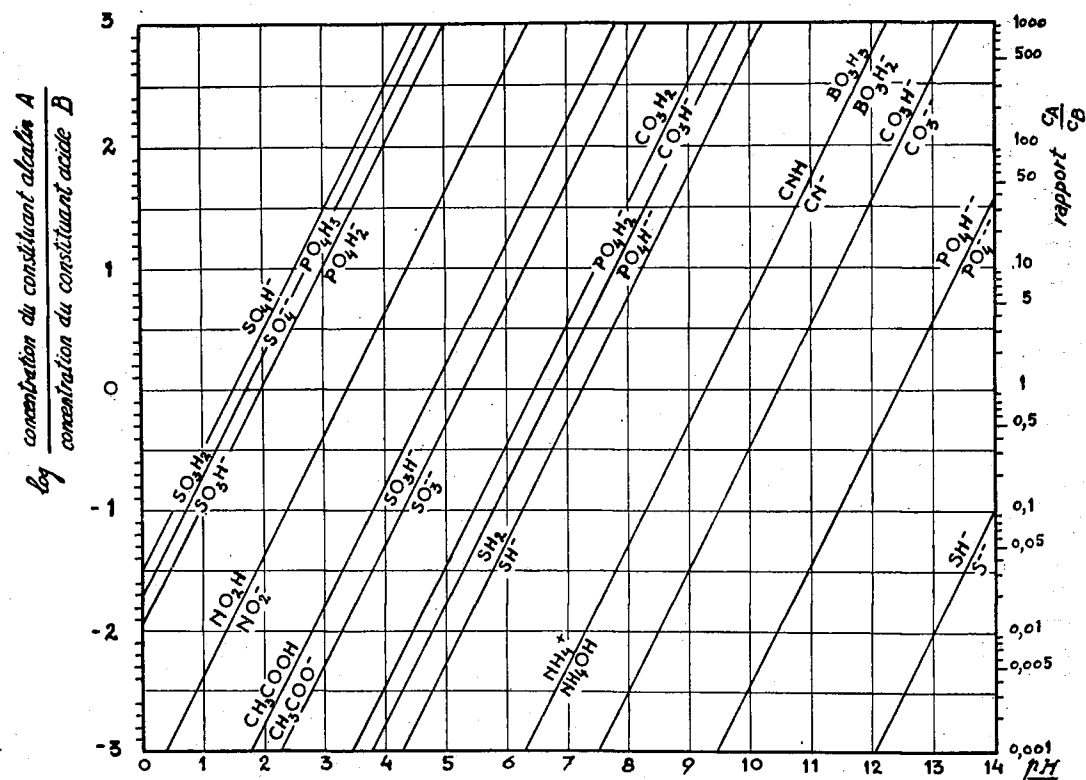


Fig. 1a, Influence du pH sur l'équilibre de systèmes homogènes (dissociation).

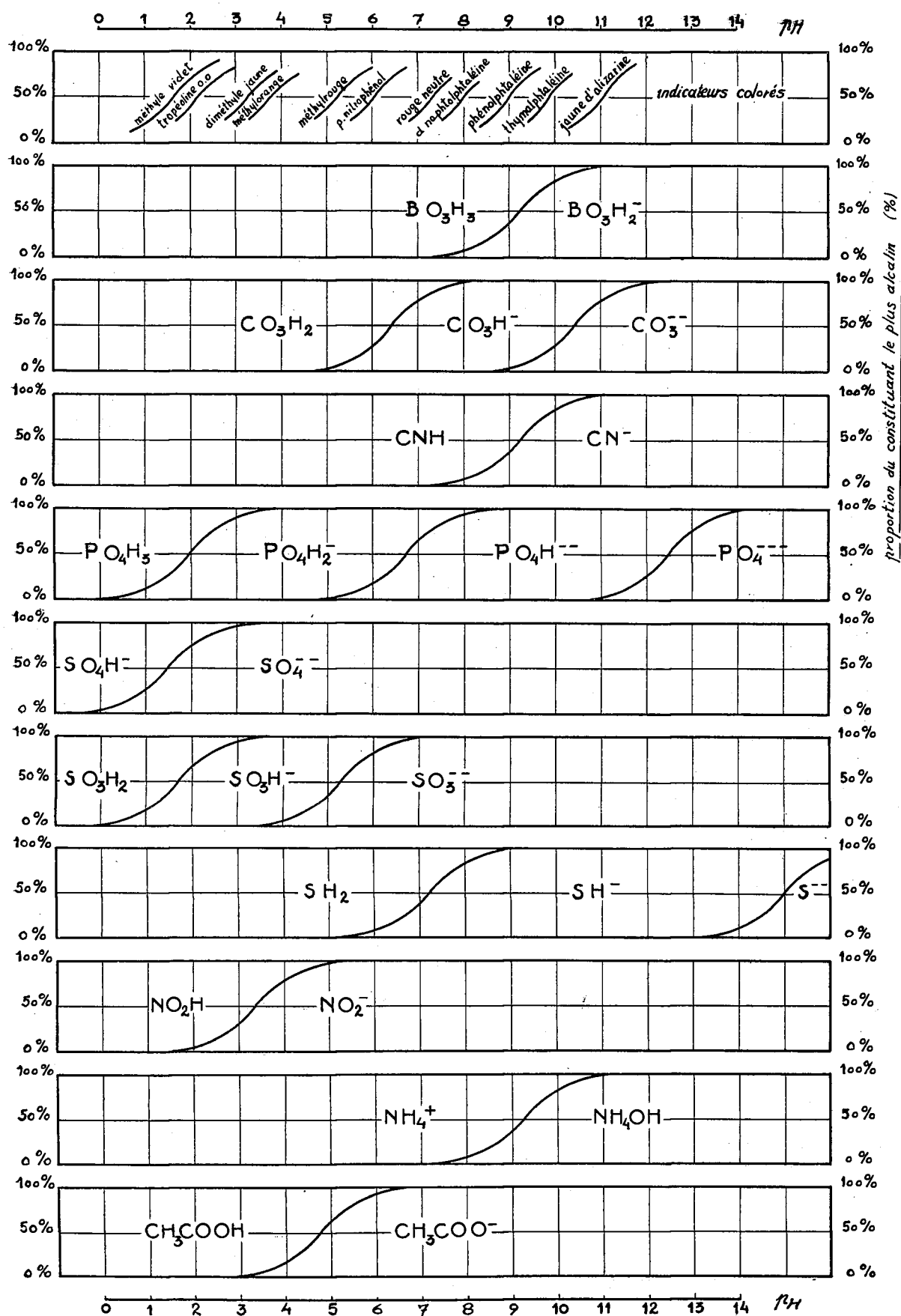


Fig. 1b. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes homogènes (dissociation).

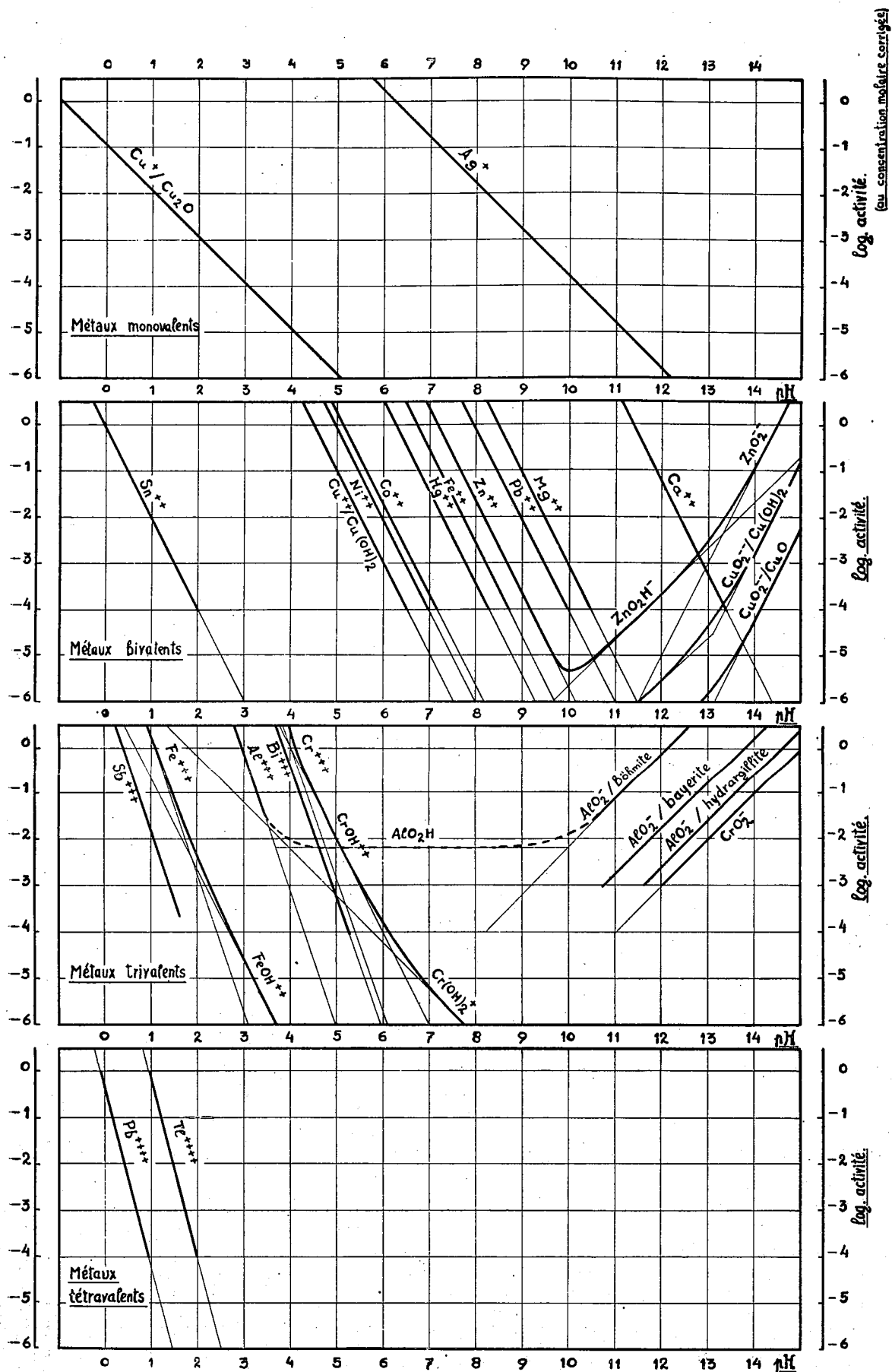


Fig. 2. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (solubilité d'hydroxydes).

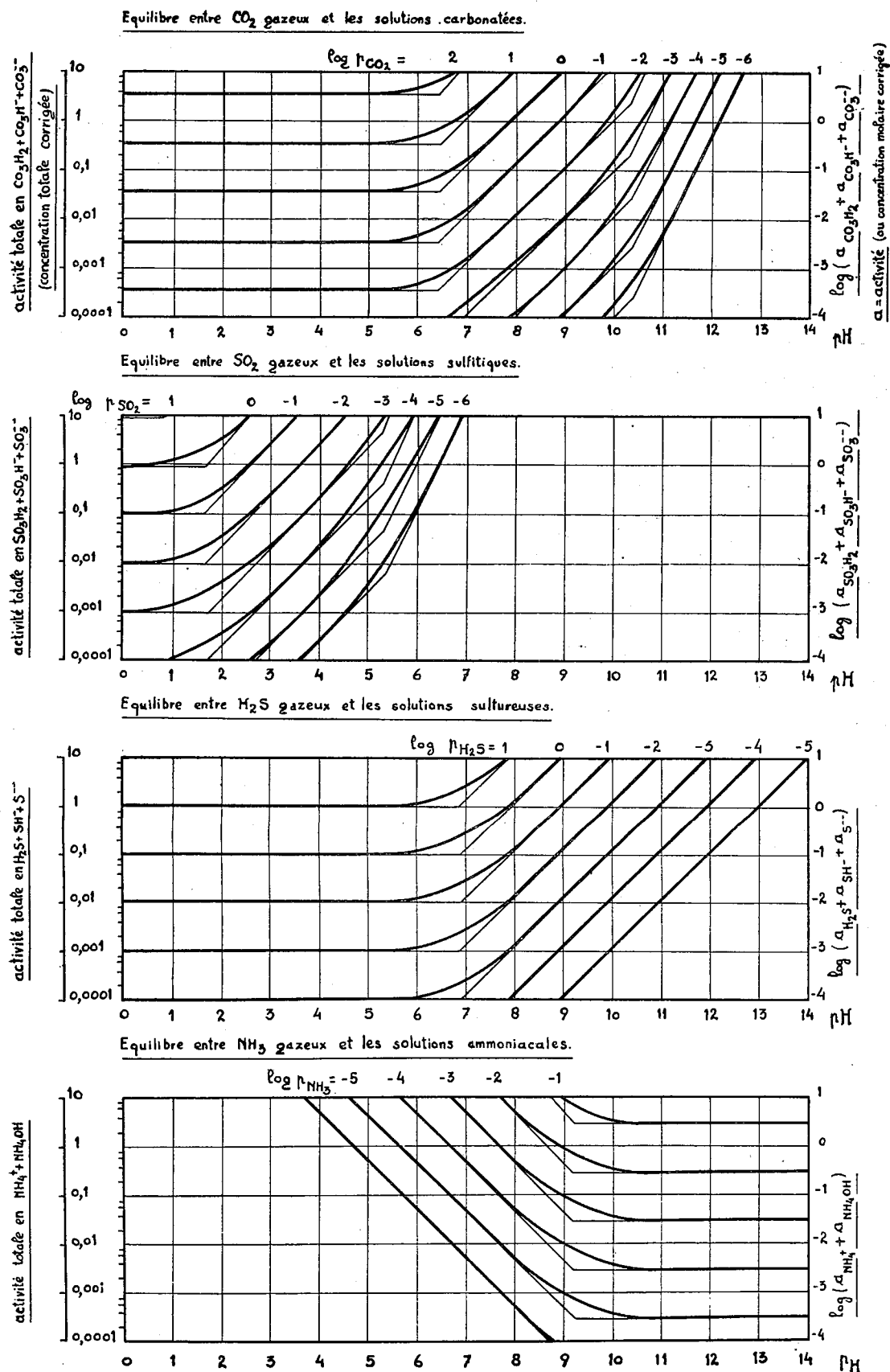


Fig. 3. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (solubilité de gaz acides ou alcalins).

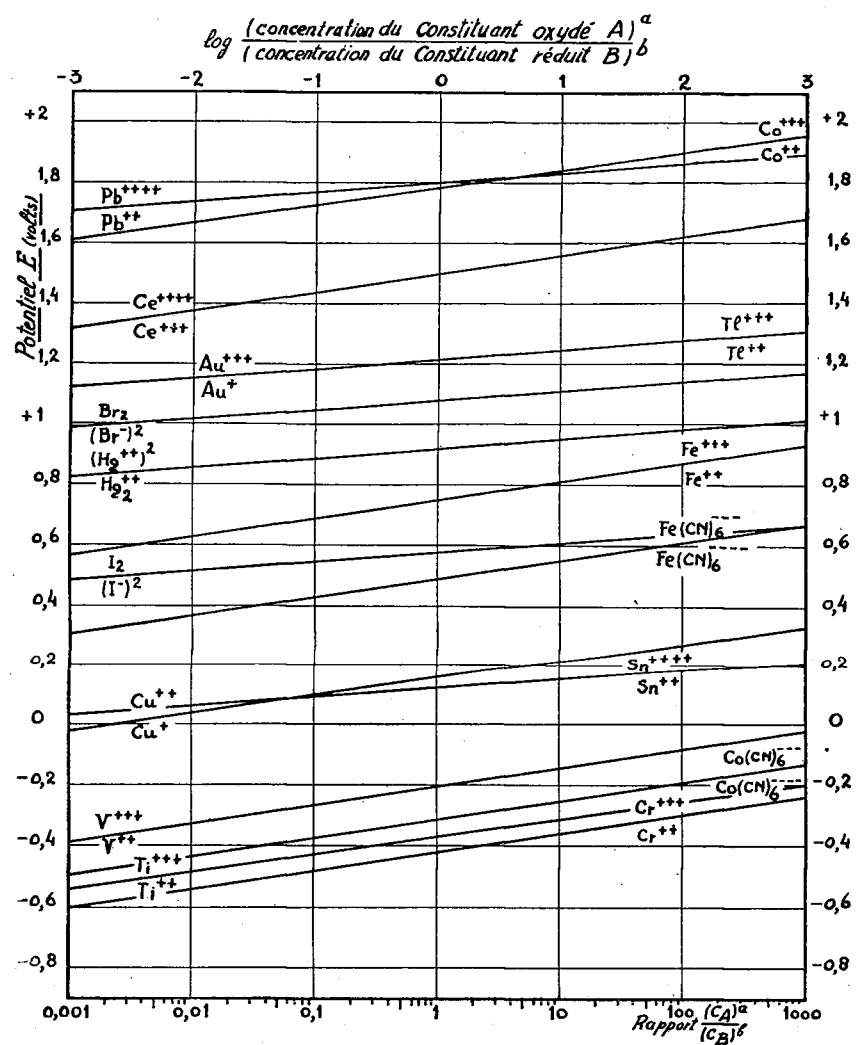


Fig. 4a. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes homogènes (potentiels d'oxydoréduction).

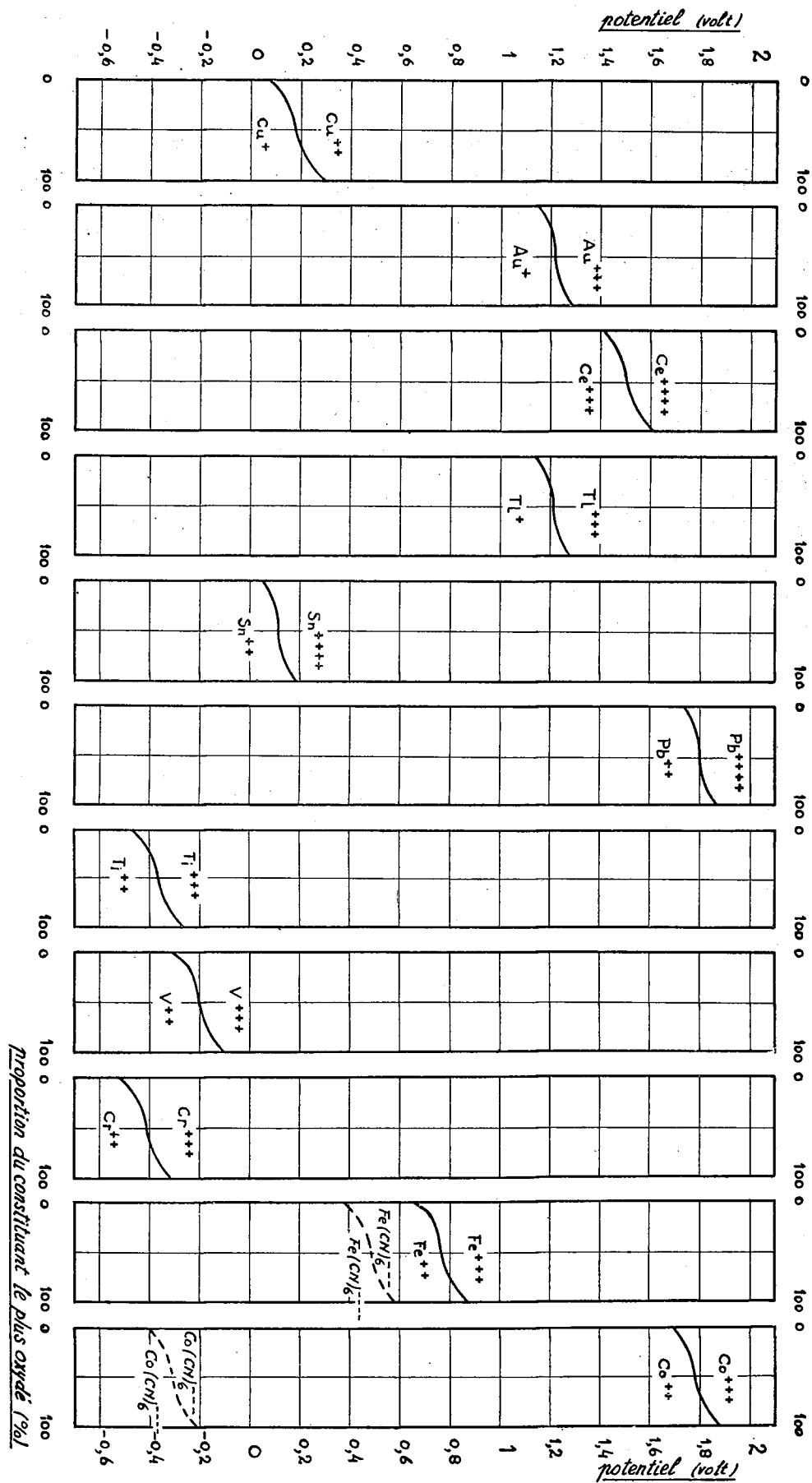


Fig. 4b. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes (potentiels d'oxydoréduction).

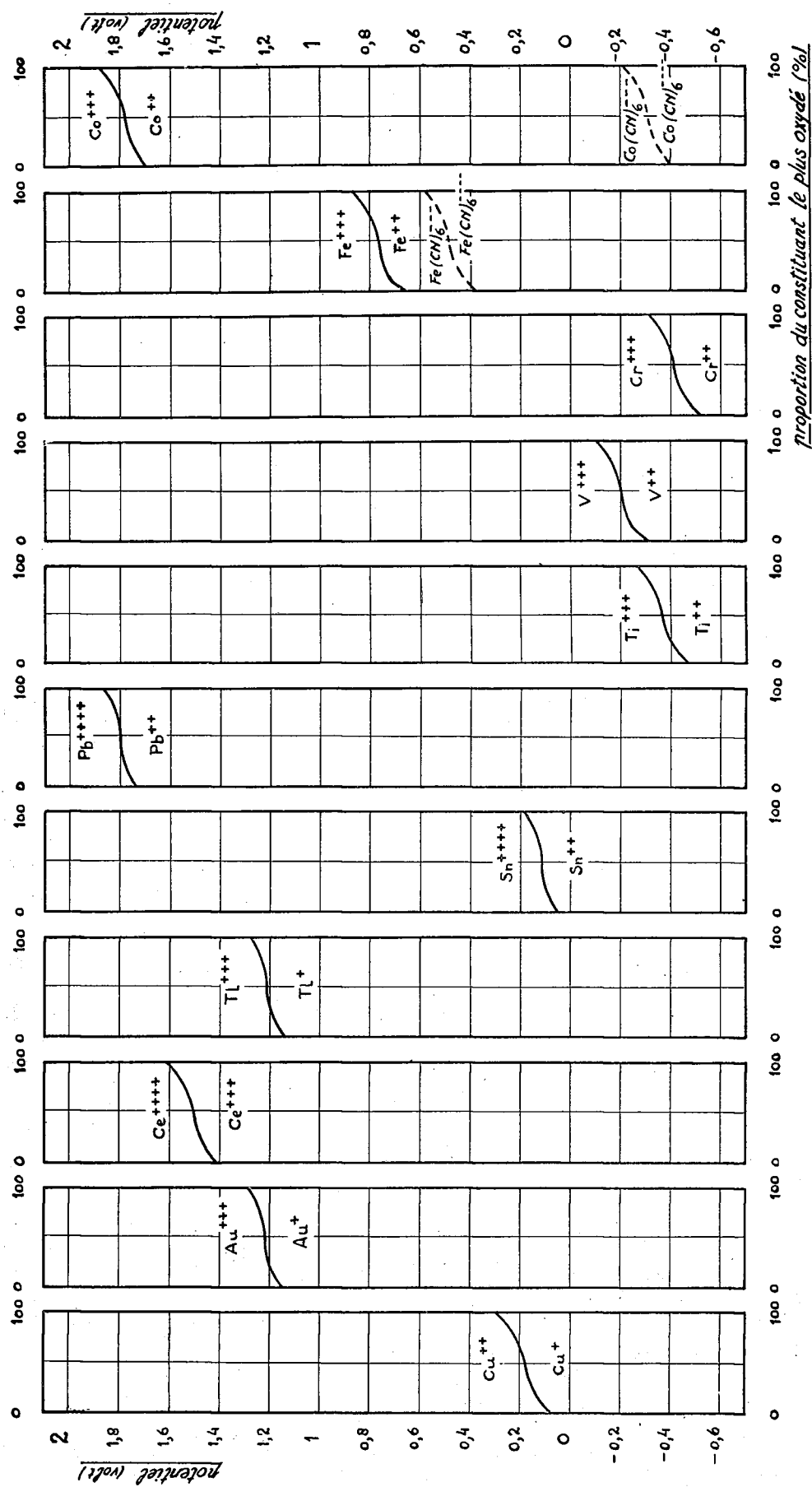


Fig. 4b. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes (potentiels d'oxydoréduction).

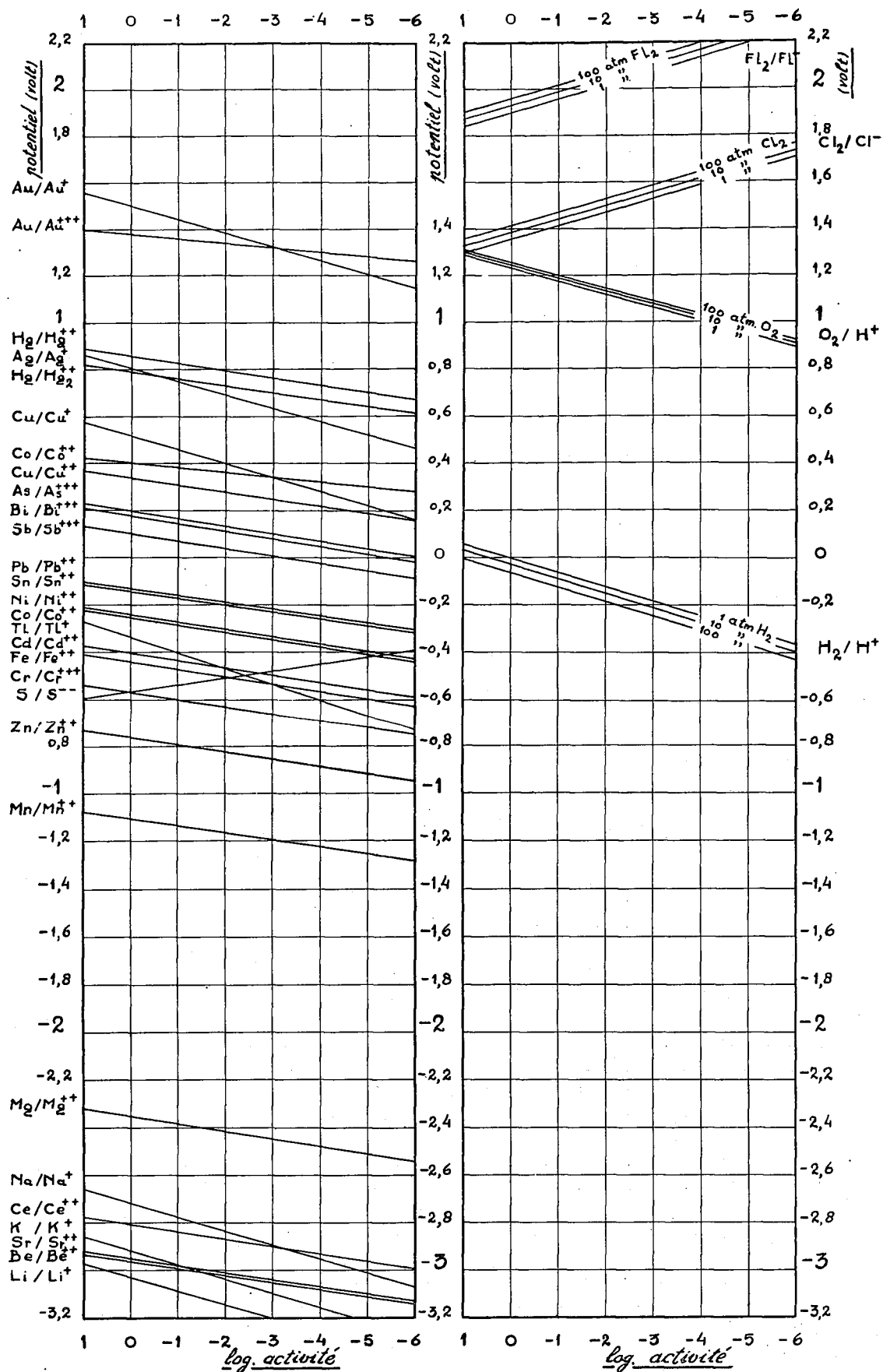


Fig. 5. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (potentiels de dissolution).

Fig. 6. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (potentiels d'électrodes à gaz).

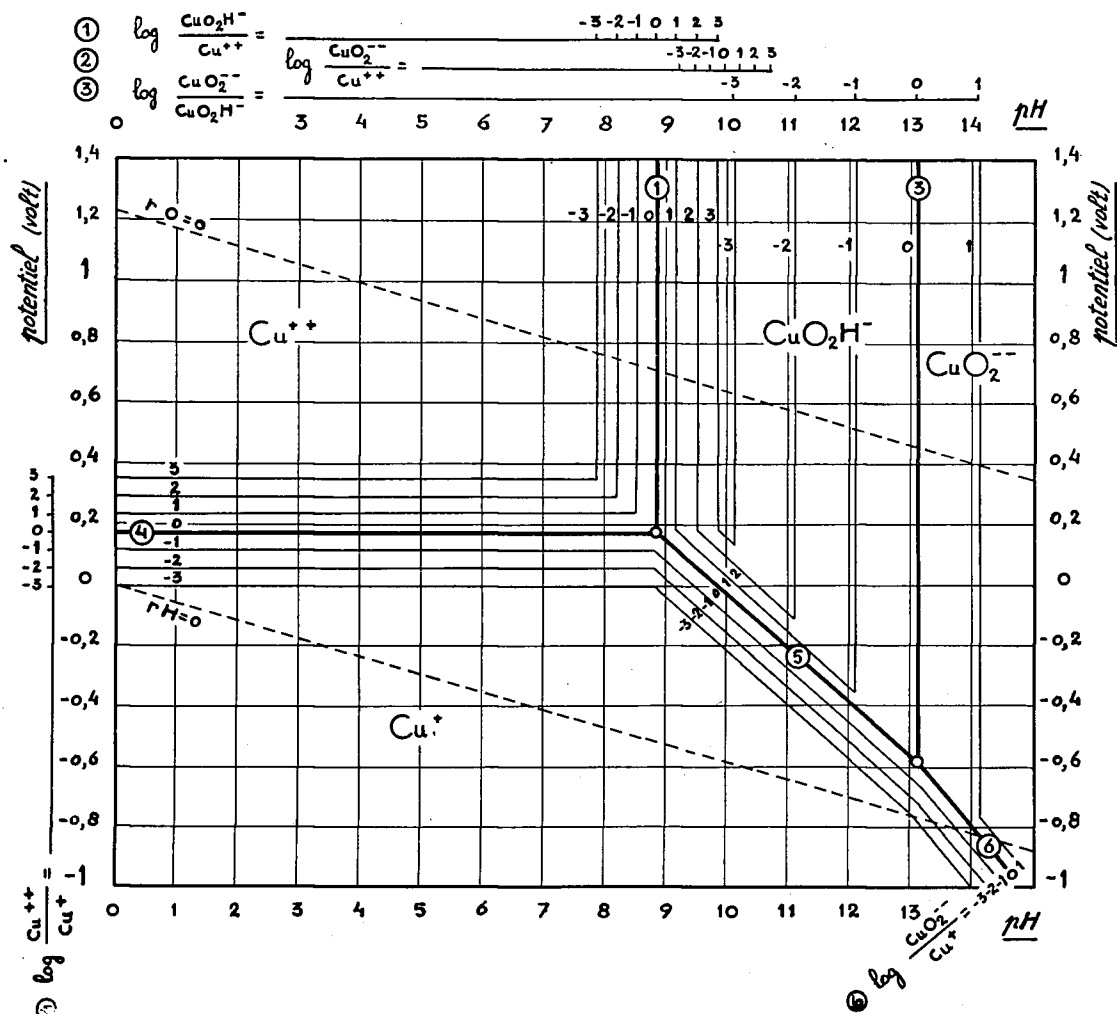


Fig. 9. Équilibre Cu — H₂O. Domaines de prédominance des corps dissous.

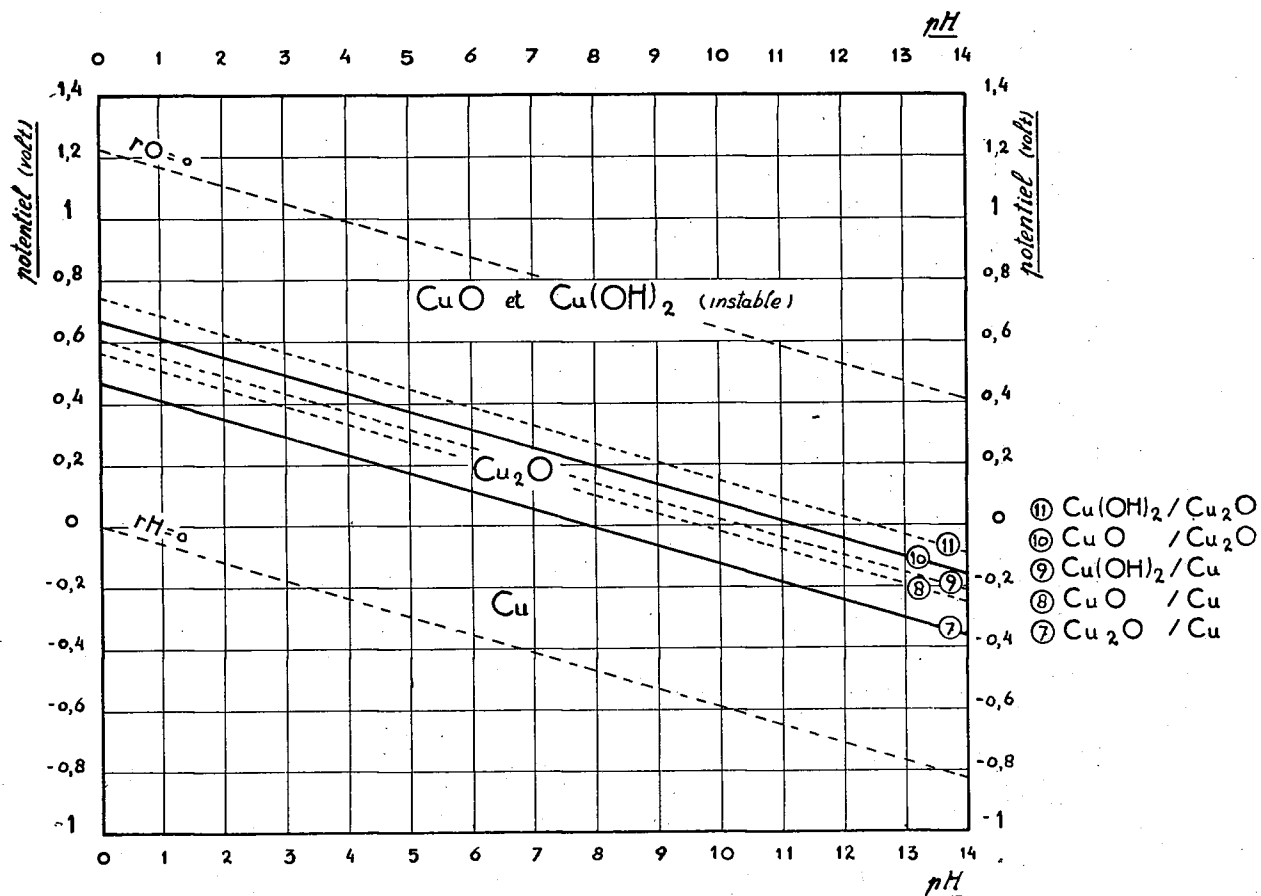
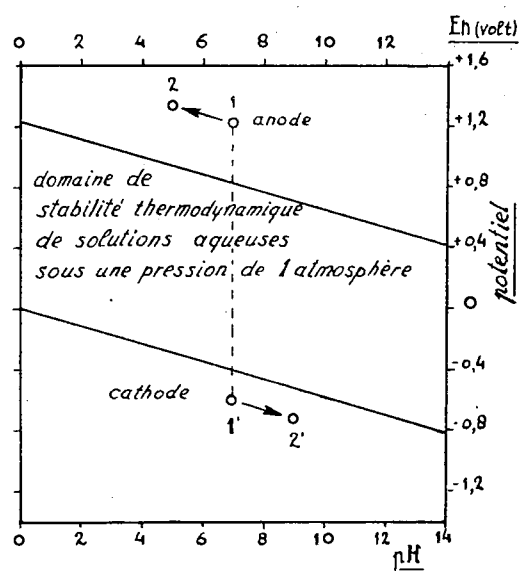
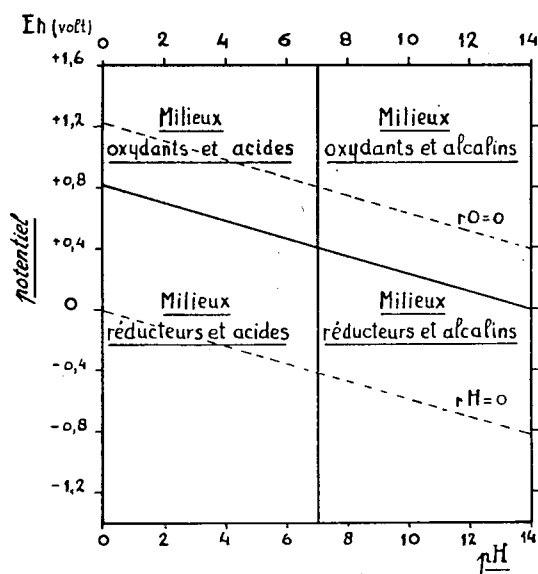
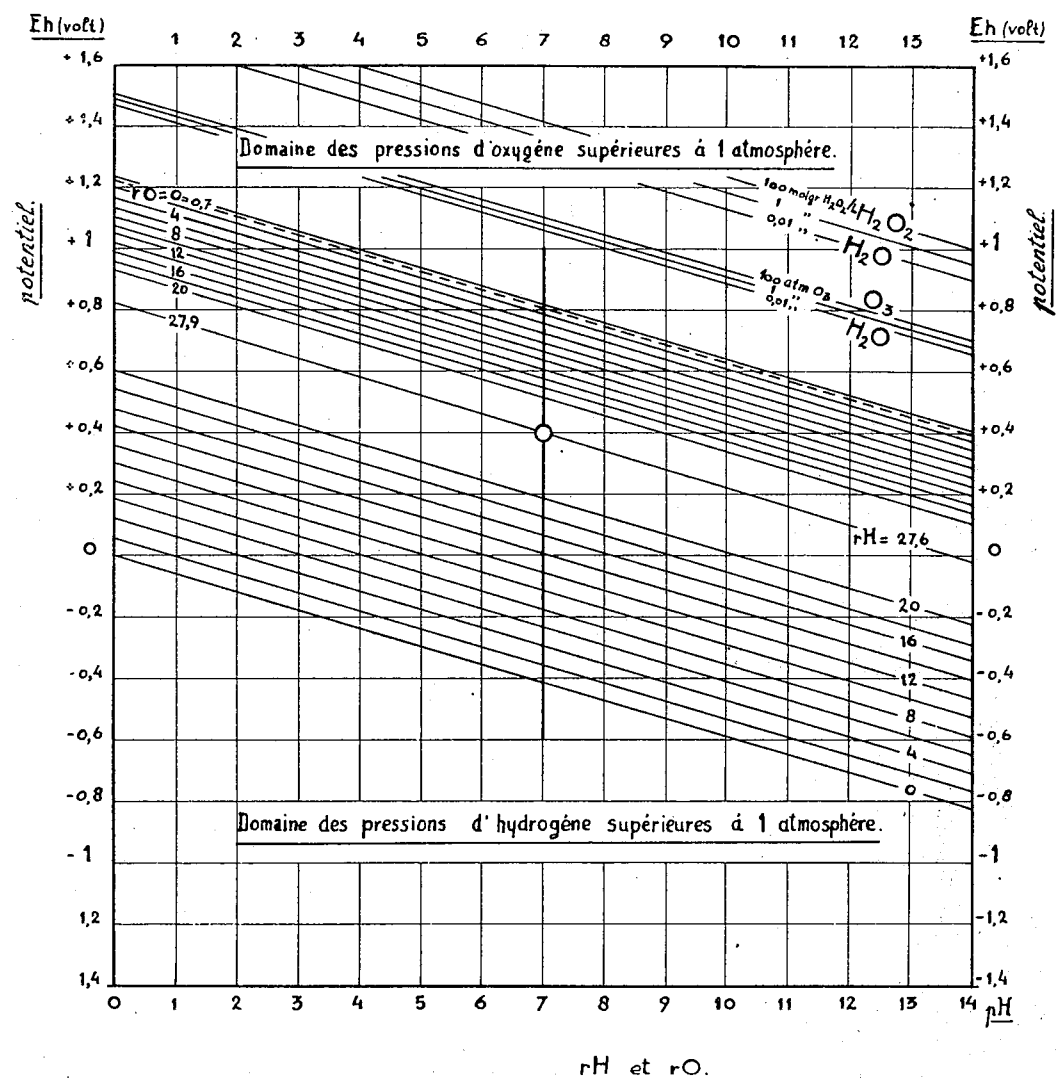


Fig. 10. Équilibre Cu — H₂O. Domaines de stabilité des corps condensés.



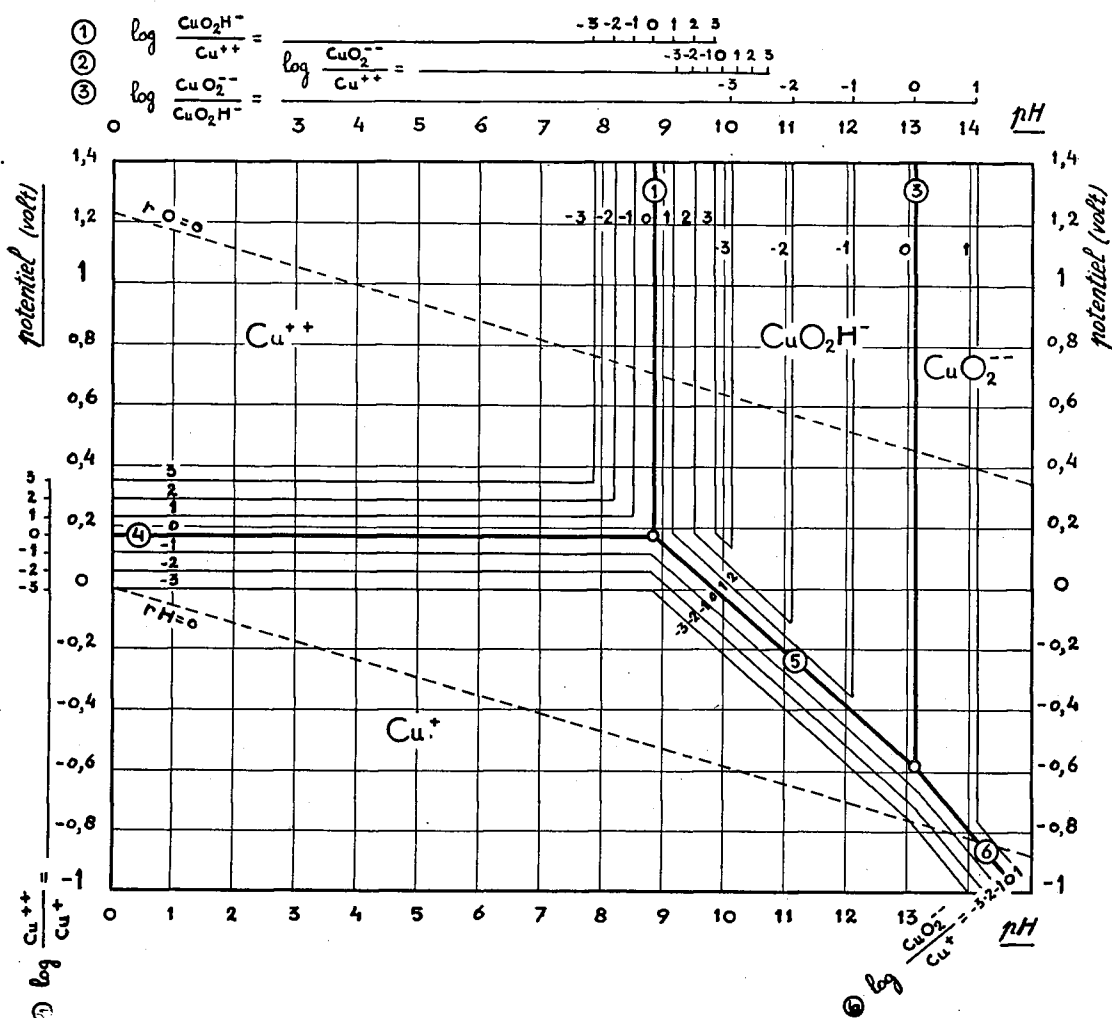


Fig. 9. Équilibre Cu — H₂O. Domaines de prédominance des corps dissous.

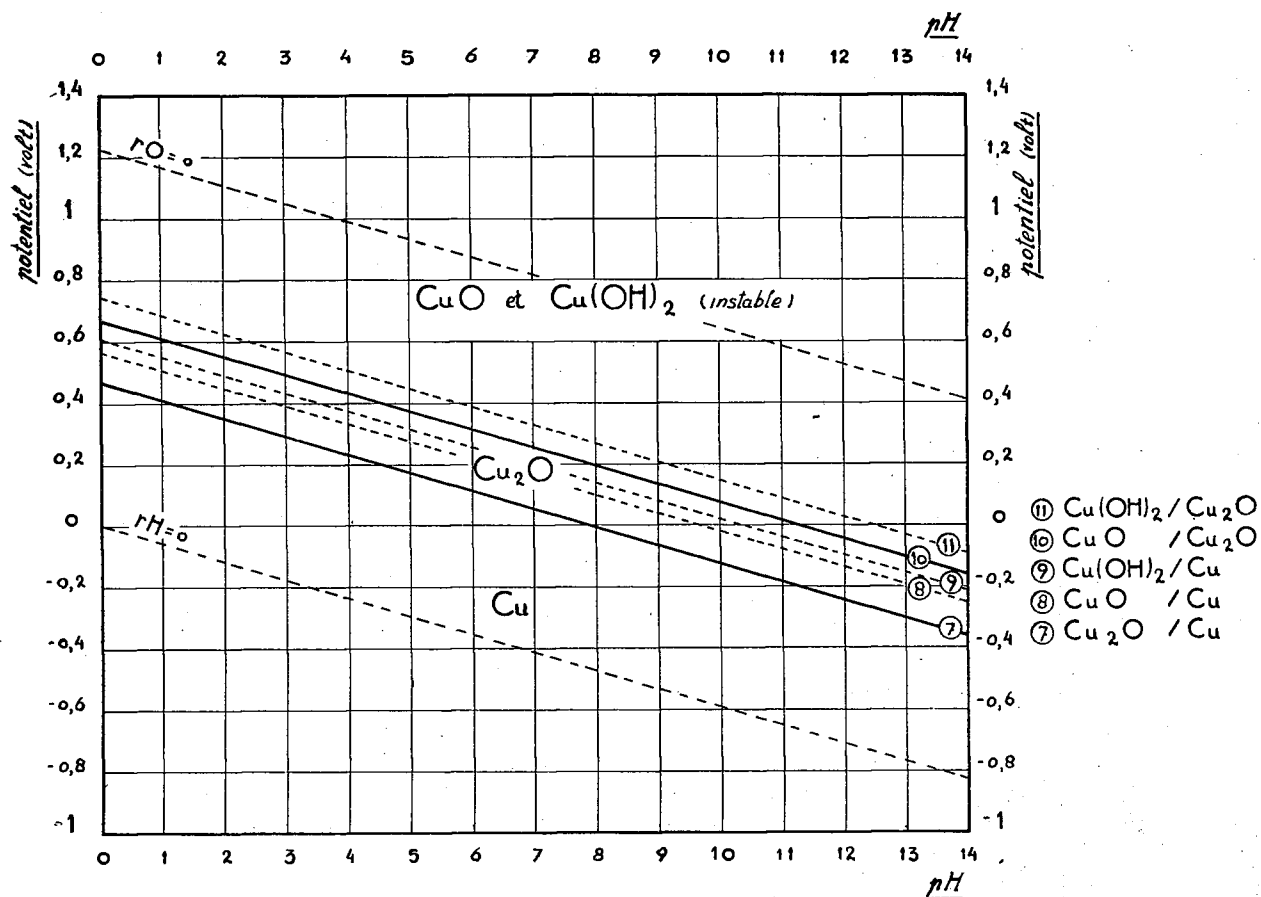


Fig. 10. Équilibre Cu — H₂O. Domaines de stabilité des corps condensés.

M. J. N. POURBAIX

THERMODYNAMIQUE
DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES
REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DU RÔLE DU pH
ET DU POTENTIEL

FIGURES

TABLE DES FIGURES

	Planches.
Fig. 1a, 1b. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes homogènes (dissociation)	2, 3
Fig. 2. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (solubilité d'hydroxydes)	4
Fig. 3. Influence du pH sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (solubilité de gaz acides ou alcalins)	5
Fig. 4a, 4b. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes homogènes (potentiels d'oxydoréduction)	6, 7
Fig. 5. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes solide/solution (potentiels de dissolution)	8
Fig. 6. Influence du potentiel sur l'équilibre de systèmes hétérogènes gaz/solution (potentiels d'électrodes à gaz)	8
Fig. 7. Équilibre H_2O	9
Fig. 8a. Milieux acides, alcalins, oxydants et réducteurs	9
Fig. 8b. Stabilité et décomposition de l'eau. Potentiels anodiques et cathodiques	9
Fig. 9. Équilibre $Cu - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous	10
Fig. 10. Équilibre $Cu - H_2O$. Domaines de stabilité des corps condensés	10
Fig. 11. Équilibre $Cu - H_2O$. Diagramme d'ensemble	11
Fig. 12. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	12
Fig. 13. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Domaines de stabilité des corps condensés	12
Fig. 14. Équilibre $Cu - H_2O$. Diagramme d'ensemble (détail)	13
Fig. 15. Équilibre $Cu - Cl - H_2O$. Diagramme d'ensemble (détail), pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	13
Fig. 16. Influence du potentiel sur les activités en Cu^+ , en Cu^{++} , en $CuCl_2^-$ et en $Cu^+ + Cu^{++} + CuCl_2^-$, en présence de Cu métallique et en présence de $CuCl$, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre	14
Fig. 17. Electrolyse de solution de cuivre	14
Fig. 18. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du cuivre	14
Fig. 19. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer	14
Fig. 20. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer, en présence de chromate, pour des solutions renfermant 155 gr K_2CrO_4 et 3,5 gr Cl^- par litre	14
Fig. 21. Équilibre $Fe - H_2O$. Domaines de prédominance des corps dissous	16
Fig. 22a. Équilibre $Fe - H_2O$. Diagramme d'ensemble, dans le cas d'un oxyde $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ de produit de solubilité $(Fe^{+++})(OH^-)^3$ égal à $10^{-38,25}$	16
Fig. 22b. Équilibre $Fe - H_2O$. Diagramme d'ensemble, dans le cas d'un oxyde $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ de produit de solubilité $(Fe^{+++})(OH^-)^3$ égal à $10^{-42,00}$	17
Fig. 23. Équilibre $Cr - H_2O$. Domaines de prédominance de corps dissous. (Schéma approximatif)	15
Fig. 24. Équilibre $Cr - H_2O$. Diagramme d'ensemble. (Schéma approximatif)	15
Fig. 25. Équilibre $N - H_2O$. Diagramme d'ensemble	17
Fig. 26. Équilibre $N - H_2O$. Équilibres homogènes	18
Fig. 27. Équilibre $N - H_2O$. Équilibres hétérogènes et domaines de prédominance de corps dissous	19

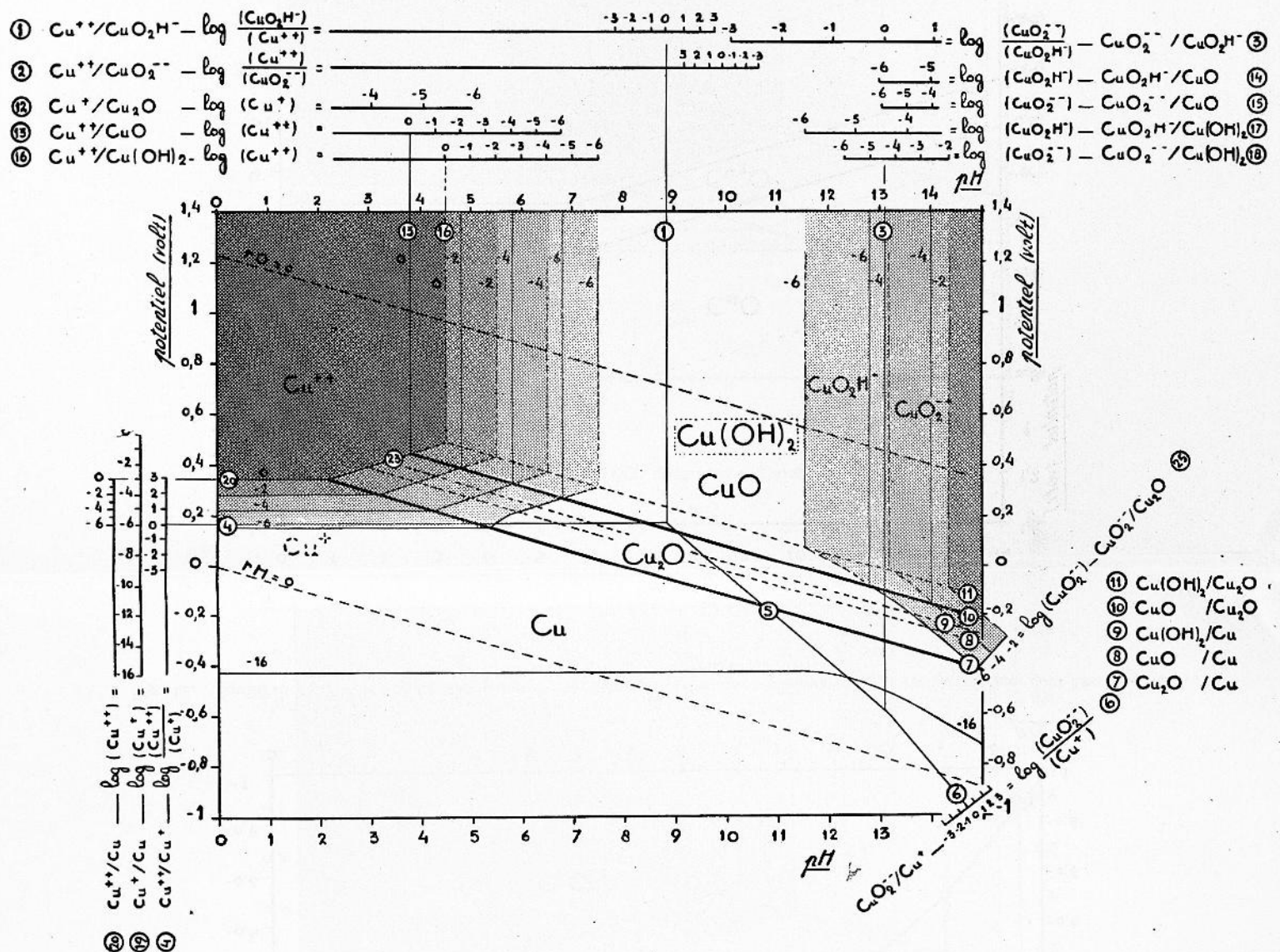


Fig. 11. Équilibre Cu — H₂O. Diagramme d'ensemble.

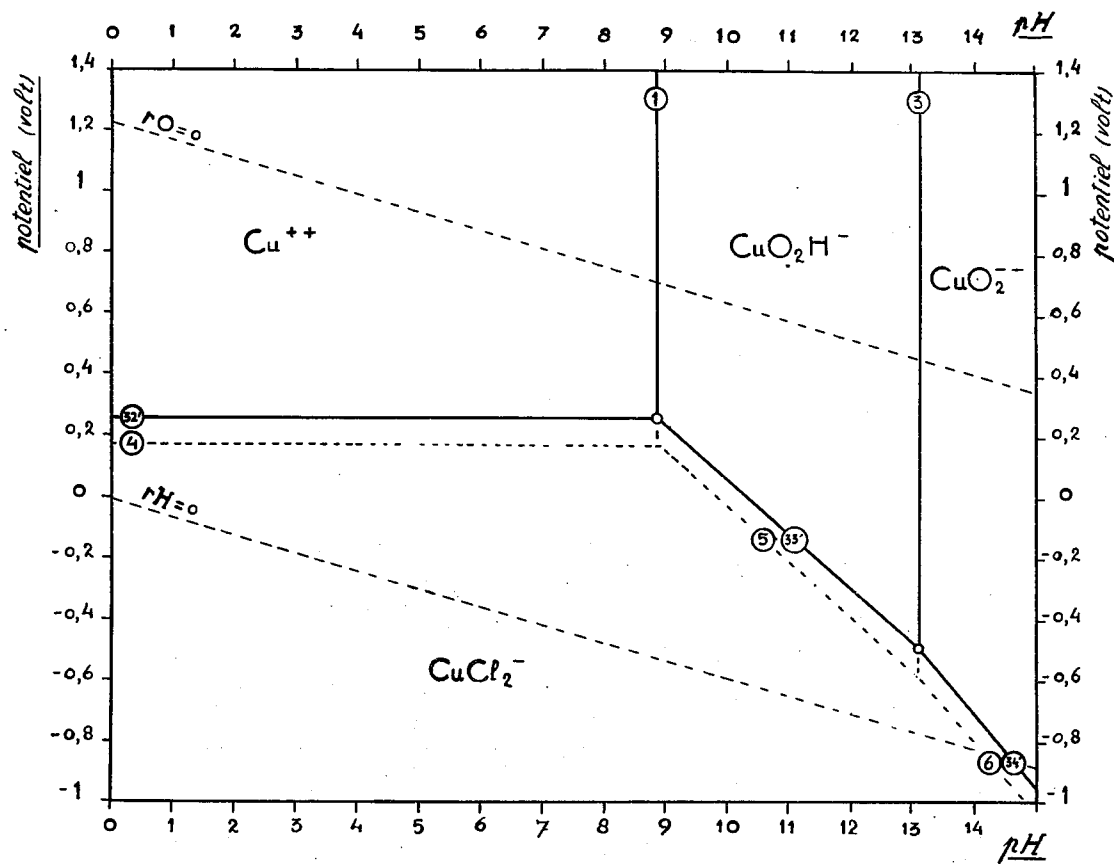


Fig. 12. Équilibre Cu — Cl — H₂O. Domaines de prédominance des corps dissous, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl⁻ est égale à 0,01 iongramme par litre.

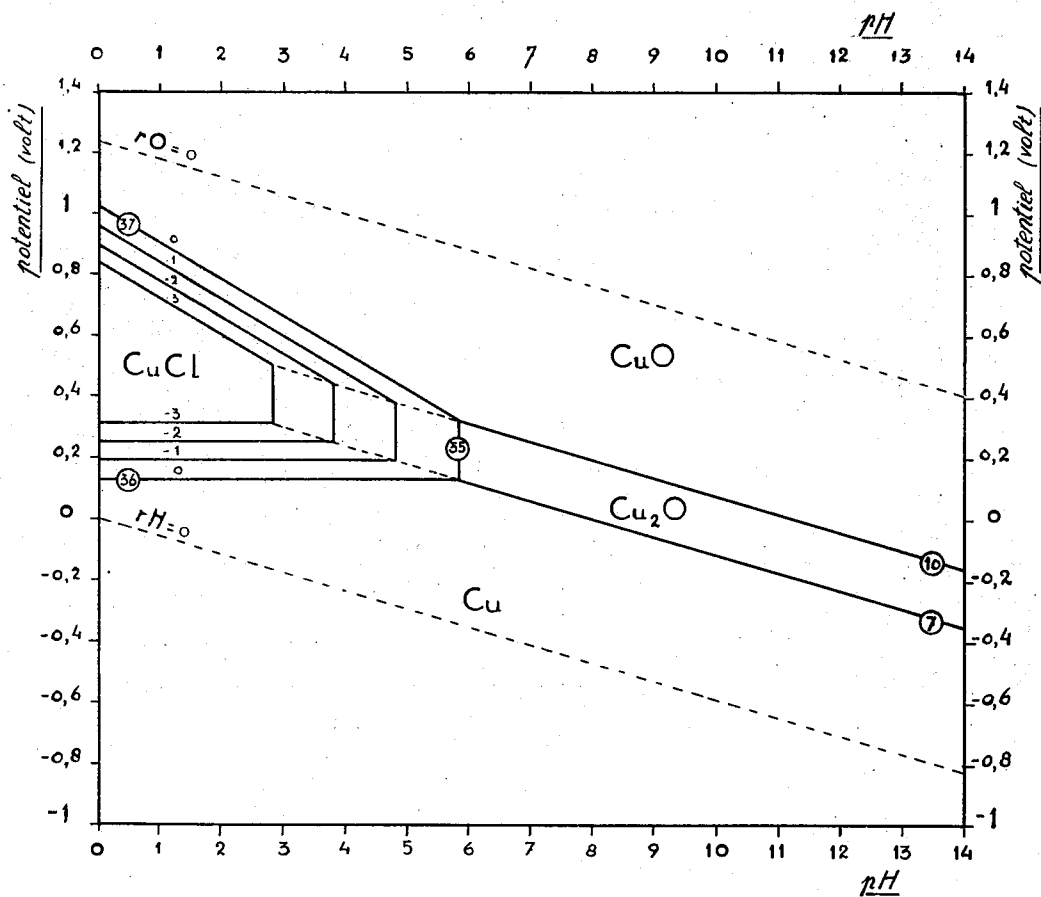


Fig. 13. Équilibre Cu — Cl — H₂O. Domaines de stabilité des corps condensés, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl⁻ est égale respectivement à 10^0 , 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} iongramme par litre.

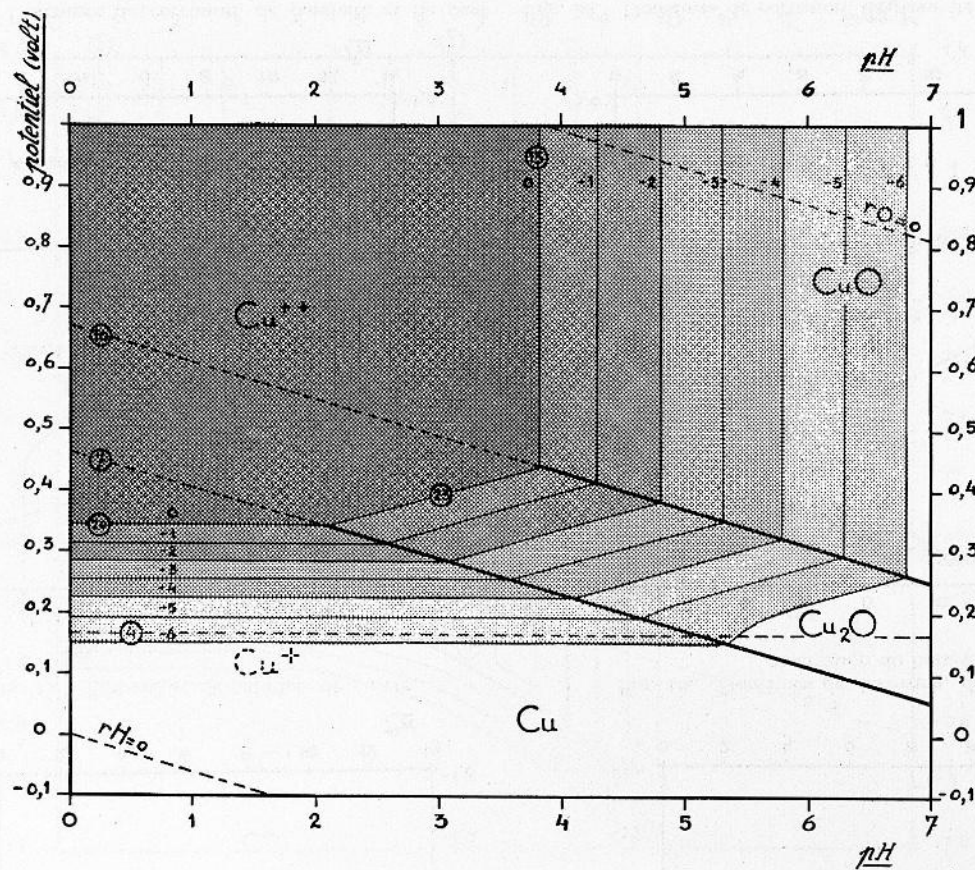


Fig. 14. Équilibre Cu — H₂O. Diagramme d'ensemble (détail).

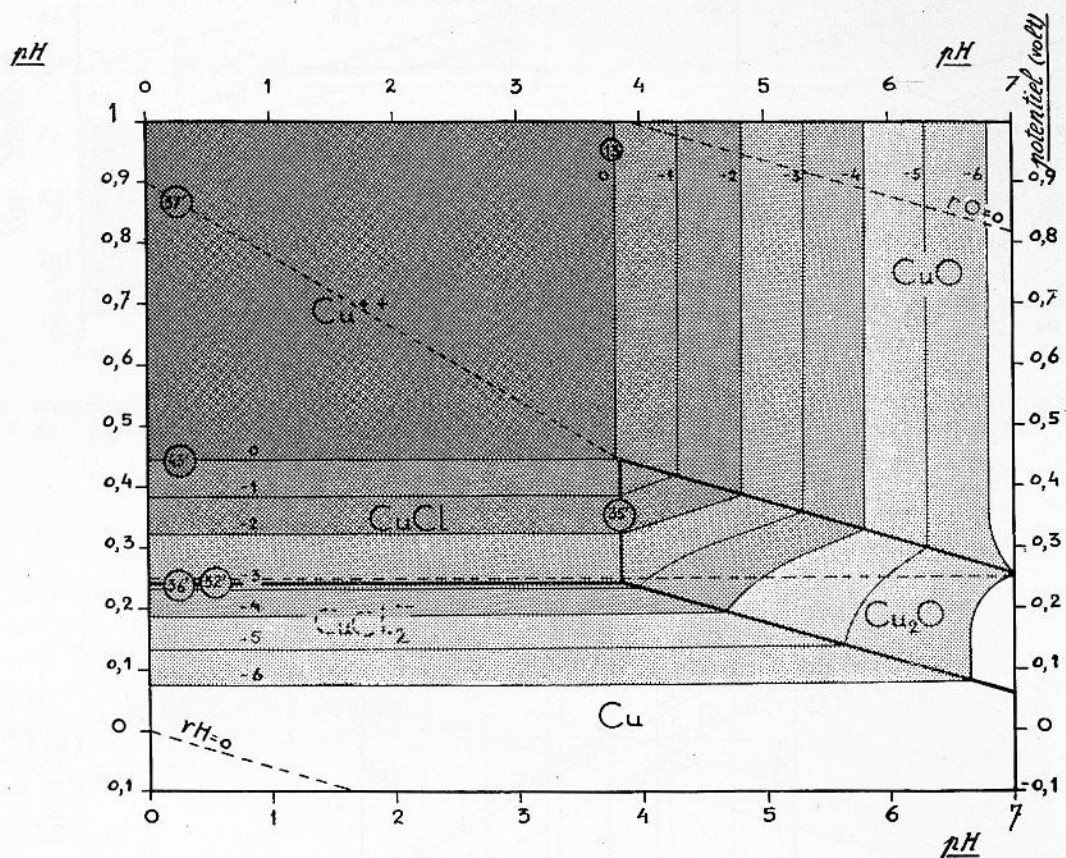


Fig. 15. Équilibre Cu — Cl — H₂O. Diagramme d'ensemble (détail), pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl⁻ est égale à 0,01 iongramme par litre.

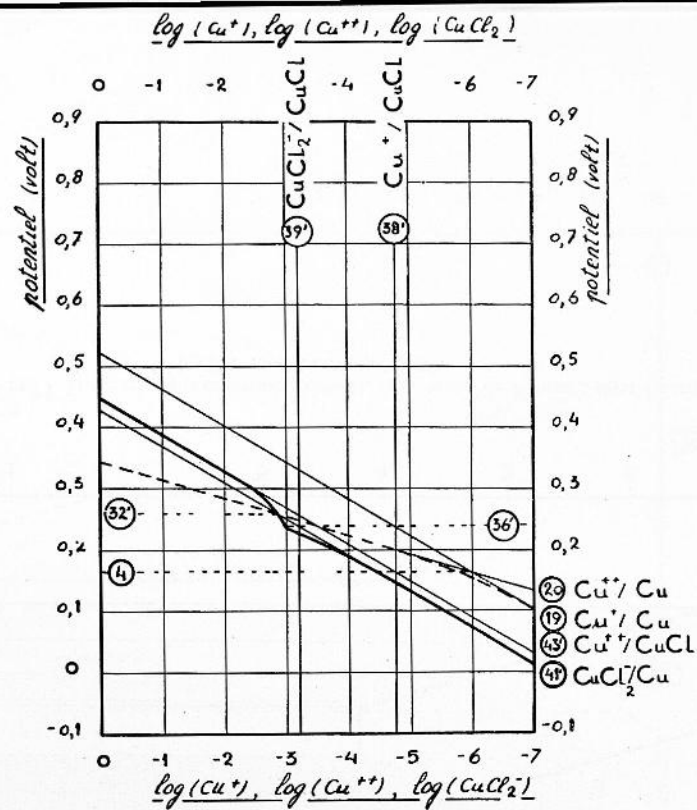


Fig. 16. Influence du potentiel sur les activités en Cu^+ , en Cu^{++} , en $CuCl_2^-$ et en $Cu^+ + Cu^{++} + CuCl_2^-$, en présence de Cu métallique et en présence de CuCl, pour le cas de solutions dont l'activité en ions Cl^- est égale à 0,01 iongramme par litre.

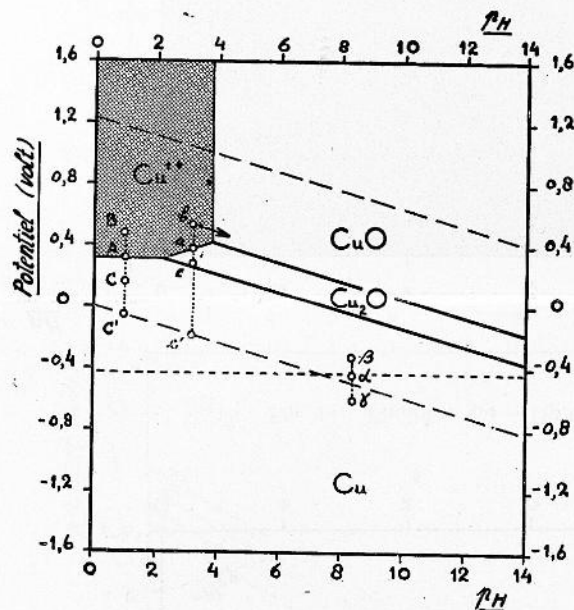


Fig. 17. Electrolyse de solution de cuivre.

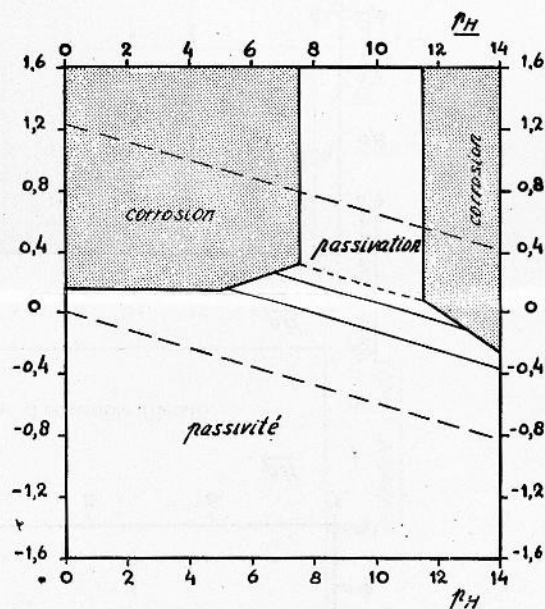


Fig. 18. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du cuivre.

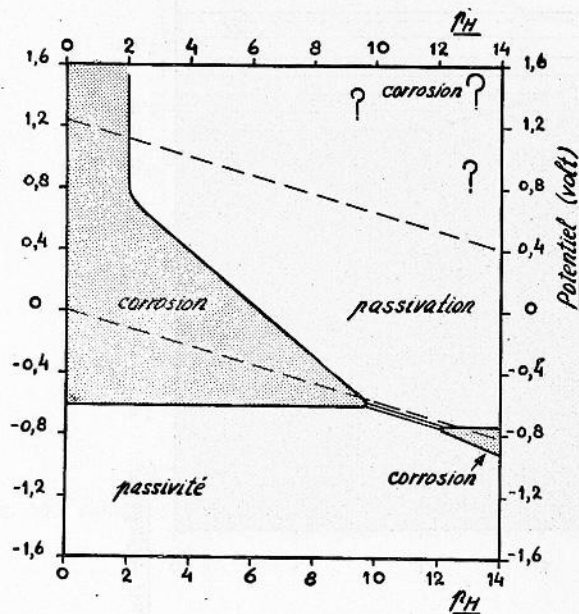


Fig. 19. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer.

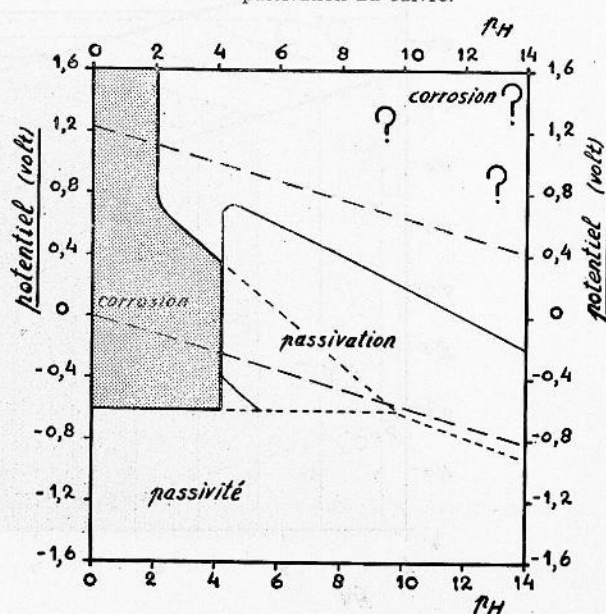


Fig. 20. Domaines de corrosion, de passivité et de passivation du fer, en présence de chromate, pour des solutions renfermant 155 gr K_2CrO_4 et 3,5 gr Cl^- par litre.

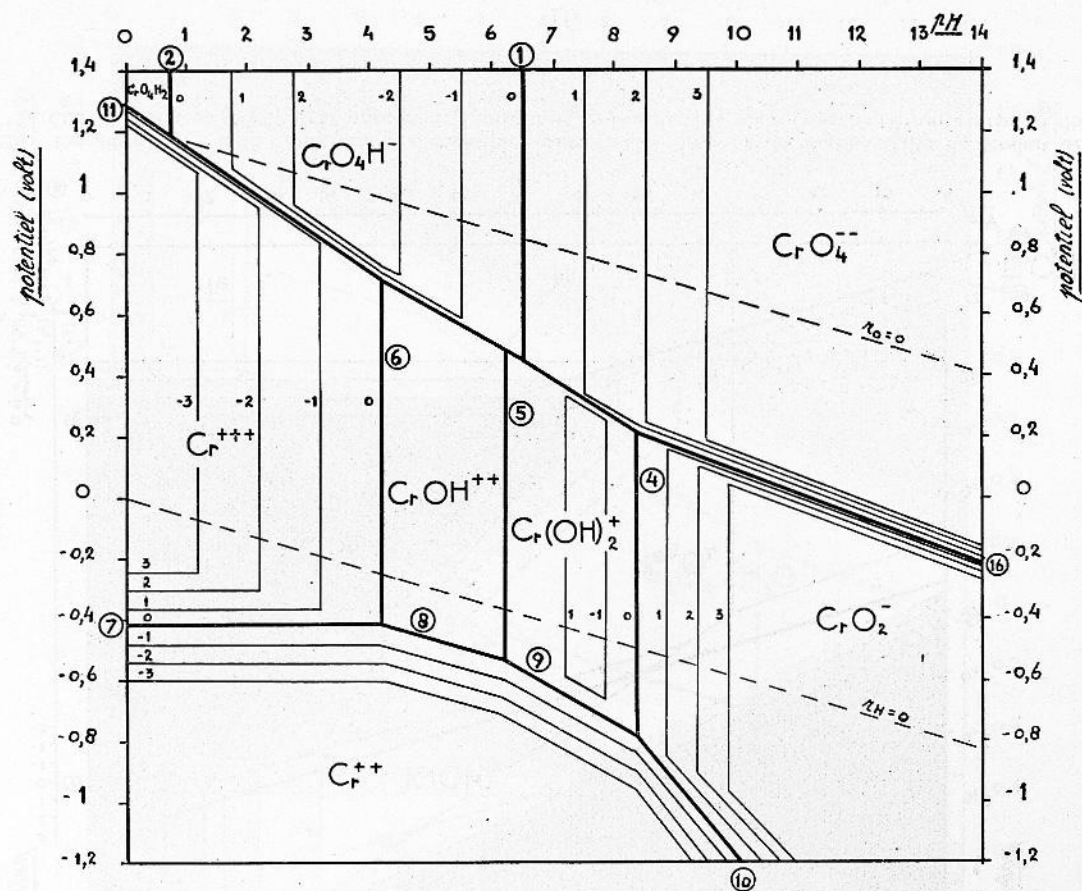


Fig. 23. Équilibre Cr—H₂O. Domaines de prédominance de corps dissous. (Schéma approximatif).

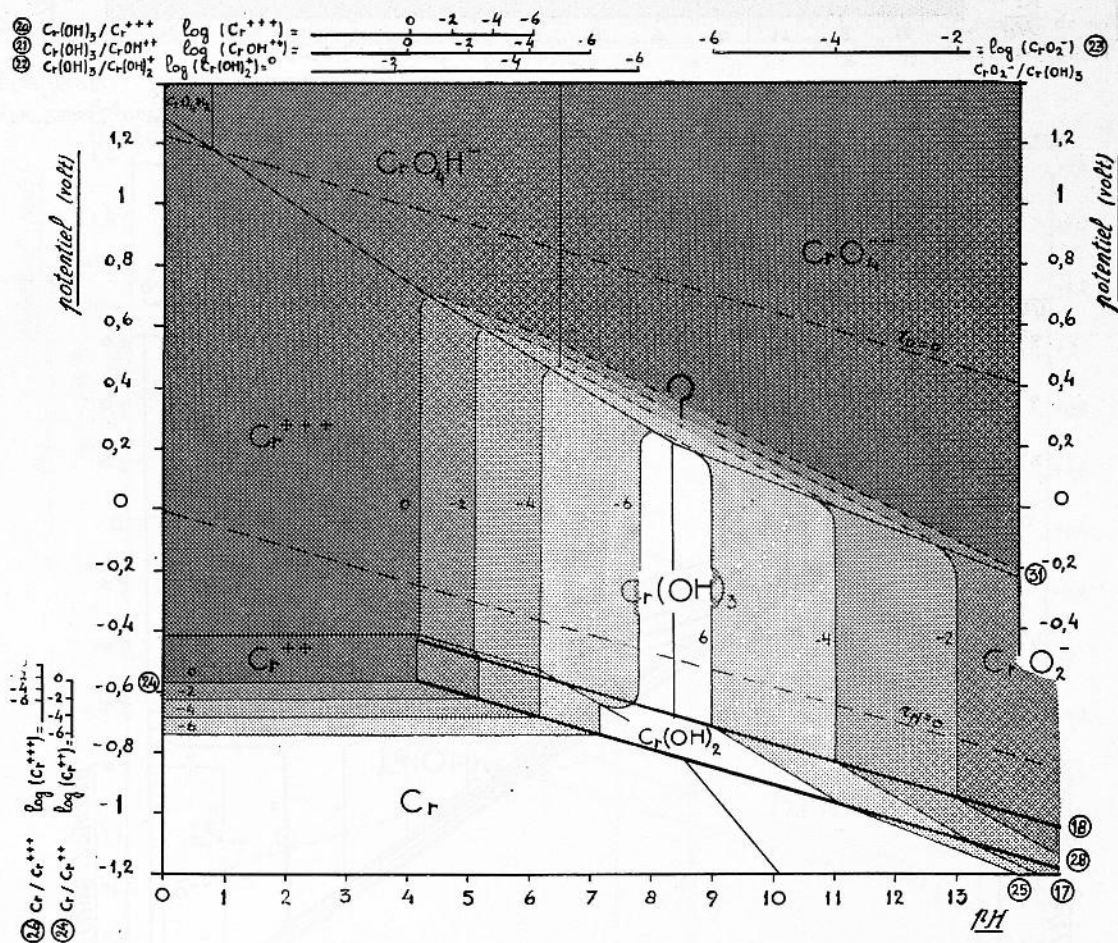


Fig. 24. Équilibre Cr—H₂O. Diagramme d'ensemble. (Schéma approximatif).

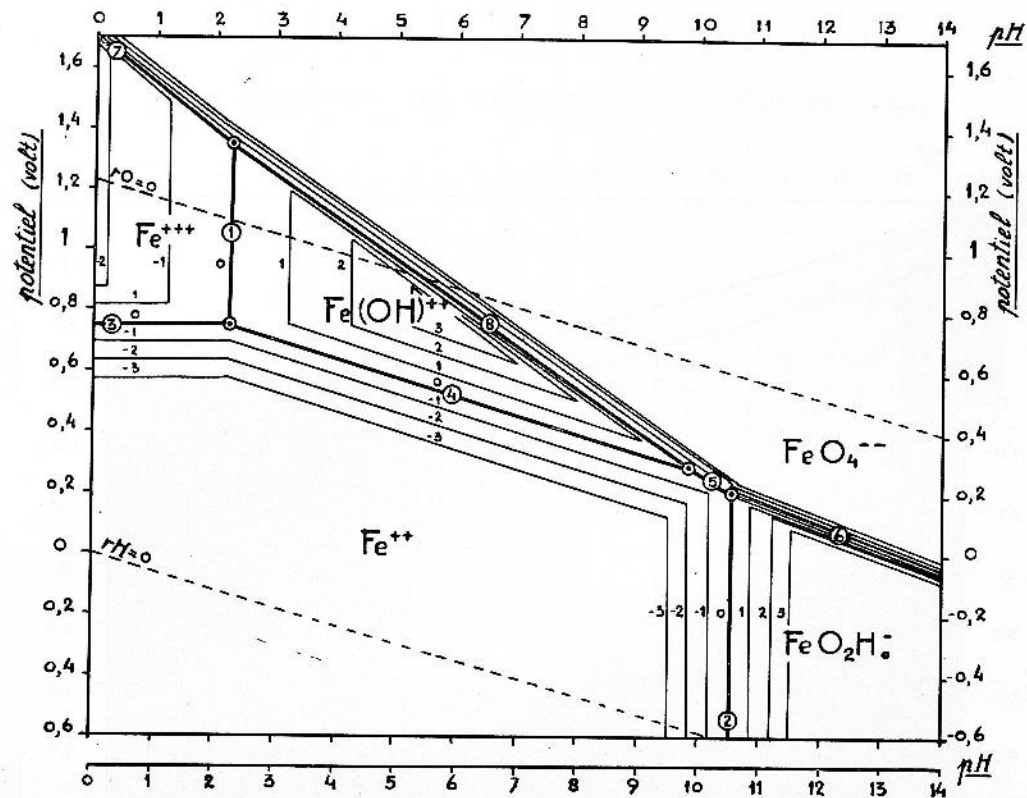


Fig. 21. Équilibre Fe—H₂O. Domaines de prédominance des corps dissous.

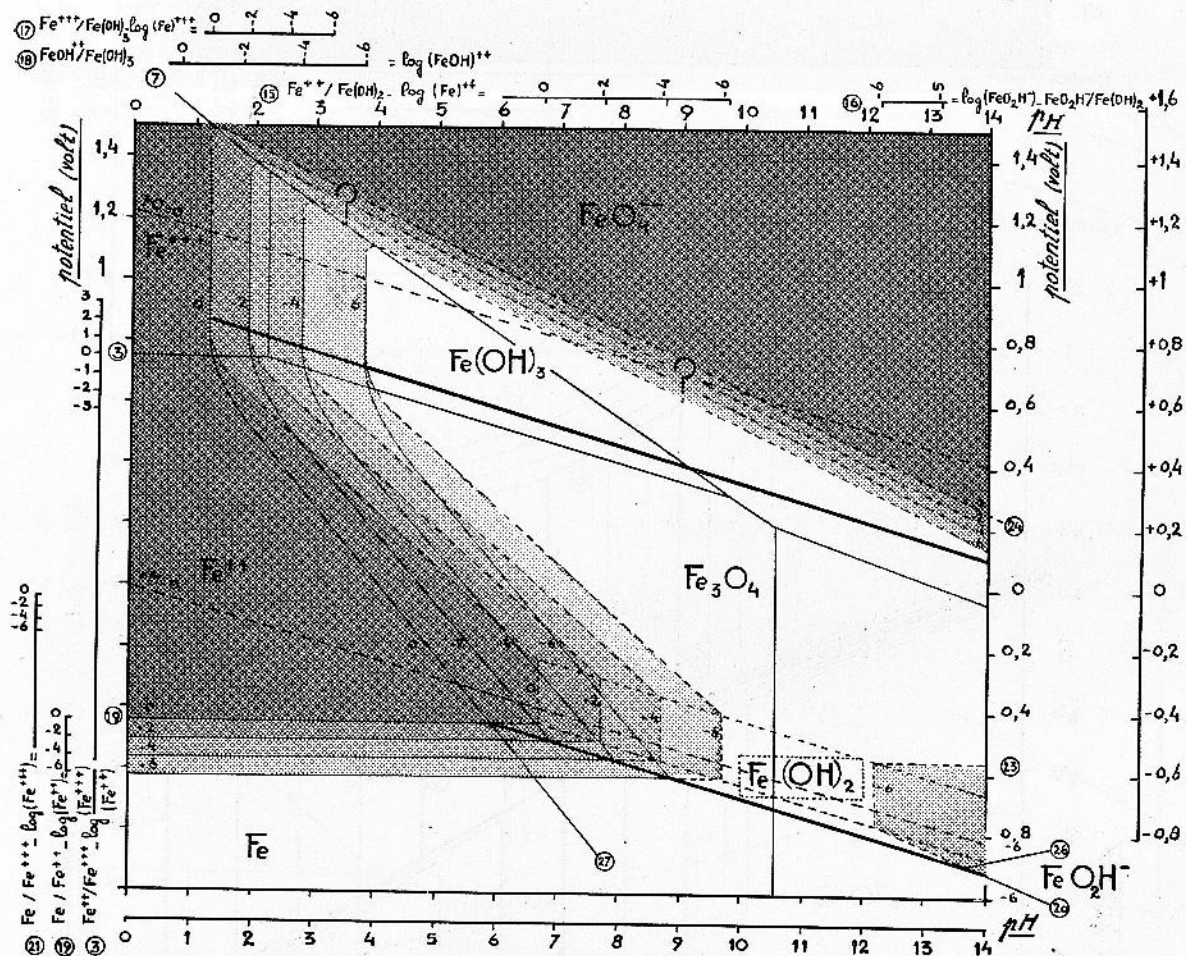
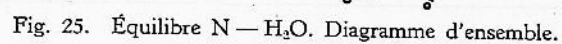
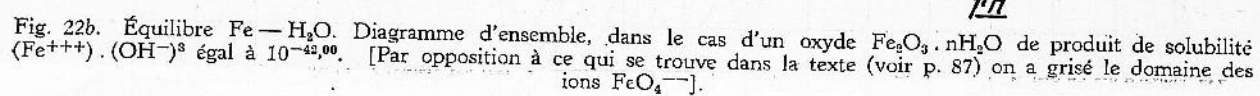


Fig. 22a. Équilibre Fe—H₂O. Diagramme d'ensemble, dans le cas d'un oxyde Fe₃O₃·nH₂O de produit de solubilité (Fe³⁺)·(OH⁻)³ égal à 10^{-38,25}. [Par opposition à ce qui se trouve dans le texte (voir p. 87) on a grisé le domaine des ions FeO₄⁻].



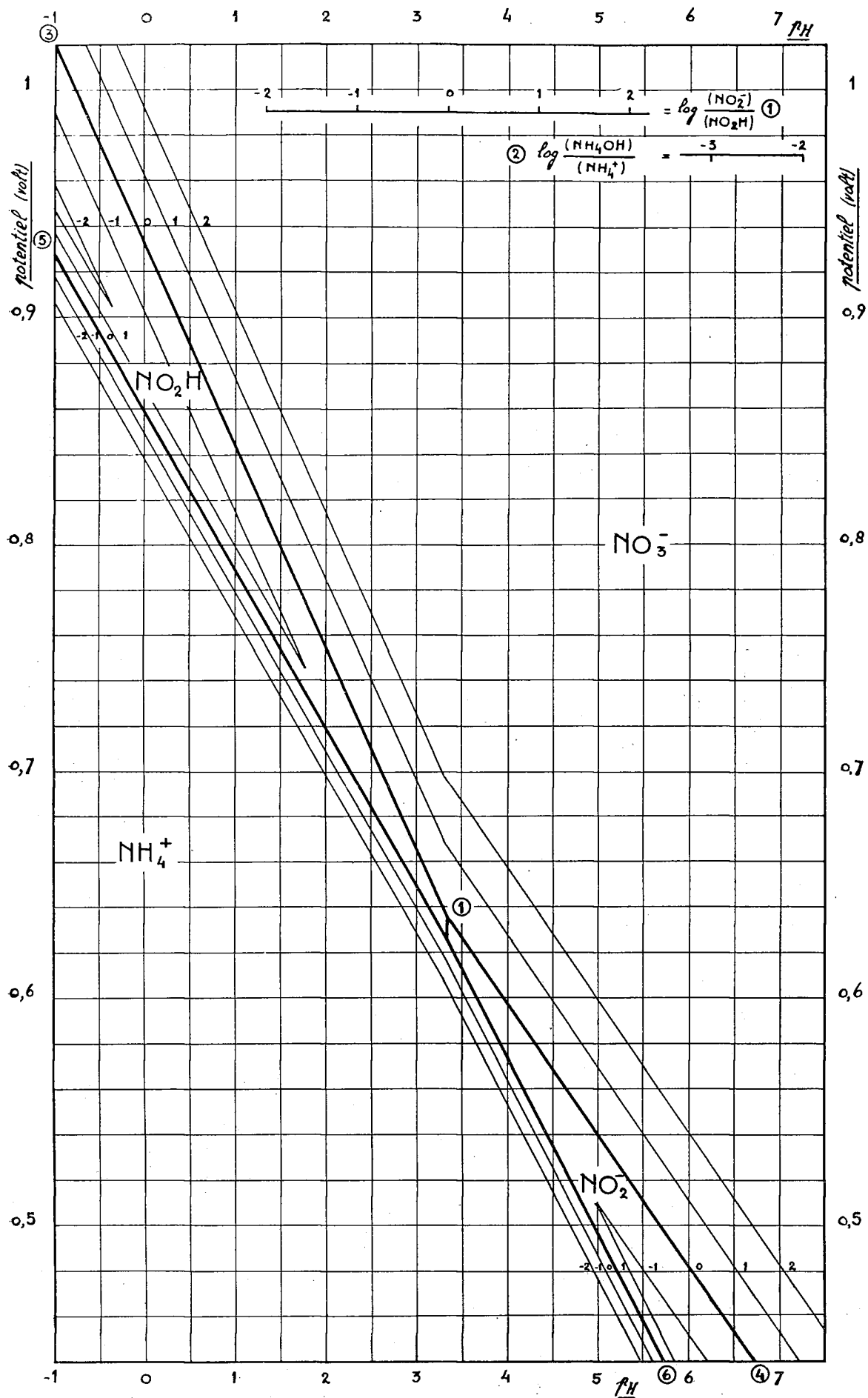


Fig. 26. Équilibre N—H₂O. Équilibres homogènes.

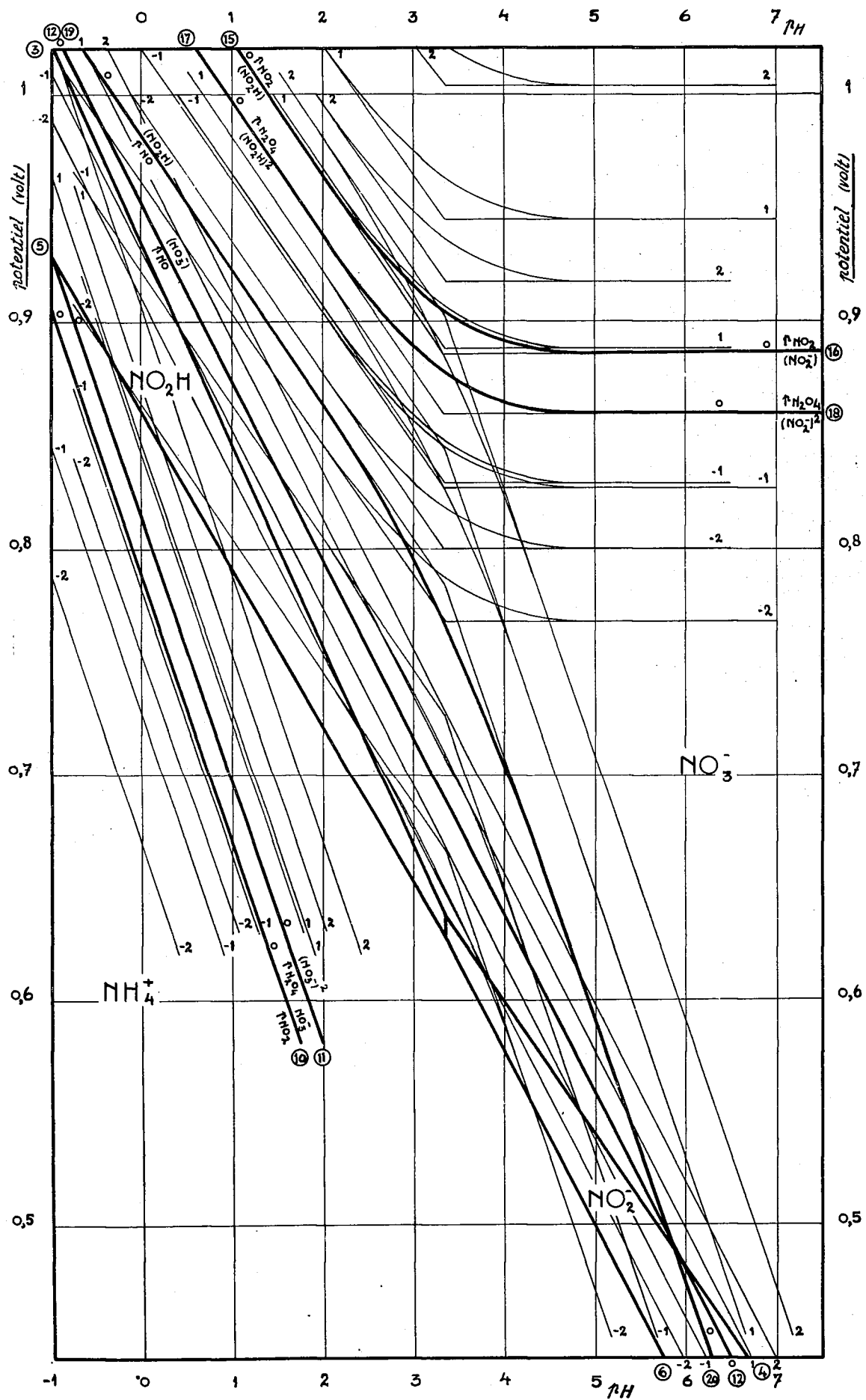


Fig. 27. Équilibre N—H₂O. Équilibres hétérogènes et domaines de prédominance de corps dissous.