

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/>)

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
DE  
**BELGIQUE**

---

**TOME 47**  
**1938**

---



GAND  
MAISON D'ÉDITIONS ET D'IMPRESSIONS ANCIENNE AD. HOSTE, S. A.  
RUE DU CALVAIRE, 21-23

—  
1938

## SECTION DE BRUXELLES.

Séance du 19 octobre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

M. M. POURBAIX fait un exposé sur la « Thermodynamique des solutions aqueuses diluées (Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction) ».

L'emploi de méthodes graphiques basées sur le pH et sur le potentiel permet de représenter aisément, de manière imagée, les caractéristiques d'équilibre thermodynamique de réactions auxquelles participent les constituants d'une solution aqueuse diluée.

Il semble que, pour l'étude de certaines oxydations et réductions chimiques et électrochimiques, une technique expérimentale comportant des mesures simultanées de pH et de potentiel peut être recommandable, et que l'interprétation thermodynamique des résultats ainsi trouvés peut être utile.

Pour une température de 25°, la condition d'équilibre thermodynamique d'une transformation physicochimique quelconque à laquelle participe une solution aqueuse peut être exprimée sous la forme :

$$\Sigma(\nu \log \varphi + \nu \log a) = \log K + \frac{nE}{0,059} \quad (*)$$

où

$$\log K = - \frac{\Sigma \nu \mu^0}{1363}.$$

Si on applique cette relation à différentes réactions écrites de manière telle qu'y soient explicités le mouvement d'ions  $H^+$  et (pour les réactions

(\*)  $\varphi$  = fugacité des corps gazeux.

$a$  = activité des corps dissous.

$\nu$  = coefficients avec lesquels les différents corps réactionnels interviennent dans l'équation de la réaction.

$n$  = coefficient avec lequel la charge électrique (—) intervient dans l'équation de la réaction.

$\mu^0$  = potentiels thermodynamiques standards des différents corps réactionnels.

$E$  = potentiel d'équilibre.

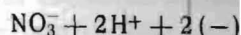
Ce potentiel est celui que prend une électrode en équilibre thermodynamique avec l'oxydant et le réducteur participant éventuellement à la réaction, mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène standard prise comme référence.

Il désignera un « potentiel d'oxydoréduction » proprement dit si l'oxydant et le réducteur sont tous deux sous forme dissoute (tel est le cas d'une électrode de platine poli plongée dans une solution d'ions  $Cu^+$  et  $Cu^{++}$ ); il désignera un « potentiel de dissolution » si l'oxydant ou le réducteur est à l'état solide (tel est le cas d'une électrode de cuivre plongée dans une solution d'ions  $Cu^+$  et  $Cu^{++}$ ); il désignera 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).

d'oxydation) le mouvement de charges éventuellement, on obtient des conditions mées automatiquement en fonction de deu

le pH, qui mesure l'action des i  
le potentiel  $E$ , qui mesure l'act

Par exemple : dans le cas de la réduc  
réaction



si l'on admet que les potentiels thermod  
corps réactionnels ont pour valeurs :

$$\mu_{NO_3}^0 = -26.50$$

$$\mu_H^0 =$$

$$\mu_{H_2O}^0 = -56.56$$

$$\mu_{H_2O}^0 = -56.56$$

la condition d'équilibre thermodynamique

$$E = 0,836 \text{ volt} - 0,059 \text{ pH}$$

Ces conditions d'équilibre peuvent être graphiques, où l'on a porté en abscisses l  
tiel  $E$ .

On a représenté ainsi, en citant quelq  
grammes exposés :

1) L'influence du pH sur l'équilibre d  
des ions  $H^+$  et ne mettent pas en œuvre  
dépendent du pH et sont indépendants du  
de bases, solubilité d'hydroxydes, solubili

2) L'influence du potentiel sur l'équili  
en œuvre d'ions  $H^+$  et mettent en œuvre  
sont indépendants du pH et dépendant du  
réduction d'ions simples, potentiels de di  
loïdes solides, potentiels d'électrodes à ga

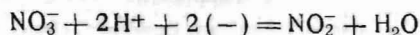
3) L'influence du pH et du potentiel s  
tent en œuvre à la fois des ions  $H^+$  et des  
dent à la fois du pH et du potentiel.

Les équilibres de ce dernier groupe, qu  
ont été figurés dans un système de deux a  
abscisses le pH et en ordonnées le potentie  
correspond à des solutions dont le pouvo

d'oxydation) le mouvement de charges négatives (—) qu'elles comportent éventuellement, on obtient des conditions d'équilibre qui sont toutes exprimées automatiquement en fonction de deux mêmes variables indépendantes :

- le pH, qui mesure l'action des ions  $H^+$ ,
- le potentiel E, qui mesure l'action des charges électriques (—).

*Par exemple* : dans le cas de la réduction des nitrates en nitrites selon la réaction



si l'on admet que les potentiels thermodynamiques standards des différents corps réactionnels ont pour valeurs :

$$\mu_{NO_3}^0 = -26.500 \text{ calories}$$

$$\mu_H^0 = 0 \quad "$$

$$\mu_{NO_2}^0 = -8.500 \quad "$$

$$\mu_{H_2O}^0 = -56.560 \quad "$$

la condition d'équilibre thermodynamique à 25° est

$$E = 0,836 \text{ volt} - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{a_{NO_3^-}}{a_{NO_2^-}}$$

Ces conditions d'équilibre peuvent être exprimées dans des représentations graphiques, où l'on a porté en abscisses le pH et ou en ordonnées le potentiel E.

On a représenté ainsi, en citant quelques applications pratiques des diagrammes exposés :

1) L'influence du pH sur l'équilibre de réactions qui mettent en œuvre des ions  $H^+$  et ne mettent pas en œuvre de charges (—). Ces équilibres dépendent du pH et sont indépendants du potentiel. (Dissociation d'acides et de bases, solubilité d'hydroxydes, solubilité de gaz acides et alcalins).

2) L'influence du potentiel sur l'équilibre de réactions qui ne mettent pas en œuvre d'ions  $H^+$  et mettent en œuvre des charges (—). Ces équilibres sont indépendants du pH et dépendent du potentiel E. (Potentiels d'oxydo-réduction d'ions simples, potentiels de dissolution de métaux et de métalloïdes solides, potentiels d'électrodes à gaz).

3) L'influence du pH et du potentiel sur l'équilibre de réactions qui mettent en œuvre à la fois des ions  $H^+$  et des charges (—). Ces équilibres dépendent à la fois du pH et du potentiel.

Les équilibres de ce dernier groupe, qui constituent le cas le plus général, ont été figurés dans un système de deux axes coordonnés, où l'on a porté en abscisses le pH et en ordonnées le potentiel; chaque point d'un tel diagramme correspond à des solutions dont le pouvoir acide ou alcalin est mesuré en

