

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

SWARTS,
STERS.

18.

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

(*) φ = fugacité des corps gazeux.

a = activité des corps dissous.

ν = 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.

μ^0 = potentiels thermodynamiques standards des différents corps réactionnels.

E = potentiel d'équilibre.

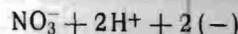
Ce potentiel est celui que prend une électrode en équilibre thermodynamique avec l'oxydant et le réducteur participant éventuellement à la réaction, mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène standard prise comme référence.

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 mesurées 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 :

$$\mu_{\text{NO}_3^-}^0 = -26,50$$

$$\mu_{\text{H}^+}^0 =$$

$$\mu_{\text{NO}_2^-}^0 = -8,50$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -56,56$$

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 c
des ions H⁺ et ne mettent pas en œuvr
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 œuvr
sont indépendants du pH et dépendant du
réduction d'ions simples, potentiels de di
loïdes solides, potentiels d'électrodes à ga

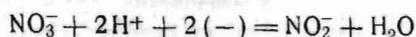
3) L'influence du pH et du potentiel s
tent en œuvre à la fois des ions H⁺ et des
dent à la fois du pH et du potentiel.

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 :

$$\mu_{\text{NO}_3}^0 = -26.500 \text{ calories}$$

$$\mu_{\text{H}^+}^0 = 0 \quad \text{»}$$

$$\mu_{\text{NO}_2}^0 = -8.500 \quad \text{»}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -56.560 \quad \text{»}$$

la condition d'équilibre thermodynamique à 25° est

$$E = 0,836 \text{ volt} - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_2^-}}$$

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 dépendant du potentiel E. (Potentiels d'oxydo-réduction d'ions simples, potentiels de dissolution de métaux et de métal-loïdes 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

abscisses par le pH, et dont le pouvoir oxydant ou réducteur est mesuré en ordonnées par le potentiel E.

Tout corps (solide, liquide, gazeux ou dissous) dont le potentiel thermodynamique μ° est déterminé ne peut exister d'une manière thermodynamiquement stable en présence d'une solution aqueuse que dans des conditions de pH et de potentiel correspondant à des « domaines » bien déterminés de ce type de diagramme.

On a donné quelques exemples d'application relatifs au cas de l'eau pure et de ses éléments, au cas de systèmes constitués par l'eau et des métaux (cuivre, fer et chrome) et au cas de systèmes constitués par l'eau et des métalloïdes (azote, chlore).

Séance du 16 novembre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

I. « Le rôle de l'oxygène en brasserie » par M. M. VAN LAER.

Les premiers travaux consacrés au rôle joué par l'oxygène dans les industries de fermentation sont dus à Pasteur. Après avoir été longtemps négligée, cette question est redevenue d'actualité, grâce aux progrès réalisés dans nos méthodes de recherches.

Le conférencier résume les différents aspects de ces recherches modernes; les combinaisons chimiques qui se produisent au cours des diverses étapes de la fabrication entre l'oxygène et les éléments du moût ou de la bière ont dans certains cas des conséquences pratiques appréciables. Leur étude a permis notamment de réaliser des progrès sensibles dans la technique de la fabrication des bières pasteurisées. Le contrôle du rH présente aussi un sérieux avantage. L'oxygène joue en effet un rôle déterminant dans l'apparition des troubles de levures et l'abaissement du rH permet d'améliorer la conservation du produit.

II. « L'orientation des recherches de chimie à l'Université de Bruxelles » par M. A. JULIARD.

Séance du 21 décembre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

« Quelques mots à propos de l'examen des denrées alimentaires » par M. H. KUFFERATH.

H. KUFFERATH entretient la Section de quelques problèmes non actuellement résolus, relatifs à la qualité des denrées alimentaires et à leur appréciation comparative.

La question de la qualité a été envisagée par Engledow dans *J. of Soc. Chemical Industry* 1938, 56 p. 456. — Les seules bases positives de la

qualité sont celles fournies par l'analyse (analyses agricoles) qu'à la consommation.

Dans l'appréciation des denrées, il y a des normes à un point de vue biologique, des courbes de fréquence et de fluctuation. *Biologie générale et de Botanique* vol. I.

Ces courbes permettent d'interpréter les azotées, cendres, etc. des laits et de tout

Dans la dernière partie de la causerie, on peut faire un choix entre divers produits d'appréciation de qualité côtée, déjà au pays Anglo-Saxons, et instauré en France en 1938 pour le contrôle de l'exportation des

L'appréciation comparative résulte de l'analyse de chacun des éléments analytiques. Ce peut être qu'elle denrée et peut faciliter l'établissement d'Assistances Publiques et autres organismes

SECTION DE CHIMIE

Séance du 17 septembre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

M. M. SCOHY fait une conférence ayant trait aux verreries et les anciens verriers au pays de Charleroi.

Le conférencier se référant à l'ouvrage de M. J. DELFORGE sur les siècles de travail du verre et passe en revue les procédés intimement liés, tels que Decolnay, de Charleroi.

Séance du 15 octobre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

M. J. DELFORGE sur le sujet « VAN DER WAALS et la vie et l'œuvre de celui qui fut un des précurseurs de la chimie moderne ».

Séance du 26 novembre 1938. — Présidence de M. A. JULIARD, président.

M. VIRGILE LEFÈVRE fait une conférence sur la verrerie à vitres en Belgique depuis le 15^e siècle. Les jonctures économiques sur la technique du verre et le main d'œuvre ».