

# DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE POTENTIEL-ACIDITÉ (E-pO<sup>2-</sup>) DANS LES SELS ET HYDROXYDES ALCALINS FONDUS

BERNARD TRÉMILLON

*Laboratoire de chimie analytique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,  
11 rue P. et M. Curie, Paris 5ème, France*

## ABSTRACT

Just as in aqueous solutions, it is the oxidation-reduction and electrochemical reactions which take place in molten salts and hydroxides that are the most influenced by the acidity of the medium. The equilibrium potential-acidity diagrams in high temperature ionic melts serve the same purpose as the potential-pH diagrams usually employed for aqueous solutions.

It is necessary, first, to give a definition of the quantity which must replace, in these media, and bear the same role as pH. The two proposed concepts are presented:

1. The oxo-acidity concept: the 'acid-base' systems are the oxide ion O<sup>2-</sup> acceptor-donor couples (Lux-Flood definition).

2. The solvo-acidity concept: the 'acid-base' systems are determined by the nature of the solvent system, more precisely by the dissociation equilibrium of the solvent anion in the case of molten salts.

A few examples are given, according to both concepts, of oxo-acidity in molten alkali sulphates (Lux) and carbonates (Flood). Another example particularly described is acidity (also in agreement with the definition of Brønsted-Lowry) in molten alkali hydroxides (Goret and Trémillon).

In the second part, the influence of oxo-acidity is described by considering the E-pO<sup>2-</sup> diagrams, where pO<sup>2-</sup> represents the equivalent of pH in aqueous solutions.

In order to determine these diagrams, two kinds of processes were used and are each described by considering a few examples taken from original publications:

1. Use of classical thermodynamic data (free energies of formation of the compounds acting in the oxidation-reduction systems): with the molten alkali chlorides (Littlewood and Edeleanu), carbonates (Ingram and Janz), sulphate (Rahmel), nitrates (Conte and Ingram). In this method, the lack of data and the use of thermodynamic activities instead of concentrations may lead to wrong conclusions.

2. Determination of experimental diagrams from electrochemical measurements: with molten alkali chlorides (Delarue, Molina, Leroy) and hydroxides (Goret and Trémillon).

In order to avoid the difficulty of certain experimental determinations, it may be useful to combine both methods: this has been done in the case of molten alkali hydroxides (Eluard and Trémillon).

The E-pO<sup>2-</sup> diagrams are used in the same manner as the E-pH diagrams,

with the same restrictions with respect to the validity of the predictions due to kinetic considerations. Especially for corrosion, it is shown by means of examples from the molten hydroxides studies, how immunity or passivity can be predicted.

## 1. INTRODUCTION

Les sels ionisés fondus sont maintenant couramment utilisés comme solvants pour des études électrochimiques à haute température. Dans ce domaine comme dans celui des autres solutions non-aqueuses, la présentation et la description des propriétés chimiques d'une manière systématique, sur le modèle de la théorie des réactions ioniques en solution aqueuse, sont au moins aussi importantes que la détermination de ces propriétés dont elles permettent l'exploitation la plus rationnelle.

Ainsi, on sait que, la production en solution aqueuse de réactions chimiques d'oxydoréduction ou de réactions électrochimiques étant le plus souvent influencée par l'acidité de la solution—ceci provient de ce que, outre les ions solvatés simples, interviennent également dans les systèmes oxydo-réducteurs diverses espèces hydroxo- ou oxo- complexes—, les possibilités de production de ces réactions sont déduites de la construction des diagrammes thermodynamiques dits 'potentiel-pH' ou 'tension-pH', où sont représentées les variations en fonction du pH des valeurs de potentiels d'équilibre apparents des couples oxydo-réducteurs. Pourbaix<sup>1</sup> a développé d'une manière extensive ces diagrammes et leur application à la prévision de la corrosion des métaux en présence de milieux aqueux. Indépendamment des problèmes cinétiques, les diagrammes E-pH ne constituent évidemment qu'une expression partielle des propriétés, puisqu'ils ne rendent pas compte des éventualités de formation de complexes métalliques avec des ligandes autres que les ions hydroxyde ou oxyde (carbonate, ligandes organiques, etc.); mais ils fournissent déjà des informations essentielles pour la résolution des problèmes d'oxydo-réduction.

L'utilisation des milieux non-aqueux et tout particulièrement des sels fondus à haute température a fait apparaître des comportements chimiques extrêmement différents de ceux auxquels on était habitué en milieu aqueux. Toutes les propriétés sont à reconsidérer, mais les modes d'approche pour comprendre et exploiter les phénomènes, basés sur des raisonnements physico-physiques généraux, restent naturellement valables dans une large mesure; ainsi, la prévision des propriétés oxydo-réductrices et de leur modification sous l'influence des propriétés d'acidité, grâce à des diagrammes 'potentiel-acidité' de même type qu'en solution aqueuse.

En étendant ce traitement aux sels fondus, il a été nécessaire de définir le facteur qui doit remplacer le pH, en jouant un rôle équivalent.

## 2. DÉFINITIONS DE L'ACIDITÉ DANS LES SELS FONDUS

Les propriétés d'acido-basicité en solution aqueuse et dans la plupart des solvants moléculaires ionisants sont aujourd'hui définies selon la conception

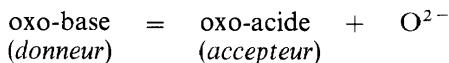
classique de Brønsted–Lowry et correspondent à l'ensemble de composés constitué par les couples donneur-accepteur de l'ion hydrogène.

Mais, dans les milieux ionisés fondus à haute température, la conception de l'acidité est le plus souvent différente.

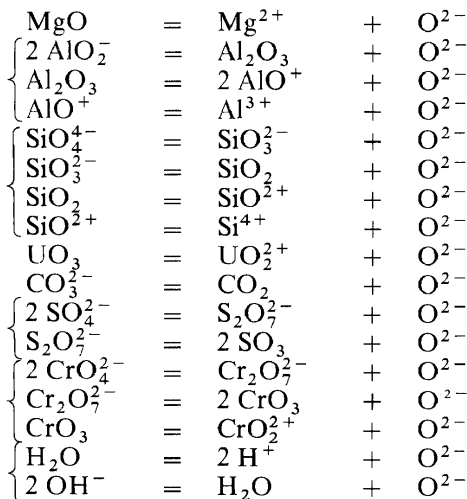
### Définition de Lux–Flood

Lux<sup>2</sup> puis Flood<sup>3</sup> proposèrent de fonder la définition des acides et des bases dans les sels fondus sur l'échange des ions oxyde O<sup>2-</sup>, les couples 'acide-base' étant les couples accepteur-donneur de cet ion. Il faut en effet remarquer que, si les acides classiques (composés protonés) disparaissent pour la plupart à haute température, les composés de l'ion O<sup>2-</sup> y prennent au contraire une importance accrue, vu leur stabilité, leur nombre et leur abondance naturelle, leur relation avec les phénomènes d'oxydo-réduction mettant en jeu l'oxygène; en outre, ils donnent alors lieu, contrairement à leur comportement le plus fréquent à température ordinaire en présence d'eau, à des équilibres d'échange (de O<sup>2-</sup>) bien définis. Pour éviter les confusions possibles avec les acides et les bases habituels, il a été proposé de désigner d'une manière plus explicite les accepteurs de O<sup>2-</sup> (cations métalliques, 'anhydrides' comme CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, divers autres oxydes comme SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et naturellement H<sub>2</sub>O) par 'oxo-acides', et par 'oxo-bases' les donneurs de O<sup>2-</sup> (anions oxygénés tels que CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, oxydes métalliques dissociables, et naturellement encore H<sub>2</sub>O qui est amphotère).

On définit les couples oxo-acide/oxo-base par :



Par exemple :



Pour mesurer l'oxo-acidité d'une solution dans un sel fondu, on sait qu'il est fait appel—à la place du pH mesurant l'acidité d'une solution aqueuse, et avec le même rôle—à la grandeur pO<sup>2-</sup>, définie par :

$$\text{pO}^{2-} = -\log (\text{O}^{2-})$$

( $O^{2-}$ ) désignant l'activité relative des ions oxyde dans la solution, qui se confond avec leur concentration [ $O^{2-}$ ] à dilution suffisante. Contrairement au pH dont la valeur diminue lorsque l'acidité s'accroît, la valeur de  $pO^{2-}$  augmente avec l'oxo-acidité.

### Définition de la solvo-acidité (acidité selon le système du solvant)

La définition de Lux-Flood, comme celle de Brønsted-Lowry, ne fait pas apparaître le rôle du solvant, dont elle est totalement indépendante. Au contraire, la généralisation qui fut introduite sous le nom de 'solv-acidité'—par Germann<sup>4</sup>, Cady et Elsey<sup>5</sup>, Franklin<sup>6</sup>, reprise plus récemment par Gutmann<sup>7</sup>, pour des solvants moléculaires aprotioniques tels que les oxychlorures liquides—lie la définition des acides et des bases à une propriété du solvant: l'auto-dissociation de ses molécules. C'est la particule ionique transférée entre deux molécules pour produire cette dissociation (ionisation dans le cas des solvants moléculaires) qui détermine la nature des couples 'acide-base'. S'il s'agit d'un transfert d'ion hydrogène (cas de l'eau et des solvants amphiprotioniques usuels), la définition de la solvo-acidité se confond avec celle de Brønsted-Lowry; on a alors affaire à une acidité classique ('hydrogéo-acidité'). Mais s'il s'agit d'un transfert d'ion chlorure (cas des oxychlorures  $POCl_3$ ,  $SeOCl_2$  et du trichlorure d'antimoine fondu, par exemple), on a affaire à une 'chloro-acidité', les acides étant les accepteurs de  $Cl^-$  ('chloro-acides') et les bases les donneurs de  $Cl^-$  ('chloro-bases');  $pCl^-$  est la grandeur qui permet de mesurer la chloro-acidité du milieu. L'équilibre d'auto-dissociation est appelé 'système du solvant'; sa constante fixe l'étendue du domaine d'acidité accessible dans le solvant considéré, ainsi que les caractéristiques de la 'neutralité' du milieu, tout comme dans le cas de l'eau.

La théorie de la solvo-acidité s'applique à divers milieux ionisés fondus. Elle conduit à retrouver, comme solvo-acides et solvo-bases, les oxo-acides et les oxo-bases de Lux-Flood dans le cas des sels fondus à anion oxygéné (oxo-basique), tels que carbonates, sulfates, silicates, phosphates, borates, nitrates alcalins, qui comptent, avec les halogénures alcalins et alcalino-terreux, parmi les plus importants des milieux ionisés à haute température.

### Exemples d'oxo-acidité dans des sels alcalins fondus à anion oxo-basique

1. C'est lors d'une étude des *sulfates alcalins fondus* (eutectique  $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ , de composition Na:K = 0,80:0,20 en fractions molaires) à 950°C que Lux<sup>2,8</sup> introduisit la notion d'oxo-acidité.

Le raisonnement dans ce cas se résume de la façon suivante. L'anion sulfate est une oxo-base et peut se dissocier en libérant un ion oxyde, selon l'équilibre (à haute température):



Il s'établit donc, dans les sulfates alcalins fondus, un équilibre entre les anions sulfate et leurs produits de dissociation: les anions disulfate  $S_2O_7^{2-}$  et oxyde  $O^{2-}$ . Tant que cette dissociation reste extrêmement faible—c'est le cas aux environs de 1000°C—on peut admettre que l'activité de  $SO_4^{2-}$  reste pratiquement égale à l'unité et écrire la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre ci-dessus sous la forme d'un produit d'activités:

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

$$K_d = (S_2O_7^{2-})(O^{2-}) = 10^{-9,4} \text{ (à } 950^\circ C^8)$$

Ainsi, l'activité de S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (ou sa concentration) se trouve dans ce milieu toujours reliée à celle de l'ion oxyde O<sup>2-</sup>. Si l'on ajoute des ions O<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> doit disparaître et sa concentration diminuer; si l'on ajoute du disulfate, c'est au contraire la concentration de O<sup>2-</sup> qui doit diminuer. pO<sup>2-</sup> peut ainsi varier, depuis les valeurs proches de zéro obtenues en solution concentrée d'oxyde alcalin (milieu fortement basique), jusqu'aux valeurs les plus élevées, voisines de pK<sub>d</sub> = -log K<sub>d</sub>, obtenues en solution concentrée de disulfate (milieu fortement acide). C'est le caractère donneur d'ion O<sup>2-</sup> du sulfate qui provoque la limitation de l'échelle d'acidité—à une étendue de 10 unités environ, dans les conditions expérimentales de l'étude de Lux—et fait de l'ion S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> l'acide le plus fort existant dans le milieu.

Les domaines acide et basique sont séparés par un point de neutralité correspondant à pO<sup>2-</sup> = pK<sub>d</sub> = 4,7.

En ce qui concerne les propriétés acido-basiques de solutés dans les sulfates fondus, il a été montré, par exemple, que des cations métalliques fortement accepteurs d'ions O<sup>2-</sup>, comme Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> (introduits sous forme de chlorures), se comportent en 'acides forts' dont la dissolution conduit à la formation quantitative des oxydes correspondants (insolubles) et de S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; mais le métaphosphate PO<sub>3</sub><sup>-</sup> est un acide faible (pK<sub>A</sub> = 4,1<sup>8</sup>), la base correspondante PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pouvant être partiellement détruite, neutralisée par S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

2. Quelques années après cette étude, Flood et coll.<sup>3,9</sup> utilisèrent la même conception dans le cas des carbonates alcalins fondus, très important milieu ionisé de haute température, qui fut ensuite fréquemment employé et étudié par de nombreux auteurs. C'est ici l'anion oxo-basique carbonate qui intervient par sa dissociation libérant de l'anhydride carbonique et, à nouveau, un ion oxyde selon le système :



Un raisonnement identique à celui établi pour les sulfates conduit à considérer que CO<sub>2</sub> est l'acide le plus fort en solution dans les carbonates fondus et que l'échelle pO<sup>2-</sup> se trouve limitée aux valeurs obtenues en présence de gaz carbonique sous les pressions partielles P<sub>CO<sub>2</sub></sub> les plus élevées. En effet, la constante de l'équilibre précédent peut se mettre sous la forme :

$$K'_d = P_{CO_2} \cdot (O^{2-})$$

D'où :

$$pO^{2-} = pK'_d + \log P_{CO_2}$$

pO<sup>2-</sup> peut ainsi être fixé par un contrôle de la pression partielle d'anhydride carbonique en présence du carbonate fondu.

Les accepteurs de O<sup>2-</sup> plus forts que CO<sub>2</sub> vont se comporter dans les carbonates fondus en acides forts; c'est le cas de SO<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub> et de nombreux ions métalliques. Des oxydes métalliques amphotères peuvent aussi se dissoudre par suite de leur caractère acide.

3. Le cas des phosphates, silicates, borates alcalins fondus peut se traiter d'une manière tout à fait similaire, l'acidité y trouvant la même définition

(oxo-acidité) et la même mesure par la grandeur  $pO^{2-}$ , mais les milieux les plus acides étant différents du fait de la limitation de l'échelle de  $pO^{2-}$  par un système de solvant différent, avec une constante d'équilibre différente (sans compter l'influence des différences de température d'utilisation).

4. Dans le cas des nitrates alcalins fondus, un processus analogue de dissociation des ions  $NO_3^-$  a été proposé, conduisant à considérer le cation nitronium  $NO_2^+$ , bien que d'existence temporaire, comme l'acide le plus fort existant en solution dans ce solvant<sup>10</sup>. Mais il semble bien, d'après l'étude expérimentale de Zamboni et Jordan<sup>11</sup>, que cette hypothèse et les conséquences qu'en ont tirées ses auteurs (ainsi que d'autres par la suite) soient erronées, du fait de l'oxydabilité des ions  $O^{2-}$  (en peroxyde et superoxyde) par  $N^V$ , qui rendrait impossible l'existence de la base forte à l'état libre.

5. Une évaluation du domaine d'oxo-acidité accessible dans certains de ces milieux fondus est réalisable par l'exploitation de données thermodynamiques, les enthalpies libres standards de réactions. Par exemple, l'enthalpie libre standard  $\Delta G^*$  de formation du carbonate de sodium liquide, à partir d'oxyde de sodium solide et de gaz carbonique, permet de calculer une valeur de constante :

$$pK_d^* = \frac{-\Delta G^*}{2,3 RT}$$

Cette valeur correspond au nombre d'unités de  $pO^{2-}$  qui existe, à la température considérée, entre la solution saturée d'oxyde de sodium (la solution la plus basique possible) et la solution (acide) saturée de gaz carbonique sous la pression d'une atmosphère.

Pour l'eutectique ternaire fondu  $Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + K_2CO_3$  (dans des proportions respectives Li:Na:K = 0,435:0,315:0,250; PF 397°C), Ingram et Janz<sup>12</sup> ont calculé la valeur  $pK_d^* \approx 11$  à 600°C. De la même manière, Rahmel<sup>13</sup> a calculé pour l'eutectique ternaire  $Li_2SO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4$  (proportions respectives Li:Na:K = 0,780:0,085:0,135; PF 513°C), à 600°C également, une valeur  $pK_d^* = 19,7$ , qui représente l'intervalle de  $pO^{2-}$  entre la solution saturée d'oxyde et la solution (très acide) en équilibre avec de l'anhydride sulfurique sous la pression d'une atmosphère ( $S_2O_7^{2-}$  étant lui-même en équilibre avec  $SO_4^{2-}$  et  $SO_3$  gazeux). Bombara et coll.<sup>14</sup> donnent la valeur très voisine 20 pour l'eutectique  $Li_2SO_4 + K_2SO_4$  (Li:K = 0,80:0,20) à la même température.

Il faut souligner que, pour pouvoir effectuer ce calcul dans le cas de mélanges de sels fondus et notamment les eutectiques, des hypothèses simplificatrices ont dû être admises: enthalpies de mélange nulles et entropies de mélange s'annulant, tant pour les constituants du solvant que pour les oxydes alcalins (Ingram et Janz<sup>12</sup>, Rahmel<sup>13</sup>), ou bien supposition que la valeur de  $pK_d^*$  est déterminée par la dissociation du constituant le moins stable du solvant, donc possédant la plus faible enthalpie libre standard (en tenant compte de sa fraction molaire dans le mélange; Conte et Ingram<sup>15</sup>); cette dernière hypothèse paraît la plus justifiée.

Pour passer de la valeur de  $pK_d^*$  calculée ainsi à celle du produit des concentrations de l'oxyde et de l'acide fort conjugué de l'anion du solvant, voisin du produit d'activités  $K_d$ , il suffit en principe de connaître, d'une part,

la relation entre la concentration de l'acide fort et sa pression partielle à l'état d'équilibre (coefficient de la loi de Henry, si le comportement est voisin de l'idéalité) et, d'autre part, la solubilité de l'oxyde (alcalin) à la température considérée.

### Acidité dans les hydroxydes alcalins fondus

Un autre exemple est celui des hydroxydes alcalins fondus, intéressant tant à cause de leur importance pratique que sur le plan de la théorie de l'acidité.

Le système du solvant est ici l'équilibre d'échange d'un ion hydrogène entre deux anions hydroxyde, correspondant à la dissociation (déshydratation des hydroxydes en oxydes):



Puisque le système du solvant fait apparaître un ion oxyde O<sup>2-</sup>, la définition de l'acidité peut être donnée, comme dans le cas des carbonates et des sulfates, selon la conception de Lux-Flood; mais comme il s'agit en même temps d'un transfert d'ion hydrogène, elle se trouve dans ce cas particulier concorder avec la définition de Brønsted-Lowry. En effet, on peut considérer que la molécule d'eau dans les hydroxydes alcalins fondus est l'équivalent de l'ion hydrogène hydraté dans l'eau:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , comme  $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . L'anion oxyde O<sup>2-</sup> est la base conjuguée du solvant, l'équivalent de OH<sup>-</sup> en solution aqueuse.

Pour définir les acides et les bases dans les hydroxydes fondus, la terminologie de Brønsted-Lowry et celle de Lux-Flood sont concordantes: les acides sont les substances qui font apparaître de l'eau et consomment O<sup>2-</sup>, les bases sont celles qui apportent des ions O<sup>2-</sup> et consomment H<sub>2</sub>O. L'ammoniac, par exemple, se comporte ici en acide (faible) dont la base conjuguée est l'amidure:  $\text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{p}K_A \approx 3^{16}$ .

L'eau est l'acide le plus fort pouvant exister dans ce milieu, O<sup>2-</sup> est la base la plus forte.

Pour mesurer l'acidité dans les hydroxydes fondus, il est logique de faire appel à la grandeur:

$$\text{pH}_2\text{O} = -\log (\text{H}_2\text{O}) \approx -\log [\text{H}_2\text{O}]$$

qui est l'équivalent du pH en solution aqueuse. L'échelle de pH<sub>2</sub>O accessible s'étend depuis les valeurs obtenues dans les solutions aux plus fortes concentrations d'eau dissoute (milieux les plus acides), jusqu'aux valeurs (les plus élevées) correspondant aux solutions aux plus fortes concentrations possibles d'oxyde (milieux les plus basiques).

Dans les conditions où l'on peut admettre que l'activité des ions OH<sup>-</sup> du solvant reste pratiquement constante et voisine de l'unité, l'équilibre (1) est caractérisé par la constante:

$$K_a = (\text{H}_2\text{O})(\text{O}^{2-})$$

dont la valeur permet de préciser l'étendue de l'échelle d'acidité.

Lors d'une étude expérimentale des propriétés électrochimiques de l'élément oxygène<sup>17</sup>, il a été possible d'évaluer cette constante pour

l'eutectique fondu NaOH + KOH (proportions relatives Na : K voisines de 50 : 50, PF voisin de 170°C), à la température de 227°C (500 K):

$$K_d \approx 10^{-11,6} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Ainsi, la neutralité de l'eutectique fondu pur à 227°C correspond à  $\text{pH}_2\text{O} \approx 5,8$ . Tout acide dissous donnera  $\text{pH}_2\text{O} < 5,8$  et une base  $\text{pH}_2\text{O} > 5,8$ . La base forte  $\text{Na}_2\text{O}$ , à sa limite de solubilité (environ 0,1 M), donne  $\text{pH}_2\text{O} = 10,5$ . A l'autre extrémité de l'échelle, la concentration de l'eau dissoute, dépendant de la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante, peut atteindre à cette température des valeurs très grandes, supérieures à  $10 \text{ mol. l}^{-1}$ . L'étendue de l'échelle d'acidité accessible est donc dans ces conditions de l'ordre de 11 à 12 unités.

Les données thermodynamiques (enthalpie libre standard de formation de la soude liquide à partir d'oxyde de sodium solide et de vapeur d'eau à 500 K), permettent de calculer la valeur  $\text{p}K_d^* = 13,6$ , qui mesure l'intervalle de  $\text{pH}_2\text{O}$  existant en principe entre une solution saturée d'oxyde de sodium et une solution hydratée sous une pression de vapeur d'eau égale à une atmosphère. Compte tenu de la solubilité de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de la valeur du coefficient

$$k = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \approx 10^{-3,1},$$

la compatibilité avec la valeur expérimentale de  $K_d$  s'avère très satisfaisante (écart de quelques dixièmes seulement)<sup>18</sup>.

Remarquons qu'au lieu de  $\text{pH}_2\text{O}$ , il est encore possible de définir, pour mesurer l'acidité, la grandeur  $\text{pO}^{2-}$  comme dans les sels oxo-basiques, afin de relier les phénomènes d'acido-basicité dans tous ces milieux. La relation suivante existe entre les deux grandeurs :

$$\text{pO}^{2-} = \text{p}K_d - \text{pH}_2\text{O}.$$

Du point de vue pratique, l'aspect le plus important des phénomènes envisagés ici est sans aucun doute l'acidité des ions métalliques. De même qu'en solution aqueuse, cette acidité se trouve en relation avec des problèmes de solubilité. Nous allons en donner une brève description.

Il est évident que les cations métalliques dissous dans les hydroxydes alcalins fondus sont soumis de la part des anions  $\text{OH}^-$  qui les entourent à des interactions qu'on peut considérer comme des phénomènes de solvation ; en plus des interactions purement électrostatiques, il peut intervenir dans ces phénomènes des coordinations métal-oxygène plus ou moins fortes. Ceci est équivalent à l'hydratation des cations métalliques en solution aqueuse, bien que ce soient des anions et non des molécules polaires de solvant qui sont mis en jeu.

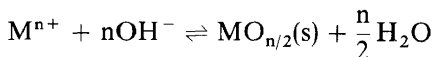
Le nombre de groupes hydroxyde liés à chaque cation métallique ne peut généralement être établi de façon précise ; de ce fait et pour des raisons de simplification d'écriture, nous utiliserons seulement le symbole  $\text{M}^{n+}$  pour représenter le cation métallique solvaté, faisant abstraction des ions  $\text{OH}^-$  liés. Naturellement, ce symbole ne prétend pas représenter la charge réelle de l'entité solvatée—qui peut être un hydroxo-complexe anionique—et



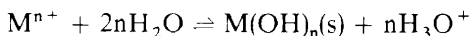
n'est généralement pas en accord avec les résultats de déterminations des nombres de transport; néanmoins, cela n'intervient nullement pour la description des propriétés envisagées ici.

Puisque les cations métalliques sont d'une façon générale des oxo-acides (accepteurs de  $O^{2-}$ ), on peut s'attendre à ce que, à l'état solvaté dans les hydroxydes fondus, ils se comportent comme des acides de Brønsted (donneurs de  $H_2O$ ). En effet, leur aptitude à former des oxo-complexes détermine le déplacement de l'équilibre de dissociation des anions hydroxyde, conduisant à la libération de molécules d'eau donc à une acidification de la solution. Ainsi, le caractère acide des cations métalliques est manifesté par l'abaissement de la valeur de  $pH_2O$  lors de leur dissolution. Les phénomènes sont ici équivalents à l'hydrolyse des cations métalliques en solution aqueuse, résultant de leur aptitude à former des hydroxo-complexes.

De même que les hydroxydes métalliques sont pour la plupart très peu solubles dans l'eau et précipitent lors de leur formation, la solubilité des oxydes métalliques dans les hydroxydes alcalins fondus est généralement très faible. En conséquence, l'équilibre acide-base d'un cation métallique peut être écrit, par exemple:



équilibre qui est l'équivalent, en solution aqueuse, de:



Un oxyde métallique peut ainsi précipiter lorsqu'une solution acide, c'est-à-dire hydratée, de l'hydroxyde correspondant est neutralisée (par addition d'oxyde alcalin ou élimination de l'eau à l'état de vapeur). Inversement, un oxyde métallique insoluble peut être redissous par acidification (dissolution d'eau, amenée soit à l'état de vapeur, soit par l'introduction de pastilles de soude ou de potasse hydratées). Certains oxydes sont amphotères et peuvent aussi être redissous, par diminution de l'acidité ou par accroissement de la basicité, grâce à la formation d'oxo-complexes supérieurs anioniques. Au total, la précipitation d'un oxyde métallique dans les hydroxydes fondus se produit d'une façon générale dans un certain domaine d'acidité, dont les limites sont calculables précisément à partir de la valeur de la concentration initiale du cation et de celles de ses constantes d'acidité (ou du produit de solubilité de l'oxyde).

Comme on le fait habituellement pour la solubilité des hydroxydes en solution aqueuse, les phénomènes peuvent être représentés graphiquement au moyen de diagrammes de solubilité apparente des oxydes métalliques en fonction de  $pH_2O$  (diagrammes d'équilibre). La *Figure 1* montre une ébauche de ces diagrammes obtenus expérimentalement pour un certain nombre d'ions dans l'eutectique  $NaOH + KOH$  à  $227^\circ C^{19}$ .

Ces résultats sont évidemment importants pour l'explication ou la prévision du pouvoir dissolvant des hydroxydes fondus, ou de la corrodabilité par ces derniers des matériaux solides à base d'oxydes métalliques. D'après les diagrammes, il est possible de classer les oxydes selon leur aptitude à se dissoudre ou à précipiter en milieu acide, basique ou neutre. Ainsi,  $TiO_2$  et

ZrO<sub>2</sub> paraissent insolubles en milieu fortement acide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est seulement légèrement soluble (sous la forme plus acide AlO<sup>+</sup>; à remarquer que la diaspore Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O correspond à 2 AlO<sup>+</sup>, 2 OH<sup>-</sup>; c'est donc l'espèce directement soluble). En milieu neutre (déshydraté), ZrO<sub>2</sub>, ZnO, BeO, MgO,

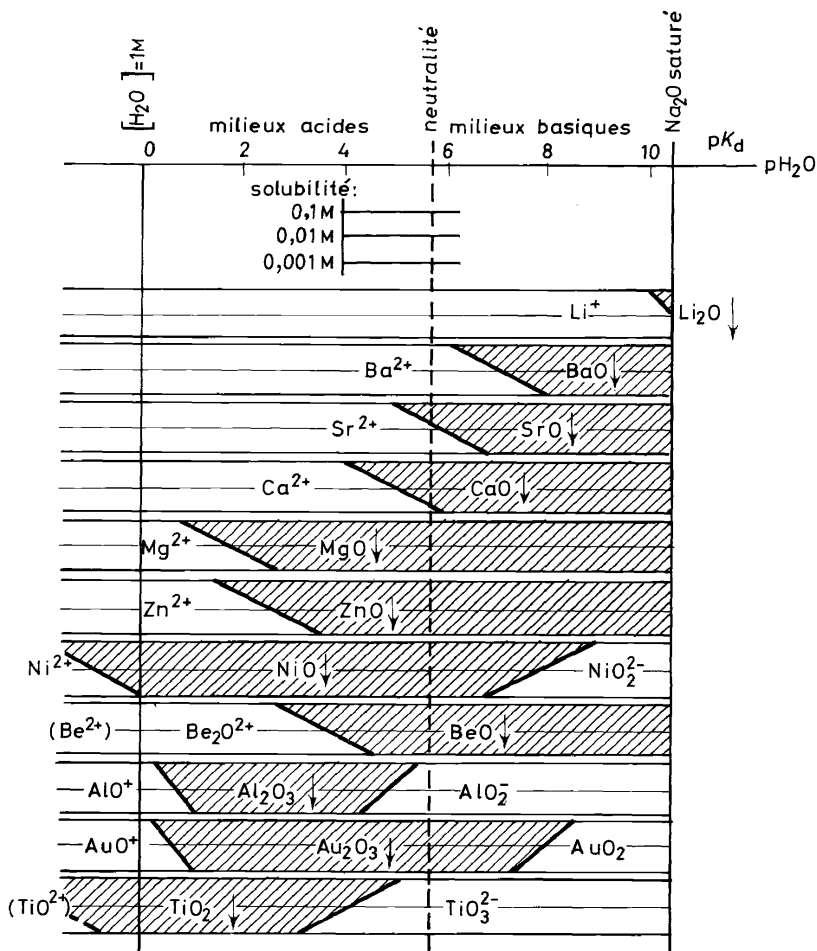


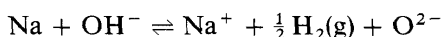
Figure 1. Diagramme de solubilité apparente, en fonction de l'acidité (pH<sub>2</sub>O), d'oxydes métalliques dans l'eutectique fondu NaOH + KOH à 227° (d'après<sup>19</sup>).

etc., sont insolubles, tandis que TiO<sub>2</sub> est dissous à l'état de titanate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est à nouveau légèrement soluble mais à l'état d'aluminate AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>. En milieu basique, les oxydes alcalino-terreux sont devenus insolubles, tandis que l'alumine et TiO<sub>2</sub> sont très solubles. Les oxydes très acides, CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc., se dissolvent dans tout le domaine d'acidité accessible, en se comportant en acides forts; SiO<sub>2</sub> par exemple se dissout en libérant 2

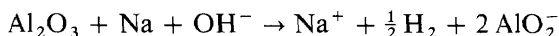
molécules d'eau, ce qui correspond à la formation d'ortho-silicate SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont également des acides forts; etc.

Notons encore que l'ion Li<sup>+</sup> est plus acide que Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>, puisque Li<sub>2</sub>O peut précipiter avant d'atteindre la limite de solubilité de Na<sub>2</sub>O, terme de l'échelle de pH<sub>2</sub>O: la solubilité des ions Li<sup>+</sup> n'y est plus alors qu'environ 10<sup>-2</sup>M seulement.

Soulignons enfin une propriété tout à fait remarquable: l'influence du sodium ou du potassium sur la solubilité apparente de certains oxydes. Ces métaux, notablement solubles dans leurs hydroxydes fondus (solutions vertes), réduisent l'eau mais ne peuvent réduire les anions OH<sup>-</sup>, dont l'ion hydrogène est trop fortement lié à O<sup>2-</sup>. Cependant, bien que ne conduisant pas à une solution fortement basique comme dans l'eau, leur présence en solution assez concentrée dans les hydroxydes fondus amène pH<sub>2</sub>O à une valeur d'environ 8, correspondant à un milieu faiblement basique, du fait de l'établissement de l'équilibre:



Cette basicité est suffisante pour provoquer la précipitation de certains oxydes (MgO, CaO, BaO, voire Li<sub>2</sub>O), ou au contraire la dissolution par exemple d'alumine à l'état d'aluminate (en éliminant l'hydrogène formé pour déplacer l'équilibre):



### 3. ÉTABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE POTENTIEL-ACIDITÉ

Après avoir ainsi présenté les phénomènes d'oxo-acidité dans les milieux ionisés fondus, nous allons maintenant envisager leur influence sur les propriétés oxydo-réductrices et électrochimiques. En effet, les oxydations par l'oxygène dans les principaux milieux ionisés à haute température conduisent fréquemment à des oxydes et plus généralement à des oxo-complexes dont la nature et la stabilité dépendent de la grandeur pO<sup>2-</sup>; par ailleurs, la présence fréquente d'un donneur d'ions oxyde (notamment, l'eau, et le cas échéant, l'anion oxygéné du solvant lui-même) ou au contraire d'un accepteur de O<sup>2-</sup> conduit à considérer l'influence de l'activité de ces ions comme un facteur primordial. Les variations du potentiel d'oxydo-réduction donné par les différents systèmes oxydo-réducteurs en fonction de pO<sup>2-</sup>, représentées sur des diagrammes E-pO<sup>2-</sup>, permettent de rendre compte des principaux phénomènes.

Pour établir ces diagrammes, on peut faire appel à deux sortes de moyens: soit exploiter des données thermodynamiques classiques, c'est-à-dire les enthalpies libres de formation des divers composés mis en jeu à partir de leurs constituants (à la température considérée pour le milieu); soit effectuer directement des mesures expérimentales, au moyen des méthodes électrochimiques. La première voie fut celle suivie par Littlewood et Edeleanu<sup>20</sup> pour les chlorures fondus, Ingram et Janz<sup>12</sup> pour les carbonates alcalins, Conte et Ingram<sup>15</sup> pour les nitrates alcalins, Rahmel<sup>13</sup> et Bombara, Baudo et Tamba<sup>14</sup> pour les sulfates alcalins, et Rey<sup>21</sup> pour la cryolithe fondue.

Delarue<sup>22</sup>, Molina<sup>23</sup> et Leroy<sup>24</sup> ont choisi la seconde pour les chlorures alcalins fondus, ainsi que Goret et Trémillon<sup>25</sup> pour les hydroxydes alcalins. Plus récemment, Eluard et Trémillon<sup>26, 27</sup> ont, également dans le cas des hydroxydes fondus, présenté une combinaison des deux méthodes d'approche des diagrammes potentiel-acidité.

En utilisant certain des exemples décrits dans les mémoires originaux, nous présenterons en premier lieu la méthode basée sur le calcul thermodynamique.

### Etablissement de diagrammes potentiel-acidité par calcul à partir de données thermodynamiques

Il est d'abord nécessaire de définir une échelle de potentiel dans le milieu considéré. Par analogie avec les conventions utilisées en solution aqueuse (potentiel d'oxydo-réduction croissant dans le sens de l'oxydation), les potentiels standards doivent être calculés selon la relation :

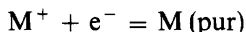
$$E^*_{\text{oxydant}} - E^*_{\text{réducteur}} = - \frac{\Delta G^*}{nF}$$

$\Delta G^*$  représentant l'enthalpie libre standard de formation d'un composé à partir d'un constituant oxydant et d'un constituant réducteur, par échange de  $n$  électrons. Il faut en outre définir une origine arbitraire de potentiel servant de référence pour tous les calculs de  $E^*$ . Cette origine peut être liée au solvant lui-même, en adoptant pour  $E = 0$  le potentiel standard du couple oxydo-réducteur dont l'un de ses ions constitutifs est membre; elle peut correspondre à un couple caractéristique, comme celui de l'oxygène, ce qui présente l'avantage de permettre des comparaisons entre divers sels fondus.

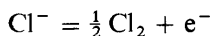
1. Considérons en premier lieu le cas des chlorures alcalins fondus (que nous désignerons par  $MCl$ ,  $M$  pouvant être indifféremment  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ , ou un mélange de ces éléments dans le cas des eutectiques fondus).

(a) Le domaine  $E-pO^{2-}$  accessible est défini de la manière suivante.  $pO^{2-}$  n'est en principe limité que vers les milieux les plus basiques, par la solubilité de l'oxyde alcalin  $M_2O$ ; on a alors  $a_{M_2O} = 1$ , soit  $p(a_{M_2O}) = 0$  [mais  $pO^{2-} \approx -\log(\text{solubilité de } M_2O)\dagger$ ].

L'échelle de potentiel est limitée, d'une part, par le système :



—dont nous prendrons le potentiel (invariable dès que le sel fondu est saturé de métal) pour origine—et, d'autre part, par le système :



† Dans tout ce qui suit,  $a$  représentera l'activité définie en prenant le corps pur comme état de référence et comme état standard;  $p_a = -\log a$ . L'activité définie en prenant comme état de référence la solution infiniment diluée a été désignée par ( ). Dans ce qui suit, nous la confondrons avec la concentration désignée par [ ]; l'état standard correspond alors à la concentration unité. En solutions suffisamment diluées, l'activité  $a_{M_2O}$  et la concentration  $[O^{2-}]$  sont reliées par l'intermédiaire d'un coefficient d'activité  $\gamma_{M_2O}$  constant :

$$a_{M_2O} = \gamma_{M_2O}[O^{2-}], \text{ ou } p(a_{M_2O}) = pO^{2-} - \log \gamma_{M_2O}$$

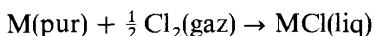
$\gamma_{M_2O}$  est égal à l'inverse de la solubilité de  $M_2O$  si celle-ci est faible.

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

dont le potentiel d'équilibre est donné par :

$$E = E_{Cl}^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log P_{Cl_2}$$

P<sub>Cl<sub>2</sub></sub> représente la pression partielle de chlore en présence du chlorure fondu ; nous supposons pratiquement égales à l'unité, si les solutions dans le sel fondu restent suffisamment diluées, les activités des ions constitutifs M<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Si ΔG<sub>MCl</sub><sup>\*</sup> est l'enthalpie libre standard de la réaction :



à la température considérée, on calcule :

$$E_{Cl}^* = - \frac{\Delta G_{MCl}^*}{F}$$

Le potentiel d'équilibre de la solution fondue en présence de chlore sous différentes pressions partielles P<sub>Cl<sub>2</sub></sub> est représenté, dans le diagramme E-pO<sup>2-</sup>,

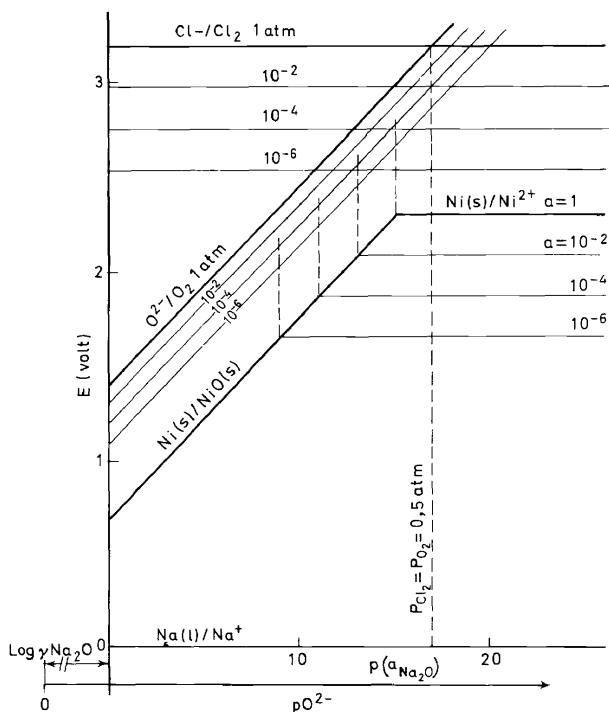


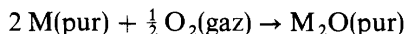
Figure 2. Diagramme d'équilibre potentiel-pO<sup>2-</sup> dans le chlorure de sodium fondu à 800°, calculé à partir de données thermodynamiques.

par une série de droites parallèles à l'axe pO<sup>2-</sup> (Figure 2). Pour NaCl fondu à 800°C, par exemple, ΔG<sub>NaCl</sub><sup>\*</sup> = - 73,7 kcal, d'où :

$$E_{Cl}^* = 3,20 \text{ V}$$

Le potentiel d'équilibre, sous une pression  $P_{\text{Cl}_2} = 10^{-6}$  atm, est égal à 2,55 V, quelle que soit la valeur de  $p\text{O}^{2-}$ .

(b) *Le comportement de l'oxygène* est représenté de la manière suivante. Supposons que  $\text{O}_2$  ne soit réduit, dans les chlorures alcalins fondus, qu'à l'état d'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ . On peut alors calculer  $E_{\text{O}_2}^*$  d'après la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction :



Soit :

$$E_{\text{O}_2}^* = - \frac{\Delta G_{\text{M}_2\text{O}}^*}{2F} (= 1,42 \text{ V dans NaCl à } 800^\circ\text{C})$$

Le potentiel d'équilibre d'une solution de  $\text{M}_2\text{O}$  (c'est-à-dire d'ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  libres) en présence d'oxygène sous la pression partielle  $P_{\text{O}_2}$  est alors donné par la formule :

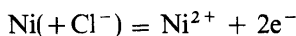
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{O}_2}^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log \frac{(P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{M}_2\text{O}}} \\ &= E_{\text{O}_2}^* + \frac{2,3 RT}{4F} \log P_{\text{O}_2} + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}}) \end{aligned}$$

Pour une pression partielle  $P_{\text{O}_2}$  fixée, ce potentiel d'équilibre varie linéairement et augmente en fonction de  $p(a_{\text{M}_2\text{O}})$  (soit également en fonction de  $p\text{O}^{2-}$ ). Pour différentes valeurs de  $P_{\text{O}_2}$ , on obtient une série de droites parallèles.

Il est à noter que  $\text{Cl}_2$  oxyde  $\text{O}^{2-}$  en oxygène en milieu basique, tandis qu'au contraire c'est l'oxygène qui forme  $\text{Cl}_2$  en milieu suffisamment acide. On peut utiliser ce phénomène pour fixer l'acidité du milieu : ainsi, dans NaCl à  $800^\circ\text{C}$ , un mélange gazeux  $\text{Cl}_2$  0,5 atm +  $\text{O}_2$  0,5 atm, par exemple, impose à l'équilibre  $p(a_{\text{M}_2\text{O}}) = 16,4$  environ (et  $E = 3,16$  V).

(c) *Le comportement d'un métal* est représenté de la manière suivante. Considérons par exemple le cas du nickel ; l'oxydation de ce métal conduit à  $\text{Ni}^{\text{II}}$  :  $\text{NiCl}_2$  solvaté par les anions  $\text{Cl}^-$  (soit  $\text{NiCl}_4^{2-}$ , mais que nous symboliserons plus simplement, dans la formulation des réactions, par  $\text{Ni}^{2+}$ ) à  $p\text{O}^{2-}$  élevé,  $\text{NiO}$  insoluble à faible  $p\text{O}^{2-}$ . Les couples oxydo-réducteurs et les potentiels d'équilibre correspondants sont ainsi :

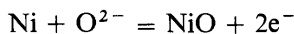
– A  $p\text{O}^{2-}$  élevé :



$$E = E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log a_{\text{NiCl}_2} \quad (3)$$

Ce potentiel est indépendant de  $p\text{O}^{2-}$  et ne dépend que de l'activité de  $\text{Ni}^{2+}$  (dont l'état standard est ici  $\text{NiCl}_2$  pur).

– A  $p\text{O}^{2-}$  faible :



$$E = E_{\text{Ni}/\text{NiO}}^* + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}}) \quad (4)$$

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

Ce potentiel varie linéairement et augmente avec pO<sup>2-</sup>.

On peut calculer :

$$E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^* = E_{\text{Cl}}^* + \frac{\Delta G_{\text{NiCl}_2}^*}{2F} + \frac{\Delta G_{\text{NiCl}_2}^* - 2\Delta G_{\text{MCl}}^*}{2F}$$

Et :

$$E_{\text{Ni}/\text{NiO}}^* = E_{\text{O}_2}^* + \frac{\Delta G_{\text{NiO}}^*}{2F} = \frac{\Delta G_{\text{NiO}}^* - \Delta G_{\text{M}_2\text{O}}^*}{2F}$$

Le point de rencontre entre les deux droites représentant (3) et (4) correspond au pO<sup>2-</sup> de début de précipitation de l'oxyde NiO. Le produit de solubilité K<sub>s</sub><sup>\*</sup> de cet oxyde est déduit de la relation :

$$\begin{aligned} \log K_s^* &= \log (a_{\text{NiCl}_2} \cdot a_{\text{M}_2\text{O}}) = \frac{2,3 RT}{2,3 RT} (E_{\text{Ni}/\text{NiO}}^* - E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^*) \\ &= \frac{(\Delta G_{\text{NiO}}^* - \Delta G_{\text{NiCl}_2}^*) - (\Delta G_{\text{M}_2\text{O}}^* - 2\Delta G_{\text{MCl}}^*)}{2,3 RT} \end{aligned}$$

Pour de nombreux métaux, les phénomènes sont considérablement plus complexes, du fait de l'existence de plusieurs états d'oxydation possibles. Deux cas caractéristiques décrits par Littlewood<sup>20</sup> sont ceux du zirconium et du titane, dont l'oxydation conduit aux états d'oxydation +2, +3 et +4 pour les chlorures ; si un seul oxyde ZrO<sub>2</sub> semble se former dans le cas du zirconium, 4 oxydes de titane sont possibles : TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub>. Le diagramme E-pO<sup>2-</sup> doit faire apparaître ces différentes espèces et leurs domaines de formation et d'existence stable, grâce aux courbes de variation du potentiel d'équilibre entre deux états d'oxydation voisins.

Prenons le cas du zirconium. A pO<sup>2-</sup> élevé, des séries de droites parallèles à l'axe pO<sup>2-</sup> représentent les potentiels d'équilibre :

$$\begin{aligned} E_{\text{Zr}/\text{Zr}^{2+}} &= E_{\text{Zr}/\text{Zr}^{2+}}^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log a_{\text{ZrCl}_2} \\ E_{\text{Zr}^{2+}/\text{Zr}^{3+}} &= E_{\text{Zr}^{2+}/\text{Zr}^{3+}}^* + \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{a_{\text{ZrCl}_3}}{a_{\text{ZrCl}_2}} \\ E_{\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}} &= E_{\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}}^* + \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{a_{\text{ZrCl}_4}}{a_{\text{ZrCl}_3}} \end{aligned}$$

Les valeurs des potentiels standards sont aisément calculables à partir des valeurs des enthalpies libres standards de formation des divers chlorures ZrCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>3</sub> et ZrCl<sub>4</sub>. En milieu très basique, le seul couple à considérer est Zr/ZrO<sub>2</sub>, avec le potentiel d'équilibre :

$$E = E_{\text{Zr}/\text{ZrO}_2}^* + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}})$$

L'oxydation directe de Zr en ZrO<sub>2</sub> en milieu basique implique que l'addition d'ions oxyde provoque la dismutation des états d'oxydation intermédiaires Zr<sup>2+</sup> et Zr<sup>3+</sup>, dont les domaines d'existence se trouvent ainsi limités du côté

des faibles valeurs de  $pO^{2-}$  ; le diagramme (Figure 3) fait apparaître ces phénomènes. On peut également calculer le produit de solubilité de  $ZrO_2$ .

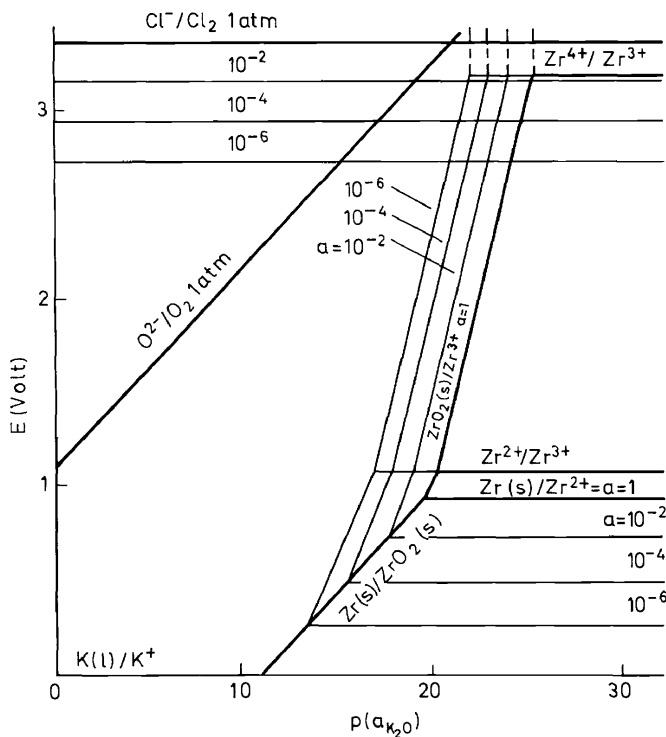
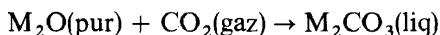


Figure 3. Diagramme d'équilibre potentiel- $pO^{2-}$  du zirconium dans le chlorure de potassium fondu à  $800^\circ$ , calculé à partir de données thermodynamiques (d'après<sup>20</sup>).

On trouvera dans le *Tableau 1* des valeurs de potentiels standards d'après les résultats calculés par Littlewood, permettant de dresser les diagrammes correspondants. Les résultats peuvent varier sensiblement selon les sources de données thermodynamiques auxquelles ont fait appel<sup>28</sup>.

2. Considérons maintenant le cas des carbonates alcalins fondus. Ingram et Janz<sup>12</sup> ont traité plus particulièrement celui de l'eutectique ternaire (Li:Na:K = 0,435:0,315:0,250; PF =  $397^\circ C$ ) à  $600^\circ C$ .

(a) Nous avons vu que, de la valeur de l'enthalpie libre standard  $\Delta G^*$  de la réaction :



à la température considérée, ces auteurs ont déduit :

$$pK_d^* = -\log(P_{CO_2} \cdot a_{M_2O}) = -\frac{\Delta G^*}{2,3 RT} = 11$$



DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

On peut ainsi écrire la relation, utilisée pour dresser le diagramme d'équilibre thermodynamique :

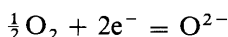
$$p(a_{M_2O}) = 11 + \log P_{CO_2}$$

D'autre part, l'échelle de potentiel va être limitée, du côté des valeurs supérieures, par l'oxydation de l'oxygène(-II) des ions carbonate ou celle

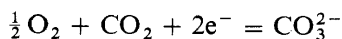
Tableau 1. Potentiels standards (thermodynamiques) dans KCl et LiCl fondus à 800°C (d'après<sup>20</sup>)

Couples	E*(KCl)	E*(LiCl)
Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	3,42 V	3,36 V
O <sup>2-</sup> /O <sub>2</sub>	1,17	2,40
{ Ni <sub>2</sub> /Ni <sup>2+</sup>	2,54	2,49
{ Ni <sub>2</sub> /NiO	0,45	1,66
{ Mg/Mg <sup>2+</sup>	0,95	0,89
{ Mg/MgO	-1,38	-0,16
{ Zr/Zr <sup>2+</sup>	0,98	
{ Zr <sup>2+</sup> /Zr <sup>3+</sup>	1,12	
{ Zr <sup>3+</sup> /Zr <sup>4+</sup>	3,22	
{ Zr/ZrO <sub>2</sub>	-1,12	
{ Ti <sub>2</sub> /Ti <sup>2+</sup>	1,65	
{ Ti <sup>2+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	1,74	
{ Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	2,02	
{ Ti <sub>2</sub> /TiO	-0,99	
{ TiO/Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,87	
{ Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-0,29	
{ Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,12	
M/M <sup>+</sup>	0	0

des ions O<sup>2-</sup> libres (en milieu basique) en oxygène (en supposant qu'il n'existe pas d'autres espèces stables de cet élément en solution dans les carbonates fondus):



ou :

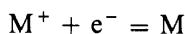


Pour les deux systèmes, le potentiel d'équilibre varie selon la relation :

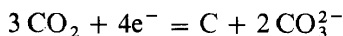
$$E = E_{O_2}^* + \frac{2,3 RT}{4F} \log P_{O_2} + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{M_2O}) \quad (5)$$

tout à fait comme pour le même système dans les chlorures fondus.

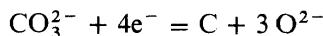
Du côté des valeurs inférieures, deux systèmes de réduction limitateurs peuvent ici être envisagés: soit la réduction des cations alcalins en métal :



dont le potentiel d'équilibre est indépendant de  $pO^{2-}$ , soit la réduction du carbonate ou celle de  $CO_2$  dissous (en milieu acide) en graphite :



ou

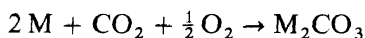


Le potentiel d'équilibre varie alors selon la relation :

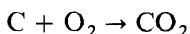
$$E = E_{C/CO_3^{2-}}^* + \frac{3}{4} \cdot \frac{2,3 RT}{F} p(a_{M_2O}) \quad (6)$$

Dans le diagramme  $E - pO^{2-}$ , il s'agira d'une droite de pente 3 fois plus grande que celle de la droite représentant le potentiel du système de l'oxygène.

Par comparaison des enthalpies libres standards des réactions :



et



il apparaît que la réduction en graphite doit se produire avant le dépôt de métal alcalin; c'est donc la première qui doit limiter l'échelle de potentiel, selon l'expression (6).

On peut néanmoins conserver le potentiel du couple  $M(\text{pur})/M^+$  comme origine arbitraire, même si elle est inaccessible expérimentalement; l'intérêt réside dans la possibilité de comparaison avec les résultats établis pour les

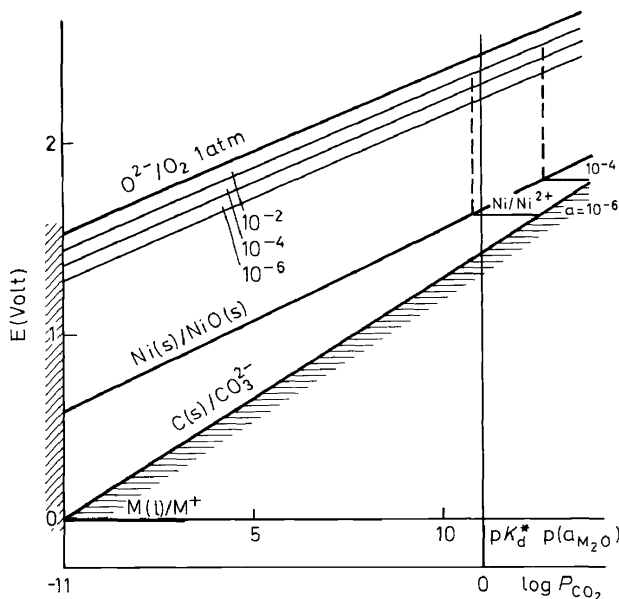


Figure 4. Diagramme d'équilibre potentiel-acidité dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus à  $600^\circ$ . calculé à partir de données thermodynamiques (d'après<sup>12</sup>).

chlorures fondus et d'autres milieux similaires. En utilisant les valeurs dont ont fait état Ingram et Janz pour le mélange à 600°C (avec E = 0 pour Na/Na<sup>+</sup>), on obtient ainsi :

$$E_{O_2}^* = 1,52 \text{ V}$$

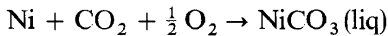
$$E_{C/CO_3^-}^* = 0,01 \text{ V}$$

Finalement, le domaine E-pO<sup>2-</sup> accessible dans les carbonates alcalins fondus correspond à un quadrilatère, représenté *Figure 4*, à l'intérieur duquel vont s'inscrire les courbes d'équilibre représentatives du comportement des différents métaux.

(b) Celui-ci est calculé comme dans le cas des chlorures fondus. Considérons à nouveau l'exemple du nickel (traité par Ingram et Janz, ainsi que celui du fer, de l'argent, de l'or et du platine). En milieu acide, le nickel est oxydé à l'état d'ions Ni<sup>2+</sup>, c'est-à-dire de carbonate de nickel dissous dans le carbonate alcalin fondu. On obtient :

$$E = E_{Ni/Ni^{2+}}^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log a_{NiCO_3}$$

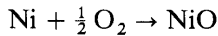
E<sub>Ni/Ni<sup>2+</sup></sub><sup>\*</sup> est calculé à partir de la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction :



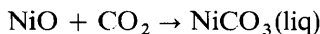
En milieu basique, il se forme NiO peu soluble et le potentiel d'équilibre est donné cette fois par :

$$E = E_{Ni/NiO}^* + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{M_2O})$$

E<sub>Ni/NiO</sub><sup>\*</sup> est calculé à partir des valeurs d'enthalpie libre standard, soit de :



soit de :



cette dernière conduisant à la valeur du produit de solubilité K<sub>S</sub><sup>\*</sup>.

Le *Tableau 2* rassemble les valeurs de potentiels standards correspondant aux résultats de Ingram et Janz et aux conventions adoptées ici pour la définition de l'état standard.

3. Le cas des sulfates alcalins fondus, traité par Rahmel<sup>13</sup> (eutectique ternaire Li:Na:K = 0,780:0,085:0,135; PF = 513°C) pour la température de 600°C, est tout à fait similaire à celui des carbonates fondus, en remplaçant CO<sub>2</sub> par SO<sub>3</sub> (les données thermodynamiques permettent seulement de faire intervenir SO<sub>3</sub> et sa pression partielle P<sub>SO<sub>3</sub></sub> en présence des sulfates fondus). On a ici :

$$p(a_{M_2O}) = 19,7 + \log P_{SO_3}$$

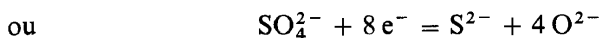
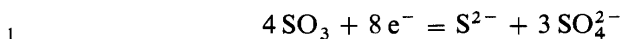
L'échelle de potentiel est toujours limitée vers les valeurs supérieures par l'oxydation O<sup>-II</sup> → O<sub>2</sub>, avec un potentiel d'équilibre variant selon la relation

BERNARD TRÉMILLON

Tableau 2. Potentiels standards (thermodynamiques) dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus à 600°C (d'après<sup>12</sup>)

Couples	E*
Ag/Ag <sup>+</sup>	2,98 V
Ag/Ag <sub>2</sub> O	1,64
Au/Au <sup>3+</sup>	3,27
Au/Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93
Fe/Fe <sup>2+</sup>	1,77
Fe/FeO	0,44
Ni/Ni <sup>2+</sup>	2,09
Ni/NiO	0,69
Pt/Pt <sup>2+</sup>	2,95
Pt/PtO	1,55
Zn/Zn <sup>2+</sup>	1,54
Zn/ZnO	0,17
Na/Na <sup>+</sup>	0

(5) établie précédemment. Vers les valeurs inférieures, les calculs effectués par Rahmel ont montré que, là aussi, l'anion du solvant est réduit (à l'état de sulfure) avant le dépôt de métal alcalin; le potentiel d'équilibre de cette limite inférieure correspond au système:



soit

$$E = E_{\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^* + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}}) - \frac{2,3 RT}{8F} \log a_{\text{M}_2\text{S}}$$

Il s'agit d'une série de droites de même pente que la droite représentant la relation (5). En conservant encore pour origine le potentiel du couple M(pur)/M<sup>+</sup> (Rahmel a choisi Li/Li<sup>+</sup>), on obtient, à 600°C:

$$E_{\text{O}_2}^* = 2,88 \text{ V}$$

$$E_{\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^* = 2,01 \text{ V}$$

Le domaine E-pO<sup>2-</sup> accessible (dans les conditions d'équilibre) dans les sulfates alcalins fondus correspond ainsi à un parallélogramme représenté Figure 5.

Le comportement des métaux est plus délicat à prévoir puisque, outre les sulfates et les oxydes métalliques, il y a lieu de tenir compte de la formation possible de sulfures métalliques. Considérons à nouveau le cas du nickel (traité par Rahmel, ainsi que celui de l'argent, du fer et du cuivre).

La réduction d'une solution contenant des ions Ni<sup>2+</sup> peut s'effectuer selon deux processus: soit la réduction de Ni<sup>2+</sup> à l'état de métal, comme envisagé dans les cas précédents; soit la réduction du sulfate en sulfure, avec combinaison des ions S<sup>2-</sup> et des ions Ni<sup>2+</sup> pour former NiS peu soluble, cet

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

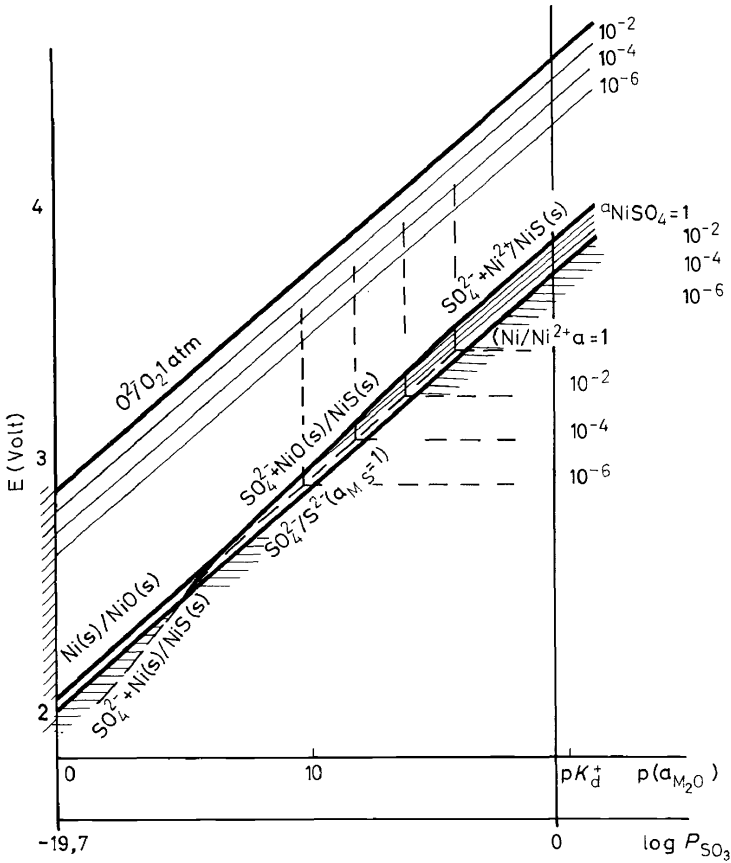
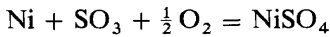
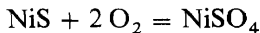


Figure 5. Diagramme d'équilibre potentiel-acidité dans l'eutectique ternaire de sulfates alcalins fondus à 600°, calculé à partir de données thermodynamiques (d'après<sup>13</sup>).

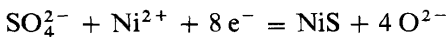
effet provoquant un déplacement d'équilibre du couple oxydo-réducteur sulfate/sulfure et élevant par conséquent le potentiel d'équilibre correspondant. Des deux réactions, on peut déterminer la plus aisée, donc celle qui doit en principe se produire, grâce aux valeurs des enthalpies libres standards des réactions :



d'une part, et :



d'autre part ; ces valeurs conduisent, l'une au potentiel standard  $E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^*$ , l'autre au potentiel standard du système :

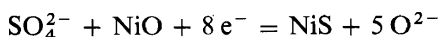


Les valeurs calculées par Rahmel montrent une préférence pour ce dernier

processus, auquel correspondent sur le diagramme de la *Figure 5* des droites d'équation :

$$E = E_{\text{NiS/NiSO}_4}^* + \frac{2,3 RT}{8F} \log a_{\text{NiSO}_4} + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}})$$

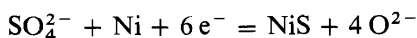
En milieu basique,  $\text{Ni}^{2+}$  solvato ne peut subsister car l'oxyde  $\text{NiO}$  est peu soluble et précipite. Dans ce cas, on peut envisager, soit la réduction  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$  (comme dans les précédents sels fondus), soit la réduction du sulfate en  $\text{NiS}$  selon le processus :



avec le potentiel d'équilibre :

$$E = E_{\text{NiS/NiO} + \text{SO}_4^{2-}}^* + \frac{5}{8} \cdot \frac{2,3 RT}{F} p(a_{\text{M}_2\text{O}})$$

D'après les valeurs de Rahmel, ce processus l'emporte en milieu faiblement acide à faiblement basique, tandis que le premier se réalise à nouveau en milieu très basique. Mais, à ce moment, on peut envisager un processus de réduction supplémentaire :



avec

$$E = E_{\text{NiS/Ni} + \text{SO}_4^{2-}}^* + \frac{2}{3} \cdot \frac{2,3 RT}{F} p(a_{\text{M}_2\text{O}})$$

La droite correspondante représente l'équilibre entre le nickel et son sulfure dans les sulfates fondus.

Dans le cas de l'argent, le diagramme calculé par Rahmel fait apparaître la réduction  $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ , mais pas  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ , de sorte que la réduction  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$  apparaît dans un certain domaine de  $p\text{O}^{2-}$ . Dans le cas du cuivre et du fer, les phénomènes sont plus complexes, en raison de l'existence possible de deux états d'oxydation donc de plusieurs oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ ;  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de plusieurs sulfures ( $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{CuS}$ ;  $\text{FeS}$  et  $\text{FeS}_2$ ).

4. Le cas des nitrates alcalins fondus, traité par Conte et Ingram<sup>15</sup> à 150°C et à 327°C, n'apporte pas d'élément théorique nouveau. Aucune donnée thermodynamique ne permet de calculer un domaine d'acidité et la possibilité même de définir une échelle d'acidité  $p\text{O}^{2-}$  dans les nitrates fondus apparaît comme fort problématique pour les raisons exposées précédemment (§II).

Pour l'échelle de potentiel, le système admis pour constituer la limite vers les valeurs inférieures est la réduction du nitrate en nitrite, avec le potentiel d'équilibre :

$$E = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-}^* + \frac{2,3 RT}{2F} p(a_{\text{M}_2\text{O}}) - \frac{2,3 RT}{2F} \log a_{\text{MNO}_2}$$

Par rapport au potentiel standard du couple  $\text{Na}/\text{Na}^+$  pris comme origine de potentiel :

$$E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-}^* = 1,46 \text{ V dans NaNO}_3 + \text{KNO}_3 (\text{Na} : \text{K} = 0,45 : 0,55) \text{ à } 327^\circ\text{C}$$

Conte et Ingram ont postulé d'autre part que la limite vers les valeurs supérieures était constituée par le système O<sup>-II</sup>/O<sub>2</sub> (E\* = 1,75 V), mais la critique au sujet de l'existence de O<sup>2-</sup> libre et l'existence prouvée expérimentalement<sup>11</sup> d'espèces intermédiaires peroxyde O<sub>2</sub><sup>2-</sup> et superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> rendent cette hypothèse très incertaine.

### *Critique de la méthode*

L'avantage de la méthode d'établissement des diagrammes E-pO<sup>2-</sup> par calcul thermodynamique, dont nous venons d'exposer les principes sur quelques exemples décrits dans la littérature, est naturellement de dispenser d'effectuer des mesures expérimentales, toujours délicates à réaliser dans les milieux fondus à haute température. Mais elle présente de sérieux inconvénients et des dangers, à la fois sur le plan théorique et sur le plan pratique.

(i) On ne peut exploiter que les données dont on dispose et il est manifeste que ces dernières, quelles que soient les sources auxquelles on s'adresse, sont très incomplètes.

Incomplètes d'abord quant à l'influence de la température—de sorte que, par exemple, Rahmel a dû pour les sulfates fondus à 600°C se livrer à des extrapolations hasardeuses des données à température ordinaire ( $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ ). Incomplètes surtout par l'absence de données sur de très nombreux composés, dont on est ainsi amené à omettre l'existence. L'omission peut porter surtout sur les états d'oxydation supérieurs et intermédiaires des métaux; par ailleurs, il est probable que des conclusions erronées sur le comportement de l'oxygène sont tirées du postulat que le seul couple oxydo-réducteur de cet élément est O<sup>-II</sup>/O<sub>2</sub>, l'existence de peroxyde et de superoxyde dissous ayant été prouvée dans plusieurs milieux fondus<sup>11, 17</sup>.

(ii) Les diagrammes obtenus à partir des données thermodynamiques mettent en jeu les activités des espèces chimiques référées au corps pur et non, lorsqu'il s'agit d'espèces en solution, leurs concentrations analytiques. Ce sont pourtant ces dernières qu'il est indispensable de mettre en jeu pour les considérations d'ordre pratique.

Or, si dans certains cas l'activité *a* d'une espèce dissoute est approximativement égale à sa fraction molaire—lorsque la solution satisfait au modèle idéal de Temkin<sup>29</sup> pour l'état thermodynamique des liquides ionisés—, elle peut en être fort différente dans beaucoup de cas et surtout dans des milieux comme les halogénures et les hydroxydes fondus.

Pour pallier cet inconvénient du calcul thermodynamique, il est évidemment nécessaire de procéder à des mesures expérimentales.

### **Etablissement expérimental des diagrammes E—pO<sup>2-</sup>**

Dresser un diagramme potentiel-acidité entièrement expérimentalement consiste à chercher à identifier toutes les espèces (solubles ou non) mises en jeu par un élément dans le milieu et à la température considérés, et à mesurer les grandeurs nécessaires et suffisantes à l'établissement complet du diagramme: potentiels d'équilibre des couples oxydo-réducteurs pour une

ou plusieurs valeurs fixées de l'acidité, produits de solubilité ou constantes de formation des oxo-complexes pour chaque état d'oxydation de l'élément, toutes ces grandeurs faisant intervenir les concentrations et non plus les activités. L'échelle de potentiel utilisée est identique à celle des diagrammes thermodynamiques; en revanche, l'axe des abscisses correspond à  $pO^{2-}$  et non plus à  $p(a_{M_2O})$ .

Quand les mesures paraissent irréalisables avec une fiabilité suffisante, le raisonnement appuyé sur quelques observations expérimentales qualitatives peut permettre de dresser un diagramme très approximatif; quelques mesures électrochimiques permettent d'en préciser certaines parties (cf Delarue<sup>22</sup>, Molina<sup>23</sup> et Leroy<sup>24</sup> pour les éléments chrome, vanadium, uranium, iode, dans l'eutectique  $LiCl + KCl$  à  $450^\circ C$ ).

La méthode expérimentale se heurte aux difficultés inhérentes à l'expérimentation dans les sels fondus à haute température, bien plus considérables que dans les solutions aqueuses à température ordinaire. Ceci peut expliquer le petit nombre de résultats publiés sur ce sujet à l'heure actuelle. Il s'avère donc tout à fait fructueux de chercher à exploiter simultanément les données thermodynamiques, qui permettent de calculer les potentiels dans les conditions où ils ne sont pas accessibles à la mesure (cas des couples avec les métaux et leurs différents oxydes, tout particulièrement) et en mesurant les potentiels d'équilibre non calculables thermodynamiquement (cas des couples mettant en jeu des corps dissous, dont les activités sont affectées par la solvatation, et cas des couples pour lesquels les données thermodynamiques manquent). C'est ce que nous avons essayé de réaliser dans le cas des hydroxydes alcalins fondus<sup>26, 27</sup>.

*Diagrammes potentiel-acidité dans les hydroxydes alcalins fondus* (eutectique  $NaOH + KOH$ ,  $Na:K = 0,51:0,49$ ;  $T_F \approx 170^\circ C$ ), à la température de  $227^\circ C$  (100 K). Le processus suivi va être montré à l'aide des exemples du nickel, du cuivre et de l'oxygène.

1. Le domaine  $E-pO^{2-}$  accessible a été entièrement déterminé expérimentalement. La limite inférieure de l'échelle de potentiel est provoquée, en milieu acide et neutre, par la réduction de l'eau (acide fort) en hydrogène. A ce couple correspond un potentiel d'équilibre:

$$E = E_{H_2/H_2O}^\circ + \frac{2,3 RT}{2F} \log \frac{[H_2O]^2}{P_{H_2}}$$

$$= E_{H_2/H_2O}^\circ - \frac{2,3 RT}{2F} \log P_{H_2} - \frac{2,3 RT}{F} pH_2O$$

qui est celui d'une électrode à hydrogène. Ce potentiel d'équilibre est représenté graphiquement par une série de droites correspondant aux différentes valeurs de  $P_{H_2}$ , avec une variation selon  $-(2,3 RT/F) pH_2O = -0,10 pH_2O$  à la température considérée. En fonction de  $pO^{2-}$ , que nous conserverons ici comme variable d'acidité—pour des raisons de concordance de l'ensemble de l'exposé—, il s'agit de droites de pente  $+0,10$  Volt par unité de  $pO^{2-}$ . Dans les conditions de l'électrode normale à hydrogène,  $E = E_{H_2/H_2O}^\circ$ .

En milieu basique, la réduction des ions hydrogène contenus par les ions hydroxyde ne peut s'effectuer qu'à des potentiels si réducteurs que les métaux alcalins se déposent préalablement; c'est donc la réduction de  $Na^+$  et



DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

K<sup>+</sup> (probablement simultanément), indépendante de pO<sup>2-</sup>, qui vient fournir la limite inférieure de potentiel. Les métaux alcalins sont solubles dans l'eutectique d'hydroxydes fondus. Nous avons alors adopté une origine arbitraire de potentiel liée aux conditions expérimentales: nous sommes convenus que E = 0 pour une solution hypothétiquement 1 M de métal alcalin (valeur extrapolée à partir de mesures en solutions diluées). Par rapport à cette référence, il a été déterminé:

$$E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,82 \text{ V}$$

Cette valeur explique pourquoi la réduction des anions hydroxyde (2 OH<sup>-</sup> + 2 e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub> + 2 O<sup>2-</sup>) ne peut se produire puisque, en tenant compte de la valeur pK<sub>d</sub> = 11,6, le potentiel normal de cette réaction serait égal à 0,82 V - 0,10 pK<sub>d</sub> = -0,33 V, valeur de potentiel qui ne peut être atteinte. D'une autre manière, le potentiel de l'électrode à hydrogène (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 atm) est égal à zéro lorsque pH<sub>2</sub>O = 8,2, soit pO<sup>2-</sup> = 3,4. Il en résulte que la dissolution de sodium ou de potassium ne produit qu'un milieu faiblement basique (cf précédemment).

La limite supérieure est constituée par l'oxydation des ions hydroxyde (ou des ions oxyde libres en milieu basique). Les données thermodynamiques ne permettraient d'effectuer des prévisions que sur le couple O<sup>-II</sup>/O<sub>2</sub>. Mais, en fait, les phénomènes se sont avérés ici bien plus complexes, grâce à l'étude expérimentale électrochimique<sup>17</sup> qui a permis de mettre en évidence l'existence d'espèces intermédiaires d'oxydation: les ions peroxyde O<sub>2</sub><sup>2-</sup> et

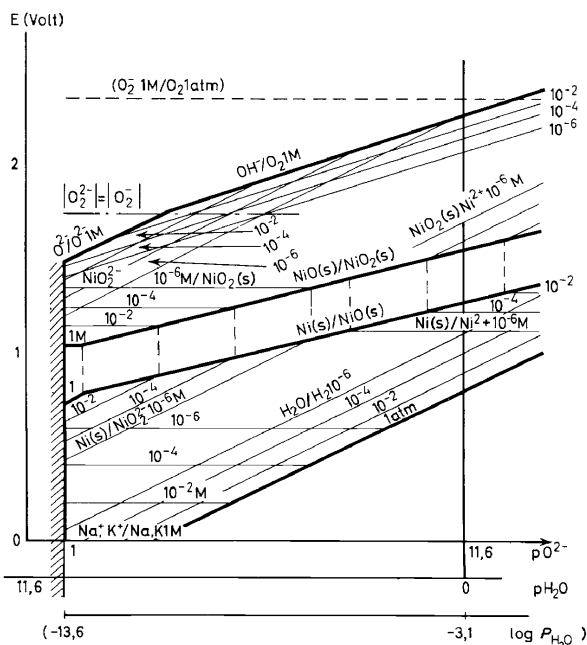
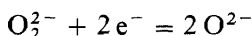


Figure 6. Diagramme d'équilibre potentiel-acidité expérimental dans l'eutectique NaOH + KOH fondu à 227° (d'après<sup>17, 25</sup>).

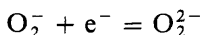
superoxyde  $O_2^-$ . Seule cette étude expérimentale a permis d'atteindre les valeurs de constantes permettant d'établir le diagramme potentiel-acidité traduisant le comportement réel de l'élément oxygène (Figure 6).

En milieu basique, nous avons observé les couples oxydo-réducteurs oxyde-peroxyde et peroxyde-superoxyde; le couple superoxyde-oxygène n'est pas observable en raison de l'oxydation préalable des ions  $OH^-$ . Les potentiels d'équilibre sont, pour le premier de ces couples:



$$E = E_{O^{2-}/O_2^{2-}}^{\circ} + 0,05 \log [O_2^{2-}] + 0,10 pO^{2-}$$

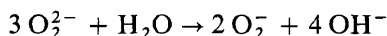
avec  $E_{O^{2-}/O_2^{2-}}^{\circ} = 1,40$  V par rapport à la référence choisie (électrode normale au sodium); pour le second couple:



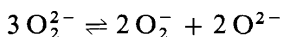
$$E = E_{O_2^-/O_2^{2-}}^{\circ} + 0,10 \log \frac{[O_2^-]}{[O_2^{2-}]}$$

avec  $E_{O_2^-/O_2^{2-}}^{\circ} = 1,75$  V.

Lorsque  $pO^{2-}$  augmente, il apparaît que les ions peroxyde subissent une dismutation:



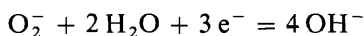
correspondant à l'équilibre:



avec la constante, calculée d'après les valeurs de  $E_{O^{2-}/O_2^{2-}}^{\circ}$  et  $E_{O_2^-/O_2^{2-}}^{\circ}$ :

$$\log K = \log \frac{[O_2^-]^2 [O^{2-}]^2}{[O_2^{2-}]^3} = -7$$

En milieu neutre et acide, le seul couple observable est ainsi le couple hydroxyde ( $O^{-II}$ ) - superoxyde:



avec le potentiel d'équilibre:

$$E = E_{OH^-/O_2^-}^{\circ} + 0,033 \log [O_2^-] - 0,066 pH_2O$$

$$E_{OH^-/O_2^-}^{\circ} = 2,28$$
 V

Toutes les concentrations sont exprimées en molarité.

Au total, le domaine  $E-pO^{2-}$  accessible présente sur le diagramme une forme plus complexe que dans les cas précédents.

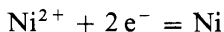
Notons au passage que ce sont les valeurs expérimentales des trois potentiels normaux ci-dessus (les deux premiers obtenus en milieu basique, le troisième en milieu acide de  $pH_2O$  connu) qui nous ont fourni la valeur expérimentale de  $pK_d$ , d'après la relation théorique:

$$pK_d = \frac{3 E_{OH^-/O_2^-}^{\circ} - 2 E_{O_2^-/O_2^{2-}}^{\circ} - E_{O^{2-}/O_2^{2-}}^{\circ}}{0,20} = 11,5 (\pm 0,7)$$

2. Le comportement du nickel et le diagramme potentiel-acidité de cet élément furent établis d'une manière entièrement expérimentale, à partir de mesures électrochimiques<sup>25</sup>. En effet, les potentiels d'équilibre des couples du solvant décrits précédemment sont expérimentaux, font intervenir des constituants solvatés et ne peuvent ainsi servir de base à des calculs thermodynamiques.

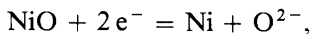
Nous avons rendu compte des résultats par les formules successives suivantes :

Couple Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>: en milieu très acide, se forment des ions Ni<sup>2+</sup> (en réalité, Ni(OH)<sub>n</sub><sup>(n-2)-</sup>):



$$E = 1,45 \text{ V} + 0,05 \log [\text{Ni}^{2+}]$$

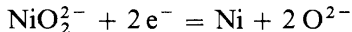
Mais NiO est très peu soluble et précipite dès p<sub>H</sub><sub>2</sub>O = 0 lorsque [Ni<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup>M. On calcule alors, pour le couple



le potentiel d'équilibre:

$$E = 0,72 \text{ V} + 0,05 \text{ pO}^{2-}$$

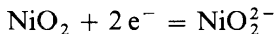
En milieu très basique, NiO est redissous à l'état d'anions nickelite NiO<sub>2</sub><sup>2-</sup>; le couple oxydo-réducteur est alors:



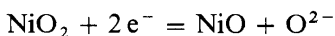
avec le potentiel d'équilibre mesuré:

$$E = 0,65 \text{ V} + 0,05 \log [\text{NiO}_2^{2-}] + 0,10 \text{ pO}^{2-}$$

Mais les résultats expérimentaux ont mis en évidence également l'existence d'un couple Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>IV</sup>; à cet état d'oxydation supérieur ne correspond qu'une seule espèce, le dioxyde de nickel NiO<sub>2</sub>, très insoluble dans l'eutectique d'hydroxydes fondus à 500 K. Le diagramme représenté *Figure 6* tient donc compte des potentiels d'équilibre approximatifs de ce couple, exprimés par les relations suivantes:



$$E = 1,05 \text{ V} - 0,05 \log [\text{NiO}_2^{2-}]$$



$$E = 0,92 \text{ V} + 0,05 \text{ pO}^{2-}$$

Nous avons alors adopté le couple Ni/NiO et son potentiel normal expérimental comme base pour des calculs thermodynamiques<sup>26</sup>.

En premier lieu, de la relation :

$$E_{\text{Ni/NiO}}^{\circ} - E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^{\circ} = \frac{\Delta G_{\text{NiO}}^*}{2F}$$

nous avons tiré ( $\Delta G_{\text{NiO}}^* = -46,1 \text{ kcal}$ ,  $E_{\text{Ni/NiO}}^\circ = 0,72 \text{ V}$ ):

$$E_{\text{O}_2^-/\text{O}_2}^\circ = 1,72 \text{ V}$$

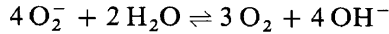
et de la relation théorique entre les potentiels normaux des différents couples oxydo-réducteurs de l'oxygène:

$$E_{\text{O}_2^-/\text{O}_2}^\circ = \frac{1}{4} [E_{\text{O}_2^-/\text{O}_2}^\circ + E_{\text{O}_3^-/\text{O}_2^-}^\circ + 2 E_{\text{O}_2^{2-}/\text{O}_2^-}^\circ]$$

nous avons obtenu finalement le potentiel d'équilibre du couple  $\text{O}_2^-/\text{O}_2$  que nous n'avions pu atteindre expérimentalement:

$$E = 2,33 \text{ V} + 0,10 \log P_{\text{O}_2} - 0,10 \log [\text{O}_2^-]$$

Une constante de dismutation de l'ion superoxyde s'en déduit:



$$\log K' = \log \frac{(P_{\text{O}_2})^3}{[\text{O}_2^-]^4 [\text{H}_2\text{O}]^2} = -2,7$$

Cette valeur montre que, lorsque l'hydroxyde fondu est au contact de l'air, la dismutation ne peut se produire qu'en présence d'eau déjà très concentrée.

3. Le comportement du cuivre et son diagramme potentiel-acidité ont pu être déduits ultérieurement en exploitant à la fois des données thermodynamiques et des mesures électrochimiques<sup>26</sup>.

Des enthalpies libres standards de formation des oxydes cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $-33,4 \text{ kcal}$  à  $500 \text{ K}$ ) et cuivrique  $\text{CuO}$  ( $-26,5 \text{ kcal}$ ), nous déduisons:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}}^\circ = E_{\text{Ni/NiO}}^\circ + \frac{\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^* - \Delta G_{\text{NiO}}^*}{2F} = 1,04 \text{ V}$$

Et:

$$E_{\text{Cu}/\text{CuO}}^\circ = 1,15 \text{ V}$$

D'où:

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}}^\circ = 1,25 \text{ V}$$

Les potentiels d'équilibre de ces couples sont ainsi donnés par les formules suivantes:

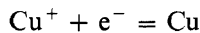
$$\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O} \quad : \quad E = 1,04 \text{ V} + 0,05 \text{ pO}^{2-}$$

$$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO} \quad : \quad E = 1,25 \text{ V} + 0,05 \text{ pO}^{2-}$$

Nous n'avons pas trouvé de données concernant l'oxyde de cuivre(III) bien que son existence ait été mise en évidence expérimentalement.

Pour établir le diagramme, représenté *Figure 7*, l'étude expérimentale a fourni les données supplémentaires:

en milieu très acide:  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  se dissolvant, on a alors les couples suivants, avec les potentiels d'équilibre:



$$E = 1,58 \text{ V} + 0,10 \log [\text{Cu}^+]$$

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

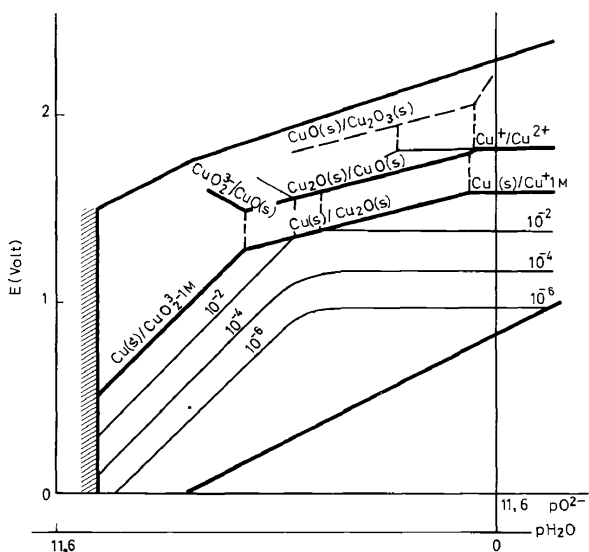
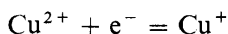


Figure 7. Diagramme d'équilibre potentiel-acidité expérimental du cuivre dans l'eutectique NaOH + KOH fondu à 227° (d'après<sup>18,26</sup>).



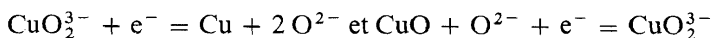
$$E = 1,80 \text{ V} + 0,10 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Les produits de solubilité des oxydes sont ainsi calculables, sans autre détermination expérimentale :

$$\text{Cu}_2\text{O} : K_{s1} = [\text{Cu}^+]^2 [\text{O}^{2-}] = 10^{-10,7}$$

$$\text{CuO} : K_{s2} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{O}^{2-}] = 10^{-10,8}$$

En milieu très basique, l'oxyde cuivreux est redissous par formation d'un ion cuprite (oxo-complexe supérieur)  $\text{CuO}_2^{3-}$  ; on a alors les couples oxydo-réducteurs :



avec les potentiels d'équilibre :

$$E = E_{\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}}^\circ + 0,20 \text{ pO}^{2-} + 0,10 \log [\text{CuO}_2^{3-}]$$

( $E_{\text{Cu}/\text{CuO}_2^{3-}}^\circ \approx 0,3 \text{ V}$ ) et :

$$E = E_{\text{CuO}_2^{3-}/\text{CuO}}^\circ - 0,10 \text{ pO}^{2-} - 0,10 \log [\text{CuO}_2^{3-}]$$

On pourrait aussi envisager la dissolution de l'oxyde cuivrique par formation d'un ion cuprate, mais la variation précédente du potentiel d'équilibre du couple cuprite/CuO montre que l'oxyde cuivrique devient rapidement si oxydant, lorsque  $\text{pO}^{2-}$  diminue, qu'il oxyde  $\text{O}^{2-}$  en peroxyde et superoxyde ;

il disparaît ainsi avant d'avoir formé cet ion cuprate:  $\text{CuO} + \text{O}^{2-}$  donne une solution rouge, coloration du cuprite.

En ce qui concerne l'oxyde supérieur  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , les mesures ne purent être que très approximatives. Cet oxyde est fortement oxydant; il n'existe qu'à la limite d'oxydation du solvant et en milieu neutre, se décomposant à la fois en milieu basique et en milieu très acide.

Des déterminations similaires à celles dont les résultats viennent d'être décrits pour le nickel et le cuivre ont été réalisées ou sont en cours pour divers autres éléments dans le même milieu: argent, or et platine<sup>25</sup>; manganèse<sup>27</sup>, mercure<sup>27</sup>; fer, plomb, chrome<sup>18</sup>.

#### 4. CONCLUSIONS

Les conséquences des diagrammes potentiel-acidité dans les milieux salins fondus sont nombreuses et importantes.

En premier lieu, ils fournissent une vue d'ensemble instantanée sur les propriétés d'un élément en présence du milieu liquide considéré: nature des espèces susceptibles d'exister (états d'oxydation possibles de l'élément et, pour chacun d'entre eux, composés possibles avec l'ion  $\text{O}^{2-}$ ), domaines de potentiel et acidité de prédominance de chacune de ces espèces. Tout particulièrement, apparaissent les domaines d'insolubilité des différents oxydes.

L'examen et la confrontation des diagrammes fait alors apparaître les réactions possibles entre les constituants d'un système et les transformations qui doivent intervenir lorsque ce dernier se trouve placé dans des conditions déterminées, soit d'acidité, soit de potentiel, soit des deux à la fois. Des prévisions d'application résultent de ces considérations: conditions pour dissoudre ou précipiter des oxydes par la seule influence de l'acidité ou de la basicité, ou par action conjointe de l'acido-basicité et de l'oxydo-réduction, conditions d'obtention d'une espèce déterminée par l'action d'un oxydant ou d'un réducteur à acidité contrôlée, etc.

Naturellement, ces diagrammes, où sont représentées uniquement des valeurs d'équilibre, ne peuvent conduire qu'à des informations valables à l'équilibre seulement; aucune lumière n'y est apportée sur l'aspect cinétique des transformations. C'est la principale limitation de leur intérêt car la lenteur des réactions rendrait expérimentalement illusoirs les résultats déduits des conditions d'équilibre. Heureusement, l'importante élévation de température que nécessite l'utilisation des sels fondus favorise l'établissement rapide des équilibres, et les résultats déduits des diagrammes dont nous venons de montrer les modes d'établissement ont généralement une plus grande fiabilité que ceux tirés des diagrammes potentiel-pH en solution aqueuse à température ordinaire.

Une des applications principales des diagrammes potentiel- $\text{pO}^{2-}$  concerne la prévision des conditions de corrosion des métaux, ou plutôt, en pratique, de celles qui assurent la protection des métaux contre la corrosion par les sels et hydroxydes fondus. Rappelons à ce sujet que, pour les systèmes aqueux, Pourbaix<sup>1</sup> a proposé d'admettre arbitrairement qu'un métal est corrodé si la concentration de ses ions à l'équilibre devient supérieure à  $10^{-6}\text{M}$ ; cette hypothèse permet de fixer le domaine et par suite les conditions d'immunité

DIAGRAMMES E-pO<sup>2-</sup> DANS LES SELS FONDUS

d'un métal, conditions pouvant être réalisées par l'adjonction d'agents chimiques réducteurs ou par le moyen de la protection cathodique. Dans le cas des sels et hydroxydes fondus, la même hypothèse peut naturellement être conservée, dans les mêmes limites de valeur. Toutefois, il faut prendre garde, en ce qui concerne les diagrammes établis par calcul thermodynamique, à la distinction entre concentration et activité; cette dernière pouvant différer notablement de la fraction molaire, adopter une limite d'activité égale à la fraction molaire qui correspond à 10<sup>-6</sup>M ne déterminera pas nécessairement la zone réelle d'immunité du métal.

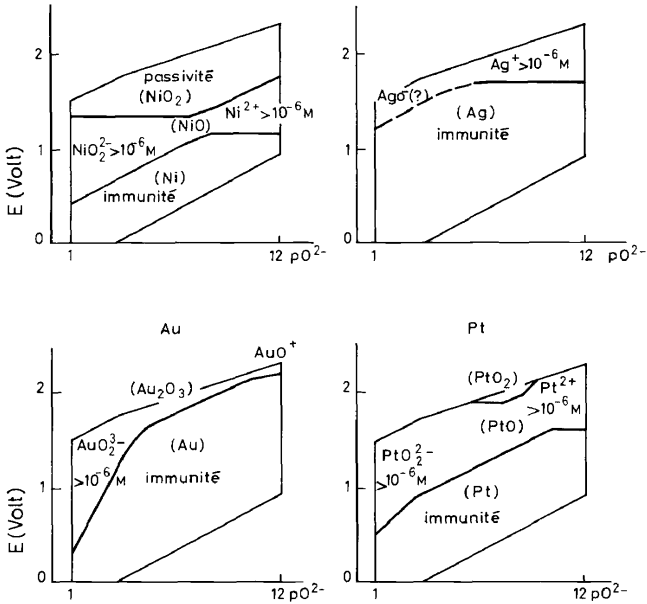


Figure 8. Prédiction, au moyen des diagrammes potentiel-acidité, de la corrosion de quatre métaux nobles, dans l'eutectique NaOH + KOH fondu à 227° (d'après<sup>25</sup>).

En dehors de la zone d'immunité, le métal risque donc de se trouver attaqué. Si l'acidité du milieu est telle que les ions métalliques peuvent subsister en solution à une concentration notable, la possibilité d'attaque est indubitable; mais, dans la zone d'acidité où se forme un oxyde insoluble, l'attaque peut être stoppée si cet oxyde constitue à la surface du métal un film cohérent conduisant à la passivation. Comme pour les solutions aqueuses, le diagramme théorique ne permet pas de distinguer si l'oxyde formé est passivant et arrête la corrosion, ou non; des résultats expérimentaux sont nécessaires à ce sujet. Mais le diagramme peut faire apparaître des domaines d'existence de différents oxydes, correspondant à différents états d'oxydation de l'élément métallique et dont les propriétés physiques peuvent être très différentes. Si certains d'entre eux ont des propriétés passivantes, de nouvelles zones de protection du métal apparaîtront sur le diagramme et

détermineront les conditions convenables pour obtenir cette couche protectrice au moyen d'un traitement chimique ou électrochimique (anodisation). De toute façon, la détermination des zones de formation des oxydes insolubles s'avère nécessaire préalablement à des études expérimentales montrant ensuite si ces oxydes sont passivants ou non.

Les études publiées en confrontation des diagrammes potentiel-acidité établis par calcul thermodynamique pour divers sels fondus (chlorures, carbonates, nitrates, sulfates) ont montré qualitativement un bon accord entre les prévisions que ces diagrammes ont permises et les résultats expérimentaux d'essais de corrosion. Pour illustrer de la même manière les diagrammes obtenus par voie expérimentale, nous allons pour terminer envisager le cas des hydroxydes alcalins fondus, en examinant d'abord la résistance possible du nickel à la corrosion dans ce milieu.

La zone d'immunité du métal apparaît sur la *Figure 6*; on voit que l'immunité rigoureuse cesse d'être réalisable en milieu très acide (très hydraté) où le nickel commence d'être attaqué par l'eau. En dehors de l'eau, l'agent de corrosion le plus important est, naturellement, l'oxygène de l'atmosphère au contact du métal et du milieu fondu. L'oxygène oxyde manifestement le nickel, d'abord à l'état  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , soluble en milieu soit très acide soit basique, insoluble en milieu peu acide ou neutre. Mais l'état final d'oxydation est le dioxyde  $\text{NiO}_2$ , insoluble quelle que soit l'acidité. L'expérience montre qu'il forme un film cohérent extrêmement mince et passivant à la surface du métal; ce film protège donc le nickel d'une attaque par l'oxygène et les autres oxydants forts (superoxyde, peroxyde) dans pratiquement tout le domaine d'acidité (en milieu le plus basique seulement, le métal pourrait subir une faible attaque par le peroxyde concentré). Cette propriété du nickel explique son emploi courant comme récipient métallique des hydroxydes alcalins fondus, tout particulièrement pour la réalisation des fusions alcalines oxydantes. Il faut noter qu'une température nettement plus élevée que celle à laquelle ces résultats ont été obtenus ( $227^\circ\text{C}$ ) peut amener la formation de nickelate par dissolution de  $\text{NiO}_2$  en milieu basique, faisant alors cesser l'action passivante de cet oxyde.

Le diagramme de la *Figure 7* montre au contraire pour le cuivre une grande facilité d'attaque: le métal n'est immunisable qu'en milieu neutre; l'oxydation par l'oxygène ne conduit à des oxydes insolubles qu'en milieu peu acide et neutre, et sans pouvoir passivant. Pour les métaux nobles usuels, leur résistance à la corrosion s'avère également bien inférieure à celle du nickel<sup>25</sup> (*Figure 8*). Le platine présente une large zone d'immunité, mais il est oxydé par l'oxygène avec formation de  $\text{Pt}^{2+}$  en milieu très acide, de  $\text{PtO}_2^{2-}$  en milieu très basique et d'un oxyde insoluble  $\text{PtO}$  non passivant dans le domaine d'acidité intermédiaire; il en résulte que le platine est notablement attaqué. L'or est un métal encore plus fortement attaqué, surtout en milieu basique, par formation d'un aurite  $\text{AuO}_2^{3-}$  puis d'un aurate  $\text{AuO}_2^-$  solubles; en milieu acide, l'or est oxydé directement en  $\text{Au}_2\text{O}_3$  non passivant, dont la solubilité apparente devient notable en milieu très acide par formation de  $\text{AuO}^+$ . Quant à l'argent, il présente une vaste zone d'immunité, l'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$  étant instable à température supérieure à  $200^\circ\text{C}$  environ; l'argent reste pratiquement inattaquable des milieux peu acides aux milieux peu basiques. Mais il devient notablement attaqué par l'oxygène



en milieu très acide (formation de Ag<sup>+</sup>, E<sub>Ag/Ag<sup>+</sup></sub><sup>o</sup> = 2,3 V) et en milieu très basique (formation de AgO<sup>-</sup>).

La situation est assez différente dans d'autres milieux fondus, par exemple dans les carbonates fondus—où l'or s'avère inoxydable, le platine immunisé ou passivé par un film d'oxyde, l'argent corrodable avec formation de Ag<sup>+</sup> et le nickel attaquant avec formation de NiO non passivant<sup>12</sup>—ou dans les nitrates fondus—au contact desquels l'argent est pratiquement inattaquant au-dessus de 200°C, surtout en présence de nitrite qui l'immunise complètement<sup>15</sup>.

Cette diversité de comportement des métaux dans les milieux fondus de différentes natures constitue un des attraits primordiaux de ces milieux. Les diagrammes potentiel-acidité, qui représentent schématiquement les plus importantes des propriétés, sont donc d'un intérêt essentiel pour tout ce qui concerne la chimie et l'électrochimie dans les milieux fondus.

## References

- <sup>1</sup> M. Pourbaix, *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions* Arnold, Londres (1949); *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C* Gauthier-Villars, Paris (1963).
- <sup>2</sup> H. Lux, *Z. Elektrochem.* **45**, 303 (1939); *Naturwiss.* **28**, 92 (1940).
- <sup>3</sup> H. Flood et T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1**, 592 (1947).
- <sup>4</sup> A. F. O. Germann, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2461 (1925).
- <sup>5</sup> H. P. Cady et H. M. Elsey, *J. Chem. Educ.* **5**, 1425 (1928).
- <sup>6</sup> E. C. Franklin, *Nitrogen System of Compounds* Reinhold, New York (1935).
- <sup>7</sup> V. Gutmann, *Monatsh.* **83**, 164 (1952); V. Gutmann et H. Tannenberger, *Monatsh.* **88**, 216 (1957).
- <sup>8</sup> H. Lux, *Z. Elektrochem.* **52**, 220, 224 (1948); **53**, 41, 43, 45 (1949).
- <sup>9</sup> H. Flood, T. Förland et B. Roald, *Acta Chem. Scand.* **1**, 790 (1947).
- <sup>10</sup> F. R. Duke et M. L. Iverson, *J. Phys. Chem.* **62**, 417 (1958); *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5061 (1958); *Anal. Chem.* **31**, 1233 (1959).
- <sup>11</sup> P. G. Zamboni et J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6365 (1967).
- <sup>12</sup> M. D. Ingram et G. J. Janz, *Electrochim. Acta* **10**, 783 (1965).
- <sup>13</sup> A. Rahmel, *Electrochim. Acta* **13**, 495 (1968).
- <sup>14</sup> G. Bombara, G. Baudo et A. Tamba, *Corrosion Science* **8**, 393 (1968); G. Baudo et A. Tamba, *Brit. Corros. J.* **4**, 129 (1969).
- <sup>15</sup> A. Conte et M. D. Ingram, *Electrochim. Acta* **13**, 1551 (1968); A. Conte et S. Casadio, *Ric. Sci. Ital.* **36**, 488 (1966).
- <sup>16</sup> J. Goret, *Bull. Soc. Chim. France* 1074 (1964); thèse de Doctorat-ès-Sciences, Paris (1966).
- <sup>17</sup> J. Goret et B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. France* 67 (1966).
- <sup>18</sup> A. Eluard, thèse de Doctorat-ès-Sciences, Paris (1970).
- <sup>19</sup> J. Goret et B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. France* 2872 (1966).
- <sup>20</sup> R. Littlewood, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 525 (1962); C. Edeleanu et R. Littlewood, *Electrochim. Acta* **3**, 195 (1960); R. Littlewood et C. Edeleanu, *Silicates Industriels* **26**, 447 (1961).
- <sup>21</sup> M. Rey, *Electrochim. Acta* **14**, 991 (1969).
- <sup>22</sup> G. Delarue, thèse de Doctorat-ès-Sciences, Paris (1960); *Bull. Soc. Chim. France* 906 et 1654 (1960).
- <sup>23</sup> R. Molina, thèse de Doctorat-ès-Sciences, Paris (1961); *Bull. Soc. Chim. France* 301, 1001 et 1184 (1961).
- <sup>24</sup> M. Leroy, thèse de Doctorat-ès-Sciences, Paris (1963); *Bull. Soc. Chim. France* 968 (1962).
- <sup>25</sup> J. Goret et B. Trémillon, *Electrochim. Acta* **12**, 1065 (1967).
- <sup>26</sup> A. Eluard et B. Trémillon, *J. Electroanal. Chem.* **18**, 277 (1968).
- <sup>27</sup> A. Eluard et B. Trémillon, *J. Electroanal. Chem.* **26**, 259; **27**, 117 (1970).
- <sup>28</sup> *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* Circular 500, N.B.S. Washington (1952); U.S. Bureau of Mines, *Bulletin* 542 (1954); W. J. Hamer, M. S. Malmberg et B. Rubin, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 8 (1956); O. Kubaschewski et E. L. Evans, *Metallurgical Thermo-*

BERNARD TRÉMILLON

- chemistry* Pergamon, Londres (1958); Landoltbörnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Auflage, II. Band, 4. Teil, Kalorische Zustandsgrößen, Springer, Berlin (1961); Janaf. *Thermochemical Tables* Adv. Research Projects Ag. Progr., U.S.A.F. Contract no. AF 33 (616)—6149.
- <sup>29</sup> M. Temkin. *Acta Phys. chim. U.R.S.S.* **20**, 411 (1945).