

P. VAN RYSELBERGHE

(Université d'Oregon)

Nomenclature et définitions électrochimiques. Bases fondamentales

EXPOSÉ GÉNÉRAL.

Au cours de nos discussions de ces trois derniers jours le besoin de définitions claires, celui d'une nomenclature sans ambiguïté et celui d'un accord général sur ce que l'on appelle habituellement les conventions de l'électrochimie nous ont apparu plus urgents que jamais. Dès le début de nos travaux a été mise une fois de plus en évidence la regrettable situation due à l'usage de signes opposés pour les potentiels de la série électromotrice par la majorité des physicochimistes américains d'une part et par la totalité des praticiens de l'électrochimie, aussi bien américains qu'européens, d'autre part. La convention dite américaine, dite aussi des potentiels d'oxydation, consiste à considérer les différences de potentiel aux électrodes de la solution vers le métal, tandis que la convention dite européenne, dite aussi des potentiels de réduction, consiste à les considérer du métal vers la solution. Dans le premier cas, aux métaux nobles correspondent des potentiels négatifs, dans le second cas, des potentiels positifs. La convention dite américaine mène au paradoxe pédagogique que, lorsqu'un étudiant a compris que le potentiel standard du zinc est positif et celui du cuivre négatif, il faut lui faire admettre que le pôle positif du couple zinc-cuivre est le cuivre. Inutile de s'étendre ici sur ces points qui nous sont à tous familiers. Je tiens cependant à insister sur le fait que les appellations potentiels d'oxydation ou de réduction sont illogiques au moins quand il s'agit de potentiels réversibles. Si dans le cas d'un couple métal-ion la forme oxydée, c'est-à-dire l'ion, se trouve essentiellement du côté solution la situation inverse a lieu dans le cas d'une électrode telle que chlore-chlorure. Dans le premier cas un potentiel basé sur la convention américaine pourrait être appelé un potentiel d'oxydation, mais cela est illogique dans le second cas. Je crois que nous sommes tous d'accord pour préférer les potentiels métal-solution et j'espère qu'un vœu unanime de notre groupe pourra être communiqué à différentes organisations d'électrochimistes, en particulier à l'Electrochemical Society.

Au cours de nos discussions, en particulier celles consacrées aux applications de la cinétique électrochimique à l'étude de la chimie générale et de la chimie analytique, le besoin de termes précis pour désigner divers types de potentiels réactionnels a été souligné. Plusieurs suggestions intéressantes ont été présentées par Monsieur Valensi, au nom de Monsieur Charlot, au sien et à ceux de quelques autres analystes présents à cette réunion (Messieurs Gauguin, Gillis, Juliard).

Il s'agit ici de réactions électrochimiques irréversibles et en général, de degrés d'irréversibilité inégaux dans les deux directions d'oxydation et de réduction. Pourquoi ne pas employer ici les termes potentiel d'oxydation, potentiel de réduction pour désigner les potentiels effectifs auxquels démarrent l'oxydation ou la réduction? Dans le cas de réversibilité dans les deux sens ces potentiels coïncident et deviennent le potentiel d'oxydo-réduction. Il est à noter que ces potentiels peuvent varier avec les circonstances de milieu, mais il est remarquable que, comme nous l'a montré par exemple Monsieur Gauguin pour l'ion thiocyanate, le potentiel effectif d'oxydation de cet ion soit pratiquement le même qu'on le détermine par le moyen d'une courbe de polarisation anodique ou par le moyen chimique consistant à employer un oxydant de potentiel connu et capable de vaincre la surtension d'oxydation.

Je mentionnerai en passant qu'il serait bon de réexaminer les différentes appellations de la surtension dans les langues principales. En ce qui concerne les courbes de polarisation il serait souhaitable que nous nous entendions sur le choix des axes. Il y a quatre façons possibles de porter en graphique les potentiels en fonction des courants anodiques et cathodiques. De plus, en pratique, il est souvent fait usage des diagrammes du Dr. U. R. Evans où les courants anodiques et cathodiques sont portés dans la même direction (en abscisses vers la droite). Aux Etats-Unis Messieurs Brown et Mears entre autres portent les potentiels nobles en ordonnées vers le bas, tandis que la majorité d'entre nous les portent vers le haut. Je souhaiterais que nous nous mettions tous d'accord pour employer la méthode de Monsieur Pourbaix dans laquelle les potentiels nobles sont portés vers le haut en ordonnées, les courants cathodiques ou de réduction en abscisses vers la gauche et les courants anodiques ou d'oxydation en abscisses vers la droite. Cette méthode permet d'effectuer toutes les opérations de sommations de courants, l'analyse des réactions simultanées, etc. avec la plus grande aisance.

Il y a plusieurs autres points sur lesquels j'aimerais faire quelques remarques, mais le temps dont je dispose est fort limité. Nous irons donc immédiatement de l'avant avec les communications de Messieurs Lange et Piontelli, lesquelles seront discutées simultanément puisqu'elles traitent toutes deux des concepts fondamentaux de l'électrochimie. A la conclusion du programme de cette journée et également demain en réunion plus restreinte, nous tâcherons de nous mettre d'accord sur au moins une partie de ces problèmes et de formuler des vœux et des résolutions.