

Discussion sur les Définitions et Notions Fondamentales de l'Electrochimie

Après la présentation des communications de la Section VIII du programme, a été entamée une discussion générale sur les définitions et notions fondamentales de l'électrochimie dans le but d'arriver à un accord dont la manifestation concrète serait la formulation de vœux et de résolutions qui seraient soumis à diverses sociétés et revues scientifiques. La discussion fut très animée et la tâche de mettre au point les vœux et résolutions fut confiée à une commission composée de Messieurs Bockris, Defay, Lange, Piontelli, Van Rysselberghe (rapporteur).

Cette commission siégea pour la première fois au Politecnico de Milan le 22 septembre. M. Bockris était absent, mais M. Pourbaix, secrétaire du Comité, était présent.

A la séance plénière du Comité le 21 Septembre certains points, sur lesquels n'existe pas toujours l'accord le plus complet entre les électrochimistes et leurs confrères des autres branches de la chimie, furent mentionnés. Au moins pour les électrochimistes présents les points suivants n'exigèrent pas ou presque pas de discussion:

Qu'il s'agisse d'une pile ou d'un électrolyseur la cathode est l'électrode où a lieu une réduction (consommation d'électrons), l'anode est l'électrode où a lieu une oxydation (production d'électrons). Le courant positif se dirige toujours, dans la solution, vers la cathode et les cations migrent dans cette direction tandis que les anions migrent dans la direction opposée, donc vers l'anode. M. Pourbaix proposa de considérer comme positif un courant d'oxydation, comme négatif un courant de réduction.

Il est préférable d'éviter d'associer les signes plus ou moins aux mots cathode et anode, à cause des difficultés (surtout d'ordre pédagogique) qui résultent d'un tel usage.

Rappelons cependant quelle est la situation exacte:

le pôle positif d'un pile (c'est-à-dire celui d'où part le courant positif dans le circuit extérieur ou celui où arrivent les électrons) est également, lorsqu'il y a effectivement passage de courant, la cathode tandis que le pôle négatif est l'anode. Dans le cas d'un électrolyseur la cathode est reliée au pôle négatif de la source de courant et l'anode est reliée au pôle positif de cette source. Il est clair que les directions du courant sont les mêmes dans le cas de la pile et dans celui de l'électrolyseur par rapport à la cathode et à l'anode. Ces points, peut-être élémentaires pour les électrochimistes, sont souvent mal compris par les autres chimistes.

Plusieurs participants, Monsieur Lange en particulier, insistèrent sur la nécessité de placer aux deux extrémités d'une chaîne galvanique des métaux identiques pour que n'apparaisse pas dans l'expression de la tension aux bornes l'affinité de transfert d'électrons d'un métal à un autre.

Les problèmes soulevés par MM. Charlot, Gauguin et Valensi à propos des potentiels d'oxydations et réductions irréversibles furent discutés à nouveau. M. Van Rysselberghe proposa de désigner par « potentiel d'oxydation » le potentiel (d'électrode par rapport à la solution, ou potentiel de convention dite européenne) auquel l'oxydation « démarre », par « potentiel de réduction » (également d'électrode par rapport à la solution ou potentiel de convention dite européenne) celui auquel la réduction « démarre ». M. Piontelli insista pour proposer l'abolition de l'emploi du terme « potentiel d'électrode ».

Pour une substance capable de subir ou l'oxydation ou la réduction au même potentiel, lequel est alors réversible, on dira « potentiel d'oxydo-réduction ». Quand il y a irréversibilité ou surtension (« overvoltage » en anglais, « Ueberspannung » en allemand) le potentiel d'oxydation est plus positif que le potentiel réversible d'oxydo-réduction tandis que le potentiel de réduction est moins positif que ce potentiel réversible. Tout ceci implique certaines réserves sur l'usage du terme « potentiel » sur lequel la Commission se propose de faire des recommandations ultérieures.

Les conventions concernant le tracé des courbes de polarisation furent discutées.

La plupart des participants (M. Lange recommandant fortement la méthode associée depuis quelque temps avec le nom de M. Pourbaix) semblaient être d'accord pour adopter cette méthode, bien qu'une résolution finale soit réservée pour un rapport ultérieur. Cette méthode consiste à porter les potentiels positifs en ordonnées vers le haut, les courants anodiques ou d'oxydation en abscisses vers la droite, les courants cathodiques ou de réduction en abscisses vers la gauche.

Plusieurs membres, MM. Piontelli et Wetmore en particulier, insistèrent sur l'importance d'enquêtes détaillées auprès d'autres électrochimistes ou même auprès d'autres groupes scientifiques.

A la séance de la Commission le 22 septembre, un accord de principe fut atteint sur la plupart des points discutés, mais il fut jugé utile d'étudier ces questions plus en détail et, surtout, d'examiner plus soigneusement le problème de l'établissement d'une nomenclature se prêtant à des traductions sans ambiguïté dans les différentes langues. Un exemple évident des difficultés rencontrées est celui du mot « tension » qui correspond parfaitement au vocable allemand « Spannung » mais pas du tout au vocable anglais « tension ». (Dans cette dernière langue le terme « voltage » semble satisfaisant).

La Commission continuera ses travaux par correspondance et consultera, avant la troisième réunion du Comité, non seulement tous les membres mais aussi des autorités dans le domaine de l'électrochimie ne faisant pas partie du groupe.

Sur un point l'accord a été immédiat et unanime, aussi bien à la séance plénière qu'à celle de la Commission, et de nature à être formulé ici comme conclusion:

Le Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques recommande de la façon la plus catégorique à tous les électrochimistes, physico-chimistes, physiciens, ingénieurs, etc. l'emploi exclusif de « potentiels standards d'électrodes » basés sur la convention dite européenne, dite aussi (mais incorrectement) des « potentiels de réduction », c'est-à-dire que ces « potentiels » sont en réalité, à une constante indéterminée près, les différences de potentiel électrique entre l'électrode et la solution en contact. Les potentiels nobles sont donc positifs et le pôle positif d'une pile est celui dont le « potentiel » est le plus positif. Insistons sur le fait que cette recommandation ne se rapporte qu'aux signes des potentiels, car le terme « potentiel » lui-même sera discuté ultérieurement.