

## DISCUSSION

M. DODERO souhaite la diffusion rapide du Rapport C<sub>2</sub>.

P. VAN RYSELBERGHE craint que cela ne soit pas possible avant l'édition des Comptes Rendus de la 6ème réunion, à cause de la difficulté actuellement rencontrée d'établir une bonne correspondance d'appellations entre les trois versions Anglaise, Française, Allemande à paraître simultanément.

M. POURBAIX: Concerning the I.U.P.A.C. Report relating to the signs of electrode potentials, I wish to say that it does not express exactly my personal opinion; but Professor Christiansen, Chairman of the 'Nomenclature and Definition' Commission of the I.U.P.A.C., Dr. H. J. T. Ellingham, former Secretary of the Physical Chemistry Section of the I.U.P.A.C., and myself thought that it was the best we could presently do for reaching a general agreement on the important question of the signs of electrode potentials.

During a meeting of the 'Diagrams' Commission of the C.I.T.C.E., in Royaumont, I heard that the 'Nomenclature' Commission of the C.I.T.C.E. had made a recommendation for using the word 'free enthalpy' instead of 'free energy' of Gibbs. I wish to ask Prof. Van Ryselberghe for a confirmation of this recommendation.

I also wish to state that, if we admit to write an electrochemical reaction as  $\sum \nu M^+ ne^- = 0$ , where  $e^-$  is a negative faraday, if we apply to such a reaction the De Donder definition of the velocity  $v$  of a reaction, and if we define the 'reaction current'  $i$  by the relationship  $i = dq/dt$  (where  $q$  is the amount of free negative electric charges present in the electrode system), we come to the conclusion that  $i$  is *positive* in anodic processes (*oxidations*), and *negative* in cathodic processes (*reductions*). In this case, this is then a *fact* and not a convention. I also suggest the 'Nomenclature' Commission of the C.I.T.C.E. to consider that there is *oxidation* when an electrode process is anodic, and that there is *reduction* when an electrode process is cathodic.

I wish to recall that, in the case of so written electrochemical reactions, the well known De Donder relationship  $A \times v \geq 0$  becomes  $(E' - E) \times i \geq 0$ , where  $E' - E$  is the *overvoltage* and  $i$  the reaction current.

P. VAN RYSELBERGHE répond qu'il partage l'opinion de M. Pourbaix sur l'imperfection du rapport I.U.P.A.C.: elle tient aussi à ce que plusieurs membres de la commission I.U.P.A.C., et notamment Latimer, n'ont voulu se préoccuper que des besoins de la thermodynamique électrochimique, sans se soucier d'une correspondance souhaitable avec les bases de la cinétique électrochimique que suggère très directement la manière de voir de De Donder. Par ailleurs, il est exact que la Commission C<sub>2</sub> entérine l'usage qui tend à se répandre parmi les physico-chimistes de désigner par 'enthalpie libre' la fonction  $G = H - TS = F + PV$  de Gibbs, en réservant le nom d'énergie libre à la fonction  $F = E - TS$  d'Helmholtz (ou énergie utilisable de Maxwell). Ainsi, de même que l'on passe de l'énergie à l'enthalpie en ajoutant  $PV$ , on passe de l'énergie libre à l'enthalpie libre en ajoutant  $PV$ .

T. P. HOAR: Although it is usually more elegant to regard cathodic and anodic currents as opposite in sign, there are several practical cases where it is better to regard both as positive. First, in the consideration and depiction of the logarithm of the current it is obviously essential to use the positive arithmetic value. Secondly, in the representation of potential-current diagrams of corrosion systems, where anodic and cathodic reactions of different kinds occur on the same piece of metal, it is easier to use the convention of both currents positive: this is especially true when it is desired to include representation of ohmic drop as well as of polarization, or where more than one corroding metal is concerned. Galvanic and voltaic cells are also more conveniently represented on such diagrams with both currents positive.

G. VALENSI (note transmise après la réunion): Je désire revenir sur la remarque de M. Pourbaix, tendant à suggérer qu'aucune convention de signe ne semblerait nécessaire si l'on adopte les modes de présentation de De Donder. Je n'en suis pas sûr du tout: le texte de l'intervention de M. Pourbaix définit l'intensité par la relation  $i = dq/dt$  (où  $q$  est la quantité de charges électriques négatives libres présentes dans le système de l'électrode). Or, je n'aime pas beaucoup la phrase entre parenthèses: il s'agit d'un courant électrique et non d'électrostatique: les charges qui intéressent sont les charges en mouvement et non l'ensemble des charges. Le mouvement peut avoir un sens ou le sens opposé et une convention s'avère donc indispensable pour lier le signe que l'on donnera à  $i$  au sens du mouvement de charges qui le détermine. Je ne disconviens d'ailleurs pas qu'il pourrait être plus élégant d'énoncer la convention qui a été faite sous la forme suivante, répondant je crois très exactement à la pensée de M. Pourbaix 'l'intensité du courant réactionnel sera affectée du même signe que la vitesse réactionnelle'. Il n'en demeure pas moins que c'est une convention.