

Remarques sur les conventions en électrochimie.

L'étude des réactions d'oxydo-réduction figure au programme de chimie des classes de 1^{re} C. D. E.

Cette étude implique entre autres la description de la demi-pile à hydrogène et la définition de la différence de potentiel relatif d'oxydo-réduction (potentiel d'électrode) d'un couple M^{z+}/M .

Ces notions sont assujetties à des conventions adoptées par l'Union Internationale de chimie pure et appliquée (U.I.C.P.A.). Ces conventions concernent les schémas représentatifs des cellules électrochimiques, notamment la position de l'anode et de la cathode sur ce schéma, la définition en grandeur et en signe de la différence de potentiel aux bornes d'une pile et du potentiel d'électrode d'un couple redox relatif à l'électrode normale à hydrogène

L'article récent (1) de nos collègues J.-P. LAUNEY et M. BOYER paru dans le Bulletin de l'Union des Physiciens sous le titre « Les conventions de signe en électrochimie » reproduit avec des commentaires judicieux les recommandations de l'U.I.C.P.A., conventions qui devraient, dans toute la mesure du possible, être respectées par tous.

Une petite omission (peut-être volontaire) a toutefois été faite, dans l'article signalé ci-dessus, en ce qui concerne la différence de potentiel ΔV (et à la limite la force électromotrice E) aux bornes d'une pile. Le texte de l'U.I.C.P.A. (2) dit en effet que la d.d.p. ΔV est égale (en grandeur et signe) au potentiel électrique du conducteur métallique de droite (3) diminué du potentiel du conducteur métallique *identique* (4) de gauche.

(1) N° 619, décembre 1979.

(2) Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Ed. 1979. Pergamon Press.

(3) Le contexte précise que droite et gauche sur le schéma se réfèrent toujours à cathode et anode.

(4) ΔV is equal in sign and magnitude to the electric potential of a metallic conducting lead on the right minus that of an *identical* lead on the left.

Ainsi, pour prendre un exemple simple, la d.d.p. ΔV aux bornes d'une cellule $M_1 | S | M_2$ comportant 2 interfaces est en réalité celle qui est mesurée aux bornes de la cellule $M_1 | S | M_2 | M_1$, aux extrémités identiques, donc comportant *au moins* 3 interfaces.

Autre exemple : $Cu | Pt, H_2 | H^+_{aq} | M^+_{aq} | M | Cu$.

On peut s'étonner de cette restriction. Elle est fondamentalement due à ce que ΔV n'est autre que la différence de potentiel interne $\Delta\Phi$ (dite de GALVANI), somme de la différence de potentiel externe $\Delta\psi$ (dite de VOLTA) et de la différence de potentiel de surface $\Delta\chi$.

$$\Delta\Phi = \Delta\psi + \Delta\chi$$

or, si $\Delta\psi$ est mesurable, ce n'est pas le cas pour $\Delta\chi$ et par conséquent en général pour $\Delta\Phi$.

Toutefois, si $\Delta\Phi$ est relatif à 2 échantillons d'un même métal $\Delta\chi = 0$ et, dans ce cas, $\Delta V = \Delta\Phi = \Delta\psi$ devient mesurable.

Soit, par exemple la pile :



$$\begin{aligned} \Delta V = \Delta\Phi &= (\Phi_{Pt'} - \Phi_M) + (\Phi_M - \Phi_{M^+}) + (\Phi_{M^+} - \Phi_{H^+}) + (\Phi_{H^+} - \Phi_{Pt}) \\ &= \underbrace{(\Phi_{Pt'} - \Phi_{Pt})}_{\text{mesurable (car)}} + \underbrace{(\psi_{Pt'} - \psi_{Pt})}_{\text{mesurable}} + \underbrace{(\chi_{Pt'} - \chi_{Pt})}_{\text{non mesurable}} \\ &\hspace{15em} \text{(mais nulle).} \end{aligned}$$

Par ailleurs, si la d.d.p. de jonction $(\Phi_{M^+} - \Phi_{H^+})$ est négligeable, on peut écrire :

$$\Delta V = (\Phi_M - \Phi_{M^+}) - (\Phi_{Pt} - \Phi_{H^+}) + (\Phi_{Pt'} - \Phi_M)$$

ΔV contient 3 termes relatifs aux trois interfaces dont celui constitué par la jonction entre les 2 métaux constituant la pile. On peut scinder ce 3^{me} terme en deux sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta V &= \left[M_{\Delta} M^+_{\Phi} - \Phi_M \right] - \left[Pt_{\Delta} H^+_{\Phi} - \Phi_{Pt} \right] \\ &= E_C \qquad \qquad \qquad - E_A \end{aligned}$$

Ce qui montre que les potentiels d'électrode ne sont pas égaux aux d.d.p. $\Delta\Phi$ des interfaces correspondants mais comportent en plus *une partie* de la d.d.p. métal-métal (5).

Bien entendu, ces potentiels d'électrode, comme les $\Delta\Phi$, ne sont pas mesurables, sauf en valeur relative par annulation conventionnelle du terme concernant l'électrode normale à hydro-

(5) Pour s'en convaincre, reprendre ce raisonnement avec, par exemple, la pile $Pt | Zn | Zn^{2+}_{aq} | Cu^{2+}_{aq} | Cu | Pt$.

gène (à l'anode), puisqu'alors le terme relatif à la cathode devient égal en grandeur et signe à ΔV , mesurable comme on l'a vu ci-dessus.

Rappelons également que si $\Delta\Phi$ n'est pas mesurable pour une interface (6), il est possible, en revanche de mesurer la variation $d(\Delta\Phi)$ (7) d'une électrode polarisable couplée avec une électrode impolarisable, car alors $d(\Delta\Phi) = d(\Delta V)$.

Au total, la d.d.p. aux bornes d'une cellule électrochimique (générateur ou récepteur) en circuit ouvert s'obtient à partir des potentiels d'électrode (8) dans les conditions de référence ou non, par la relation :

$$\Delta V_{\text{equi}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Cette relation n'est plus valable en circuit fermé et il faut lui substituer une relation du type :

$$\Delta V = \Delta V_{\text{equi}} \pm |\eta_c| \pm \eta_a \pm RI$$

(+ pour un récepteur, - pour un générateur)

η_a et η_c surtensions anodique et cathodique (de transfert de charge et éventuellement de diffusion) et RI chute ohmique de potentiel.

Les remarques qui précèdent, résumées très succinctement, me semblent bien entendu en dehors des programmes des classes de 1^{re} invoqués en début de chapitre.

En revanche, il est bon de signaler aux élèves de ces classes l'ambiguïté de l'utilisation des signes positif et négatif (9) pour désigner les électrodes.

Une cathode (à gauche dans le schéma) est toujours une « source » d'électrons (spontanée ou forcée) c'est-à-dire le siège d'une réaction de réduction ; une anode (à droite) est toujours un « puits » d'électrons, c'est-à-dire le siège d'une réaction d'oxy-

(6) Pas plus qu'on ne peut applaudir avec une seule main pour reprendre une boutade classique.

(7) C'est la surtension η qui intervient notamment dans la relation de BUTLER-VOLMER.

(8) Potentiels d'électrodes qui sont toujours *calculables* par la relation $E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K^\circ$ pour des réactions d'oxydo-réduction même si

celles-ci ne peuvent être réalisées dans une cellule électrochimique.

(9) Ces signes sont dans certains cas de signification algébrique (augmentation ou diminution de ΔV , ΔG , etc.) et dans d'autres (signes de l'électron, du proton) de pure convention.

dation. Mais pour un générateur (pile) la cathode est positive et l'anode négative alors que c'est l'inverse pour une cellule d'électrolyse.

NOTA : L'une des meilleures références, complète et d'une remarquable clarté pour qui veut s'initier sérieusement à l'électrochimie est le « Modern electrochemistry » de J.-O'.M. BOCKRIS et A.-K.-N. REDDY, 2 volumes Plenum Press 1970. Selon J. ALBERY (Electrode kinetics, Oxford 1975) « c'est la parole biblique rendue vivante et divertissante par l'évangéliste chef de file de l'électrochimie ! »

M. BERNARD,
(Université de Caen).
