L'électrolyse au XIXe siècle

Regards sur la théorie et sur quelques brevets français de cellules électrolytiques déposés il y a cent ans

François Cœuret* *Directeur de recherche au CNRS*

La théorie de l'électrolyse a évolué tout au long du XIXe siècle jusqu'à la théorie d'Arrhenius qui, une fois acceptée, a permis le développement que l'on a connu au XXe siècle pour les applications électrochimiques, tant analytiques qu'industrielles, de l'électricité. Il y a 100 ans, la théorie d'Arrhenius, qui avait été publiée en 1887, faisait l'objet de sévères critiques parmi les milieux scientifiques de l'époque.

La récente rédaction d'un ouvrage [1] nous a amené à consulter quelques brevets français déposés il y a 100 ans environ et, à leurs lecture et étude, il nous a semblé intéressant de les commenter et de les situer par rapport aux concepts théoriques, acceptés ou discutés, de l'électrolyse à l'époque correspondante. En effet, en dépit du fait que les procédés décrits dans ces brevets n'ont eu que peu (ou pas) d'application, ils contenaient certaines originalités qui méritent d'être mises en évidence au lecteur scientifique de 1993. Tel est d'ailleurs l'objet du présent article.

Nous présenterons brièvement trois types de cellules d'électrolyse issus de brevets, essentiellement français, des années 1890, et nous insisterons un peu plus sur un autre brevet français de 1893 parce que, à sa lecture, les chercheurs et/ou ingénieurs versés dans l'étude ou l'utilisation de procédés électrolytiques mettant en oeuvre des électrodes poreuses percolées (EPP) y découvriraient des idées qui étaient novatrices pour l'époque. Ce dernier brevet a déjà fait l'objet de commentaires dans l'annexe du chapitre 6 de [1] ; une note le concernant est aussi actuellement sous presse [2].

Indiquons qu'à l'époque où ces brevets ont été déposés (entre 1893 et 1896), il n'était pas question d' ingénierie électrochimique et, d'ailleurs, l'idée de la discipline du "chemical engineering" venait tout juste (1887) d'être lancée en Angleterre par George E. Davis, mais sans succès, et elle était en train de passer aux États-Unis où elle allait se concrétiser. L'électrochimie industrielle du moment était donc descriptive, dans un contexte théorique très controversé en matière d'électrolyse.

PRINCIPALES ÉTAPES DE L'ÉVOLUTION DE LA THÉORIE DE L'ÉLECTROLYSE AU XIXE SIECLE

Nous présenterons, ci-dessous, ces étapes d'une manière inspirée de la présentation qui en avait été faite par A. Minet en 1900 dans son ouvrage [3]. Il est généralement reconnu que les principales hypothèses, qui furent proposées au cours du XIXe siècle pour décrire la constitution des électrolytes, sont dues successivement à Grotthus (1805), à Clausius (1845) et à Arrhenius (1887). En 1900, l'hypothèse d'Arrhenius était considérée comme la plus complète parce qu'elle rendait compte d'un plus grand nombre de phénomènes que les autres hypothèses. On sait qu'elle devint - mais pas facilement - une certitude, faisant faire un progrès considérable à l'électrochimie, mais aussi donnant naissance à la chimie moderne. Voyons brièvement quelles étaient ces hypothèses.

Hypothèse de Grotthus (1805)

Le fait expérimental que les constituants (molécules) d'un électrolyte n'apparaissaient qu'aux électrodes, avait amené Grotthus à penser que ces constituants étaient formés de deux éléments, ou de groupes d'éléments, chargés d'électricité contraire ; durant l'électrolyse, ceux qui étaient chargés d'électricité positive se portaient au pôle négatif, et le contraire pour les autres.
Il était admis :
- qu'en l'absence de courant, les molécules étaient sans orientation déterminée,
- que lorsqu'une tension aux bornes était appliquée, mais qu'elle était insuffisante pour produire la décomposition des molécules, celles-ci s'orientaient pour former, entre les deux électrodes, une chaîne continue (chaîne dite "de Grotthus"), tous les éléments positifs étant tournés vers l'électrode négati-

*URA CNRS n°869 - Nantes, ENSCR, Université de Rennes 1, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes. Tél. 99.87.13.50. FAX : 99.87.13.99.

ve et tous les éléments négatifs étant tournés vers l'électrode positive.
- lorsque la tension aux bornes augmentait, l'attraction des électrodes sur les composants situés à leur voisinage, mais de signe contraire à ces électrodes, augmentait également jusqu'à devenir égale à la force de liaison (force dite "d'affinité") des deux éléments entre-eux. Les deux molécules qui se trouvaient à l'extrémité de la chaîne de molécules, et qui étaient donc les plus proches des électrodes, se décomposaient, libérant le constituant à l'électrode de signe contraire correspondante. Au moment où se produisait cette décomposition, des échanges avaient lieu entre molécules voisines sur toute la longueur de la chaîne, de manière à rétablir l'orientation qui existait avant la décomposition.
Il faut noter que cette hypothèse admettait que les éléments individuels chargés qui composaient la molécule n'apparaissaient qu'aux électrodes, et que leur apparition était liée au passage d'un courant.

Hypothèse de Clausius (1845)

Indiquons que cette hypothèse était postérieure aux idées de Faraday (1834) sur les notions d'ions (anions, cations), d'anode et de cathode. Pour Clausius (1845), les molécules d'un liquide étaient, comme celles d'un gaz, perpétuellement en mouvement (agitation moléculaire), se heurtant incessamment et échangeant continuellement leurs éléments constitutifs. Ainsi, un atome pris au hasard pouvait se combiner, à des instants différents, avec d'autres atomes quelconques, pourvu qu'ils étaient de charge électrique contraire, et non pas, seulement, avec certains atomes déterminés. Dans de telles conditions, la tension appliquée aux bornes était censée agir en influençant la direction des ions au moment où ceux-ci passaient d'une molécule à l'autre, c'est-à-dire au moment précis où ils étaient accessibles à l'action directrice du champ électrique.
Ainsi, pour Clausius, seuls les composés capables de se décomposer en leurs constituants ioniques pouvaient être électrolysés. Pendant les échanges inter-moléculaires, les ions étaient soumis, momentanément, à une force d'attraction qui les faisait se déplacer vers les électrodes. Lorsque la tension appliquée était suffisamment grande, l'attraction de l'électrode sur l'ion de signe contraire appartenant à une molécule située au contact de cette électrode, pouvait être supérieure à la force qui liait cet ion aux autres constituants de la molécule. Cette dernière était alors décomposée: l'ion de charge opposée au signe du pôle de l'électrode considérée se trouvait libéré, tandis que l'autre ion se dirigeait vers le pôle opposé pour y être libéré. Chaque ion transportait ainsi une quantité d'électricité vers les électrodes.
En résumé, tant que la tension appliquée n'était pas suffisante pour vaincre la "force de liaison" (ou "force d'affinité") des constituants (ions) de la molécule d'électrolyte, le champ électrique était considéré n'avoir qu'une action directrice sur les ions au moment précis où ils étaient libres; la "force de liaison" des ions entre eux ne pouvant pas être vaincue, les ions libérés étaient obligés de former de nouvelles molécules. Par contre, lorsque la tension appliquée devenait suffisante pour vaincre cette liaison, les ions qui se trouvaient aux électrodes conservaient leur individualité et pouvaient se décharger.
On avait donc vu apparaître, dans cette théorie, le concept d'ions existant momentanément dans l'électrolyte, indépendamment de l'existence ou non d'un courant, et entre des recombinaisons successives avec d'autres ions pour former des molécules. Par contre, les ions libres de manière permanente ne pouvaient exister qu'aux électrodes, et seulement à partir du moment où la "force de liaison" était vaincue.

Théorie d'Arrhenius(1887)

Cette théorie est mieux connue que les précédentes. Rappelons seulement que, suivant Arrhenius, la majeure partie des solutions aqueuses de sels, d'acides et de bases, se trouvait à **l'état dissocié** c'est-à-dire que la majeure partie des ions étaient libres, qu'il y ait ou non passage du courant électrique. L'électrolyte se trouvait scindé en ses ions sous l'influence de l'eau agissant comme solvant. Cette fameuse théorie de la dissociation électrolytique permit d'expliquer beaucoup de phénomènes jusqu'alors incompris et elle fut, en quelque sorte, le point de départ de la chimie moderne. Par exemple, la conductibilité électrique des électrolytes s'interpréta par la présence de ces ions libres.

REMARQUES SUR LES CONTESTATIONS DE LA THÉORIE D'ARRHENIUS

Chacun sait, sans doute, que la théorie d'Arrhenius fut très critiquée avant d'être unanimement acceptée. En particulier, il en fut ainsi au Congrès de Leeds en 1890 et au cours de diverses séances de la Société de Physique de Paris. Arrhenius dut défendre ardemment sa théorie. Par exemple, il montra comment, déjà en 1883, la plupart des conclusions de la théorie de la dissociation électrolytique étaient tirées, et cela grâce aux travaux de Faraday (1833) sur la manière dont se comportaient les électrolytes traversés par le courant électrique, ceux de Clausius (1857) sur les aspects théoriques de la conductibilité électrique, ceux de Hittorf (1857) puis de Kolhrausch (1877) sur la conductibilité des sels, etc.
L'opposition à la théorie venait des chimistes qui ne pouvaient pas admettre que les molécules salines pouvaient être très dissociées en solution aqueuse. Déjà, Clausius avait été l'objet de sévères critiques quand il voulut faire admettre - faute d'espérer convaincre les chimistes que, dans une solution saline (de NaCl par exemple), les deux ions n'étaient réunis par aucune force puisque la plus petite énergie électrique suffisait pour faire passer l'électricité dans cette solution - que c'était seulement une fraction infinitésimale du nombre de molécules de sel, quantité échappant aux moyens d'investigation des chimistes, qui se comportait ainsi. Les chimistes pensaient que tous les échantillons de NaCl, sous quelque forme que ce soit, contenaient, conformément à l'analyse, 35 parties de chlore et 23 parties de sodium. Accepter qu'une petite quantité de NaCl pouvait se trouver dissociée en ions chlore et sodium, revenait

pour eux à admettre qu'une faible partie, soit du chlore, soit du sodium, pouvait être enlevée de la solution sans qu'une partie correspondante de l'autre composant la suive...
Grâce aux travaux de Van't hoff (1886) sur la théorie des solutions, Arrhenius put trouver des arguments pour faire admettre la théorie de la dissociation électrolytique (les écarts à la loi de Van't hoff observés pour les électrolytes ne pouvaient s'expliquer qu'en admettant la dissociation partielle).
Tel était, en matière de théorie de l'électrolyse, le contexte scientifique de la dernière décennie du XIXe siècle. Les brevets que nous allons commenter ci-après sont apparus autour, ou au cours, de cette période.
La présentation succincte que nous venons de faire montre comment, sur l'espace d'un siècle environ, on était passé de la possibilité pour les constituants chargés d'être présents seulement au niveau des électrodes si la tension appliquée était suffisante [Grottthus (1805)], à l'existence momentanée d'ions libres dans la solution, même en l'absence de courant, et à la présence d'ions libres aux électrodes de signe contraire à la charge de ces ions, lorsqu'il y a passage du courant [Clausius (1846)], à la théorie de la dissociation électrolytique [Arrhenius (1887)].

TROIS BREVETS FRANÇAIS DÉPOSÉS VERS 1895

Parmi les brevets français qui, autour de 1895, se consacraient à des dispositifs d'électrolyse, plusieurs se rapportaient à l'électrolyse du chlorure de sodium à cause, d'une part, de la grande disponibilité et du caractère bon marché de la matière première NaCl, d'autre part, en raison de la grande consommation industrielle des produits de l'électrolyse que sont la soude caustique et le chlore. C'est, en effet, à ce type d'électrolyse que les inventeurs s'attaquèrent rapidement en raison des résultats immédiats que l'on pouvait espérer. Nous ne considérerons pas les procédés à cathode de mercure, mais uniquement ceux à cathode solide et dans lesquels il y a, d'une part, production de chlore à l'anode, d'autre part, formation d'hydrogène et d'ions hydroxyle à la cathode ; ces procédés sont répartis en procédés avec diaphragme et en procédés sans diaphragme.

Appareil Gall et de Montlaur

La *figure 1* montre des vues de cet appareil [4] qui était présenté comme ayant l'avantage de recueillir le chlore sous pression et de pratiquer l'électrolyse à une température déterminée. Les cellules d'électrolyse contenues dans l'appareil étaient à symétrie cylindrique coaxiale (anode centrale ; cathode extérieure) avec séparateur poreux cylindrique, et avec circulation forcée de l'électrolyte dans l'espace annulaire compris entre l'anode et le séparateur.
Le récipient **A**, en tôle, contenait la solution de NaCl et était connecté au pôle négatif. Il était traversé de part en part par des tubes poreux **B** (amiante, porcelaine, etc.) servant de diaphragmes, fermés aux deux extrémités, et qui supportaient les anodes **b** (dont on ne donne pas la nature du matériau). Les cathodes étaient en tôle et entouraient les tubes **B**. Le chlore dégagé à l'anode s'échappait dans le collecteur **D** par les tubes

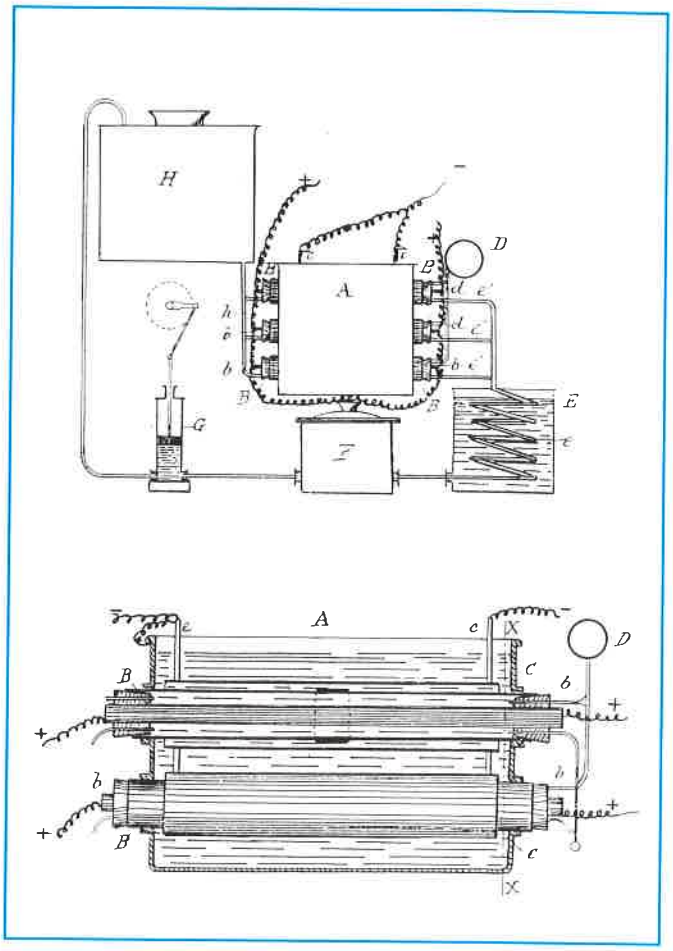

Figure 1 *- Appareil Gall et de Montlaur.*

d. L'électrolyte était mis en circulation par une pompe qui alimentait un réservoir à niveau constant, et sa température pouvait être réglée grâce à un serpentin. La disposition des tubes **e'** de sortie de l'électrolyte du compartiment anodique permettait de régler le niveau de cet électrolyte à l'intérieur des tubes **B**, et donc d'y comprimer plus ou moins le chlore produit, lequel pouvait être ainsi recueilli sous pression. Le texte de brevet n'évoque pas le dégagement d'hydrogène à la cathode.

Appareil à forme spirale de Peyrusson

Cet appareil [5] se trouve représenté sur les schémas de la *figure 2* et, comme son nom l'indique, il était caractérisé par la disposition en spirale des électrodes dans leur compartiment respectif. Plusieurs variantes étaient possibles. On voit par exemple que dans la variante représentée par les deux schémas supérieurs (**A/B**), il y avait deux compartiments séparés par un diaphragme poreux, et dans lesquels l'électrolyte était distribué à partir du centre (robinets **e** et **f** respectivement) puis circulait en spirale vers les sorties en **g** ou **h**. Dans la variante représentée sur le schéma **C**, l'électrolyte était introduit par la périphérie, circulait vers le centre en suivant les contours de la spirale, puis revenait en sens inverse pour s'évacuer par la périphérie.

On notera, sur le schéma **D**, que la spirale dans laquelle circulait l'électrolyte se trouvait entre deux diaphragmes poreux et entre anode et cathode, sans être elle-même connectée électriquement. Ici, la spirale jouait le rôle d'électrode bipolaire (mot non écrit dans le brevet) en vue d'une électrolyse dite "secondaire". Notons que l'inventeur préconisait la possibilité de faire tourner le dispositif autour de son axe, avec comme prétexte que ce mouvement pouvait "favoriser l'action de l'électricité". Ce type de dispositif appellerait, de nos jours, les commentaires suivants :

- l'inventeur avait recherché une grande surface spécifique d'électrode en adoptant un enroulement spiralé, et par là-même, un grand temps de passage de l'électrolyte de manière à atteindre des taux de conversion élevés.
- malheureusement, la distribution primaire du courant et du potentiel entre anode et cathode (schémas **B** et **C**) ou dans l'électrode bipolaire (schéma **D**) devait être déplorable. Sur les premiers schémas, en effet, tout se passait comme si anode et cathode étaient bout à bout, et non pas en regard.

L'inventeur ne prenait pas en compte la conduction du courant dans son dispositif et, bien qu'il n'en disait rien, devait considérer que les ions se formaient aux électrodes et n'étaient pas libres dans la solution.

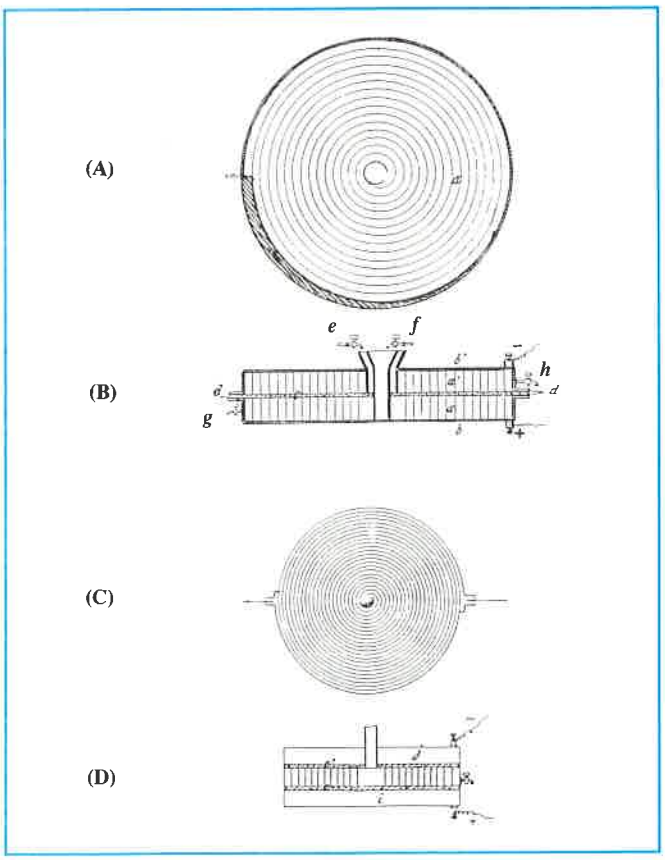

Figure 2 *- Appareil à forme spirale de Peyrusson.*

Electrolyseur Peyrusson [6]

Cet électrolyseur [6] (*figure 3*) se caractérisait par la forme hélicoïdale des électrodes.

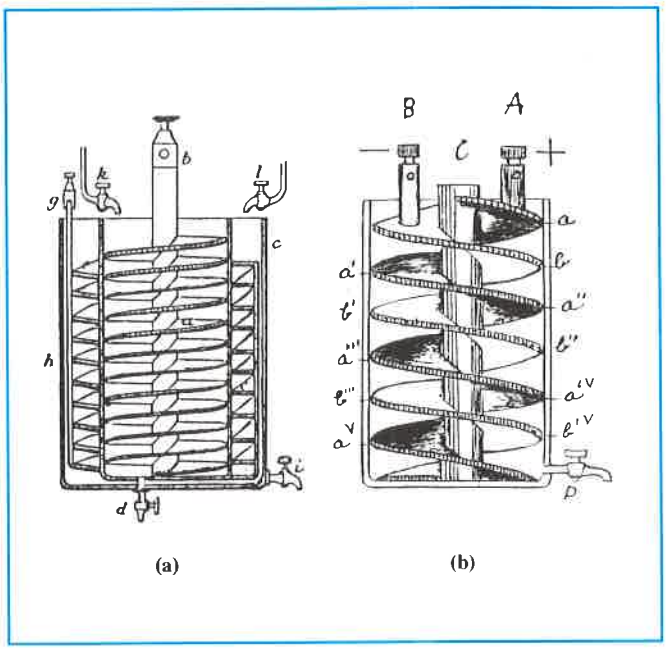

Figure 3 *- Electrolyseur Peyrusson.*

La *figure 3-a* montre une première variante : l'électrode intérieure a était une hélice à larges lames rapprochées, entre lesquelles s'écoulait lentement l'électrolyte (entrée en **k**; sortie en **d**). Cette hélice se trouvait ajustée à l'intérieur d'un vase poreux servant de diaphragme. L'électrode extérieure était une hélice annulaire dans laquelle s'ajustait aussi le vase poreux. L'appareil pouvait ne contenir qu'une seule électrode de type hélice, l'autre étant quelconque.

L'inventeur soulignait, dans son brevet, que "le très grand avantage de la forme hélicoïdale des électrodes est d'obliger l'électrolyte à faire un parcours qui, suivant la distance et la largeur des spires, peut être cent fois plus grand que la longueur de l'axe de l'hélice". Il y avait donc dans cet appareil une recherche d'un long temps de séjour, avec aussi, mais sans que cela soit écrit explicitement, la recherche d'une grande surface d'électrode par unité de volume d'appareil. Également, l'inventeur soulignait qu'ainsi l'électrolyte était soumis au traitement de manière progressive, et par tranches minces, de telle façon qu'il n'y avait pas mélangeage de l'électrolyte transformé avec le reste de l'électrolyte. C'était là songer au comportement presque piston de l'écoulement !

L'inventeur envisageait les applications suivantes de son procédé : électrolyse de solutions de chlorure de sodium, désinfection des eaux de distribution et des eaux d'égouts, blanchiment de la pâte à papier, etc.

Comme pour l'appareil à électrodes de forme spirale du même inventeur (*figure 2*), on notera sur la *figure 3-a* que les électrodes n'étaient pas en regard l'une de l'autre, c'est-à-dire que l'uniformité de la distribution primaire du courant était loin d'exister. On peut donc probablement conclure que l'inventeur négligeait la conduction du courant dans l'électrolyte et devait considérer que l'existence des ions aux seules électrodes était associée au passage du courant et à la présence matérielle de ces électrodes.

La *figure 3-b* montre une autre variante du même électrolyseur, proposée dans un certificat d'addition du 24 juillet 1896. L'inventeur proposait ici d'emboiter les deux hélices : l'une, l'anode, était connectée au pôle **A**, l'autre, la cathode, étant connectée au pôle **B**. Ici, la distance anode-cathode était constante d'une extrémité à l'autre de l'appareil, et la distribution primaire du courant était uniforme.
On pourrait croire que c'est après avoir constaté une faible performance des autres variantes d'électrolyseur que l'inventeur eut l'idée de soigner la géométrie en recherchant une distance anode-cathode constante. C'est au contraire "pour faire agir en même temps sur l'électrolyte les effets qui se produisent aux deux électrodes" que l'inventeur proposa d'emboîter les hélices l'une dans l'autre, obtenant ainsi un canal hélicoïdal.
L'inventeur pensait appliquer l'électrolyseur de la *figure 3-b* au traitement électrolytique des vins et des jus sucrés.
Dans aucune des variantes, la production et l'évacuation des gaz n'était évoquée.

CAS PARTICULIER DU PROCÉDÉ HULIN

Dans cette présentation, les termes strictement repris du texte de brevet (manuscrit) de P.L. Hulin [7], sont écrits en italique, en particulier à cause de l'usage qui est parfois fait de concepts aujourd'hui erronés. Ce procédé mérite sans aucun doute un intérêt tout particulier parce qu'il introduisait, non seulement le concept, mais aussi le nom d'*électrode poreuse*, ainsi d'ailleurs que celui d'*électrode-filtre*. Les cellules utilisant de telles électrodes étaient appelées électrolyfiltres et le procédé dans son ensemble était appelé électrolyfiltration.
Le procédé Hulin fut recommandé pour la production de chlore et de soude par électrolyse de NaCl dissous. Le brevet fut cédé à la Société des Soudières Électrolytiques en 1898, puis rétrocédé en 1900. Il semblerait donc qu'il ait été considéré peu de temps dans l'industrie, et probablement dans l'usine que la Société des Soudières Électrolytiques exploitait à Livet et Gavet dans l'Isère. Les droits du brevet appartenaient à M.M. Hulin, Matussière et Forest. La fabrication de la pâte à papier était là à l'origine de l'intérêt pour la production de soude et de chlorures décolorants.
La *figure 4* montre deux schémas issus du brevet.
Se basant sur le principe que les ions "*naissent exclusivement au contact des électrodes*" (concept de Grotthus, par conséquent), P.L. Hulin imagina de "*faire passer ces ions*", dès leur formation, au-travers de l'électrode elle-même, vers l'arrière de la solution électrolysée ; pour cela, il eut l'idée d'une électrode conçue comme un filtre. Son idée était d'éviter que des produits de réaction se trouvent mélangés au reste de l'électrolyte et ne réagissent avec celui-ci pour donner lieu à des composés non souhaités (NaClO par exemple). Il avait imaginé de faire passer au-travers de l'électrode elle-même la "tranche liquide sans épaisseur" qui se trouve au contact del'électrode et qui est exclusivement composée du produit de l'électrolyse (ions). Les électrodes-filtres ainsi conçues étaient des plaques en charbon poreux, homogène, à grains très fins et préparé spécialement.
Le schéma de la *figure 4-a* comporte une cathode-filtre.
Pour Hulin, les électrodes-filtres formaient une paroi de la cuve électrolytique, de sorte que, pour lui, une seule face était en contact avec l'électrolyte ; c'était la *face active* sur laquelle naissaient les ions. L'autre face, dite *inactive*, servait seulement pour l'évacuation des produits solubles "*nés*" sur la face active ; ces produits passaient dans un compartiment contigu prévu à cet effet. C'est par une différence de pression hydrostatique que l'écoulement avait lieu au-travers de l'électrode-filtre. Pour Hulin, il s'agissait donc d'une filtration mécanique d'électrolyte au travers d'une électrode poreuse, d'ailleurs suivant une vitesse proportionnelle à l'intensité du courant.
L'inventeur avait conçu des appareils à électrodes-filtres ayant des formes variées, comme on peut en voir deux exemples à la *figure 4*, et avait imaginé des associations de cellules dans des montages type filtre-presse.

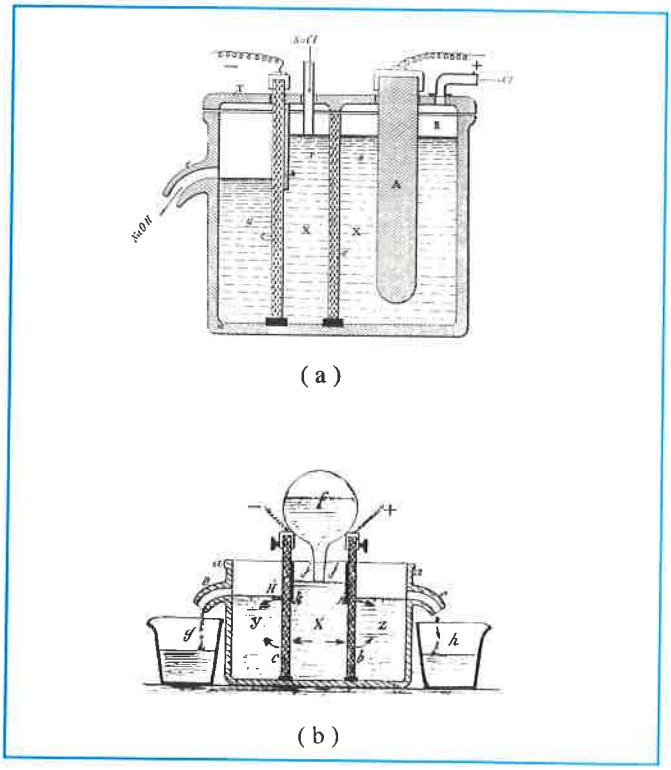

Figure 4 *- Deux schémas issus du brevet de P.L. Hulin.*

Discussion

On aura noté que l'électrode-filtre du procédé Hulin était l'ancêtre de ce que l'on connaît aujourd'hui sous le nom d'électrode poreuse percolée de type axial (flow-through porous electrode), c'est-à-dire pour laquelle la direction de la percolation est parallèle à la direction générale du courant électrique dans la cellule.
Cependant, pour Hulin, "électrode poreuse" n'avait pas la même signification que celle que nous donnons à ce type d'électrode aujourd'hui. Pour Hulin, seule la limite du milieu poreux au contact de l'électrolyte jouait le rôle d'électrode, le reste du volume de ce milieu jouant le rôle de filtre (d'où le nom d'électrolyfiltration qu'il donna au procédé, nom que l'on peut d'ailleurs rapprocher d'électro-ultrafiltration ou d'électrofiltration qui se rapportent à d'autres procédés).

Comme Hulin l'écrit dans son texte de brevet : "*Le point de départ de mon procédé est basé sur le fait que les produits de l'électrolyse se forment exclusivement sur les électrodes*", ce qui signifie qu'il raisonnait essentiellement suivant le concept ionique de Faraday ou plus exactement de Grotthus comme nous l'avons vu (ions "formés" sur les électrodes quand il y a passage du courant). Le concept d'Arrhenius de la dissociation électrolytique, indépendamment de l'existence ou non d'un courant électrique, était apparu en 1887 mais, comme nous l'avons rappelé, il était très critiqué par la communauté scientifique au cours de la période-même d'apparition du procédé Hulin De telle sorte que P.L. Hulin n'avait pas lui-même encore admis, lui non plus, en 1893, le concept d'Arrhenius, ou ce concept n'était pas encore parvenu jusqu'à lui, ce qui est le plus probable. De toutes façons, la contestation faite à la théorie d'Arrhenius se situait dans le milieu scientifique, alors que P.L. Hulin était plus proche des problèmes industriels.

Il faut noter que, dans son texte de brevet, P.L. Hulin écrivait de la manière symbolique suivante la réaction globale de décomposition électrolytique de solutions aqueuses de chlorure de sodium dans une cellule du type de celle de la *figure 4-b*, avec production de soude et d'acide chlorhydrique :

$$\mathrm{NaCl} + m\mathit{HO} + 0{,}6\ \mathrm{volt} = (\mathit{NaO,HO} + n\mathit{HO}) + (\mathrm{HCl} + n'\mathit{HO})$$

Dans cette réaction globale, *HO* désignait la molécule d'eau, *NaO* le protoxyde de sodium et (*NaO,HO*) la soude. Cette notation chimique pourrait étonner le lecteur non informé sur les grandes étapes de la chimie théorique au XIXe siècle.

Rappelons que le XIXe siècle vit, pour ce qui concerne la chimie, une lutte entre les atomistes (ou partisans de la théorie atomique) et les équivalentistes (ou partisans du système des équivalents chimiques), les premiers l'emportant finalement sur les seconds. La théorie atomique de Dalton, au tout début du XIXe siècle, avait attribué deux éléments (H et O) à la molécule d'eau. L'analyse montrait qu'il y avait en poids huit fois plus d'oxygène que d'hydrogène, de telle sorte que, relativement à l'hydrogène pris comme unité de poids atomique, parce que le plus léger, il s'en suivait O = 8. Par la suite, ceci fut corrigé, notamment grâce à Berzelius, et la molécule d'eau s'écrivit H02, dès que l'on s'aperçut qu'elle contenait trois atomes et non pas deux; l'oxygène se voyait alors défini comme O = 16. Dans le système des équivalents, on prenait pour l'équivalent d'un corps la quantité de ce corps qui se trouvait réunie à une quantité donnée d'oxygène dans la combinaison la moins oxygénée; dans le cas de l'eau (8 quantités d'oxygène pour 1 d'hydrogène), si on choisissait 8 pour l'oxygène (O = 8), l'équivalent de l'hydrogène devenait 1, ce qui était commode et donc généralement adopté.

On peut penser que P.L. Hulin raisonnait suivant le système des équivalents avec H = 1 et O = 8, comme pour la théorie atomique de Dalton D'ailleurs, "les équivalentistes" restèrent dominants en France bien après que les autres pays eurent reconnu et admis la théorie atomique. Il semble même que Berthelot, farouche adversaire de la théorie atomique, ait été pour beaucoup dans le fait que cette théorie, bien que classique depuis de nombreuses années dans les pays voisins de la France, n'aurait été introduite dans l'enseignement secondaire français qu'à la rentrée d'octobre 1893 ! Cette année 1893 est justement celle du dépôt de brevet de P.L. Hulin.

Il faut noter que la réaction globale reproduite ci-dessus ne fait pas apparaître l'existence d'un dégagement d'hydrogène à la cathode. D'ailleurs, comme Gall et de Montlaur, Hulin semble ignorer ce dégagement gazeux.

Mis à part le caractère erroné des aspects théoriques, tant électrochimiques que chimiques, mais conformes à ce qui semblait être comme tout à fait admis alors par les milieux scientifiques, le brevet de P.L. Hulin était très novateur en ce qui concerne plusieurs aspects, comme par exemple :

. L'utilisation d'un matériau poreux, à la fois comme électrode et comme séparateur, pour extraire les produits de réaction dès leur formation.

. L'emploi éventuel de différents matériaux d'électrodes poreuses était déjà avancé: plaques poreuses de charbon, matériaux spongieux, matériaux conducteurs agglomérés, empilements de feuilles métalliques poreuses, etc.

. S'il indiquait la possibilité d'utiliser une toile métallique (ou une plaque métallique perforée) placée sur une paroi filtrante inerte, il signalait cependant que l'électrode-filtre idéale était celle où tout le matériau poreux était conducteur. N'y avait-il pas là le résultat d'une constatation empirique de P.L. Hulin sur le fait que le milieu poreux pouvait, au moins partiellement, fonctionner comme électrode volumique ?

. Ainsi, même s'il méconnaissait l'existence d'ions libres dans la solution (existence admise par la théorie d'Arrhenius, et donc méconnaissait la possibilité d'une conduction ionique, a fortiori dans les pores de l'électrode, ses constatations n'étaient-elles pas encore une démonstration de la validité de la théorie de la dissociation électrolytique ?

. L'inventeur écrivait que l'intensité du courant d'électrolyse devait être "*mise en concordance avec la vitesse d'écoulement des ions*" dans le milieu poreux, ou encore qu'il fallait égaler la *production* et l'*évacuation* des ions en agissant sur l'intensité du courant (production) ou sur la pression hydrostatique (évacuation). La proportionnalité entre "vitesse de filtration" et intensité du courant revenait à prendre conscience, empiriquement, de la notion de taux de conversion X et du besoin de maintenir entre I (intensité du courant) et Q_V (débit de filtration ou débit évacué), un rapport constant pour garantir un taux de conversion donné, donc conformément à la définition du taux de conversion, soit, si on admet un rendement en courant de 100 % :

$$X = \frac{I/(zF)}{C_{AE}\,Q_V}$$

. z = nombre d'électrons dans la réaction ; F = Faraday ; C_{AE} = concentration d'entrée.

. Des associations type filtre-presse d'appareils connectés électriquement en série ou en parallèle, avec des collecteurs à l'entrée et à la sortie des électrolytes avaient été imaginées.

On peut penser que le dégagement d'hydrogène à la cathode poreuse, et notamment à l'intérieur des pores de cette cathode, aurait pu être l'une des causes d'une mauvaise fiabilité du procédé, et, par conséquent, de son abandon en tant qu'application industrielle.

Discussion

Nous avons choisi de commenter ces brevets français parce que les concepts de cellule qu'ils protégeaient avaient été imaginés à une période très décisive pour ce qui concerne la théorie de l'électrolyse, période de transition entre les deux concepts :
- d'une part, celui de l'existence des ions uniquement sur les électrodes et quand il y a passage du courant,
- d'autre part, celui de la dissociation électrolytique des solutions (présence d'ions au sein de la solution, qu'il y ait ou non courant) encore que, comme nous l'avons vu, l'évolution de la connaissance théorique a été plus progressive que cela.

Discutons brièvement ces brevets par rapport aux concepts théoriques. Nous constatons :
- Qu'aucun des inventeurs n'avait assimilé la théorie de la dissociation ionique et, a fortiori, de la conduction ionique des solutions. Pour eux, les ions n'existaient qu'aux électrodes.
- Que la disposition relative des électrodes dans les appareils de Peyrusson (voir *figures 2 et 3*) serait considérée aujourd'hui comme aberrante, sauf pour ce qui concerne le cas où les deux hélices seraient emboîtées l'une dans l'autre, comme dans la variante du certificat d'addition (*fig.3-b*).
- Que dans l'appareil Gall et de Montlaur la symétrie cylindrique coaxiale choisie pour les électrodes est satisfaisante, mais la présence du gaz dans le compartiment anodique peut altérer la symétrie du champ électrique.
- P.L. Hulin méconnaissait, lui-aussi, la dissociation ionique. Cependant, au moins dans le cas où il préconisait que la "*véritable électrode-filtre est formée d'un seul corps à la fois conducteur et filtrant*", il admettait implicitement l'intérêt de constituer des pores dans le matériau de l'électrode mais tout en considérant que seule était active la face en regard de la contre-électrode.
- Enfin, aucun inventeur ne s'intéresse aux gaz produits aux électrodes et à leur évacuation.

En d'autres termes :
. Peyrusson constituait délibérément des pores (canaux anodiques ; canaux cathodiques) mis bout à bout, pensant que leurs parois étaient totalement actives.
. Hulin recommandait préférentiellement des électrodes-filtres massivement conductrices, c'est-à-dire qu'il recommandait l'existence de pores d'électrode, sans imaginer, au moins apparemment, que leurs parois étaient électrochimiquement actives.

CONCLUSION

L'innovation contenue dans le procédé Hulin, même si ce procédé ne semble pas avoir fonctionné longtemps dans l'industrie, mais il y un siècle, est évidente. Ce brevet semblerait pourtant être méconnu, car on ne le trouve jamais cité dans la littérature se rapportant aux électrodes poreuses percolées.
S'il est évident que P.L. Hulin ne connaissait pas, ou n'avait pas encore admis, la théorie de la dissociation ionique, imaginons quel pouvait être son environnement scientifique, comment pouvait circuler l'information scientifique à cette époque et quelle crédibilité on pouvait lui donner. Quatre-vingts ans après P.L. Hulin, c'est-à-dire il y a peu de temps, certains ne négligeaient-ils pas la mauvaise conduction électrique intergranulaire dans les électrodes dites "fluidisées", allant même parfois jusqu'à les considérer, au moins au début, comme pouvant se comporter comme des électrodes tridimensionnelles ?
Nous avons cherché à montrer dans ce texte que, l'appareil de Gall et de Montlaur étant mis à part, l'échec industriel des cellules électrolytiques nouvellement imaginées venait prouver la validité de la théorie d'Arrhenius, sans que les inventeurs s'en soient peut-être rendus compte a posteriori. Le procédé Hulin est peut-être celui qui aurait pu continuer à avoir de l'intérêt pratique, dans la mesure où il n'y aurait pas eu de dégagement gazeux à l'électrode poreuse. Il était donc juste, l'année du centième anniversaire du dépôt de ce brevet par P.L. Hulin dont le nom est attaché par d'autres brevets à l'histoire de l'industrie électrochimique française, d'en évoquer l'existence aux lecteurs de *L'Actualité Chimique*.

RÉFÉRENCES

[1] F. Cœuret, Introducción a la Ingeniería Química, Ed. Reverté, Barcelona, **1992**.
[2] F. Cœuret, J. Appli. Electrochem., sous presse, août **1993**.
[3] A. Minet, Traité théorique et pratique d'électrochimie, Ch. Béranger, Editeur, Paris, **1900**.
[4] H. Gall et A. de Montlaur, Appareil pour l'électrolyse des solutions salines et spécialement des chlorures alcalins, brevet français n° 240.697 du 11 août **1894**.
[5] A.E. Peyrusson, Appareil électrolyseur à forme spirale, brevet français n° 259.834 du 18 septembre **1896**.
[6] A.E. Peyrusson, Perfectionnements aux appareils et procédés d'électrolyse, brevet français n° 250.954 du 14 septembre **1895**.
[7] P.L. Hulin, Procédé et appareil électrolytiques pour la séparation immédiate des produits d'électrolyse liquides ou dissous, brevet français n° 234.327 du 25 novembre **1893**, et certificat d'addition du 23 novembre **1894**.

BICENTENAIRE LAVOISIER - CONGRÈS NATIONAL DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
SFC 94
LYON-VILLEURBANNE
26-30 septembre 1994
Renseignements : Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.