

Électro-chimie et chimie au cours du XIX^e siècle

François Cœuret

Résumé Cet article montre l'évolution de la chimie et de l'électrochimie au cours du XIX^e siècle, et montre que, vers 1890, les concepts de chimie, d'électrochimie et d'ingénierie chimique étaient prêts presque simultanément pour permettre le développement industriel des sciences chimiques et électrochimiques.

Mots-clés **Électrochimie, théories, développement industriel.**

Abstract **Electrochemistry and chemistry during the XIXth Century**
This paper reviews the evolution of chemistry and electrochemistry along the XIXth Century and shows that, around 1890, the concepts of chemistry, electrochemistry and chemical engineering were almost simultaneously ready in view of the industrial development of both chemical and electrochemical sciences.

Keywords **Electrochemistry, concepts, industrial development.**

Au cours du XIX^e siècle, l'électro-chimie et la chimie ont évolué progressivement jusqu'à atteindre, vers 1890, un niveau suffisant pour permettre leurs développements industriels respectifs. Comme cette évolution a été montrée dans de nombreux ouvrages, anciens comme celui de W. Ostwald [1] ou récents comme celui de P. Bianco [2], on se limitera ici à en faire ressortir les grandes lignes pour mieux cerner les aspects industriels à l'orée du XX^e siècle. Plus précisément, le présent article vise à montrer comment a évolué l'idée sur la constitution des électrolytes (idée d'où sortit l'électrochimie en tant que science), et cela en parallèle avec l'évolution de la théorie chimique et celle des concepts d'ingénierie qui, pour ce qui concerne la chimie, apparurent vers 1890. La *figure 1* montre en parallèle ces trois évolutions, avec une indication des années qu'il nous a semblé intéressant d'analyser.

La constitution des électrolytes

Les savants dont les travaux ont marqué la question de la compréhension des effets chimiques du courant électrique, c'est-à-dire l'électro-chimie, furent Volta, Ritter, Davy, Berzélius et Hisinger, pour ne citer que les principaux. Quant à ceux qui ressortent comme précurseurs en matière de constitution des électrolytes, il faut citer parmi eux Nicholson, Carlisle, Grotthus, Faraday, Berzélius, Daniell, Hittorf, Kohlrausch, Clausius et Arrhenius, bien qu'il soit généralement reconnu que les principales hypothèses proposées sur cette question au cours du XIX^e siècle se doivent successivement à Grotthus, Clausius et Arrhenius.

Hypothèse de Grotthus (1805)

Theodor von Grotthus (1785-1822) chercha le premier à résoudre l'énigme posée par le fait expérimental que les constituants (ou entités moléculaires) d'un électrolyte n'apparaissent qu'aux électrodes lors du passage du courant, ce qui avait amené à penser que ces entités moléculaires étaient formées de deux éléments (ou groupes d'éléments) ayant des charges électriques contraires. Lors de l'électrolyse, les éléments de charge positive apparaissent au pôle négatif, et ceux de charge négative à l'autre pôle.

C'est à l'âge de vingt ans que Grotthus publia sa théorie. Celle-ci admettait (voir la *figure 2* adaptée de [3]) :

- qu'en absence de courant, les molécules étaient sans orientation déterminée ;
- que la fermeture du circuit électrique sur une source de courant appliquant une faible tension aux bornes provoquait une orientation des molécules entre les

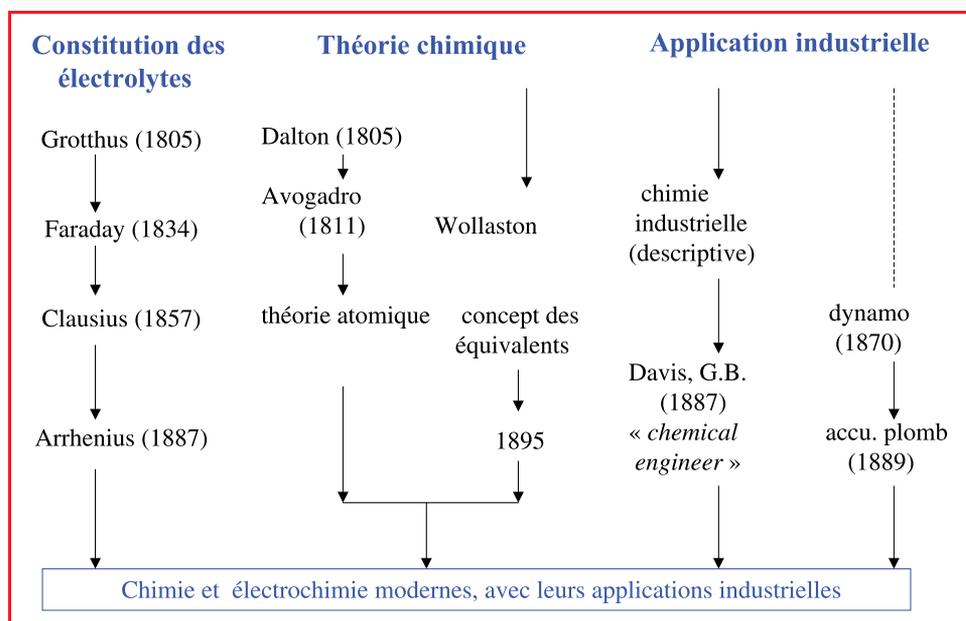


Figure 1.

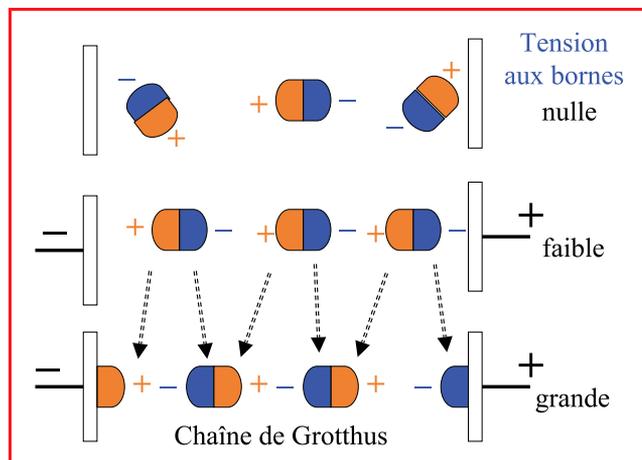


Figure 2 - Concept de Grotthius [4].

deux électrodes, mais sans qu'il y ait décomposition de ces molécules. Les éléments positifs, qui auparavant n'étaient pas orientés, s'orientaient alors tous vers l'électrode négative, et l'inverse pour les autres éléments. Ainsi se formait, entre les deux électrodes, une chaîne appelée *chaîne de Grotthius* ;

- qu'en augmentant la valeur de la tension aux bornes de la cellule, l'attraction des électrodes sur les éléments de signe contraire à ces électrodes et situés près d'elles augmentait elle aussi, jusqu'à être supérieure à la force (ou « force d'affinité ») qui assurait la liaison des deux éléments dans la molécule. A partir de ce moment, les molécules qui se trouvaient aux deux extrémités de la chaîne pouvaient se décomposer, libérant ainsi leurs composants. Simultanément à cette décomposition, une série d'échanges entre molécules voisines rétablissait l'orientation antérieure.

Suivant cette hypothèse, qui permettait alors d'interpréter parfaitement les lois expérimentales de l'électrolyse, les éléments individuels chargés composant la molécule apparaissaient seulement aux électrodes et uniquement quand il y avait passage du courant.

Théorie de Clausius (1857)

Peut-être plus connu pour ses travaux en thermodynamique (concept d'entropie, énoncé du deuxième principe), Clausius (1822-1888) a joué un rôle important dans le développement de la théorie cinétique des gaz et a proposé sur les solutions une théorie faisant intervenir les collisions entre molécules. Postérieure aux idées de Faraday (1834) sur les notions d'ions (anions, cations) ou particules « voyageant » dans l'électrolyte dans le sens du courant ou en sens inverse, donc entre anode et cathode, cette théorie est résumée sur les schémas de la *figure 3* adaptée de [3].

Pour Clausius, les molécules de l'électrolyte étaient toujours en mouvement (agitation moléculaire), se heurtant sans cesse et échangeant continuellement leurs éléments constitutifs. En l'absence de tension aux bornes, un ion quelconque, une fois libéré par un choc, pouvait se combiner avec un autre ion de charge opposée à la sienne. La tension aux bornes de la cellule (ou force électromotrice) pouvait agir sur la direction prise par l'ion ainsi libéré et durant l'intervalle de temps pendant lequel cet ion passait d'une molécule à une autre, c'est-à-dire juste quand il était accessible à l'action orientante du champ électrique. Les ions libérés par les chocs entre molécules se déplaçaient vers l'électrode de signe contraire, comme s'ils étaient soumis à une force d'attraction.

C'est ainsi que, pour Clausius, seuls les composés capables de se décomposer en leurs constituants ioniques pouvaient être électrolysés.

Pour une tension aux bornes suffisamment grande, l'attraction de l'électrode sur l'ion de signe opposé pouvait arriver à être plus grande que la force unissant cet ion aux autres composants de la molécule à laquelle il appartenait. Si tel était le cas, alors la molécule se décomposait : un ion était libéré à l'électrode tandis que l'autre ion se dirigeait vers l'électrode de pôle opposé pour y être libéré à son tour. De cette manière, chaque ion transportait une quantité d'électricité. La force d'attraction agissant sur un ion donné pouvait être différente de la force agissant sur l'autre ion de signe contraire, de telle sorte que ces ions pouvaient se mouvoir avec des vitesses différentes vers l'électrode qui leur correspondait.

En résumé, suivant Clausius :

- tant que la tension appliquée n'était pas suffisamment grande pour vaincre la force unissant les ions dans la molécule (force d'affinité), le champ électrique n'avait qu'une action d'orientation sur ces ions au moment où ils étaient libres. Comme la force unissant les ions ne pouvait pas être vaincue, les ions libérés devaient nécessairement former de nouvelles molécules ;

- au contraire, si la tension appliquée devenait suffisante pour vaincre cette union, les ions localisés aux électrodes conservaient leur individualité et pouvaient se décharger.

Il apparut ainsi, avec Clausius, le concept d'ions libres « existant momentanément » dans l'électrolyte (avec ou sans passage du courant), et se recombinant avec d'autres ions pour former des molécules. Les ions libres « de manière permanente » ne pouvaient exister qu'aux électrodes, et une fois vaincue la force unissant ces ions.

Comme ce concept admettait que les ions « momentanément libres » résultaient de chocs entre molécules, il en découlait que le nombre de ces ions devait diminuer avec l'augmentation de la dilution. Or nous savons que ceci est contraire à la réalité qui, elle, sera décrite par la théorie d'Arrhenius.

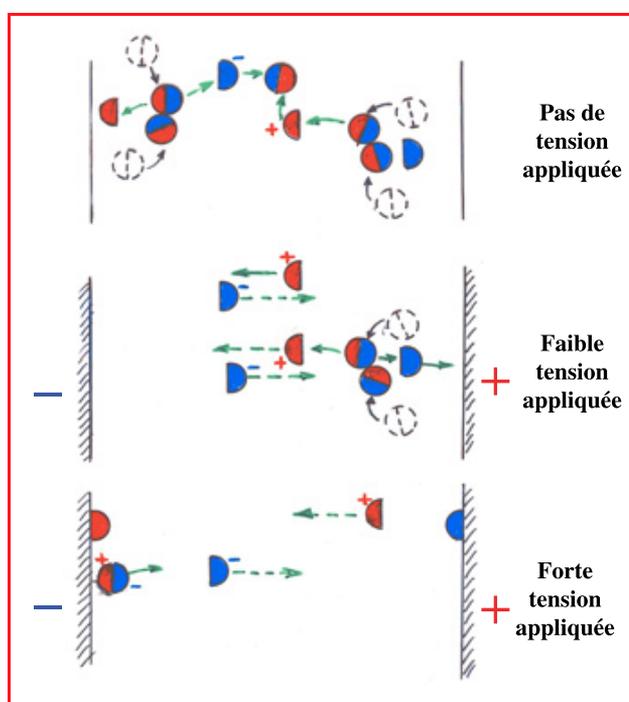


Figure 3 - Modèle de Clausius [5].

Théorie d'Arrhenius (1887)

Svante August Arrhenius (1859-1927), dont le mémoire de thèse avait porté sur la conductibilité des électrolytes, et qui put travailler avec différents savants comme Ostwald, Kohlrausch, Boltzmann et Van't Hoff, publia en 1887 sa théorie des électrolytes [6]. Le lecteur intéressé trouvera une traduction en français dans un Appendice de [3].

Pour Arrhenius, les solutions aqueuses de sels, d'acides et de bases se trouvaient en majeure partie à l'état dissocié, c'est-à-dire que la majeure partie des ions y étaient libres, qu'il y ait ou non passage du courant électrique dans ces solutions. L'électrolyte se trouvait sous la forme d'ions comme conséquence de l'influence de l'eau agissant comme solvant.

Sans aller plus loin sur les aspects relatifs à la théorie d'Arrhenius de la dissociation ionique, il convient d'indiquer qu'elle permit d'expliquer plusieurs phénomènes jusqu'alors incompris, comme par exemple le passage du courant grâce aux ions libres, la conductibilité électrique des électrolytes etc., et qu'elle fut le point de départ de la chimie moderne.

Difficultés d'acceptation de la théorie d'Arrhenius

Avant d'être unanimement acceptée, la théorie d'Arrhenius fut très critiquée, et son auteur dut la défendre avec ardeur. En 1900, elle était considérée comme étant la plus valable des théories proposées. Parmi les critiques qui lui avaient été faites, il y avait les suivantes :

- Parmi les chimistes, certains n'admettaient pas que les molécules salines puissent être dissociées en solution aqueuse. Déjà, Clausius avait été très critiqué lorsqu'il avait avancé que seules quelques molécules pouvaient être dissociées en ions. Pour s'en sortir, il avait dû préciser que cette fraction dissociée était si petite qu'elle ne pouvait pas être mise en évidence par les moyens de recherche et d'analyse dont on disposait alors.
- Comme NaCl contenait, quelle que soit sa forme, 35 parties de chlore et 23 parties de sodium, admettre la dissociation en ses constituants d'une petite quantité de NaCl en solution serait revenue, pour certains, à admettre qu'une partie de chlore pourrait être éliminée de la solution sans que l'autre partie correspondante le fût aussi. Et on savait quelle était l'action de l'eau sur le sodium !
- Il restait à éclaircir le problème de la conduction électrique. Arrhenius put expliquer l'augmentation de la conductivité électrique avec la dilution. Grâce aux travaux de Van't Hoff (1886) sur la théorie des solutions, il eut des arguments, car les écarts à la Loi de Van't Hoff ne pouvaient s'expliquer qu'en admettant la dissociation partielle.

Les trois étapes dominantes

Sur l'espace d'un siècle, approximativement, les considérations sur la constitution des électrolytes avaient ainsi évolué :

- depuis la présence possible, au niveau des électrodes, de composés chargés (les ions), pour une valeur suffisamment grande de la tension aux bornes de la cellule [Grotthus (1805)] ;
- à l'existence momentanée d'ions libres au sein de la solution, en même temps que des ions libres aux électrodes, et ceci lors du passage d'un courant [Clausius (1857)] ;
- et enfin à la dissociation ionique des électrolytes [Arrhenius (1887)], qu'il y ait ou non passage de courant. Alors que

le XIX^e siècle se terminait, cette théorie était admise par le monde scientifique.

La théorie chimique

Limitons-nous à indiquer quelles furent les principales étapes de l'évolution de la théorie chimique au cours du XIX^e siècle. Leurs dates correspondent sensiblement à celles que nous venons de voir pour les électrolytes, ce qui est normal puisque l'électro-chimie étant une autre forme de chimie, la théorie chimique y avait son application directe.

Théorie atomique

Si on supposait, depuis l'Antiquité, que tous les corps étaient constitués de particules très petites, ce fut John Dalton (1766-1844) qui, le premier, conclut que tous les atomes d'une substance donnée avaient le même poids (le poids atomique).

Poursuivant les idées de Dalton, Berzélius vérifia l'hypothèse atomique et put déterminer des valeurs de poids atomiques. Il étendit ensuite le concept atomique aux combinaisons chimiques et représenta par des formules la composition des corps. Il attribua aux éléments la première lettre du mot latin les désignant et ajouta des coefficients pour indiquer le nombre d'atomes. Ces considérations atomiques sur les composés furent complétées pendant le reste du XIX^e siècle.

Système des équivalents

Comme, à ses débuts, la théorie atomique n'était qu'une hypothèse, il apparut à beaucoup de chimistes non convaincus qu'il était plus dangereux qu'utile de la mêler à l'énoncé de lois certaines. Ceux qui lui étaient opposés ou indifférents utilisèrent, sous le nom d'équivalents, une liste de nombres proportionnels. Ce concept des équivalents fut adopté par des chimistes influents, particulièrement en France. On peut citer le nom de Marcellin Berthelot (1827-1907) qui fut un tenace adversaire de la théorie atomique, et dont les nombreux travaux [7] ont été de la chimie organique à la thermochimie, à la chimie agricole, à l'histoire de la chimie, sans oublier des ouvrages touchant à des sujets divers comme la science, la philosophie, la politique, etc. Au sujet du concept des équivalents, citons Jean Perrin [8] : « Cette notation en équivalents, adoptée par les chimistes les plus influents, et imposée en France par les programmes à l'enseignement secondaire (jusqu'en 1895), a gêné pendant plus de cinquante ans le développement de la chimie ».

La théorie atomique étant, pour certains, douteuse et jusqu'à dangereuse, écrire H₂O plutôt que HO, c'est-à-dire attribuer au rapport O/H la valeur 16 plutôt que 8, ne se justifiait pas. Pour 1 d'hydrogène, on mesurait 8 d'oxygène, et on pensait que la molécule d'eau ne comprenait que 2 atomes ; on adopta donc l'écriture HO.

Dans les années 1890, ce concept des équivalents était utilisé en France dans les textes de brevets sur des cellules d'électrolyse.

L'aspect industriel de l'électro-chimie

Principales étapes

Durant presque tout le XIX^e siècle, la chimie et l'électro-chimie furent descriptives et leurs applications déterminées

par des aspects techniques. Pour ce qui concerne plus particulièrement l'électro-chimie :

- Avant 1870, ses applications étaient peu nombreuses (seulement les piles primaires et la galvanoplastie) car la production de grandes quantités d'électricité était coûteuse.
- L'apparition de la dynamo (1870) fut le point de départ de la véritable électro-chimie industrielle, pour la simple raison que la dynamo pouvait alors être associée avec les machines que l'énergie hydraulique faisait fonctionner dans les zones montagneuses. Les premières installations électro-chimiques apparurent ainsi avec le développement de l'électrotechnique, puisque du fait de la disponibilité du courant continu grâce à l'association de la dynamo (mais les pannes techniques étaient fréquentes), il fut possible d'imaginer la fabrication de composés chimiques par des moyens électrolytiques. Cependant, pour concrétiser cette idée, il fallait auparavant inventer des cellules, car celles-ci n'existaient pas.
- Les premiers efforts de ce côté furent consacrés à la production de chlorates et de chlore-soude par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium. En France, l'impulsion vint des fabricants de papier mécanique qui, utilisant l'énergie hydraulique, adoptèrent tout de suite la dynamo. La grande disponibilité et le faible prix de NaCl, associés à l'intérêt économique de disposer de soude et d'hypochlorites dans la fabrication de la pâte à papier, justifiaient cette orientation des fabrications électrolytiques. Les producteurs de bois pour parquets s'associèrent à des personnes liées à la technologie électro-chimique naissante. Au cours de la période comprise entre 1890 et 1895, plusieurs applications furent envisagées, parmi lesquelles on peut citer, outre celle indiquée précédemment : l'électrolyse des sulfures métalliques, la désinfection électrolytique des eaux d'égouts, le vieillissement artificiel des alcools, etc.
- Dans le domaine de la métallurgie par voie sèche, l'électrolyse commença à être appliquée à l'électro-métallurgie pour la préparation de métaux purs comme Al (1887-1889), Na (1889), etc. Ce type de métallurgie vint compléter la métallurgie par électrothermie (utilisation du four électrique), grâce en particulier aux travaux de pionnier qu'Henri Moissan (1852-1907) fit sur la synthèse des carbures métalliques. Quelques électro-chimistes avaient entrevu la possibilité de réduire les oxydes réfractaires au moyen du four électrique.
- Après l'impulsion technique donnée par l'apparition de la dynamo, avec d'ailleurs plus d'échecs que de succès, ce fut la théorie d'Arrhenius qui donna, une fois acceptée et diffusée, soit approximativement dix ans après sa publication, la grande impulsion finale. Elle permit de rectifier des erreurs commises et de concevoir des cellules qui fonctionnèrent, contrairement à beaucoup de leurs aînées.

Au sujet de l'industrie chimique

Le lecteur pourra noter sur la *figure 1* que la théorie d'Arrhenius et le professionnel « *chemical engineer* » (notre « ingénieur chimiste », pléonastiquement et mal nommé « ingénieur de génie chimique ») apparurent la même année (1887), même s'il n'y eut probablement pas de rapport direct entre ces deux événements. Cela se doit seulement à l'atmosphère générale du monde économique du moment ; on voulait fabriquer des produits à partir des résultats des laboratoires de chimie et ce n'était pas facile d'y arriver, pour plusieurs raisons :

- il y avait des limitations technologiques (matériaux, tailles des appareils, etc.) ;
- il était difficile de faire collaborer les chimistes industriels (chargés des aspects chimiques des procédés) et les ingénieurs thermiciens/mécaniciens (chargés de la construction et du fonctionnement des unités de production), malgré les conséquences économiques négatives qui pouvaient en résulter. En vérité, ces deux catégories de professionnels ne se comprenaient pas : si le chimiste avait de bonnes connaissances de chimie, il ne savait presque rien sur les sciences de l'ingénieur, et c'était l'inverse pour les ingénieurs thermiciens ou mécaniciens, comme l'illustre la *figure 4* inspirée de [9].

Pensant qu'il était absolument nécessaire de faire quelque chose pour remédier à cette situation de collaboration difficile entre professionnels, Georges Edward Davis suggéra (Manchester, 1887) que soit préparé le professionnel ayant une compétence représentée par la courbe en cloche de la *figure 4* : un nouveau type de professionnel (le *chemical engineer*) pouvant comprendre aussi bien le chimiste industriel que l'ingénieur thermicien/mécanicien et dialoguer avec eux deux, mais qui se consacrerait plutôt aux aspects spécifiques du procédé. Si l'idée ne fut pas acceptée en Angleterre et passa tout de suite aux États-Unis pour se trouver appliquée, il convient d'indiquer qu'elle était née en Europe, ce qui peut signifier qu'en ce moment du XIX^e siècle, on s'y préoccupait des aspects techniques comme des aspects de production [10]. Il s'agissait d'ingénierie chimique, mais elle s'appliquait aussi aux opérations unitaires présentes dans l'électrochimie industrielle.

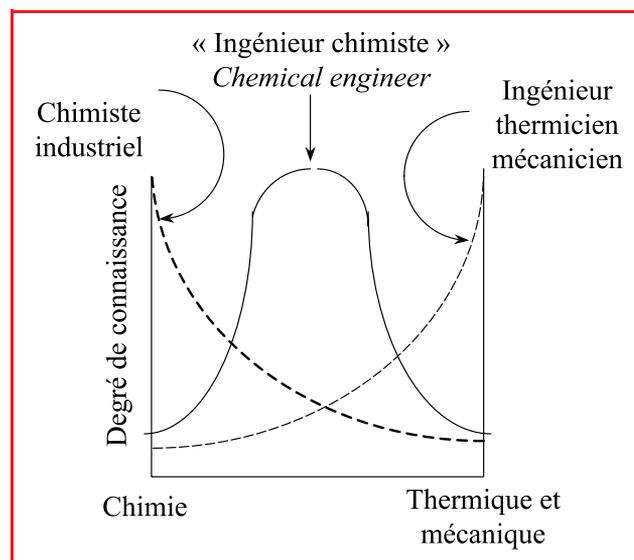


Figure 4.

Quelques innovations de la fin du XIX^e siècle

L'électrolyseur type hélice de Peyrusson (brevet français de 1895) [11]

Cet appareil (*figure 5*) fut proposé pour l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl, la désinfection des eaux de distribution et d'égouts, le traitement électrolytique des vins et des jus sucrés.

Dans le brevet initial de 1895, les deux électrodes étaient des hélices coaxiales (*figure 5a*) : l'hélice intérieure, de grand diamètre, entre les spires de laquelle l'électrolyte s'écoulait lentement par gravité, et l'hélice extérieure était annulaire. L'appareil pouvait aussi être constitué d'une seule hélice, l'autre électrode étant quelconque.

L'inventeur avait cherché à avoir un grand temps de séjour moyen de l'électrolyte dans le compartiment central et à

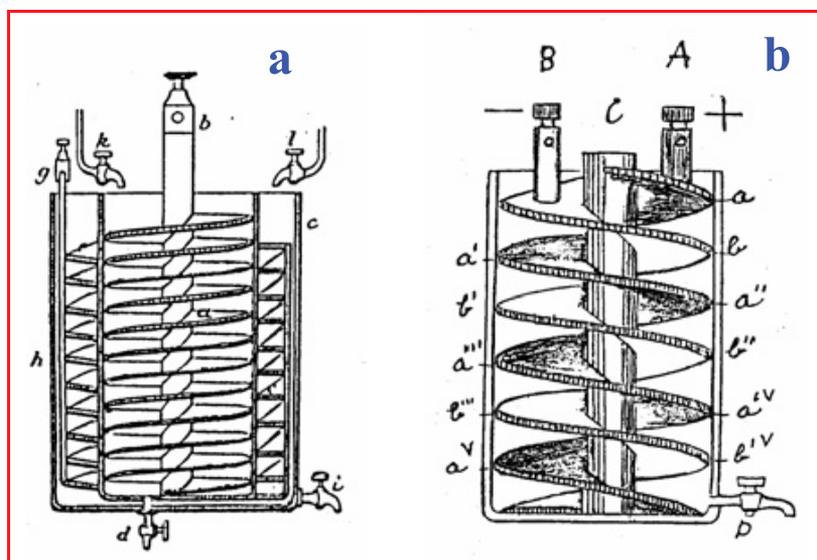


Figure 5 - Cellule de Peyrusson.

disposer d'une grande surface d'électrode ; il écrivait qu'en s'écoulant dans ces conditions, l'électrolyte « *pourrait être traité progressivement* ». Sans en écrire les termes, l'inventeur pensait « temps de séjour », « surface d'électrode par unité de volume » et « écoulement de type piston ».

On peut remarquer que dans cette version de cellule, les deux électrodes ne se faisaient pas face mais étaient comme bout à bout, c'est-à-dire alignées, générant ainsi une très mauvaise distribution primaire du courant et donc aussi du potentiel de solution. Il est évident que l'inventeur négligeait la question de la conduction ionique dans l'électrolyte. Il est probable qu'il considérait aussi que les ions n'existaient qu'au niveau des électrodes et quand le courant circulait. Dans ce brevet de 1895, on y pensait donc encore comme Grotthus ou comme Clausius, et non pas comme Arrhenius (1887).

Dans un additif à ce brevet (1896), l'inventeur apporta des modifications au concept de l'appareil. Les deux électrodes furent portées par l'hélice centrale elle-même : l'une de ses faces était connectée au pôle A et l'autre face au pôle B, ce qui définissait un canal hélicoïdal entre deux électrodes séparées par une distance constante (figure 5b). L'inventeur était parvenu à créer là une distribution primaire uniforme. On pourrait penser qu'entre 1895 et 1896, il avait entendu parler de la théorie d'Arrhenius, c'est-à-dire du concept de conductibilité ionique, et qu'en conséquence il avait pensé cette fois à soigner la géométrie de manière à obtenir une distribution primaire uniforme. Il n'en fut rien. L'inventeur lui-même explique qu'il aurait fait cette modification pour que les effets se produisant aux deux électrodes puissent intervenir simultanément. La solution, évidemment adéquate, à laquelle il était parvenu, fut donc essentiellement empirique. Au travers d'elle, il reconnaissait quand même implicitement l'importance de la conductivité électrique, c'est-à-dire de la conduction ionique entre les deux électrodes.

L'électrode-filtre du procédé Hulin (brevet de 1893) [12]

Ce dispositif électrolytique, qui fut le précurseur de l'électrode poreuse percolée, vaut la peine qu'on s'y attarde un peu pour les raisons suivantes :

- du point de vue scientifique, il est intéressant de le commenter ;
- il met en jeu, semble-t-il pour la première fois, une électrode poreuse percolée qui fut, à partir de 1970 approxima-

tivement, un des thèmes de recherche autour duquel s'est organisée l'ingénierie électrochimique ;

- ce fut ce brevet qui éveilla notre curiosité et notre intérêt pour la science électrolytique du XIX^e siècle.

Comment sommes-nous arrivés, sans bibliographie, à connaître l'existence de ce brevet de Hulin, et ceci parmi la quarantaine de brevets dont celui-ci fut l'auteur ? En consultant un petit livre (aide-mémoire) de 1897 [13], acquis au hasard d'une brocante pour le prix d'un euro, dans le but d'y trouver un schéma pour la couverture de l'ouvrage [14]. Intitulé « *L'Électro-chimie ; Production électrolytique de composés chimiques* », ce petit livre isolé était le troisième d'une série de six qui allait anticiper de quelques années la parution d'un ouvrage en deux tomes où la théorie des équivalents n'allait plus être employée [3, 15]. Le schéma trouvé comme intéressant fut celui de la figure 6 ; il correspondait au *Procédé Hulin*, qui se trouvait brièvement décrit dans [13].

Par la suite, la recherche historique nous fit entrer en contact avec G. Delaunay, petit-fils de Hulin, lequel recherchait des traces de la carrière industrielle de son grand-père, étant donné que beaucoup de souvenirs

familiaux avaient disparu au cours d'un incendie lors de la Seconde Guerre mondiale. G. Delaunay a présenté une biographie de Léon Hulin dans *L'Actualité Chimique* [16]. Indiquons seulement que ce fut quand il travaillait dans une entreprise parisienne qui fabriquait des électrodes de carbone que Hulin eut des contacts avec les électro-chimistes qui se consacraient à l'usage du four électrique. Il les suivit vers les Alpes, pour s'intégrer là au groupe de précurseurs des applications industrielles de l'électro-chimie. A noter que dans les titres de [3] et [13], il s'agissait bien de ce mot composé qui signifiait que l'objectif était de faire de la chimie par réaction aux électrodes. C'est ainsi qu'Adolphe Minet, qui était ingénieur-chimiste (diplôme dont l'histoire a été rappelée dans [17]), commençait l'Introduction de [13] par « *L'Électro-Chimie est la science qui s'occupe des applications de l'électricité à la chimie* ».

Commentons un peu ce brevet :

- Il s'agissait de produire Cl_2 et NaOH par électrolyse de solutions aqueuses de NaCl , dans l'objectif d'aider à la fabrication de la pâte à papier.
- C'était une cellule d'électrolyse à diaphragme.

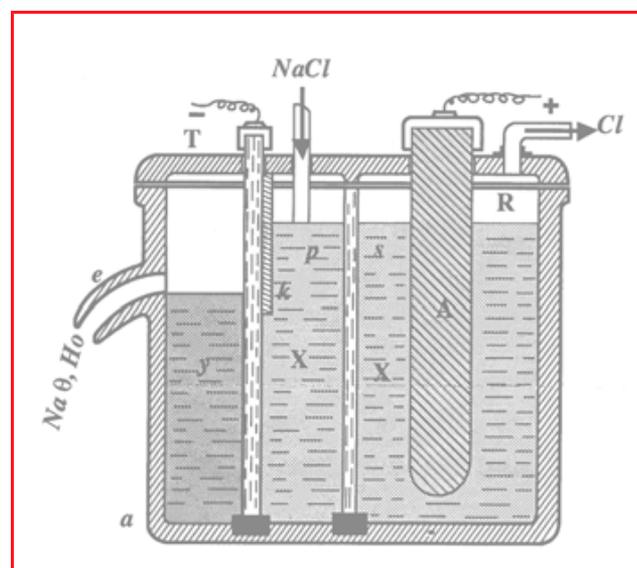


Figure 6 - Cellule principale de Hulin.

- Pour l'inventeur, les ions naissaient au contact des électrodes (c'était le concept de Grotthus), de telle sorte qu'il chercha à les évacuer, une fois leur « formation », à travers l'électrode elle-même. En d'autres termes, son idée fut d'aspirer vers l'extérieur de la cellule d'électrolyse cette « couche limite d'ions ». Pour cela, il imagina une électrode poreuse conçue comme un filtre. Faire sortir les produits de la réaction immédiatement après leur formation permettait aussi d'éviter la formation de composés indésirables comme NaClO.

- Appelées électrodes-filtres, les électrodes étaient des plaques de charbon poreux, homogène, à grains très fins, et préparées dans ce but. Un fritté de charbon en quelque sorte ! Dans le texte du brevet, l'inventeur proposait d'utiliser différents matériaux poreux (spongieux, agglomérés, empilés de feuilles métalliques poreuses, etc.).

- Pour Hulin, l'électrode-filtre était une paroi de la cellule. La face « active » (où « naissaient » les ions) était au contact de l'électrolyte à traiter ; l'autre face, dite « inactive », servait seulement à l'évacuation des produits solubles « nés » sur la face active. Une différence de pression hydrostatique permettait l'écoulement de l'électrolyte au travers de la paroi poreuse. Sur la *figure 6*, on distingue les différents éléments de la cellule : cathode poreuse, séparateur, entrée de NaCl, compartiment anodique avec électrode de graphite, production de Cl₂. Le lecteur notera aussi l'évacuation du produit de la réaction cathodique et la notation utilisée pour sa formule chimique.

- Dans son brevet, l'inventeur proposa des électrodes-filtres de différents types et des cellules comportant deux électrodes poreuses.

Discussion relative au procédé Hulin

Concernant cette cellule de Hulin, considérons quelques points qui semblent intéressants (voir aussi dans [18]) :

- Le lecteur aura noté que cette *électrode-filtre* fut l'ancêtre de ce qui, approximativement cent ans plus tard, apparut comme étant l'« électrode poreuse percolée » de type axial (« flow-through porous electrode »), c'est-à-dire une électrode poreuse telle que la direction de la percolation au travers d'elle est parallèle à la direction générale du courant électrique. Cependant, pour Hulin, « électrode poreuse » signifiait autre chose. Pour lui, c'était seulement une surface plane poreuse supportée par un milieu poreux agissant comme un filtre, d'où le nom d'« *électrolyfiltration* ».

- Le point de départ du procédé fut de considérer que les produits de l'électrolyse (pour Hulin, c'était les ions) se formaient exclusivement au niveau des électrodes. Comme dit précédemment, c'était se baser sur le concept de Grotthus (ions « formés » sur les électrodes lors du passage du courant). En 1893, P.L. Hulin ne connaissait pas le concept d'Arrhenius. De toute façon, la contestation faite alors à la théorie d'Arrhenius se situait dans le milieu scientifique alors que P.L. Hulin appartenait au milieu industriel, et à cette époque-là il n'y avait sans doute pas beaucoup de contacts entre les deux milieux.

- Il est intéressant par ailleurs de souligner comment Hulin voyait, d'une manière symbolique, la réaction de décomposition électrolytique des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Il écrivait :

$\text{NaCl} + m\text{HO} + 0,6 \text{ volt} = (\text{NaO}, \text{HO} + n\text{HO}) + (\text{HCl} + n'\text{HO})$
 et l'on voit, à la *figure 6*, que ce qui sort du compartiment cathodique a pour formule chimique NaO, HO. Dans [3], la figure équivalente à la *figure 6* faisait apparaître NaOH, ce qui atteste du changement de théorie chimique entre [13] et [3].

Dans l'équation globale de réaction :

- NaO était le protoxyde de sodium ;

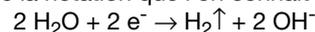
- HO était l'eau ;

- NaO, HO était l'hydroxyde de sodium, résultat de la combinaison des deux composés binaires NaO et HO ;

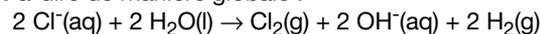
- NaO, HO + nHO était la solution diluée d'hydroxyde de sodium ;

ce qui répondait à la notation chimique utilisée dans le cadre du concept des équivalents.

Comme on aura pu le remarquer, la réaction globale ci-dessus ne fait pas apparaître de dégagement d'hydrogène, alors que l'on sait que ce dégagement existe du côté cathodique, soit avec la notation que l'on connaît :



c'est-à-dire de manière globale :



Évidemment, il y avait incompatibilité entre ce dégagement d'hydrogène et l'électrode poreuse. La cellule de Hulin ne pouvait pas fonctionner pour l'application projetée.

- Si l'inventeur proposait d'utiliser une toile métallique (ou une plaque métallique perforée) comme cathode en contact intime avec une paroi filtrante inerte, il indiquait que l'électrode-filtre idéale était celle pour laquelle tout le matériau poreux était conducteur. Cette observation, probablement empirique, venait indiquer que la réaction électrochimique avait lieu, non seulement sur la surface limite qui faisait face à la contre-électrode, mais aussi à l'intérieur des pores de ce milieu poreux conducteur.

Ce procédé ne donna donc pas satisfaction, fut rapidement abandonné, et disparut. Disons qu'il servit à montrer à ses utilisateurs que quelque chose leur échappait, et qu'il leur était nécessaire de revoir leurs bases en électrochimie, pour les amener finalement à accepter la dissociation ionique et à abandonner définitivement le concept des équivalents.

La même déconvenue eut lieu pour beaucoup d'innovations qui apparurent à cette époque de transition vers l'acceptation par tous de la théorie d'Arrhenius.

Conclusions

C'est donc en Europe que l'on vit s'élaborer simultanément, à la fin du XIX^e siècle, d'une part la théorie d'Arrhenius et d'autre part, l'idée initiale du *chemical engineer* pour la conception et le fonctionnement des procédés chimiques. Comme il arrive très souvent, de telles innovations furent rejetées par les uns, acceptées par les autres, pour finalement, devant les évidences expérimentales, être unanimement acceptées.

Dans un pays comme la France, où la théorie atomique n'était pas encore admise par tous, et où l'on continuait à utiliser le concept des équivalents chimiques, le monde scientifique et industriel se rendit compte, au travers des échecs expérimentaux (le cas du procédé Hulin étant un exemple), que ses bases chimiques comme électrochimiques n'étaient pas bonnes. Venant confirmer la validité de la théorie d'Arrhenius, ces échecs contribuèrent finalement à l'acceptation de celle-ci. Quant à la conception des cellules, elle n'avait rien à voir avec l'ingénierie électrochimique que nous connaissons aujourd'hui ; c'était le domaine de la technologie électrochimique du moment.

Tout le XIX^e siècle avait été nécessaire pour que la chimie comme l'électrochimie industrielles puissent décoller vraiment. Pour le domaine de l'électrolyse, il restait tout à faire pour avoir des cellules convenablement conçues, et beaucoup à faire avant d'arriver à l'électrochimie comme discipline

à part entière, non spécifiquement dédiée à la fabrication de composés chimiques.

Ce texte a été présenté initialement sous le titre « Sobre la electroquímica a lo largo del siglo XIX, hasta la aparición de su forma moderna » lors d'une conférence invitée faite en mai 2003 au XVII^e Congrès de la Société Mexicaine d'Électrochimie (SMEQ), à Chihuahua (Mexique). L'auteur remercie la SMEQ de son accord pour faire paraître la présente version en français, et remercie également Xavier Bataille, professeur à l'École Nationale de Chimie Physique Biologie (Paris), pour la relecture constructive qu'il a bien voulu en faire.

Références

- [1] Ostwald W., *L'évolution d'une Science - La Chimie*, Flammarion, Paris, 1910.
- [2] Bianco P., *De la pile Volta à la Conquête de l'espace ; deux siècles d'électrochimie*, Publications de l'Université de Provence, Aix en Provence, 1998.
- [3] Minet A., *Traité théorique et pratique d'électro-chimie*, C. Béranger (ed), Paris, 1900.
- [4] von Grothuss C.T.J., Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.*, 1806, 58, p. 54 ; De l'influence de l'électricité galvanique sur les végétations métalliques, *ibid.* 1807, 63, p. 5.
- [5] Clausius R.J.E., Ueber die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten, *Ann. Phys.*, 1857, 101, p. 338.
- [6] Arrhenius S., *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1887, 1, p. 631.
- [7] Jungfleisch E., Notice sur la vie et les travaux de Marcellin Berthelot, *Bulletin de la Société Chimique de France*, Paris, 1913.
- [8] Perrin J., *Les Atomes*, Librairie Félix Alcan, Paris, 1913.
- [9] Villermaux J., Perspectives pour la recherche en génie chimique - La politique française, *Entropie*, 1980, 94, p. 8.

- [10] Cœuret F., *L'Ingénieur Chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés*, Ouest-Éditions, Nantes, 1994.
- [11] Peyrusson A.E., Perfectionnements aux appareils et procédés d'électrolyse, Brevet français n° 250.954 (14/09/1895).
- [12] Hulin P.L., Procédé et appareil électrolytiques pour la séparation immédiate des produits d'électrolyse liquides ou dissous, Brevet français n° 234.327 (25/11/1893) et certificat d'addition du 23/11/1894.
- [13] Minet A., *L'Électro-chimie - Production Électrolytique des Composés Chimiques*, Encyclopédie Scientifique des Aide-Mémoire, Gauthiers-Villars & Masson, Paris, 1897.
- [14] Cœuret F., *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*, Ed. Reverté, Barcelone, 1992.
- [15] Minet A., *Traité théorique et pratique d'électro-metallurgie*, C. Béranger (ed), Paris, 1900.
- [16] Delaunay G., Léon Hulin (1861-1939), un pionnier de l'industrie électrolytique française, *L'Act. Chim.*, août-sept. 1996, p. 54.
- [17] Cœuret F., Ingénieur-chimiste ou ingénieur chimiste ?, *L'Act. Chim.*, juin 2003, p. 30.
- [18] Cœuret F., *Ingénierie des Procédés électrochimiques*, Ellipses, Paris, 2003.



François Cœuret

était directeur de recherche au CNRS dans le Laboratoire de thermocinétique à l'École polytechnique de l'Université de Nantes* avant de prendre sa retraite. Il est membre du club Histoire de la chimie de la SFC.

* Laboratoire de thermocinétique, UMR CNRS 6607, École polytechnique de l'Université de Nantes, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3.
Courriel : francois.coeuret@polytech.univ-nantes.fr

18 000 produits chimiques organiques, 1 seul appel suffit !

TCI Europe, le centre de distribution à Anvers en Belgique, vous garantit la livraison rapide de tous les produits TCI à travers l'Europe, des laboratoires d'universités jusqu'aux centres de recherches d'entreprises.



TCI 2005 Catalogue en Euros

gratuit

Demandez aujourd'hui votre exemplaire !



TCI EUROPE N.V.

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be
<Head Office> TOKYO KASEI KOGYO CO., LTD.
www.tokyokasei.co.jp

TCI a 50 ans d'expérience dans la fabrication de produits chimiques de spécialité.

Your Partner for Growth



Bayer CropScience is an innovative world-leading company in the areas of crop protection, plant biotechnology and seeds, as well as non-agricultural pest control.

We are strongly committed to building our growth in Research and Development, consequently we have one of the highest R&D budgets in the agro industry and an extensive network of 9 main R&D sites distributed over three continents.

An international team works in centers of excellence across the world, ensuring our innovation is always close to the market and the diverse climatic and geographical conditions which affect crops.

Bayer CropScience, a subsidiary of Bayer AG with annual sales in 2004 of about 1 5.9 billion, has a global workforce of 19,000 and is represented in more than 120 countries, ensuring proximity to dealers and consumers.

www.bayercropscience.com

Bayer CropScience SA
16 rue Jean-Marie Leclair
69266 Lyon Cedex 09
FRANCE



Bayer CropScience