

R. PIONTELLI  
(*Politecnico di Milano*)

## Définition et signification de quelques grandeurs électrochimiques

La constatation, que chacun de nous a dû faire, plus d'une fois, au cours de cette réunion, du manque presque total d'uniformité dans les définitions des différentes grandeurs électrochimiques, pour ne pas parler des symboles et des dénominations, met au tout premier plan, parmi les buts de notre Comité, la discussion des différents points de vue, et l'effort de standardiser le plus possible.

Comme nous le verrons dans ce qui suit, on doit de plus reconnaître que, parfois, même les résultats que d'éminents théoriciens ont atteint dans l'étude de l'électrochimie, sembleraient en désaccord avec nos idées actuelles. Il est donc évident qu'il est nécessaire de discuter soigneusement les causes de ce désaccord.

C'est dans cet ordre d'idées que j'ai rédigé cet exposé, dans l'espoir de contribuer si non à éclaircir des concepts obscurs, au moins à attirer l'attention sur la nécessité de les discuter.

Il faut reconnaître qu'envers l'électrochimie il y a de la part des physiciens et des physico-chimistes une attitude de réserve, qu'on doit malheureusement considérer comme assez justifiée. Trop souvent en électrochimie on ne connaît pas ce qu'on mesure ni ce qu'on voudrait mesurer. Afin que l'électrochimie retrouve parmi les sciences expérimentales son ancienne place, afin que tout l'ensemble des études sur les phénomènes de polarisation, de passivité, de corrosion ne soit pas seulement un amas amorphe de données empiriques, mal classifiables et rarement comparables entre elles, il faut faire front à l'exigence primordiale de préciser nos concepts et de discuter les méthodes expérimentales, de standardiser le plus possible les symboles et les définitions. Le but à atteindre est éloigné et difficile, mais, à mon avis, il est absolument nécessaire d'y consacrer une part assez importante de nos efforts de collaboration.

La communication de M. Lange, qui depuis longtemps a consacré une grosse part de son activité à ce travail de systématisation et de rationalisation de l'électrochimie, me permettra de me borner à ne considérer que certains aspects particuliers.

Mes considérations à ces sujets n'ont aucune prétention de constituer ni une théorie, ni des acquisitions définitives.

J'ai rencontré, dans l'effort d'éclaircir mes idées, des difficultés.

Je les exposerai maintenant en soumettant à votre critique les essais accomplis pour les résoudre.

*Conceptions thermodynamiques et électrostatiques des phénomènes électrochimiques.*

Toute méthode thermodynamique macroscopique en électrochimie semble exiger des hypothèses, plus ou moins explicites, concernant les définitions de certaines fonctions d'état, du type des potentiels thermodynamiques.

Bornons nous à ne considérer que des systèmes isothermes.

Nous acceptons, en général, le postulat qu'il soit définissable, dans chaque condition physico-chimique définie du système (état), un « potentiel thermodynamique interne » (selon la dénomination de Duhem (1)) représenté par la fonction de Helmholtz  $F = U - TS$  (2, 1) ( $U$  = énergie interne;  $T$  = température absolue;  $S$  = entropie (1)).

La définition complète des états du système peut entraîner, dans chaque cas particulier, la spécification des valeurs d'un nombre quelconque de paramètres macroscopiques, ou même, s'il s'agit de systèmes non uniformes, la connaissance des lois de variation dans l'espace de ces paramètres.

En tout cas, pour les systèmes qui forment l'objet de l'électrochimie, pour lesquels les notions de température, pression etc. gardent toujours leur signification habituelle, on peut admettre la définition de  $F$ , aussi en des conditions, en dehors de l'équilibre, mais qu'on puisse atteindre, par voie réversible, à partir d'un état de référence donné.

Cette possibilité de construction réversible entraîne, en général, l'introduction d'artifices tout à fait imaginaires (de liaisons, de résistances, qui doivent empêcher les transformations spontanées de se produire, mais ne doivent pas travailler, etc.), mais cette possibilité une fois admise, elle peut conférer à  $F$  la signification de potentiel thermodynamique interne du système, et cela indépendamment de la constitution et des propriétés de ses différentes parties.

Cette définition est en particulier indépendante de l'état d'électrisation éventuelle de ces parties.

Selon la nature des systèmes et des problèmes que nous envisageons, nous pourrions rencontrer les cas suivants.

1) Le système est constitué par un ensemble de portions  $\alpha$ , chacune homogène, à laquelle on peut attribuer un potentiel:  $F^\alpha = U^\alpha - TS^\alpha$  (2, 2) indépendant de sa position relative par rapport aux autres portions du système, et de l'extension de sa surface de contour, et dépendant donc seulement de son volume  $V^\alpha$ , de la température  $T$  et de la composition.

C'est l'ordre d'approximation de la règle des phases et en général des théories concernant les systèmes dont les parties sont dépourvues de charge électrique, et pour lesquels l'intervention des phénomènes de surface est négligeable. Dans ce cas on peut poser:

$$U = \sum U^\alpha; \quad S = \sum S^\alpha; \quad F = \sum F^\alpha \quad (2, 3)$$

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial F^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, V^\alpha, n_j^\alpha} \quad (2, 4)$$

2) Pour un autre group de problèmes, même en devant reconnaître l'insuffisance de l'approximation précédente, il est suffisant de tenir compte des interactions des différentes phases à leur surface de séparation.

(1) Nous supposons que  $F$ ,  $U$  etc. soient exprimées en joules.

C'est le cas des systèmes, également non électrisés, mais pour lesquels on ne peut pas négliger les phénomènes de surface. Dans ce cas les relations précédentes ne sont plus valables, et il faut avoir recours aux relations que les théories des régions interphases nous peuvent fournir (2).

3) Enfin on doit considérer le cas des systèmes électrisés, caractérisés par le fait qu'entre leurs différentes portions agissent des forces à distance.

Dans ces conditions l'état de chaque portion ne dépend plus seulement de sa composition, de la température et de la valeur de certains autres paramètres physiques concernant la portion même.

Il faut en plus, par exemple, préciser la position relative des différentes portions, les conditions électriques au contour du système, etc (voir en particulier l'étude de Duhem (3)).

Dans ce cas chaque subdivision des fonctions d'état du système, en des parties propres aux différentes portions qui le constituent, ne peut avoir qu'un caractère plus ou moins conventionnel. Nous considérons seulement des conditions de «stationnairété» ou de «quasi stationnairété» électrique.

La considération séparée des régions interphases, où l'on peut souvent supposer localisées soit les non uniformités de composition, soit les charges électriques « libres » (ou mieux en excès sur la neutralité), ne peut enlever cette difficulté. Pour nos buts actuels, il suffit de reconnaître qu'une fois admise la définition de  $F$  pour le système global (1), dans ces différentes conditions, nous pouvons aussi accepter, par exemple, la définition pour une espèce quelconque  $i$ , dont le nombre  $n_i^\alpha$  des moles, présentes dans une portion particulière  $\alpha$  (macro- ou microphase), puisse être variable, du potentiel thermodynamique partiel molaire:

$$\eta_i^\alpha = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i^\alpha} \right) \quad (\text{joules/mole}) \quad (2, 4)$$

expression dans laquelle, contrairement à celle qui définit habituellement le potentiel chimique, nous voyons entrer la  $F$  du système global. En effet la variation du nombre  $n_i^\alpha$  des moles de  $i$  dans  $\alpha$  peut entraîner, en général, des variations dans toute autre partie du système.

Dans ce cas:

$$F + \left( \frac{\partial F}{\partial n_i^\alpha} \right) dn_i^\alpha \quad (2, 5)$$

représente le potentiel thermodynamique interne du système, constitué par les mêmes phases et microphases, avec la différence que la portion  $\alpha$  contient  $n_i^\alpha + + dn_i^\alpha$  moles de  $i$ , au lieu de  $n_i^\alpha$ .

Il paraît bon de souligner le point qu'on doit clairement préciser, pour cette différentiation de  $F$ , quelles sont les autres variables indépendantes (en outre de  $n_i^\alpha$ ,  $T$ ) caractérisant l'état du système, et qu'on doit garder constantes (éventuellement par introduction de liaisons adéquates) lorsque  $n_i^\alpha$  varie (2).

Nous devons reconnaître que cette expression garde une valeur purement formelle, si nous ne pouvons pas attribuer à  $\eta_i^\alpha$  une expression en fonction:

a) des propriétés de composition et d'état physique de la portion  $\alpha$ ;

(1) Lequel, dans le cas général, comprend tous les conducteurs en l'état d'interaction «capacitive» et «conductive» et le diélectrique, et donc tout l'ensemble des corps contribuant à définir l'état électrique des différentes régions.

(2) Je me propose de retourner en détail sur la question dans une étude en préparation. (Rend. Istit. Lombardo).

b) de son état d'interaction avec les autres parties du système (et donc de leur composition et état physique et de leur position relative).

En particulier il faut donc que l'extension du domaine  $\alpha$  réponde: d'un côté, à l'exigence de pouvoir permettre des considérer  $\alpha$  homogène, et de l'autre à la condition que  $\alpha$  ne peut pas descendre au dessous des limites, au delà desquelles perdent leur signification les concepts de composition chimique et des propriétés physique macroscopiques. Ces considérations sont déjà suffisantes pour montrer toute la difficulté des problèmes relatifs aux systèmes, dans lesquels le gradient des propriétés peut atteindre, même localement, des valeurs très élevées; c'est-à-dire en particulier des « régions interphases ». En admettant toutes ces difficultés surmontées, nous sommes à même de traiter, en principe, tout problème concernant la répartition des espèces, les conditions d'équilibre et de stabilité du système. La définition des  $\gamma_i^\alpha$  nous permet de traiter par la thermodynamique les effets de travail et de chaleur, qui accompagnent tout acte de transformation virtuelle, que nous pouvons attribuer au système, pour en contrôler la tendance à évoluer.

Du point de vue purement logique, il n'y aurait aucune nécessité d'avoir recours à la théorie de l'électricité en dehors des conditions d'échange de travail électrique avec le monde extérieur.

On ne peut donc pas mettre en question le point de vue de ceux (4) qui se refusent à faire des pas ultérieurs (5) et l'on peut seulement discuter les raisons de commodité ou d'opportunité pratiques relative à cette aptitude ou à celle qui, par contre, préfère faire une directe extension aux systèmes électrochimiques des méthodes de la théorie électrique macroscopique.

Cette discipline est une branche de la physique mathématique, en tant que, pour soumettre au calcul les phénomènes, elle introduit l'idéalisation: des charges ponctuelles sans support matériel; des conducteurs dépourvus de toute autre propriété, qui ne soit celle de permettre la migration des charges; des diélectriques idéaux; de l'absence d'intervention de l'énergie thermique, etc. Cet ordre d'approximation, qui est en général suffisant pour l'étude des problèmes de l'électricité, cesse de l'être, lorsqu'on envisage les phénomènes qui dépendent de la nature et des propriétés spécifiques des porteurs réels de charges électriques (ions, électrons), de la constitution microscopique des milieux diélectriques et conducteurs; des actions de toute sorte, que les porteurs de charge subissent et finalement des échanges d'énergie thermique.

A ce moment, si l'on reconnaît l'utilité d'avoir recours, pour l'étude des problèmes d'électrochimie, aux méthodes de l'électrostatique, il faut introduire un certain nombre de précisions, lesquelles doivent répondre, outre aux exigences de commodité, aussi à celles de cohérence avec les lois physiques.

La première et plus importante grandeur qu'il faut définir est évidemment le potentiel électrique à l'intérieur d'un système matériel. Nous concevons cette grandeur comme une fonction spatiale scalaire, définissable seulement en valeur relative, laquelle, en dehors de la matière, soit coïncidente avec le potentiel de l'électrostatique mathématique, et dont nous pouvons choisir un zéro opportun, par exemple à distance infinie de toute charge.

Si le point, sur lequel nous voulons définir notre potentiel, est dans le sein de la matière, nous rencontrons tout de suite de difficultés (5) (6).

Même en admettant l'abstraction mathématique de l'existence d'une charge

(1) Gibbs (4): « the consideration of the electrical potential in the electrolyte, and especially the consideration of the difference of potential in electrolyte and electrode, involves the consideration of quantities of which we have no apparent means of physical measurement, while the difference of potential in pieces of metal of the same kind attached to the electrodes » is exactly one of the things which we can and do measure ».

punctuelle, dépourvue de support matériel, et donc susceptible seulement des interactions que l'électrostatique ferait prévoir, nous devons reconnaître les faits suivants.

1) La présence de cette charge met en jeu la « *polarisabilité électrique* » de la matière qui forme les milieu et donc nous devons préciser si, dans le processus de transport virtuel de la charge punctuelle, de l'infini au point considéré, nous considérons que la distribution des autres charges soit constante, ou au contraire libre de se « polariser », auquel cas on doit en général admettre aussi l'intervention d'échanges d'énergie thermique, liés aux variations d'une entropie de « configuration polarisée » de l'ensemble de ces charges.

2) La physique moderne nous oblige à considérer la distribution des charges à l'intérieur des corps, comme variable de point en point, et définissable seulement moyennant des probabilités de présence, et sujette en tout cas à des fluctuations dans le temps et dans l'espace.

Selon la nature du problème envisagé et l'ordre d'approximation à atteindre, nous pouvons adopter toute une série de modèles de nos systèmes matériaux, et définir en conformité toute une série de grandeurs, auxquelles on pourrait attribuer le nom de « potentiel électrique ». Nous nous bornerons à quelques remarques.

Il est utile de considérer séparément le problème de la définition du potentiel à l'intérieur de phases homogènes, ou de corps, à l'intérieur desquels les propriétés moyennes varient lentement; et celui inhérent aux régions interphases et en général aux régions dans lesquelles le gradient des propriétés locales est fort.

Il est évident que, dans les deux cas, en adoptant un point de vue microscopique à l'échelle subatomique, dans le but d'atteindre un modèle le plus précis possible, on devrait considérer la répartition et les mouvements (que seulement la quantomécanique pourrait définir) des charges à l'intérieur des atomes et des molécules.

Comme modèle simplifié « semimicroscopique », nous pouvons accepter celui qui correspond à la théorie classique des électrons (Lorentz), en classant, par définition, dans la catégorie des « actions chimiques », toute influence de la distribution et des mouvements des charges à l'échelle subatomique. Dans le but de définir les différentes espèces de champs électriques, nous considérons donc les ions et les électrons comme des particules sans structure, assimilables aux charges punctuelles de l'électrostatique classique, à mouvement assez lents pour permettre de les considérer comme exerçant seulement des actions électriques coulombiennes.

En tout point en dehors des charges, et à chaque instant, nous pouvons donc définir un potentiel électrique correspondant aux actions coulombiennes de toutes les charges du système dans leur distribution actuelle. Ce potentiel correspond au travail de transport de l'unité positive de charge prise à une distance infinie de toute charge (zéro des potentiels), la *distribution des charges restant inaltérée pendant le transport* <sup>(1)</sup>. Le champ électrique dérivant de ce potentiel est celui considéré par la théorie électronique classique. Pour les régions homogènes à l'échelle macroscopique, nous pouvons définir des valeurs moyennes, dans l'espace et dans le temps, de ce potentiel, les domaines pour cette définition

---

(1) Etant donné le caractère purement mathématique de ces définitions, on peut considérer une charge exploratrice infiniment petite et définir le potentiel comme la limite à laquelle tend le rapport entre le travail de transport et la valeur de la charge lorsque celle-ci tend à zéro.

étant choisis de façon à la rendre indépendante des variations locales de la structure microscopique et des fluctuations (7a).

Cette opération (raum-zeitlichen Ausglättungsprozess; smoothing (7a) <sup>(1)</sup>), conduit à ce qu'on peut appeler « valeur moyenne du potentiel électrique » (ou potentiel électrique moyen), et le champ qui en dérive ( $-\text{grad } V$ ) est supposé, dans la théorie électronique classique (7a), coïncidant avec le champ « à définition macroscopique » qui entre dans les équations de Maxwell.

Nous pouvons admettre que  $V$  soit coïncident p. ex. aussi avec le « Leerraum-potential » de Schottky. (6), qu'on définit dans une région quelconque, en supposant « toute la matière et donc toutes les charges éloignées du voisinage immédiat du point considéré, mais toutes les autres charges fixées à leur place ».

Cette grandeur qui semblerait correspondre aussi à la conception de Duhem et d'autres Auteurs (7b), provient donc seulement de l'action des « charges libres » (ou mieux en excès sur la neutralité) et des « doubles couches » superficielles.

Dans l'évaluation de  $V$ , il semblerait finalement admissible l'introduction d'une constante diélectrique « macroscopique »  $D$ , qu'on peut admettre également définissable par une espèce de moyenne.

Il semblerait possible attribuer à  $V$  les propriétés d'une grandeur thermodynamique macroscopique <sup>(2)</sup>, et admettre que les résultats de mesures potentiométriques (et plus en général des mesures de tension électrique) entre points différents de corps du même matériau, soient justement la différence des valeurs que  $V$  prend dans ces régions. Toujours pour les systèmes homogènes, la considération des valeurs de  $V$  n'est plus suffisante pour toute une série de problèmes, dans lesquels jouent un rôle décisif les propriétés locales: à une échelle supérieure à celle subatomique (et qui ne rend donc pas nécessaire de considérer les mouvements quantifiés des charges à l'intérieur des atomes), mais inférieure à l'échelle considérée dans la définition de  $V$ .

Ce sont, par exemple, les problèmes de la polarisation diélectrique et des solutions des électrolytes <sup>(3)</sup>.

Lorsqu'on doit tenir compte de la distribution des champs de force, à une échelle moléculaire (c'est-à-dire en considérant les particules comme ayant une individualité bien définie) et en supposant ces champs comme purement électriques, on peut définir:

a) une valeur moyenne dans le temps du potentiel électrique instantané (défini comme en précédence) qu'on aurait dans la position occupée par la molécule en éloignant celle-ci, sans altération de la condition de toutes les autres;

b) la valeur moyenne dans le temps du potentiel en des positions fixées par rapport à une particule (celle-ci étant en mouvement).

En renvoyant aux études spécialisées sur ces sujets (7b), nous nous bornons à remarquer que, dans ces cas, la définition du champ moléculaire est nécessaire pour préciser:

1°) l'état de polarisation moléculaire (s'il s'agit de molécules à polarisabilité diélectrique).

(1) Ces valeurs moyennes sont des fonctions qu'on admet continues du temps et de la position. La différentiation par rapport au temps et aux variables spatiales et cette moyenne sont des opérations interchangeables (7a).

(2) Dans le sens que les travaux de transport molaires (et en général concernant un grand nombre de particules) dépendent des différences de  $V$ .

(3) Et aussi certains problèmes de la théorie électronique des métaux.

Sommerfeld et Bethe (7b) considèrent, pour chaque électron, un potentiel (Gleichverteilungspotential) correspondant aux ions et à une distribution de l'atmosphère des autres électrons non perturbée par la présence de celui qu'on considère; et un potentiel (Polarisationspotential) dû à la polarisation de l'atmosphère même, et qui à la sortie du métal devient le potentiel des forces d'image.

2°) la répartition spatiale et l'orientation des particules.

Il s'agit en tout cas de configurations « polarisées » (dans le sens plus général du mot) <sup>(1)</sup>, en relation à l'allure locale des champs, laquelle résulte étouffée dans  $V$ .

Si donc on accepte  $V$  comme grandeur définissant l'état électrique macroscopique, ces propriétés dépendant des champs locaux sont des propriétés, lesquelles, du point de vue de la thermodynamique chimique, sont « chimiques » et donc à introduire par moyen du potentiel chimique. En passant maintenant au problème des régions interphases, nous devons faire front aux difficultés qui dérivent:

a) de la variation rapide dans l'espace des propriétés locales, dont les gradients sont importants aussi à l'échelle atomique;

b) de l'existence d'actions, encore attribuables à des configurations « polarisées », c'est-à-dire des « forces d'image »;

c) de l'impossibilité d'introduire une constante diélectrique macroscopique.

Dans le cas des systèmes électrochimiques, les gradients des propriétés sont normaux à la surface d'électrode, et donc on peut admettre, avec réserve, l'effectuation de moyennes temporelles, spatialement étendues à des couches ayant une épaisseur très petite dans cette direction et s'étendant par contre, parallèlement à la surface, à des domaines suffisamment vastes pour que la valeur moyenne soit indépendante de leur extension effective.

Pour ce qui concerne les forces d'image, dont nous discuterons encore ensuite l'intervention dans les phénomènes d'électrode, nous nous bornerons maintenant à observer ce qui suit:

1°) dans les processus de passage d'espèces chimiques d'une phase matérielle au vide, le travail de passage d'un constituant doué de charge électrique comprend aussi le travail des forces d'image, que nous considérons, à titre de convention, à inclure dans la partie « chimique » du travail de passage;

2°) dans la région interphase, à la limite entre deux phases matérielles, au moins pour des processus de transition suffisamment lents (par rapport au temps de formation et de relaxation des configurations polarisées dans les deux phases <sup>(2)</sup>), seulement la différence des travaux des forces d'image pourrait jouer un rôle pour l'établissement de la distribution des charges et donc de la tension interphase. En occasion des processus d'émission ou de réception de constituants chargés, à part les variations éventuelles de la « charge libre » résultante (à répartition sur toute la surface limite), on peut considérer des variations locales de la répartition des charges, lesquelles d'ailleurs, par rapport à la valeur moyenne du potentiel, défini comme en précédence, ont seulement le caractère de fluctuations, et dont l'influence est donc à introduire par moyen du potentiel chimique.

Pour ce qui concerne la valeur attribuable à la constante diélectrique, une discussion approfondie du problème n'a pas encore été développée (7 d).

Nous nous bornerons donc à remarquer qu'en dépit du fait que nous considérons encore une valeur moyenne, l'introduction d'une constante diélectrique macroscopique ne semblerait pas admissible.

La seule approximation admissible semblerait donc celle de la théorie élec-

(1) C'est-à-dire en considérant aussi l'état moléculaire de déformation et d'orientation. Pour l'évaluation de ce type de potentiel, l'emploi de la constante diélectrique macroscopique n'est plus en général admissible qu'en voie d'approximation assez grossière.

(2) du point de vue cinétique, de différences importantes entre les temps de formation et relaxation des deux phases pourraient jouer un rôle même important.

tronique classique, adoptée en considérant les actions électrostatiques de « charges ponctuelles » et de « dipôles » dans leur répartition actuelle.

Les valeurs moyennes temporelles, étendues au domaine spatial très mince dans la direction normale à la surface limite (et par contre assez vaste parallèlement à celle-ci), possèdent certaines des caractères des grandeurs « locales » que nous avons considérées en précédence (1). Il semblerait quand même admissible l'introduction de ces grandeurs, en particulier de la valeur du potentiel électrique  $V$ , en considération du fait que la même méthode (basée sur la considération d'une tranche) peut servir pour la définition de  $V^\alpha$  à l'intérieur de  $\alpha$ .

On obtient donc une grandeur à définition unique, laquelle, constante à distance suffisante de la région interphase, est par contre variable dans celle-ci, avec des lois que naturellement seulement une connaissance détaillée de sa structure pourrait conduire à préciser.

On doit remarquer qu'avec cette définition on exclut, comme il a été fait par M. Lange (8), de la partie purement électrique des travaux de transport, la partie inhérente aux forces d'image.

Cette attitude est elle-même conventionnelle, mais je la crois admissible pour les applications à l'électrochimie, étant donné qu'autrement l'utilité de la séparation entre forces électriques et chimiques devient très incertaine justement en ce qui concerne l'étude des régions interphases.

Ces définitions présentent l'avantage d'introduire des grandeurs, les quelles, bien que n'étant pas directement accessibles à l'expérience, sont susceptibles, en principe, d'évaluation sans ambiguïté, et avec une approximation, qui dépend seulement du degré de nos connaissances sur la constitution de nos systèmes.

Si nous les acceptons, nous pourrions isoler dans les  $\eta_i^\alpha$ , inhérents à des régions à variation assez lente des propriétés, une partie purement électrostatique, reliée au potentiel électrique moyen  $V^\alpha$ , comme si l'espèce  $i$  était une charge ayant toutes les propriétés de notre charge exploratrice (et donc aussi celle de ne pas altérer la distribution des autres charges), à l'exception de la valeur de la charge.

Nous poserons donc pour une espèce  $i$ , dont la particule soit douée d'une charge  $z_i \epsilon$  ( $\epsilon$  = charge de l'électron;  $z_i$  = valence polaire algébrique;  $N_A$  = nombre d'Avogadro;  $\mathcal{F} = N_A \epsilon = 96500$  Coulomb):

$$\eta_i^\alpha = z_i \epsilon N_A V^\alpha + \mu_i^\alpha = z_i \mathcal{F} V^\alpha + \mu_i^\alpha \quad (2, 4)$$

Cette relation peut être considérée comme l'équation de définition de  $\mu_i^\alpha$ , qui est donc ce qui reste de  $\eta_i^\alpha$ , après soustraction de la partie électrique, définie comme précédemment.  $\mu_i^\alpha$  comprend donc aussi le travail des forces d'image.

Pour les espèces  $r$ , dépourvues de charge ( $z_r = 0$ ), on aura:

$$\eta_r^\alpha = \mu_r^\alpha$$

On doit d'ailleurs tenir compte du fait que même  $\mu_r^\alpha$  peut dépendre de l'état électrique de  $\alpha$  si les molécules  $r$  sont douées de moments électriques permanents ou de déformabilité électrique.

Il faut remarquer qu'une fois choisi l'état de référence pour les  $\eta_i^\alpha$  et pour les  $V^\alpha$ , celui des  $\mu_i^\alpha$  est fixé également.

A ce point on peut fournir une justification pratique assez importante de la position précédente, avec laquelle on accepte l'introduction des  $V^\alpha$ .

(1) En particulier, le fait qu'on ne peut pas les évaluer en base à l'introduction d'une constante diélectrique définissable à l'échelle macroscopique; et le fait qu'elles dépendent de la forme du domaine spatial qui sert pour leur définition.

Les charges sont portées par les particules des espèces constituantes du système; les variations de l'état de charge d'une région correspondent donc aussi à des variations de sa composition.

D'autre part, dans toutes les transformations réelles de nos systèmes, ces variations de composition peuvent être complètement négligées, de façon qu'on peut admettre la possibilité de réaliser toute variation de l'état électrique des différentes régions sans altération pratique de sa composition. En d'autres mots, les charges, aux changements de répartition desquelles ces variations d'état électrique sont dues, peuvent être assimilées aux charges pures de l'électrostatique mathématique. Pour ce motif, pour les régions, ayant des propriétés dont le gradient de variation ne soit pas trop élevé, on peut admettre que la valeur des  $\mu$  ne dépend que de la composition chimique et des autres paramètres d'état physique, en dehors de la charge libre.

Pour des portions homogènes, dont la charge libre éventuelle peut être supposée localisée à la surface, et pour des régions à propriétés graduellement variables (y compris les régions des solutions sièges de gradients des concentrations), de même que la définition des  $\eta$  peut être formulée de façon satisfaisante, aussi leur séparation en deux termes: électrique et chimique, peut donc être effectuée sans contradiction.

Ceci suffit pour l'application de ces concepts à l'étude des conditions d'équilibre des systèmes électrochimiques (1).

Pour ce qui concerne la définition et l'emploi des  $\eta_i$  et des  $\mu_i$ , pour certaines des « espèces chimiques », il est peut être opportun d'examiner le point suivant (2), qui concerne en particulier les électrons.

On doit en effet reconnaître, dans chaque région, l'existence de différentes « catégories » d'électrons, assez nettement distinguées, pour ce qui concerne leur niveau énergétique, en relation à leur état de liaison avec les noyaux (qu'on peut considérer, à côté des électrons, comme constituants « élémentaires » de la matière dans ces régions).

D'autre part, dans l'étude de chaque catégorie déterminée de phénomènes (par exemple les phénomènes d'émission thermoélectronique, ou les échanges d'ions ou d'électrons entre un métal et une solution), nous devons reconnaître, en général, que la participation aux transformations envisagées, est limitée à certaines des « espèces chimiques » possibles « à priori » (p. exemple aux ions jusqu'à une valence maximum), parmi lesquelles nous pouvons donc définir nos « groupes résistants » dans le sens de Schottky (6).

De cette façon résultent aussi définies les catégories d'électrons, qui peuvent être engagées dans les transformations envisagées (par ex. les électrons des couches électroniques extérieures dans l'atome libre). Nous pouvons donc aussi limiter nos considérations thermodynamiques à ces catégories, auxquelles seulement donc nos définitions des  $\eta$  et des  $\mu$  s'adressent (3).

Par exemple dans le schéma de la théorie électronique des métaux, qui est basé sur l'approximation des « bandes d'énergie », nos considérations envisagent essentiellement (dans le métal) les électrons des bandes plus élevées.

(1) Gibbs même écrit (4), après la phrase citée à page 6: « Nevertheless, with some hedging in regard to the definition of the electrical potential, we may apply

$$V'' - V' = a_n (\eta_a' - \eta_i'')$$

to points in electrolyte (') and electrode ('').

(2) qui sera discuté plus en détail dans une mémoire successif.

(3) Pour tous les niveaux électroniques plus « profonds » on doit admettre selon cette attitude qu'il n'y soit ni disponibilité de places « vacantes », ni possibilité de transition aux niveaux plus élevés.

De façon analogue, vis à vis des processus d'échange d'électrons avec la solution, dans nos considérations, nous envisagerons seulement les électrons des niveaux qui peuvent participer aux échanges.

*Travail total et travail chimique de passage et de réaction; travail d'extraction.*

Considérons une espèce chimique  $i$  <sup>(1)</sup>, dont  $\eta_i^\alpha$  et  $\eta_i^\beta$  soient les potentiels thermodynamiques partiels molaire, respectivement dans les régions  $\alpha$  et  $\beta$  du système (que nous supposerons encore isotherme). Nous dirons « *travail total à fournir dans le passage* » <sup>(2)</sup> de l'espèce  $i$  de la région  $\alpha$  à la région  $\beta$  la grandeur:

$$\mathcal{T}_i^{\alpha\beta} = \eta_i^\beta - \eta_i^\alpha \quad (\text{joules/mole}) \quad (3, 1)$$

Si nous admettons la possibilité de définir dans  $\alpha$  et dans  $\beta$  des potentiels électriques:  $V^\alpha$  et  $V^\beta$ , et  $i$  possède une « valence polaire »  $z_i$  <sup>(3)</sup> (et donc 1 mole de  $i$  possède une « charge molaire »:  $z_i \mathcal{F} = z_i \cdot 96500$  coulomb) nous aurons:

$$\mathcal{T}_i^{\alpha\beta} = z_i \mathcal{F} (V^\beta - V^\alpha) + \mathcal{L}_i^{\alpha\beta} = z_i \mathcal{F} (V^\beta - V^\alpha) + \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha \quad (3, 2)$$

$\mathcal{L}_i^{\alpha\beta} = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha$  est par définition, le « travail chimique molaire à fournir dans le passage de  $i$  de  $\alpha$  à  $\beta$  ».

Pour une réaction  $aA + \dots \rightarrow bB + \dots$  entre des espèces  $A$  (situées dans  $\alpha$ ), avec production d'espèces  $B$  (situées dans  $\beta$ ), nous pouvons définir un « *travail total à fournir dans la réaction* »:

$$\mathcal{T}_{AB}^{\alpha\beta} = \Sigma b \eta_B^\beta - \Sigma a \eta_A^\alpha \quad (3, 3)$$

Si la réaction se déroule dans une seule phase  $\alpha$ , par conséquence de la « conservation de l'électricité » (et donc du fait que:  $\Sigma a z_A = \Sigma b z_B$ ), les termes du travail total, qui correspondent au travail électrique, se compensent mutuellement et donc:

$$\mathcal{T}_{AB}^{\alpha\beta} = \Sigma b \eta_B^\alpha - \Sigma a \eta_A^\alpha = \Sigma v_i \eta_i^\alpha = \Sigma b \mu_B^\alpha - \Sigma a \mu_A^\alpha = \mathcal{L}_{AB}^{\alpha\beta} \quad (3, 4)$$

$\mathcal{L}_{AB}^{\alpha\beta} = \Sigma v_i \mu_i^\alpha$  est le « *travail chimique à fournir dans la réaction homogène* » <sup>(4)</sup>.

Pour étudier les phénomènes d'échange d'espèces douées de charge électrique entre différentes phases, il est utile de considérer, en outre des  $\mathcal{T}$  et des  $\mathcal{L}$ , d'autres grandeurs, qu'on appelle les « *travaux d'extraction* ».

Considérons une région  $\delta$  du système ayant les propriétés suivantes:

a) les particules de l'espèce  $i$  possèdent liberté de mouvement de translation;

(1) Dans ce qui suit, nous considérons toutes les régions  $\alpha$  comme « ouvertes » aux échanges de matière pour toutes les espèces contenues, et nous admettons la possibilité d'arrêter (moyennant des artifices quelconques: catalyseur négatif etc.) toute réaction spontanée à l'intérieur. De cette façon nous pouvons considérer, pour toute « espèce chimique »  $i$ , des variations du nombre  $n_i^\alpha$  de moles contenues, indépendantes des variations des autres espèces.

(2) Je préfère d'adopter la dénomination de « travail de passage » au lieu de celle habituelle (de travail de transport) pour souligner le fait que ce passage peut comprendre toute une série d'opérations (extraction, transport, introduction).

(3)  $z_i > 0$  si la charge de  $i$  est positive.

(4) —  $\mathcal{L}_{AB}^{\alpha\beta} = A$  c'est ce qu'on appelle habituellement l'affinité de réaction.  $A^{\alpha\beta} = -\mathcal{T}_i^{\alpha\beta}$  est le « travail moteur total de passage de  $i$  de  $\alpha$  à  $\beta$  » (on pourrait aussi parler de « tension électrochimique entre  $\alpha$  et  $\beta$  rapport à  $i$  »).

$A_{AB}^{\alpha\beta} = -\mathcal{T}_{AB}^{\alpha\beta}$  est le « travail moteur total de la réaction ».

b) la dilution est suffisamment grande pour permettre de négliger toute sorte d'action mutuelle entre les particules de  $i$ , qui donc peut être assimilée à un gaz idéal, éventuellement soumis à des champs de force extérieure.

Nous pouvons alors partager les  $\eta_i^\delta$  entre une partie  $\eta_{i,i}^\delta$  correspondant à la contribution (laquelle dépend seulement de la nature de  $i$  et de la température  $T$ ) des 3 degrés de liberté de translation, et une partie résiduelle:  $\eta_{i,R}^\delta$  qui dépend des degrés de liberté internes de chaque particule et de son énergie potentielle dans les champs de force d'origine extérieure.

$$\eta_i^\delta = \eta_{i,i}^\delta + \eta_{i,R}^\delta \quad (3, 5)$$

En retranchant du travail molaire total de passage de  $i$  d'une phase  $\alpha$  à une région  $\delta$  confinante le terme  $\eta_{i,i}^\delta$  nous obtenons une grandeur:

$$\Psi_i^{\alpha\delta} = \eta_{i,R}^\delta - \eta_i^\alpha \quad (3, 6)$$

que nous appelons « travail molaire d'extraction » de  $i$ .

Si l'on considère une espèce  $i$  dépourvue de degrés de liberté internes, et l'on suppose que les champs agissant soient simplement de nature électrique, on peut poser:

$$\eta_{i,R}^\delta = z_i \mathcal{F} V^\delta \quad (3, 7)$$

et donc:

$$\Psi_i^{\alpha\delta} = z_i \mathcal{F} V^\delta - \eta_i^\alpha \quad (3, 8)$$

Si l'on accepte la partition:

$$\eta_i^\alpha = z_i \mathcal{F} V^\alpha + \mu_i^\alpha \quad (3, 9)$$

on a:

$$\Psi_i^{\alpha\delta} = z_i \mathcal{F} (V^\delta - V^\alpha) - \mu_i^\alpha \quad (3, 10)$$

Dans ce cas  $\Psi_i^{\alpha\delta}$  est ce qu'on appelle « travail d'extraction vrai » (8).

En général on aura:

$$\eta_{i,R}^\delta = z_i \mathcal{F} V^\delta + \mu_i^D \quad (3, 11)$$

$$\Psi_i^{\alpha\delta} = \mu_i^D + z_i \mathcal{F} (V^\delta - V^\alpha) - \mu_i^\alpha = z_i \mathcal{F} V^\alpha - \eta_i^\alpha + \mu_i^D \quad (3, 12)$$

La signification de  $\mu_i^D$  est la suivante:

considérons les particules  $i$  à distance mutuelle infinie, en absence de champs de force extérieurs, et à repos.

Si l'on admet que la répartition des niveaux énergétiques, pour les degrés de liberté internes soit celle qui correspond à  $T$ ,  $\mu_i^D$  est la valeur du potentiel chimique dans cette condition.

La condition précédente correspond à l'état de « Dissipation » de Schottky, qu'on indiquera avec le nom de « Dispersion chimique » (1), et  $\mu_i^D$  est le « potentiel chimique interne » de  $i$ .

### *Equilibre métal/vide.*

Etudions d'abord un métal dans le vide, comme un système composé d'atomes  $M$ , d'ions  $M^+$  (de valence  $z$ ) et d'électrons, les ions et les électrons étant « groupes résistants » de Schottky.

(1) J'avais changé la dénomination de Schottky en « Désagrégation ». Mr. Van Rysselberghe, qui a bien voulu corriger le texte français de cet exposé, m'a suggéré le nom de Dispersion, que j'adopte ici.

Nous supposons que la surface exposée soit une portion, assez éloignée des arêtes, d'une face, de structure idéale, et d'orientation cristallographique bien définie, d'un monocristal parfait; et que la surface même ne soit pas contaminée par aucune couche recouvrante, ni par films d'adsorption etc.

Comme état de référence pour les  $\eta_i$ , adoptons l'état de « dispersion chimique » (ions et électrons au repos, à distances mutuelles infinies), lequel réalise aussi le zéro de nos potentiels électriques. Soit  $\eta_i^D$  la valeur de  $\eta_i$ , et donc de  $\mu_i$ , dans cet état. Si, dans le vide autour du métal, il s'établit une distribution d'ions et d'électrons, on peut, selon notre hypothèse, définir, en tout point ( $P$ ), des valeurs des  $\eta_{M+}$  et  $\eta_\theta$ , que nous écrirons de la façon suivante (1):

$$\eta_\theta^{(P)} = \eta_\theta^D + \mathcal{L}_\theta^{D(P)} - \mathcal{F} V^{(P)}; \quad \eta_{M+}^{(P)} = \eta_{M+}^D + \mathcal{L}_{M+}^{D(P)} + z \mathcal{F} V^{(P)} \quad (4, 1)$$

Les  $\mathcal{L}^{D(P)}$  correspondent au travail chimique molaire de passage de l'état de dispersion au point ( $P$ ), et en général ils se partagent en une partie « normale »:  $\mathcal{L}^{D(O)}$  (travail de passage de l'état de dissipation à un état normal (2)) et en un travail résiduel  $\mathcal{L}^{(O)(P)}$ .

$$\mu_{M+}^D + \mathcal{L}_{M+}^{D(O)} = \mu_{M+}^{(O)} \quad (4, 2)$$

$\mu_{M+}^{(O)}$  est ce qu'on appelle « potentiel chimique normal » de l'ion  $M^+$  à l'état gazeux.

Par analogie on peut poser pour les électrons:

$$\mu_\theta^D + \mathcal{L}_\theta^{D(O)} = \mu_\theta^{(O)} \quad (4, 3)$$

Pour les atomes on peut poser:

$$\mu_M^{(P)} = \mu_M^D + \mathcal{L}_M^{D(P)} \quad (4, 4)$$

avec la condition que:

$$-\mu_M^D + \mu_{M+}^D + z \mu_\theta^D = \mathcal{L}_I^D \quad (4, 5)$$

soit le « travail chimique à fournir pour l'ionisation » à l'état de dispersion.

Le travail molaire total de passage d'un électron de l'intérieur du métal au point ( $P$ ) (où en général:

$$\mu_\theta^{(P)} \neq \mu_\theta^D)$$

est:

$$\tau_{\theta}^{[M](P)} = \eta_\theta^{(P)} - \eta_\theta^{[M]} = \mu_\theta^D + \mathcal{L}_\theta^{D(P)} - \mathcal{F} V^{(P)} - \eta_\theta^{[M]} \quad (4, 6)$$

Choisissons le point ( $P$ ) à une distance de la surface de l'ordre de  $10^{-4}$  cm ( $P = P^*$ ), c'est-à-dire pratiquement au dehors du rayon d'action des forces d'image, et à l'extérieur des doubles couches existant à la surface du métal. Considerons des particules à repos, mais avec la répartition des niveaux énergétiques pour les degrés internes de liberté, qui correspond à  $T$ , situées in  $P^*$  (région  $\delta$ ).

(1) Nous indiquerons:

avec l'indice en bas ( $\theta$ ,  $M^+$ ) l'espèce; avec l'indice en haut la région (entre parenthèses: rondes à l'état gazeux; carrées dans le cristal; sans parenthèses en solution).

Il faudrait en général, préciser aussi l'orientation de la face cristalline.

(2) Avec le nom d'état normal on définisse comme d'habitude un état à concentration (ou plus en général à activité) unitaire.

Nous pourrions donc définir un travail molaire d'extraction pour les électrons:

$$\Psi_{\theta}^{[M]} = \mu_{\theta}^D - \mathcal{F} V^* - \eta_{\theta}^{[M]} = \mu_{\theta}^D - \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) - \mu_{\theta}^{[M]} = \mathcal{L}_{\theta}^{[M]D} - \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) = \eta_{\theta}^D - \mu_{\theta}^{[M]} - \mathcal{F} V^* = \mathcal{T}_{\theta}^{[M]D} - \mathcal{F} V^* \quad (4, 7) \quad (1)$$

$\Psi_{\theta}^{[M]}$  est ce qu'on appelle «travail molaire d'extraction des électrons du métal dans le vide» (1).

$\Psi_{\theta}^{[M]}$  représente donc le travail molaire total de passage des électrons de l'intérieur du métal à l'état de dispersion chimique, augmenté du travail électrique qui correspond à  $V^*$ .

Le travail total de passage de l'intérieur du métal à l'état de dispersion chimique  $\mathcal{T}_{\theta}^{[M]D}$  peut donc être exprimé comme:  $\Psi_{\theta}^{[M]D} + \mathcal{F} V^*$ .

Il est très important de remarquer que  $\mathcal{T}_{\theta}^{[M]D}$  c'est une grandeur qui peut dépendre seulement des propriétés internes de la phase métallique.

En d'autres mots les circonstances (telles que l'orientation cristallographique de la surface limitant le cristal) qui peuvent influencer la valeur de  $\Psi_{\theta}^{[M]}$ , doivent influencer de façon opposée  $\mathcal{F} V^*$ , en laissant donc inchangée leur somme.

De même pour les ions, en considérant encore la condition de repos en  $P^*$ , on a:

$$\Psi_{M+}^{[M]} = \mu_{M+}^D + z \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) - \mu_{M+}^{[M]} = \mathcal{L}_{M+}^{[M]D} + z \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) = \mathcal{T}_{M+}^{[M]D} + z \mathcal{F} V^* \quad (4, 8)$$

et pour les atomes:

$$\Psi_M^{[M]} = \mu_M^D - \mu_M^{[M]} = \mathcal{L}_M^{[M]D} = \mathcal{T}_M^{[M]D} \quad (4, 9)$$

Les relations (4,5), (4,7), (4, 8) et (4,9) nous donnent:

$$z \Psi_{\theta}^{[M]} + \Psi_{M+}^{[M]} = \mu_{M+}^D - \mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\theta}^D - z \mu_{\theta}^{[M]} = \mathcal{L}_I^D + \mathcal{L}_{M+}^{[M]D} + \mu_M^{[M]} - (\mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\theta}^{[M]}) \quad (4, 10)$$

et donc, en supposant réalisée à l'intérieur du métal la condition d'équilibre d'ionisation exprimée par la relation:

$$\mu_M^{[M]} - (\mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\theta}^{[M]}) = 0 \quad (4, 11).$$

nous avons:

$$z \Psi_{\theta}^{[M]} + \Psi_{M+}^{[M]} = \mathcal{L}_I^D + \mathcal{L}_M^{[M]D} \quad (4, 12)$$

Rappelons que d'habitude, au lieu des  $\Psi$ , on considère les travaux d'extraction exprimés en Volt, qu'on appelle simplement «travaux d'extraction»:

$$\Phi_{M+}^{[M]} = \frac{\Psi_{M+}^{[M]}}{\mathcal{F}} ; \quad \Phi_{\theta}^{[M]} = \frac{\Psi_{\theta}^{[M]}}{\mathcal{F}} \quad (4, 13)$$

(1) Dans les théories de l'émission thermoélectronique, on exclut souvent de l'expression de  $\Psi_{\theta}^{[M]}$  le terme  $\mu_{\theta}^D$  (voir Schottky (8)), qui entre à faire partie de la constante  $A$  dans l'expression du courant de saturation. Pour l'électron la seule contribution éventuelle à  $\mu_{\theta}^D$  est celle correspondante au spin. D'habitude on posé  $\mu_{\theta}^D = 0$ , et donc:  $\Psi_{\theta}^{[M]} = -\eta_{\theta}^{[M]} - \mathcal{F} V^*$

De façon approchée (1), on écrit:

$$z \Phi_{\Theta}^{[M]} + \Phi_{M+}^{[M]} = \Sigma I + \Lambda \quad (4, 14)$$

Les relations précédentes appellent quelques remarques.

1) Considérons le cas dans lequel la surface du métal est couverte d'un film monomoléculaire, équivalent, du point de vue électrique, simplement à une double couche électrique (de « puissance »  $\mathcal{P}$ ).

Supposons d'abord que cette couche agisse simplement électriquement et sans introduire des effets de « résistance de passage ».

Dans ce cas, sa présence a simplement pour effet d'introduire dans  $V^{[M]} - V^*$  un terme additionnel  $4\pi \mathcal{P}$ .

De cette façon chacune des deux grandeurs  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$  et  $\Phi_{M+}^{[M]}$  est changée; mais l'expression  $z \Phi_{\Theta}^{[M]} + \Phi_{M+}^{[M]}$  reste costante.

Cette remarque peut servir à mettre en évidence certains aspects de la signification de  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$  et de  $\Phi_{M+}^{[M]}$ .

Ces grandeurs comprennent en effet des termes de travail chimique et des termes de travail électrique. Si, en laissant constants les potentiels chimiques à l'intérieur du métal, on fait changer la part du travail électrique qui entre dans le  $\Phi$ ; les  $\Phi$  changent, mais aussi les concentration d'équilibre des ions et des électrons dans le vide varient; puisque dans les conditions d'équilibre, les relations:

$$\eta_{\Theta}^{[M]} = \eta_{\Theta}^{(P)} \quad \text{et} \quad \eta_{M+}^{[M]} = \eta_{M+}^{(P)} \quad (4, 15)$$

doivent rester vérifiées.

2) Selon I. N. Stranski et R. Suhrmann (10), on ne pourrait pas poser:

$$\Lambda + \Sigma I = \Phi_{M+}^{[M]} + z \Phi_{\Theta}^{[M]}$$

mais par contre on devrait poser:

$$\Lambda + \Sigma I = \Phi_{M+}^{[M]} + z \Phi_{\Theta}^{[M]} + \mathcal{L}_I^{[M]} \quad (4, 16)$$

$\mathcal{L}_I^{[M]}$  étant le travail d'ionisation à l'intérieur du réseau.

En d'autres mots,  $\Phi_{M+}^{[M]}$  et  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$  seraient simplement des travaux d'extraction, auxquels il faudrait ajouter un travail « de fabrication » à l'intérieur du réseau.

Si nous acceptons l'hypothèse qu'à l'intérieur du réseau soit vérifiée, dans les conditions qu'on considère, la relation d'équilibre d'ionisation interne:

$$\mu_M^{[M]} = \mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\Theta}^{[M]}, \quad \text{nous avons: } \mathcal{L}_I^{[M]} = 0.$$

3) Selon Stranski et Suhrmann (10) on doit en plus tenir compte du fait que l'extraction des atomes, des électrons, et des ions, se produit, en réalité, à partir de différentes positions.

Cela pourrait expliquer les fortes différences que Smith (11) a trouvé entre les valeurs expérimentales (2) des deux membres de l'équation (3, 13).

(1) Voir un autre rapport à cette réunion (9).  $\Sigma I$  (Volt) est la somme des potentiels d'ionisation et  $\Lambda$  est la variation d'enthalpie dans la sublimation, à la température  $T$ .  $\Lambda$  est exprimée en joule/mole/ $\mathcal{F}$ .

(2) Les déterminations expérimentales de Smith (11) ont donné: pour le Wolfram (dont l'émission ionique concerne les ions  $W^+$ ):

$$\Sigma I = 7,1 \text{ Volt}$$

$$\Lambda = 8,3; \quad \phi_{\Theta}^{[W]} = 4,5$$

$$; \quad \phi_{W+}^{[W]} = 6,5$$

Nous ne pouvons pas dans ce rapport insister sur ces points qui demandent évidemment encore des études expérimentales et théoriques.

On peut d'ailleurs observer:

1) tandis que  $\mu_{\Theta}^{[M]}$  est une propriété «de volume», la différence  $V^{[M]} - V^*$  dépend, avec toute probabilité, des propriétés cristallographiques (et structurales en général) de la surface, aussi que de son état de contamination éventuelle (qui à son tour peut dépendre de l'orientation de la face exposée).]

2) dans les conditions pratiques, on peut donc prévoir l'intervention de complications dues aux écarts de la surface réelle (en général polycristalline et affectée par des irrégularités au moins à une échelle microscopique) en respect des conditions idéales qu'on considère dans la théorie ici exposée (14).

### *Systèmes avec différentes espèces ioniques.*

Lorsqu'on considère des processus auxquels différentes espèces ioniques de valence  $z_m$  et  $z_h$  peuvent participer, l'état de dispersion chimique contient les ions de valence maximum  $z_h$  et les électrons (groupes résistants).

On aura donc:

$$-\mu_M^D + \mu_{M^m}^D + z_m \mu_{\Theta}^D = \mathcal{L}_{M^m}^D \quad (5, 1)$$

(travail chimique d'ionisation  $M \rightarrow m$  à l'état de dispersion);

$$-\mu_{M^m}^D + \mu_{M^h}^D + (z_h - z_m) \mu_{\Theta}^D = \mathcal{L}_{m,h}^D \quad (5, 2)$$

(travail chimique d'ionisation  $m \rightarrow h$ ).

A l'intérieur du métal  $M$ , on peut d'ailleurs admettre:

$$\mu_{M^m}^{[M]} + z_m \mu_{\Theta}^{[M]} = \mu_M^{[M]} \quad ; \quad \mu_{M^h}^{[M]} + (z_h - z_m) \mu_{\Theta}^{[M]} = \mu_{M^m}^{[M]} \quad (5, 3)$$

et donc:

$$\mu_{M^h}^{[M]} + z_h \mu_{\Theta}^{[M]} = \mu_M^{[M]} \quad (5, 4)$$

Par conséquent les travaux d'extraction de  $M^m$  et  $M^h$ , dans le vide, sont:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\Phi_{M^m} &= \mu_{M^m}^D + z_m \mathcal{F}(V^* - V^{[M]}) - \mu_{M^m}^{[M]} \\ \mathcal{F}\Phi_{M^h} &= \mu_{M^h}^D + z_h \mathcal{F}(V^* - V^{[M]}) - \mu_{M^h}^{[M]} \end{aligned} \quad (5, 5)$$

On aurait donc:

$$\Sigma I + A = 15,4$$

$$\phi_{\Theta}^{[W]} + \phi_{W^+}^{[W]} = 11,0$$

Pour le Molybdène, selon Smith:

$$\Sigma I = 7,3 \quad ; \quad A = 6,3$$

$$\phi_{\Theta}^{[Mo]} = 4,4 \quad ; \quad \phi_{Mo^+}^{[Mo]} = 6,1$$

On a donc:

$$\Sigma I + A = 13,6$$

$$\phi_{\Theta}^{[Mo]} + \phi_{Mo^+}^{[Mo]} = 10,5,$$

Les différences entre les résultats des deux additions sont donc bien supérieures, dans les deux cas, aux erreurs inhérentes à l'usage d'une relation qui n'est pas exacte comme la (4, 14).

Selon L. P. Smith (11), le travail  $\phi_{M^m}^{[M]}$  déduit de  $A + \Sigma I - z \phi_{\Theta}^{[M]}$  serait un «travail d'extraction vrai»; tandis que celui qu'on mesure ne serait qu'un travail d'extraction «apparente», avec intervention d'une énergie auxiliaire, qui ne serait pas une énergie comparable à l'énergie limite de Fermi pour les électrons.

Selon les données expérimentales de Barnes (12), pour le Molybdène on aurait:  $\phi_{Mo^+}^{[Mo]} = 8,2$ , et pour le Wolfram, Moon (13) a trouvé:

$$\phi_{W^+}^{[W]} = 10 \div 11$$

L'écart entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux serait donc beaucoup moins important de celui qu'on déduit des données de Smith.

On a donc:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(\Phi_{M^h} - \Phi_{M^m}) &= \mu_{M^h}^D - \mu_{M^m}^D + \mathcal{F}(z_h - z_m)(V^* - V^{[M]}) - \mu_{M^h}^{[M]} + \mu_{M^m}^{[M]} = \\ &= \mathcal{L}_{m,h}^D - (z_h - z_m) \mu_{\Theta}^D + \mathcal{F}(z_h - z_m)(V^* - V^{[M]}) - \mu_{M^h}^{[M]} + \mu_{M^m}^{[M]} = \\ &= \mathcal{L}_{m,h}^D - (z_h - z_m) \mathcal{F}\Phi_{\Theta}^{[M]} - (z_h - z_m) \mu_{\Theta}^{[M]} - \mu_{M^h}^{[M]} + \mu_{M^m}^{[M]} = \\ &= \mathcal{L}_{m,h}^D - (z_h - z_m) \mathcal{F}\Phi_{\Theta}^{[M]} \quad (5, 6)\end{aligned}$$

Si donc on admet qu'à l'intérieur du métal subsiste l'équilibre entre les différentes formes d'ionisation, la différence entre les travaux d'extraction ioniques est rapportée à  $\mathcal{L}_{m,h}^D$  et à  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$ .

On doit donc reconnaître que toutes les circonstances qui peuvent produire des variations de  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$  (en particulier la présence de doubles couches), font varier aussi la différence entre ces travaux d'extraction des différentes formes, et peuvent donc favoriser l'une ou l'autre (et cela même si l'on ne considère pas l'intervention spécifique de causes de dissipation chimique).

Les causes d'augmentation de  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$  diminuent la différence  $\Phi_{M^h}^{[M]} - \Phi_{M^m}^{[M]}$  et donc favorisent l'extraction de  $M^h$ .

Il est peut-être superflu de souligner le point que  $\Phi_{M^h}^{[M]}$  et  $\Phi_{M^m}^{[M]}$  sont des grandeurs concernant le système: métal/vide.

Dans le cas des systèmes: métal/solution, la situation est changée de façon assez radicale.

#### Contact: Métal/solution.

Nous considérons une condition idéale correspondante aux hypothèses suivantes:

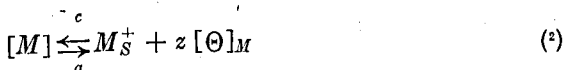
a) La structure et les propriétés à l'intérieur de la phase métallique sont celles qui correspondent à l'état d'équilibre complet (sans contraintes, ni anomalies) pour les conditions physique envisagées;

b) la surface du métal  $M$  exposée à la solution est dans un état d'équilibre cristallographique complet, c'est-à-dire la « configuration cristallographique » de cette surface est stable.

En admettant définissables <sup>(1)</sup> des potentiels chimiques pour chacune des « espèces atomiques » correspondantes aux différentes « positions » (et donc aux différentes énergies de liaison), cet état d'équilibre serait exprimé par l'égalité de tous ces potentiels.

c) Il y a équilibre complet entre les régions internes et la région superficielle de la phase métallique.

d) Les seuls processus possibles au contact métal/solution sont:



c'est-à-dire notre électrode est « simple », dans le sens de E. Lange (7).

(1) Voir par exemple Volmer (15).

(2) Les processus de ce genre peuvent être considérés comme des processus d'échange des ions  $M^+$  entre les deux phases: Métal et solution; même si l'on devrait admettre, pour la direction cathodique (c) de réaction qu'il soit d'abord nécessaire que l'ion  $M_S^+$  soit neutralisé par un électron sortant du métal.

Dans les conditions idéales ici considérées, le « mécanisme » réel des processus n'a pas d'influence. Il est par contre décisif pour la cinétique des processus mêmes.

e) Ces processus se déroulent de façon réversible.

Pour un point à l'intérieur de la solution, où le potentiel électrique moyen soit  $V^S$ , posons:

$$\eta_{M+}^S = z \mathcal{F} V^S + \mu_{M+}^S = z \mathcal{F} V^S + \mu_{M+}^0 + \mathcal{L}_{M+}^{OS} \quad (6, 1)$$

Posons:

$$\mathcal{L}_{M+}^{DO} = \mu_{M+}^0 - \mu_{M+}^D = \text{travail chimique normal à fournir dans la solvation} \quad (6, 2).$$

Nous aurons:

$$\eta_{M+}^S = z \mathcal{F} V^S + \mu_{M+}^D + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} \quad (6, 3)$$

Si nous considérons maintenant l'équilibre: métal/solution, dans des conditions où le seul processus électromoteur soit l'échange des ions  $M^+$  entre les deux phases (et encore dans des conditions idéales du point de vue de l'équilibre cristallographique), on aura:

$$\eta_{M+}^{[M]} = \eta_{M+}^S \quad (6, 4)$$

c'est-à-dire:

$$\mu_{M+}^{[M]} + z \mathcal{F} V^{[M]} = \mu_{M+}^{[M]} - z \mu_{\Theta}^{[M]} + z \mathcal{F} V^{[M]} = \mu_{M+}^S + z \mathcal{F} V^S \quad (6, 5)$$

et donc:

$$z \mathcal{F} (V^{[M]} - V^S) = \mu_{M+}^S - \mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\Theta}^{[M]} \quad (6, 6)$$

$$z \mathcal{F} V^{[M]} + \mu_{M+}^{[M]} - z \mu_{\Theta}^{[M]} = z \mathcal{F} V^S + \mu_{M+}^D + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} \quad (6, 7)$$

ou encore:

$$\begin{aligned} z \mathcal{F} (V^{[M]} - V^S) &= z \mathcal{F} \varphi_{\Theta}^{[M]S} = \mu_{M+}^D + z \mu_{\Theta}^{[M]} - \mu_{M+}^{[M]} + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} = \\ &= \mu_{M+}^D + z \mu_{\Theta}^{[M]} - \mu_{M+}^{[M]} - z \mu_{\Theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} = \\ &= \mathcal{F} \Phi_{M+}^{[M]} - z \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} = \\ &= \mathcal{L}_I^D + \mathcal{L}_{M+}^{[M]D} - z \mathcal{F} \Phi_{\Theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} - z \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) = \\ &= \mathcal{F} (\Sigma I + -\Lambda - z \Phi_{\Theta}^{[M]} - W_{M+}) + \mathcal{L}_{M+}^{OS} - z \mathcal{F} (V^* - V^{[M]}) \quad (6, 8) \end{aligned}$$

On peut écrire aussi:

$$\begin{aligned} z \mathcal{F} \varphi_{\Theta}^{[M]S} &= \Psi_{M+}^{[M]} + z \Psi_{\Theta}^{[M]} - z \mu_{\Theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{M+}^{DO} + \mathcal{L}_{M+}^{OS} \simeq \mathcal{F} (\Sigma I + \Lambda - W_{M+}) + \\ &+ \mathcal{L}_{M+}^{OS} - z \mu_{\Theta}^{[M]} \quad (6, 9) \end{aligned}$$

Les relations précédentes mettent en évidence que même:

a) avec la connaissance des valeurs expérimentales de  $\Sigma I$ ,  $\Lambda$ ,  $\Phi_{\Theta}^{[M]}$ ;

b) en supposant possible d'évaluer  $W_{M+}$  avec une approximation élevée, l'évaluation de  $\varphi_{\Theta}^{[M]S}$ , «force électromotrice absolue» au contact métal/solution, est toujours affectée d'indétermination.

(1)  $W_{M+}$  est ce qu'on appelle «énergie de solvation normale» de l'ion. En voie d'approximation on pose  $\mathcal{F} W_{M+} = -\mathcal{L}_{V+}^{DO} \cdot W_{M+}$  comprend aussi la contribution des forces d'image de la solution.  $W_{M+}$  est exprimée en Volt (c'est à dire en joule/mole/96500 coulomb/équivalent).

L'indétermination qu'on rencontre peut en générale concerner:

a) la partie électrique des travaux d'extraction dans le vide des électrons ou des ions du métal (et donc les tensions de double couche à la surface du métal);

b) le travail total d'extraction des ions de la solution dans le vide, ou bien sa partie électrique si l'on accepte les évaluations théoriques de la partie chimique du travail de solvation.

La plupart des théories qui ont la prétention d'aboutir à une évaluation de  $\Phi_{\theta}^{[M]S}$  sont basées sur des hypothèses implicites, qui ne peuvent pas être considérées comme admissibles en général.

Examinons les principales.

1) La théorie de Fajans (1) est implicitement basée sur l'assimilation de  $\Phi_{\theta}^{[M]}$  à la *partie chimique* du travail d'extraction des électrons du métal.

2) La théorie de Makishima (19) est basée sur les hypothèses:

a) que la différence de potentiel électrique solution/vide soit négligeable (20);

b) que le potentiel chimique  $\mu_{\theta}^{[M]}$  des électrons à l'intérieur du métal coïncide avec l'énergie limite de Fermi.

3) La théorie de Eucken est basée sur l'hypothèse implicite que le travail d'extraction des ions du métal coïncide avec sa partie chimique (2).

4) La théorie de Latimer, Pitzer, Slausky (22) est basée sur l'hypothèse que  $\Phi_{\theta}^{[M]}$  coïncide avec la partie « chimique » du travail d'extraction des électrons du métal.

Je ne peux pas dans ce rapport développer davantage la discussion de ce problème fondamental pour l'électrochimie.

Je me bornerai donc à remarquer que sur la base des données expérimentales concernant les « effets Volta »:  $V^{*\alpha} - V^{*\beta}$  entre les différentes phases, on peut essayer d'évaluer au moins l'ordre de grandeur de la différence des potentiels électriques moyens internes [Galvanispannung de Lange (7)] de deux phases susceptibles d'échanger un seul porteur de charge, dont la partie chimique du travail de transport soit accessible à un calcul convenable (comme par ex. la partie chimique du travail de solvation des ions) (3).

### *Tensions relatives d'électrodes.*

Les considérations que nous avons développées dans ce qui précède sont probablement suffisantes pour nous montrer une fois de plus:

1) que la définition de la « différence de potentiel électrique », entre des points à l'intérieur de deux milieux différents peut être donnée seulement avec des précautions spéciales, et en introduisant des conventions;

(1) V. Fajans (16). Je n'ai pu consulter les mémoires originaux. Mes remarques sont donc basées sur les exposés de la théorie de Fajans, dus à Eucken (17) et à Koenig-Lange (18).

Pour une discussion de cette hypothèse voir (6) et (21).

(2) Voir (17) formule (140) page 1322.

(3) Note ajoutée pendant la correction.

Mr. le Professeur Burgers a eu l'amabilité de porter à ma connaissance deux travaux sur l'argument, parus en Hollande pendant la guerre (23) et (24), et qui portent une très importante contribution à l'étude du problème, justement dans le sens ici indiqué.

Dans l'un d'eux (23), Mr. Burgers complète la théorie de Makishima en tenant compte de la différence de potentiel: solution/vide, sur la base de calculs de Verwey (25). Je me propose de revenir sur la question dans une publication ultérieure.

2) que cette grandeur non seulement n'est accessible à aucune détermination expérimentale directe; mais aussi son évaluation théorique (à part les erreurs de raisonnement) ne semblerait actuellement pouvoir fournir qu'un ordre de grandeur d'approximation assez grossière;

3) si donc son emploi est indiscutablement utile pour l'étude des systèmes électrochimiques, il serait, à mon avis <sup>(1)</sup>, à conseiller d'avoir recours, dans la position des problèmes, et dans les définitions, avant tout aux « tensions relatives d'électrode », c'est-à-dire aux grandeurs du genre des  $\mathcal{E}$  et  $E$ , dont j'ai fait usage dans d'autres rapports à cette réunion (26), et qui concernent les différences entre des valeurs de  $V$  se rapportant à phases constituées par les mêmes matériaux.

Ces grandeurs sont, en effet, directement accessibles à l'expérience et, en plus, gardent une signification physique claire et exempte de toute convention.

Dans mon opinion il serait en tout cas préférable l'abandon des expressions: *potentiel d'électrode*, *potentiel normal* etc., lesquelles sont décidément incorrectes.

$\mathcal{E}$  peut représenter indifféremment:

1) la différence entre les potentiels électriques moyens  $V$ , à l'intérieur des deux phases; (Galvanispannung de M. Lange),

2) la différence entre les potentiels électriques en deux points, situés, dans le vide, à des distances égales, et de l'ordre de grandeur de  $10^{-4}$  cm., respectivement à la surface de l'une et à celle de l'autre phase. La différence entre chacun de ces potentiels et le potentiel moyen à l'intérieur de la phase correspondante, peut être, en effet, considérée indépendante de l'état électrique de celle-ci, et elle a donc une valeur commune pour les deux points. D'autre part la différence des potentiels électriques de ces deux points peut être définie sans ambiguïté puisqu'ils sont dans le vide et au delà du rayon d'action des forces d'image (Voltaspannung de Lange).

3) la différence entre les potentiels thermodynamiques partiels molaires  $\eta_\theta$  des électrons dans les deux phases, divisée par  $\mathcal{F}$  <sup>(2)</sup>.

En effet on peut admettre que l'état d'électrisation soit sans influence sur les valeurs des « potentiels chimiques »  $\mu_\theta$ , qui donc restent égales dans les deux phases, lesquelles sont du même matériau.

Considérons une chaîne électrochimique idéale (dans le sens précisé) dont les extrémités (Bornes)  $H$  et  $K$  soient du même métal (et que nous supposons reliées à des conducteurs également identiques entre eux).

Les échanges de charges électriques entre la chaîne et le reste du système global, en conditions isothermes et de stationnarité électrique, sont alors des phénomènes qui se compensent mutuellement du point de vue chimique, thermique et pour ce qui concerne les énergies « associées » aux mouvements d'ensemble des particules chargées dans le transport du courant. Ces échanges peuvent donc être considérés comme un phénomène purement électrique, auquel correspondent échanges de travail complètement définis par la tension électrique  $\varphi^{HK}$  aux bornes, et par le courant.

Les modifications se produisant dans la chaîne sont équivalentes, dans leur ensemble, à des transformations purement chimiques, auxquelles correspond une

(1) J'ai déjà soutenu ce point de vue (qui au fond correspond à celui de Gibbs (4), Guggenheim (5) etc.) dans une série d'autres publications (27).

(2) On pourrait appeler cette différence: « tension électrochimique entre les deux phases, par rapport à l'électron ».

variation bien déterminée de l'énergie libre  $F_c$  de la chaîne considérée comme système à soi.

Soit  $\Delta F_c$  l'augmentation de  $F_c$  <sup>(1)</sup> qui correspond à la circulation « virtuelle » (sans phénomènes irréversibles) à l'intérieur de la chaîne de  $K$  vers  $H$  d'une charge positive  $z\mathcal{F}$  (nous considérons la circulation de « courants conventionnels » c'est-à-dire supposés transportés uniquement par des charges positives).

Nous avons à volume constant :

$$\varphi^{HK} = - \frac{\Delta F_c}{z\mathcal{F}} \quad (7, 1)$$

Nous devons ajouter une remarque concernant l'étude de portions séparées dans la chaîne.

La définition de grandeurs comme les  $V^a$  et les  $\eta_i^a$  exige d'avoir référence au système global (avec inclusion de tous les conducteurs en état d'interaction électrique avec  $z$ , et du diélectrique).

Pour la définition, à l'intérieur de la chaîne, de grandeurs comme les  $\varphi^{a\beta}$ , les  $\mathcal{T}_i^{a\beta}$ , les  $A_{AB}^{a\beta}$ , lesquelles sont les seules qui interviennent dans les problèmes concrets, l'influence du monde extérieur (en conditions stationnaires) est par contre complètement précisée par la tension  $\varphi^{HK}$  aux bornes de la chaîne.

Lorsqu'on étudie séparément dans la chaîne une portion ayant extrémités de différents matériaux, on doit considérer que les échanges de charges (même dans l'état stationnaire) peuvent mettre en jeu en outre des effets qu'on introduit par moyen des  $\mathcal{T}_i^{a\beta}$  et des  $A_{AB}^{a\beta}$ , des effets éventuels correspondant à des énergies « associées » au mouvement d'ensemble des porteurs de charge.

En voie provisoire nous avons omis ces effets dans nos considérations (sur la base d'arguments que je me propose de développer en détail ailleurs); mais il faut avouer que le problème a été a trop négligé jusqu'à présent.

### Orientation cristallographique.

Un problème dont l'intérêt est évident est celui de l'influence de l'orientation cristallographique, des surfaces d'électrodes exposées aux solutions, sur les propriétés électrochimiques des métaux.

En supposant les conditions d'idéalité, considérées en précédence, comme vérifiées, (par exemple que la surface de  $M$  exposée à la solution soit une portion, assez éloignée des arêtes <sup>(2)</sup>, d'une face, idéalement régulière, d'un monocristal parfait) la valeur de  $\varphi_p^{[M]S}$  et donc celle de  $\mathcal{E}_p$  ne saurait pas dépendre de l'orientation cristallographique de cette face <sup>(3)</sup>.

(1) J'attire l'attention sur le fait que  $\Delta F_c$  indique ici l'augmentation de  $F_c$  (c'est-à-dire la différence: valeur finale-valeur initiale), tandis que, dans la littérature (surtout en Amérique)  $\Delta F$  indique parfois la diminution de  $F$ . De cette façon la forme de l'équation (7,1) est la même, mais elle correspond dans les deux cas à des conventions opposées sur le signe des  $\Delta F_c$ .

(2) De cette façon on exclut toute possibilité de complication:

1°) du point de vue cristallographique, à cause donc de la présence des arêtes, ecc. et en général du fait que le travail moyen de séparation des atomes superficiels peut s'écarter de façon sensible de  $\varphi^{1/2}$ , c'est-à-dire de « l'Abtrennungsarbeit aus der Halbkristallage » de Kossel (28) et de Stranksi (29);

2°) de la part d'irrégularités du réseau.

(3) Les conclusions apparemment opposées, de Lorenz (30) ne peuvent regarder que des grandeurs différentes de  $\mathcal{E}_p$ , comme nous l'avons définie. En tout cas on ne peut pas prendre comme point de départ, pour une étude de ce genre, l'équation de Makishima; mais par contre on devrait établir les conditions réelles des échanges d'ions entre métal et solution.

En effet  $\mathcal{E}_s$  viendrait à dépendre seulement des propriétés internes (de volume) des deux phases.

La situation change de façon radicale lorsqu'on envisage le comportement des électrodes en dehors des conditions d'équilibre (même s'il s'agit de conditions d'absence de courant extérieur).

La constitution des doubles couches (et donc la répartition du champ électrique) et des films d'adsorption éventuels; les états d'inhibition de la surface, dépendent en effet, pour un métal donné, de l'orientation cristallographique de la surface qu'on expose à la solution. D'autre part ces propriétés ont une importance fondamentale sur le comportement électrochimique du type cinétique des métaux.

L'intérêt d'une étude systématique de ce comportement sur les monocristaux est donc bien évident.

### *Processus d'échange d'électrons entre un métal et une solution.*

Notre étude des systèmes métal/solution a été essentiellement limitée aux cas, dans lesquels le résultat final des processus, qui se déroulent à la surface métal/solution, est l'échange des ions  $M^+$  (1).

Étudions maintenant les cas dans lesquels le résultat final est par contre l'échange d'électrons.

Nous admettons que la réaction électrochimique:



soit bien définie et qu'elle soit la seule possible à la surface métal/solution. Nous supposons en plus que des conditions d'idéalité de l'électrode, analogues à celles précédemment définies, soient réalisées. Soient:

$\eta_{R_s}^S$  et  $\eta_{O_X}^S$  les potentiels thermodynamiques partiels molaires des espèces  $R_s$  et  $O_X$  et posons:

$$\mathcal{T}_{ReOX} = \eta_{O_X}^S + z \eta_{\Theta}^{[M]} - \eta_{R_s}^S \quad (9, 1)$$

(travail total à fournir pour la réaction).

Nous poserons aussi, à titre de définition (2)

$$z \eta_{\Theta}^S = \eta_{R_s}^S - \eta_{O_X}^S \quad (9, 2)$$

et donc:

$$\mathcal{T}_{R_s, O_X} = z (\eta_{\Theta}^{[M]} - \eta_{\Theta}^S) \quad (9, 3)$$

(1) Lorsque le métal n'est pas isolé, ces processus sont en général suivis par des échanges d'électrons aux contacts intermétalliques.

(2)  $R_s$  et  $O_X$  sont les symboles chimiques des espèces dissoutes, qui respectivement donnent et reçoivent les électrons dans les processus d'échange (forme réduite et forme oxydée).

(3) On peut évidemment donner de  $\eta_{\Theta}^S$  aussi une définition directe, comme on fait pour  $\eta_{\Theta}^{[M]}$ . Dans ce but il faut considérer les niveaux électroniques effectivement intéressés dans la réaction.

Ces niveaux, dans le cas de la phase métallique, correspondent (selon le schéma de la théorie des bandes d'énergie) aux bandes plus élevées. Analogiquement, dans la solution, les groupes de niveaux complètement occupés et qui ne peuvent pas céder d'électrons (dans les conditions considérées) peuvent être considérés comme une propriété interne d'espèces chimiques « non transformables » (groupes résistants de Schottky) et donc ne doivent pas être considérés dans la définition des  $\mathcal{L}_{\Theta}^S$  et  $\eta_{\Theta}^S$ . Il faut considérer que, même dans le cas de la solution, les niveaux qui par contre sont intéressés dans la réaction, sont des niveaux « perturbés » par l'ensemble des actions que le milieu exerce sur les particules réagissantes; et donc on peut considérer des « bandes d'énergie » en relation à la répartition des conditions (internes et vis à vis du milieu) des différentes particules.

Comme on a vu (en posant, comme d'habitude:  $\mu_{\theta}^D = 0$ ):

$$\Psi_{\theta}^{[M]} = -\eta_{\theta}^{[M]} - \mathcal{F} V^* \quad (9, 4)$$

On peut donc écrire:

$$\mathcal{T}_{OXR_s} = -\mathcal{T}_{R_sOX} = z [\eta_{\theta}^S + \Psi_{\theta}^{[M]} + \mathcal{F} V^*] \quad (9, 5)$$

En admettant, comme d'habitude, la partition des  $\eta$ , nous pouvons aussi écrire:

$$\mathcal{T}_{OXR_s} = -\mathcal{T}_{R_sOX} = z \mathcal{F} (V^* - V^S) + z \Psi_{\theta}^{[M]} + \mu_{R_s}^S - \mu_{OX}^S \quad (9, 6)$$

En conditions idéales:

$$\mathcal{T}_{OXR_s} = 0 \quad (9, 7)$$

On a déjà remarqué que  $\Psi_{\theta}^{[M]} + \mathcal{F} V^*$  ne peut dépendre de l'orientation cristallographique de la surface exposée de l'électrode (1).

### *Travail d'extraction des électrons au contact métal/solution.*

Pour les systèmes métal/solution, pour lesquels les processus d'électrode exigent l'échange d'électrons entre les deux phases (systèmes typiques d'oxydo-réduction; électrodes à oxygènes et à hydrogène; éventuellement les processus d'électrodéposition des métaux), il est tout à fait naturel de poser la question de l'intervention du travail d'extraction  $\Psi_{\theta}^{[M]}$  des électrons du métal  $M$  constituant l'électrode.

Nous commençons à considérer l'influence de  $\Psi_{\theta}^{[M]}$  sur les valeurs des tensions idéales  $\varphi^{[M]S}$  pour les cas dans lesquels il y a sûrement échange d'électrons.

Comme on a vu (4, 7), en posant  $\mu_{\theta}^D = 0$ , on a:

$$\Psi_{\theta}^{[M]} = -\mu_{\theta}^{[M]} + \mathcal{F} (V^{[M]} - V^*) \quad (10, 1)$$

La tension électrique  $\varphi^{[M]*} = V^{[M]} - V^*$  (10, 2) comprend essentiellement les contributions des doubles couches existant éventuellement dans la région superficielle du métal (2).

Sur la base de la théorie de l'émission d'électrons dans le vide,  $\Psi_{\theta}^{[M]}$  définit la concentration  $C^*$  des électrons, dans une condition d'équilibre métal/vide (3), dans la région où  $V^*$  est défini.

Selon l'interprétation cinétique de cet équilibre, elle définit donc aussi la valeur commune d'équilibre des vitesses des processus partiels d'échange d'électrons. Les théories des phénomènes d'émission admettent qu'en passant de cette conditions d'équilibre à la condition de courant de saturation, la vitesse d'émis-

(1) Comme pour tous les autres cas rencontrés dans notre étude, lorsque on considère des conditions s'écartant de l'idéalité, et donc pour tous les problèmes de cinétique, cette orientation peut jouer un rôle, même très important, en influençant les causes d'irréversibilité dans les processus d'électrode.

(2)  $\varphi^{[M]*}$  comprend donc p. ox. la double couche de Frenkel. Elle ne comprend par contre pratiquement aucune contribution due aux « charges libres » existant éventuellement à la surface du métal.

(3) Cette condition d'équilibre peut s'exprimer sous la forme:

$$\eta_{\theta}^{[M]} = \eta_{\theta}^* = -\mathcal{F} V^* + \mu_{\theta}^{(o)} + RT \ln c_{\theta}^*$$

( $\mu_{\theta}^{(o)}$  étant le « potentiel chimique normal des électrons dans le vide »). Il est peut être superflu de souligner le fait que  $\Psi_{\theta}^{[M]}$  ne correspond pas simplement à une « énergie d'activation ».

sion ne subit pas de changements <sup>(1)</sup>, et le champ électrique appliqué a donc seulement l'effet de rendre pratiquement négligeable la « charge spatiale », et la vitesse du processus inverse de condensation.

En passant maintenant à l'étude des échanges d'électrons dans les systèmes: métal/solution, on doit reconnaître l'existence de toute une série de différences par rapport aux conditions précédentes.

1°) Avant tout, les transitions des électrons ne se produisent pas dans le vide, mais dans la solution, et à des distances de la surface du métal, qui sont certainement de l'ordre de grandeur de  $10^{-8}$  cm. La situation est donc complètement changée pour ce qui concerne les forces d'image. La contribution des forces d'image « classiques » au travail de passage, est tout à fait éliminée, et, pour ce qui concerne les forces d'image « non classiques » <sup>(2)</sup>, au lieu de la microstructure de la surface métallique, nous devons considérer la microstructure de la région interphase métal/solution.

2°) Dans le système métal/vide, la condition d'équilibre  $\eta_{\theta}^{[M]} = \eta_{\theta}^*$  est atteinte essentiellement par variation de  $\mu_{\theta}^*$ , sans changement ni de  $\mu_{\theta}^{[M]}$  ni de  $\varphi^{[M]}$ . Les champs électriques appliqués peuvent influencer l'allure de la barrière de potentiel lorsque le gradient électrique dépasse, à la surface métallique, des valeurs très élevées (de l'ordre minimum de  $10^{-6}$  Volt/cm), c'est-à-dire dans les conditions qu'on appelle « d'émission de champ ». Dans les systèmes métal/solution, une condition d'équilibre est par contre atteinte essentiellement par variation de la différence  $\varphi^{[M]S}$  des potentiels électriques moyens à l'intérieur des deux phases, à la suite d'échanges de charges entre celles-ci. Cette différence de potentiel contribue directement à définir l'allure de la barrière de potentiel, étant donné sa localisation dans la région interphase, où le gradient électrique peut souvent atteindre des valeurs très élevées.

Le travail total  $\mathcal{E}_{\theta}^{*S}$  de passage d'un électron en partant de sa condition de repos dans le vide (à distance de l'ordre de  $10^{-5} \div 10^{-4}$  cm de la surface métallique) à la condition de liaison chimique dans une région de la solution, où le potentiel électrique moyen est  $V^S$  (et donc à une distance de la surface métallique d'au moins  $10^{-6}$  cm), peut s'écrire:

$$\mathcal{E}_{\theta}^{*S} = \mathcal{L}_{\theta}^{*S} + \mathcal{F}(V^* - V^S) \quad (10, 3)$$

en indiquant par  $\mathcal{L}_{\theta}^{*S}$  la partie « chimique » de ce travail.

$\mathcal{L}_{\theta}^{*S}$  comprend aussi la contribution des « forces d'image » de la solution (dont le travail est cette fois moteur).

En supposant celle-ci assimilable à un milieu diélectrique de constante diélectrique  $D$ , le potentiel de forces d'image classiques, à une distance  $x$  de la surface, dans le vide, est (pour une charge  $e$ ):

$$\frac{e^2}{4x} \frac{D-1}{D+1} \quad (10, 4)$$

(1) De façon analogue, on admet que l'évaporation dans le vide d'une phase condensée a lieu avec la même vitesse d'émission qu'en condition d'équilibre métal/vapeur.

(2) A des distances  $x$  de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, on ne peut plus admettre, pour les forces d'image, la loi « classique » de variation en fonction de  $x$ ; et pourtant, p. ex. dans la théorie de Schottky (6), on fait des hypothèses « ad hoc » sur cette loi.

(3) en posant:  $\mu_{\theta}^D = 0$ .

Le travail total de passage des électrons du métal à l'intérieur de la solution (dans une position à distance de la surface de l'ordre de  $10^{-6}$  cm) est:

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_{\theta}^{[M]S} &= \Psi_{\theta}^{[M]} + \mathcal{T}_{\theta}^{*S} = \Psi_{\theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{\theta}^{*S} + \mathcal{F}\varphi^{*S} = \\ &= -\mu_{\theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{\theta}^{*S} + \mathcal{F}\varphi^{[M]S}\end{aligned}\quad (10, 5)$$

Cette expression contient la différence des travaux des forces d'image concernant les systèmes: métal/vide; vide/solution.

Dans une condition d'équilibre à l'intérieur de la solution, les travaux de passage  $\mathcal{T}_{\theta}^{[M]S}$  et  $\mathcal{T}_{\theta}^{*S}$  sont les mêmes pour n'importe quel point de la solution et donc aussi pour des positions situées dans la région interphase.

Dans celles-ci d'ailleurs, le potentiel électrique-moyen est différent de  $V^S$ , de façon qu'aussi la partie chimique de  $\mathcal{T}_{\theta}^{*S}$  est différente de  $\mathcal{L}_{\theta}^{*S}$ , mais de façon telle à rendre égales les valeurs globales des travaux de passage.

En dehors de l'équilibre cette uniformité des valeurs des travaux de passage, n'est plus vérifiée. Le travail moteur de réaction (qui est nul à l'équilibre) peut facilement s'exprimer en fonction des travaux de passage effectifs.

Le travail molaire total à accomplir dans le passage des électrons du métal à l'état de liaison dans la région de réaction électrochimique (travail lequel est égale en valeur absolue, mais de signe opposé au travail moteur disponible dans la réaction électrochimique divisé par  $z$ ) est en effet:

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_{\theta}^{[M]r} &= \Psi_{\theta}^{[M]} + \mathcal{T}^{*r} = -\mu_{\theta}^{[M]} + \mathcal{L}_{\theta}^{*r} + \mathcal{F}\varphi^{[M]r} = \\ &= \mathcal{F}\Delta\varphi^{[M]r} + \Delta(\mathcal{L}_{\theta}^{*r} - \mu_{\theta}^{[M]r}) = \mathcal{F}\Delta\varphi^{[M]r} + \Delta\mathcal{L}_{\theta}^{*r}\end{aligned}\quad (10, 6)$$

Parrapport à la condition d'équilibre (dans laquelle il est nul)  $\mathcal{T}_{\theta}^{[M]r}$  est changé en relation aux écarts de la tension  $\varphi^{[M]r}$  et des conditions «chimiques» dans la région de réaction.

Ces écarts sont à leur tour des fonctions de la dissipation provoquée par les résistances de réaction, et donc de la vitesse de celle-ci. On peut d'abord discuter l'hypothèse que le caractère de résistance de réaction soit simplement à attribuer à la barrière qui entrave la sortie des électrons du métal.

Il est évident que les propriétés de structure de  $M$  (dont dépend aussi  $\Psi_{\theta}^{[M]}$ ), et qui sont décisives pour  $\mu_{\theta}^{[M]}$  et  $\varphi^{[M]*}$ , sont l'un des facteurs décisifs pour la «barrière de potentiel», dans les processus d'électrode impliquant l'émission d'électrons du métal. On doit d'autre part reconnaître que, dans la définition de cette barrière, pour le cas des systèmes métal/solution, on a, au lieu des forces d'image, tout l'ensemble des actions exercées par tous les constituants de la région interphase sur l'électron sortant du métal. Une partie de ces actions peut être considérée comme «purement électrostatique» et donc mise en compte par les valeurs locales du potentiel électrique moyen (1).

Les autres actions, à plus court rayon, peuvent être considérées plutôt comme des «forces de liaison chimique», ou des «perturbations» de ces liaisons. Il semble rait difficile d'admettre que le travail des forces d'image classiques du métal soit efficace pour définir les effets de barrière.

Du point de vue cinétique la différence des « temps de formation et de rela-

(1) Voir la discussion des possibilités de définir le potentiel électrique moyen aussi dans la région interphase, développée en précédence.

xation » des atmosphères polarisées dans les deux phases, pourrait par contre jouer un rôle.

Pour ce qui concerne les contributions de travail électrique, on peut observer que la tension  $\varphi^{[M]*}$  de double couche « constitutionnelle », de la phase métallique, en présence du vide, peut difficilement être considérée comme restant inaltérée dans le système métal/solution. D'autre part seulement en admettant que la tension globale  $\varphi^{[M]S}$  de contact soit la résultant d'une simple superposition: de la double couche constitutionnelle du métal, de la double couche formée à la suite des échanges de charges entre les deux phases, de la double couche d'orientation dipolaire et des doubles couches d'adsorption ionique; on peut admettre que la contribution électrique à l'énergie d'activation, dans l'émission d'électrons du métal, comprend, de façon intégrale, le travail  $\mathcal{F} \varphi^{[M]*}$  de passage à travers la double couche constitutionnelle du métal et d'autres contributions éventuelles correspondant p. ex. à une fraction  $\alpha$  de la tension de contact « absolue »  $\varphi^{[M]S}$ .

On doit en tout cas rappeler le fait que  $\varphi^{[M]S}$  est la différence de potentiel « absolue » au contact solution/métal, et ne doit pas être confondue avec la tension relative qui est la seule accessible à l'expérience (et à des calculs qui ne soient pas basés sur des hypothèses structurelles particulières).

#### Sommaire:

1) La définition de grandeurs, dont l'usage est assez courant en électrochimie: potentiel électrochimique, potentiel chimique, potentiel électrique interne, exige des précisions et un examen critique des concepts. On avance donc des propositions sur ce sujet;

2) on étudie les problèmes des conditions thermodynamiques d'équilibre: métal/vide; métal/solution (pour ce qui concerne les processus d'échange des ions du métal).

3) on discute le cas des métaux ayant différentes espèces ioniques, et l'influence de l'orientation cristalline;

4) on étudie les processus d'échange d'électrons entre un métal et une solution, et l'intervention du travail d'extraction des électrons au contact métal/solution.

#### Bibliographie (1)

- (1) P. DUHEM. *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*. T. I. p. 387. Paris (1891).
- (2) v. R. DEFAY. « *Journal de Chimie Phys.* », 46, 375 (1949).
- (3) P. DUHEM. *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*; T. I. p. 348. Paris (1891).
- (4) J. W. GIBBS. *Collected Works*; Vol. I; p. 429 (a letter of May 1899) New York (1928).
- (5) v. en particulier: E. A. GUGGENHEIM. *Thermodynamics*. p. 330 Amsterdam (1949).
- J. A. CHALMERS. *Philos. Mag.* [7] 33, 399, 416, 496, 506, 594, 599, 608 (1942).
- (6) W. SCHOTTKY. dans *Handbuch der Experimentalphysik*, XIII, 2, p. 19. Leipzig (1928).
- H. RUKOP; W. SCHOTTKY; R. SUHRMANN: *Die Physik* 3, 1 (1935). W. SCHOTTKY, dans: « Ramsauer: *Das freie Elektron*, Berlin 1940, p. 48.
- (7) a) R. BECKER: *Theorie der Elektrizität*, Band 1, Leipzig, 1949.
- b) DE DONDER: *Théorie mathématique de l'électricité*, Paris, 1925. I. PRIGOGINE: *Contributions à la théorie des électrolytes forts*, Paris 1939. L. ONSAGER. *Chem. Rev.*, 13, 73 (1933).
- A. SOMMERFELD-H. BETHE. *Handbuch der Physik*; 2 Aufl. Bd 24/2; Berlin 1939. R. H. FOWLER-E. A. GUGGENHEIM. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge 1939.
- c) C. WAGNER. *Phys. Zeits.* 25, 474 (1924). L. ONSAGER; N. T. SOMEROS. *J. Chem. Phys.* 2, 529 (1934).
- d) E. A. GUGGENHEIM. *Trans. Far. Soc.* 36, 139 (1940).

- (8) E. LANGE. dans *Handbuch der Experimentalphysik*, XII, 2, p. 265. Leipzig (1933).  
 (9) R. PIONTELLI. ce volume p. 163.  
 (10) I. N. STRANSKI - R. SUHRMAN. *The electron emission of Crystalline Metal surfaces*. London (1947); FIAT Rep. 1030.  
 (11) L. P. SMITH. *Phys. Rev.* 33, 279, 1082 (1929); 34, 1496 (1929); 35, 381 (1930).  
 (12) BARNES. « *Phys. Rev.* » 42, 492 (1932).  
 (13) P. B. MOON. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 28, 490 (1932); v. aussi A. L. REIMANN. *Thermionic emission* p. 305, London (1934).  
 (14) v. p. ex. C. HERRING - M. H. NICHOLS. « *Rev. Modern Phys.* » 21, 185 (1949).  
 (15) M. VOLMER. *Kinetik der Phasenbildung* p. 120, Dresden, Leipzig (1939).  
 (16) K. FAJANS. *Verh. dtsch. phys. Ges.* 2, 549, 709, 714 (1919).  
 (17) A. EUCKEN. *Lehrbuch der Chemische Physik*. II, 2, Leipzig (1949).  
 (18) KOENIG - E. LANGE. *Z. f. Elektrochemie*. 35, 686 (1929).  
 (19) MAKISHIMA. *Z. Elektrochem.* 41, 397 (1935).  
 (20) E. LANGE - K. NAGEL. *Z. Elektrochem.* 42, 51 (1936).  
 (21) R. PIONTELLI. *Nuovo Cimento* [9] 1, 1 (1943).  
 (22) LATIMER, PITZER, SLAUSKY. *J. Chem. Phys.* 7, 108 (1939).  
 v. A. FRUMKIN; *J. Chem. Phys.* 7. 552 (1939).  
 (23) W. G. BURGERS. *Chemischweekblad*. 39, fasc. 16-17 (1942).  
 (24) J. M. BIJVOET. *Chemischweekblad*. 37, 689 (1940).  
 (25) VERWEY. *Rec. trav. Chim.* 62, 127, 564 (1942).  
 (26) R. PIONTELLI. v. ce volume p. 79 et p. 163.  
 (27) R. PIONTELLI. *Atti XL Riun. Ann. A.E.I. S. Margherita Ligure* (1935) p. 68; « *Rendic. R. Istituto Lombardo* » (Scienze). 71, Fasc. I (1938).  
 (28) W. KOSSEL. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen M. Ph.* 135, (1927); Leipziger Vorträge (1928). p. 1.  
 (29) I. N. STRANSKI. *Z. Physik. Chem.* (A) 136, 259 (1928); (B) 11, 342 (1931); 17, 127 (1932); 26, 317 (1934) etc.  
 (30) W. LORENZ. *Zeitsch. für Naturforschung* 5<sup>a</sup>, 283 (1950).

## DISCUSSION

M. BURGERS reconnaît que les potentiels qui viennent d'être définis par M. Lange et M. Piontelli lui paraissent beaucoup plus profonds que ceux discutés et employés par M. Pourbaix et d'autres au cours de cette réunion, potentiels qui soulèvent des difficultés de définition. M. Burgers insiste sur la grande utilité d'une analyse profonde. Il rappelle avoir publié une étude sur ce sujet. Il demande des explications à propos des forces d'image et de leur rayon d'action. Il désire également des renseignements à propos des valeurs numériques des potentiels « chi » de M. Lange.

M. PIONTELLI (en réponse à M. Burgers). Je suis tout à fait d'accord sur l'utilité d'une analyse profonde du problème des tensions absolues d'électrode. Je pense qu'il faut commencer par une discussion assez approfondie des concepts généraux, et que l'évaluation théorique de valeurs numériques convenables sera de toute façon possible seulement lorsque nos connaissances sur la structure des phases et des régions interphases sera suffisamment avancée. Je regrette de n'avoir pas connaissance de votre étude sur l'argument. Pour ce qui concerne les forces d'image je préfère adopter l'inclusion du travail correspondant dans le potentiel chimique (comme fait M. Lange); parce que leur inclusion dans la partie électrique des travaux d'extraction me semble créer des difficultés dans la définition du potentiel électrique. On peut même introduire le concept « motive » (de Langmuir) qu'on emploie parfois. En tout cas justement pour les problèmes d'électrochimie il me semble que la distinction entre forces chimiques et forces d'image devient tout à fait illusoire lorsqu'on étudie les phénomènes dans les régions interphases, dans lesquelles déjà la partition du potentiel thermodynamique partiel molaire  $\eta$  entre une part électrique et une chimique est si douteuse; et même la définition des  $\eta$  présente des difficultés sérieuses.