

R. PIONTELLI
(Politecnico di Milano)

Considérations sur la cinétique électrochimique

(Exposé général)

Position du problème.

Les considérations que nous allons présenter concernent essentiellement les processus d'échange d'ions entre un métal M et une solution d'un de ses sels simples, et les lois qui relient la densité du courant à la tension d'électrode.

Le système, qui forme l'objet de ces considérations, est schématisé à la Fig. 1.

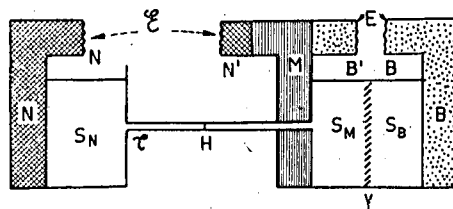


Fig. 1

M est l'électrode étudiée; S_M une solution contenant ses ions: M_S^+ (de valence z) à l'état de solvation; N l'électrode de référence, par rapport à laquelle nous définissons et mesurons des « tensions relatives d'électrode » $\mathcal{E} = V^{(N')} - V^{(N)}$ (1, 1) c'est à dire les valeurs de la différence entre les potentiels électriques: $V^{(N')}$ et $V^{(N)}$, des extrémités N' et N du système de conducteurs, qui forment la pile: $[N']/[M]/M_S^+/S_N/[N]$, dans laquelle le diaphragme N empêche la diffusion mutuelle des deux solutions (pile tensiométrique de M).

Puisque N' et N sont supposées du même métal, $\mathcal{E}$ est une grandeur (algébrique) définissable et mesurable sans ambiguïté (1).

B est l'électrode auxiliaire, moyennant laquelle on soumet M au passage du courant; (B est plongée dans la solution S , séparée de S_M par le diaphragme Y) tandis que B' est une portion du métal B , qu'on suppose soudée à M . De cette façon on peut définir et mesurer sans ambiguïté aussi la tension E , qu'on applique au système: $[B']/[M]/S_M/S_B/[B]$ (cellule de polarisation) pour obtenir la circulation de courant extérieur.

Nous pouvons définir différents groupes de valeurs de $\mathcal{E}$.

(1) Voir dans un autre rapport (1) des précisions ultérieures à ce propos.

Nous observons que la relation (1, 1) contient une convention sur les signes qu'on attribue à $\mathcal{E}$, qui est considérée positive lorsque: $V^{(N')} > V^{(N)}$, c'est-à-dire lorsque M fonctionne en cathode pour le sens de circulation « spontané » du courant, correspondant au fonctionnement de la pile comme générateur de travail électrique.

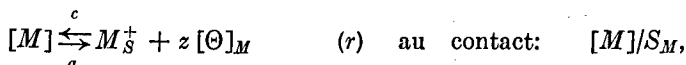
1) Nous pouvons tout d'abord considérer une condition idéale (1) dans laquelle on suppose vérifiées les conditions suivantes.

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 physiques envisagées;

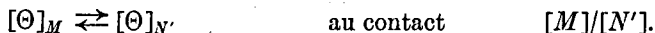
b) La surface de M exposée à la solution est dans un état d'équilibre « cristallographique » complet (1);

c) Il y a équilibre complet entre les régions internes et les régions superficielles de la phase métallique;

d) Les seuls processus possibles dans la pile: $N'/M/S_M/S_N/N$, avec la participation de l'électrode M , sont:



(c et α désignent respectivement les directions de réaction, lorsque M fonctionne en cathode ou en anode); et:



La condition d) correspond à supposer que notre électrode soit « simple » (dans le sens de E. Lange (3)).

e) Ces processus se déroulent de façon réversible; en supposant donc absente toute cause d'irréversibilité (dans le sens thermodynamique) aussi dans le fonctionnement de l'électrode de référence N (qui donc doit être considérée idéale), et en supposant négligeables les causes d'irréversibilités au contact H (que nous pourrions admettre perméable seulement aux anions supposés les mêmes dans S_M et S_N).

Dans ces conditions, soit ΔF_c l'augmentation (joule) de l'énergie libre F_c de la chaîne, laquelle correspond à la transformation chimique, produite dans la pile tensiométrique par la circulation d'une charge électrique:

$$z \mathcal{F} = z \cdot 96500 \text{ Coulomb, à volume constant;}$$

M fonctionnant en cathode, c'est-à-dire lorsque la réaction (r) avance dans le sens c .

Nous posons:

$$\mathcal{E}_r = - \frac{\Delta F_c}{z \mathcal{F}} \quad (1, 2)$$

et nous dirons que $\mathcal{E}_r$ est la « tension relative idéale » de l'électrode M dans les conditions considérées (1).

En passant aux conditions pratiques, c'est-à-dire aux électrodes réelles, nous devons distinguer les cas dans les quels l'électrode M ne porte pas de cou-

(1) C'est-à-dire qu'il n'y a aucune tendance à la production de processus spontanés de réarrangement des constituants de la surface même avec transformation de celle-ci. En acceptant la méthode de Volmer (2), et donc en admettant définissable, pour chacune des « espèces atomiques » (correspondantes aux différentes positions et donc aux différentes énergies de liaison), un potentiel chimique, on pourrait caractériser en général cet état d'équilibre cristallographique de la surface en base à l'égalité de tous ces potentiels chimiques. On peut aussi considérer que la surface de M exposée à la solution soit constituée par une portion au dehors des arêtes, d'une face régulière d'un monocristal parfait.

(2) $\mathcal{E}_r$ dépend seulement des propriétés internes des phases, et donc elle ne dépend pas de l'orientation cristallographique de la surface électrode.

rant extérieur et ceux dans lesquels il y a par contre circulation de courant extérieur.

2) Nous pouvons donc considérer un groupe de valeurs de $\mathcal{E}$ (pour les électrodes réelles), qui concernent les conditions d'absence de courant extérieur (c'est-à-dire les conditions qu'on pourrait dire « d'abandon » de l'électrode à soi-même) ⁽¹⁾.

Nous poserons donc:

$$\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_e + \Delta_A \mathcal{E} \quad (1, 3)$$

Je n'entre pas ici dans la discussion des circonstances, à cause desquelles $\Delta_A \mathcal{E}$ peut résulter $\neq 0$.

Je me borne à rappeler les cas dans lesquels les conditions a), b), c), d) pour l'idéalité de notre électrode ne sont pas réalisées et en particulier, ceux, dans lesquels elle ne peut pas être considérée simple, de façon qu'au contact $[M]/S_M$ on doit reconnaître la production de plusieurs processus.

3) Le troisième groupe de valeurs de $\mathcal{E}$ que nous devons considérer, et qui constitue l'objet de la présente étude, est celui des valeurs $\mathcal{E}_i$ de $\mathcal{E}$ en occasion de la circulation de courant extérieur. Nous poserons:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_e + \Delta_i \mathcal{E} = \mathcal{E}_A + (\Delta_i \mathcal{E} - \Delta_A \mathcal{E}) \quad (1, 4)$$

Nous appellerons les valeurs de $\Delta_i \mathcal{E}$ « surtensions en respect à la condition idéale », et celles de $(\Delta_i \mathcal{E} - \Delta_A \mathcal{E})$ « surtensions en respect à l'abandon ».

Dans l'étude des métaux on considère les valeurs absolues de ces dernières (que nous écrivons ε_c et ε_a pour la direction cathodique et anodique). Ces valeurs dépendent de toute un ensemble de facteurs, en particulier de la densité du courant, mais aussi de la façon de réaliser la pile tensiométrique et d'effectuation des mesures.

Si nous considérons les conditions correspondantes à la circulation d'un courant donné, les valeurs de ε_c (surtension expérimentale cathodique) et de ε_a (surtension expérimentale anodique) peuvent comprendre les contributions suivantes:

a) irréversibilité du processus d'électrode à cause de son déroulement avec une vitesse finie, mais sans variations des propriétés internes des phases; en absences de processus parasites et de contamination de la surface; (*surtension proprement dite*);

b) *surtension de concentration* (à cause des variations des composition dans la couche de solution S_M qui entre à faire part de la pile tensiométrique ⁽²⁾).

c) erreurs concernant la valeur réelle de la densité du courant qui définit la tension de polarisation qu' on mesure (4):

c') à cause de la disuniformité du courant à la surface de l'électrode, (en relation à la disposition de celle-ci en respect à l'autre électrode et aux parois de la cellule);

(1) La dénomination de « condition de repos », qu'on adopte d'habitude, ne me semble pas neuve, parce que, en général, la condition d'abandon n'est pas une condition de repos. $\mathcal{E}_A$ dépend en général de toute l'histoire de l'électrode et peut varier avec le temps (surtout après passage de courant).

(2) en général cette contribution dépend soit des variations de la concentration des ions M_s^{+} soit de l'établissement de gradients de concentration pour des ions quelconques.

c'') à cause de la perturbation locale produite par la présence du tuyau capillaire (erreur par effet d'écran);

c''') à cause du fait que l'aire réelle de la surface est plus grande que celle apparente.

d) erreur systématique inhérente à la méthode de mesure, par inclusion dans $\mathcal{E}_i$ de la chute de tension ohmique dans la région de S_M , parcourue par le courant polarisant, et comprise dans la pile tensiométrique (4).

e) erreur inhérent au fait que l'électrode n'est pas simple (c'est à dire à la superposition à sa surface de processus « locaux »).

f) surtension par couches recouvrantes (1).

g) contribution due aux écarts des conditions d'idéalité cristallographique, ayant une certaine persistance même en abandon.

h) contribution due aux écarts de l'électrode de référence des conditions d'idéalité.

Nous n'entrerons pas, pour brévit , dans la discussion de la plus part de ces contributions (et d'autres qu'on pourrait considérer dans de cas particuliers) pour nous borner à celles inhérentes au processus d'électrode proprement dit.

Pour simplifier, nous considérons seulement des systèmes isothermes, dans les quels on puisse isoler idéalement des portions ou des microportions, qui soient homogènes dans une ordre d'approximation acceptable pour nos buts actuels.

On reviendra sur les questions de principe dans un autre rapport (1); et, pour le moment, admettons (sous réserve):

1) que, pour tous les constituants i , dans toutes les régions α , dont soient définies la composition et les conditions physiques, soient définissables les potentiels thermodynamiques partiels molaires: η_i^α par rapport à tout l'ensemble des conducteurs en état d'interaction (capacitive et de conduction) et au diélectrique (système global).

2) avec une réserve  ncore plus prudente, qu'on puisse partager, pour des raisons de commodité, cette grandeur en une part électrostatique et une part chimique (2);

3) que cette définition des η soit possible même avec des écarts des conditions d'équilibre, de l'importance de ceux qu'on rencontre en  lectrochimie.

Le problème général qui se présente, lorsqu'on passe des conditions d'équilibre hétérogène, à l'étude de la cinétique des transformations hétérogènes est celui de déduire, en partant des grandeurs (les η), qui dépendent seulement des propriétés intérieures de chaque région, des effets, qui dépendent par contre de la structure de la région de passage et des configurations successives des particules qui se transforment en la traversant (3).

(1) nous ne considérons pas en détail cette contribution que nous excluons dans les conditions ici envisagées.

(2) Comme je discute plus en détail dans une autre communication (1), la partie électrique de η_i^α correspond à ce qu'on peut appeler le potentiel électrique moyen. Si  a n'entraîne pas des difficultés particulières lorsqu'il s'agit de phases homogènes, on a par contre des difficultés lorsqu'il s'agit de régions (comme les régions interphases), dans lesquelles les propriétés varient avec des gradients assez importants.

Dans ce cas là il semblerait seulement possible de considérer la valeur moyenne par rapport à des couches limitées par deux surfaces parallèles entre elles et à la surface de l'électrode et situées à une distance mutuelle très petite.

(3) Dans la présente étude je n'entre pas dans la question de l'influence éventuelle des « Chaleurs de transport » ( berf hrungsw rme (3)) dans la cinétique des processus d'électrode. On négligera les énergies cinétiques dans les mouvements d'ensemble des particules considérées. Je me propose de retourner sur ces points dans une étude successive.

Dans les états d'équilibre, ces facteurs doivent influencer les vitesses des processus inverses, de manière à les rendre égales, et à ne les faire dépendre que des propriétés intérieures des phases. Cette condition est réalisable, à l'équilibre, par le fait que aussi la structure de la région interphase peut alors être considérée comme une simple résultante des propriétés intérieures des phases, et l'on peut dire la même chose pour le potentiel thermodynamique partiel molaire, qu'on peut attribuer aux « configurations intermédiaires » traversées par les particules participant aux processus d'électrode.

Ceci n'est plus en général valable en dehors de l'équilibre; et, par exemple, le fait de l'existence et de la permanence de conditions de métastabilité peut être souvent attribué aux particularités des régions interphases ou des configurations intermédiaires, dont dépend la vitesse, avec laquelle les conditions d'équilibre peuvent être atteintes.

Pour cette raison, les variations du « potentiel total des forces intérieures et extérieures », qui est une mesure de la tendance des systèmes à évoluer, ne peut pas fournir en général la vitesse de transformation; et au contraire seulement une méthode cinétique générale pourrait expliquer les conditions d'équilibre pratique, qui ne sont pas prévues par la thermodynamique macroscopique.

Pour notre étude il convient d'utiliser simultanément la méthode « quasi-thermodynamique » (c'est-à-dire celle de la « thermodynamique des phénomènes irréversibles » ⁽¹⁾) et la méthode statistique. Selon la méthode quasi-thermodynamique on peut définir, pour chacun des actes de réaction $aA + \dots \rightarrow bB$, un « travail moteur total » disponible:

$$\mathcal{A} = \sum a \eta_A^\alpha - \sum b \eta_B^\beta \quad (1, 5)$$

en désignant par η_A^α le potentiel thermodynamique partiel molaire total de l'espèce A dans la région α (phase ou microphase) et par a son coefficient stœchiométrique dans la réaction.

La possibilité de la transformation et la vitesse effective dépendent des liaisons intérieures ou extérieures, auxquelles le système est sujet, et des causes de dissipation du travail moteur (c'est-à-dire des causes de création d'entropie dans l'ensemble du système et du monde extérieur), lesquelles sont, en général, à leur tour, des fonctions de la vitesse de transformation.

A mon avis cette création d'entropie, que justement l'école de Bruxelles (de De Donder (8)) a mis en premier plan dans toute la thermodynamique chimique, constitue le point essentiel aussi dans l'étude des irréversibilités des processus électrochimiques.

Le mot « dissipation », dont je ferais souvent usage, n'est peut être pas bien choisi, mais dans mon intention il devrait souligner le fait que les irréversibilités d'électrode conduisent justement à une dégradation des formes nobles d'énergie (travail électrique; énergie libre « chimique »).

Pour nos systèmes, supposés isothermes et situés dans un milieu thermodynamique, à la même température T , la mesure de cette dissipation est donc directement fournie par $T(\Delta S + \Delta S_m)$, en indiquant avec ΔS et ΔS_m les incréments des entropies respectivement du système et du milieu, et nous aurons donc $\mathcal{A} = T(\Delta S + \Delta S_m)$ (1,6).

Si, dans la chaîne des actes de transformation (et je dois reconnaître qu'aussi

(1) Voir: Duhem (5), R. Piontelli (6), M. Pourbaix (7), G. Ponder et P. Van Rysselberghe (8). Pour les développements plus récents, concernant la thermodynamique des phénomènes irréversibles, voir I. Prigogine (7).

la dénomination de « chaîne » n'est pas complètement heureuse, par ce que les actes de transformation sont, au moins partiellement, aussi en parallèle, et donc en concurrence, entre eux), certains de ces actes éprouvent des « résistances » particulièrement élevées, le système est forcé: ou bien à changer de route (en court circuitant, si possible, cet acte), ou bien à adapter la vitesse d'ensemble à la vitesse de cet acte particulier, en y localisant une disponibilité de « travail moteur » particulièrement élevée.

Dissipation dans les processus d'électrode.

Les causes des effets irréversibles, qui correspondent aux processus d'électrode, peuvent être recherchées à priori:

a) dans les propriétés de constitution interne des phases, entre lesquelles les échanges d'ions ont lieu, et donc dans la nature et les propriétés des liaisons qui engagent les ions dans ces phases;

b) dans la constitution de la région interphase, soit par des raisons intrinsèques, soit par des raisons de nature accidentelle, comme l'état d'altération, de toute origine, de la surface de l'électrode (couches d'altération par exposition à l'atmosphère, ou provenant de gaz dissous, états d'inhibition, causés par les molécules du solvant, par l'hydrogène, par les anions etc.).

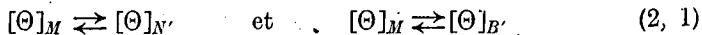
Pour rendre compte des résultats de l'expérience, il faut avancer des hypothèses, satisfaisant aux conditions générales suivantes:

1) d'expliquer la tendance à la symétrie des effets dissipatifs (anodiques et cathodiques), et leurs lois de dépendance de la température, de la densité de courant, de la nature du matériau de l'électrode, de la nature et concentration de l'anion etc. (10) (11);

2) d'expliquer les corrélations évidentes entre l'importance de ces effets dissipatifs et les autres propriétés physico-chimiques des métaux considérés, et en plus l'indépendance approximative de ces effets de la noblesse des métaux (10).

Les hypothèses que nous introduisons tout d'abord sont les suivantes:

1) Les équilibres (d'échange d'électrons aux contacts intermétalliques):



et donc leur traduction analytique:

$$\eta_{\Theta}^{[M]} = \eta_{\Theta}^{[N']} \quad \text{et} \quad \eta_{\Theta}^{[M]} = \eta_{\Theta}^{[B']} \quad (2, 2)$$

sont réalisés dans toutes les conditions à considérer.

2) Les propriétés chimiques et l'état d'équilibre entre les différents constituants, à l'intérieur des phases métalliques, ne sont pas modifiées lors du passage du courant; et par conséquent on suppose: que la relation

$$\mu_M^{[M]} = \eta_{M+}^{[M]} + z \eta_{\Theta}^{[M]} = \mu_{M+}^{[M]} + z \mu_{\Theta}^{[M]} \quad (2, 3)$$

(équilibre d'ionisation interne) soit respectée dans toute condition et que les valeurs de $\mu_M^{[M]}$, $\mu_{\Theta}^{[M]}$ et $\mu_{M+}^{[M]}$ soient les mêmes que dans les conditions d'équilibre complet, en dépit des variations éventuelles du potentiel électrostatique moyen $V^{[M]}$, et donc des valeurs séparées de $\eta_{\Theta}^{[M]}$ et $\eta_{M+}^{[M]}$.

Nous aurons donc (l'indice g caractérisant les valeurs d'équilibre):

$$\mu_{M+}^{[M]} = (\mu_{M+}^{[M]})_o ; \quad \mu_{\Theta}^{[M]} = (\mu_{\Theta}^{[M]})_o . \quad (2, 4)$$

Nous n'entrerons pas ici dans la discussion de ces hypothèses dont la base physique est d'ailleurs assez solide. Nous admettons donc que les dissipations éventuelles ne sont pas attribuables à des perturbations des distributions des niveaux énergétiques ioniques et électroniques à l'intérieur du métal, mais au plus à des modifications de l'état de la région interphase. On peut mieux préciser ce point de vue en disant que, dans notre opinion:

1) le système des niveaux électroniques et donc la valeur de $\mu_{\Theta}^{[M]}$, sont pratiquement non perturbés par les transformations d'électrode. On pourrait aussi dire que, vis à vis des processus ioniques d'échange, tout se passe comme si les électrons libres (à répartition de Fermi et avec alimentation immédiate à travers le contact intermétallique) fussent toujours dans leur état de répartition normal.

2) Les conditions chimiques des ions à l'intérieur du réseau ne sont de même pas perturbées (si l'on fait abstraction des phénomènes du genre de ceux de l'occlusion d'hydrogène etc.), et donc toute perturbation des $\mu_{M+}^{[M]}$ ne pourrait concerner que les constituants de la surface.

Pour ce qui concerne la phase métallique, nous admettrons donc que les exigences éventuelles de localisation de travail moteur laissent « chimiquement » non perturbée sa région intérieure et puissent seulement se traduire dans des variations de la densité de la charge libre distribuée à sa surface, et dans des conditions de déséquilibre (éventuellement aussi chimiques), limitées aux constituants de la couche superficielle.

Pour simplifier ultérieurement notre problème, nous admettrons aussi que:

$$\mu_{M+}^S = (\mu_{M+}^S)_o \quad (2, 5)$$

c'est-à-dire que nous supposons qu'aussi les propriétés de la solution restent inaltérées dans toutes conditions, même dans la région à proximité de l'électrode.

Posons:

$$V^{[M]} - V^S = \varphi_y^{[M]S} = \varphi_y^{[M]S} + \Delta\varphi^{[M]S} \quad (2, 6)$$

en désignant par $\varphi_y^{[M]S}$, la tension d'électrode dans les conditions idéales.

Le travail moteur total pour la réaction cathodique (avec participation de z électrons) est:

$$\vec{\mathcal{N}}_c = \eta_{M+}^S + z\eta_{\Theta}^{[M]} - \mu_M^{[M]} = z\mathcal{F}(V^S - V^{[M]}) + \mu_{M+}^S + z\mu_{\Theta}^{[M]} - \mu_M^{[M]} \quad (2, 7)$$

À l'équilibre:

$$\vec{\mathcal{N}}_c = 0 \quad (2, 8)$$

et donc:

$$z\mathcal{F}\varphi_y^{S[M]} = -(\mu_{M+}^S + z\mu_{\Theta}^{[M]} - \mu_M^{[M]})_o \quad (2, 9)$$

$$\text{En base à nos hypothèses:} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{M+}^S = (\mu_{M+}^S)_o \\ \mu_{\Theta}^{[M]} = (\mu_{\Theta}^{[M]})_o \\ \mu_M^{[M]} = (\mu_M^{[M]})_o \end{array} \right.$$

On a donc:

$$\bar{N}_c = z \mathcal{F} \Delta \varphi^{S[M]} \quad (2, 10)$$

et de façon analogue:

$$\bar{N}_a = z \mathcal{F} \Delta \varphi^{[M]S}$$

Les grandeurs qui gardent toujours une signification physique, et qui sont directement accessibles à l'expérience, ne sont pas les tensions d'électrode absolues (comme $\varphi^{[M]S}$), mais les tensions d'électrode relatives (comme $\mathcal{E}$).

On doit d'autre part remarquer (avec des précisions et conventions adéquates) qu'on peut considérer les $\mathcal{E}$ comme résultant des $\varphi^{[M]S}$ et d'autres contributions qui restent pratiquement inchangées, même lorsque l'électrode est sujette au passage de courant. Nous introduirons donc, dans nos considérations, pour les simplifier, ces tensions «absolues», dont les variations (les surtensions) peuvent être directement accessibles à l'expérience (1) et «localisables» aux contacts métal/solution.

Lorsque les processus électrochimiques se déroulent en conditions idéales (et donc avec répartition d'équilibre pour tous les niveaux énergétiques soit des espèces réagissantes soit de celles formées), le travail électrique qui correspond à la tension idéale (c'est à dire $z \mathcal{F} \varphi^{[M]S}$) doit compenser la différence entre les travaux chimiques à dépenser et à récupérer dans la transformation.

Lorsque par contre les conditions de déroulement sont réelles, l'apport de travail moteur, sous forme de travail électrique extérieur, doit compenser les déficits du bilan énergétique, qui correspondent:

1) aux augmentations du travail «chimique» à accomplir;

2) aux pertes de travail chimique à récupérer. Cet excès de travail électrique n'a plus aucune relation directe avec les travaux chimiques à fournir ou à récupérer en des conditions idéales; mais il dépend des causes de dissipation qui se présentent en des conditions réelles.

Dans le cas plus général, nous pouvons distinguer, dans un processus d'électrode, les acts de réaction suivants:

a) processus de transport des espèces réagissantes dans la région de réaction électrochimique;

b) processus de réaction électrochimique (avec échange d'ions ou d'électrons entre les deux phases);

c) processus d'arrangement des produits de la réaction électrochimique. La dissipation d'électrode peut donc comprendre;

a) celle concernant les acts de transport (nous faisons abstraction de ces contributions);

b) celle concernant les écarts dans la répartition des niveaux des espèces réagissantes dans la région de réaction (2).

(1) L'expérience nous donne, en général, seulement ce qu'on peut appeler les valeurs apparentes de la surtension; mais, au moins en ligne de principe, il est toujours possible de se rapporter aux valeurs idéales $\mathcal{E}_0$, et donc évaluer $\Delta \mathcal{E}$. Nous supposons V^S défini comme valeur moyenne à une distance à la surface du métal de l'ordre de 10^{-6} cm.

(2) Ces écarts peuvent concerner, par exemple, de l'énergie cinétique de mouvement d'ensemble; énergie d'excitation d'ions etc. Parmi les espèces participant à la réaction on doit considérer tous les constituants de la région interphase dont l'état est influencé par la réaction et donc aussi les molécules du solvant, les anions etc.

c) les pertes dans la récupération de travail chimique dans la réaction électrochimique;

d) la dissipation qui peut correspondre à l'arrangement final des produits de la réaction électrochimique.

Il est utile de rappeler que la partie « chimique » du travail moteur molaire en conditions idéales peut s'écrire, en voie de première approximation:

$$\begin{aligned} \mu_{M+}^S + z \mu_{\theta}^{[M]} - \mu_M^{[M]} &= \mathcal{F} \left[\Lambda + \Sigma I - W_{M+} + z \frac{\mu_{\theta}^{[M]}}{\mathcal{F}} \right] = \\ &= \mathcal{F} \left[\Lambda + \Sigma I - W_{M+} - z \{ \Phi_{\theta}^{[M]} + (V^* - V^{[M]}) \} \right] \end{aligned} \quad (2, 12)$$

La signification des termes est la suivante:

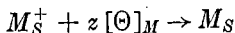
Λ est « la chaleur de sublimation » (en Volt); ΣI est la somme des potentiels d'ionisation de l'atome jusqu'à la valence z ; W_{M+} est la « chaleur chimique ⁽¹⁾ de solvatation des ions gazeux»; $\Phi_{\theta}^{[M]}$ est le « travail d'extraction de l'électron du métal » (en Volt); V^* est le potentiel électrique dans le vide, à une distance d'environ 10^{-4} cm. à la surface du métal (c'est à dire au dela du domaine d'action pratique des forces d'image) ⁽²⁾.

Pour mettre plus en évidence les possibilités d'application des relations précédentes, considérons la condition hypothétique correspondant à la formation cathodique d'atomes neutres pouvant exister (éventuellement comme des formes transitoires) à l'état de dissolution: M_S ⁽³⁾.

Supposons en plus définissable un potentiel chimique μ_M^S pour ces M_S . Posons:

$$\mu_M^S = \mu_M^{[M]} + \Omega \quad (2, 12)$$

Considérons maintenant le processus cathodique hypothétique:



comme une réaction de réduction de M_S^+ moyennant l'extraction d'électrons de $[M]$, et avec production de l'espèce dissoute M_S .

Le travail moteur correspondant est donc ⁽⁴⁾:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}_r &= \eta_{M+}^S + z \eta_{\theta}^{[M]} - \mu_M^S = -z \Psi_{\theta}^{[M]} + \mu_{M+}^S - \mu_M^S + z \mathcal{F} (V^S - V^*) = \\ &= \bar{\mathcal{A}}_c - \mu_M^S + \mu_M^{[M]} = \bar{\mathcal{A}}_c - \Omega = z \mathcal{F} \Delta \varphi^{S[M]} - \Omega \end{aligned} \quad (2, 13);$$

ou donc:

$$z \mathcal{F} \Delta \varphi^{S[M]} = \bar{\mathcal{A}}_r + \Omega \quad (2, 14)$$

(1) C'est à dire à l'exclusion du travail électrique correspondant à l'existence de doubles couches ou de charges libres à la surface de la phase liquide. On doit remarquer que W_{M+} comprend aussi le travail des forces d'image de la solution que nous considérons faisant partie du travail chimique.

(2) $\Phi_{\theta}^{[M]} + (V^* - V^{[M]})$ est la « partie chimique » de $\Phi_{\theta}^{[M]}$ et comprend selon notre définition des V aussi le travail des forces d'image du métal. La (2,12) contient la différence des travaux des forces d'image du métal et de la solution.

(3) Sans interaction appréciable avec la surface métallique.

(4) Voir le rapport (1)

$\Psi_{\theta}^{[M]} = \mathcal{F} \Phi_{\theta}^{[M]}$ est le travail molaire d'extraction des électrons de $[M]$, tandis que V^* est le potentiel électrique, dans le vide, à une distance de l'ordre de 10^{-4} cm à la surface du métal (9).

Nous supposons ici, comme d'habitude, que $\mu_{\theta}^D = 0$.

En plus: $V^{[M]} - V^* = \text{const}$; et donc:

$$\Delta (V^S - V^*) = \Delta (V^S - V^{[M]} + V^{[M]} - V^*) = \Delta (V^S - V^{[M]}) = \Delta \varphi^{S[M]}$$

$\Delta\varphi^{S[M]}$ nous donne une mesure du travail électrique dissipé dans le processus cathodique à cause des irréversibilités.

La relation (2, 14) exprime que ce travail peut résulter, selon le schéma ici adopté, des deux contributions $\tilde{\mathcal{N}}$, et Ω .

Nous dirons que la première contribution correspond aux irréversibilités dans la « réaction électrochimique de formation d'atomes neutres dissous »; tandis que Ω correspond aux irréversibilités dans les processus de « placement des M_S dans le réseau ».

Nous pouvons aussi adopter, comme condition d'irréversibilité:

a) dans la réaction électrochimique, la:

$$\eta_M^S + z\eta_\theta^{[M]} \neq \mu_M^S;$$

b) dans les processus de placement dans le réseau, la:

$$\mu_M^S \neq \mu_M^{[M]} \quad (2, 16)$$

Il est important de remarquer, en base à (2,13), que $\tilde{\mathcal{N}}$ ne contient plus de façon explicite le travail molaire d'extraction des électrons.

A la question:

quelle est la relation éventuelle entre les valeurs de $\Psi_\theta^{[M]}$ et de $\Delta\varphi^{S[M]}$, nous pouvons donc donner la réponse suivante (valable aussi dans la condition limite ici envisagée):

1) tout d'abord cette influence pourrait être précisée seulement en base aux théories statistiques et structurales, définissant la participation éventuelle de $\Psi_\theta^{[M]}$ à décider les propriétés de la « barrière d'énergie potentielle », éventuellement s'opposant aux processus d'échange des électrons entre le métal et la solution;

2) en tout cas, cette influence peut dériver seulement de la partie de $\Psi_\theta^{[M]}$, qui garde une signification aussi pour le système métal/solution.

Dans la définition de $\Psi_\theta^{[M]}$, on considère le passage des électrons à l'état de repos dans une position P^* , située à une distance à la surface du métal de l'ordre de 10^{-4} cm., c'est-à-dire au delà du rayon d'action pratique des forces d'image.

Dans le cas des systèmes: métal/solution, les transitions électroniques éventuelles correspondent au passage des électrons de l'intérieur du métal à des points, qui n'ont sûrement pas des distances à la surface métallique d'un ordre de grandeur supérieur aux dimensions moléculaires; c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-8} cm. Ces transitions s'effectuent donc dans une région, laquelle, pour le système métal/vide, est en plein domaine des forces d'image non classiques (1).

Pour le système: métal/solution, au lieu de ces forces, il faut considérer tout l'ensemble des actions, exercées sur l'électron de la part de toutes les particules constituant la région interphase. Si l'on admet la possibilité de définir un potentiel électrique moyen aussi dans cette région, certaines de ces particules (ions, dipôles orientés) exercent une action seulement moyennant ce potentiel, tandis que d'autres actions (à plus court rayon) ont le caractère de « forces de liaison chimique », ou « d'actions perturbatrices » de ces liaisons mêmes.

(1) Selon le schéma bien connu de Schottky (9), dans ce domaine, les forces d'image seraient constantes.

Les considérations précédentes nous permettent de tirer aussi une conclusion pour ce qui concerne l'hypothèse de la formation des M_S .

En admettant d'abord que la réaction électrochimique soit réversible, et donc que la dissipation correspond au passage des atomes neutres M_S à faire partie du réseau cristallin, nous devons admettre que la relation:

$$\Omega = \mu_M^S - \mu_M^{[M]} = z \mathcal{F} \Delta \varphi^{S[M]} \quad (2, 17)$$

soit vérifiée.

D'autre part, si l'on considère que l'énergie de solvation éventuelle des M_S est en tout cas très faible; tandis qu'on exclut, par hypothèse, toute interaction des M_S avec la surface métallique; on doit conclure que la condition des M_S est comparable, du point de vue énergétique, à celle des atomes à l'état de gaz.

$\mu_M^S - \mu_M^{[M]}$ contient donc un terme de l'ordre de grandeur de la chaleur molaire de sublimation.

Pour concilier les valeurs expérimentales de $\Delta, \mathcal{E}$ (11) avec les hypothèses précédentes, il faudrait attribuer à la concentration des M_S des valeurs sans aucune signification.

La situation est encore moins favorable si l'on admet qu'au moins une partie de $\Delta, \mathcal{E}$ dérive de l'irréversibilité de la réaction électrochimique.

En réalité, une neutralisation de l'ion dans un état d'hydratation complète entraînerait aussi une récupération incomplète de l'énergie de neutralisation de l'ion: ΣI (somme des potentiels d'ionisation). En effet, par le principe de Franck-Condon, la transition des électrons s'accomplirait sans variations des positions nucléaires, et donc en laissant le système, formé par l'atome neutre et les molécules d'eau de la couche de solvation, dans une configuration à énergie potentielle en excès.

Pour établir le bilan énergétique de cette transition, on devrait en plus tenir compte des états d'excitation de l'ion, éventuellement nécessaires pour la réaction.

Même dans l'absence de toute exclusion quantomécanique, concernant les multiplicités des états, et les autres conditions restrictives, un mécanisme de ce genre qui, en plus, ne correspond pas à la symétrie tendancielle des effets dissipatifs anodiques et cathodiques, semblerait donc improbable (*).

Toujours pour les processus cathodiques, aussi un mécanisme de réaction par déshydratation préalable (soit par réaction homogène, soit par simple intervention du champ électrique) de l'ion, suivi de sa neutralisation et intégration dans le réseau, ne semblerait pas convaincant. De façon analogue un mécanisme anodique correspondant à la fabrication et extraction préliminaire de l'ion, suivies par son hydratation, semblerait très improbable.

Les théories des phénomènes irréversibles dans les réactions d'électrode, selon lesquelles, dans les différents cas particuliers, on aurait l'intervention: ou bien seulement des difficultés dans la déshydratation (ou dans l'hydratation) des ions, sans considérer leur interaction chimique avec la phase métallique; ou bien une lente décharge de l'ion à cause des retards dans les transitions électroniques, sans considérer l'état d'hydratation et encore l'interaction avec la surface métallique; ou enfin seulement des difficultés d'arrangement et d'intégration cristalline, ou dans la recombinaison d'atomes libres adsorbés; ne peu-

(1) Il est intéressant de remarquer que cette symétrie des effets de dissipation anodiques et cathodiques semblerait se présenter aussi dans le cas de l'hydrogène.

vent constituer que des solutions partielles; même si assez proches de la vérité dans certains cas particuliers.

Même avant de développer notre investigation, il nous semblerait donc possible d'émettre la conclusion suivante.

La configuration critique, dans les processus d'électrode concernant les métaux, semble résulter de la participation simultanée et directe des deux phases,

Celles-ci sont, dans un certain sens, comparables à deux macromolécules en réaction, et cette image semblerait beaucoup plus voisine de la réalité que celle, qui considère des particules ayant une individualité bien définie.

A mon avis, cette hypothèse de la nécessité de la participation simultanée des deux phases, dans l'acte critique de réaction, peut constituer un point de départ important pour l'analyse des phénomènes d'électrode.

Schématisation des processus électrodiqques.

Pour développer notre analyse, soit par la méthode de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, soit par la méthode statistique, il est maintenant nécessaire d'avancer des hypothèses plus détaillées, sur le mécanisme des proces d'électrode.

En suivant les méthodes cinétiques habituelles, nous pouvons, avant tout, nous poser la question de la nature et des propriétés du « complexe activé », supposé identifiable.

En ligne de principe, on devrait donc avoir recours à la méthode des surfaces d'énergie potentielle; et, dans notre cas, on pourrait prendre, comme coordonnée de réaction, la distance à la surface de l'électrode de la particule qui se transforme.

Il faut d'ailleurs reconnaître que ces méthodes d'étude, dans le cas des processus d'électrode, les quels engagent un nombre très élevé de degrés de liberté, ne pourraient nous donner qu'une idée intuitive du problème.

Acceptons en tout cas, le principe que les lois cinétiques des processus d'électrode soient décidées par la concentration et la probabilité de transformation d'une configuration intermédiaire.

Nous devons faire front aux problèmes suivants:

Quelle est la nature de cette configuration?

De quelle façon l'interaction avec le milieu et l'apport de travail extérieur peuvent définir sa probabilité de transformation?

Pour fixer nos idées nous choisirons un schéma de transformation basé sur la considération de « configurations intermédiaires », les quelles ne représenteront pas en général ce qu'on appelle le « complexe activé », ou la « configuration critique ».

Le critérium que nous suivrons dans leur définition sera par contre celui de la possibilité: 1) d'en définir des fonctions de répartition, et donc des potentiels thermodynamiques partiels molaires (1); 2) d'en définir, sur la base de l'expérience, ou de considérations théoriques, des valeurs raisonnables de la probabilité de transformation.

Pour notre étude, des processus d'échange d'ions entre une électrode métallique et une solution d'un de ses sels-simples, nous choisirons le schéma de la Fig. 2 (qui concerne les processus possibles dans le sens cathodique de réaction).

Dans ce schéma, M_S^+ représente encore l'ion à l'état solvaté dans la masse

(1) Au moins sur une base statistique.

de la solution. M_X^+ représentent les ions ayant probabilité de se transformer dans l'espace de 1 sec en atomes.

M_X^+ représente l'ion à une distance de la surface métallique de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires (p. ex. entre 10^{-8} et 10^{-7} cm), et donc avec possibilité d'interaction « chimique » avec la surface métallique. Dans le cas général M_X^+ possède, donc, des degrés de liberté de translation, en direc-

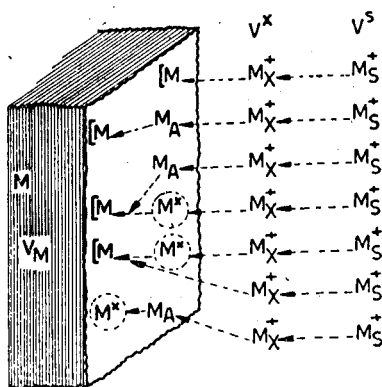


Fig. 2

tion soit normale soit parallèle à la surface, mais ses propriétés ne sont plus simplement définies par les propriétés internes de la phase liquide (1).

M_X^+ n'a pas d'ailleurs nécessairement le caractère qu'on attribue au « complexe activé », dans le sens que sa probabilité de transformation dépend, dans chaque cas particulier, de toute une série de circonstances (propriétés locales de la surface métallique; valeur locale du gradient électrique; état d'inhibition éventuelle de la surface de l'électrode, etc.), qu'on cherchera de préciser dans la suite.

Dans le schéma en Fig. 2 on a représenté par le symbole M_A l'ensemble des états d'atomes neutres (2), liés à la phase métallique par des énergies de liaison inférieures à celles correspondant à la « Halbkristallage » de Kossel (12) et Stránski (13), que nous indiquerons avec le symbole M (3).

Le symbole M_A correspond donc à des états assez différents entre eux, du point de vue énergétique, et, en général, aussi du point de vue de la disponibilité de places à la surface métallique. Par les raisons que nous avons exposées, nous supposons négligeable la présence d'atomes neutres M_S à l'état de dissolution (qu'on pourrait considérer comme une catégorie limite de M_A). Nous supposons définissable un potentiel chimique moyen $\bar{\mu}_{M_A}$ pour les M_A .

Dans le schéma en Fig. 2, on a indiqué avec le symbole M^* , ceux qu'on pourrait appeler « les constituants élémentaires des germes de cristallisation »; c'est-à-

(1) Par exemple son état de solvation peut être assez différent de celui de M_S^+ , et il peut être considéré, dans certaines conditions, comme ion adsorbé.

En tout cas ses propriétés sont une fonction de la constitution de la région interphase.

(2) Dans le sens qu'il n'est plus admissible d'attribuer à ces particules une charge résultante « propre » de la particule. Du point de vue de la mécanique ondulatoire, la fonction d'onde de cette charge éventuelle dépend aussi de l'état d'interaction avec la surface métallique.

(3) Kossel indique cette énergie de liaison avec le symbol $\varphi^{1/2}$.

Nous posons $\mu_{\bar{M}} = \mu_{M^*}$.

dire les particules ayant d'opportunes relations, spatiales et de liaison, soit mutuelles, soit relatives à la surface métallique, et formant un ensemble, lequel, dans les conditions qu'on considère, a une probabilité suffisamment élevée de s'accroître par fixation d'autres particules, de nature quelconque (M_X^+ , M_A), avec formation de nouveaux plans réticulaires, ou de nouveaux individus cristallins. Le travail moteur d'arrangement cristallin est:

$$\overleftarrow{\mathcal{A}}_{M_A[M]} = \bar{\mu}_{M_A} - \mu_M^{[M]} \quad (3, 1)$$

Nous définissons de façon analogue, un «travail moteur de la réaction électrochimique de formation des M_A »;

$$\overleftarrow{\mathcal{A}}_{M_X^+, M_A} = \gamma_{M^+}^X + z \gamma_{\Theta}^{[M]} - \bar{\mu}_{M_A} \quad (3, 2)$$

Nous commencerons par l'étude des processus de cristallisation (fig. 3).

La dissipation $\bar{\mu}_{M_A} - \mu_M^{[M]}$ dans ces processus, en base à nos hypothèses (en particulier, celle que $\mu_M^{[M]}$ garde sa valeur d'équilibre), pourrait essentiellement dériver d'un excès de $\bar{\mu}_{M_A}$ sur la valeur d'équilibre.

Cet excès pourrait, à son tour, dériver d'une accumulation de formes à contenu énergétique plus élevé.

Les processus: $M_A \rightleftharpoons M]$ dépendent essentiellement de la migration, à la surface du métal, des atomes M_A , de la disponibilité de positions d'accroissement,

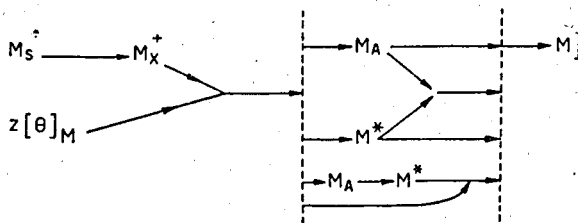


Fig. 3

de l'intensité et du rayon d'action qu'on peut attribuer aux champs de force émanant de ces positions.

Dans le cas d'une surface libre (p. ex. dans le vide), on peut admettre que la vitesse de ces processus soit définie par la distribution des champs de liaison à la surface du métal, et donc de la barrière de potentiel dans le saut migrationnel, d'une position d'adsorption à la prochaine; et de la fréquence des vibrations, parallèlement à la surface, de l'atome, dans les positions d'adsorption.

Dans le cas des électrodes réelles, on doit évidemment considérer, à côté des facteurs propres du métal, ses conditions de surface, et en particulier la présence de substances adsorbées (anions, molécules du solvant ou autres, hydrogène, oxygène, colloïdes, etc.).

Cette présence peut évidemment influencer soit la diffusion superficielle, soit le nombre des positions d'accroissement effectivement disponibles.

Nous appellerons donc l'irréversibilité correspondante: *irréversibilité d'inhibition* (14).

Il est important de remarquer que même cette dissipation dans le processus de cristallisation se traduit dans une consommation supplémentaire de travail électrique.

En effet, en base à la (3, 2), à parité de dissipation dans la réaction électrochimique, c'est à dire à parité de valeur de:

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{A}}_{M_A}^+ &= \mu_M^X + z \mu_{\ominus}^{[M]} + z \mathcal{F} \varphi^{X[M]} - \bar{\mu}_{M_A} = \\ &= z \mathcal{F} \Delta \varphi^{X[M]} - \bar{\mu}_{M_A} + (\mu_{M_A})_0\end{aligned}$$

tout excès de $\bar{\mu}_{M_A}$, au dessus de sa valeur $(\bar{\mu}_{M_A})_0$ ⁽¹⁾, se traduit dans une augmentation de $\Delta \varphi^{X[M]}$.

Considérons maintenant la formation d'atomes M^* (soit directement à partir des ions M_A^+ , soit à partir des atomes M_A).

Si la formation de germes peut être considérée s'effectuant par l'intermédiaire d'atomes neutres M_A comme constituants élémentaires, son influence sur l'irréversibilité des processus semblerait dépendre essentiellement de la contribution des M^* à $\bar{\mu}_{M_A}$, et donc de leur concentration et de leur niveau énergétique ⁽²⁾.

En passant, je voudrais attirer l'attention sur le fait que la formation des germes a un caractère de phénomène « coopératif », en tant qu'elle dépend de la coopération de plusieurs particules, lesquelles, grâce à des fluctuations, ou à des conditions locales de la surface de l'électrode et des champs de force qui en proviennent, peuvent conduire à la formation du germe. On doit remarquer la différence essentielle entre cette condition et celle de la formation des germes en phase homogène, où seulement les fluctuations peuvent amorcer cette coopération.

Pour un cristal homopolaire (auquel on assimile les cristaux métalliques dans les théories de phénomènes à l'état cristallin), dans l'absence de champ électrique, la probabilité maxima de séparation d'atomes M_A correspond aux positions sur les faces (en supposant limitée la disponibilité des positions à énergie de liaison supérieure).

Dans le cas de l'électrodéposition, on a déjà plusieurs fois souligné (en particulier par Stranski (13)) le fait qu'un rôle très important pourrait être joué par la distribution locale du champ électrique.

A égalité de tension d'électrode, la valeur locale du gradient électrique peut suivre des lois de distribution assez différentes, en relation avec les particularités de la structure microgéométrique de la surface, soit à cause de la présence des sommets et des arêtes cristallins, soit pour les irrégularités, inhérentes à toute l'histoire de l'échantillon métallique.

Il est en accord avec plusieurs faits expérimentaux d'admettre que ces fluctuations locales du gradient électrique (tendant à provoquer la convergence d'ions, suivant les lignes de force électrique), associées éventuellement aux fluctuations d'énergie chimique, puissent amorcer, dans le cas des surfaces cristallines réelles, la formation des germes, sans impliquer des excès importants de la tensions moyenne d'électrode. En d'autres mots, la probabilité de formation des germes dépend probablement beaucoup de la distribution locale du gradient électrique, en relation avec les propriétés microgéométriques de la surface. Les fluctuations locales de ce gradient pourraient donc correspondre à la sursaturation, nécessaire pour la séparation en des positions peu favorables du point de vue de l'énergie de liaison réticulaire (sommets et arêtes).

Si nous admettons que la formation des nouveaux germes s'amorce ici, le

(1) Cet excès mesure, au fond, l'état de « sursaturation » de la surface.

(2) En relation à leur état d'interaction avec le métal (et éventuellement avec la solution).

travail moteur disponible doit s'adapter localement à cette exigence. Mais étant donné qu'immédiatement après le commencement des lignes et des plans réticulaires, les énergies de liaison présentent des augmentations rapides, on pourrait s'attendre à ce que l'influence du processus de formation de germes puisse s'exercer surtout dans le sens d'exiger des fluctuations locales du travail moteur, en relation avec l'allure locale du gradient électrique, et sans une altération relevante de la valeur moyenne de ce travail moteur, laquelle est la seule qu'on peut mettre en évidence dans les mesures (forcément macroscopiques).

C'est justement ce que semblerait montrer l'expérience, et les recherches de l'école de Volmer n'ont pas réussi à mettre en évidence les fluctuations du potentiel, auxquelles on pourrait s'attendre selon son point de vue (15).

Dans mon opinion, l'importance de la formation de nouveaux germes, qui, suivant les idées de Volmer, est à la base de plusieurs théories de la surtension de déposition des métaux, a été souvent surestimée.

La corrélation qu'on peut souvent reconnaître entre l'importance de la surtension cathodique dans l'électrodéposition des métaux, et la structure des dépôts, semblerait constituer un support assez puissant aux idées de Volmer.

On peut d'autre part observer qu'au fur et à mesure que l'importance des champs électriques dus aux charges libres (et donc la surtension) croît, par rapport à celle des champs de cohésion, l'allure même de la cristallisation doit être toujours plus nettement influencée par les facteurs électriques.

D'une part, donc, nous devons admettre que les exigences de travail moteur, inhérentes à la formation de nouveaux germes, peuvent se traduire par une augmentation de la surtension.

D'autre part on doit admettre que toute cause de dissipation dans la réaction d'électrode, qui peut exiger des disponibilités supplémentaires de travail moteur, doit se traduire par une augmentation de la fréquence relative des processus de formation de nouveaux germes, et en changer la distribution, par rapport à celle que les simples lois cristallographiques pourraient faire prévoir.

Cette influence des causes de dissipation, sur la fréquence de la formation des germes, ne concerne pas seulement les actes de neutralisation et déshydratation.

Evidemment toutes les circonstances, qui entravent les processus de migration à la surface, et de placement, dans les positions d'accroissement normal, des formes de séparation provisoires (ions, ou atomes), entraînent une dissipation de travail moteur, par irréversibilité de cristallisation, et tendent aussi à accroître le poids relatif des phénomènes de formation des germes, qui, à leur tour, peuvent constituer des routes de court-circuit, peut-être provisoire, pour ces phénomènes.

On peut faire un autre remarque concernant le dépôt sur cathodes différentes.

L'amorce de la déposition d'un métal, sur une cathode d'un métal différent, exige, en général, la formation de germes, à partir d'ions ou d'atomes adsorbés. La surtension correspondante est, en général, assez élevée. Le travail moteur donne une idée du travail de formation des germes; mais il s'agit maintenant des germes formés dans ces conditions particulières et non pas des germes du métal, lorsque celui-ci se dépose sur soi même. On a donc l'intervention de relations spécifiques d'adsorption, d'affinité etc., et le comportement des différents métaux peut être assez différent dans ces conditions, même lorsque ces métaux, dans la déposition sur des cathodes de même nature, suivent des lois assez analogues.

C'est le cas du plomb comparé à l'argent (16). On doit faire un autre remar-

que. Dans la déposition sur un métal différent, si l'irréversibilité, introduite par la formation de germes sur le métal étranger, est une fraction assez importante de l'irréversibilité totale, on peut s'attendre à ce que le métal, après avoir exigé une surtension initiale d'importance correspondante, continue sa déposition essentiellement en accroissant ses propres germes, formés dans les premiers instants. On aura donc une distribution du dépôt tendant à se localiser. C'est justement le cas de la déposition des germes des métaux que dans ma classification j'ai appelé normaux (10).

Considérons maintenant l'intervention éventuelle des irréversibilités cristallines dans les processus inverses de démolition anodique du cristal.

Le processus de démolition normal qui fait intervenir directement l'énergie, moyenne des liaisons à rompre, est celui à partir de l'Halbkristallage de Kossel (16).

La chaîne des actes de transformation pourrait donc s'écrire (fig. 4):

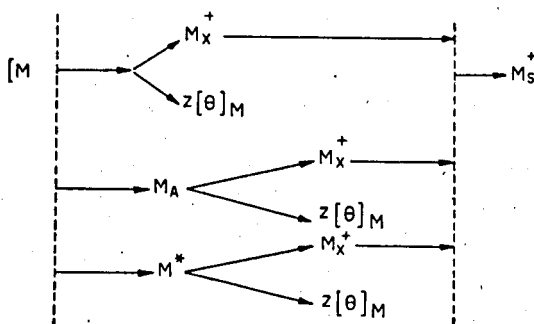


Fig. 4

Il est aisé de montrer qu'à cette succession d'actes de transformation on peut appliquer des considérations analogues à celles développées pour les actes inverses.

Mais il faut faire attention à un point: cette symétrie cesse si l'on admet que la séparation cathodique exige une extraction effective d'électrons de la cathode et si l'on suppose que cette extraction soit responsable pour les effets de dissipation.

On ne pourrait raisonnablement songer à des processus anodiques impliquant la dissolution des atomes neutres avec retour d'électrons au métal.

En conclusion, la possibilité de dissipation de travail moteur dans les actes de cristallisation semblerait difficile à nier, et probablement est un phénomène assez général dans les processus d'électrode concernant les métaux.

Il est assez probable que cette dissipation soit une fraction assez importante du total pour les métaux que nous appelons normaux (Pb, Tl, Sn, Cd).

Il est par contre difficile d'admettre que, pour les métaux, que nous appelons inertes, l'irréversibilité de cristallisation soit une fraction importante de la dissipation totale.

Les relations existant entre ces dissipations et les structures des dépôts seront discutées plus en détail dans une autre publication.

Nous développerons dans d'autres rapports une analyse détaillée des possibles causes de dissipation dans la réaction électrochimique (10).

De notre étude générale de la cinétique des processus d'électrode, nous avons tirées les conclusions suivantes:

1) La configuration critique, dans les réactions électrochimiques concernant les métaux, semble résulter de la participation simultanée des deux phases, c'est à dire correspondrait à une condition d'interaction, du type qu'on peut appeler chimique, de l'ion avec les phases de départ et d'arrivée.

2) Celles-ci sont, dans un certain sens, comparables à deux macromolécules en réaction, et cette image semblerait beaucoup plus voisine de la réalité que celle qui considère des particules ayant une individualité bien définie, et dont l'évolution dépend de leur distance à la surface de l'électrode.

La tension d'électrode en conditions d'équilibre: $\mathcal{E}_0$ comprend déjà la différence des niveaux énergétiques « chimiques » dans les deux phases (et leur loi de répartition),

La dissipation dans les réactions électrochimiques en dehors de l'équilibre ne dépend plus directement de cette différence des niveaux. Elle est par contre décidée par les propriétés de structure des deux phases et surtout de la région interphase, dont dépendent les propriétés des « configurations critiques », et donc l'efficacité de l'intervention du travail chimique des liaisons à établir et de l'action activatrice du champ électrique.

L'intervention du travail « chimique » des liaisons à établir, et donc la fraction utile de « l'énergie à récupérer », dépend de la possibilité d'interaction de la configuration critique avec la phase d'arrivée. Cette fraction dépend donc:

1) de la distribution des « champs de force » de ces liaisons (nature des forces, rayon d'action; état de saturation et d'inhibition de la surface);

2) de la structure de l'aquo-complexe (p. ex. de sa déformabilité sous l'action de champs électriques etc.). Si le travail chimique à récupérer dans la réaction est partiellement décalé par rapport à l'acte critique de réaction (à cause de l'insuffisante interaction du complexe activé avec la phase d'arrivée), une partie de ce travail est ensuite dissipée; tandis que le déficit énergétique, dans l'acte critique de réaction doit être compensé par du travail électrique supplémentaire. On a donc une surtension « de barrière ».

Le manque d'interaction chimique est spécialement à prévoir, lorsque les forces d'interaction sont à court rayon d'action (forces de Van der Waals, forces de covalence), et donc sont empêchées de tout obstacle stérique, et facilement saturables.

L'efficacité de l'interaction avec la surface métallique pourrait aussi être réduite si la transformation de la configuration intermédiaire s'accomplit au dehors des centres actifs de la surface (à cause de leur nombre et de leur état de blocage par inhibition).

Tous ces facteurs de dissipation varient avec la température, d'une façon qui n'est pas simplement assimilable à la loi de répartition de Boltzmann.

Il est donc bien explicable qu'on rencontre des difficultés très fortes, lorsqu'on essaye de définir des énergies d'activation qui soient indépendantes de T .

On peut compter sur une auto-adaptation du champ électrique, tendant à co centrer ses efforts là où ils sont le plus nécessaires (compatiblement avec la structure de la région interphase).

On peut même prévoir que l'efficacité de l'action activatrice du champ électrique doit être spécialement élevée, lorsque la distinction entre forces électri-

ques et chimiques devient illusoire, dans le sens que les « charges libres » sont les memes espèces qui exercent le forces « chimiques », et celles-ci se rapprochent des pures « forces coulombiennes », à valeur locale non nulle, même dans un système électriquement neutre dans son ensemble.

Bilans des masses.

Nous allons maintenant aborder l'étude plus détaillée du problème de la cinétique des processus électrochimiques.

En vue de nos buts actuels, concernant seulement la *position* du problème, nous envisagerons surtout le *côté formel* du problème, de façon à mettre en évidence essentiellement la *forme* des lois. Je pense que cela soit déjà suffisant pour discuter, du point de vue qualitatif, certains des plus importants aspects de la cinétique électrochimique.

D'autre part, je me propose de donner, ailleurs aussi une discussion quantitative, sur la base de ces relations, d'une partie du matériel expérimental actuellement à notre disposition.

Le passage du courant produit, dans le cas général, des variations continues des masses, qu'on peut définir seulement par moyen d'équations de « bilan des masses ».

n_x soit le nombre (en moles/cm²) de particules M_X^+ contenues dans la portion de la région interphase limitée par 1 cm² de surface apparente de l'électrode (1);

C_M (moles/cm² de surface apparente) soit la concentration superficielle des atomes d'une quelconque des espèces (M_A , M^* , M_j) existant à la surface de l'électrode.

Pour ce qui concerne les atomes superficiels, on peut établir soit un bilan des « positions disponibles » à la surface du métal, soit un bilan pour chacun des types présents à la surface à un instant donné.

Les variations de C_M dépendent:

a) des processus de formation des M à partir de M_X^+ (vitesse: $\overleftarrow{v}_{XM}$, en moles/cm² sec.).

b) des processus de redissolution avec formation de M_X^+ (vitesse: $\overrightarrow{v}_{MX}$ en moles/cm² sec.);

c) des processus de migration et fixation dans des positions à énergie de liaison plus élevée (vitesse $\overleftarrow{v}_A$: moles/cm² sec.);

d) des processus de fixation à proximité d'un atome M_A , ou de plusieurs autres, ce qui change aussi l'énergie de liaison du premier et donc sa « nature » (vitesse: $\overleftarrow{v}_i$, moles/cm² sec.).

On peut donc écrire:

$$\frac{dC_M}{dt} = \overleftarrow{v}_{XM} - \overrightarrow{v}_{MX} - \overleftarrow{v}_A - \overleftarrow{v}_i \quad (5, 1)$$

Le « bilan de n_x » est essentiellement défini: par le bilan des M_S^+ , dans la couche de solution, que nous dirons deuxième couche, immédiatement contiguë

(1) Pour avoir référence le plus possible à des grandeurs directement mesurables, nous considérerons la surface d'électrode « apparente ». Pour définir n_x , il faut préciser, dans chaque cas particulier, l'épaisseur qu'on attribue à cette couche de la région interphase.

à celle d'existence des M_X^+ et par la vitesse de la réaction électrochimique. Soit $\vec{i}$ la densité du courant résultant, lorsque l'électrode est cathode.

Nous représenterons: par ϑ_{M+} le nombre de transport de M_S^+ dans cette région.

Soit $\vec{v}_D$ la vitesse de diffusion (moles/cm² sec.) des M_S^+ de l'intérieur de la solution vers cette région et $\vec{v}_K$ celle de convection des M_S^+ mêmes. (2)

Le « bilan des M_X^+ » peut être exprimé par la relation:

$$z \mathcal{F} \frac{dn_X}{dt} = \vartheta_{M+} \vec{i} + z \mathcal{F} (\vec{v}_D + \vec{v}_K) - z \mathcal{F} \vec{v}_e \quad (5, 2)$$

en indiquant avec $\vec{v}_e$ la vitesse résultant des processus électrochimiques de transformation des M_X^+ dans le sens cathodique de réaction.

Le courant peut être considéré comme résultant d'une partie $\vec{i}_C$ (courant de « charge de la double couche » de capacité C), et d'une partie: $\vec{i}_F$ (soit disant courant faradique) correspondant à $\vec{v}_e$. L'expression de la densité du courant sera donc:

$$\vec{i} = \vec{i}_C + \vec{i}_F = -C \frac{d \Delta \varphi_{[M]S}}{dt} + z \mathcal{F} \vec{v}_e \quad (5, 3)$$

et donc:

$$z \mathcal{F} \frac{dn_X}{dt} = \vartheta_{M+} C \frac{d \Delta \varphi_{[M]S}}{dt} + z \mathcal{F} (\vec{v}_D + \vec{v}_K) - z \mathcal{F} \vec{v}_e (1 - \vartheta_{M+}) \quad (5, 4)$$

Considérations statistiques.

Pour développer des considérations statistiques, nous partirons de l'hypothèse que les vitesses des processus d'échange d'ions puissent être exprimées, respectivement pour le sens de réaction cathodique et anodique, par les relations (les v en moles/sec/cm² de surface apparente):

$$\vec{v}_c = n_X \vec{P}_X = \sum \vec{v}_{XM} \quad (6, 1)$$

$$\vec{v}_a = \sum C_M \vec{P}_M \quad (6, 2)$$

$$\text{avec:} \quad \vec{v}_e = \vec{v}_c - \vec{v}_a \quad \text{et} \quad \vec{v}_e = \vec{v}_a - \vec{v}_c \quad (6, 3)$$

Dans ces relations on a représenté par $\vec{P}_X$ la probabilité moyenne de transformation, dans le délai d'une seconde, d'une particule M_X^+ en un atome superficiel de l'une quelconque des espèces M (M_A , M^* , M) et par $\vec{P}_M$ la probabilité

(2) Si $\vec{v}$ est le vecteur unité, normal à la surface qui limite la région d'existence des M_X^+ , et dirigé vers l'intérieur de cette région, C_{M+}^S la concentration des M_S^+ sur cette surface; D_{M+} leur coefficient de diffusion $\vec{v}_D = -D_{M+} (\text{grad } C_{M+}^S \cdot \vec{v})$.

Si la solution est agitée et $\vec{W}$ est le vecteur vitesse à la surface limite on peut admettre comme première approximation: $\vec{v}_K = (\vec{W} \cdot \vec{v}) C_{M+}^S$.

moyenne de transformation, par seconde, d'un atome de l'espèce M en une particule M_X^+ ; avec $\overleftarrow{v}_c$ et $\overrightarrow{v}_a$ les vitesses globales des processus, respectivement dans le sens cathodique et anodique de la réaction; par $\overleftarrow{v}_{MX}$ la vitesse des processus cathodiques qui portent à former un atome de l'espèce M .

Nous indiquerons avec l'indice g les valeurs des différentes grandeurs à l'équilibre. On a alors:

$$\overleftarrow{v}_c^g = n_X^g \overleftarrow{P}_X^g = \overrightarrow{v}_a^g = \Sigma C_M^g \overrightarrow{P}_M^g = v^g = \frac{i^g}{z \mathcal{F}} \quad (6, 4)$$

Les conditions d'équilibre bien connues s'ensuivent facilement (v. Appendice I).

Pour la généralité de notre étude, on devrait considérer que lors du passage de courant:

a) toutes les concentrations varient, avec des lois que seulement les bilans des masses pourraient définir, et leur valeurs deviennent donc:

$$n_X = n_X^g + \Delta n_X \quad ; \quad C_M = C_M^g + \Delta C_M \quad (6, 5)$$

b) la tension d'électrode passe de

$$\varphi_e^{[M]S} \text{ à } \varphi^{[M]S} = \varphi_e^{[M]S} + \Delta \varphi^{[M]S} \quad (6, 6)$$

c) les probabilités de transformation deviennent:

$$\overleftarrow{P}_X = \overleftarrow{P}_X^g + \Delta \overleftarrow{P}_X \quad ; \quad \overrightarrow{P}_M = \overrightarrow{P}_M^g + \Delta \overrightarrow{P}_M \quad (6, 7)$$

Nous aurons donc, dans le cas général:

$$\begin{aligned} \overleftarrow{v}_c = \overleftarrow{v}_c - \overrightarrow{v}_a = n_X \overleftarrow{P}_X - \Sigma C_M \overrightarrow{P}_M &= (n_X^g + \Delta n_X) \Delta \overleftarrow{P}_X + \Delta n_X \overleftarrow{P}_X^g - \\ &- \Sigma (C_M^g + \Delta C_M) \Delta \overrightarrow{P}_M - \Sigma \Delta C_M \overrightarrow{P}_M^g, \end{aligned} \quad (6, 8)$$

Nous supposons, pour simplifier, que:

$$\Delta n_X = 0 \quad (6, 9)$$

On a donc:

$$\overleftarrow{v}_c = \overleftarrow{n}_X \overleftarrow{P}_X - \Sigma C_M \overrightarrow{P}_M \quad (6, 9)$$

Pour ce qui concerne les facteurs dont dépendent les probabilités de transformation, l'examen du matériel expérimental actuellement à notre disposition semblerait conduire aux conclusions suivantes.

1) $\overleftarrow{P}_X$ est une fonction:

a) de T ;

b) de la distribution (moyenne et locale) du champ électrique, et donc de la répartition de $\varphi^{[M]S}$ entre ses parties: $\varphi^{[M]X}$ et φ^{XS} , et de la distribution des valeurs locales de grad V (en relation avec les propriétés microgéométriques de la surface de l'électrode);

c) des valeurs des différentes C_M et donc des propriétés cristallines actuelles de la surfaces de l'électrode;

d) de l'état d'inhibition éventuelle de cette surface, à cause de la présence: de molécules du solvant adsorbées, d'hydrogène (adsorbé ou formant des hydrures); d'oxygène, d'anions, colloïdes etc.;

e) de la structure de la région interphase.

2) Les $\vec{P}_M$ sont de façon analogue des fonctions:

a) de T ;

b) de la distribution moyenne et locale du champ électrique;

c) de l'état d'inhibition éventuelle de la surface de l'électrode;

d) de la structure de la région interphase.

Il est superflu d'insister sur la difficulté d'aboutir à des expressions qui, sans représenter des schématisations excessivement simplistes du problème, soient abordables du point de vue mathématique, de façon à conduire à des résultats numériques comparables avec ceux que l'expérience nous donne.

Pour nos buts actuels, d'établir les lignes générales de la position cinétique du problème des processus d'électrode, nous pouvons nous contenter de résultats essentiellement formels, qui peuvent fournir une base de discussion des lois principales de phénomènes de polarisation. Les calculs sont développés dans l'Appendice 2.

Nous considérons les cas particuliers suivants:

a) condition de stationnairété pratique;

b) condition de charge à densité de courant constante et faible.

Pour fixer nos idées nous considérons le sens cathodique de réaction, en admettant pour simplifier:

$$\Delta \varphi^{S[M]} \simeq \Delta \varphi^{X[M]} \simeq \varepsilon_c$$

a) Si nous considérons un état pratiquement stationnaire: lorsque $\varepsilon_c \ll 1$, nous avons (voir A^2):

$$\overleftarrow{i} = z \mathcal{F} v_s = \frac{z^2 \mathcal{F}^2}{RT} v^0 \varepsilon_c - z \mathcal{F} v^0 (\delta_M + \omega_M) \quad (6, 10)$$

Le courant stationnaire résulte donc de la contribution:

$$\frac{z^2 \mathcal{F}^2}{RT} v^0 \varepsilon_c = \frac{z \mathcal{F} i^0}{RT} \varepsilon_c = \frac{\varepsilon_c}{r_e} \quad (6, 11)$$

(r_e = résistance équivalente au processus électrochimique d'échange); et d'une contribution: $-z \mathcal{F} v^0 (\delta_M + \omega_M)$ qui dépend de l'état de sursaturation cristalline de la surface de l'électrode.

Si ε_c est important, on obtient (A^2).⁽¹⁾,

$$\overleftarrow{i} = z \mathcal{F} v_s = e^{\alpha \varepsilon_c} z \mathcal{F} v^0 (1 - \delta_M) \quad (6, 12)$$

et donc:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{\rho \alpha} \left[\ln \frac{\overleftarrow{i}}{i^0} - \ln i^0 [(1 - \delta_M)] \right] \quad (6, 13)$$

(1) $e = \frac{z \mathcal{F}}{RT}$;

Si nous pouvons admettre:

$$\delta \simeq 0, \quad z = \text{const}, \text{ on a: } \varepsilon_e = \frac{1}{\rho\alpha} (\ln \bar{i} - \ln i^0) = a + b \log_{10} \bar{i} \quad (6, 14),$$

c'est-à-dire la classique « Loi de Tafel », avec:

$$a = -\frac{RT}{z\mathcal{F}\alpha} \ln i^0 \quad ; \quad b = \frac{2,303 RT}{z\mathcal{F}\alpha} \quad ; \quad \alpha = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \left(\frac{\partial \ln \bar{i}}{\partial \varepsilon_e} \right) \quad (6, 15)$$

b) Dans le cas de processus de « charge à densité de courant constant », on peut écrire:

$$\bar{i} = \bar{i}_C + \bar{i}_F = C \frac{d\varepsilon_e}{dt} + z\mathcal{F}\bar{v}_e \quad (6, 16)$$

Si $\varepsilon_e \ll 1$, on a:

$$\bar{i} = C \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{z\mathcal{F}}{RT} i^0 \varepsilon_e - i^0 (\delta_M + \omega_M) \quad (6, 17)$$

Si, par contre, ε_e est important:

$$\bar{i} = C \frac{d\varepsilon_e}{dt} + z\mathcal{F}\bar{v}_e = C \frac{d\varepsilon_e}{dt} + e^{e^{\alpha\varepsilon_e}} [i^0 (1 - \delta_M)] \quad (6, 18)$$

Dans le cas où: $\delta_M \simeq 0$:

$$\bar{i} = C \frac{d\varepsilon_e}{dt} + e^{\alpha\varepsilon_e} i^0 \quad (6, 20)$$

Conclusions.

Pour terminer cet exposé, je crois nécessaire d'en récapituler les points principaux:

1) Les problèmes de la cinétique des échanges ioniques, entre métaux et solutions, sont encore loin d'une solution satisfaisante; surtout à cause de l'insuffisance de nos connaissances sur la structure et sur le comportement « dynamique » des régions interphases (métal/solution).

Seulement une étude systématique de l'influence des principaux facteurs (nature du solvant, des anions; densité de courant; température; états de surface des électrodes etc.), sur le comportement des différents métaux, pourrait nous permettre une interprétation assez approfondie de ces problèmes.

2) A l'état actuel de nos connaissances théoriques, et sur la base du matériel expérimental à notre disposition (matériel en général incertain et sujet à critiques méthodologiques et surtout largement incomplet), on peut seulement essayer des positions en grandes lignes du problème, et en tirer des renseignements non dépourvus d'intérêt.

3) Nous avons en particulier, discuté les points suivants:

- a) intervention du travail d'extraction électronique;
- b) irréversibilités de cristallisation;
- c) causes de dissipation dans l'acte électrochimique de la réaction.

4) Si les opinions ici développées sont bien fondées, les processus d'électrode, au lieu d'être assimilables à des transformations de particules à individualité bien définie, devraient être considérés comme des réactions entre deux

macromolécules (la phase métallique et la phase liquide) en contact, réagissant avec activation thermique et électrique.

Le bilan énergétique de ces réactions exige l'intervention simultanée des deux phases, et l'importance de la dissipation (et donc des phénomènes de polarisation) dépend largement de l'efficacité de l'intervention, dans l'acte critique de réaction, de l'énergie chimique à récupérer.

5) Sur la base d'un schéma général des processus d'électrode on a aussi posé le problème statistique de leur cinétique.

En introduisant des hypothèses (suggérées par l'expérience), pour ce qui concerne les probabilités de transformation, on aboutit à des relations d'une certaine généralité, qui, à l'état actuel de nos connaissances, constituent une solution *formelle* assez satisfaisante du problème.

Appendice I.

Pour déduire les conditions d'équilibre, posons:

$$(\eta_{M+}^X)_o = (\eta_{M+}^S)_o \quad (A^1, 1)$$

et donc:

$$n_{SX}^o = K_{SX}^o a_s e^{- (z \mathcal{F} \varphi_s^{XS}) / RT} \quad (A^1, 2) \quad (1)$$

$$\bar{P}_X^o = H_X^o e^{- (z \mathcal{F} a_s \varphi_s^{MX}) / RT} \quad (A^1, 3)$$

$$\bar{P}_{M,X}^o = H_M^o e^{(z \mathcal{F} \beta_s \varphi_s^{MX}) / RT} \quad (A^1, 4)$$

$$\varphi_s^{MS} = \varphi_s^{MX} + \varphi_s^{XS} = \frac{RT}{z \mathcal{F}} \ln \frac{K_{SX}^o H_X^o a_s}{\sum H_M^o C_M} = (\varphi^{MS})_o + \frac{RT}{z \mathcal{F}} \ln a_s \quad (A^1, 5)$$

Appendice II.

Nous pouvons adopter, pour les P , avec des approximations adaptées à chaque cas particulier, des développements en série:

$$\bar{P}_X = \bar{P}_X^o + \sum \frac{\partial P_X}{\partial C_M} \Delta C_M + \frac{\partial P_X}{\partial \Delta \varphi^{[M]S}} \Delta \varphi^{[M]S} + \dots \quad (A^2, 1)$$

$$\bar{P}_M = \bar{P}_M^o + \frac{\partial P_M}{\partial \Delta \varphi^{[M]S}} \Delta \varphi^{[M]S} + \dots \quad (A^2, 2)$$

Le passage du courant produit une variation soit du nombre des atomes des différents types M présent à la surface, soit des positions disponibles.

La probabilité de la réaction électrochimique, qui transforme un ion M_X^+ en un atome M , peut être considérée comme proportionnelle, à chaque instant, au nombre des positions M disponibles à la surface de l'électrode.

(1) En général on peut attribuer à K_{SX}^o la forme suivante:

$$K_{SX}^o = A e^{\left(\frac{\mu_s^o - \mu_X^o - RT \ln f_X}{RT} \right)}$$

La constante A dépende de la définition géométrique de la couche de solution électrode, où les M_X^+ existent.

Nous poserons pour simplifier:

$$\Delta \varphi^{X[M]} \simeq \Delta \varphi^{S[M]} \simeq \varepsilon_c \quad (A^2, 3) (1)$$

Admettons en plus:

a) que la loi d'influence de ε_c sur les probabilités des processus anodiques et cathodiques soit de la forme exponentielle bien connue, qui conduit à la loi de Tafel;

b) que l'influence de l'état éventuel de «sursaturation» de la surface électrode en respect aux différentes espèces M , soit exprimée par des facteurs opportuns.

Nous poserons donc à titre d'hypothèse (en écrivant:

$$\rho = \frac{z \mathcal{F}}{RT} \quad (A^2, 4):$$

$$\overleftarrow{v}_c = v^0 e^{\rho \varepsilon_c} (1 - \delta_M) \quad (A^2, 5)$$

$$\overrightarrow{v}_a = v^0 e^{-\rho \beta \varepsilon_c} (1 + \omega_M) \quad (A^2, 6)$$

Nous obtenons donc;

$$v_0 = v^0 \{e^{\rho \alpha \varepsilon_c} (1 - \delta_M) - e^{-\rho \beta \varepsilon_c} (1 + \omega_M)\} \quad (A^2, 7)$$

$$\text{si: } \rho \varepsilon_c \ll 1 \quad \text{et} \quad \begin{cases} \rho \varepsilon_c \delta_M \simeq 0 \\ \rho \varepsilon_c \omega_M \simeq 0 \end{cases} \quad (A^2, 8)$$

nous obtenons (en supposant: $\alpha + \beta = 1$)

$$\overleftarrow{v}_c = v^0 [\rho \varepsilon_c - (\delta_M + \omega_M)] = \frac{i^0}{z \mathcal{F}} [\rho \varepsilon_c - (\delta_M + \omega_M)] \quad (A^2, 9)$$

$$\overleftarrow{i} = \overleftarrow{i}_C + \overleftarrow{i}_F = \overleftarrow{i}_C + z \mathcal{F} \overleftarrow{v}_c = \overleftarrow{i}_c + i^0 [\rho \varepsilon_c - (\delta_M + \omega_M)] \quad (A^2, 10)$$

En posant:

$$r_0 = \frac{RT}{z \mathcal{F} i^0} = \frac{1}{\rho i^0} \quad (A^2, 11)$$

nous pouvons aussi écrire:

$$i^0 \rho \varepsilon_c = \frac{\varepsilon_c}{r_0} \quad (A^2, 12),$$

Si, par contre, ε_c est assez grand, on a:

$$v_0 = v^0 e^{\rho \alpha \varepsilon_c} (1 - \delta_M) \quad (A^2, 13)$$

Bibliographie

- (1) R. PIONTELLI. Ce volume p.
- (2) M. VOLMER. *Kinetik der Phasenbildung*. p. 120. Dresden u. Leipzig 1939.
- (3) E. LANGE. *Handbuch der Experimentalphysik*. XII, 2, p. 265. Leipzig, 1933.
- (4) R. PIONTELLI - G. BIANCHI. ce volume, p.

(1) La (A²⁵) contient aussi l'hypothèse qu'on puisse attribuer au coefficient α une valeur moyenne opportune. Pour ce qui concerne δ_M on peut remarquer que l'état de sursaturation en respect à des atomes M^* augmente la probabilité des processus cathodiques de s'apiration.
 δ_M est donc le résultat de contributions opposées, et pourrait donc varier, dans les différents cas particuliers, aussi pour ce qui concerne son signe.

- (5) P. DUHÉM. *Ouvrages divers (pour un exposé résumé v. L'oeuvre Scientifique de P. Duhem, Bordeaux, 1927).*
- (6) R. PIONTELLI. *Atti della XLV Riunione della Ass. Elettr. It. Venezia, 1941, p. 24.*
- (7) I. PRIGOGINE. *La thermodynamique des phénomènes irréversibles.* Bruxelles, 1947.
M. POURBAIX. *Thermodynamique des solutions Aqueuses Diluées* Thèse, Delft 1945)
- (8) DE DONDER. *L'Affinité* (Rédaction nouvelle par P. Van Rysselberghe, Paris, 1936).
- (9) W. SCHOTTKY. *Z. f. Phys.* 14, 63 (1923).
- (10) voir R. PIONTELLI. Ce volume p. 163 et 185.
- (11) R. PIONTELLI - G. POLI. Ce volume p. 136.
- (12) KOSSEL. *Leipziger Vorträge*, 1928. p. 1.
- (13) I. N. STRANSKI. *Mémoires divers* (voir une bibliographie dans (2)).
- (14) r H. FISCHER. Ce volume p. 195.
- (15) M. VOLMER. *Das elektrolytische Kristallwachstum.* Paris, 1933. M. VOLMER. *Kinetik der Phasenbildung.* Dresden u. Leipzig, 1939.
- (16) R. PIONTELLI - C. GUERCI. Ce volume p. 149.