

3.1

(Texte Français)

RAPPORT DE LA COMMISSION No. 2

NOMENCLATURE ET DÉFINITIONS ÉLECTROCHIMIQUES

PIERRE VAN RYSSSELBERGHE, RAPPORTEUR

Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene

Le texte ci-dessous représente l'état d'avancement des travaux de la Commission de Nomenclature et Définitions Electrochimiques du C.I.T.C.E. à l'issue de la 6ème réunion annuelle, tenue à Royaumont et Poitiers, France, en septembre 1954. Il servira de base pour les travaux ultérieurs de la Commission et il sera soumis aux membres de la Commission d'Electrochimie de la Section de Chimie Physique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.), avec l'espoir que cette dernière Commission se trouvera en mesure de l'utiliser en vue de la formulation de recommandations à la réunion de juillet 1955 de l'I.U.P.A.C. à Zurich, Suisse.

Les auteurs suivants ont participé à la préparation de ce rapport:

J. O'M. Bockris,	Université de Pennsylvanie;
R. Defay,	Université Libre de Bruxelles;
E. Lange,	Université d'Erlangen;
G. Valensi,	Université de Poitiers;
P. Van Rysselberghe,	Université d'Oregon.

R. Piontelli du Politecnico de Milan, qui avait participé aux premiers stades des travaux, a été consulté de temps à autre.

1. Définitions générales

1.1. *Cation*: On appelle *cation* un atome ou groupement d'atomes chargé positivement.

1.2. *Anion*: On appelle *anion* un atome ou groupement d'atomes chargé négativement.

1.3. Le *potentiel électrique* dans le vide et à distance suffisante de tout système matériel (c'est à dire au-delà du rayon d'action pratique des forces d'image) est défini de la manière suivante:

Une charge ponctuelle q , dépourvue de tout support matériel, est amenée infiniment lentement de l'infini au point considéré avec une dépense de travail w . Le *potentiel électrique* est la limite du quotient w/q lorsque q tend vers zéro. Pendant cette opération, les champs électrique et magnétique (agissant sur la charge ponctuelle) sont considérés comme stationnaires.

1.4. La *tension électrique* (en abrégé *tension*) d'un point A à un point B est égale au potentiel électrique au point A diminué du potentiel électrique au point B .

2. Systèmes électrochimiques à une phase

2.1. Le *potentiel électrique extérieur* d'une phase conductrice, dont la surface limitrophe est uniforme, est celui défini dans la théorie classique de l'électricité et pris, dans le vide, immédiatement au-delà du rayon pratique des forces d'image, c'est à dire à une distance de l'ordre de 10^{-4} centimètre de la surface géométrique externe de la phase.

Cette quantité est mesurable. A la distance de 10^{-4} cm la contribution des forces d'image au travail d'extraction (voir 2.7) de l'électron ou d'un ion monovalent n'est que de l'ordre de 10 calories par mole.

2.2. Pour transférer une charge unité positive du point où a été défini le potentiel électrique extérieur jusqu'à un point au sein de la phase, l'existence d'une couche de charges et de dipôles orientés nécessite une quantité de travail électrique à fournir contre les forces coulombiennes macroscopiques. Le travail ainsi dépensé mesure la *tension électrique de surface*.

2.3. Le *potentiel électrique intérieur* en un point d'une phase est égal à la somme du potentiel électrique extérieur et de la tension électrique de surface.

Autrement dit, c'est le potentiel que calculerait l'électrostatique à partir de la répartition macroscopique des densités de charge par unité de volume ou de surface et des polarisations moléculaires par unité de volume.

Le potentiel électrique intérieur est une grandeur calculable en principe, mais non généralement mesurable.

2.4 (a). Dans un système électrochimique qui englobe toutes les charges agissantes, l'*enthalpie électrochimique* est définie comme étant l'énergie du système augmentée du produit de la pression extérieure par le volume total du système.

(b). L'*enthalpie électrochimique partielle molaire* d'un constituant d'une phase est la dérivée partielle, par rapport au nombre de moles de ce constituant dans cette phase, de l'enthalpie électrochimique du système qui englobe toutes les charges agissantes. Dans cette différentiation, on maintient constants tous les autres nombres de moles, la température et la pression extérieure.

(c). L'*enthalpie chimique partielle molaire* d'un constituant d'une phase est égale à l'enthalpie électrochimique partielle molaire de ce constituant dans cette phase diminuée du produit de la charge molaire de ce constituant par le potentiel électrique intérieur de cette phase.

2.5. Dans un système électrochimique qui englobe toutes les charges agissantes, l'*énergie libre électrochimique* (de Helmholtz) est définie comme étant l'énergie du système diminuée du produit de la température absolue par l'entropie du système.

(b). Le *potentiel électrochimique* d'un constituant d'une phase est la dérivée partielle, par rapport au nombre de moles de ce constituant dans cette phase, de l'énergie libre électrochimique du système qui englobe toutes les charges agissantes. Dans cette différentiation, on maintient constants tous les autres nombres de moles, la température, les volumes des phases et la configuration géométrique du système.

(c). Le *potentiel chimique* d'un constituant d'une phase est égal au potentiel électrochimique de ce constituant dans cette phase diminué du produit de la charge molaire de ce constituant par le potentiel électrique intérieur de cette phase.

2.6 (a). Dans un système électrochimique qui englobe toutes les charges agissantes, l'*enthalpie libre électrochimique* est définie comme étant l'énergie libre électrochimique du système augmentée du produit de la pression extérieure par le volume total du système.

(b). L'*enthalpie libre électrochimique partielle molaire* d'un constituant d'une phase est la dérivée partielle, par rapport au nombre de moles de ce constituant dans cette phase, de l'enthalpie libre électrochimique du système qui englobe toutes les charges agissantes. Dans cette différentiation, on maintient constants tous les autres nombres de moles, la température et la pression extérieure.

L'enthalpie libre électrochimique partielle molaire est identique au *potentiel électrochimique* défini en 2.5 (b).

(c). L'*enthalpie libre chimique partielle molaire* d'un constituant d'une phase est égale à l'enthalpie libre électrochimique partielle molaire de ce constituant dans cette phase diminuée du produit de la charge molaire de ce constituant par le potentiel électrique intérieur de cette phase.

L'enthalpie libre chimique partielle molaire est identique au *potentiel chimique* défini en 2.5 (c).

2.7. Considérons un constituant d'une phase conductrice. Le *travail d'extraction* de ce constituant de cette phase est le travail qu'il faut dépenser pour déplacer une mole de ce constituant de l'intérieur de la phase, où règne le potentiel électrique intérieur, à la distance extérieure à la phase où règne le potentiel électrique extérieur (voir définitions 2.1 et 2.3).*

2.8. La valeur absolue du quotient du travail d'extraction par la charge molaire du constituant i de la phase α est la *tension d'extraction* de ce constituant de cette phase.

La tension d'extraction peut être considérée comme la somme de deux tensions: une première correspondant à l'extraction 'chimique' de la phase

* Le travail d'extraction comprend un terme coulombien

$$w_{ie}^{\alpha} = z_i F(\psi^{\alpha} - \varphi^{\alpha}) = -z_i F \chi^{\alpha}$$

et un terme chimique

$$w_{ic}^{\alpha} = \mu_{is} - \mu_i^{\alpha}$$

formules dans lesquelles z_i représente le nombre de faradays F par mole de ce constituant i , ψ^{α} représente le potentiel électrique extérieur, φ^{α} le potentiel électrique intérieur, χ^{α} la tension électrique de surface, μ_{is} le potentiel chimique correspondant à l'état fictif de Schottky et μ_i^{α} le potentiel chimique à l'intérieur de la phase α .

Pour éviter toute confusion, rappelons que l'état fictif de Schottky est un état idéal dans lequel les ions du constituant i se trouvent immobilisés (c'est à dire dépourvus d'énergie cinétique de translation) à des distances suffisantes l'un de l'autre pour que les forces inter-ioniques puissent être considérées comme négligeables, seuls les degrés de liberté internes des ions apportant chacun l'énergie qui correspond à l'équilibre statistique pour la température envisagée.

Le potentiel électrochimique du constituant i est donné par

avec

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha}$$

$$\varphi^{\alpha} = \psi^{\alpha} + \chi^{\alpha}$$

Si l'on prend l'état fictif de Schottky comme zéro de potentiel chimique, le travail d'extraction peut s'écrire sous les deux formes suivantes:

$$\begin{aligned} w_i^{\alpha} &= w_{ie}^{\alpha} + w_{ic}^{\alpha} = z_i F \psi^{\alpha} - \tilde{\mu}_i^{\alpha} \\ &= -z_i F \chi^{\alpha} - \mu_i^{\alpha} \end{aligned}$$

et une seconde correspondant à l'extraction à travers la barrière due à la tension électrique de surface.

Notons qu'il est souvent fait usage d'un travail d'extraction exprimé en volts obtenu en divisant le travail d'extraction défini plus haut par un faraday. L'usage de notre nouvelle définition du travail d'extraction et celui de la notion de tension d'extraction sont plus corrects au point de vue dimensionnel. La définition ci-dessus de la tension d'extraction s'applique sans ambiguïté à des ions de charge quelconque. Le travail d'extraction peut s'exprimer en kilocalories, en joules ou en faradays-volts par mole d'ion. La tension d'extraction s'exprime en volts.

2.9 (a). La *migration* ou *diffusion électrochimique* d'un constituant chargé d'une phase est le déplacement de ce constituant d'une région de la phase à une autre région de cette même phase résultant d'une différence entre les valeurs du potentiel électrochimique de ce constituant en ces deux régions.

(b). La *migration* ou *diffusion électrique* d'un constituant chargé d'une phase est le déplacement de ce constituant d'une région de la phase à une autre région de cette même phase résultant d'une différence entre les valeurs du potentiel électrique en ces deux régions, le potentiel chimique de ce constituant ayant la même valeur en ces deux régions.

(c). La *migration* ou *diffusion chimique* d'un constituant neutre d'une phase (par exemple la diffusion simultanée de deux espèces ioniques produites par la dissociation d'un électrolyte neutre) est le déplacement de ce constituant d'une région de la phase à une autre région de cette même phase résultant d'une différence entre les valeurs du potentiel chimique de cette espèce neutre en ces deux phases.

2.10. Un *électrolyte* est une phase liquide ou solide dans laquelle une différence entre les valeurs d'un potentiel électrochimique en deux régions de cette phase induit au moins une espèce ionique présente en concentration appréciable à se mouvoir sensiblement d'une de ces régions vers l'autre.

3. Systèmes électrochimiques à deux phases

3.1. A proprement parler, le mot *électrode* désigne une phase métallique en contact avec un électrolyte. Par extension, on appelle aussi *électrodes* certains systèmes électrochimiques à deux phases (ou parfois à plusieurs phases). En général, une de ces phases est un conducteur métallique. En électrochimie, ce mot s'applique spécialement aux systèmes métal-solution.

3.2. Par rapport à la direction conventionnelle du courant (qui est opposée à celle du mouvement des électrons dans les parties métalliques), chaque phase d'une cellule (voir partie 4) possède une *face d'entrée* et une *face de sortie*.

3.3. Un conducteur métallique en contact avec une solution fonctionne comme *cathode* vis-à-vis de la solution si sa face en contact avec la solution est face d'entrée dans le métal. Vice-versa, un conducteur métallique en contact avec une solution fonctionne comme *anode* vis-à-vis de la solution si sa face en contact avec la solution est face de sortie du métal.

3.4. La *tension Volta* d'une phase 1 par rapport à une phase 2 est égale au potentiel électrique extérieur de la phase 1 diminué du potentiel électrique extérieur de la phase 2, lorsque ces deux phases sont en contact.

3.5. La *tension Galvani* d'une phase 1 par rapport à une phase 2 est égale

au potentiel électrique intérieur de la phase 1 diminué du potentiel électrique intérieur de la phase 2, lorsque ces deux phases sont en contact.

La *tension absolue* d'une électrode est égale au potentiel électrique du métal diminué de celui de la solution. C'est donc une tension Galvani.

3.6. Dans toute région interphase, on admet l'existence d'une *double couche électrochimique*, appellation dont nous recommandons l'usage à la place de 'double couche électrique' (et surtout de 'double couche électrolytique', expression employée fréquemment en allemand).

La double couche électrochimique d'une électrode métal-électrolyte en l'absence de courant commence, du côté métallique, au point où les potentiels chimiques de l'ion et de l'électron dans le métal commencent à différer de leurs valeurs au sein du métal; elle s'étend, du côté de la solution, jusqu'au point où les potentiels chimiques des espèces réagissantes deviennent égaux à leurs valeurs au sein de la solution.

L'épaisseur de la double couche peut donc dépendre d'autres constituants que ceux qui prennent part à la réaction d'électrode.

Du côté de la solution, la double couche peut être décomposée en deux portions. Celle qui est contiguë au métal possède certaines propriétés caractéristiques des couches d'adsorption et les potentiels chimiques standard de ses constituants sont en général différents des potentiels chimiques standard correspondants au sein de la solution. L'autre portion, qui est contiguë à la solution, est appelée *couche diffuse* et les potentiels chimiques standard de ses constituants sont égaux aux potentiels chimiques standard au sein de la solution.

3.7. Une *réaction d'électrode* est une réaction à laquelle participent les constituants de deux phases en contact par laquelle un transfert de charge a lieu du sein d'une des phases au sein de l'autre phase.

3.8. L'*enthalpie libre électrochimique* d'une réaction d'électrode est égale à la somme des potentiels électrochimiques des produits de la réaction, multipliés respectivement par leurs coefficients stoechiométriques, diminuée de la somme des potentiels électrochimiques des réactifs de la réaction, multipliés respectivement par leurs coefficients stoechiométriques pris en valeurs absolues.

3.9. L'*affinité électrochimique* d'une réaction d'électrode est la quantité définie en 3.8 prise avec le signe moins.

A l'équilibre électrochimique ces deux quantités sont nulles.

3.10. L'*enthalpie libre chimique* d'une réaction d'électrode est reliée aux potentiels chimiques des produits et réactifs de la réaction d'électrode de la même manière que l'enthalpie libre électrochimique de cette réaction est reliée aux potentiels électrochimiques des produits et réactifs (voir 3.8).

3.11. L'*affinité chimique* d'une réaction d'électrode est la quantité définie en 3.10 prise avec le signe moins.

3.12. Nous proposons l'adoption d'une *unité d'avancement d'une réaction* appelée le *dedonder* et définie comme suit:

Lorsque, à partir d'un état initial donné, une réaction a avancé de telle manière que, de chaque constituant figurant dans le second membre de l'équation stoechiométrique, il se soit formé un nombre de moles égal au coefficient stoechiométrique de ce constituant, on dira que la réaction a avancé d'un *dedonder*.

Les affinités et les chaleurs de réaction s'exprimeront alors en calories. dedonder⁻¹, les charges réactionnelles (voir 3.13) en coulombs. dedonder⁻¹, etc.

3.13. La *charge réactionnelle* d'une réaction d'électrode est la charge transportée de la phase 1 à la phase 2 par la réaction lorsque celle-ci a avancé d'un dedonder, c'est à dire lorsqu'elle a joué une fois de gauche à droite.

Le *nombre de charges transportées* par une réaction d'électrode est le nombre de faradays positifs transportés de la phase 1 à la phase 2 par la réaction lorsque celle-ci a avancé d'un dedonder. Ce nombre peut être positif ou négatif.

Le produit nF du dénominateur du coefficient RT/nF de la formule de Nernst est la charge réactionnelle, le nombre n , positif ou négatif, est le nombre de charges transportées.

3.14. La *tension Galvani réversible* ou *d'équilibre* d'une électrode simple (voir 3.17) est égale à moins l'affinité chimique de la réaction d'électrode divisée par la charge réactionnelle.

3.15. L'*enthalpie chimique* d'une réaction d'électrode est égale à la somme des enthalpies chimiques partielles molaires des produits de la réaction, multipliées respectivement par leurs coefficients stoechiométriques, diminuée de la somme des enthalpies chimiques partielles molaires des réactifs de la réaction, multipliées respectivement par leurs coefficients stoechiométriques pris en valeurs absolues.

3.16. La *chaleur chimique à pression constante* d'une réaction d'électrode est la quantité définie en 3.15 prise avec le signe moins.

3.17. Une *électrode simple* est une électrode à laquelle a lieu une réaction d'électrode unique.

3.18. Une *polyélectrode* ou *électrode multiple* est une électrode à laquelle ont lieu plusieurs réactions d'électrode simultanées.

3.19. La *densité de courant d'échange à l'équilibre*, pour une réaction d'électrode donnée, est la valeur absolue de la densité de courant correspondant aux vitesses réactionnelles opposées et égales dans les directions anodique et cathodique.

3.20. L'*électrolyse* est le processus ayant lieu dans la région interphase d'une électrode lorsqu'un changement de composition qualitatif et/ou quantitatif résultant de la réaction d'électrode n'est pas compensé par la migration.

4. Cellules galvaniques

4.1. Les *cellules galvaniques* sont des séries de phases conductrices en contact deux à deux, dont une au moins est un électrolyte (tel que, lors du passage du courant, des phénomènes d'électrolyse ont lieu), les phases terminales étant identiques l'une à l'autre aux points de vue chimique et physique, mais pas nécessairement au point de vue des potentiels électriques intérieurs.

4.2. On appelle *pôles* ou *bornes* les extrémités identiques d'une cellule galvanique.

4.3. Une *pile* est une forme pratique de réalisation d'une cellule galvanique utilisée comme générateur de courant. Le mot *pile* peut être considéré comme synonyme d'*élément*.

Une *batterie* est un groupement de plusieurs piles ou éléments.

4.4. La *tension d'une cellule galvanique* est la tension d'un pôle par rapport à l'autre, c'est à dire qu'elle est égale au potentiel électrique intérieur du premier pôle diminué de celui du second.

Les schémas des cellules galvaniques comprennent les différentes phases dans un ordre de succession déterminé. La tension est prise de la première phase à la dernière.

Si nous numérotions les phases de la manière suivante: 1, 2, 3, ... 1', les phases 1 et 1' étant du même métal et constituant les pôles de la cellule galvanique, la tension est égale à la différence $\varphi^1 - \varphi^{1'}$ entre les potentiels électriques intérieurs des phases 1 et 1'.

4.5. La *réaction de cellule* est la réaction chimique, ou, d'une manière générale, la transformation matérielle à laquelle prennent part les constituants des diverses phases de la cellule et qui est liée au passage du courant électrique.

Lorsque le courant électrique change de sens, la réaction de cellule change de sens également.

4.6. La *charge réactionnelle* de la réaction de cellule, ainsi que le *nombre de charges transportées* par la réaction de cellule, se définissent comme en 3.13, les phases 1 et 2 devenant maintenant les bornes terminales 1 et 1' de la cellule.

4.7. L'*affinité chimique* de la réaction de cellule jouit de la propriété importante suivante: elle est égale au travail électrique fourni de manière réversible par la réaction de cellule au circuit extérieur lorsque la réaction a avancé d'un dedonder.

4.8. Les définitions ci-dessus conduisent à la relation suivante: la tension réversible de la cellule est égale et de signe contraire à l'affinité chimique de la réaction de cellule divisée par la charge réactionnelle.

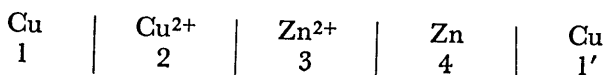
Remarquons que cette relation est valable quel que soit le sens dans lequel on écrit la réaction de cellule: l'inversion de ce sens correspond à un changement de signe à la fois de l'affinité et de la charge réactionnelle.

Néanmoins, pour les besoins thermodynamiques, la Commission des Symboles et de la Terminologie Physico-Chimiques et la Commission d'Électrochimie de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.) conseillent (Stockholm, 1953) d'écrire de préférence la cellule correspondant à une réaction donnée dans un sens tel que la charge réactionnelle soit positive.

4.9. Il est opportun de considérer, en grandeur et en signe, le quotient de l'affinité chimique par la charge réactionnelle comme la *force électromotrice* de la cellule.

La tension réversible d'une cellule est donc égale mais de signe contraire à sa force électromotrice.

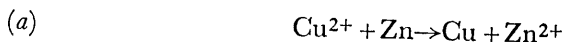
4.10. Considérons, en guise d'exemple, la pile Daniell et numérotions ses phases comme suit:



La différence $\varphi^1 - \varphi^{1'}$ des potentiels électriques intérieurs est la *tension* de la cellule, la différence $\varphi^{1'} - \varphi^1$ est la *force électromotrice*.

Nomenclature et définitions électrochimiques

Si on néglige les phénomènes de diffusion la réaction de cellule peut s'écrire comme suit:



avec $A_a = -\Delta G_a$ (affinité chimique égale à moins l'enthalpie libre chimique) et $n_a = -2$ (nombre de charges transportées), ou comme suit:



avec $A_b = -\Delta G_b$, $n_b = +2$, $A_b = -A_a$, $\Delta G_b = -\Delta G_a$.

Nous avons alors, à partir des deux manières d'écrire la réaction de cellule:

Tension réversible =

$$\frac{-A_a}{-2F} = \frac{-(-\Delta G_a)}{-2F} = \frac{-A_b}{+2F} = \frac{-(-\Delta G_b)}{+2F}$$

Force électromotrice =

$$\frac{+A_a}{-2F} = \frac{+(-\Delta G_a)}{-2F} = \frac{+A_b}{+2F} = \frac{+(-\Delta G_b)}{+2F}$$

On a donc:

Tension réversible = - force électromotrice,

ou

Tension réversible + force électromotrice = 0.

A l'équilibre électrochimique il y a en effet deux 'tensions' égales et opposées, une tension électrique et une tension chimique, cette dernière, correspondant donc à la force électromotrice.

Notons qu'une force électromotrice positive indique que l'affinité chimique de la réaction de cellule tend à transporter les charges positives, à l'intérieur de la cellule, de la gauche vers la droite.

4.11. Les relations ci-dessus entre la tension réversible ou la force électromotrice d'une cellule galvanique d'une part et l'affinité chimique ou l'enthalpie libre chimique d'une réaction de cellule d'autre part satisfont au desideratum électrochimique selon lequel on doit pouvoir associer, à un schéma déterminé d'une cellule galvanique, deux directions de la réaction de cellule correspondant aux deux directions possibles du courant électrique.

4.12. Du point de vue de la thermodynamique chimique, cette situation peut être simplifiée du fait que les réactions chimiques s'écrivent alors dans une direction déterminée et qu'il s'agit d'associer une tension à l'affinité chimique correspondant à cette direction. Entre les deux manières possibles de formuler cette association, les Commissions I.U.P.A.C. (voir 4.8) ont implicitement choisi la suivante:

$$\text{Force électromotrice} = \frac{\text{affinité chimique de la réaction de cellule}}{\text{valeur absolue de la charge réactionnelle}}$$

et l'on a, par conséquent,

$$\text{Tension réversible} = - \frac{\text{affinité chimique de la réaction de cellule}}{\text{valeur absolue de la charge réactionnelle}}$$

Ces formules peuvent être considérées comme correspondant à une cellule galvanique schématisée de telle manière que, lorsque la réaction de cellule a

effectivement lieu dans la direction de gauche à droite dans laquelle elle a été écrite, la charge réactionnelle circulant dans la cellule de gauche à droite (c'est à dire dans le sens de la numérotation des phases: 1, 2, 3, . . . 1') soit positive (voir 4.8).

4.13. La *tension relative d'une électrode* est; déduction faite des tensions des jonctions liquides s'il y en a, la tension d'une cellule galvanique comprenant successivement: le métal et la solution de l'électrode étudiée, la solution et le métal d'une électrode de référence, enfin un pôle terminal de même métal que l'électrode étudiée.

Cette quantité est rigoureusement accessible dans le cas exceptionnel où l'électrode de référence comporte le même électrolyte que l'électrode envisagée: elle est alors égale à la tension de la cellule définie par la succession de l'électrode étudiée, dont le métal constitue le premier pôle, la solution de l'électrode de référence, le métal de l'électrode de référence, et enfin le second pôle identique au premier.

Quand l'électrode de référence ne comporte pas le même électrolyte que l'électrode envisagée, on peut, au moyen d'un montage analogue, obtenir une valeur *approximative*, à quelques millivolts près, de la tension relative en intercalant, entre les deux phases liquides, une solution concentrée d'un électrolyte dont les ions ont sensiblement les mêmes mobilités, par exemple une solution saturée de chlorure de potassium, ce qui diminue la contribution des jonctions liquides.

Remarquons que la définition de la tension relative donnée ci-dessus implique automatiquement l'usage des tensions d'électrode du type dit 'européen' (tensions nobles positives), dit aussi 'de réduction'. Le montage opposé (premier pôle attaché à l'électrode de référence, second pôle = métal de l'électrode étudiée) conduirait automatiquement à l'usage des tensions d'électrode du type dit 'américain' (tensions nobles négatives), dit aussi 'd'oxydation'.

4.14. On appelle *solution diluée idéale* une solution diluée telle qu'à température et pression totale constantes, le potentiel chimique de chaque constituant dissous varie linéairement avec le logarithme naturel de sa concentration molaire (ou de sa molalité ou de son titre molaire) avec un coefficient angulaire égal au produit de la constante molaire des gaz parfaits par la température absolue.

Après avoir stipulé si l'on fait usage des molarités, des molalités ou des titres molaires, on choisit, comme *état standard* d'un constituant dissous, un état en lequel son potentiel chimique est numériquement égal à la constante de la relation linéaire définissant, pour ce constituant, l'idéalité de cette solution à dilution infinie pour la même température et la même pression totale.

Ce type d'état standard est celui le plus fréquemment adopté dans l'électrochimie des solutions aqueuses, où on l'utilise en le basant sur les molarités ou de préférence sur les molalités.

4.15. On appelle *tension standard* d'une électrode la valeur d'équilibre de sa tension relative quand les constituants dissous qui interviennent dans la réaction d'électrode sont à l'état standard, les constituants solides à l'état pur et les constituants gazeux à la fugacité d'une atmosphère.

En pratique on assimile généralement chaque constituant gazeux à un gaz parfait et sa fugacité à sa pression partielle.

La valeur numérique de la tension standard dépend de l'unité employée pour mesurer les concentrations et du choix de l'électrode de référence. L'écart de tension entre électrodes analogues dont les solutions seraient l'une de molarité m , l'autre de molalité m est de l'ordre du dixième de millivolt dans le cas de solutions aqueuses diluées.

La tension standard permet de situer l'électrode envisagée dans la *série des tensions*.

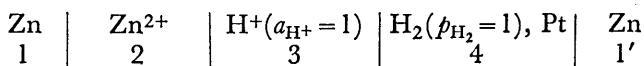
4.16. L'électrode de référence ordinairement choisie est l'*électrode standard à hydrogène*, c'est à dire une électrode réversible à hydrogène dont les ions hydrogène sont à l'état standard et l'hydrogène gazeux à une fugacité d'une atmosphère.

Il en résulte que la tension standard de l'électrode à hydrogène est égale à zéro à toute température. La tension standard d'une autre électrode réversible quelconque peut être déterminée avec une précision atteignant dans certains cas le centième de millivolt au moyen d'une cellule à un seul compartiment liquide accouplant à l'électrode envisagée soit une électrode à hydrogène, soit une électrode réversible différente déjà étudiée.

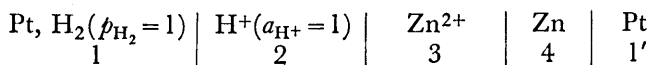
La tension standard à déterminer est en effet égale à une combinaison linéaire de potentiels chimiques standard divisée par la charge réactionnelle et sa valeur s'obtient de manière rigoureuse par extrapolation jusqu'à dilution infinie.

4.17. Faisons remarquer que notre *tension relative* d'une électrode définie en 4.13 s'identifie, lorsque l'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène, au *potentiel relatif d'électrode* (dit aussi, plus brièvement, *potentiel d'électrode*), expression dont les Commissions I.U.P.A.C. recommandent de permettre l'usage.

Dans le cas de l'électrode $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ par exemple, la *tension relative* est la tension de la cellule



tandis que le *potentiel d'électrode* est défini par les Commissions I.U.P.A.C. comme étant la force électromotrice de la cellule



Il est bien clair que ces deux quantités sont identiques.

5. Cinétique des réactions d'électrode et phénomènes de polarisation

5.1. A une *électrode simple* (voir 3.17) le courant correspondant à la réaction d'électrode est la différence entre les valeurs absolues d'un *courant progressif* et d'un *courant régressif*.

A l'équilibre électrochimique les courants progressif et régressif sont égaux l'un à l'autre. Leur valeur commune est le *courant d'échange* (voir 3.19).

5.2. A une *polyélectrode* (voir 3.18) le courant partiel correspondant à chaque réaction d'électrode est la différence entre les valeurs absolues d'un *courant partiel progressif* et d'un *courant partiel régressif*.

La somme des courants partiels est égale au courant total.

5.3. La *densité de courant apparente* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une électrode simple ou la *densité de courant partiel apparente* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une polyélectrode est le courant ou le courant partiel de la réaction divisé par l'aire apparente de la surface de l'électrode à laquelle la réaction a lieu.

Dans certains cas l'aire vraie de la surface disponible à la réaction d'électrode est connue (grâce à la mesure de *coefficient de rugosité*). Dans de tels cas la densité de courant exacte peut être obtenue.

Dans ce qui suit nous ne spécifierons pas s'il s'agit de densités de courant apparentes ou exactes.

5.4. La *vitesse d'une réaction d'électrode par unité de surface* ou *densité de vitesse réactionnelle électrochimique* est égale à la densité de courant ou de courant partiel de cette réaction divisée par la charge réactionnelle.

5.5. La *constante de vitesse réactionnelle électrochimique* de la composante progressive ou régressive d'une réaction d'électrode est la densité de vitesse réactionnelle électrochimique de cette composante progressive ou régressive divisée par les concentrations en volume des réactifs élevées aux puissances requises par l'ordre de la réaction.

Les relations dimensionnelles sont les suivantes:

Densité de courant: $(\text{charge}) \times (\text{longueur})^{-2} \times (\text{temps})^{-1}$,

Densité de vitesse réactionnelle: $(\text{longueur})^{-2} \times (\text{temps})^{-1}$
 $= (\text{constante de vitesse}) \times C^n$
 $= (\text{constante de vitesse}) \times (\text{longueur})^{-3n}$,

Constante de vitesse: $(\text{longueur})^{3n-2} \times (\text{temps})^{-1}$
 $= C^{-(n-1)} \times (\text{longueur}) \times (\text{temps})^{-1}$

Si, par exemple, cette composante progressive ou régressive de la réaction d'électrode est du premier ordre, nous avons:

Constante de vitesse: $(\text{longueur}) \times (\text{temps})^{-1}$.

A température et pression données ces constantes de vitesses réactionnelles électrochimiques dépendent des tensions Galvani aux régions interphase où les réactions ont lieu. Elles comprennent les coefficients d'activité des réactifs et du complexe activé et ne sont donc pas nécessairement indépendantes de la composition.

Note: ce qui précède ne s'applique pas aux réactions contrôlées par la diffusion.

5.6. Lorsqu'une réaction d'électrode donnée transfère une charge positive au métal de l'électrode, le courant correspondant est désigné comme étant *cathodique*. Lorsque cette réaction d'électrode transfère une charge négative au métal, le courant correspondant est désigné comme étant *anodique*.

Dans les systèmes métal-solution (métal = phase 1, solution = phase 2) les courants ou courants partiels anodiques sont positifs, les courants ou courants partiels cathodiques sont négatifs. Le contraire serait le cas dans les systèmes solution-métal.

5.7. La *double couche électrochimique* d'une électrode simple métal-solution qui est le siège d'un courant comprend également une couche de diffusion. Cette couche de diffusion ou couche diffuse commence au point où les

potentiels chimiques standard de toutes les espèces prenant part à la réaction d'électrode deviennent égaux à ceux au sein de la solution et elle s'étend jusqu'au point où les potentiels chimiques de toutes les espèces prenant part à la réaction d'électrode deviennent égaux à ceux au sein de la solution.

Cette définition de la double couche électrochimique avec passage de courant est ainsi analogue à celle donnée en 3.6 pour le cas de l'absence de courant.

5.8. On désigne sous le nom général de *polarisation* l'ensemble des circonstances qui rendent, lors du passage du courant, la tension d'une électrode (ou celle d'une cellule galvanique) différente de sa valeur sous courant total nul.

Cette polarisation électrochimique ne doit pas être confondue avec la polarisation diélectrique.

5.9. Lorsque, au cours d'une expérience sur la polarisation, on porte en graphique la tension d'électrode en fonction de la densité de charge, laquelle est l'intégrale du produit de la densité de courant par la différentielle du temps, on peut déterminer la pente initiale (c'est à dire au temps zéro) de la courbe ainsi obtenue. Cette pente mesure la *polarisabilité initiale par unité de surface* de l'électrode.

Son inverse est la *capacité initiale de polarisation par unité de surface*.

On peut de même, après coupure du courant stationnaire, déterminer, pour l'instant de la coupure, la pente de la courbe représentant la diminution de la tension en fonction de la densité de charge qui serait transportée dans le même temps par le courant stationnaire et en déduire une *capacité initiale de polarisation décroissante par unité de surface*.

5.10. Lorsque, à densité de courant donnée, une électrode est le siège d'une réaction déterminée et unique, la *surtension* de la réaction sur cette électrode à un instant donné est égale à la tension de l'électrode en réaction diminuée de la tension réversible correspondant à cette réaction.

5.11. Si plusieurs réactions d'électrode ayant des tensions réversibles distinctes ont lieu simultanément à la même électrode, la tension de cette électrode est appelée *tension mixte*.

Dans de nombreux cas, les réactions ayant lieu à une électrode ne sont pas connues. On appellera alors la tension mixte sous courant, diminuée de la tension mixte sous courant total nul, *excès de tension*.

5.12. Lorsqu'une électrode est le siège de plusieurs réactions d'électrode simultanées, on peut évaluer une *surtension* par rapport à la tension réversible de chacune de ces diverses réactions. Ceci reste possible même en l'absence de courant total.

5.13. On appelle *résistance de surtension par unité de surface* le quotient de la surtension par la densité de courant ou de courant partiel correspondant à la réaction envisagée.

5.14. On appelle *résistance d'excès de tension par unité de surface* le quotient de l'excès de tension par la densité de courant.

5.15. La *résistance différentielle par unité de surface*, pour une réaction d'électrode, est la dérivée de la surtension stationnaire par rapport à la densité de courant correspondante.

La limite de cette dérivée, lorsque le courant tend vers zéro, est la *résistance différentielle par unité de surface à courant nul*.

5.16. La *surtension d'activation* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une électrode simple est la surtension définie en 5.10 lorsque la vitesse réactionnelle électrochimique de cette réaction d'électrode est contrôlée exclusivement par une étape électrochimique (c'est à dire ni par la diffusion ni par des résistances non-réactionnelles).

5.17. Lorsque la surtension d'activation d'une réaction d'électrode est représentée par une fonction du logarithme naturel de la densité de courant, la relation est souvent linéaire pour des valeurs suffisamment élevées de la densité de courant (auxquelles la composante régressive de la réaction est négligeable) et est appelée *loi de Tafel*: $\eta = a + b \ln I$.

Lorsque la valeur de b est écrite sous la forme $RT/\alpha F$, le paramètre α est appelé *coefficient de transfert*.

5.18. L'*enthalpie libre électrochimique d'activation* d'une réaction d'électrode à une certaine tension Galvani est l'enthalpie libre électrochimique d'activation à l'équilibre augmentée du produit des trois facteurs suivants: la surtension, le coefficient de transfert et la charge mise en jeu pour un dedonder de l'étape régulatrice.

Cette définition et la suivante impliquent l'applicabilité de la loi de Tafel.

5.19. Lorsque la variation du coefficient de transfert avec la température est négligeable, l'*enthalpie électrochimique d'activation* d'une réaction d'électrode à une certaine tension Galvani est l'enthalpie électrochimique d'activation à l'équilibre augmentée du même produit que celui défini en 5.18.

5.20. Lorsque la variation du coefficient de transfert avec la température est négligeable, l'*entropie électrochimique d'activation* d'une réaction d'électrode a la même valeur à toute tension Galvani qu'à l'équilibre.

La correction à introduire dans les deux définitions précédentes lorsque la variation du coefficient de transfert avec la température n'est pas négligeable, est facile à établir sur la base d'un raisonnement thermodynamique simple.

5.21. La *surtension de concentration* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une électrode simple est la surtension définie en 5.10 lorsque la vitesse de la réaction d'électrode est contrôlée exclusivement par la diffusion des espèces réagissantes.

La valeur maxima de la surtension de concentration atteinte au cours du temps pour toute condition donnée d'agitation est appelée *surtension de concentration stationnaire*.

5.22. Le *courant limite* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une électrode simple est la valeur maxima du courant contrôlé par la diffusion correspondant à cette réaction.

5.23. La *surtension de résistance* d'une réaction d'électrode ayant lieu à une électrode simple est la surtension définie en 5.10 lorsque la vitesse de la réaction d'électrode est contrôlée exclusivement par la résistance de la double couche électrochimique définie en 5.7.

La surtension de résistance est souvent due à la formation d'une couche résistante sur la surface de l'électrode.

En général la surtension que l'on mesure pour une réaction d'électrode comprend des contributions des trois types de surtension. Dans certains cas il est possible d'éliminer, au moins approximativement, deux des trois types de surtension.

Des états antérieurs de ce rapport ont été publiés comme suit:

Recommandations adoptées à la 2ème réunion annuelle (Milan, septembre 1950) dans:

C.R. de la 2^e Réunion du C.I.T.C.E. 1950, Milan (1951) 315 (en français).

Recommandations adoptées à la 3ème réunion annuelle (Berne; août 1951) dans:

C.R. de la 3^e Réunion du C.I.T.C.E. 1951, Milan (1952) 409 (en français).

Recommandations adoptées à la 5ème réunion annuelle (Stockholm, août 1953) dans:

Z. Elektrochem. 58 (1954) 530 (en allemand).