

2.1

(Texte Français)

RAPPORT DE LA COMMISSION NO. 2

NOMENCLATURE ET DÉFINITIONS ÉLECTROCHIMIQUES

PIERRE VAN RYSELBERGHE, RAPPORTEUR
Université Stanford, Stanford, Californie, U.S.A.

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 9me réunion annuelle, tenue à Paris, France, en juillet 1957. Ce rapport servira de base aux travaux ultérieurs de la Commission. Il doit être considéré comme constituant également le rapport pour 1957 de la Sous-Commission des Symboles et de Terminologie Electrochimiques de la Commission d'Electrochimie (présidée par M. Pourbaix, Bruxelles) de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.).

Le personnel de la Commission No. 2 du C.I.T.C.E. est actuellement le suivant: J. O'M. Bockris (Université de Pennsylvanie), E. Darmon (Université de Paris), R. Defay (Université de Bruxelles), T. P. Hoar (Université de Cambridge), E. Lange (Université d'Erlangen), G. Milazzo (Université de Rome), G. Valensi (Université de Poitiers), P. Van Rysselberghe (Université Stanford). De plus, G. Allard (Université de Paris) a accepté de représenter au sein de la Commission No. 2 du C.I.T.C.E. ses collègues de la Commission I.U.P.A.C. des Symboles et de Terminologie Physico-Chimiques (présidée par J. A. Christiansen, Copenhague), et de servir d'agent de liaison entre les deux Commissions à propos de toute question d'intérêt commun.

1. Définitions générales

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

1.2. 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

* La *force d'image* est la force électrostatique qui s'exerce entre une charge et un conducteur par suite des charges électrostatiques induites dans le conducteur par la charge considérée. 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.

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 1 à un point 2 est égale au potentiel électrique au point 1 diminué du potentiel électrique au point 2.

1.5. La *différence de potentiel électrique* correspondant à un intervalle 1-2 est égale au potentiel électrique au point 2 diminué du potentiel électrique au point 1.

La différence de potentiel électrique est donc égale en valeur absolue, mais de signe opposé à la tension*.

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} cm de la surface géométrique extérieure de la phase.

Cette quantité est mesurable.

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*.

Cette tension est positive quand, au travers de la couche superficielle, le potentiel électrique augmente de l'extérieur à l'intérieur de la phase.

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 définissable 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.

* Le champ électrique E en un point est relié au potentiel électrique φ en ce point par la relation bien connue $E = -\text{grad } \varphi$. Dans le cas d'une coordonnée spatiale unique x , on écrit $E = -d\varphi/dx$, ou, lorsque le champ est uniforme dans l'intervalle Δx , $E = -\Delta\varphi/\Delta x = U/\Delta x$, U désignant la tension entre l'origine et l'extrémité de l'intervalle Δx . La différence de potentiel électrique définie en 1.5 est donc égale à l'accroissement $\Delta\varphi$ figurant dans la dernière formule ci-dessus.

(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 (a). 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)*.

* Le travail d'extraction comprend un terme coulombien $w_{ie}^a = z_i F(\psi^a - \varphi^a) = -z_i F\chi^a$ et un terme chimique $w_{ic}^a = \mu_{is} - \mu_i^a$, z_i représentant le nombre de faradays par mole de constituant i , ψ^a le potentiel électrique extérieur, φ^a le potentiel électrique intérieur, χ^a la tension électrique de surface, μ_{is} le potentiel chimique correspondant à l'état fictif de Schottky et μ_i^a le potentiel chimique à l'intérieur de la phase a . Pour éviter toute confusion, rappelons que l'état fictif de Schottky est un état idéal dans lequel les ions du constituant 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 interioniques puissent être négligées, 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 $\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + z_i F\varphi^a$ avec $\varphi^a = \psi^a + \chi^a$. Si l'on prend l'état de Schottky comme zéro de potentiel chimique, le travail d'extraction peut s'écrire $w_i^a = w_{ie}^a + w_{ic}^a = z_i F\psi^a - \bar{\mu}_i^a = -z_i F\chi^a - \mu_i^a$. Le travail d'extraction et la tension correspondante (voir 2.8) sont des quantités mesurables.

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 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 la charge molaire exprimée en coulombs. 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 électrochimique* 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*.

L'expression *migration électrochimique* s'emploiera de préférence lorsque la différence entre les valeurs du potentiel électrochimique est due principalement à la différence de potentiel électrique entre les deux régions, tandis que l'expression *diffusion électrochimique* s'emploiera de préférence lorsque la différence entre les valeurs du potentiel électrochimique est due principalement à la différence de potentiel chimique entre les deux régions (cas typique de la polarographie, par exemple).

La *force électrochimique molaire* appliquée à un constituant chargé d'une phase est égale à moins le gradient du potentiel électrochimique de ce constituant. La *force électrochimique par particule* est égale à cette quantité divisée par le nombre d'Avogadro.

(b). La *migration électrique*, ou plus brièvement la *migration* d'un constituant chargé non dipolaire 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.

La *force électrique molaire* appliquée à un constituant chargé non dipolaire d'une phase est égale à moins le gradient du potentiel électrique (c'est-à-dire à plus le champ électrique) multiplié par la charge molaire de ce constituant. La *force électrique par particule* est égale à cette quantité divisée par le nombre d'Avogadro.

(c). La *diffusion chimique*, ou plus brièvement la *diffusion* 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

* La définition 2.9(a) s'applique également à un constituant dipolaire dans un champ non-uniforme.

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 régions.

On peut semblablement définir la diffusion d'une espèce ionique dans le cas où la différence de potentiel électrique entre les deux régions est nulle ou négligeable. Lorsque ceci n'est pas le cas, on est ramené à la définition 2.9 (a).

La *force chimique molaire* appliquée à un constituant d'une phase est égale à moins le gradient du potentiel chimique de ce constituant. La *force chimique par particule* est égale à cette quantité divisée par le nombre d'Avogadro.

2.10. La résistance de frottement exercée sur une particule par un milieu donné étant supposée proportionnelle à la vitesse de cette particule, on désignera par *mobilité* de cette particule la vitesse stationnaire qu'elle acquiert sous l'action d'une force unité.

Quand la particule envisagée est chargée, on désignera plus spécialement par *mobilité électrique* de cette particule la vitesse stationnaire qu'elle acquiert sous l'action d'un champ électrique unité.

2.11. La *conductibilité électrique* d'un système est la propriété de ce système de laisser circuler des charges électriques sous l'influence d'un champ électrique.

2.12. Toute phase douée de conductibilité électrique est appelée *conducteur*.

Un conducteur est dit de *première classe* ou *électronique* lorsque les charges électriques mobiles de ce conducteur sont uniquement des électrons. C'est le cas des métaux purs.

Un conducteur est dit de *seconde classe* ou *ionique* lorsque les charges électriques mobiles de ce conducteur sont des anions et des cations.

Un *électrolyte* est un corps pur pouvant manifester la conductibilité de seconde classe à l'état solide, liquide ou dissous.

Un conducteur est dit *mixte* lorsque les charges électriques mobiles de ce conducteur sont à la fois des électrons et des ions. Certains oxydes et sels métalliques sont des conducteurs mixtes à l'état cristallin.

2.13. La *conductance* d'un système est l'inverse de sa résistance électrique. C'est donc la valeur arithmétique de la charge qu'il transmet par unité de temps et en régime stationnaire lorsqu'une tension électrique arithmétiquement égale à une unité est appliquée entre ses extrémités.

2.14. La *conductivité* d'une phase est la conductance d'un conducteur découpé dans cette phase ayant une longueur égale à une unité dans la direction du champ électrique et une section d'aire égale à une unité dans un plan perpendiculaire à ce champ.

2.15. La *conductibilité équivalente* d'un électrolyte solide, liquide ou dissous est le quotient de sa conductivité par sa concentration exprimée en équivalents-grammes par unité de volume.

Dans le cas d'un électrolyte entièrement dissocié en ses ions, cette conductibilité équivalente est égale au produit du faraday par la somme des mobilités électriques de l'anion et du cation.

La *conductibilité équivalente limite* d'un électrolyte est sa conductibilité équivalente à dilution infinie.

La *conductibilité ionique équivalente* d'un ion est égale au produit du faraday par la mobilité électrique de cet ion.

La *mobilité électrique limite* d'un ion est la valeur de sa mobilité électrique dans le solvant exempt d'électrolytes.

La *conductibilité ionique équivalente limite* d'un ion est égale au produit du faraday par la mobilité électrique limite de cet ion.

2.16. La *conductibilité molaire* d'un électrolyte solide, liquide ou dissous est le quotient de sa conductivité par sa concentration exprimée en moles par unité de volume. Elle est donc égale à la conductibilité équivalente multipliée par le nombre d'équivalents-grammes qui constituent une mole de l'électrolyte.

La *conductibilité molaire limite* d'un électrolyte est sa conductibilité molaire à dilution infinie.

2.17. Le *nombre de transport* d'une espèce ionique, présente ou considérée comme présente dans un système, est le quotient de la quantité d'électricité que transporte cette espèce ionique au cours de sa migration (voir 2.9 (b)) par la quantité totale d'électricité transportée par toutes les espèces chargées présentes ou considérées comme présentes dans le système.

Un examen plus détaillé du concept de nombre de transport ne peut trouver place dans le cadre du présent rapport.

2.18. Les valeurs numériques des diverses grandeurs définies plus haut d'usage courant en chimie physique et en électrochimie sont basées sur un système d'unités dites mixtes, qui dérivent d'une part du système C.G.S. en ce qui concerne les grandeurs géométriques et cinématiques et d'autre part du système pratique (ou du système de Giorgi) en ce qui concerne le travail et les grandeurs électriques. Ainsi les longueurs sont exprimées en cm, les aires en cm^2 , les volumes en cm^3 , les vitesses en $\text{cm}.\text{sec}^{-1}$, les champs électriques en $\text{volts}.\text{cm}^{-1}$, les conductibilités équivalentes en $\text{ohms}^{-1}.\text{cm}^2$, equiv^{-1} , les conductibilités molaires en $\text{ohms}^{-1}.\text{cm}^2.\text{moles}^{-1}$, les forces en $\text{joules}.\text{cm}^{-1}$, les mobilités en $\text{cm}^2.\text{joules}^{-1}.\text{sec}^{-1}$, les mobilités électriques en $\text{cm}^2.\text{volts}^{-1}.\text{sec}^{-1}$.

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 plusieurs phases). Le plus souvent, 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 de ce rapport) 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 intérieur 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-solution 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 (voir définition 3.7).

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 de sein d'une des phases au sein de l'autre phase.

3.8. Nous préconisons l'adoption de la notion quantitative d'*avancement d'une réaction*:

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'une *unité d'avancement*.

Les affinités et les chaleurs de réaction s'exprimeront alors, par exemple, en calories.(unité d'avancement)⁻¹, les charges réactionnelles (voir 3.9) en coulombs.(unité d'avancement)⁻¹, etc.

A l'initiative de R. Piontelli, la Commission de Nomenclature et Définitions Électrochimiques du C.I.T.C.E. a suggéré de nommer cette unité d'avancement le *Dedonder*.

Le récent décès du professeur Th. De Donder nous permet de recommander l'usage de cette appellation aux Commissions compétentes de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.).

3.9. 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'une unité d'avancement, 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 positif ou négatif de charges, exprimées en faradays, transportées de la phase 1 à la phase 2 par la réaction lorsque celle-ci a avancé d'une unité d'avancement.

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

3.10. 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.

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

A l'équilibre électrochimique ces deux quantités sont nulles.

3.12. 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 3.10).

3.13. L'*affinité chimique d'une réaction d'électrode* est la quantité définie en 3.12 prise avec le signe moins.

3.14. Si, pour un état chimique et électrique donné d'une électrode, on permute les membres de gauche et de droite de la réaction d'électrode, sans changer l'ordre de numérotation des phases, le quotient de l'affinité électrochimique de cette réaction d'électrode par la charge réactionnelle correspondante (telle qu'elle a été définie en 3.9) est de signe invariant.

On vérifie aisément, en effet, qu'une permutation telle que $\text{Me}^{z+}(1) \rightarrow \text{Me}^{z+}(2)$ devenant $\text{Me}^{z+}(2) \rightarrow \text{Me}^{z+}(1)$ dans l'écriture de la réaction de l'électrode $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$ implique un changement de signe simultanément pour l'affinité électrochimique et pour la charge réactionnelle, le quotient de ces deux quantités étant donc de signe invariant.

Ainsi que l'affinité électrochimique elle-même, ce quotient n'est différent de zéro que hors de l'équilibre. Dans le cas d'une électrode simple (voir 3.19), il sera appelé *tension électrochimique* de cette électrode.

Notons que, pour un état électrique de l'électrode correspondant à une réaction spontanée dans la direction de l'oxydation (dissolution d'un métal, formation d'un halogène ou d'un sel à partir de l'anion correspondant, etc.), la tension électrochimique est positive pour le système métal-solution et négative pour le système solution-métal. Pour le même état chimique de l'électrode, mais pour un état électrique correspondant à une réaction spontanée dans la direction de la réduction (dépôt d'un métal, formation d'un anion à partir d'un halogène ou d'un sel, etc.), la tension électrochimique est négative pour le système métal-solution et positive pour le système solution-métal.

La tension électrochimique sera reliée à la surtension dans la partie 5 de ce rapport.

3.15. Si, pour un état chimique donné d'une électrode, on permute les membres de gauche et de droite de la réaction d'électrode, sans changer l'ordre de numérotation des phases, le quotient de l'affinité chimique de cette réaction d'électrode par la charge réactionnelle correspondante (telle qu'elle a été définie en 3.9) est de signe invariant.

Dans le cas d'une électrode simple (voir 3.19), ce quotient sera appelé *tension chimique* de cette électrode.

L'expression *tension chimique* est préférable à la désignation *force électromotrice* de l'électrode, laquelle serait néanmoins conforme à l'usage courant de cette appellation en thermodynamique électrochimique.

3.16. La *tension Galvani réversible* ou *d'équilibre* d'une électrode simple (voir 3.19) est égale à moins la tension chimique de cette électrode.

Elle est donc aussi égale à moins l'affinité chimique de la réaction d'électrode divisée par la charge réactionnelle.

A l'équilibre, la somme tension chimique + tension électrique est égale à zéro.

Hors de l'équilibre, la tension électrique diffère en valeur absolue de la tension chimique. La somme tension chimique + tension électrique est alors égale à la tension électrochimique définie en 3.14, maintenant différente de zéro.

3.17. L'*enthalpie chimique d'une réaction d'électrode* est égale à la somme des enthalpies chimiques partielles molaires (voir 2.4 (c)) 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.

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

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

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

3.21. 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 à chacune des vitesses réactionnelles opposées et égales dans les directions anodique et cathodique.

3.22. On dit qu'il y a *effet chimique du courant* dans la région interphase d'une électrode lorsqu'un enrichissement ou un appauvrissement matériel résultant de la réaction d'électrode n'est pas compensé par la migration ou diffusion électrochimique (voir 2.9 (a)).

A une interphase métal-solution d'électrolyte il y a en général effet chimique du courant, tandis qu'à une interphase métal 1-métal 2 le courant produit un simple changement de milieu pour l'électron et il n'y a pas d'effet chimique du courant.

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 un effet chimique a 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 (dans le sens défini en 4.1) d'une cellule galvanique.

4.3 (a). 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.

(b). Dans les applications pratiques, on dit qu'il y a *électrolyse* quand l'ensemble des effets chimiques du courant (voir 3.22) traversant une cellule résulte d'une consommation d'énergie électrique, c'est-à-dire correspond à une augmentation de l'enthalpie libre chimique de la cellule. Une telle cellule galvanique peut être appelée *électrolyseur*.

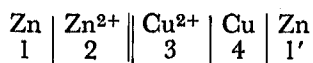
4.4. La *tension d'une cellule galvanique* est la tension d'un pôle par rapport à l'autre. Elle est donc égale au potentiel électrique intérieur du premier pôle diminué de celui du second.

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.

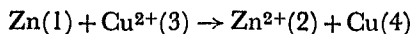
Si nous numérotions les phases de la manière suivante: 1, 2, 3, ... 1', les phases 1 et 1' étant du même métal et constituant les pôles de la cellule galvanique, la tension est égale à la différence $\varphi^1 - \varphi^{1'}$ entre les potentiels électriques intérieurs des phases 1 et 1'.

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.

Considérons, par exemple, la pile Daniell et représentons-la par le schéma suivant:

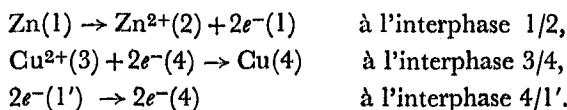


La réaction de cellule correspondant au passage du courant de gauche à droite est la suivante:



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

La réaction ci-dessus peut être considérée comme la somme ou résultante des trois réactions d'électrodes suivantes:



On voit ainsi pourquoi l'électron ne figure pas dans la réaction de cellule. Il est, en effet, emprunté et restitué au même milieu chimique, le métal commun aux deux pôles.

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 3.9, les phases 1 et 2 devenant maintenant les pôles 1 et 1' de la cellule.

4.7. L'*enthalpie libre électrochimique* d'une réaction de cellule est égale à la somme des enthalpies libres électrochimiques des réactions d'électrodes dont la réaction de cellule est la résultante (voir 3.10 et 4.5).

L'affinité électrochimique d'une réaction de cellule, égale à la quantité précédente prise avec le signe moins, est aussi égale à la somme des affinités électrochimiques des réactions d'électrodes dont la réaction de cellule est la résultante (voir 3.11 et 4.5).

Dans le cas de l'exemple donné en 4.5 nous avons :

$$-\Delta\tilde{G} = \tilde{A} = \mu_{\text{Zn}}^1 + \mu_{\text{Cu}}^{3+} - \tilde{\mu}_{\text{Zn}}^{2+} - \mu_{\text{Cu}}^4 + 2F(\varphi^1 - \varphi^{1'})$$

où $\Delta\tilde{G}$ représente l'enthalpie libre électrochimique, $\tilde{A}$ l'affinité électrochimique, μ un potentiel chimique, $\tilde{\mu}$ un potentiel électrochimique.

Lorsque les interphases 1/2, 3/4 et 4/1' sont chacune à l'équilibre électrochimique, situation que nous considérerons comme étant l'équilibre électrochimique de la cellule, $\Delta\tilde{G}$ et $\tilde{A}$ sont nuls et nous avons, dans le cas de notre exemple, une tension de cellule dite réversible donnée par

$$U_{\text{rév.}} = (\varphi^1 - \varphi^{1'})_{\text{rév.}} = (\mu_{\text{Zn}}^{2+} + \mu_{\text{Cu}}^4 - \mu_{\text{Zn}}^1 - \mu_{\text{Cu}}^{3+})/2F + \varphi^2 - \varphi^3$$

La différence de potentiel électrique $\varphi^2 - \varphi^3$ dans la zone de diffusion du liquide 2 au liquide 3 peut parfois être estimée et retranchée de la valeur $U_{\text{rév.}}$ de la formule ci-dessus. On peut aussi appréciablement diminuer cette différence de potentiel en intercalant, entre les deux phases liquides, une solution concentrée d'un électrolyte dont les ions ont sensiblement la même mobilité, par exemple une solution saturée de chlorure de potassium. Dans le cas d'une cellule galvanique ne comportant qu'une phase liquide le problème de la jonction liquide ne se pose évidemment pas.

4.8. L'enthalpie libre chimique d'une réaction de cellule est égale à l'enthalpie libre électrochimique de cette réaction diminuée de la somme de tous les termes de la forme charge molaire $\times$ potentiel électrique intérieur.

L'affinité chimique d'une réaction de cellule, égale à la quantité précédente prise avec le signe moins, est aussi égale à l'affinité électrochimique de cette réaction diminuée de la somme de tous les termes de la forme charge molaire $\times$ potentiel électrique intérieur.

Dans le cas de l'exemple donné en 4.5 nous avons :

$$-\Delta G = A = \mu_{\text{Zn}}^1 + \mu_{\text{Cu}}^{3+} - \mu_{\text{Zn}}^{2+} - \mu_{\text{Cu}}^4$$

où ΔG représente l'enthalpie libre chimique, A l'affinité chimique.

À l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire à courant nul, et négligeant la contribution $\varphi^2 - \varphi^3$ de la jonction liquide ou introduisant une correction adéquate, la tension réversible considérée en 4.7 s'écrit

$$U_{\text{rév.}} = -A/2F$$

et nous avons aussi, dans ce cas,

$$\tilde{A} = A + 2FU_{\text{rév.}} = 0$$

En général, la tension réversible d'une cellule galvanique est égale à moins 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 pour l'affinité chimique et pour la charge réactionnelle.

En général également, l'affinité électrochimique nulle correspondant au cas de l'équilibre électrochimique est égale à la somme de l'affinité chimique et du produit de la charge réactionnelle par la tension réversible de la cellule.

Hors de l'équilibre, c'est-à-dire avec passage de courant, l'affinité électrochimique est égale à la somme de l'affinité chimique et du produit de la charge réactionnelle par la tension de la cellule diminuée du produit de la charge réactionnelle par la somme des tensions ohmiques s'établissant de la première à la seconde face de chaque phase, dans le sens de leur numérotation.

4.9. Ainsi qu'il a été fait en 3.14 pour le cas d'une réaction d'électrode, nous appellerons le quotient, de signe invariant, de l'affinité électrochimique de la réaction de cellule par la charge réactionnelle *tension électrochimique* de la cellule.

Dans le cas du schéma de la pile Daniell choisi en 4.5 la tension électrochimique est positive (sauf si le rapport des concentrations $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ devait être extrêmement petit). Dans le cas du schéma opposé (Cu à gauche, Zn à droite), la tension électrochimique serait négative. On voit donc qu'une tension électrochimique positive représente l'action combinée des forces chimiques et des forces électriques tendant à faire circuler, à l'intérieur de la cellule, les charges positives dans le sens 1, 2, 3, . . . 1' de la numérotation des phases. A l'équilibre électrochimique les forces chimiques et les forces électriques s'équilibrent et la tension électrochimique est nulle.

4.10. Ainsi qu'il a été fait en 3.15 pour le cas d'une réaction d'électrode, nous appellerons le quotient, de signe invariant, de l'affinité chimique de la réaction de cellule par la charge réactionnelle *tension chimique* de la cellule.

Cette tension chimique de la cellule est identique à la grandeur couramment appelée *force électromotrice* de la cellule dans la littérature de la chimie physique, de la thermodynamique et de l'électrochimie. Nous considérons l'appellation *tension chimique* de la cellule comme nettement préférable.

Dans le cas du schéma de la pile Daniell choisi en 4.5 la tension chimique est positive (sauf si le rapport des concentrations $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ devait être extrêmement petit). Dans le cas du schéma opposé (Cu à gauche, Zn à droite), la tension chimique serait négative. On voit donc qu'une tension chimique (ou force électromotrice) positive représente l'action des forces non-électriques, c'est-à-dire chimiques, tendant à faire circuler, à l'intérieur de la cellule, les charges positives dans le sens 1, 2, 3, . . . 1' de la numérotation des phases.

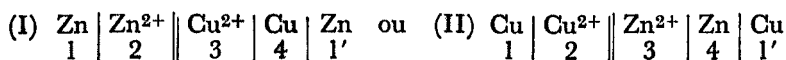
4.11. La *tension électrique* (ou plus brièvement la *tension*) de la cellule est égale à la tension électrochimique diminuée de la tension chimique*. A l'équilibre électrochimique la tension électrique est égale à moins la tension chimique.

Dans le cas du schéma de la pile Daniell choisi en 4.5 la tension électrique est négative à l'équilibre (sauf si le rapport des concentrations $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ devait être extrêmement petit). Dans le cas du schéma opposé (Cu à

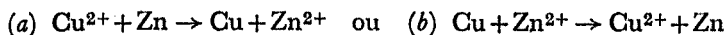
* Il y a lieu, éventuellement, d'introduire une correction pour les tensions ohmiques, comme indiqué en 4.8. La différence tension électrochimique moins tension chimique est égale à la tension électrique diminuée des tensions ohmiques s'établissant de la première à la seconde face de chaque phase, dans le sens de leur numérotation.

gauche, Zn à droite), la tension électrique serait positive. On peut considérer qu'une tension électrique positive implique l'existence de forces chimiques tendant à faire circuler, à l'intérieur de la cellule, les charges positives dans le sens inverse de la numérotation des phases, 1', ... 3, 2, 1. Le mouvement réel des charges est dû à l'action combinée des forces électriques et des forces chimiques, c'est-à-dire à l'action de la tension électrochimique.

4.12. Reprenons le cas de la pile Daniell. Elle peut être représentée par l'un ou l'autre des deux schémas suivants:



La réaction de cellule peut s'écrire sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes:



Les nombres de charges transportées sont:

$$n_{Ia} = +2, \quad n_{IIa} = -2, \quad n_{Ib} = -2, \quad n_{IIb} = +2$$

Les affinités chimiques et les enthalpies libres chimiques des réactions *a* et *b* sont reliées par les relations suivantes:

$$A_a = -\Delta G_a = -A_b = +\Delta G_b$$

La tension chimique (ou force électromotrice) correspondant au schéma I est donnée par les quatre rapports

$$E_I = (+A_a)/(+2F) = (-\Delta G_a)/(+2F) = (+A_b)/(-2F) = (-\Delta G_b)/(-2F)$$

tandis que la tension électrique réversible correspondant au schéma I est donnée par les quatre rapports

$$U_{I \text{ rév.}} = (-A_a)/(+2F) = (+\Delta G_a)/(+2F) = (-A_b)/(-2F) = (+\Delta G_b)/(-2F)$$

La tension chimique (ou force électromotrice) correspondant au schéma II est donnée par les quatre rapports

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

tandis que la tension électrique réversible correspondant au schéma II est donnée par les quatre rapports

$$U_{II \text{ rév.}} = (-A_a)/(-2F) = (+\Delta G_a)/(-2F) = (-A_b)/(+2F) = (+\Delta G_b)/(+2F)$$

On vérifie donc bien que

$$U_{I \text{ rév.}} + E_I = 0 \quad \text{et} \quad U_{II \text{ rév.}} + E_{II} = 0$$

Hors de l'équilibre, mais à température, pression et composition chimique données, la tension chimique (ou force électromotrice) conserve la même valeur qu'à l'équilibre, tandis que la tension électrique s'écarte de sa valeur réversible ou d'équilibre dans une direction dépendant du sens du courant qui traverse alors la cellule. Si le sens du courant est celui correspondant à la direction spontanée de la réaction de cellule, la valeur absolue de la tension

est plus petite que la valeur absolue de la tension réversible. Si le sens du courant est celui correspondant à la direction non-spontanée de la réaction de cellule, la valeur absolue de la tension est plus grande que la valeur absolue de la tension réversible.

Les relations ci-dessus entre la tension électrique réversible ou la tension chimique (ou force électromotrice) d'une cellule galvanique d'une part et l'affinité chimique ou l'enthalpie libre chimique de la 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.

Il est souvent considéré comme pratique, une fois le pôle positif de la cellule expressément désigné, de n'employer que la valeur arithmétique de la force électromotrice de la cellule ou, ce qui revient alors au même, celle de sa tension électrique réversible.

4.13. On démontre aisément que la tension électrique $U = \varphi^1 - \varphi^{1'}$ d'une cellule galvanique 1, 2, 3, 4, 1', dont la phase métallique 4 est différente des phases métalliques chimiquement identiques 1 et 1', est égale au potentiel électrochimique de l'électron dans la phase 4 diminué du potentiel électrochimique de l'électron dans la phase 1 et divisé par un faraday.

On a, en effet,

$$U = \varphi^1 - \varphi^{1'} = (\bar{\mu}_e^1 - \bar{\mu}_e^{1'})/F$$

puisque

$$\mu_e^1 = \mu_e^{1'}$$

Au contact intermétallique 4/1' il y a toujours équilibre électrochimique pour le transfert de l'électron et on a donc:

$$\bar{\mu}_e^{1'} = \bar{\mu}_e^4$$

Il en résulte que

$$U = (\bar{\mu}_e^4 - \bar{\mu}_e^1)/F$$

Considérons maintenant le passage de l'électron de 4 à 1 par l'intermédiaire de 1' et d'un fil métallique reliant 1' à 1. Comme en 3.14 nous pouvons définir ici une *tension électrochimique* égale au quotient de l'affinité électrochimique de ce transfert d'électrons par la charge réactionnelle, égale ici à moins un faraday. Cette tension électrochimique U' est égale à moins la tension électrique U de la cellule galvanique:

$$U' = (\bar{\mu}_e^4 - \bar{\mu}_e^1)/(-F) = -U$$

A l'équilibre électrochimique cette tension électrochimique U' est donc égale à la tension chimique (ou force électromotrice) de la cellule galvanique, mais U' reste égal à $-U$ hors de l'équilibre.

Si la tension électrochimique U' est positive, les électrons passeront de 1 à 4 via le fil et 1'. En d'autres termes, le courant positif passera de 4 à 1 via 1' et le fil. L'inverse sera le cas lorsque la tension électrochimique U' sera négative.

4.14. 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 la même mobilité, par exemple une solution saturée de chlorure de potassium, ce qui diminue la contribution des jonctions liquides.

4.15. 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.

4.16. 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*.

4.17. 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.

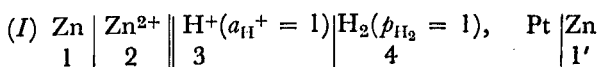
Il en résulte que la tension standard de l'électrode à hydrogène est égale à zéro à toute température. La tension standard d'une autre électrode

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.

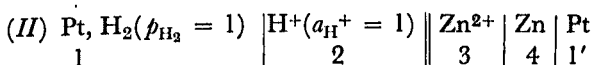
La tension standard à déterminer est en effet égale à une combinaison linéaire de potentiels chimiques standard divisée par la charge réactionnelle et sa valeur s'obtient de manière rigoureuse par extrapolation jusqu'à dilution infinie.

4.18. Lorsque l'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène, la *tension relative d'électrode* définie en 4.14 est appelée également *potentiel relatif d'électrode*, ou plus brièvement *potentiel d'électrode*. Dans le cas de l'équilibre, cette grandeur est identique à celle définie sous ce nom par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée ((I.U.P.A.C.), recommandations de Stockholm, 1953, texte remanié par la Commission d'Électrochimie à Madrid, 1956, et à Paris, 1957).

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 dans les recommandations I.U.P.A.C. comme étant la force électromotrice de la cellule



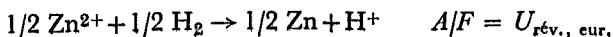
Il est bien clair qu'à l'équilibre électrochimique ces deux quantités sont identiques:

$$U_{I(\text{rév.})} \equiv E_{II}$$

Hors de l'équilibre la tension et le potentiel d'électrode restent identiques l'un à l'autre, mais ne sont plus égaux à E_{II} .

Notre définition de la tension relative implique automatiquement l'usage des signes dits 'européens' (tensions nobles positives, potentiels dits 'de réduction'). Le montage avec premier pôle attaché à l'électrode de référence et second pôle constitué par le métal de l'électrode étudiée, qui est opposé à celui décrit en 4.14, conduirait automatiquement à l'usage des signes dits 'américains' (tensions nobles négatives, potentiels dits 'd'oxydation').

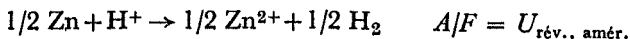
4.19. Les valeurs réversibles ou d'équilibre des tensions relatives avec signes dits 'européens' sont égales aux affinités chimiques des réactions (des cellules I et II ci-dessus, par exemple) écrites dans le sens de la réduction, par $1/2 \text{H}_2$ à $p_{\text{H}_2} = 1$ atmosphère devenant H^+ à $a_{\text{H}^+} = 1$, divisées par un faraday:



Les quantités improprement appelées 'potentiels de réduction' sont donc des *affinités de réduction* rapportées à l'unité de charge. Dans le système pratique elles sont donc exprimées en volts.

De même, les valeurs réversibles ou d'équilibre des tensions relatives avec

signes dits 'américains' sont égales aux affinités chimiques des réactions (des cellules I et II ci-dessus, par exemple) écrites dans le sens de l'oxydation, par H^+ à $a_{H^+}=1$ devenant $1/2 H_2$ à $p_{H_2}=1$ atmosphère, divisées par un faraday:



Les quantités improprement appelées 'potentiels d'oxydation' sont donc des *affinités d'oxydation* rapportées à l'unité de charge. Dans le système pratique elles sont donc exprimées en volts.

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

5.1. A une *électrode simple* (voir 3.19) 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 3.21).

5.2. A une *polyélectrode* (voir 3.20) 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.

Les courants totaux ou partiels sont positifs lorsque les charges positives correspondant à ces courants se meuvent dans le sens de la numérotation des phases.

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 électrode multiple 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 du *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 des espèces réagissantes (concentrations au sein du liquide ou concentrations en certaines couches superficielles selon les cas) élevées aux puissances requises par l'ordre de la réaction.

Les unités sont reliées comme suit:

$$\begin{aligned} \text{Densité de courant} &= (\text{charge par unité d'avancement ou} \\ &\quad \text{charge réactionnelle}) \times (\text{avancement}) \\ &\quad \times (\text{longueur})^{-2} \times (\text{temps})^{-1} \\ &= (\text{charge}) \times (\text{longueur})^{-2} \times (\text{temps})^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Densité de vitesse réactionnelle} &= (\text{avancement}) \times (\text{longueur})^{-2} \times (\text{temps})^{-1} \\ &= (\text{constante de vitesse}) \times (\text{concentration})^n. \end{aligned}$$

A température et pression données ces constantes de vitesses réactionnelles électrochimiques dépendent des tensions Galvani aux régions interphases 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.

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* et la réaction elle-même est dite cathodique. Lorsque cette réaction d'électrode transfère une charge négative au métal, le courant correspondant est désigné comme étant *anodique* et la réaction elle-même est dite anodique.

On pourra, dans le même esprit, parler de la *composante cathodique* et de la *composante anodique* d'une réaction d'électrode. Par exemple, si l'on considère les composantes progressive et régressive (voir 5.1) d'une réaction cathodique, la composante progressive sera cathodique et la composante régressive 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 sera 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 une *couche de diffusion* ou *couche diffuse*. Cette couche de diffusion 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.

La polarisation est dite *anodique* lorsque la tension de l'électrode, considérée comme système métal-solution, est supérieure à sa valeur sous courant nul. Le courant dont l'électrode est alors le siège est anodique (voir 5.6).

La polarisation est dite *cathodique* lorsque la tension de l'électrode, considérée comme système métal-solution, est inférieure à sa valeur sous courant nul. Le courant dont l'électrode est alors le siège est cathodique (voir 5.6).

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.

Ainsi qu'il a été expliqué en 4.14, la tension d'une électrode s'obtient par la mesure de la tension d'une cellule, que nous appellerons *cellule tensiométrique* pour la distinguer de celle qui est parcourue par le courant, dans laquelle l'électrode étudiée correspond aux phases de gauche, 1/2, et l'électrode de référence correspond aux phases de droite, 3/4, de cette cellule tensiométrique. L'électrode étudiée est donc toujours un système métal-solution dans la cellule tensiométrique. Par conséquent, toute surtension de cette électrode due à une polarisation anodique sera positive et toute surtension de cette électrode due à une polarisation cathodique sera négative (voir 5.8).

Si l'électrode étudiée est également l'électrode de gauche, 1/2, de la cellule parcourue par le courant, sa tension électrochimique, définie en 3.14, étant égale à la tension 1/2 diminuée de la valeur réversible de cette tension (égale à moins sa tension chimique ou force électromotrice), est identique à la surtension de cette électrode, en grandeur et en signe.

Si, par contre, l'électrode étudiée est l'électrode de droite, 3/4, de la cellule parcourue par le courant, sa tension électrochimique, définie en 3.14, étant égale à la tension 3/4 diminuée de la valeur réversible de cette tension, est égale en valeur absolue à la surtension, mais est de signe opposé à celui de la surtension.

Nous avons ainsi deux types de grandeurs pour exprimer quantitativement la polarisation d'une électrode: la surtension, laquelle est toujours positive dans le cas d'une polarisation anodique et toujours négative dans le cas d'une polarisation cathodique, et la tension électrochimique, laquelle est positive dans le cas de la polarisation anodique d'une électrode métal-solution et celui de la polarisation cathodique d'une électrode solution-métal, et négative dans le cas de la polarisation cathodique d'une électrode métal-solution et celui de la polarisation anodique d'une électrode solution-métal, les deux grandeurs, surtension et tension électrochimique, étant donc toujours identiques en valeurs absolues*.

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

* Les quatre derniers paragraphes de 5.10 représentent une contribution personnelle du rapporteur, P. Van Rysselberghe. Une mise d'accord complète entre tous les membres de la Commission n'a pas été possible dans les délais disponibles.

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 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/af , le paramètre a est appelé *coefficient de transfert*.

On a $a = \beta n/\gamma$ où β est un coefficient de symétrie, n est le nombre de charges transportées (voir 3.9) et γ est le nombre de fois que joue la réaction régulatrice lorsque la réaction globale joue une fois.

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 le Faraday.

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 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 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.

5.24. Une *électrode simple* est dite *réversible* lorsque toute surtension, si petite soit-elle, s'accompagne d'un courant total *non-nul*.

Si, au contraire, une petite surtension ne provoque aucun courant, l'électrode est dite *indifférente*.

En pratique, la distinction entre une électrode réversible et une électrode indifférente est graduelle et se situe différemment suivant les valeurs minima ou décelables des surtensions et des densités de courant.

Du point de vue cinétique, l'évaluation des courants d'échange à l'équilibre permet d'estimer le degré de réversibilité d'une électrode: plus les courants d'échange sont grands, plus l'électrode s'approche de la réversibilité.

Du point de vue thermodynamique, une électrode simple réversible est une électrode dont l'équilibre électrochimique est un *équilibre véritable*, tandis qu'une électrode simple indifférente est une électrode susceptible de demeurer dans un état de non-équilibre.

Il y a lieu de remarquer que, dès que la densité du courant total est différente de zéro, l'électrode réversible devient le siège de *phénomènes irréversibles*, comme c'est le cas pour tout système qui évolue hors de son état d'équilibre.

5.25. Pour une *électrode multiple*, la réversibilité doit être considérée relativement à chacune des réactions possibles à cette électrode.

Une *électrode multiple* est *réversible relativement à une réaction d'électrode* lorsque, en portant la tension à une valeur très peu différente de la tension d'équilibre de cette réaction, on provoque l'avancement de cette réaction avec une vitesse *non-nulle*.

Une électrode multiple peut être *réversible* relativement à une réaction et *indifférente* relativement à une autre réaction. Par exemple, une électrode de platine poli plongée dans une solution contenant des ions H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ... peut être réversible relativement à la réaction $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ et indifférente relativement à la réaction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Finalement, une électrode peut être indifférente relativement à toutes les réactions éventuellement possibles à cette électrode.

5.26. La tension d'une électrode simple pour laquelle la densité d'un courant de polarisation anodique est égale à la sensibilité de sa propre mesure (par exemple 10^{-8} ampère/cm²) peut être appelée *tension d'oxydation* pour la sensibilité spécifiée.

La tension d'une électrode simple pour laquelle la densité d'un courant de polarisation cathodique est égale à la sensibilité de sa propre mesure (par

exemple 10^{-8} ampère/cm²) peut être appelée *tension de réduction* pour la sensibilité spécifiée.

Dans le cas d'une électrode simple indifférente (voir 5.24) la tension d'oxydation ainsi définie est plus élevée et la tension de réduction ainsi définie est plus basse que la tension réversible théorique de cette électrode simple.

Dans le cas limite d'une électrode simple réversible (voir 5.24) les tensions d'oxydation et de réduction correspondant à un courant décelable minimum coïncident. Leur valeur commune est alors la *tension d'oxydo-réduction* ou *tension rédox*, laquelle est donc alors une tension réversible ou d'équilibre.

Ces définitions s'appliquent également à chacune des réactions d'une électrode multiple.

6. Corrosion

Un groupe de définitions se rapportant à la corrosion dans ses rapports avec l'électrochimie, adoptées provisoirement à Madrid en 1956 et remaniées à Paris en 1957, feront l'objet d'un rapport séparé après accord avec les membres du C.I.T.C.E. s'occupant spécialement de corrosion.

Des états antérieurs du présent rapport ont été publiés ou distribués comme suit:

2me réunion, Milan, septembre 1950: *Comptes Rendus de la 2me réunion du C.I.T.C.E.*, Tamburini, Milan, 1951, p. 315 (en français).

3me réunion, Berne, août 1951: *Comptes Rendus de la 3me réunion du C.I.T.C.E.*, Manfredi, Milan, 1952, p. 409 (en français).

4me réunion, Londres et Cambridge, septembre 1952: polygraphié (en anglais et français).

5me réunion, Stockholm, août 1953: polygraphié (en anglais et français). Traduction allemande par E. Lange: *Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 530.

6me réunion, Royaumont et Poitiers, septembre 1954: *Comptes Rendus de la 6me réunion du C.I.T.C.E.*, Butterworths, Londres, 1955, p. 20 (en anglais et français). Traduction japonaise par G. Okamoto et M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 23 (1955) 465.

7me réunion, Lindau, juillet 1955: polygraphié (en anglais et français). Commentaires par G. Valensi: *Comptes Rendus de la 7ème réunion du C.I.T.C.E.*, Butterworths, Londres, 1957, p. 163 (en français).

8me réunion, Madrid, septembre 1956: *Comptes Rendus de la 8me réunion du C.I.T.C.E.*, Butterworths, Londres, 1958, p. 18 (en anglais et français). Traduction portugaise par I. Jordan: *Boletim do Departamento de Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, no. 6, (1957) p. 1.