

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE*

V.G.HARFF

Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S., 92-Bellevue, France

Manuscrit reçu le 8 septembre 1970

On a essayé de démontrer que par les considérations phénoménologiques, fondées sur la conception nouvelle du potentiel électrochimique, établit précédemment, et par l'extrapolation de la notion de „phase“ au domaine microscopique, on obtient un nouveau procédé d'analyse phénoménologique du processus électrochimique.

La conception du potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$, telle qu'elle fut introduite par Guggenheim implique une division de l'enthalpie libre en un terme „chimique“, μ , et en terme „électrique“, $e\psi$; selon l'avis de l'auteur une telle division est en général arbitraire et privée d'un sens physique¹. Cette opinion n'est, cependant, pas partagée par tous les auteurs, certains estimant que la division de $\tilde{\mu}$ en μ et $e\psi$ est justifiée.

On admet, en général, comme un axiome l'égalité

$$\tilde{\mu} = \mu + e\psi, \quad (1)$$

où μ — potentiel chimique, est indépendant¹ de ψ . Cependant, l'énergie moyenne d'interaction électrostatique des charges est égale seulement à la moitié du deuxième terme de (1), tandis que le potentiel chimique, au sens propre du mot, étant déterminé par le niveau énergétique doit dépendre, comme ce dernier, du potentiel électrostatique de la phase². Il est possible de lever, en partie les difficultés du problème en étudiant, du seul point de vue phénoménologique, les divers contributions énergétiques de la particule chargée à l'énergie totale du système. Si la distinction entre énergie chimique et énergie électrique relève d'un schématisme arbitraire, celle qui consiste à distinguer l'énergie d'adhésion de la particule chargée à la phase et l'énergie du champ électrostatique dû aux particules chargées repose sur une base physique concrète. C'est pourquoi on substituera dans ce travail à la grandeur μ de la formule (1), qui cesse d'avoir une signification physique pour une particule chargée, une grandeur nouvelle $\dot{\mu}$, représentant l'énergie d'adhésion de la particule à la phase, variable avec le potentiel électrostatique, en écrivant le potentiel électrochimique sous la forme

$$\tilde{\mu} = \dot{\mu} + 1/2e\psi, \quad (2)$$

où le dernier terme n'exprime alors que l'énergie électrostatique, la partie intervenant dans l'énergie étant contenu dans le terme $\dot{\mu}$.

Le nouveau formalisme, introduit ainsi, apparaît plus conforme à la réalité physique; il rejoint le formalisme traditionnel avec lequel il n'offre pas de contradiction pour le cas des phases électriquement neutre.

* Communiqué à la 21 réunion du Comité International de Thermodynamique et de Chimie Electrochimique (C.I.T.C.E.) à Prague (septembre 1970).

LES POTENTIELS $\tilde{\mu}$ ET $\dot{\mu}$

D'après Gibbs¹, les particules non chargées contribuent à l'énergie interne de la phase, U , selon l'expression différentielle linéaire⁴

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i, \quad (3)$$

(où tous les paramètres ont leur signification habituelle). L'introduction du dernier terme dans (3) suppose qu'il est possible de faire varier l'énergie interne en maintenant constants le volume et l'entropie: tant qu'il n'y a pas d'interaction, cette contribution a des propriétés additives; la relation (3) est donc fondée sur l'hypothèse, qu'il est possible de superposer les états du système thermodynamique et ceux du système mécanique. Il en découle les relations fondamentales:

$$G = \sum \mu_i \cdot n_i \quad (T = \text{const.}, P = \text{const.}) \quad \Delta G = \mu_i \cdot \Delta n_i, \quad (4, 5)$$

où G est l'enthalpie libre du système.

Quant aux particules, porteuses de charge (charges simples), il faut les considérer sous deux aspects différents: étant agglomérées dans une phase de perméabilité diélectrique ϵ , dont le volume est limité par la couche de dipôles superficiels d'une puissance spécifique τ ($(C/m^2) \cdot m$) elles *a*) contribuent à l'énergie de la phase par leur champ électrostatique, et *b*) modifient l'énergie de la liaison des particules avec la phase. Dans *a*) il s'agit de l'énergie potentielle positive par rapport à l'énergie de la particule à l'infini, cette dernière choisie comme niveau de référence; elle est égale au travail nécessaire pour amener les charges de l'infini à la phase. Dans *b*) il s'agit de l'énergie potentielle négative par rapport au niveau de référence; c'est un paramètre spécifique de la phase, dont la valeur varie en fonction du potentiel électrostatique.

a) En partant du fait, que l'énergie potentielle d'un système de charges quasi-ponctuelles, est déterminée³⁻⁶ par l'expression

$$\tilde{U} = 1/2 \cdot \sum e_i \psi_i, \quad (6)$$

où ψ_i est le potentiel au point de la charge „*i*“, il est intéressant de représenter l'expression (6) par la somme de deux termes, dont un, \dot{U} , est l'énergie d'interaction de charges, tandis que l'autre terme, U , exprime l'énergie électrostatique propre aux charges élémentaires. Ceci est possible, par exemple, dans les cas où les distances entre les charges sont suffisamment grandes par rapport à leur dimension³⁻⁶. Dans cette approximation et en supposant les charges identiques comme les petites sphères de rayon a , dans le vide on obtient

$$\tilde{U} = \dot{U} + U = \sum 1/2e \cdot \dot{\psi}_i + 1/2n(e^2/4\pi\epsilon^0 a), \quad (7)$$

où $\dot{\psi}_i$ désigne le potentiel sur le lieu de la charge „*i*“ en absence de la charge, $e^0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

L'énergie propre, invariable lors de la translation de la charge dans le vide, est le paramètre additif, tandis que l'énergie de l'interaction dépendante de la configuration du système, ne l'est pas. Cependant, la contribution du champ électrostatique des charges élémentaires à l'énergie interne de la phase doit avoir des propriétés additives, puisque les expressions (3)–(5) sont linéaires en n , ayant pour coefficients des paramètres intensifs. On ne voit pas d'autre possibilité d'associer aux particules l'énergie d'interaction de leur charges, en conservant en même temps la forme linéaire des relations fondamentales (3)–(5), que celle de définir le terme électrostatique du potentiel chimique comme étant la moyenne (par particule) de l'énergie potentielle électrostatique \tilde{U}

exprimée par la relation (7); en effet, la valeur moyenne d'une grandeur physique est un paramètre intensif. La division de (7) par n donne

$$\tilde{u} = (1/n)\tilde{U} = 1/2e(\sum \psi_i^*/n) + 1/2(e^2/4\pi\epsilon^0 a), \quad (8)$$

En désignant

$$\psi = (1/n) \sum \psi_i^* \quad (9)$$

l'expression (8) devient

$$\tilde{u} = 1/2 \cdot e \cdot \psi + 1/2 \cdot (e^2/4\pi\epsilon^0 a), \quad (10)$$

où ψ peut être interprété comme le potentiel moyen dans le volume où les particules sont localisées^{7,8}. Il en résulte

$$\tilde{u} - (\tilde{u})_\infty = 1/2e\psi = \tilde{u}, \quad (11)$$

qui représente la dénivellation moyenne d'énergie pour une des n particules transférées de l'infini ($\psi_\infty = 0$) jusqu'au sein du système. L'énergie propre n'intervient pas dans (11) ceci est valable tant qu'il s'agit d'un système dans le vide.

b) L'équilibre statique des charges de même signe localisées dans un volume donné suppose l'existence de forces qui les retiennent dans ce volume. La localisation des charges dans le vide peut être réalisée à l'aide du système des dipôles répartis sur la surface délimitant le volume où elles doivent être localisées, de manière, que les pôles de même signe que les charges soient orientés vers l'extérieur (fig. 1).

Dans le cas d'une phase ce sont les forces d'interaction entre la particule chargée et les molécules de la substance de la phase. Cette liaison „chimique“ peut être représenté schématiquement par un mécanisme électrostatique. Etant donné que l'énergie propre d'une charge sphérique e , du rayon a , dans le vide est

$$\dot{u} = 1/2 \cdot (e^2/4\pi\epsilon^0 a), \quad (12a)$$

sa variation, due au transfert du vide à l'intérieur d'une phase de perméabilité diélectrique ϵ , est

$$\Delta u = -1/2 \cdot (e^2/4\pi\epsilon^0 a) \cdot (1 - 1/\epsilon) = u, \quad (12b)$$

La discontinuité d'énergie potentielle exprimée par (12b), étant négative, est équivalente à l'effet du puits énergétique de profondeur égale à $1/2(e^2/4\pi\epsilon^0 a)(1 - 1/\epsilon)$; (12b) représente ainsi l'énergie de la liaison de la charge élémentaire avec la phase. Elle peut être interprétée comme le potentiel chimique μ d'une charge simple e dans un milieu diélectrique, électriquement neutre, $\psi = 0$ (Born, Parsons¹⁰ et autres auteurs^{7-9,11-13}. Il convient de considérer deux mécanismes de liaison de la particule chargée à la phase: la liaison par l'effet diélectrique et celle par la discontinuité due à la couche double superficielle; on obtient ainsi un modèle électrostatique d'une phase. Dans ce dernier la restriction concernant l'orientation des dipôles n'est pas indispensable *a priori*. En nous bornant, sans restreindre la généralité des résultats obtenus, au cas d'une phase de volume sphérique, nous devons distinguer deux cas selon que le système est ou n'est pas électriquement neutre.

A. Système électriquement neutre

Soient les charges $+N \cdot e'$ et $-N \cdot e'$, réparties uniformément dans le vide sur les sphères du rayon R_0 , respectivement, $R_0 - \Delta$, ($\Delta/R_0 \ll 1$, fig. 1). Le système est équivalent à une couche double

sphérique, ou au système des dipôles ayant leurs pôles positifs orientés vers l'extérieur. La discontinuité du potentiel à la traversée de la couche superficielle est³⁻⁶

$$\chi = \varphi - \psi = \varphi = -(1/\varepsilon^0) \cdot \tau < 0, \quad (13)$$

où: ψ est le potentiel externe (de Volta), φ potentiel interne (de Galvani), $\tau = \nu \cdot m = \sigma \cdot \Delta$ est le moment dipolaire par unité de surface, $\sigma = N \cdot e / 4\pi R_0^2$ densité superficielle des charges. La relation (13) reste valable aussi pour une couche non fermée³⁻⁶. Dans le cas d'une couche fermée (fig. 1) le volume interne représente un puits d'énergie potentielle, dont la profondeur par rapport au niveau de référence (charge dans le vide, en repos à l'infini, l'énergie propre donnée par (12a) est

$$e\chi = -(1/\varepsilon^0) \tau \cdot e \quad (\text{profondeur} < 0), \quad (14a)$$

$$-e\chi = (1/\varepsilon^0) \tau \cdot e \quad (\text{travail d'extraction} > 0). \quad (14b)$$

Si les pôles positifs des dipôles sont orientés vers l'intérieur, χ est > 0 , l'intérieur du volume représente, dans ce cas, une élévation d'énergie potentielle d'une hauteur $e\chi = \tau e / \varepsilon^0$; le travail

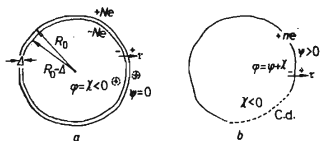


FIG. 1

L'espace, délimité par une couche de dipôles, représente un puits d'énergie potentielle pour les charges de même signe que les pôles externes des dipôles

$\tau = \sigma \cdot \Delta$ moment dipolaire par unité de surface, σ densité superficielle de charges, $\chi = (-1/\varepsilon_0) \cdot \tau$ discontinuité du potentiel, ψ potentiel externe, $\varphi = \psi + \chi$ potentiel interne; ne excès de charges. C. d. couche de dipôles. *a* Système électriquement neutre; *b* système chargé.

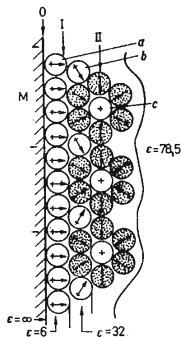


FIG. 2

Modèle de la couche double d'après¹⁶

M Métal; 0, I, II plans individuels; *a* H₂O couche primaire; *b* H₂O couche secondaire; *c* cations solvatés.

de sortie devient négatif pour les charges positives et ces dernières ne peuvent pas être en équilibre dans un tel système à vide. Dans un système constitué d'une substance de perméabilité diélectrique ϵ et d'une couche de dipôles, la discontinuité de l'énergie potentielle à la traversée de la couche de separation „vide/phase“ est, d'après (12) et (14) en écrivant μ au lieu de $\Delta\mu$.

$$\mu^0 = \mu + e\chi = -1/2 \cdot (e^2/4\pi\epsilon^0) \cdot (1 - 1/\epsilon) \mp (1/\epsilon^0) \tau \cdot e. \quad (15)$$

B. Système chargé

Soit n l'excès du nombre des charges dans le système A) (fig. 1). Les potentiels ψ et ϕ , ainsi que la valeur correspondante de la profondeur du puits, sont

$$\psi(R_0) = ne/4\pi\epsilon^0 R_0 = \psi, \quad (16a)$$

$$\phi = -[Ne'/4\pi\epsilon^0(R_0 - \Delta)] + [(Ne' + ne)/4\pi\epsilon^0 R_0] \approx -(Ne' \Delta/4\pi R_0^2 \epsilon^0) + (ne/4\pi\epsilon^0 R_0) = \chi + \psi, \quad (16b)$$

$$e\phi = e\chi + e\psi \quad (\text{profondeur du puits}). \quad (17)$$

Dans un système réel de perméabilité ϵ , la profondeur du puits est donc, d'après (15) et (17)

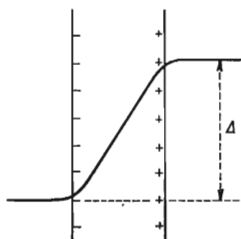


FIG. 3

Profil du potentiel entre deux couches parallèles de charges discrètes d'après Grahame¹¹
 Δ Différence du potentiel.

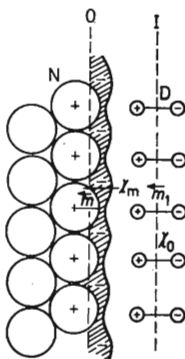


FIG. 4

Les dipôles dus à l'asymétrie de répartition des électrons et des noyaux dans la couche superficielle du métal, m_m , et les dipôles provenant de l'orientation privilégiée des molécules adsorbées, m_0 , sont à l'origine des discontinuités du potentiel superficiel, χ_m et χ_0 (d'après¹²)

N Noyau, D dipôle adsorbé.

$$\mu' = \mu + e\chi + e\psi = \mu^0 + e\psi. \quad (18)$$

Ainsi, en comparant (18) avec (15) on voit, que du fait de la charge du système au potentiel ψ , le fond du puits d'énergie potentielle subit une élévation de $e\psi$ (>0). Au cours du processus de charge, de $q = 0$, $\psi = 0$ jusqu'à $q = ne$, $\psi = \psi$, la profondeur du puits varie d'une façon continue de $\mu' = \mu^0 = \mu + e\chi$, (15), jusqu'à $\dot{\mu}' = \mu^0 + e\psi$, (18); compte tenu de (12), (14) et (16), l'énergie mise en jeu dans ce processus est

$$\int_0^n \mu' dn = \mu \cdot n + ne\chi + \int_0^n e(ne/4\pi\epsilon^0 R_0) dn = \mu \cdot n + ne\chi + \delta\mu^0. \quad (19)$$

La grandeur déterminée par (19), prise avec le signe négatif, exprime le travail nécessaire pour extraire de la phase, une par une, toutes les n charges. Ainsi, d'après (19), la valeur moyenne de la profondeur du puits pour une des n particules participant à la charge du système est

$$\dot{\mu} = \mu + e\chi + 1/2e\psi = \mu^0 + 1/2e\psi. \quad (20)$$

Par analogie avec une phase réelle, électriquement neutre, où la somme $\mu + e\chi = \mu^0$ est désignée par „potentiel réel“¹⁴, $\dot{\mu}$ défini par (20) devrait être interprétée comme étant la valeur moyenne du potentiel „réel“ des particules participant à la charge de la phase. Etant donné que, pour une particule électriquement neutre, les définitions „puits énergétique“, „travail de sortie“, „potentiel réel“ se confondent avec la définition du potentiel chimique et que pour une particule chargée l'effet d'adhésion dû à l'action des dipôles superficiels est difficile à séparer de celui dû à l'interaction avec les molécules au sein de la phase, il semble justifié de désigner $\dot{\mu}$, défini par (20), „potentiel chimique“ tout court. Ainsi, il faut en conclure, que dans une phase chargée le potentiel chimique dépend du potentiel électrostatique.

$\dot{\mu}$, étant négatif, représente l'énergie moyenne d'adhésion à la phase d'une des n charges; pourtant il n'exprime pas totalement l'énergie potentielle de la charge élémentaire: l'énergie moyenne d'interaction électrostatique, (11), qui est positive, doit être, elle aussi, associée à cette dernière. Il ressort donc, que la valeur moyenne d'énergie potentielle d'une particule chargée, c'est à dire, son potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$, est donné par la somme

$$\tilde{\mu} = \dot{\mu} + \ddot{\mu} \quad (21a)$$

où le premier terme est exprimé par (20), tandis que le deuxième terme est défini par (11). Bien que la substitution de (11) et (20) dans (21a) conduise à l'expression classique $\tilde{\mu} = \mu^0 + e\psi$, l'interprétation du terme $e\psi$ comme étant entièrement de nature électrostatique serait inexacte. Le terme $\ddot{\mu}$, défini par (11), et le terme $\delta\mu^0$ dans la formule (20), égaux en valeur, doivent être traités séparément, puisque l'appartenance énergétique de chacun et les phénomènes par lesquels ils se manifestent sont essentiellement différents. L'incorporation d'une particule, ou sa sortie de la phase, sont des processus thermodynamiques: à température constante, l'effet calorifique correspondant est déterminé par $\dot{\mu}$ contenant le terme $1/2e\psi$ (formule (20)); tandis que l'effet par lequel se manifeste $\ddot{\mu}$ est électrique: l'énergie $1/2e\psi$, accumulée dans le champ, se transforme, à la destruction de ce dernier, en énergie du courant électrique. Ainsi, en utilisant le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$, il faut tenir compte de ce que son sens physique est correctement exprimé par la relation:

$$\tilde{\mu} = \dot{\mu} + 1/2e\psi, \quad \text{où} \quad \dot{\mu} = \mu^0 + \delta\mu^0, \quad (21b, 20)$$

et non pas par l'expression globale

$$\mu = \mu^0 + e\psi . \quad (21c)$$

Le terme μ , figurant dans les formules (18), (19), (20), peut être interprété dans un sens plus général, que celui donné à son introduction par la formule (12b); μ peut être considéré comme constitué de deux termes, dont un s'annule pour une particule non chargée, (12b), tandis que l'autre est indépendant de sa charge effective. De la définition de μ^0 par (15) et de μ' par (18) il ressort, que les conditions nécessaires pour l'adhésion d'une charge élémentaire e à la phase, sont:

$$\mu + e\chi < 0 \quad (\text{pour une phase électriquement neutre}) \quad (22a)$$

$$\mu + e\chi + e\psi < 0 \quad (\text{pour une phase chargée au potentiel } \psi) . \quad (22b)$$

A priori il n'est pas exclu donc, que la particule chargée introduite dans une phase électriquement neutre soit repoussée à l'extérieur (cas où $e\chi > -\mu$). Pour amorcer, dans ce cas, l'agglomération des particules à la phase, il faut que cette dernière soit portée à un potentiel ψ tel, que $e\psi$ soit suffisamment négatif pour satisfaire l'inégalité (22b)

$$e\psi < -(\mu + e\chi) . \quad (22c)$$

Il peut donc arriver que les ions (de provenance externe, ou ceux qui naissent à l'intérieur de la phase ou sur sa surface par la dissociation des molécules, ou par l'ionisation des atomes) quittent la phase sans avoir besoin pour cela d'une énergie d'activation. Cette constatation trouvera son application dans la cinétique du processus d'électrode.

LES POTENTIELS $\hat{\mu}$ ET $\tilde{\mu}$ DANS LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

L'application de la thermodynamique au processus de transfert peut susciter des objections dans la mesure où l'état intermédiaire du système, le complexe activé, n'est pas un état d'équilibre. Cependant, dans la théorie des vitesses absolues des réactions on admet habituellement que, en régime stationnaire, les flux dans les deux sens (directe, inverse) peuvent être représentés à l'aide des expressions du type^{12,15}

$$j \sim \exp(-\Delta G/RT) \cdot (\text{conc}) . \quad (23)$$

où $\Delta G = G_{\text{transitoire}} - G_{\text{initial}}$ est l'enthalpie libre de formation du complexe activé. On peut alors, en vertu des relations (3)–(5), exprimer ΔG en termes des potentiels électrochimiques. Deux modes de traitement de la cinétique du processus d'électrode sont possibles selon qu'on utilise l'une ou l'autre des deux expressions discutées dans la première partie de ce travail, (20), (21). On veut montrer ici que la nouvelle conception du potentiel électrochimique rend mieux compte de la nature physique du processus et de résultats expérimentaux qui en dérivent. On prendra ici comme modèle de réaction la décharge d'ion H^+ ; la théorie de vitesse de réaction donne^{12,15}

$$j_a = \text{const.} \exp(-\Delta G_a/RT) \cdot [H^+], \quad j_b = \text{const.} \exp(-\Delta G_b/RT) \cdot [H], \quad (23a, 23b)$$

où ΔG_a et ΔG_b sont les enthalpies libres d'activation dans les réactions directe et inverse, $[H^+]$, $[H]$ sont les concentrations rapportées à l'unité de surface. L'état initial dans l'étape électrochimique du processus directe est l'ion solvaté, l'état final — l'ion déchargé; l'état initial dans la réaction

inverse est l'atome adsorbé, l'état final — l'ion solvaté. La concentration superficielle, $[H^+]$, est liée à la concentration au sein de la solution par la relation du type

$$(\text{conc})_{\text{surface}} \sim (\text{conc})_{\text{volume}} \cdot \exp(-\Delta\bar{G}^*/RT), \quad (24a)$$

où $\Delta\bar{G}^*$ est l'enthalpie libre de passage de l'ion du sein de la solution au niveau du plan extérieur de Helmholtz (plan „2’).* En écrivant tout simplement

$$(\text{conc})_{\text{surface}} = f \cdot (\text{conc})_{\text{volume}}, \quad (24b)$$

où f est un facteur qui permet de substituer une concentration rapportée à l'unité de volume à celle rapportée à l'unité de surface (f dépend de T), on obtient par substitution de (24b) dans (23a) les expressions de la vitesse de réaction électrochimique

$$j_a = f \cdot c \cdot \exp(-\Delta G_a/RT) \cdot [H^+]_{\text{sol}}, \quad j_b = c \cdot \exp(-\Delta G_b/RT) \cdot [H]_{\text{ads}}. \quad (25a, 25b)$$

En introduisant $\tilde{\mu}$ et $\tilde{\mu}'$ dans (25) il faut adopter un modèle concret de l'interphase „métal/solution“: on considère ici la structure de la double couche selon le modèle „solvent adsorption mo-

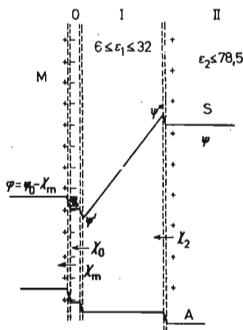


FIG. 5

Schéma de la couche double mettant en évidence les discontinuités dipôlaires dans les plans de séparation des phases

0, I, II Phases individuelles; M métal; S solution; A profil du potentiel „charge zéro“.

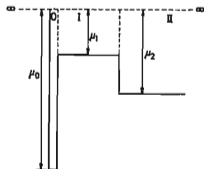


FIG. 6

Niveaux de l'énergie potentielle dans la couche double

0, I, II Phases individuelles.

* $\Delta\bar{G}^*$ introduit ici formellement de la même façon que $\Delta\bar{G}^0$ chez Conway¹² a pourtant un sens physique différent: $\Delta\bar{G}^0$ est l'enthalpie libre d'adsorption, tandis qu'ici $\Delta\bar{G}^*$ est l'enthalpie libre du processus de sortie d'ion de la phase liquide au niveau du plan „2“, dont la valeur est déterminée par l'énergie d'activation de la diffusion et de la désolvation partielle.

de^{11,12,16} sans adsorption spécifique, avec l'eau pour solvant (fig. 2). D'après ce modèle, l'interphase peut être traité formellement comme étant constitué de trois phases „0“, „1“, „2“, de perméabilités diélectriques $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$, et de deux discontinuités électrostatiques, χ_0 et χ_2 , localisées dans les plans de séparation des phases, dont les moments spécifiques sont déterminés par l'orientation des molécules H_2O adsorbées. D'après^{11,12,16}, on a $\epsilon_2 < 78,5$; $6 < \epsilon_1 < 32$; quant à la phase „0“, qui se confond avec l'atmosphère électronique du métal, au niveau de laquelle a lieu la décharge d'ion, il faut admettre qu'elle a une constante diélectrique très grande (qui peut être celle du métal). L'étape électrochimique de la décharge, où la particule mise en jeu figure comme un ion, commence dans la phase „2“ et se termine dans la phase „0“. Ceux sont les deux minima relatifs de l'énergie potentielle, séparés par la phase „1“, qui provoque un maximum relatif du profil d'énergie potentielle, correspondant à l'état transitoire, instable de l'ion.

Le potentiel électrostatique, dû aux charges localisées dans les plans „0“ et „2“ (fig. 2, 4, 5) a d'après Grahame¹¹ (et autres auteurs) un profil quasi-linéaire (fig. 3). Le schéma adopté ici est celui au profil linéaire, modifié pour mettre en évidence les discontinuités dipolaires dans les plans de séparation des phases (fig. 4, 5). D'après ce schéma, tout le champ provenant des charges est localisé dans la phase „1“, externe par rapport aux phases „2“ et „0“. En présence de ce champ externe, une particule située dans la phase „2“, ou dans la phase „0“, se trouve dans un puits dont la profondeur relative (par rapport à la phase „1“) est donnée par l'expression (20). Ainsi, compte tenu du fait, que le potentiel électrostatique de référence est ψ' dans le processus direct et qu'il est ψ'' dans le processus inverse on peut admettre a priori deux formes différentes de dénivellation:

$$-(1/N) \Delta \dot{G}_a = (\mu_2 + e\chi_2 - \mu_1) + 1/2e(\psi'' - \psi') = \quad (26a)$$

$$= (\mu_2 + e\chi_2 - \mu_1) + 1/2e(\chi_m + \chi_0 - \chi_2) - 1/2e(\varphi - \psi);$$

$$-(1/N) \Delta \tilde{G}_a = (\mu_2 + e\chi_2 - \mu_1) + e(\psi'' - \psi') = \quad (27a)$$

$$= (\mu_2 + e\chi_2 - \mu_1) + e(\chi_m + \chi_0 - \chi_2) - e(\varphi - \psi);$$

$$-(1/N) \Delta \dot{G}_b = (\mu_0 + e\chi_0 - \mu_1) + 1/2e(\psi' - \psi'') = \quad (26b)$$

$$= (\mu_0 + e\chi_0 - \mu_1) - 1/2e(\chi_m + \chi_0 - \chi_2) + 1/2e(\varphi - \psi);$$

$$-(1/N) \Delta \tilde{G}_b = (\mu_0 + e\chi_0 - \mu_1) + e(\psi' - \psi'') = \quad (27b)$$

$$= (\mu_0 + e\chi_0 - \mu_1) - e(\chi_m + \chi_0 - \chi_2) + e(\varphi - \psi)$$

((26a), (27a) — réaction directe, (26b), (27b) — réaction inverse; la signification des paramètres fig. 5—7). Les paramètres sont liés par les relations:

$$\psi'' = \psi - \chi_2, \quad \psi_0 = \psi' + \chi_0, \quad \varphi = \psi_0 + \chi_m, \quad (28a)$$

ψ'' joue le rôle du potentiel externe de la phase „2“, ψ_0 — potentiel externe du métal ($\chi_0 > 0$), φ — potentiel interne du métal.

$$\psi'' - \psi' = (\chi_m + \chi_0 - \chi_2) - (\varphi - \psi). \quad (28b)$$

Dans le cas¹⁷, où $\psi' = \psi''$, on a d'après (26), (27):

$$-\Delta \dot{G}_a^0 = N(\mu_2 - \mu_1 + e\chi_2) = -\Delta \tilde{G}_a^0 = -\Delta G_a^0, \quad (29a)$$

$$-\Delta \dot{G}_b^0 = N(\mu_0 - \mu_1 + e\chi_0) = -\Delta \tilde{G}_b^0 = -\Delta G_b^0. \quad (29a)$$

Le potentiel de la charge zéro, d'après ce schéma, est donc (fig. 5)

$$(\varphi - \psi)^0 = \chi_m + \chi_0 - \chi_2 \quad (30)$$

où le potentiel dipolaire χ est positif quand le pôle „+“ est orienté vers la phase à laquelle il correspond (fig. 1 et 5).

En exprimant μ_2, μ_1, μ_0 , à l'aide de la formule (12b) les relations (26), (27) deviennent

$$\Delta G_a^0 = N \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon^0 a} \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \epsilon_2} - e\chi_2 \right), \quad (26')$$

$$\Delta G_b^0 = N \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon^0 a} \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_0} - e\chi_0 \right) \quad (26'')$$

La substitution des valeurs numériques: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, $\epsilon^0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $a \approx 0,5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-11}$ m (le volume efficace de l'ion H^+ dans le milieu aqueux est supposé d'être celui de la sphère dont le rayon est $0,53 \text{ \AA}$ = rayon de l'orbite de l'électron $n = 1$) donne $e^2/8\pi\epsilon^0 a \approx 2,5 \cdot 10^{-18}$ J/ion; en supposant $\epsilon_2 \approx 75$, $\epsilon_1 \approx (6 + 32)/2 = 19$, $\epsilon_0 \approx \infty$ on obtient pour 1 g-ion mis en jeu

$$\Delta G_a^0 \approx (15 - 20\chi_2) \text{ kcal}, \quad (31)$$

$$\Delta G_b^0 \approx (18,5 - 22\chi_0) \text{ kcal}. \quad (32)$$

La substitution des (26a) et (26b) dans (25a) et (25b) conduit aux expressions

$$j_a = f \cdot c \cdot \exp \left[- \frac{\Delta G_a^0 + 1/2F \cdot (\psi - \varphi)^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{F \cdot (\psi - \varphi)}{2RT} \right] \cdot [H^+]_{\text{sol}}, \quad (33a)$$

$$j_b = c \cdot \exp \left[- \frac{\Delta G_b^0 - 1/2F \cdot (\psi - \varphi)^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[- \frac{F \cdot (\psi - \varphi)}{2RT} \right] \cdot [H]_{\text{mét}} \quad (33b)$$

où $\Delta G_a^0, \Delta G_b^0$ et $(\varphi - \psi)^0$ sont les paramètres définis par (29) et (30).

En égalant les expressions (33a) et (33b) on obtient l'équation ayant la forme de l'équation de Nernst

$$\begin{aligned} (\varphi - \psi)_{\text{eq}} &= (\varphi - \psi)^0 - \frac{\Delta G_a^0 - \Delta G_b^0}{F} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{f \cdot [H^+]_{\text{sol}}}{[H]_{\text{mét}}} = \\ &= \chi_m + \frac{\mu_2 - \mu_0}{e} + \frac{RT}{F} \ln \frac{f \cdot [H^+]_{\text{sol}}}{[H]_{\text{mét}}}. \end{aligned} \quad (34)$$

D'après (34), les paramètres χ_0 et χ_2 , sont sans influence sur le potentiel d'équilibre. On voit donc, que la substitution dans les équations cinétiques (23) et (25) de $\dot{\mu}$ selon la formule (20) conduit aux expressions (33), (34) qui sont conformes aux faits observés. En particulier, dans le cas où une des deux réactions est négligeable, les expressions (33) conduisent à la droite de Tafel dont la pente est en bon accord avec les données expérimentales: le produit „potentiel \times charge“ y intervient avec le facteur 1/2. Ces résultats sont obtenus ici sans aucune hypothèse sur le „coefficient de transfert électrochimique α “ (de Volmer et Erdey-Gruz^{18,23}: $\alpha = 1/2$).

Cependant, Krischtalik^{19,22}, a montré expérimentalement l'existence de processus où α peut être égal à 1, le coefficient correspondant du processus inverse, β , étant dans ce cas égal à zéro

(puisque $\alpha + \beta = 1$). D'après sa classification $\alpha = 1$ correspond au processus „sans barrière“, $\alpha = 0$ correspond au processus „non freiné“ et $\alpha = 1/2$ intervient dans les processus „ordinaires“.

On a démontré ici qu'il existe deux formes différentes de potentiel, $\tilde{\mu}$ et $\tilde{\mu}$; l'application de $\tilde{\mu}$ conduit aux expressions de la cinétique „ordinaire“, caractérisée, en termes usuels par $\alpha = 1/2$, l'existence de la deuxième forme du potentiel électrochimique, $\tilde{\mu}$, oblige à supposer, qu'il doit y avoir des processus dont la cinétique est exprimée par les équations où le produit „potentiel \times charge“ intervient avec le facteur 1.

Or la substitution de (27a) et (27b) dans (25a) et (25b) conduirait aux expressions

$$j_a = f \cdot c \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G_a^0 + F \cdot (\psi - \varphi)^0}{RT} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{F \cdot (\psi - \varphi)}{RT} \right\} \cdot [H^+]_{\text{sol}}, \quad (35a)$$

$$j_b = c \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G_b^0 - F \cdot (\psi - \varphi)^0}{RT} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{F \cdot (\psi - \varphi)}{RT} \right\} \cdot [H]_{\text{mét}}, \quad (35b)$$

qui donneraient, après avoir être égalisées, la relation

$$\begin{aligned} \varphi - \psi &= (\varphi - \psi)^0 - \frac{\Delta G_a^0 - \Delta G_b^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f \cdot [H^+]_{\text{sol}}}{[H]_{\text{mét}}} \\ &= \chi_m + \frac{\mu_2 - \mu_0}{2e} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f \cdot [H^+]_{\text{sol}}}{[H]_{\text{mét}}}. \end{aligned} \quad (36)$$

où la charge interviendrait avec le facteur 2. Cependant, si la cinétique admise ici, c'est à dire, les processus dont les vitesses sont contrôlés par $\tilde{\mu}$, n'exclut pas la possibilité d'équilibre thermodynamique, l'égalité des courants $j_a = j_b$ devrait conduire à la formule de Nernst qui est le critère de toutes les relations cinétiques du type (25). Du fait que les termes électriques dans l'exponentielle s'ajoutent quand on établit l'équation $j_a = j_b$, la seule possibilité d'arriver à une relation ayant la forme de l'équation de Nernst est d'admettre que le domaine des potentiels où l'équilibre peut avoir lieu est

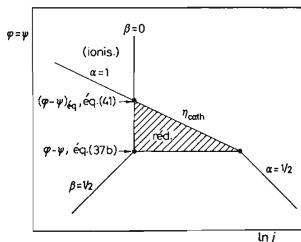


FIG. 7

Domaine de potentiels où le processus d'électrode est contrôlé par $\tilde{\mu}$ (processus „sans barrière“)

Cas de la réaction cathodique; $\eta_{\text{cath}} = (RT/F) \ln j_b - (RT/F) \ln j_a = \text{const} - (RT/F) \ln j_a$.

$$\text{soit } \psi - \varphi \cong (\Delta G_a^0/F) + (\psi - \varphi)^0 = (\mu_1 - \mu_2)/e - (\chi_m + \chi_0), \quad (37a)$$

$$\text{soit } \varphi - \psi \cong (\Delta G_b^0/F) + (\varphi - \psi)^0 = (\mu_1 - \mu_0)/e + (\chi_m - \chi_2). \quad (37b)$$

En effet, la relation (37a) détermine le seuil du potentiel d'électrode au delà duquel la phase „2“ cesse d'être un puits pour les ions. Ceci devient clair si l'on exprime (37a) à l'aide de potentiels ψ'' et ψ' (formules (28)) et si l'on compare la relation ainsi obtenue avec la condition (22b):

$$(\mu_2 - \mu_1) + e\chi_2 + e(\psi'' - \psi') \cong 0. \quad (37a)$$

La sortie des ions de la phase „2“ devient dans ce cas un acte spontané ne nécessitant pas d'énergie d'activation; par contre, la réaction inverse (anodique) exige dans ce cas une énergie d'activation croissante avec $(\psi - \varphi)$ (formule (27b)). Le courant de réduction, (35a) atteint à ce moment sa valeur maximale $(j_a)_{\max} = \text{const.} [\text{H}^+]_{\text{sol}}$ et reste ainsi invariable quand le potentiel $(\varphi - \psi)$ continue à diminuer ($\psi - \varphi$ à croître). Dans le domaine ainsi défini, les relations (35a), (35b) deviennent donc

$$j_a = f \cdot c \cdot [\text{H}^+]_{\text{sol}}, \quad (38a)$$

$$j_b = c \cdot \exp \left\{ -\frac{\Delta G_b^0 - F(\psi - \varphi)^0}{RT} \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{F(\psi - \varphi)}{RT} \right\} \cdot [\text{H}]_{\text{ads}}. \quad (38b)$$

En égalant (38a) = (38b) on obtient la relation d'équilibre ayant la forme de l'équation de Nernst

$$\begin{aligned} (\varphi - \psi)_{\text{eq}} &= (\varphi - \psi)^0 + \frac{\Delta G_b^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{f \cdot [\text{H}^+]_{\text{sol}}}{[\text{H}]_{\text{mét}}} = \\ &= -\frac{\mu_0 - \mu_1}{e} + (\chi_m - \chi_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{f \cdot [\text{H}^+]_{\text{sol}}}{[\text{H}]_{\text{mét}}}. \end{aligned} \quad (39)$$

La relation (37b) exprime une condition analogue à celle analysée précédemment, mais concernant la phase „0“. En effet, la substitution de ψ' et de ψ'' , (28), dans (37b) donne

$$(\mu_0 - \mu_1) + e\chi_0 + e(\psi' - \psi'') \cong 0. \quad (37c)$$

En comparant (37c) avec (22b) on voit que dans le domaine des potentiels définis par (37b) les ions H^+ ne „s'adsorbent“ pas dans la phase „0“. On désigne ici par phase „0“, sans préciser sa structure, la couche de nature électronique, adjacente au métal, où se réalise le transfert des électrons du métal aux ions. Du point de vue phénoménologique, ceci équivaut à l'effet diélectrique d'un milieu de très grande valeur de ϵ . Au dessus du potentiel indiqué par l'inégalité ((37b) la phase „0“ n'est plus un puits pour les charges positives: les atomes H, s'y trouvant dans un état adsorbé, acquièrent une tendance à „perdre“ leur protons et ces derniers sortent de la phase dans un flux proportionnel à la concentration $[\text{H}]_{\text{ads}}$. Le courant d'ionisation (35b) atteint à ce moment sa valeur maximale $(j_b)_{\max} = \text{const.} [\text{H}]_{\text{ads}}$ qui reste invariable quand $\varphi - \psi$ continue à croître (la concentration $[\text{H}]_{\text{ads}}$ est supposée maintenue constante); par contre, l'énergie d'activation de la réaction cathodique, qui suit l'équation (35a), peut devenir considérable avec $\varphi - \psi$ croissante (27a). Dans le domaine de potentiels, définis par (37b), les relations (35a) et (35b) deviennent donc

$$j_a = f \cdot c \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta G_a^0 + F(\psi - \varphi)^0}{RT} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{F(\varphi - \psi)}{RT} \right\} \cdot [H^+]_{sol}, \quad (40a)$$

$$j_b = c \cdot [H]_{ads} \quad (40b)$$

d'où il en découle l'expression d'équilibre, $j_a = j_b$, sous la forme de l'équation de Nernst

$$\begin{aligned} (\varphi - \psi)_{\text{éq}} &= (\varphi - \psi)^0 - \frac{\Delta G_a^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{f \cdot [H^+]_{sol}}{[H]_{ads}} = \\ &= \frac{\mu_2 - \mu_1}{e} + (\chi_m + \chi_0) + \frac{RT}{F} \ln \frac{f \cdot [H^+]_{sol}}{[H]_{ads}}. \end{aligned} \quad (41)$$

Ainsi, les processus, dont la cinétique est déterminée par le potentiel électrochimique sous sa forme classique $\tilde{\mu}$, (21), n'excluent pas, formellement, la possibilité d'équilibre. Mais dans le domaine où cet équilibre peut avoir lieu, seulement la vitesse d'une des deux réactions (soit directe, soit inverse) s'explique par l'exponentielle contenant le produit „charge \times potentiel“ avec le coefficient 1, tandis que la vitesse du processus inverse reste indépendante du potentiel. Cette particularité du processus contrôlé par $\tilde{\mu}$ le distingue essentiellement du processus dont la cinétique est déterminée d'une façon symétrique par le potentiel $\hat{\mu}$.

Les intervalles du potentiel où le processus contrôlé par $\tilde{\mu}$ pourrait avoir lieu, sont déterminés par le couple des relations (37b) et (41) dans le cas de réduction, et par le couple (37a), (39) dans le cas de l'ionisation. On voit que les relations de chacun de ses deux couples sont compatibles entre elles seulement pour les valeurs particulières des paramètres μ , χ et des concentrations $[H^+]_{sol}$, $[H]_{ads}$, c'est à dire, que ce n'est que dans des circonstances bien appropriées, que les processus exprimés par les formules contenant le produit „charge \times potentiel“ avec le coefficient 1 peuvent être observés (la droite de Tafel avec la pente = 60 mV).

Nous nous sommes limités ici aux cas du processus cathodique, mais les résultats obtenus, modifiés en signe, restent valables pour les processus anodiques. On peut les résumer ainsi: selon le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$ ou $\hat{\mu}$, qui contrôle l'étape lente de la réaction électrochimique il faut envisager trois régimes différents de cette dernière: A) les vitesses des processus sont proportionnelles aux $\exp[\mp F \cdot (\varphi - \psi)/2RT]$; B) la vitesse du processus directe est indépendante du potentiel, la vitesse du processus inverse est proportionnelle à $\exp[\pm F(\varphi - \psi)/RT]$; C) la vitesse du processus directe est proportionnelle à $\exp[\mp F(\varphi - \psi)/RT]$ la vitesse inverse est indépendante du potentiel.

En traduisant ces résultats en termes usuels on peut les résumer encore de la façon suivante: A) $\alpha = 1/2$, $\beta = 1 - \alpha = 1/2$; B) $\alpha = 0$, $\beta = 1$; C) $\alpha = 1$, $\beta = 0$.

En comparant ces résultats avec la classification de Krishtalik il faut constater, que la conception du potentiel électrochimique, développé dans le présent travail, conduit aux mêmes conclusions que celles de Krishtalik sans pourtant avoir recours à la notion du „coefficient α “ et, en principe, elle permet de préciser la nature de cette classification. En apportant de nouveaux éléments constructifs, elle contribuera, nous l'espérons, à la compréhension du mécanisme de processus d'électrode.

REFERENCES

1. Guggenheim E. A.: *Thermodynamics*, 3. Ed. North Holland, Amsterdam 1957.
2. Harff V.: *Compt. Rend.* 269C, 1352, 1657 (1969); 270C, 1695 (1970).
3. Tamm I. E.: *Teoria Električestva*. Moscou 1966.

4. Jouguet M.: *Traité d'Électricité Théorique*, t. I. Gauthier Villars, Paris 1952.
5. Durand E.: *Electrostatique et Magnétostatique*. Masson, Paris 1953.
6. Landau L. D., Lifschitz E. M.: *Elektrodynamika Splošnych Sred*. Moscou 1959.
7. Rüetschi P., Delahay P.: *J. Chem. Phys.* 23, 697 (1955).
8. Rüetschi P.: *Z. Elektrochem.* 60, 29 (1956); *J. Electrochem. Soc.* 104, 176 (1957).
9. Strehlow H.: *Z. Elektrochem.* 56, 119 (1952).
10. Parsons R. dans le livre: *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Eds), Vol. I, Academic Press, New York 1954.
11. Grahame D.: *Z. Elektrochem.* 62, 264 (1958).
12. Conway B. E.: *Electrode Processes*. Ronald Press, New York 1965.
13. Gurney R.: *Ionic Processes in Solution*. McGraw-Hill, New York—London 1953.
14. Lange E., Göhr H.: *Thermodynamische Elektrochemie*. Hüthig, Heidelberg 1962.
15. Glasstone S., Laidler K., Eyring H.: *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, London 1941.
16. Bockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 274, 55 (1963).
17. Perkins R. S., Andersen T. N. in the book: *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Eds), Vol. 5, Chap. 3. Academic Press, New York 1969.
18. Volmer M., Erdey-Gruz T.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* A 150 (1930).
19. Krischtalik L. I. dans le livre: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (P. Delahay, C. W. Tobias, Eds), Vol. 7, p. 283. Interscience, New York 1970; *Electrochim. Acta* 13, 1045 (1968).
20. Prigogine I., Mazur P., Defay R.: *J. Chem. Phys.* 50, 146 (1953).
21. Defay R., Mazur P.: *Bull. Soc. Chim., Belges* 63, 562 (1954).
22. Chevillot J. P., Hinnen Ch., Koehler C., Rousseau A.: *Comm. 21ème CITCE, Prague 1970*, résumés détaillés p. 123.
23. Bardez E.: *Thèse*. Université de Paris, Paris 1971.