

Etudes électrochimiques par la méthode des indicateurs radioactifs (électrolyses en solution extrêmement diluée)

Par M. HAÏSSINSKY¹, Paris

Il est bien connu que les indicateurs radioactifs ont trouvé de nombreuses et fécondes applications dans les recherches physico-chimiques et biologiques les plus variées. Grâce à l'extrême sensibilité de la méthode et surtout à sa spécificité, elle donne souvent la solution, directe et sans ambiguïté, à des problèmes dont l'étude par d'autres techniques ne conduit qu'à des résultats incertains et hypothétiques. Il en est ainsi dans le domaine électrochimique qui constitue l'objet de cet exposé. L'utilisation des indicateurs permet ici d'examiner d'une façon saisissante le comportement des ions en solution extrêmement diluée et la cinétique de formation des tout premiers germes d'un dépôt métallique ou d'un oxyde sur une électrode.

Les processus électrolytiques conduisant à la formation de tels dépôts, insuffisants ou à peine suffisants pour constituer une couche monoatomique (ou processus à l'échelle des indicateurs radioactifs), ont certains points communs avec les phénomènes d'adsorption des gaz sous faible pression. Dans l'un et l'autre cas l'étude des équilibres de répartition du composé examiné entre les phases et de la cinétique des réactions permettent de conclure sur le mécanisme de formation de ces couches et sur la structure des supports (électrodes, adsorbants). Les phénomènes électrochimiques sont cependant bien plus complexes par suite de l'intervention de charges électriques apportées non seulement par le composé électrolysé mais aussi par d'autres ions présents, et éventuellement par le solvant. Le comportement des gaz gagne en simplicité avec la raréfaction en s'approchant de celui des gaz parfaits, tandis que dans l'électrolyse, les espèces étrangères peuvent jouer un rôle de plus en plus important à mesure que la dilution augmente.

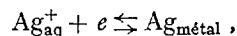
Il est utile d'indiquer dès maintenant que dans le cas de dépôts électrolytiques, le terme «couche monoatomique» n'a pas un sens bien précis; il évoque en effet l'image d'un dépôt uniformément distribué, tandis que l'hétérogénéité de la surface peut, comme nous le verrons, conduire à un dépôt préférentiel en certains points ou sur certaines «plages». Pour calculer, d'autre part, la quantité de dépôt correspondant à une couche monoatomique, on se base sur les dimensions apparentes de la surface. On sait cependant que la surface réelle des solides est le plus souvent plusieurs fois supérieure à

l'aire géométrique (voir par exemple BOWDEN et RIDEAL¹ et FRANKENBURG²). Enfin, il est peu probable qu'une surface couverte d'une seule couche monoatomique perde les propriétés du support et acquière celles d'un dépôt macroscopique. C'est pour ces raisons que nous précisons que les considérations qui vont suivre se rapportent aux couches monoatomiques *formelles*, c'est-à-dire calculées d'après la surface géométrique apparente. Dans les conditions électrolytiques habituelles aux laboratoires, c'est-à-dire en opérant avec 5 à 10 ml de solution et une électrode de 1 à 2 cm² et pour un dépôt métallique de poids atomique moyen, la solution doit avoir une concentration de 10⁻⁶ à 10⁻⁷ M, pour que le dépôt complet corresponde approximativement à une telle couche «monoatomique».

Le potentiel *E*, qu'on mesure par rapport à une électrode de référence, d'un métal au contact de ses propres ions en solution est donné, comme on le sait, par l'équation classique de NERNST:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a. \quad (1)$$

a est l'activité thermodynamique des ions (assimilable à la concentration en solution diluée), *E*₀ est le potentiel pour *a* = 1, *z* est la valence des ions, *R*, *T* et *F* ont leurs significations habituelles. Cette relation se vérifie lorsque le potentiel correspond à un processus se produisant *réversiblement* à l'électrode, par exemple:



et que la solution n'est pas trop diluée. Mais si on plonge une lame ou un fil d'argent dans une solution très faiblement acide de AgNO₃ 10⁻¹² N, on ne peut pas s'attendre à ce que le potentiel soit encore celui qu'on calcule à l'aide de l'équation en supposant même que la lame ne soit pas attaquée. Les ions provenant du solvant et à fortiori ceux de l'acide sont ici en un tel excès que l'établissement du potentiel serait déterminé pratiquement par ces ions étrangers et non pas par la quantité infime des «potenzialbestimmenden Ionen».

Suivant SCHMID, VÖGELE et WINKELMANN³, les potentiels des électrodes Ag/Ag⁺, Cu/Cu⁺⁺ et Pb/Pb⁺⁺

¹ F. P. BOWDEN et E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. [A] 120, 80 (1928).

² W. G. FRANKENBURG, J. A. C. S. 66, 1827, 1838 (1944).

³ A. SCHMID, P. VÖGELE et W. WINKELMANN, Helv. chim. acta 15, 393 (1932).

s'écartent notablement des valeurs théoriques, lorsque la dilution dépasse $10^{-5} N$, tandis que ANDAUER et LANGE estiment¹ que le potentiel de l'électrode Ag/Ag⁺ est donné par l'équation (1) encore à $10^{-8} N$. En prenant des soins tout particuliers, MÜLLER et DÜRICHEN² ont obtenu le potentiel théorique de l'électrode Cd/Cd⁺⁺ encore à $10^{-7} N$. Il semble ainsi que ces concentrations, 10^{-7} à $10^{-8} N$, soient la limite extrême pour les mesures statiques de potentiels des électrodes.

Si ces mesures ne sont donc pas appropriées à l'étude énergétique des dépôts électrochimiques en solution extrêmement diluée, il n'en est pas de même pour les mesures cinétiques. Si, en effet, nous imposons un potentiel déterminé à un métal inert plongeant dans une solution contenant les ions M^+ à l'échelle des indicateurs radioactifs, soit par un choix approprié de la composition ionique globale de la solution, soit à l'aide d'une force électromotrice extérieure, on peut supposer que la décharge des ions M^+ se produirait seulement, lorsque la variation d'énergie libre associée à ce processus serait égale ou inférieure à l'énergie qui correspond au potentiel imposé. En d'autres termes, si nous mesurons à l'aide d'un indicateur radioactif les quantités déposées aux divers potentiels, la courbe représentative accuserait une montée brusque correspondant à un *potentiel critique* du dépôt. De telles courbes particulières de polarisation seraient analogues aux courbes courant/tension en électrochimie ordinaire et elles auraient la forme des «ondes» polarographiques.

Ces considérations sont à la base de la méthode de HEVESY et PANETH³ destinée à mesurer les potentiels critiques des dépôts des radioéléments en solution très diluée. La méthode a été depuis appliquée par de nombreux auteurs à divers systèmes et il importe de bien préciser sa signification, car la compréhension correcte de celle-ci va nous fournir des renseignements très précieux sur le mécanisme du stade initial de la formation des dépôts électrolytiques et sur la structure des surfaces métalliques.

La question fondamentale qui se pose à ce propos est la suivante: *Quel est le rapport entre le potentiel critique mesuré dans les conditions indiquées et le potentiel thermodynamique mesuré statiquement pour le même processus macro-électrochimique?* On sait, par exemple, que le potentiel normal de l'électrode Bi/Bi⁺⁺⁺ est: $E_h = +0,226$ V; peut-on en conclure que le potentiel critique pour la décharge de ThC, isotope de Bi, à la concentration $10^{-12} N$, sera

$$0,226 - \frac{0,058 \cdot 12}{3} = -0,006 \text{ V?}$$

¹ M. ANDAUER et E. LANGE, Z. phys. Chem. Bodenstein-Band, 247 (1931).

² F. MÜLLER et W. DÜRICHEN, Z. phys. Chem. [A] 182, 233 (1938).

³ G. v. HEVESY et F. PANETH, Wien. Ber. 123, 1618 (1914); Physik. Z. 15, 801 (1914). — F. PANETH et G. v. HEVESY, Wien. Ber. 122, 1037 (1913).

HEVESY et PANETH ont donné implicitement une réponse affirmative à cette question et ils ont vérifié leur conclusion par quelques mesures sur les isotopes de Pb et de Bi. HERZFELD¹, cependant, admet, en partant de considérations cinétiques élémentaires, que l'équation (1) doit être remplacée, pour des dépôts ne couvrant pas entièrement l'électrode, par une autre relation que nous pouvons écrire avec des notations modernes:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_d}{a_0 - a_d}. \quad (2)$$

a_0 est l'activité thermodynamique initiale des ions déposables en solution, a_s l'activité restante après l'achèvement du dépôt, $a_d = a_0 - a_s$ correspond à l'activité disparue de la solution par dépôt.

Cette équation signifie que:

1° Il n'y a pas un potentiel critique proprement dit, mais pour chaque potentiel une distribution d'équilibre entre les ions de la solution et les atomes déposés, équilibre qui croît en faveur du dépôt avec l'augmentation du potentiel appliqué². Ceci revient à affirmer que théoriquement la répartition d'une espèce moléculaire entre deux phases a toujours une valeur finie, à moins que le potentiel du système soit infini. En pratique, cependant, on peut non seulement discerner l'existence d'un potentiel critique (montée brusque du dépôt)³ mais celui-ci, comme nous le verrons, correspond très souvent, dans les limites des erreurs expérimentales, au potentiel calculé à l'aide de l'équation de NERNST.

2° L'équation (2) a la même forme que celle que HEYROVSKY et ILKOVIC⁴ ont établie pour les «ondes polarographiques», c'est-à-dire pour la variation, avec le potentiel, du courant électrolytique qu'on mesure avec une électrode à gouttes de mercure. Elle implique, en particulier, que le potentiel auquel la moitié des ions est déposée à l'électrode, qu'on pourrait appeler comme en polarographie *potentiel de demi-onde* $E_{1/2}$, est indépendant de la concentration initiale, toutes autres conditions étant égales. Nous verrons plus tard que cette conclusion le plus souvent n'est pas vérifiée.

3° L'équation ne faisant pas intervenir la nature de l'électrode, celle-ci serait sans influence sur l'équilibre de répartition et par conséquent sur la valeur de $E_{1/2}$ ou plus généralement sur la position de la courbe du dépôt. Cette remarque est d'ailleurs également valable

¹ K. HERZFELD, Physik. Z. 14, 29 (1913).

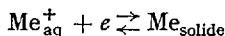
² Toutes les considérations qui suivent se rapportent aux conditions électrolytiques où le volume de la solution et la surface de l'électrode restent constants. L'effet de ces deux facteurs a été analysé par L. B. ROGERS et A. F. STEHNEY, J. Electrochem. Soc. 95, 25 (1949).

³ On trace habituellement le potentiel critique en prolongeant la tangente au point d'inflexion de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses.

⁴ J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 7, 198 (1935).

pour la détermination du potentiel critique à l'aide de l'équation (1).

C'est surtout cette dernière conclusion qui est surprenante. Comme le potentiel d'une électrode correspond à la variation d'énergie libre d'un processus tel que



il est difficile, en effet, d'admettre que l'affinité du support pour les atomes déposés (l'énergie libre d'adsorption) ne varie pas d'un métal à un autre.

J'ai montré ailleurs¹ que cette difficulté ne pouvait pas être éliminée par l'hypothèse de décharge « à distance »² qui avait été envisagée par HERZFELD et par d'autres électrochimistes³, et qu'on devait prendre en considération dans l'interprétation des résultats expérimentaux *l'hétérogénéité de la surface*, l'existence de centres actifs ou de « plages actives », préconisée par TAYLOR⁴ dans les phénomènes de la catalyse. On doit admettre notamment que pour un certain nombre de «centres» l'énergie d'adsorption des atomes déposés est très proche de l'énergie de cohésion de ceux-ci dans leur propre réseau (mesurée par la chaleur de sublimation). La variation d'énergie libre accompagnant la formation du micro-dépôt sur ces centres est alors approximativement la même que pour le macro-dépôt. Le potentiel critique serait, par conséquent, donné par l'équation (1). Lorsque ces centres sont saturés, de nouveaux apports successifs d'énergie seraient nécessaires pour décharger les ions sur d'autres points moins actifs de la surface. Lorsque l'énergie fournie est suffisante pour fixer les atomes sur toute la surface, la quantité déposable ne dépendrait plus du potentiel imposé et la vitesse du processus serait déterminée seulement par la vitesse de diffusion des ions vers l'électrode.

Nous employons le terme habituel «centres» sans adopter pour cela la conception ancienne, selon laquelle seuls les sommets et les arêtes sont actifs, ou, plus généralement, une très faible partie seulement de la surface. Le problème, en réalité, doit être traité statistiquement, ce qui revient à admettre que toute la surface présente une activité variable suivant une loi de répartition déterminée. Par conséquent, lorsque le dépôt se fait principalement sur une «plage» correspondant à un potentiel donné, un petit nombre d'atomes, déterminé par cette loi, se dépose aussi sur les autres parties de la surface, même si la plage en question n'est pas encore saturée (voir⁵).

Il est difficile actuellement de se prononcer sur la nature des «centres actifs». Ceux-ci pourraient être d'origine chimique, physique ou mécanique, des défauts

de structure à l'échelle microscopique ou des déformations ou manifestations de désordre à une échelle encore inférieure.

Une étude importante de la question, en relation avec les phénomènes d'adsorption, a été faite par VOLKENSTEIN¹, lequel distingue le désordre thermique du désordre «historique».

Cette image, que nous essaierons de préciser plus loin à la lumière des expériences récentes, a permis d'expliquer l'origine de l'allure des courbes de dépôt et l'existence des quantités-limites déposables, postulées par l'équation (2) de HERZFELD. On en tire les conclusions suivantes:

1° Le potentiel critique peut varier avec la nature et la structure de l'électrode, le déplacement du potentiel pouvant se faire vers des valeurs tant positives (sous-tension) que négatives (surtension).

2° Les mêmes facteurs pourraient avoir une influence également sur l'allure détaillée des courbes potentiel-dépôt, notamment sur les quantités-limites, et sur les particularités cinétiques du dépôt.

3° La variation des quantités-limites avec la concentration devrait suivre les lois généralement valables pour l'adsorption sur des surfaces métalliques à structure hétérogène.

Sans nous arrêter sur les techniques et les méthodes utilisées dans ces expériences, il faut signaler que les mesures des potentiels critiques sont généralement réalisées selon l'un ou l'autre des procédés suivants: 1° Détermination de la *vitesse* du dépôt en fonction du potentiel, en se limitant à des durées d'électrolyse relativement courtes (courbes v/E); 2° Mesure des quantités maxima déposables pour divers potentiels (*équilibres de répartition*, courbes e/E). Il est évident que la seconde méthode, bien que beaucoup plus longue, est supérieure à la première et fournit des renseignements plus complets et plus précis, tant pour le mécanisme du dépôt que pour les questions de structure. L'expérience montre cependant que les deux procédés sont pratiquement équivalents du point de vue de la détermination du potentiel critique et que les courbes v/E donnent souvent une idée approchée de l'allure des courbes e/E . Les courbes v/E ne se prêtent toutefois pas à une interprétation précise car, en réalité, elles n'expriment pas les constantes de vitesse mais des vitesses moyennes. La dissolution, à un potentiel constant, d'un dépôt formé à un potentiel plus négatif conduit au même équilibre que celui qu'on obtient par dépôt. L'équilibre final s'établit dans ce cas très lentement.

L'examen des courbes cinétiques à potentiel constant du dépôt et de l'évolution du dépôt aux divers potentiels permet de s'assurer de l'absence de phénomènes parasites liés par exemple à une faible dissolution du support qui perturberait la marche du dépôt ou qui déplacerait apparemment la position du potentiel critique. De toute façon, on doit utiliser des électrodes inattaquables dans le milieu considéré. On doit donc écarter des solutions fortement acides ou contenant des anions fortement complexants tels que CN^- , SCN^- , etc., qui risqueraient d'attaquer la cathode (et à fortiori l'anode). Il faut enfin noter que le choix de l'électrode est encore

¹ M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 43, 21 (1946).

² Selon cette hypothèse, les ions se déchargeront à une certaine distance, très petite, de l'électrode et se déposeraient ensuite sur celle-ci.

³ A. H. ATEN et L. N. BOERLAGE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 83 (1920). — R. W. GURNEY, Proc. Royal. Soc. [A] 134, 137 (1932).

⁴ H. S. TAYLOR, J. A. C. S. 53, 584 (1931); Chem. Rev. 9, 1 (1931).

⁵ S. Z. ROGINSKY, *Adsorption et Catalyse*, Acad. Sci. U.R.S.S. (Moscou 1948).

¹ F. F. VOLKENSTEIN, J. Chim. Phys. Russe 15, 296 (1941).

limité par la condition que son potentiel spontané dans le milieu considéré soit plus positif ou tout au plus très légèrement plus négatif que le potentiel critique présumé du dépôt. Dans le cas contraire, il serait évidemment impossible de tracer la courbe complète du dépôt.

Des mesures de potentiels critiques ou des études cinétiques sur des dépôts inférieurs à une couche monoatomique ont été réalisées jusqu'ici sur les éléments Po, Bi, Pb, Ag, Zn, Pa¹, Tc² et At³, mais les données concernant les trois derniers sont très limitées.

Polonium. — Le potentiel électrochimique normal de cet élément n'a pas encore pu être déterminé par des méthodes macroscopiques⁴. C'est précisément le besoin de le connaître qui a suscité de nombreux travaux électrochimiques à l'échelle des indicateurs, qui ont conduit à poser et à développer les problèmes que nous discutons à présent.

TAMMANN et WILSON⁵ ont observé que les quantités de Po déposées spontanément (a_d) en solution acide sur des métaux vulgaires ou peu nobles: Fe, Ni, Cu, Ag, sont proportionnelles à la concentration à l'équilibre a_s , tandis que le dépôt sur Au, Pt ou Pd, est donné par l'isotherme de FREUNDLICH:

$$a_d = k a_s^{1/n} \quad (3)$$

k et n étant des constantes; $1/n = 0,58$ pour le dépôt sur l'or. JOLIOT⁶ a mesuré en solution $10^{-9} N$ les quantités déposées à l'équilibre sur ce métal en fonction du potentiel, et a constaté que l'équation de HERZFIELD n'est pas vérifiée quantitativement. En effet, la pente expérimentale RT/zF de l'équation (2) donne pour z la valeur 0,37, incompatible avec la valence de Po. En d'autres termes, l'augmentation des quantités maxima déposables avec le potentiel n'est pas assez rapide pour que l'équation (2) soit satisfaite.

Au potentiel constant, la cinétique du dépôt est donnée par l'équation:

$$-kt = \ln(1 - a_t/a_d), \quad (4)$$

a_t étant la quantité déposée au temps t .

Cette équation, établie également par JOLIOT pour le dépôt cathodique de Po, a été retrouvée pour le dépôt anodique de cet élément en solution acide et pour son dépôt cathodique en milieu alcalin⁷, pour les

¹ M. CAMARCAT, G. BOUSSIÈRES et M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 46, 153 (1949).

² J. F. FLAGG et W. E. BLEIDNER, J. Chem. Physics 13, 269 (1945).

³ G. L. JOHNSON, R. F. LEININGER et E. SEGRÉ, J. Chem. Physics 17, 1 (1949).

⁴ Pour une tentative d'une telle détermination, voir M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 32, 116 (1935).

⁵ G. TAMMANN et C. WILSON, Z. anorg. Chem. 173, 137 (1928).

⁶ F. JOLIOT, J. Chim. Phys. 27, 119 (1930).

⁷ M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 29, 453 (1932); 30, 27 (1933); Trans. Amer. electrochem. Soc. 70, 1 (1936).

dépôts cathodiques de Tc¹ et de Bi sur Au² et sur Ag³ et pour le dépôt spontané de Pa sur Pb⁴.

Le potentiel critique du dépôt cathodique de Po ne semble pas varier avec la concentration entre 10^{-8} et $10^{-10} N^5$. Il est vrai que c'est un intervalle de concentration trop petit pour pouvoir observer facilement une variation de potentiel pour l'élément tétravalent qu'est le polonium

$$\frac{0,058 \cdot 2}{4} \approx 0,03 \text{ V.}$$

Mais à $10^{-13} N$, le potentiel critique est déplacé en sens inverse de celui prévu par l'équation (1), la sous-tension étant de 0,14 V par rapport aux solutions plus concentrées⁶; E_{cr} est déplacé au moins de 0,35 V au lieu de rester constant, comme le prévoit l'équation (2). La reproductibilité des résultats à cette dilution est d'ailleurs assez mauvaise et les quantités déposées dépendent souvent de «l'histoire» de l'électrode.

A $10^{-9} N$ le potentiel critique du dépôt sur Ag et probablement sur Cu et Ni est le même que sur Au⁷, mais sur W et Ta il est déplacé de 0,14 à 0,18 V vers les valeurs négatives⁸. La polarisation cathodique préalable de l'électrode de Ta modifie profondément l'allure de la courbe v/E et fait augmenter la surtension. La reproductibilité des résultats avec des cathodes en Pt ou Mo est mauvaise et les quantités déposées semblent dépendre peu du potentiel⁹.

Enfin, en solution alcaline, le potentiel critique du dépôt cathodique varie fortement avec la nature et l'état de polarisation de l'électrode et régulièrement avec la concentration de la soude. Il est très probable que le dépôt se produise ici par un effet secondaire, dû à la réduction des ions PoO_3^{---} par l'hydrogène naissant. Par contre, le potentiel anodique dans ce milieu est indépendant de l'alcalinité et de la nature de l'anode: Au, Pt ou Ni. Il s'agirait de la formation d'un peroxyde PoO_3^7 .

Bismuth. La variation avec la concentration du potentiel critique du dépôt cathodique sur Au et Ag en solution acide est résumée dans le tableau suivant, d'après les mesures faites à l'aide des courbes v/E par moi-même dans le domaine de 10^{-5} à $10^{-12} N$, par

¹ J. F. FLAGG et W. E. BLEIDNER, J. Chem. Physics 13, 269 (1945).

² A. COCHE, C. r. Acad. Sci. Paris 225, 936 (1947).

³ M. HAÏSSINSKY et J. DANON, J. Chim. Phys. 48, 106 (1951); 49, C 123 (1952).

⁴ M. CAMARCAT, G. BOUSSIÈRES et M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 46, 153 (1949).

⁵ M. WERTENSTEIN, C. r. Acad. Sci. Varsovie 10, 771 (1917). — F. JOLIOT, J. Chim. Phys. 27, 119 (1930).

⁶ A. COCHE, H. FARAGGI, P. AVIGNON et M. HAÏSSINSKY, J. Phys. Radium 10, 312 (1949). — M. HAÏSSINSKY et A. COCHE, J. Chem. Soc. London 1949, 397.

⁷ M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 30, 27 (1933).

⁸ A. COCHE et M. HAÏSSINSKY, C. r. Acad. Sci. Paris 222, 1284 (1946).

⁹ M. WERTENSTEIN, C. r. Acad. Sci. Varsovie 10, 771 (1917). — A. COCHE et M. HAÏSSINSKY, C. r. Acad. Sci. Paris 222, 1284 (1946).

¹⁰ M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 32, 116 (1935).

Tableau I

Normalité de Bi ⁺⁺⁺	Au ou Ag						$3 \cdot 10^{-16}$			
	Au				Ag					
	10 ⁻⁵	8,5 · 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	3 · 10 ⁻¹²	8 · 10 ⁻¹⁴	polarisé	non polarisé	polarisé	non polarisé
Potentiel mesuré	-0,120	-0,172	-0,212	-0,215	-0,250	-0,265	-0,32	-0,26	-0,25	-0,14
Potentiel calculé	-0,119	-0,168	-0,197	-0,216	-0,251	-0,277		-0,323		

COCHE à $10^{-13} N$ et par DANON et moi-même à $10^{-16} N$. Les mesures expérimentales relatives à l'électrode de calomel saturée y sont comparées avec les valeurs théoriques calculées à l'aide de l'équation (1).

L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est très bon jusqu'à $10^{-13} N$, et même à $10^{-16} N$ l'équation de NERNST est encore valable pour le dépôt sur l'or qui a subi une polarisation cathodique préalable. Sans cette polarisation, le dépôt est affecté d'une sous-tension (tableau I), qui est encore plus importante dans le cas d'une cathode d'Ag³. Sur ce métal, une certaine sous-tension (0,08 V) persiste même après une polarisation préalable. Les conditions énergétiques du dépôt peuvent donc changer non seulement au passage d'un dépôt couvrant entièrement l'électrode à un dépôt inférieur à une couche monoatomique, mais encore au cours de la formation de ce dernier. C'est une conséquence très vraisemblable de l'hétérogénéité de la surface.

Ces résultats, obtenus à l'aide de courbes v/E , ont été confirmés et précisés par les mesures des quantités déposées à l'équilibre sur des électrodes en Au⁴ et Ag⁵ dans le domaine de concentration de 10^{-12} à $4 \cdot 10^{-7} N$. Dans les conditions de volume et de surface choisies, le dépôt complet, à la dernière concentration, correspondrait à la formation d'une seule couche monoatomique uniforme. Les potentiels critiques, tracés cette fois à l'aide des courbes e/E , sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes v/E et donc avec les potentiels théoriques.

Nous avons, avec DANON, porté les logarithmes des quantités déposées à l'équilibre en fonction des quantités restées en solution, à des potentiels constants et équidistants de -0,05 V des potentiels critiques⁶.

Nous avons alors constaté que la répartition du bismuth entre une solution critique des ions Bi⁺⁺⁺ de 10^{-12} à $8 \cdot 10^{-7} N$ et une cathode d'argent est représentée par une courbe qui est constituée par deux tronçons rectilignes dont chacun correspond à une isotherme de FREUNDLICH:

¹ A. COCHE, C. r. Acad. Sci. Paris 225, 936 (1947).

² J. DANON et M. HAÏSSINSKY, J. Chim. Phys. 47, 951 (1950).

³ Pour l'influence de la polarisation cathodique préalable sur la cinétique du dépôt de Bi à $10^{-12} N$ voir référence ¹⁰, page 128.

⁴ A. COCHE, J. Chim. Phys. 48, 185 (1951) et sous presse.

⁵ M. HAÏSSINSKY et J. DANON, J. Chim. Phys. 48, 106 (1951); 49, C 123 (1952).

⁶ Pour la justification thermodynamique de ce procédé voir référence ⁵.

$$a_d = k a_s^{1/n}.$$

L'une de ces isothermes, valable pour les faibles dépôts (entre $1/10^6$ et $3/200$ environ d'une couche monoatomique, a comme exposant $1/n = 0,85$; pour l'autre, correspondant à des dépôts plus importants allant jusqu'à 1,3 couche, $1/n = 1,7$. Les isothermes tracées à d'autres potentiels équidistants des potentiels critiques sont également constituées par deux droites auxquelles correspondent des exposants légèrement différents. Nous reviendrons plus loin sur ce résultat, très significatif pour l'étude des phénomènes d'adsorption.

Plomb. — Des mesures à l'équilibre ont été faites seulement par ERBACHER¹ pour le dépôt spontané sur Ag et sur Ni, à 20° et à $79^\circ C$, dans le domaine de concentration de $6,4 \cdot 10^{-3}$ à $6,4 \cdot 10^{-7} N$. L'isotherme de FREUNDLICH est valable avec $1/n = 0,71$ sur Ag et $0,57$ sur Ni à 20° . Toutes les isothermes tendraient à se couper en un point correspondant à la formation d'une couche monoatomique.

D'après la forme des courbes v/E obtenus par COCHE², la répartition de ThB (isotope de Pb) entre la solution et une cathode de Pt, après deux heures d'électrolyse, varie avec la concentration entre 10^{-6} et $10^{-11} N$, selon une équation du type FREUNDLICH avec $1/n = 0,83$. Il s'agit ainsi d'*isochrones* et non d'isothermes, mais comme il existe un parallélisme entre les deux types de courbes³ il semble que la répartition à l'équilibre suive ici aussi une isotherme de FREUNDLICH.

Le potentiel critique du dépôt sur Pt de ThB $10^{-6} N$ coïncide avec la valeur théorique, mais il reste pratiquement constant avec l'augmentation de la dilution jusqu'à $6 \cdot 10^{-11} N$; en d'autres termes, la *sous-tension* croît avec la dilution. D'après la forme des courbes, il est cependant peu probable que $E_{1/2}$ reste aussi inchangé. Il est curieux de constater que le macro-dépôt formé en solution plus concentrée présente, à $10^{-5} N$, une *surtension* de 0,29 V qui décroît avec l'augmentation de la concentration: à 0,01 N elle n'est que de 0,02 V. La concentration limite 10^{-6} correspond à peu près à la formation d'une couche monoatomique uniforme complète.

¹ O. ERBACHER, Z. phys. Chem. [A] 163, 215 (1933); 182, 243 (1938).

² A. COCHE, C. r. Acad. Sci. Paris 225, 936 (1947).

³ S. Z. ROGINSKY, *Adsorption et Catalyse*, Acad. Sci. U.R.S.S., (Moscou 1948).

Tableau II

Electrode	Au	Ag	Cu	Bi	Ni	Ta
Potentiel mesuré	-0,67	-0,655	-0,655	-0,675	$\approx -0,65$	-0,85
Potentiel calculé				-0,67		

Les valeurs des potentiels critiques mesurés par COCHE sur différents supports en solution acétique de $6 \cdot 10^{-11} N$ de Pb^{++} sont données dans le tableau II. On retrouve le potentiel théorique pour Au, Ag, Cu, Bi et à peu près pour Ni. Sur Ta, on a de nouveau une surtension de 0,18 V.

Argent. — Le comportement électrochimique de cet élément à la concentration $10^{-7} N$ et à une concentration encore plus faible évaluée à $10^{-9} N$, a été examiné par ROGERS et ses collaborateurs¹ et comparé aux conditions du dépôt à 10^{-5} et $10^{-3} N$. Suivant les mesures, le potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ du dépôt sur Pt est le même à 10^{-7} et $10^{-9} N$, le dépôt étant en-taché d'une forte sous-tension dans les deux cas: de 0,4 V environ en solution de KNO_3 à $0,1 N$ à pH 4, et plus encore en solution perchlorique acide. Les courbes v/E dans la solution la plus diluée dépendent fortement de la nature de l'électrode, la sous-tension étant plus accentuée sur l'or et diminuée sur W et Rh. L'allure de la courbe du dépôt sur Ta est à peu près la même que celle que nous avons signalée pour le dépôt de Po et de Bi sur le même métal. Les modalités de ces dépôts dépendent, en outre, du traitement préalable qu'on a fait subir au platine: chauffage, polarisation cathodique, décapage par polarisation anodique dans KCN, etc. Les auteurs ont montré, de plus, par des mesures polarographiques, que dans la macro-électrolyse de solutions d' Ag^+ ($10^{-8} N$) l'influence du support est d'une importance bien moindre qu'à l'échelle des indicateurs.

Dans le domaine de concentration et de durées d'électrolyse correspondant à la formation d'une couche monoatomique (sur Pt, Pd, Au), les courbes v/E n'auraient pas une forme régulière en S et présenteraient des paliers intermédiaires. Ces résultats et d'autres irrégularités observées dans ces conditions conduisent les auteurs à confirmer le point de vue exposé plus haut sur le rôle de l'hétérogénéité de la surface.

Il faut cependant rappeler que suivant v. EULER² et ROLLIN³, les ions Ag^+ sont spontanément adsorbés, en quantités importantes sur Au et Pt. Il est donc probable que ce phénomène domine le dépôt électrochimique.

¹ L. B. ROGERS et A. F. STEHNEY, J. Electrochem. Soc. 95, 25 (1949). — L. B. ROGERS, D. P. KRAUSE, C. GRIESS et O. B. EHRLINGER, J. Electrochem. Soc. 95, 33 (1949). — L. B. ROGERS, J. T. BYRNE et J. C. GRIESS, 99th Meeting Electrochem. Soc. Washington (Avril 1951).

² H. V. EULER, Z. Elektrochem. 28, 2, 464 (1922).

³ B. V. ROLLIN, J. A. C. S. 62, 86 (1950).

mique proprement dit. Il semble d'ailleurs que par suite de cette adsorption spontanée, la limitation du dépôt d'argent à de faibles quantités, nécessaire pour avoir le début de la courbe v/E , ne soit possible que si le métal est polarisé *anodiquement*, ce qui rend l'interprétation des observations encore plus délicate.

Zinc. — Suivant les recherches en cours de HAENNY et ses collaborateurs¹, le potentiel critique du dépôt de Rd-Zn à $10^{-10} N$ sur Pb coïncide avec la valeur calculée à l'aide de l'équation (1). Il en est probablement de même pour le dépôt sur Cd et Sn². Par contre, ce potentiel est indépendant de la dilution entre 10^{-6} et $10^{-10} N$ sur Cu. Le potentiel du dépôt sur Pt se déplace vers des valeurs toujours plus positives lorsque la dilution croît, c'est-à-dire en sens opposé à celui prévu par l'équation (1) (cf. Pb).

Discussion. — L'ensemble de ces expériences, réalisées souvent dans des conditions différentes et avec des soins variables, permet néanmoins de dégager des conclusions qui éclairent mieux qu'avant les relations énergétiques régissant la formation de dépôts électrolytiques en solution extrêmement diluée.

Un des résultats les plus remarquables est sans doute le fait que la variation du potentiel critique du dépôt de Bi avec la concentration est donnée par l'équation de NERNST jusqu'à $3 \cdot 10^{-16} N$. Cette concordance systématique de la loi ne peut pas être considérée comme une coïncidence fortuite. Elle montre que *du point de vue de leur activité thermodynamique, les ions se comportent normalement à une dilution aussi extrême, où chaque centimètre cube de la solution ne contient que $6 \cdot 10^4$ ions*. C'est un résultat important pour l'interprétation d'un grand nombre de mesures potentiométriques, polarographiques, conductimétriques, etc. Si on trouve souvent, pour des systèmes hétérogènes comprenant des solutions ioniques très diluées, des écarts des lois physico-chimiques macroscopiques, il faudrait voir, en premier lieu, si ce n'est pas la présence d'un corps solide qui en est responsable.

On doit toutefois tenir compte également du fait qu'un grand excès d'ions de signe contraire favorise la formation de complexes et peut conduire, même en

¹ C. HAENNY, communication personnelle. — C. HAENNY et P. MIVELAZ, Helv. chim. acta 31, 633 (1948).

² C. HAENNY et P. MIVELAZ avaient d'abord constaté pour ces deux électrodes une sous-tension de 0,18 V pour une concentration qui avait été évaluée à $10^{-15} N$. Une vérification ultérieure a montré que la valeur de la concentration a été fortement surestimée, de sorte que si une sous-tension existe, elle est beaucoup plus faible.

solution homogène extrêmement diluée, à des phénomènes qu'on ne rencontre pas en solution plus concentrée.

D'autre part, la présence de fortes concentrations électrolytiques peut agir sur la structure d'une électrode en en bloquant un certain nombre de centres actifs. De tels effets ont été envisagés par THON¹, ERDEY-GRÜZ² et FISCHER³. Ils expliquent sans doute, tout au moins en partie, les déplacements du potentiel de dépôt de Po vers des valeurs plus négatives, provoqués par l'addition de certains sels neutres en quantité suffisante (HAÏSSINSKY et GUILLOT⁴).

Nous avons cependant vu que la validité de l'équation (1) est loin d'être générale: suivant le système examiné, on observe soit que l'équation est valable, tout au moins en prenant certaines précautions, soit que le dépôt présente une surtension ou une sous-tension; dans d'autres cas, on ne peut pas définir un potentiel critique. Certaines électrodes se comportent souvent de la même façon, quelle que soit la nature des ions déposables: sur le platine, par exemple, on observe une sous-tension avec Bi, Pb, Ag et Zn; sur le tantalum, une surtension avec Bi, Po et Ag. L'or semble être le métal sur lequel la décharge des ions se fait dans des conditions les plus proches de la réversibilité.

Parmi les métaux examinés, le tantalum est le moins attaquable dans les milieux qui ont été utilisés et c'est pourtant sur lui qu'on observe des déplacements des potentiels critiques les plus importants vers des valeurs négatives. Ces déplacements ne sont donc pas dus, comme il a été suggéré⁵, à l'attaque du support. C'est sans doute la couche d'oxyde couvrant le tantalum qui fait diminuer l'énergie d'adsorption et rend, par conséquent, le potentiel de décharge plus élevé. D'autre part, la sous-tension fréquente sur Pt doit être attribuée au fort pouvoir adsorbant, bien connu, de ce métal.

Mais à partir d'une certaine dilution, on observe même sur l'or des perturbations qui dépendent notamment de l'état de surface du métal. D'une façon générale, le rôle de l'état de la surface et de «l'histoire» de l'électrode devient de plus en plus important avec l'augmentation de la dilution. Il est naturel d'attribuer ce comportement à l'hétérogénéité de la surface dont l'importance se répercute d'autant plus sur les phénomènes du dépôt que le degré de recouvrement de l'électrode est plus faible. La réalité de cette hétérogénéité a été d'ailleurs mise en évidence par l'étude, à l'aide d'une méthode photographique, de la distribution de parcours des rayons alpha émis par les dépôts électrolytiques de Po⁶.

Pour avoir une vue d'ensemble des faits expéri-

mentaux, revenons à l'équation (1) en l'écrivant sous la forme:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{a}, \quad (5)$$

où P est une constante caractéristique de l'électrode M/M^+ . Supposons que nous formions un dépôt de ce métal, inférieur à une couche monoatomique, sur un métal étranger S et que nous trouvions que le potentiel correspondant au début de la décharge (potentiel critique) est donné par l'équation (5). Ceci signifierait, comme nous l'avons dit, que l'énergie de fixation de M sur certains points de la surface est égale à l'énergie de sublimation A' de M et que, par conséquent, l'électrode S se comporte dans ce cas particulier, au début de la décharge, exactement comme M (la constante P conserve pratiquement sa valeur). Si la surface de S était énergétiquement homogène, la partie couverte de l'électrode et la partie «nue» seraient équivalentes et le dépôt complet devrait se faire sans surtension. En réalité, les centres pour lesquels $A = A'$ sont peu nombreux et sont plus ou moins rapidement saturés. La marche ultérieure du dépôt dépend alors de la distribution des plages actives sur la surface: si cette distribution est exponentielle, la courbe du dépôt aura une allure analogue à celle qui est donnée par l'équation de HERZFELD (mais pas nécessairement avec la pente $R T/zF$).

En augmentant la dilution, étant donné le caractère indiqué de la distribution des centres, il est très probable que l'équation (5) soit encore valable. Mais il est possible que pour une dilution correspondant à un certain degré de recouvrement très faible, l'énergie d'adsorption devienne beaucoup plus grande que l'énergie de sublimation, de sorte que l'influence du terme en $\ln a$ soit compensée avec excès. Le dépôt se ferait alors avec une sous-tension et le potentiel pourrait ne plus dépendre de la concentration ou même se déplacer en sens inverse à celui que prévoit l'équation (5).

Une telle situation pourrait se présenter pour certains systèmes à toutes les dilutions correspondant à un recouvrement incomplet de l'électrode. On aurait alors toujours une sous-tension (P plus petit) qui pourrait, selon la distribution, rester constante ou varier avec la dilution. Si, par contre, l'énergie d'adsorption A est inférieure à l'énergie de sublimation A' pour tous les degrés de recouvrement, on aurait toujours une surtension (P plus grand).

Le caractère exponentiel de la distribution des centres résulte encore du fait que la répartition a_d/a_s à l'équilibre est souvent représentée par une isotherme de FREUNDLICH. En effet, ZELDOWITSCH a montré dès 1935¹ que l'isotherme de LANGMUIR, établie pour une surface adsorbante homogène, se transforme en isotherme de FREUNDLICH, si on admet une structure

¹ N. THON, *L'électrolyse et la polarisation électrique* Hermann, Paris (1934).

² T. ERDEY-GRÜZ, Proc. Roy. Soc. [A] 172, 163 (1935).

³ H. FISCHER, Z. Elektrochem. 49, 342, 376 (1943).

⁴ M. HAÏSSINSKY et M. GUILLOT, J. Phys. Radium 5, 419 (1934).

⁵ L. B. ROGERS et A. F. STEHNEY, J. Electrochem. Soc. 95, 25 (1949).

⁶ A. COCHE, H. FARAGGI, P. AVIGNON et M. HAÏSSINSKY, J. Phys. Radium 10, 312 (1949).

¹ Y. B. ZELDOWITSCH, Acta phys. chim. U.R.S.S. 1, 1961 (1934).

hétérogène avec une distribution exponentielle des énergies d'adsorption caractérisant les centres actifs. Le même résultat a été obtenu ensuite par d'autres auteurs¹ et notamment par CREMER² qui a interprété ainsi les mesures d'ERBACHER concernant le dépôt spontané de ThB sur Ag et que nous avons déjà mentionnées.

Il faut cependant remarquer, comme plusieurs auteurs l'ont fait (notamment FRANKENBURG³, VOLKENSTEIN⁴ et HALSEY⁵), que la seule forme de l'isotherme (avec $1/n < 1$) ne permet pas de choisir entre les deux hypothèses possibles: distribution exponentielle de l'énergie d'adsorption sur une surface hétérogène ou interaction entre les molécules ou atomes adsorbés par suite de l'intervention de forces répulsives sur une surface homogène, puisque l'une et l'autre peuvent conduire à cette isotherme. Une interaction répulsive est probable dans l'adsorption des gaz ou d'autres molécules, entre lesquelles s'exercent normalement des forces de VAN DER WAALS de répulsion aux température des expériences. Elle est moins vraisemblable pour les atomes métalliques dont l'assemblage en un réseau solide est accompagné d'une diminution d'énergie libre. Dans ce cas on doit s'attendre plutôt à l'intervention de forces d'attraction. Ce type d'interaction conduit également à une isotherme de FREUNDLICH⁶, mais avec $1/n > 1$.

C'est ce que nous avons constaté pour le dépôt de Bi sur Ag: aux très faibles dépôts l'isotherme de FREUNDLICH a un exposant 0,85, tandis que cet exposant est bien supérieur à l'unité aux recouvrements moyens ou proches d'une couche complète. Au début du dépôt, c'est donc surtout l'hétérogénéité de l'électrode qui joue, mais au fur et à mesure que la surface se couvre d'atomes déposés, les forces d'attraction entre ceux-ci deviennent le facteur important. La variation des valeurs des exposants avec le potentiel appliqué est bien dans le sens qu'on peut prévoir d'après cette interprétation.

La distribution exponentielle des centres n'est pas la seule possible. SHLYGINE et FROUMKINE ont établi⁷ au cours d'une étude de la polarisation anodique de l'hydrogène (H_2 + noir de platine) que la répartition du gaz adsorbé a_d en fonction de la pression est donnée

¹ G. HALSEY et H. S. TAYLOR, J. Chem. Physics 15, 624 (1947). — G. HALSEY, J. Chem. Physics 16, 931 (1948). — S. Z. ROGINSKY, *Adsorption et Catalyse* Moscou (1948). — R. SIPS, J. Chem. Physics 16, 490 (1948). — F. F. VOLKENSTEIN, J. Chim. Phys. Russe 21, 163 (1947).

² E. CREMER, Monatshefte Chem. 72, 126 (1947); J. Chim. Phys. 46, 411 (1949). — E. CREMER et S. FLÜGGE, Z. phys. Chem. [B] 41, 453 (1939).

³ W. G. FRANKENBURG, J. A. C. S. 66, 1827, 1838 (1944).

⁴ F. F. VOLKENSTEIN, J. Chim. Phys. Russe 21, 163 (1947).

⁵ G. HALSEY, J. Chem. Physics 16, 931 (1948).

⁶ Y. M. GOLDFELD et N. I. KOBOSEV, J. Chim. phys. Russe 15, 257, 275 (1911). — G. HALSEY, J. Chem. Physics 16, 931 (1948). — H. S. TAYLOR, J. Chim. Phys. 47, 74, 122 (1950). — F. F. VOLKENSTEIN, J. Chim. Phys. Russe 21, 163 (1947).

⁷ A. SHLYGINNE et A. FROUMKINE, Acta phys. chim. U.R.S.S. 3, 791 (1935).

par l'équation:

$$a_d = k \cdot \ln b \beta, \quad (6)$$

où k et b sont des constantes. TEMKINE¹ a montré que ce type d'isotherme peut être déduit théoriquement pour la région de recouvrement moyen si on admet une loi de répartition linéaire et une migration superficielle de l'adsorption. Ces résultats ne sont évidemment pas en contradiction avec les expériences sur les dépôts métalliques, car le type d'hétérogénéité peut être différent dans les deux cas; la loi d'interaction l'est assurément.

Nous pensons avoir montré que les courbes de polarisation obtenues pour les dépôts électrolytiques extrêmement minces s'interprètent correctement en invoquant la variation de l'énergie d'adsorption avec la nature du métal et la structure de la surface. Ces résultats complètent ainsi et précisent ce que nous savons sur les conditions de formation de dépôts macroscopiques sur des supports étrangers². D'une façon plus générale, l'ensemble des expériences décrites donne, d'une part, des indications quant à l'origine de la surtension qu'on observe pour la formation de dépôts métalliques et, d'autre part, un moyen précieux pour l'étude théorique des phénomènes d'adsorption.

Summary

The ordinary methods of determining electrochemical potentials cease to be applicable in extreme dilution. The energy conditions of the formation of very thin electrolytic deposits (less than a monoatomic layer) can then be explored by means of radioactive indicators, following particular polarisation curves. These curves give the rate of deposition or the equilibria of distribution as a function of the potential applied to an inert electrode. A discussion is given of the relationship between the critical potential defined by such curves and the theoretical potential computed from the Nernst equation for the given concentration. Experimental results are collected for the critical potentials of the deposition of Po, Bi, Pb, Ag, etc., from extremely dilute solutions on to various metals.

It is shown that the heterogeneity of the electrode surface plays a considerable rôle in these electrolyses. It explains the overvoltage and the undervoltage observed in certain cases, and the exponential form of the polarisation curves. In particular, the repartition of bismuth between a nitric acid solution of the ions of this metal and a silver cathode is represented by two Freundlich isotherms:—one of these with an exponent $1/n < 1$ corresponds to very small coverages and is explained by the heterogeneity of the surface; the other one with $1/n > 1$ is valid for coverages greater than 1% and is due to the intervention of attraction forces between the deposited atoms.

Finally, it is concluded, from electrolytic experiments on $Bi^{+++} 3 \cdot 10^{-16} N$ solutions, that even at this extreme dilution ($6 \cdot 10^4$ ions/cm³) the thermodynamic activity of these ions in solution is quite normal.

¹ M. I. TEMKINE, J. Chim. Phys. Russe 15, 296 (1941).

² Voir par exemple sur ce sujet R. PRONTELLI, Metallurg. Ital. 38, 1 (1946); 3rd Int. Confer. Electrodeposition, N° 19 (1949).