

Un concept controversé : le potentiel d'électrode absolu

Jean-Lou Sculfort

Cet article concerne l'existence et la mesure du potentiel d'électrode absolu. C'est une analyse faite à partir de nombreux travaux bibliographiques souvent contradictoires. Après avoir précisé les concepts généraux, quatre types de potentiels d'électrode sont définis et comparés. Les références pour en faire des potentiels absolus, c'est-à-dire mesurés par rapport à l'électron au repos dans le vide, sans que la nature du solvant intervienne sont définies. La valeur moyenne du potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène est donnée : $V_a(ESH) = 4,45$ V/vide.

Dans les années récentes, et particulièrement depuis les années soixante-dix, les jonctions semiconducteur/électrolyte ont été étudiées intensivement.

Cet intérêt est dû principalement aux propriétés électro-optiques de ces interfaces et à leur éventuelle utilisation en conversion d'énergie.

Lors des études de ces propriétés, les méthodes électrochimiques permettent de mieux connaître les surfaces et interfaces et de mieux contrôler leur transformation chimique lors des traitements imposés à ces surfaces.

Pour analyser les propriétés de ces interfaces, les concepts de la physique des solides sont généralement utilisés et principalement la théorie des bandes qui implique la connaissance des niveaux (en surface et au sein des phases) des énergies de Fermi des différentes phases de part et d'autre de l'interface.

La position du niveau de Fermi d'un solide est parfaitement déterminée par rapport à une échelle de référence correspondant à l'électron au repos dans le vide. L'énergie correspondante est le niveau de Fermi (E_F) du matériau, parfaitement déterminé et complètement défini. Ce n'est pas le cas pour le niveau énergétique équivalent en solution, c'est-à-dire le niveau correspondant au sein de l'électrolyte donc au sein du liquide. Le problème est plus délicat que l'on pourrait croire car certains scientifiques (électrochimistes pour la plupart) se posent la question de savoir s'il est possible de définir un tel niveau énergétique, caractéristique de la phase liquide, et spécialement en milieu électrolyte support.

Pour prévoir l'existence des réactions électrochimiques et déterminer leur cinétique à l'interface, il est nécessaire de définir le niveau de Fermi d'une espèce en solution et de le comparer avec celui du solide, donc de définir une échelle commune, ou de déterminer le niveau énergétique en solution par rapport à l'échelle de référence des physiciens du solide, ce qui revient à calculer et/ou mesurer la position par rapport à l'échelle de l'électron dans le vide d'un niveau énergétique donné en solution. Dans le cas d'une cellule électrochimique, on considère généralement une électrode standard ; le niveau énergétique à calculer correspondra, alors, à la position de l'électrode de référence standard à hydrogène, par rapport au vide.

Le problème précédent est, en fait, directement lié à la définition et à la mesure de ce que l'on appelle généralement le potentiel d'électrode absolu [1-4], ou plus simplement le potentiel d'électrode qui correspond familièrement à la différence de potentiel existant entre le sein du solide et le sein de la solution. Cette différence de potentiel n'est pas a priori mesurable, mais des artifices permettent de lui donner une valeur relative par rapport à une référence. Traditionnellement, pour les électrochimistes, l'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène dont la valeur du potentiel d'électrode "absolu" a été prise, arbitrairement, égale à zéro. Toutes les autres électrodes ont alors une valeur de potentiel relatif, mesurée par rapport à cette électrode de référence qui porte souvent à tort l'expression d'électrode absolue.

Le but de cet article est d'essayer d'analyser les travaux parus depuis de nombreuses années sur ce sujet [1-14] afin de faire le point et d'envisager la définition d'un potentiel d'électrode absolu, c'est-à-dire postuler l'existence d'un potentiel d'électrode unique pouvant être relié sans conteste à l'échelle des physiciens du solide et calculer ce potentiel pour l'électrode de référence à hydrogène, ce qui impliquerait une valeur précise du potentiel d'électrode absolu correspondant.

Par ailleurs, il serait intéressant de définir le niveau de Fermi au sein de l'électrolyte et de le relier à des grandeurs électrochimiques telles que le potentiel redox ou le potentiel électrochimique.

Afin de parler le même langage, les symboles utilisés dans cet article, conformes aux dernières recommandations de l'IUPAC, ont été reportés en *appendice*.

Potentiel d'électrode absolu

Le concept de potentiel d'électrode absolu intéresse encore les électrochimistes et, principalement, ceux qui travaillent sur les interfaces bien qu'il puisse paraître parfois bien obscur. Les "non-initiés" ne réalisent pas toujours que le potentiel d'électrode contient en fait plusieurs composantes. Ils pensent que

lorsque l'on dit que le potentiel d'électrode est V , cela veut dire qu'il existe une différence de potentiel V à l'interface électrode-solution. Cela n'est pas aussi simple, bien que certains voudraient le faire croire [15] et que, en fait, toutes les idées échaudées jusqu'à présent vont vers cette simplification.

Afin de mieux cerner ce problème complexe, il est nécessaire de séparer cette étude en trois parties correspondant chacune à une question essentielle :

- que représente le concept de potentiel d'électrode ?
- peut-on définir et exprimer un ou plusieurs potentiels d'électrode ?
- le potentiel d'électrode absolu existe-t-il ?, et peut-on mesurer ou calculer sa valeur ?

1. Concepts généraux

Avant de parler d'un potentiel d'électrode absolu, il est nécessaire de définir le potentiel d'une électrode. Plusieurs types de potentiels d'électrode peuvent exister lorsque l'on considère une cellule électrochimique. Afin de simplifier le raisonnement, il est utile de considérer deux types de cellules bien différentes :

- * cellule électrochimique sans jonction liquide,
- ** cellule électrochimique avec jonction liquide.

(*) Cellule électrochimique sans jonction liquide

On peut schématiser la cellule électrochimique sans jonction liquide de la manière suivante :



où les métaux M et M' ne diffèrent que par leur état électrique. S correspond à la solution et R est une électrode de référence (c'est-à-dire un ensemble constitué d'un métal plongeant dans une solution électrolytique dont le potentiel est indépendant du courant qui traverse l'interface [$R = S_a[M_a]$]).

On considère généralement que la différence de potentiel de la cellule mesure le travail nécessaire pour amener un électron d'une électrode à l'autre. Cette différence de potentiel mesure la variation entre l'énergie de l'électron au niveau de Fermi du métal M et celle au niveau de Fermi du métal de la référence R . On peut alors écrire la différence de potentiel de la cellule sous la forme d'une différence d'énergie E :

$$E = e V \quad \bar{\mu}_e^{M'} - \bar{\mu}_e^M \quad (1)$$

V mesure la différence de potentiel correspondante entre les deux métaux terminaux de la cellule. Cette différence de potentiel se compose de trois termes qui peuvent être réduits à deux si l'équilibre électronique à l'interface $R|M'$ existe. Dans ces conditions :

$$\bar{\mu}_e^R = \bar{\mu}_e^{M'} \quad (2)$$

et V peut être considérée comme la différence entre deux potentiels d'électrodes, le potentiel d'électrode (V^M) c'est-à-dire la différence de potentiel à l'interface $M|S$ et le potentiel de l'électrode de référence (V^R) :

$$V = V^M - V^R \quad (3)$$

La différence entre ces deux potentiels d'électrode peut être écrite de trois manières différentes puisque le potentiel de Galvani (ϕ) peut être considéré comme la somme de deux autres termes, le potentiel de surface (κ) et le potentiel de Volta (ψ). Le potentiel de Galvani est par définition le potentiel existant au sein de la phase. Compte tenu de la structure réelle de l'interface, ce potentiel peut être considéré comme la somme de deux termes :

$$\phi = \kappa + \psi \quad (4)$$

où ψ représente le potentiel de Volta ou potentiel externe dû à la double couche (Helmholtz et Gouy) et κ le potentiel de sur-

face dû à la traversée de la couche de dipôles et/ou d'ions adsorbés. Remarquons, dès à présent, que ψ est mesurable aisément alors que les autres potentiels ne le sont pas, compte tenu du fait que la sonde de potentiel (métal ou semiconducteur) placée au sein d'un liquide fait intervenir une autre interface que l'on doit également déterminer.

Le potentiel électrochimique s'exprime :

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - e \phi \quad (5)$$

Il est parfois intéressant d'introduire le potentiel "réel" de Lange [16] :

$$\alpha_e = \mu_e - e \kappa \quad (6)$$

Ce potentiel est en fait l'opposé du travail de sortie (Φ) du matériau ou de la solution, car il correspond à l'opposé du travail de sortie d'un électron dans un solvant polaire :

$$\alpha_e = - \Phi \quad (7)$$

soit pour un métal : $\alpha_e^M = - \Phi^M$

pour une solution : $\alpha_e^S = - \Phi^S$

Dans ces conditions plusieurs formes de potentiels d'électrode peuvent être définis comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

(**) Cellule électrochimique avec jonction liquide

Une cellule électrochimique avec jonction liquide est schématisée de la manière suivante ; il est à noter que l'interface $S_2|M_2$ peut correspondre à l'électrode de référence R :



La différence de potentiel de la cellule électrochimique s'exprime de la même manière que précédemment, mais le nombre de termes est différent puisque la différence de potentiel de jonction entre les deux solutions n'est pas nulle. Selon l'expression choisie pour écrire la différence entre les potentiels d'électrodes, on pourra obtenir, en apparence, plusieurs expressions du potentiel de jonction liquide.

On écrira généralement :

$$V = V^{M_1} - V^{M'_1}$$

2. Définitions et comparaison des potentiels d'électrode

Dans tous les cas on considérera que les métaux terminaux étant les mêmes, leurs potentiels chimiques sont identiques :

$$\mu_e^M = \mu_e^{M'} \quad (8)$$

En utilisant les relations de définition (1-8), il est possible de définir quatre potentiels d'électrode lorsque la cellule est sans jonction liquide :

$$1 (*) V = - (\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^{M'})/e \quad (9)$$

$$eV = - (\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^S - (\bar{\mu}_e^S - \bar{\mu}_e^R) - (\bar{\mu}_e^R - \bar{\mu}_e^{M'})) \quad (10)$$

une comparaison avec les équations (1,4,5) montre que :

$$eV = - (\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^S) + (\bar{\mu}_e^R - \bar{\mu}_e^S) = eV^M - eV^R \quad (11)$$

$$eV = - (\mu_e^M - e\phi^M - \mu_e^S + e\phi^S) + (\mu_e^R - e\phi^R - \mu_e^S + e\phi^S) \quad (12)$$

$$eV = - (\alpha_e^M + e\kappa^M - \alpha_e^S - e\kappa^S - e\phi^M + e\phi^S) + (\alpha_e^R + e\kappa^R - e\phi^R - \alpha_e^S - e\kappa^S + e\phi^S) \quad (13)$$

$$eV = - (\alpha_e^M - e\psi^M - \alpha_e^S + e\psi^S) + (\alpha_e^R - e\psi^R - \alpha_e^S + e\psi^S) \quad (14)$$

$$eV = eV^M - eV^R \quad (15)$$

$$V^M = \Phi^M + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^S) = V^M_{\text{I}} \quad (16)$$

$$V^R = \Phi^R + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^R) \quad (17)$$

V^M_{I} présente les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

2 (***) Puisque les potentiels chimiques sont les mêmes pour les métaux terminaux M et M', on peut écrire à partir de la relation (5) :

$$V = \phi^M - \phi^{M'} \quad (18)$$

$$V = (\phi^M - \phi^S) + (\phi^S - \phi^R) + (\phi^R - \phi^{M'}) \quad (19)$$

En comparant avec les équations (2) et (6), on montre que :

$$\phi^R - \phi^{M'} = \mu_e^R - \mu_e^{M'} \quad (20)$$

$$V = (\phi^M - \phi^S - \mu_e^M) - (\phi^R - \phi^S - \mu_e^R) \quad (21)$$

$$V = V^M - V^R \quad (22)$$

$$V^M = \phi^M - \phi^S - \mu_e^M = V_2^M \quad (23)$$

V_2^M présente également les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

3 (***) Lorsque l'on suppose que l'équation (4) est toujours vérifiée, il est possible de considérer que les densités de charges sont identiques sur les deux métaux terminaux, ce qui implique l'égalité des potentiels de surface sur ces métaux. Dans ces conditions, on pourra écrire :

$$V = \psi^M - \psi^{M'} \quad (24)$$

$$V = (\psi^M - \psi^S) + (\psi^S - \psi^R) + (\psi^R - \psi^{M'}) \quad (25)$$

Si l'on compare, d'une part, les relations (2) (4) et, d'autre part, les relations (6) (8), on écrit :

$$\psi^R - \psi^{M'} = (\Phi^M - \Phi^R)/e \quad (26)$$

$$eV = [\Phi^M + e(\psi^M - \psi^S)] - [\Phi^R + e(\psi^R - \psi^S)] \quad (27)$$

$$V^M = \Phi^M / e + (\psi^M - \psi^S) = V_3^M \quad (28)$$

V_3^M présente également les caractéristiques d'un potentiel d'électrode.

4 (****) Une dernière expression du potentiel d'électrode peut être obtenue à partir de l'équation (1) :

$$E = eV = \bar{\mu}_e^{M'} - \bar{\mu}_e^M$$

$$V = -(\bar{\mu}_e^M - \bar{\mu}_e^{M'})/e = V^M - V^R \quad (29)$$

et, puisque l'équation (2) est vérifiée :

$$V^M = -\bar{\mu}_e^M = V_4^M \quad (30)$$

Si l'on considère une cellule avec jonction liquide, il est alors nécessaire de tenir compte d'une différence de potentiel supplémentaire existant entre les solutions S_1 et S_2 :

1 (*) Le potentiel V_2 permet de mettre en évidence la différence de potentiel correspondant à la jonction.

$$V = (\phi_{M_1} - \phi_{M_1}) \quad (31)$$

$$V = (\phi_{M_2} - \phi_{S_2} - \mu_e^{M_2}/e) - (\phi_{S_2} - \phi_{S_1} - (\phi_{M_1} - \phi_{M_1} - \mu_e^{M_1}/e)) \quad (32)$$

$$V = V_2^M + \Delta\phi_j - V_2^1 \quad (33)$$

$\Delta\phi_j$ peut être éliminé expérimentalement ou tout au moins fortement diminué.

2 (***) Une autre définition est également possible à partir de V_3 :

$$V = V_3^M - \Delta\kappa - V_3^1 \quad (34)$$

$\Delta\kappa$ peut être évalué avec suffisamment de précision et cela permet l'utilisation du potentiel d'électrode V_3 , même en présence de jonction liquide.

Les relations entre ces différents potentiels d'électrode sont rassemblées dans le tableau 1.

3. Définitions et mesure d'un ou des potentiels absolus

Parmi les quatre types de potentiels d'électrode définis ci-dessus, il est sans doute possible d'en trouver un ou plusieurs qui peuvent présenter les caractéristiques d'un potentiel absolu.

Pour cela, il faut trouver un niveau de référence des électrons approprié et indépendant du choix de l'électrode de référence et de la nature du solvant.

Les quatre potentiels d'électrode définis ci-dessus remplissent, en principe, les conditions pour être des potentiels d'électrode absolus, car ils ne sont pas mesurés par rapport à une quelconque électrode de référence.

Le problème de choix est lié à l'application éventuelle et à la facilité d'utilisation.

Nous allons passer en revue toutes ces possibilités, définir les états de référence et donner les avantages et les inconvénients liés à chaque potentiel d'électrode afin de faire un choix unique si cela est possible :

$$1 (*) V_1^M = V_S = \Phi^M + \alpha_e^S + e(\psi^M - \psi^S)$$

Ce potentiel peut être considéré comme un potentiel absolu si l'on prend comme état de référence le niveau d'un électron libre en solution.

Ce potentiel absolu semble bien mal commode car le potentiel réel α_e^S est impossible à déterminer en solution, l'état d'un électron au sein d'un solvant polaire ne pouvant être en équilibre.

De plus, dans l'hypothèse où il serait possible d'atteindre le niveau α_e^S il faudrait considérer le solvant, car ce potentiel dépend du solvant utilisé. Il ne peut alors être intéressant en tant que potentiel absolu, car sa mesure est délicate et en principe sans intérêt.

$$2 (***) V_2^M = V_T = \phi^M - \phi^S - \mu_e^M$$

Ce potentiel absolu a été proposé par Kanevsky [17], Bockris et Argade [18] et Trasatti [12]. Ce dernier auteur lui a donné le nom de potentiel absolu réduit.

L'état de référence est le potentiel de Galvani de la solution.

Plus récemment, Khan et Bockris [19] ont proposé une autre référence en supposant que les potentiels électrochimiques du métal M et de la solution S étaient équivalents. Dans ce cas, le potentiel absolu V_T , que ces auteurs considèrent comme le seul vrai potentiel absolu, s'exprime par :

$$V_T = -\mu_e^S/e \quad (35)$$

Cette définition conduit à un état de référence correspondant à l'électron au repos dans le vide.

Ce potentiel absolu présente par ailleurs quelques désavantages car :

- il n'est pas directement mesurable,
- il n'est pas aisément fiable aux concepts physiques de niveau de Fermi par exemple.

$$3 (****) V_k = V_3^M = \Phi^M/e + (\psi^M - \psi^S)$$

C'est le potentiel absolu préconisé par Frumkin et Damaskin [20], utilisé par Reiss [21] et par Gerischer [22,23] lors de ses travaux sur les interfaces semiconducteur/électrolyte.

Ce potentiel est mesurable car il est seulement nécessaire de connaître la différence de potentiel de Volta et le travail de sortie de l'électron que l'on peut mesurer expérimentalement.

Si l'équilibre électronique existe à l'interface solide/solution, on peut écrire l'égalité entre les potentiels électrochimiques de l'électron en solution et dans le métal M et ainsi V_T est, pour la solution, assimilable à l'énergie de Fermi :

$$V_3^M = -\alpha_e^S/e = \Phi^S/e \quad (36)$$

Dans ces conditions, il est possible d'aligner les niveaux d'énergie dans la phase solide (métal ou semiconducteur) et dans la phase liquide (électrolyte) et une comparaison directe avec l'échelle d'énergie électrochimique est alors possible.

A première vue, ce potentiel absolu semble le mieux adapté à l'étude des cellules électrochimiques sans jonction liquide.

$$4 (*****) V_4^M = V_V = -\bar{\mu}_e^M$$

Il présente également toutes les garanties lui permettant d'être défini comme un potentiel absolu. L'état de référence est alors l'état d'un électron au repos dans le vide à l'infini.

Ce potentiel n'est pas utilisable en pratique, car la référence choisie dépend de l'état de charge du solide utilisé comme électrode et ne peut être calculée à partir des tables ; par ailleurs, cet état de référence dépend également de la géométrie de la cellule électrochimique.

Les quatre potentiels d'électrode, définis ci-dessus, présentent tous la même validité conceptuelle. On peut simplement tempérer cette affirmation à l'appui des travaux de Rockwood [24] en mettant en avant la prise en compte dans la validité des potentiels absolus de l'état de référence de l'entropie, ce qui pose la question de la validité des potentiels n'utilisant pas comme référence l'électron au repos (V_S).

Le dernier problème concerne le choix de la forme la plus apte du potentiel absolu, forme liée à l'application et au type d'interface envisagés. Il faudra également tenir compte de l'aptitude que possédera ce potentiel à être mesuré, bien que cela ne soit pas une nécessité car tous ces potentiels, comme le montre le tableau I, sont reliés entre eux et certains termes sont aisément calculables ou évaluables.

TABLEAU I. - Définitions et relations existant entre les différents potentiels d'électrode.

Potentiel	$V_M^1 = V_S$	$V_M^2 = V_T$	$V_M^3 = V_k$	$V_M^4 = V_V$
V_T	$V_S - \mu_S^0/e$	$\Phi^M/e + \Delta\psi - \chi^S$	$V_k - \chi^S$	$V_V + \phi^S$
V_k	$V_S - \alpha_S^0/e$	$V_T + \chi^S$	$\Phi^M/e + \Delta\psi$	$V_V - \psi^S$
V_V	$V_S - \bar{\mu}_S^0/e$	$V_T - \phi^S$	$V_k + \psi^S$	$\Phi^M/e + \psi^M$
Niveau Réf	Vide à l'infini	Sein de solution	Vide en solution	Indéfini
	Mesurable		Mesurable	

C'est le potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène (qui est le potentiel de référence des électrochimistes et qui doit permettre l'alignement des échelles de potentiels ou d'énergies entre les électrochimistes et les physiciens du solide) qui doit être obtenu de manière privilégiée et cela quelles que soit la méthode et la forme envisagées.

De nombreux auteurs ont évalué ou calculé la valeur de cette référence par rapport à l'échelle de l'électron au repos dans le vide constituant l'échelle absolue des physiciens du solide. Les méthodes de calcul ont été très diverses, mais sont souvent basées sur le principe de cycles de transformations thermodynamiques, donc à l'équilibre, et incluant divers stades tels que vaporisation du métal, ionisation de tel ou tel atome, hydratation de telle ou telle espèce, utilisant en fait les définitions des potentiels absolus que nous avons données précédemment. Toutes ces déterminations et calculs aboutissent à des valeurs somme toute assez proches et résumées dans le tableau II.

Nous privilégierons ici une méthode récente utilisant l'interface semiconducteur/électrolyte et donnée par Reiss et Heller [6]. Cette méthode est basée sur la mesure et le calcul des chutes de potentiel existant aux interfaces de la cellule électrochimique suivante :



Certaines différences de potentiel sont mesurables mais toutes les autres sont calculables ou évaluables avec une certaine précision. Le résultat est parfaitement comparable aux autres valeurs

tirées de la littérature, et obtenues en utilisant d'autres types de potentiel absolu, comme le montrent les références bibliographiques dans le tableau II :

$$V_{\text{ESH}} = 4,43 \text{ V/vide}$$

Si l'on tient compte de toutes les valeurs de la littérature, après avoir fait les corrections nécessaires, on peut admettre que le potentiel absolu de l'électrode standard à hydrogène est :

$$V_{\text{ESH}} = (4,45 \pm 0,03) \text{ V/vide}$$

Tous les autres potentiels d'électrode peuvent alors être mesurés par rapport à cette électrode de référence et auront le caractère d'un potentiel absolu par rapport à l'échelle de l'électron au repos dans le vide, à condition qu'il n'existe pas de jonction liquide entre l'électrode à mesurer et la référence. Dans le cas contraire, ce potentiel de jonction devra être évalué.

TABLEAU II. - Valeurs des potentiels absolus de l'électrode standard à hydrogène.

Potentiel V (V/vide)	Littérature	Référence
4,73	Gomer, Tryson	[2]
4,45	Trasatti	[24]
4,43	Gurevich, Pleskov	[5]
4,77	Rockwood	[24]
4,46	Hansen, Hansen	[14]
4,70	Hansen, Kolb	[10]
4,43	Reiss, Heller	[6]
4,40	Bockris, Argade	[19]

Conclusion

Il est désormais possible de déterminer le potentiel d'une électrode par rapport à une seule échelle de référence. Ce fait extrêmement important nous fait penser qu'il est possible de déterminer un niveau de Fermi en solution. Le problème est alors de comparer cet état énergétique aux grandeurs à l'équilibre en solution comme le potentiel redox d'une espèce ionique par exemple.

Ce problème d'équivalence entre niveau de Fermi et potentiel redox est encore très controversé. Il semble que, parmi tous les auteurs ayant échangé des arguments et des mots à ce propos, certains sont persuadés qu'il ne s'agit que d'un problème de sémantique. D'autres, comme Bockris [15,18,19] et même les représentants de l'école russe [5], mais, pour des raisons de rigueur terminologique, en font un problème essentiel et se refusent à admettre cette équivalence. Il semble, à mon avis, en accord avec d'autres auteurs [6,12,13,21-23], qu'il faut effectivement considérer que, phénoménologiquement, l'équivalence entre potentiel redox et niveau de Fermi est théoriquement parfaitement plausible et peut être considérée comme une réalité physique.

Cela permet alors d'appliquer, avec les restrictions d'usage, les principes de la théorie des bandes aux interfaces semiconducteur/électrolyte afin de prévoir et d'analyser les réactions de transfert de charges à l'interface.

Bibliographie

- [1] J. Lohmann, *Z. Naturforsch.*, **1964**, 224 A, 843-844.
- [2] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 4413-4424.
- [3] H. Gerischer, W. Eckard, *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, 43, 393-395.

- [4] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 139, 1-13.
 [5] Yu Gurevich, Yu Pleskov, *Sov. Electrochem.*, **1982**, 18, 1315-1320.
 [6] H. Reiss, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4207-4212.
 [7] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 52, 313-323.
 [8] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 76, 155-162.
 [9] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 2939-2344.
 [10] W.N. Hansen, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 100, 493-496.
 [11] S. Trasatti, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 2938-2941.
 [12] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 269-271.
 [13] H. Reiss, *Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 247C-258C.
 [14] W.N. Hansen, G.J. Hansen, *Phys. Rev. A.*, **1987**, 36, 1396-1402.
 [15] J.O.M. Bockris, discussion privée.
 [16] E. Lange, K. Mischenko, *Z. Phys. Chem.*, **1930**, 149, 1.
 [17] E. Kanevsky, *Zh. Fis. Chim.*, **1948**, 22, 1397.
 [18] J.O.M. Bockris, J.D. Argade, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 49, 5133-5140.
 [19] S.U.M. Khan, J.O.M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 2599-2603 et **1985**, 89, 555-556.
 [20] A. Frumkin, B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 66, 150-154.
 [21] H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3783-3791.
 [22] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **1960**, 26, 223-247 et 325-338.
 [23] D. Scherson, W. Eckard, H. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 554-555.
 [24] A.L. Rockwood, *Phys. Rev. A.*, **1986**, 33, 554-559 et *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 3116.

Appendice

a	Activité	ϕ	Potentiel de Galvani (potentiel interne)
C	Concentration	ψ	Potentiel de Volta (potentiel externe)
e	Charge de l'électron	κ	Potentiel de surface
E	Énergie	ΔX	Variation d'une quantité physique
G	Énergie libre	$\Delta\phi$	Différence de potentiel de Galvani
V	Potentiel	$\Delta\psi$	Différence de potentiel de Volta
W	Travail de sortie $W = \Phi$	ΔG	Variation d'énergie libre
E_F	Énergie du niveau de Fermi		
E_{redox}	Énergie de Fermi redox		
V_a	Potentiel d'électrode absolu	<i>Exposants ou indices</i>	
V_k, V_s, V_T, V_V	Différents potentiels d'électrode (voir texte)	M, M', M _i	métal
α_e	Potentiel réel de l'électron	S, S _i	solution
μ_e	Potentiel chimique de l'électron	e	électron
$\bar{\mu}_e$	Potentiel électrochimique de l'électron	a	absolu

UNIVERSITÉ MCGILL CANADA

ÉTUDES SUPÉRIEURES EN CHIMIE

McGill est une université anglophone située au cœur de Montréal, ville dynamique et vibrante d'activité où il fait bon vivre. Les étudiants peuvent faire des études supérieures en chimie conduisant à l'obtention d'une M.Sc. ou d'un Ph.D. L'aide financière minimum garantie qu'il leur est possible d'obtenir se compare à celle offerte par les autres universités canadiennes. Le choix des domaines de recherche est vaste et comprend la chimie analytique, inorganique, organique, organométallique et physique, la chimie des polymères et des pâtes et papiers, la radiochimie, la chimie théorique, la biotechnologie et de nombreux autres domaines interdisciplinaires.

Les thèses peuvent être rédigées en anglais ou en français.

Les droits de scolarité que doivent payer les citoyens français sont identiques à ceux qui s'appliquent aux citoyens canadiens.

Pour tout complément d'information, veuillez vous adresser à :

Monsieur Bryan C. Sanctuary
 Directeur des études supérieures
 Département de chimie
 Université McGill
 801, rue Sherbrooke Ouest
 Montréal (Québec) Canada
 H3A 2K6
 Télécopieur : 514-398-3797 :
 Courrier électronique. BRYANSCOMC.LAN.
 MCGILL.CA

CA7198