

TD 1 - Electrochimie

1 Thermodynamique

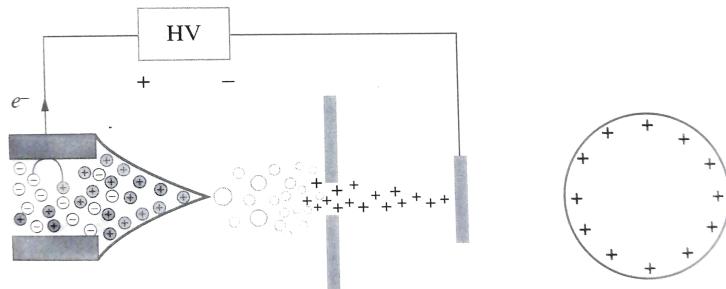
A partir de l'expression du potentiel électrochimique, démontrer la loi de Nernst.

2 Mesure du potentiel de charge nulle d'une interface électrode solution :

2.1 Principe de l'électrospray, calcul de la taille maximale d'une gouttelette chargée

L'électrospray est un processus d'ionisation qui se produit en phase liquide et à pression atmosphérique. Son principe est le suivant :

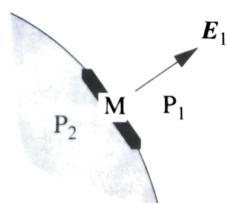
Les substances sont dissoutes dans une solution hydroalcoolique ou eau-acétonitrile dans laquelle sont habituellement ajoutés des composés qui augmentent la conductivité (par exemple : 0,1 % en acide acétique ou trifluoroacétique ou de 2 à 50 mM d'acétate d'ammonium). Cette solution est introduite dans un fin capillaire d'acier inoxydable (50 μm de diamètre) porté à un potentiel élevé (entre 3 et 5 kV). Sous l'action conjuguée du champ électrique et d'un courant gazeux co-axial (azote ou anhydride carbonique), la solution forme un cône dynamique à l'extrémité du capillaire, appelé « cône de Taylor ». Lorsque la charge de la solution qui forme le cône de Taylor s'approche de la limite de Rayleigh, celui-ci s'allonge formant alors un filament liquide. Il finit par se détacher et se disperse sous forme de gouttelettes d'un diamètre nominal de 1-2 μm .¹



Pour la suite de l'exercice on prendra une gouttelette chargée de charge Q , de rayon r .

2.1.1 Calcul de la pression électrostatique

Considérons une distribution surfacique de charge σ sur un objet conducteur. Soit P_1 et P_2 deux points infiniment voisins de part et d'autre du point M situé sur la surface. On note \mathbf{E}_1 le champ au point P_1 , \mathbf{E}_2 le champ au point P_2 .

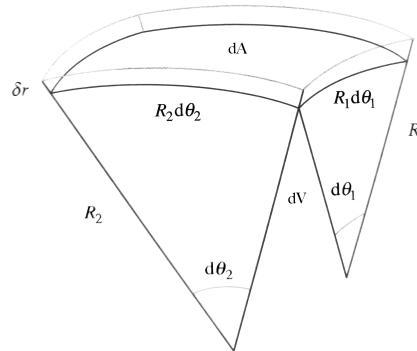


1. Exprimer \mathbf{E}_1 en fonction de \mathbf{E}_2 .
2. On note \mathbf{e}_1 le champ créé par l'élément de surface dS en P_1 et \mathbf{E} le champ créé par toutes les autres charges. Exprimer \mathbf{E}_1 en fonction de \mathbf{e}_1 et \mathbf{E} .
3. En reprenant les mêmes notations pour P_2 , exprimer \mathbf{E}_2 en fonction de \mathbf{e}_2 et \mathbf{E} .
4. En supposant que l'intérieur de la phase (point P_2) est conducteur, en déduire \mathbf{E}_2 .
5. Exprimer \mathbf{E}_1 en fonction de \mathbf{E} , grâce à la symétrie du système.
6. En utilisant le théorème de Gauss pour calculer \mathbf{E}_1 déduire l'expression de \mathbf{E} .
7. Montrer alors que l'on peut définir la pression électrostatique par

$$p = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0}$$

2.1.2 Equation de Laplace

Considérons une surface courbe élémentaire dA délimitant un volume élémentaire dV .



La tension de surface de cette interface est donnée et vaut γ . On considère le système isolé. Cette surface subit une augmentation de volume infinitésimale δdV .

1. Relier le travail des forces de pression lors cette augmentation de volume au travail pour augmenter l'aire de la surface d'une surface infinitésimale δdA .
2. On peut exprimer l'aire initiale en fonction des rayons de courbures R_1 et R_2 : $dA = d\theta_1 R_1 d\theta_2 R_2$, en négligeant les termes du second ordre ; $\delta dV = R_1 d\theta_1 R_2 d\theta_2 \delta r$. En déduire la relation de Laplace qui relie Δp , γ , R_1 et R_2 .

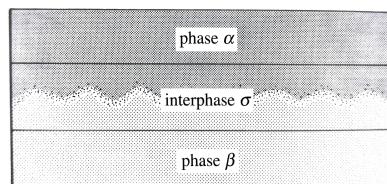
2.1.3 Conclusion

En utilisant les résultats obtenus sections 2.1.1 et 2.1.2 en déduire la limite de Rayleigh c'est à dire la taille pour laquelle les répulsions coulombiennes entre les charges égalent les forces cohésives de la tension de surface du liquide.

2.2 Détermination de l'excès de concentration à l'interface grâce à la mesure de la tension interfaciale

Une des approches thermodynamiques pour traiter des interfaces est due à Guggenheim. Cette approche repose sur la définition de l'interphase σ située entre deux phases α et β .

L'interphase est la phase qui contient toutes les discontinuités. Ses frontières sont arbitraires tant que les phases séparées par l'interphase sont homogènes.



Sous les hypothèses suivantes :

- le volume total des trois phases : $V = V_\alpha + V_\sigma + V_\beta$ est constant
- l'équilibre est atteint i.e. toutes les variables intensives sont égales (T, p, μ_i, \dots)
- la phase α est un liquide contenant un solvant noté S et un soluté peu volatil N.
- la phase β est un gaz noté G.

On obtient l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$-Ad\gamma = S^\sigma dT - V^\sigma dp + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (1)$$

où A est la surface de l'interface, γ la tension interfaciale entre les phases α et β , S^σ et V^σ l'entropie et le volume de l'interphase, n_i^σ les quantités de matière de S, N et G dans l'interphase et μ_i leur potentiel chimique respectif dans l'interphase.

1. On définit $\Gamma = n^\sigma/A$ la concentration de surface. Réécrire l'équation 1 à température et pression constante en fonction des Γ_i .
2. En écrivant l'équation de Gibbs-Duhem pour la phase liquide et la phase gazeuse montrer que l'équation 1 peut se mettre sous la forme :

$$-d\gamma = \Gamma_N^{(S)} d\mu_N \quad (2)$$

3. Simplifier l'expression de $\Gamma_N^{(S)}$ en négligeant les termes du second ordre, justifiez que ce terme soit appelé « excès de concentration de surface ».
4. Montrer que l'on peut remonter à l'excès de concentration de surface en étudiant la dépendance de la tension interfaciale en fonction de la concentration de N en phase liquide.

En appliquant cette étude à une espèce N chargée on va donc pouvoir obtenir une charge surfacique ainsi qu'une capacité !

2.3 Application à la determination d'un potentiel de charge nulle

L'étude faite précédemment portait sur une interface entre un liquide S contenant un soluté N et un gaz G. On se propose de traiter l'étude expérimentale de Grahame² réalisée sur une interface polarisable.

On appelle interface polarisable toute interface pour laquelle on peut appliquer une tension différente de la tension d'équilibre sans entraîner de changements de composition chimique des phases en contact.

1. Dans le cas de l'interface entre un amalgame cadmium-mercure en contact avec une solution de HCl et MgCl₂ définir la fenêtre de polarisation.
2. Réécrire l'équation de Gibbs pour le système décrit question 1.
3. Déterminer la variance du système en ne prenant en compte que les équilibres physiques.
4. On veut pouvoir accéder à tous les paramètres en ne fixant que certaines valeurs intensives accessibles expérimentalement. Quels équilibres chimiques peut-on rajouter, combien de paramètres indépendants a-t-on à T et p constants ?

Un développement calculatoire permet de montrer que la densité surfacique de charge électronique :

$2\Gamma_{Cd^{2+}} + \Gamma_{Hg^+} - \Gamma_{e^-}$ notée σ^M vaut :

$$\sigma^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, p, \mu_i}$$

5. Cette expression obtenue grâce à une approche thermodynamique nous permet de comprendre comment une électrode de mercure se comporte lorsqu'elle est polarisée dans un électrolyte. Redéfinir le potentiel de charge nul (noté E^{pzc}) et donner sa valeur dans le cas des différentes interfaces étudiées figure 1.
6. Quelle est la densité surfacique de charge sur le métal et dans la solution pour les potentiels $E > E^{pzc}$ et $E < E^{pzc}$?
7. Discuter du comportement relatif des cations et des anions de cette série de sels. Faire le lien avec les différentes modélisations des couches ioniques aux électrodes vues en cours.

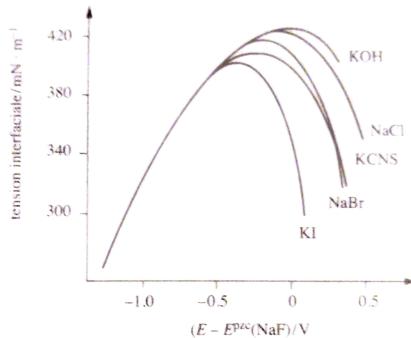


FIGURE 1 – Courbes électrocapillaires obtenues pour une électrode de mercure en présence de solutions aqueuse d'une série de sels purs².

Note : en plus de la densité surfacique de charge on peut déterminer la capacité différentielle de l'interface :

$$C_d = \frac{\partial \sigma^M}{\partial E} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T,p,\mu_i}$$

1. <http://atechimie.univ-lille.fr/Chromatographie-Phase-Liquide/Detecteurs/Electrospray-Spectrometre+de+masse/>
2. THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER AND THE THEORY OF ELECTROCAPILLARITY, David C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, 41, 3, 441–501
3. *Interfaces Electrifiées*, ELECTROCHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE, Hubert H. Girault, 2^e édition.

La section 2 de ce TD est une adaptation de la référence 3. Pour plus de détails ce livre est disponible à la BSE de l'ENS.