

Électrochimie des solutions

Cours N°8

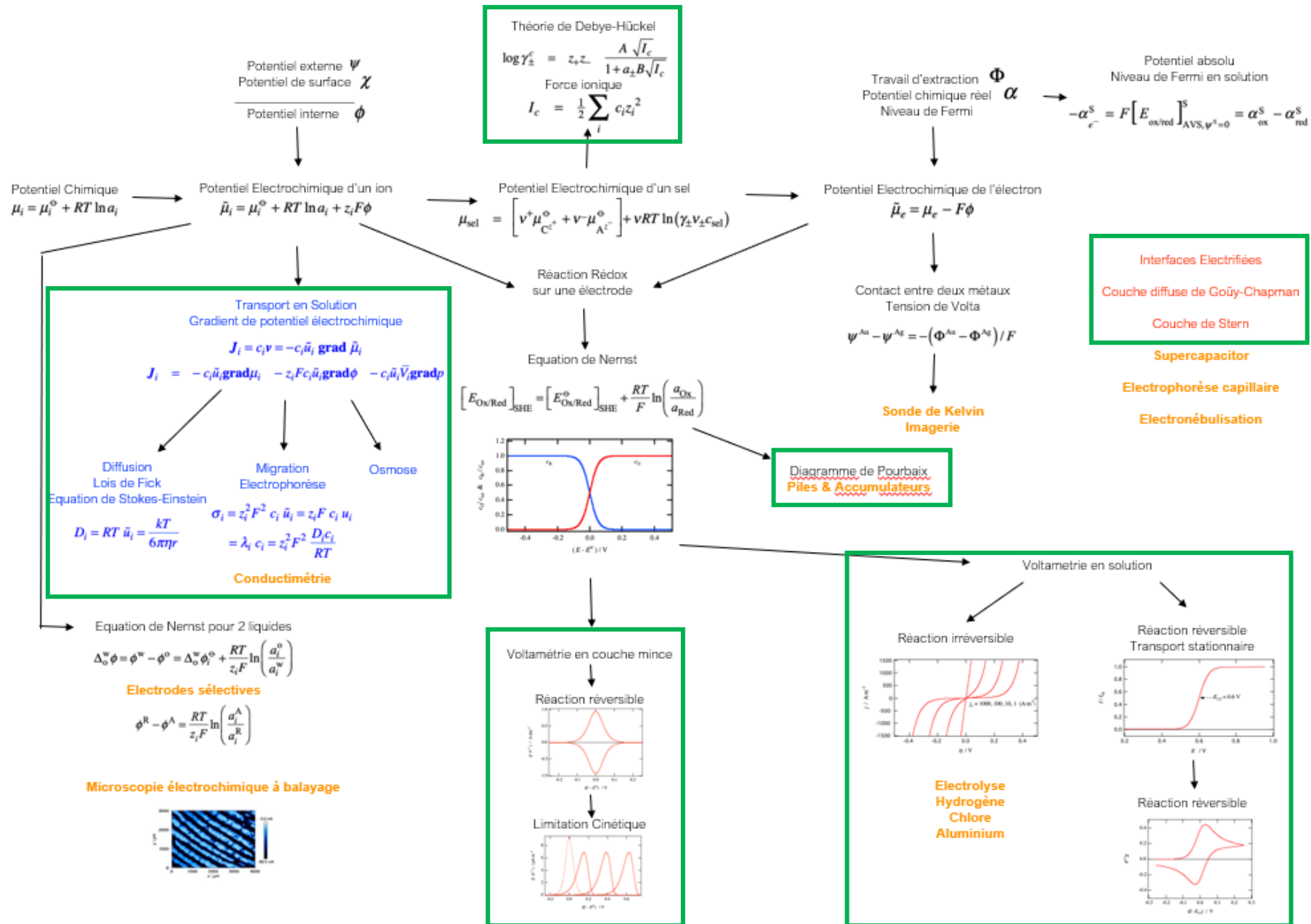
04.11.2025

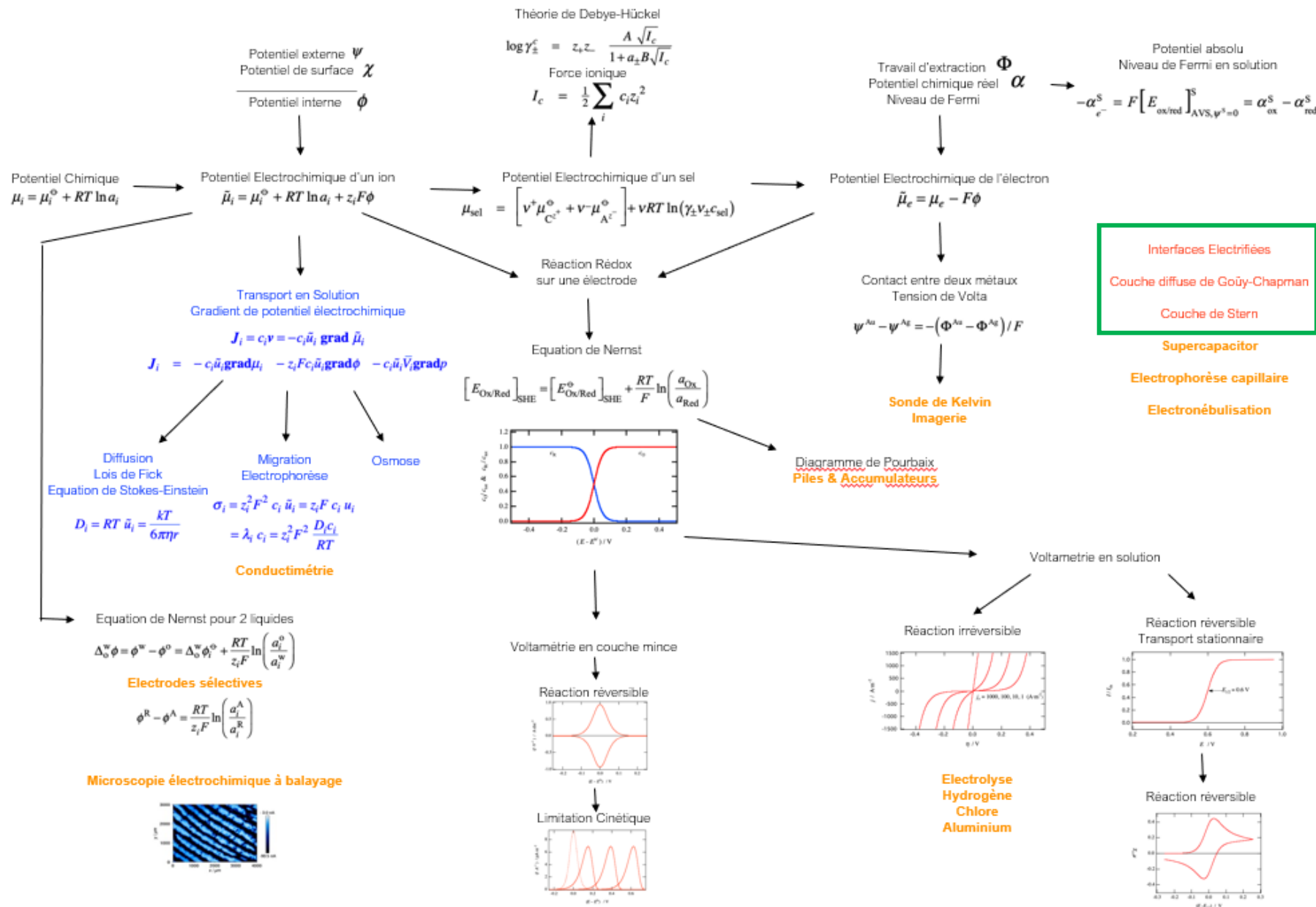
Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

paradis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch





Interfaces électroliées: introduction

- Les réactions de transfert de charge ont lieu aux interfaces électroliées. Il est donc important de comprendre **la distribution du potentiel électrique** à ces interfaces ainsi que **leur structure** (du point de vue de la solution d'électrolyte) pour décrire correctement les phénomènes de transfert de charge.
- Il existe différents type d'interfaces électroliées. Nous en considérerons deux ici:
 - L'interface métal-électrolyte
 - L'interface électrolyte-électrolyte

Interfaces électrolytiques: théorie de Gouy-Chapman

Introduction

- La théorie de Gouy-Chapman est une théorie qui propose une **description de la densité de charge et de la distribution du potentiel électrique proche d'une interface polarisée**.
- La théorie de Gouy-Chapman est **conceptuellement très proche de la théorie de Debye-Hückel** vue dans le cours précédent. Elle en reprend les mêmes hypothèses:
 - Les interactions entre les ions sont **purement électrostatiques**.
 - Les ions sont considérés comme des **charges ponctuelles** non-polarisables.
 - La distribution des ions peut être décrite par une **statistique de Boltzmann**.
 - La **permittivité relative de la solution est celle du solvant pur**: les effets de concentration sont négligés.
- En revanche, certaines hypothèses diffèrent de celles de la théorie de Debye-Hückel.
 - On considère que **l'énergie d'interaction électrostatique n'est pas négligeable par rapport à celle de l'agitation thermique**.
 - La symétrie du problème n'est pas sphérique, ce qui fait **que l'on peut ne considérer que la direction perpendiculaire à l'interface** (coordonnées cartésiennes).

Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann

- Comme dit précédemment, la théorie de Gouy-Chapman fait l'hypothèse que **la distribution des ions à l'interface suit une statistique de Boltzmann**, ainsi:

$$N_i(x) = N_i^\infty \exp\left(-z_i e \frac{\phi(x)}{kT}\right) \Rightarrow \rho(x) = \sum_i z_i e N_i(x)$$

où $\phi(x)$ est le potentiel, $N_i(x)$ la densité d'ion i et $\rho(x)$ la densité de charge à une distance x de l'électrode (en direction de la solution).

- De plus, **l'équation de Poisson** relie le potentiel électrique à la densité de charge selon la relation suivante:

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

- Dans le cas d'une interface électrode-électrolyte, la symétrie du problème fait que l'on peut ne **considérer que la direction perpendiculaire à l'interface** (direction x). L'équation de Poisson se résume donc à:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

- Et ainsi:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i z_i e N_i^\infty \exp\left(-z_i e \frac{\phi(x)}{kT}\right)$$



Équation de Poisson-Boltzmann

Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

- Pour résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann, nous allons considérer que le sel en solution est un électrolyte 1:1, ainsi, l'équation devient:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e N_i^\infty \exp\left(-z_i e \frac{\phi(x)}{kT}\right) \xrightarrow{1:1} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{e N^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[e N_i^\infty \exp\left(e \frac{\phi(x)}{kT}\right) - e N_i^\infty \exp\left(-e \frac{\phi(x)}{kT}\right) \right]$$

- Cette équation peut être simplifiée grâce à l'égalité trigonométrique suivante:

$$2 \sinh(x) = e^x - e^{-x}$$

- On aura donc:

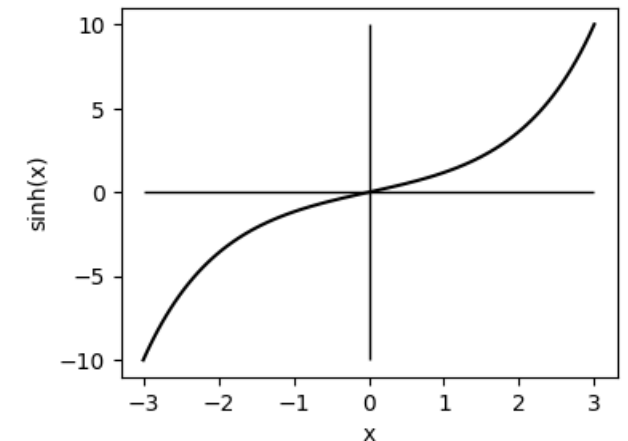
$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\sinh\left(e \frac{\phi(x)}{kT}\right) \right]$$

- On utilise ensuite l'identité suivante:

$$2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = 2 \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2$$

- On a finalement:

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\sinh\left(e \frac{\phi(x)}{kT}\right) \right]$$

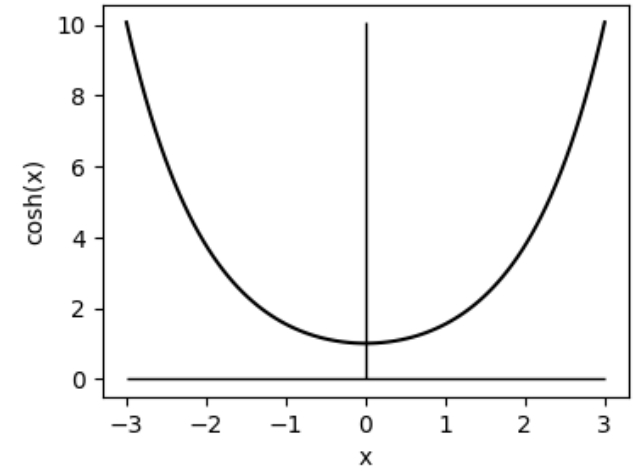


Interfaces électrolytiques: théorie de Gouy-Chapman

Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

- Pour poursuivre la résolution, on intègre l'expression précédente. On obtient ainsi:

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\sinh \left(e \frac{\phi(x)}{kT} \right) \right] \rightarrow - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{\phi(x)}^{\phi_\infty} \sinh \left(\frac{e}{kT} \phi(x) \right) d\phi$$
$$= \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[1 - \frac{e}{kT} \cosh \left(\frac{e}{kT} \phi(x) \right) \right]$$



- En utilisant l'identité trigonométrique suivante:

$$1 - \cosh(2x) = -2(\sinh(x))^2$$

- On obtient:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \sinh \left(\frac{e}{2kT} \phi(x) \right)$$

Le choix du signe vient du fait que pour un potentiel positif il faut une pente négative.

- Cette équation donne la variation du champ électrique dans la direction perpendiculaire à l'électrode.

Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann

- Proche de l'interface électroliée **l'électroneutralité doit être conservée**. Ceci implique notamment que la densité de charge sur le métal, σ^M , doit être égale à la densité de charge en solution. En terme d'équation, cela implique:

$$\sigma^M = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx$$

- En remplaçant la charge par l'expression que l'on avait pour l'équation de Poisson (slide 6) on obtient:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \longrightarrow \quad \sigma^M = - \int_0^{\infty} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} dx = - \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

- Finalement, grâce à l'expression de la variation du champ électrique dérivée dans la slide précédente, nous avons:

$$\sigma^M = - \sqrt{8N^{\infty} kT \epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left(\frac{e}{2kT} \phi(0) \right)$$

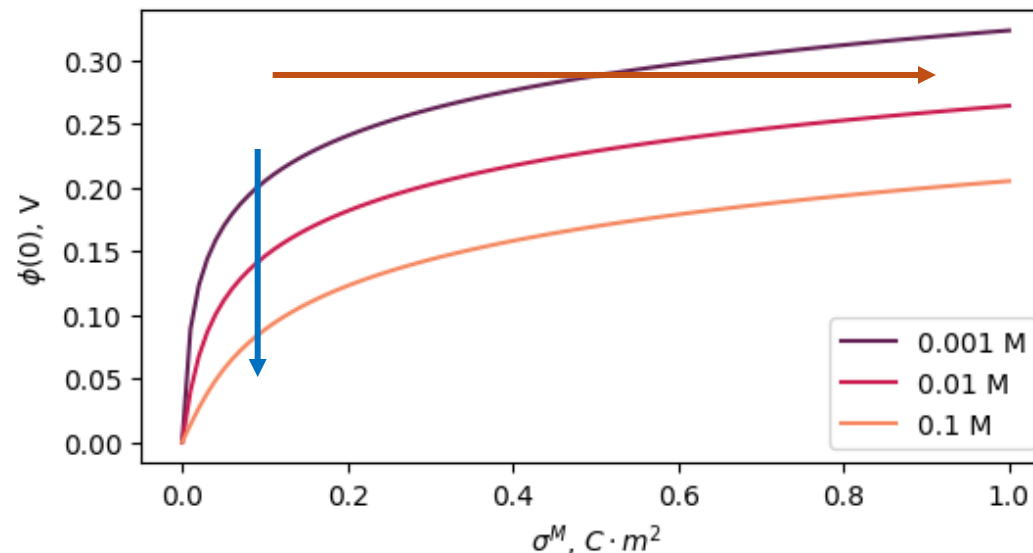
Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann, premiers résultats:

- La relation dérivée précédemment est intéressante car elle nous permet de commencer à visualiser quelques relations qualitatives et quantitatives sur la structure de l'interface.
- Nous avons donc une relation entre la densité de charge à l'électrode, σ^M , et le potentiel en solution au contact de l'électrode $\phi(0)$.

$$\sigma^M = -\sqrt{8N^\infty kT \epsilon_0 \epsilon_r} \sinh\left(\frac{e}{2kT} \phi(0)\right)$$

- On voit que pour une certaine densité de charge à l'électrode, **le potentiel en solution diminue inversement avec la concentration en électrolyte**. On voit aussi qu'au-delà d'une densité de charge d'environ $0.1 \frac{C}{m^2}$, **le potentiel côté solution n'augmente plus beaucoup avec la densité de charge σ^M** .



Interfaces électrolytiques: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann, potentiel:

- L'équation obtenue slide 8 nous permet aussi de calculer la distribution du potentiel en solution.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \sinh\left(\frac{e}{2kT} \phi(x)\right)$$

- En réarrangeant l'équation on a:

$$\sinh\left(\frac{e}{2kT} \phi(x)\right)^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x} = - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}}$$

- Puis en intégrant:

$$\int_0^x \sinh\left(\frac{e}{2kT} \phi(x)\right)^{-1} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx = \int_0^x - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} dx$$

$$\int_{\phi(0)}^{\phi(x)} \sinh\left(\frac{e}{2kT} \phi(x)\right)^{-1} d\phi = - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \int_0^x dx$$

$$\frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right)}{\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right)} \right] = - \sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} x$$

Interfaces électrolytiques: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann, potentiel :

- En réarrangeant on obtient:

$$\frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right)}{\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right)} \right] = -\sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} x \Rightarrow \frac{2kT}{e} \left(\ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) \right] - \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right) \right] \right) = -\sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} x$$

$\cdot \frac{e}{2kT}$

$$\Rightarrow \frac{2kT}{e} \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) \right] = -\sqrt{\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} x + \frac{2kT}{e} \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right) \right]$$

exp

$$\Rightarrow \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) \right] = -\sqrt{\frac{2N^\infty e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} x + \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right) \right]$$

$$\Rightarrow \tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) = \exp \left(-\sqrt{\frac{2N^\infty e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} x + \ln \left[\tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right) \right] \right)$$

$$\Rightarrow \tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) = \exp \left(-\sqrt{\frac{2N^\infty e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} x \right) \tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right)$$

Distance réciproque
de Debye

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N^\infty e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}}$$

$$\Rightarrow \tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(x)\right) = \exp(-\kappa x) \tanh\left(\frac{e}{4kT} \phi(0)\right)$$

Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

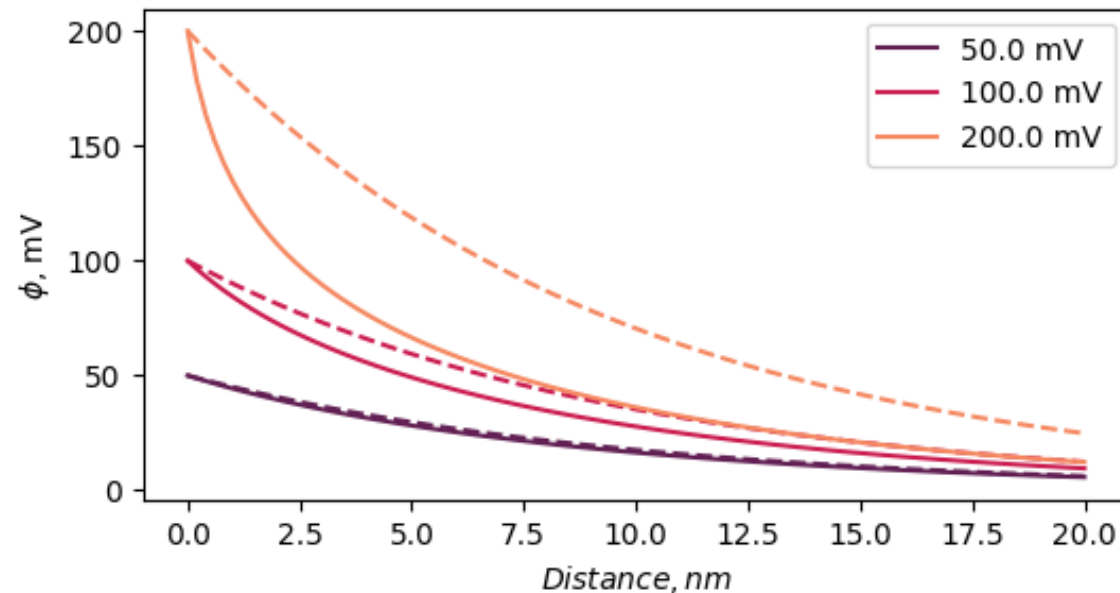
Équation de Poisson-Boltzmann, potentiel :

- L'expression précédente peut éventuellement être linéarisée pour les énergies potentielles petites devant kT . On peut montrer alors que:

$$\tanh\left(\frac{e}{4kT}\phi(x)\right) = \exp(-\kappa x)\tanh\left(\frac{e}{4kT}\phi(0)\right)$$

$$\phi(x) = \exp(-\kappa x)\phi(0)$$

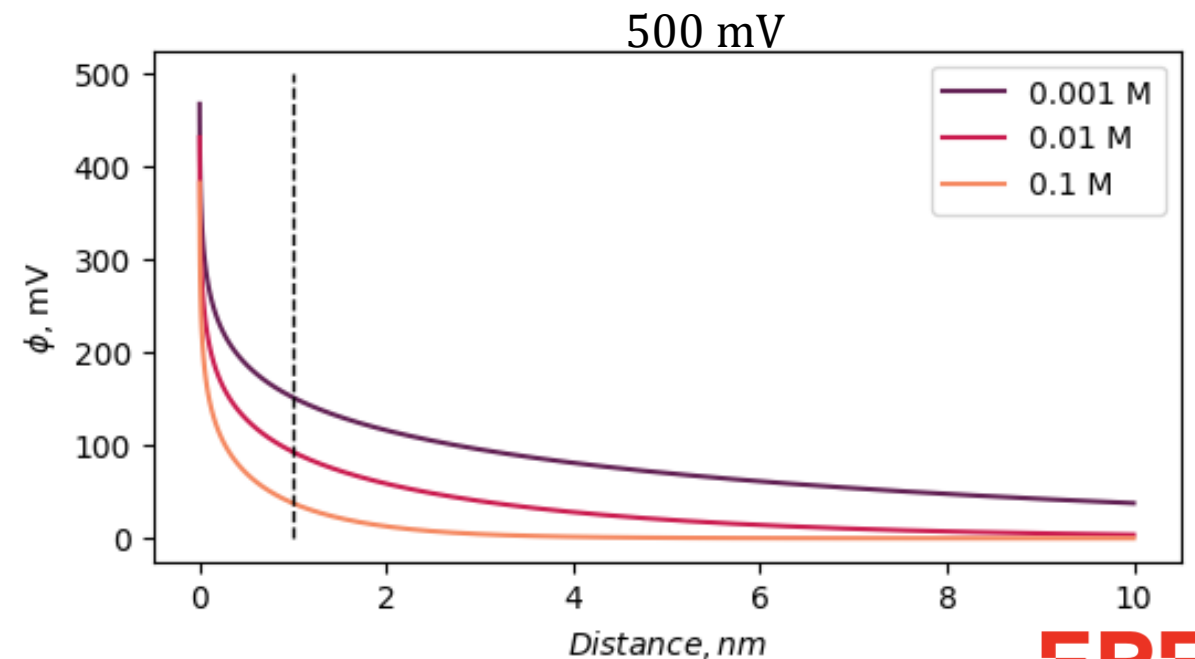
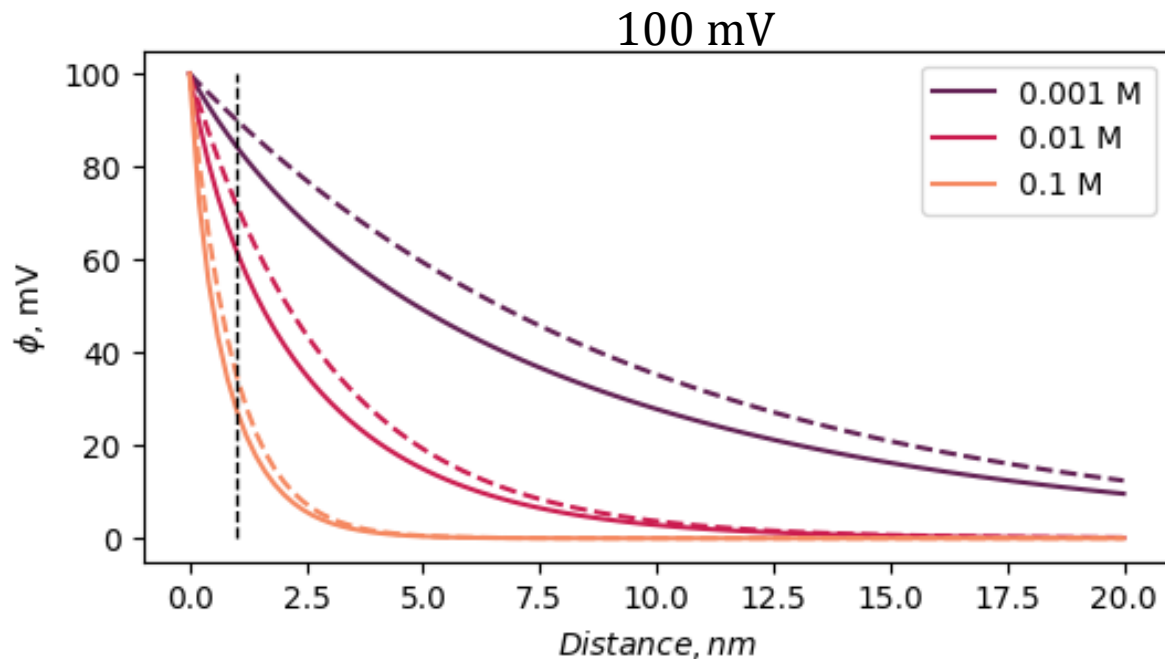
- La figure ci-dessous, montre la distribution de potentiel en solution pour différentes valeurs du potentiel de l'électrode. On voit que la solution approximée, en pointillé, n'est valable que pour des potentiels inférieurs à ~ 100 mV.



Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann, potentiel :

- L'équation précédente nous permet aussi de tracer la distribution du potentiel pour différentes valeurs de concentration en électrolyte.
- On peut voir que pour des concentrations en électrolyte faibles, le potentiel diminue sur plusieurs dizaines de nanomètres.
- Si l'on considère que la distance maximale qui permette un transfert d'électron entre l'électrode et une espèce en solution est d'environ 1 nm (ligne noire verticale), on voit qu'une concentration en électrolyte de l'ordre de 0.1 M est nécessaires pour induire une différence de potentiel significative.



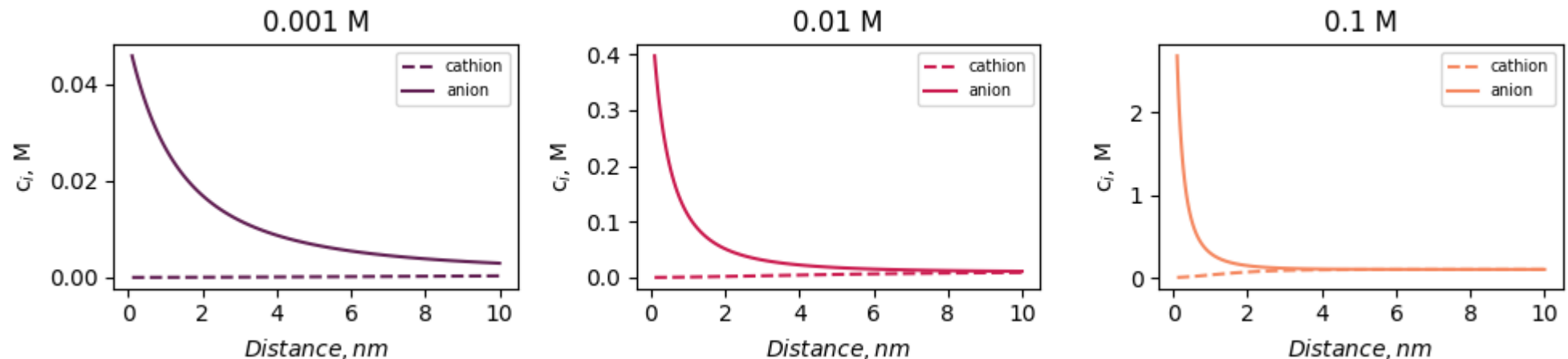
Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Équation de Poisson-Boltzmann, charges :

- Maintenant que nous avons une expression pour le potentiel en fonction de la distance perpendiculaire à l'électrode, nous pouvons aussi calculer la distribution des charges.

$$N_i(x) = N_i^\infty \exp\left(-z_i e \frac{\phi(x)}{kT}\right)$$

- On voit que pour des potentiels positifs les anions sont exclus de l'interface alors que la concentration des cations est environ 10 fois plus élevée qu'en solution.
- La distance sur laquelle la concentration des ions varie significativement s'appelle «**couche diffuse**», à ne pas confondre avec la couche de diffusion vue au cours précédent.
- Pour des concentrations élevées, les prédictions du model de Gouy-Chapman deviennent aberrantes car on ne considère pas la taille des ions (concentrations irréalistes).



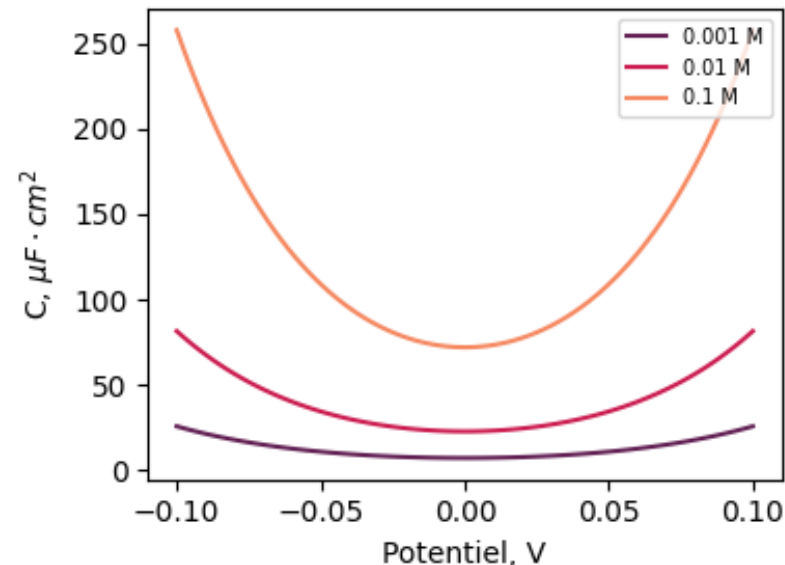
Interfaces électrolytiques: théorie de Gouy-Chapman

Capacité différentielle

- La théorie de Gouy-Chapman permet aussi de calculer la **capacité différentielle** de l'interface.
- La capacité différentielle est la variation de la densité de charge en fonction de la différence de potentiel, soit:

$$C_{\text{diff}} = \frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi(0)} = \sqrt{\frac{2N^\infty \varepsilon_0 \varepsilon_r e^2}{kT}} \cosh\left(\frac{e}{2kT} \phi(0)\right)$$

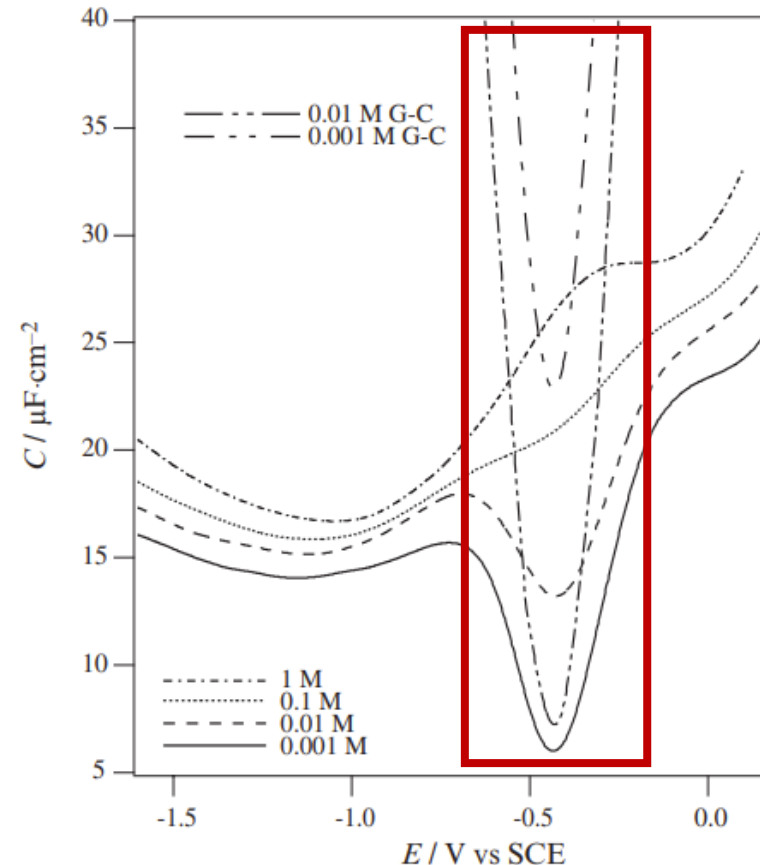
- Où nous avons utilisé l'expression de la densité de charge dérivée en slide 10.
- La figure ci-dessous montre les prédictions de ce modèle:



Interfaces électroliées: théorie de Gouy-Chapman

Capacité différentielle

- En ce qui concerne la capacité différentielle, les prédictions du modèle en Gouy-Chapman **ne sont pas en bon accord** avec l'expérience.
- La figure ci-dessous montre la capacité différentielle d'une électrode de mercure au contact d'une solution de KF à différentes concentrations. La prédictions du modèle sont tracées dans l'encadré rouge.
- Le désaccord entre la prédiction et l'expérience est plus d'un désaccord quantitatif, il est qualitatif: **quelque chose manque dans la théorie.**



Interfaces électroliées: couche de Helmholtz.

- Jusqu'ici nous n'avons considéré que les ions en solution, en pratique, **il faut aussi prendre en compte les molécules du solvant.**
- La surface de l'électrode est couverte de molécules de solvant qui forment **une couche structurée appelée couche de Helmholtz.** En première approximation, cette couche peut être considérée comme un condensateur.
- La capacité différentielle de l'interface sera alors la capacité de deux condensateurs en série. Le premier condensateur sera lié à la couche de Helmholtz et le deuxième condensateur à la couche diffuse, décrite par le modèle de Gouy-Chapman.

- La capacité totale d'un nombre n de condensateurs en série est:

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i}$$

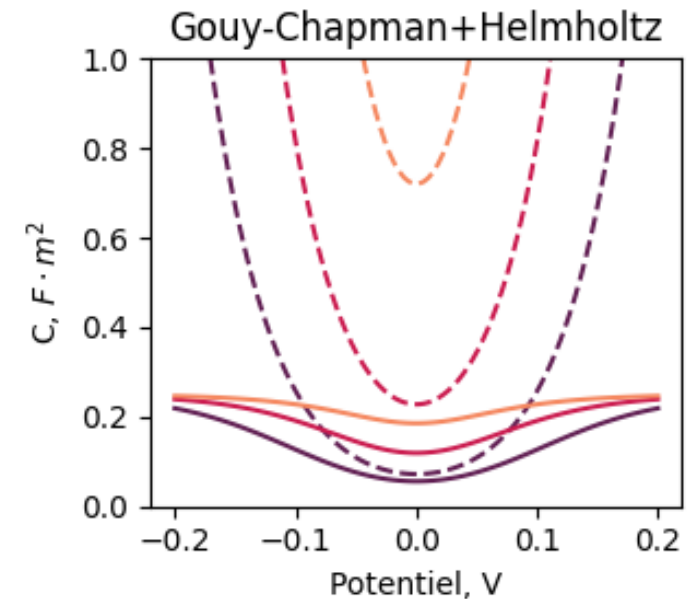
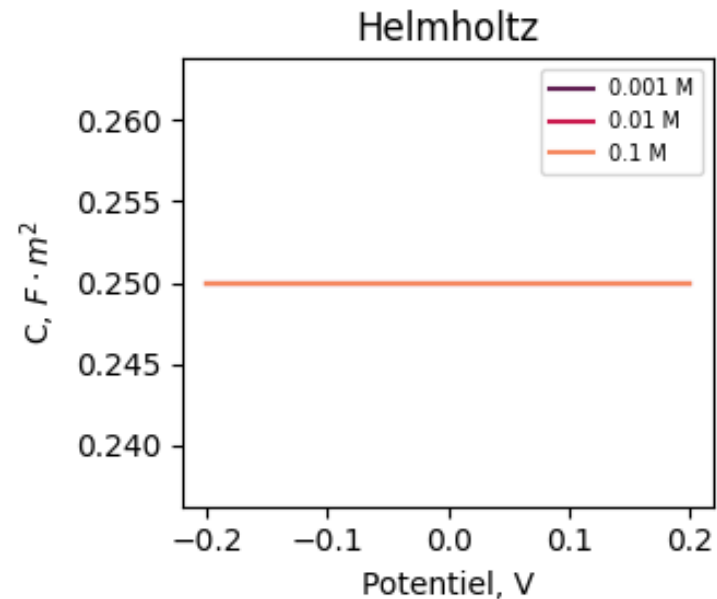
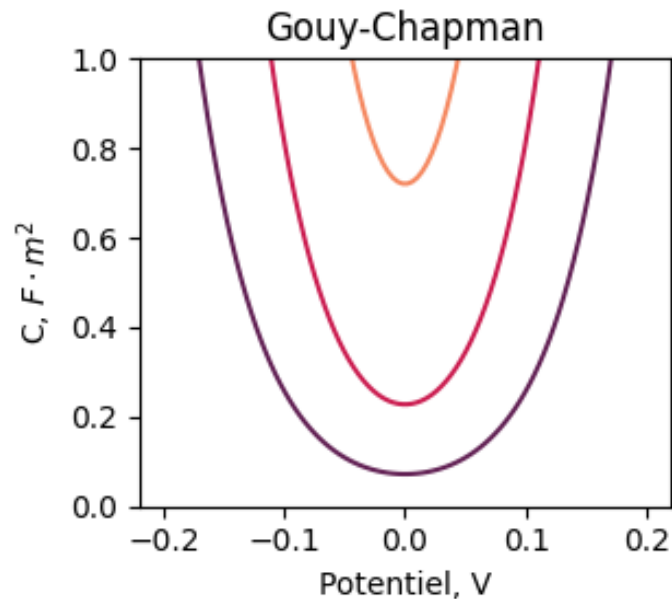
- On aura donc:

$$C_{\text{int}} = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1}$$

- où C_{int} est la capacité totale de l'interface, C_H la capacité de la couche de Helmholtz et C_{GC} la capacité de la couche diffuse.

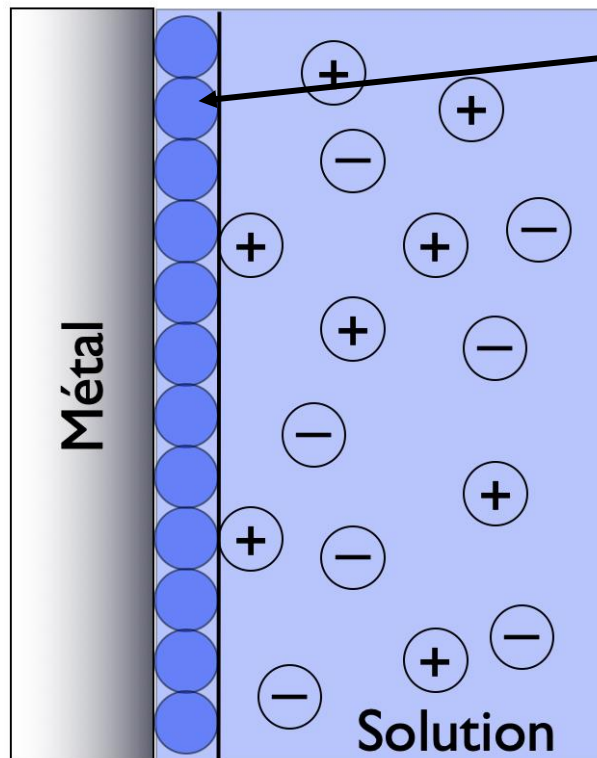
Interfaces électroliées: couche de Helmholtz.

- L'introduction d'une couche de Helmholtz donne des résultats qualitativement très différents du modèle de Gouy-Chapman.
- La figure ci-dessous montre:
 - Tout à gauche, la capacité différentielle donnée uniquement par le modèle de Gouy-Chapman.
 - Au milieu, la capacité de la couche de Helmholtz.
 - À droite, la combinaison des deux capacités (traits pleins) et du modèle de Gouy-Chapman seul (pointillés).

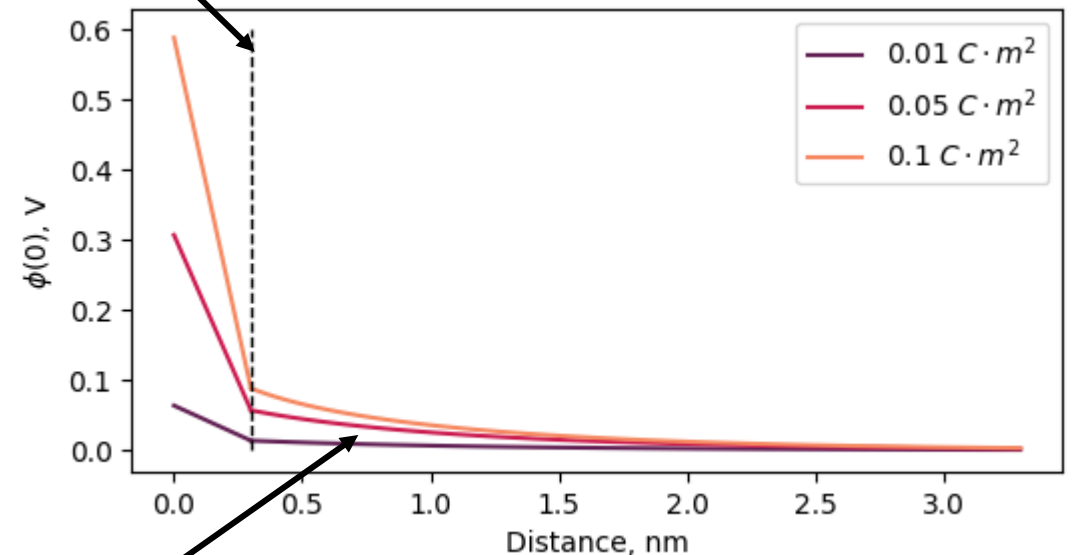


Interfaces électroliées: couche de Helmholtz.

- La bonne adéquation entre les prédictions du modèle Helmholtz + Gouy-Chapman et les observations expérimentales soutient que la structure de l'interface est bien décrite par cette approche.
- Schématiquement, on peut représenter ainsi une interface polarisée:
- Pour une solution concentrée, la majorité de la chute de potentiel se fait à l'électrode, dans la couche de Helmholtz.



Couche de Helmholtz

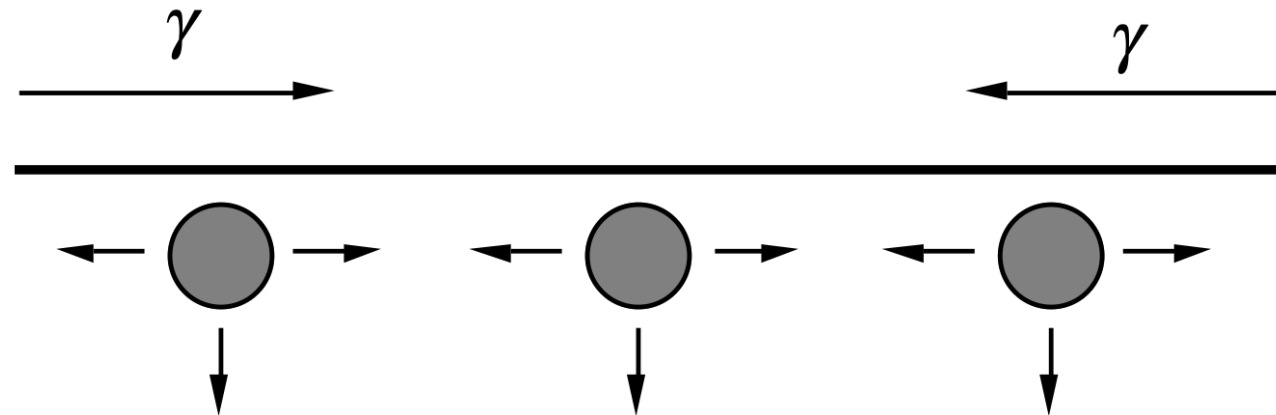


Couche diffuse

Interfaces électrisées: couche de Stern

Courbe électrocapillaires:

- Jusqu'ici nous avons approché les interfaces électrisées par des expériences électrochimiques. Il existe cependant un autre moyen d'étudier la structure de ces interfaces: **les mesures de tension de surface**.
- La tension de surface est la force qui existe à l'interface entre deux phases résultant de l'anisotropie des forces.



- La tension de surface nous apparaît comme une force parallèle à l'interface mais provient en réalité de la non-compensation des forces perpendiculaires à l'interface.
- D'un point de vue thermodynamique, on peut exprimer le travail lié au changement de superficie de la surface comme:

$$dW = \gamma dA$$

- Où γ est la tension de surface en J/m^2

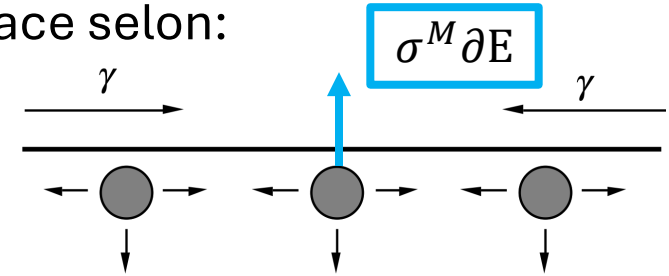
Interfaces électroliées: couche de Stern

Courbes électrocapillaires:

- À l'interface entre deux liquides, typiquement à l'interface mercure-électrolyte, on peut montrer que la densité surfacique de charge modifie la tension de surface selon:

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

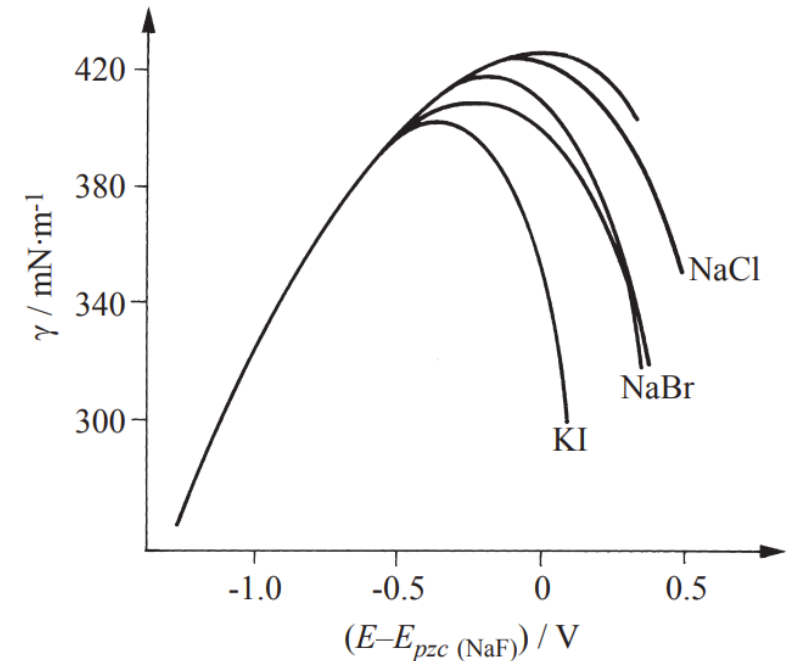
Le changement de tension de surface est lié à la force électrostatique à l'interface.



- En appliquant la définition de la capacité différentielle, on trouve:

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

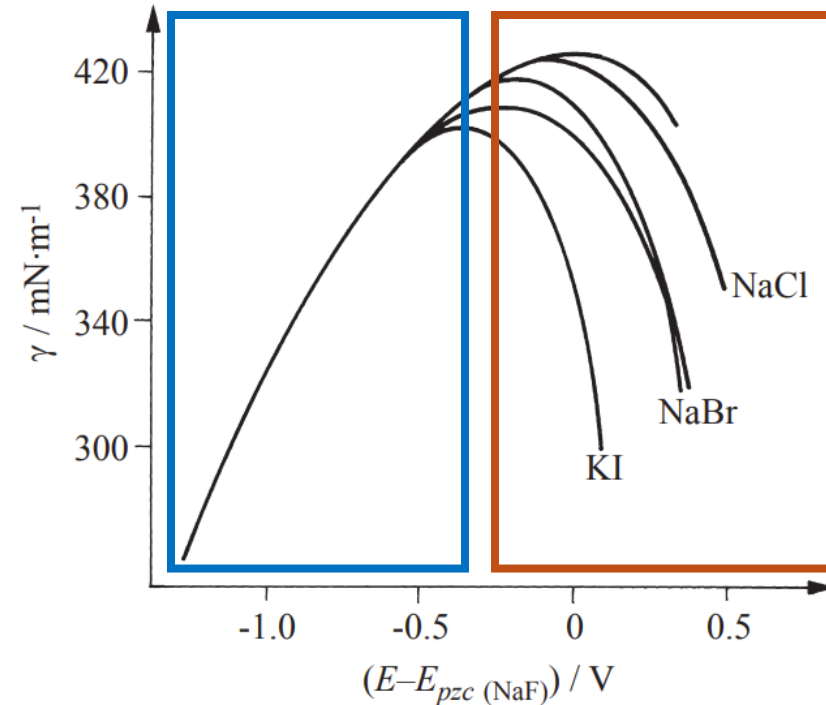
- La figure ci-contre montre l'évolution de la tension de surface entre une électrode de mercure et des solutions de KI, NaBr et NaCl en fonction de la différence de la polarisation de l'interface.



Interfaces électrotrifiées: couche de Stern

Courbes électrocapillaires:

- La courbe de la slide précédente présente une asymétrie prononcée: les **courbes aux potentiels négatifs se superposent** alors que les **courbes aux potentiels positifs sont différentes**.

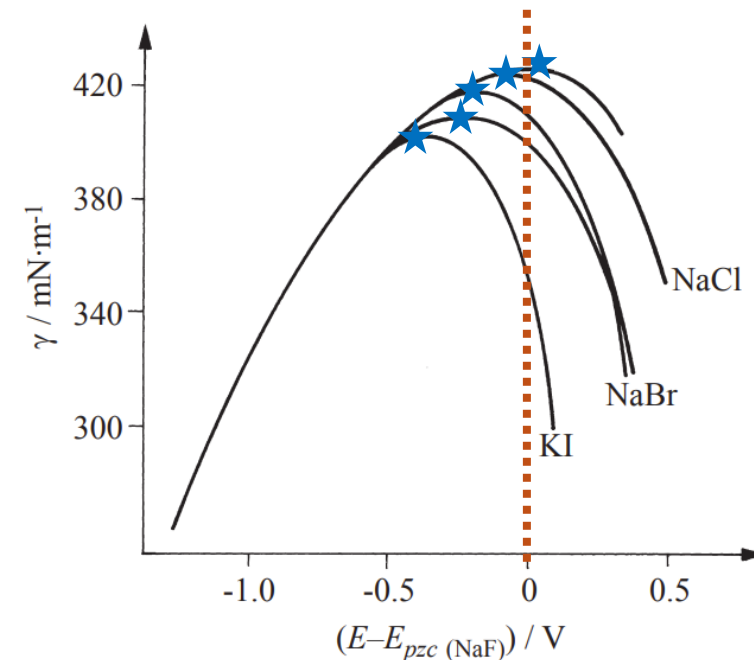


- Aux potentiels négatifs, l'interface est majoritairement couverte de cations et aux potentiels positifs, l'interface est majoritairement couverte d'anions. Ceci implique que **l'asymétrie est due aux anions**.

Interfaces électrotrifiées: couche de Stern

Courbes électrocapillaires:

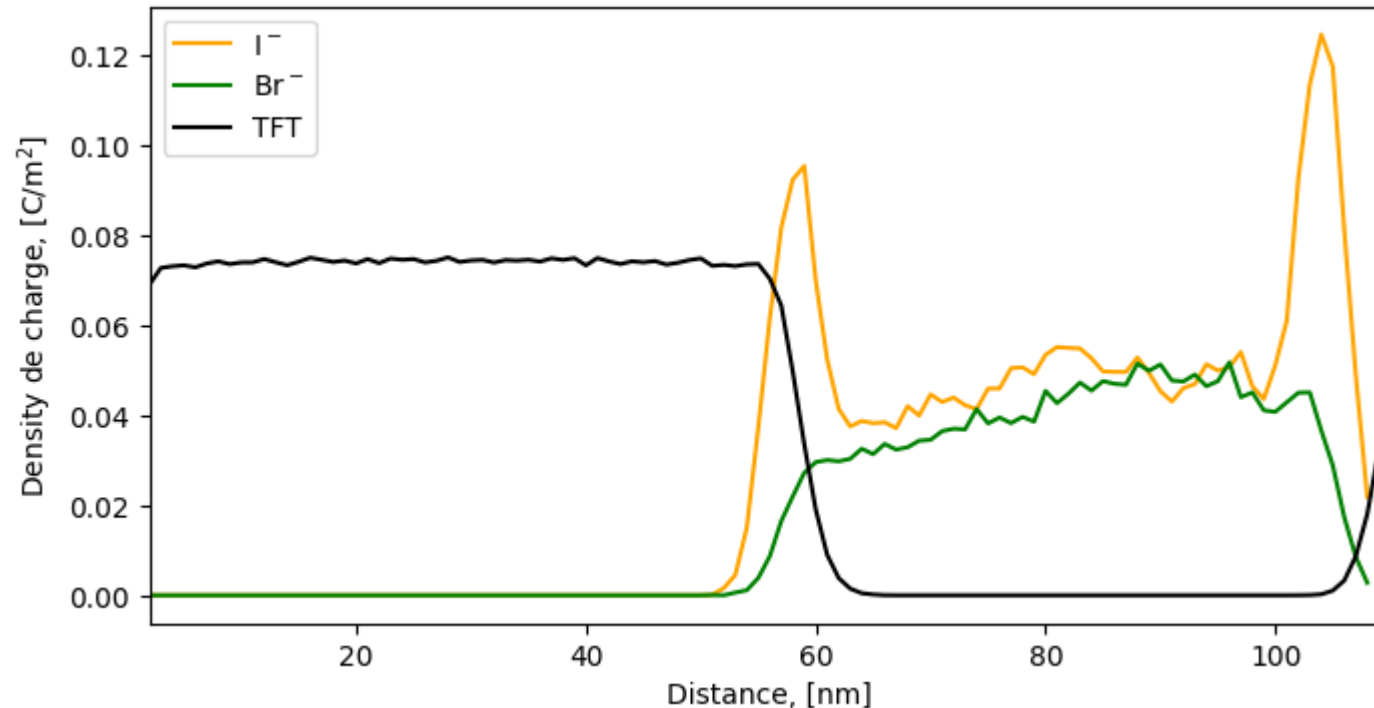
- Les courbes **électrocapillaires atteignent leur maximum quand l'interface est dépourvue de charges**, tant du côté mercure que du côté solution.
- Cependant, on voit que **les maxima ne correspondent pas au point où le potentiel est nul**.
- Ainsi, on peut en déduire **des charges sont présentes à l'interface même en absence de polarisation**.
- En fait, il existe **des interactions spécifiques entre les anion I^- , Cl^- , Br^- et le mercure**, qui ne sont pas liées à la polarisation: ces anions sont adsorbés à l'interface.
- Le potentiel où l'interface est dépourvue de charge s'appelle le **potentiel de charge nul**. On voit qu'il ne correspond pas forcément au **point où l'interface n'est pas polarisée**.



Interfaces électrisées: couche de Stern

Courbes électrocapillaires:

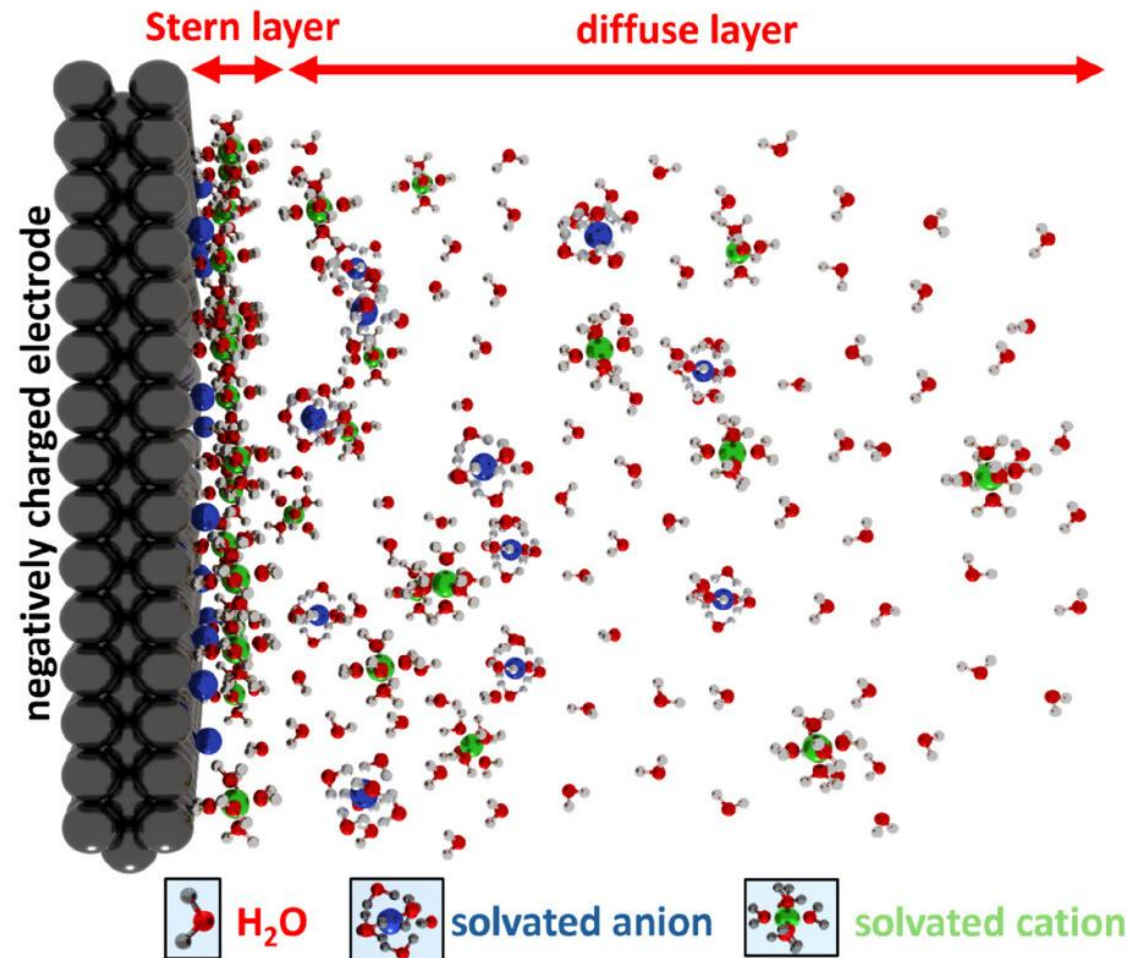
- Le même phénomène d'adsorption des anions est observé à l'interface liquide-liquide.
- En utilisant la dynamique moléculaire, il est possible de simuler les densités d'anion à une interface eau – trifluorotoluène.
- La figure ci-dessous montre les densités de charge liées aux ions iodure (orange) et bromure (vert) à une interface eau – trifluorotoluène. La distance est prise le long de l'axe perpendiculaire à l'interface. La ligne noire illustre la présence des molécules de solvant organique.



Interfaces électroliées: couche de Stern

Courbes électrocapillaires:

- Les courbes électrocapillaires nous montrent qu'il faut corriger le modèle d'interface précédent qui consistait en une couche de molécule de solvant et une couche diffuse d'ion en solution.
- Il faut ajouter au modèle la possibilité qu'il y ait **des ions adsorbés spécifiquement** au contact de l'interface.
- La couche d'ions adsorbés s'appelle «**couche de Stern**».
- L'ensemble couche d'espèces adsorbées (ions et solvant) et couche diffuse s'appelle «**double couche**».



Simulation de dynamique moléculaire d'une interface polarisée.

Shott et al. [How to Assess and Predict Electrical Double Layer Properties. Implications for Electrocatalysis | Chemical Reviews](#)

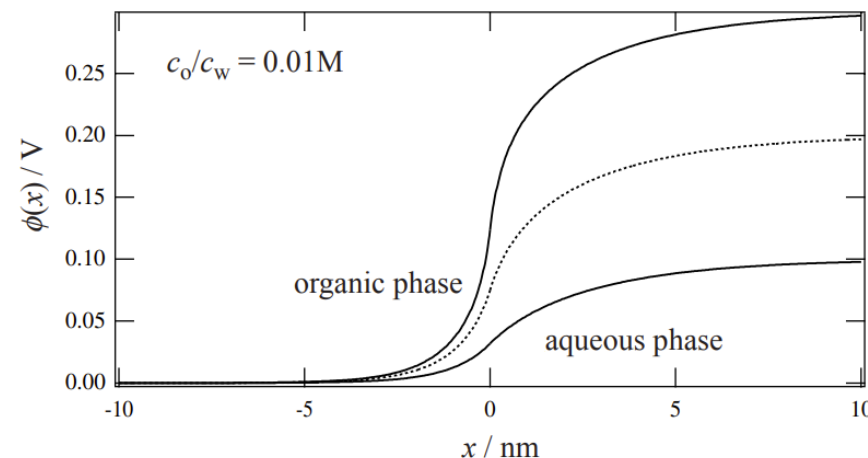
Interfaces électroliées:

Interfaces électrolytes-électrolytes

- La théorie que Gouy-Chapman permet aussi de proposer une description de l'interface entre deux électrolytes non-miscibles.
- En suivant une approche semblable à celle que nous avons suivie pour dériver la densité de charge et le profile de potentiel à l'interface métal-électrolyte on peut montrer que:

$$\sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^w) \right] = - \sqrt{\frac{\epsilon_o N_o}{\epsilon_w N_w}} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^o) \right]$$

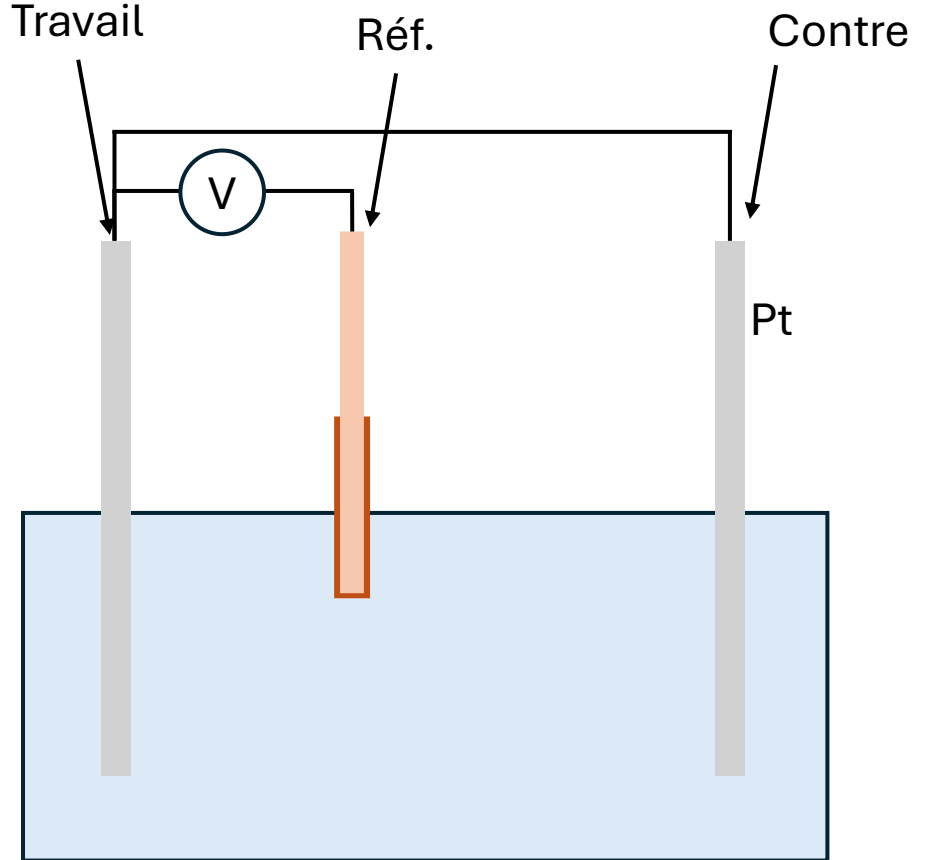
- Où ϕ^w est le potentiel dans la phase aqueuse, ϕ^o est le potentiel dans la phase organique, N^w est la densité d'ion en phase aqueuse et N^o la densité en phase organique.
- On voit que les distributions sont semblables mais modulées par la permittivité relative des solvants et la densité des ions dans chaque phase.



La chute de potentiel est plus importante en phase aqueuse car la permittivité relative de l'eau est de 78 alors que celle du dichloroethane est 10.

Interfaces électrochimiques: profile du potentiel

- Maintenant que nous avons un modèle cohérent des interfaces électrochimiques, nous pouvons aborder la distribution du potentiel à une échelle plus grande en considérant une cellule électrochimique entière.
- Comme vu précédemment, une cellule électrochimique classique comporte trois électrodes:
 - Une **électrode de travail**, où ont lieu les réactions d'oxydation/réduction que l'on souhaite étudier.
 - Une **électrode de référence**, qui permet de déterminer le potentiel de l'électrode de travail.
 - Une **contre-électrode**, qui ne sert généralement qu'à fermer le circuit pour permettre le transfert des charges.

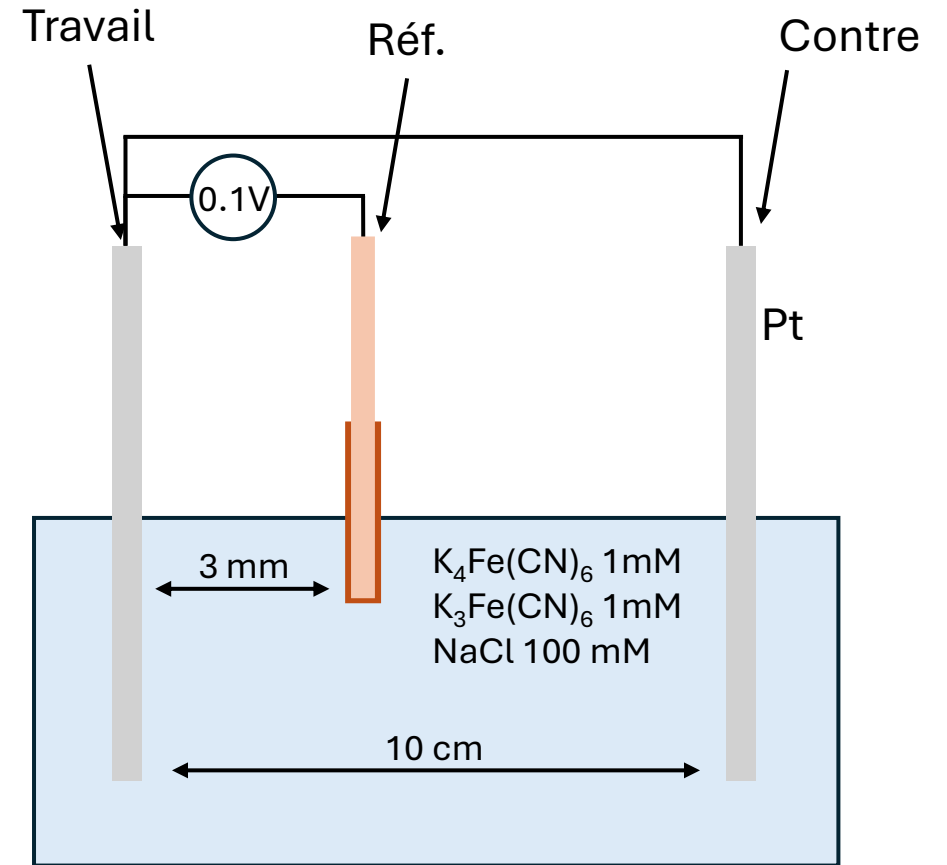


Interfaces électroliées: profile du potentiel

- Admettons que l'on travaille en solution aqueuse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1mM dans du NaCl 100 mM et que l'on applique une différence de potentiel d'0.1V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, toutes deux distantes de 3 mm. Les électrodes de platine ont une surface de 1 cm^2
- La conductivité de cette solution (cours précédent) est d'environ 0.02 S/cm .
- La résistance de la solution entre les électrodes sera donc:

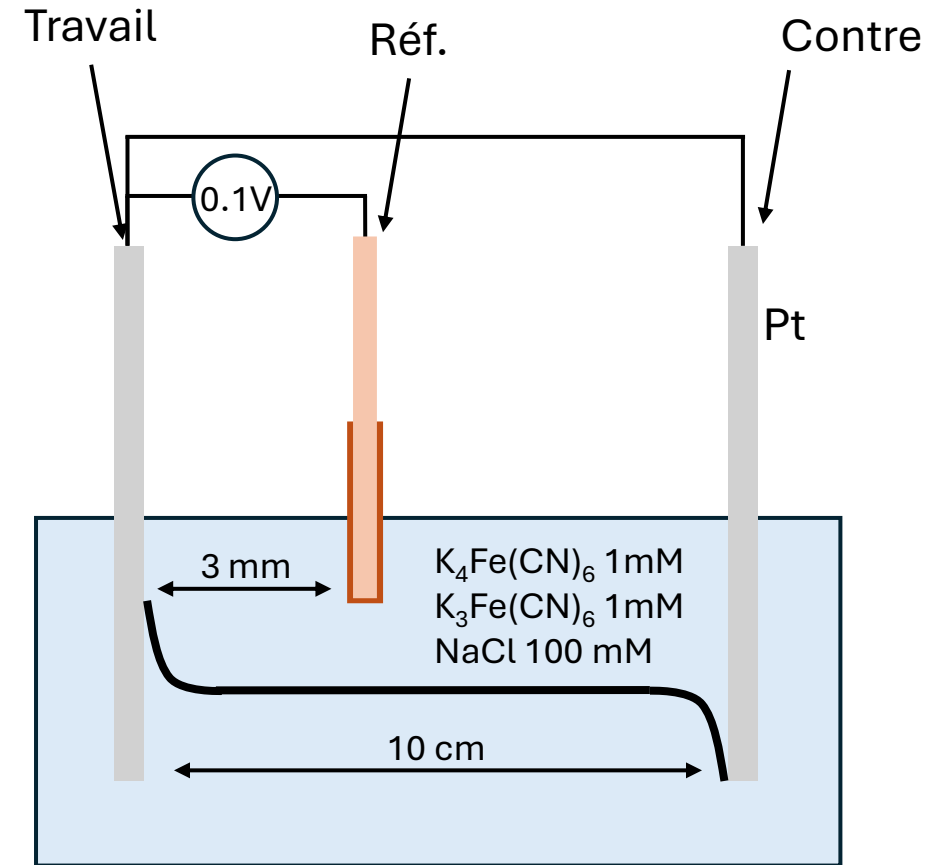
$$R = \frac{L}{\sigma A} = \frac{10 \text{ cm}}{0.02 \frac{\text{S}}{\text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}^2} = 500 \Omega$$

- Nous avons vu que la capacité des électrodes pour ces concentrations d'électrolyte étaient de l'ordre de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, les électrodes auront donc une capacité de $20 \mu\text{F}$.



Interfaces électroliées: profile du potentiel

- Au moment où l'on impose la différence de 0.1V entre l'électrode de travail et la référence, on observe un léger courant qui correspond à la formation de la double couche aux interfaces des électrodes.
- Comme les interfaces peuvent être vues comme des condensateurs, ce courant est un **courant capacitif**. Le **courant capacitif n'implique pas de transfert de charge** et donc pas de réaction rédox.
- Le potentiel rédox standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est $0.361 V_{\text{SHE}}$ alors que celui de l'électrode de référence est $0.222 V_{\text{SHE}}$. Le potentiel de l'électrode de travail sera donc de $0.322 V_{\text{SHE}}$, **il ne sera pas suffisant pour oxyder $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$** , il n'y aura donc pas de courant qui traversera la cellule.
- Le profile de potentiel dans la cellule sera schématiquement:



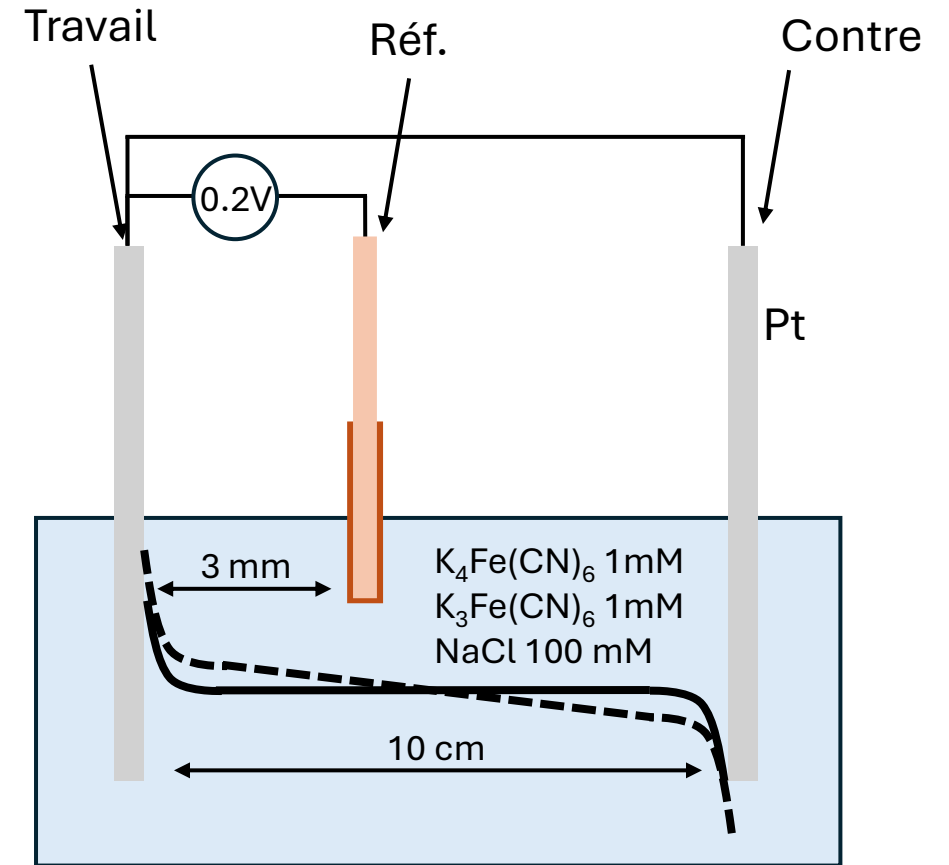
La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Interfaces électroliées: profile du potentiel

- Si l'on augmente la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence jusqu'à 0.2 V, le potentiel de l'électrode de travail sera 0.422 V_{SHE} : **il permettra donc d'oxyder Fe(CN)₆⁴⁻**.
- Le courant qui sera mesuré correspondra cette fois ci effectivement à un transfert de charge, on **parle de courant faradique**.
- On peut estimer que la densité de courant sur l'électrode sera de l'ordre de 10⁻⁴ A/cm².
- Comme un courant traverse la solution, la résistance de la solution induit elle aussi une chute de potentiel, celle-ci sera donnée par la loi d'Ohm:

$$V = RI \Rightarrow V = 500 \Omega \cdot 10^{-4} A = 50 \text{ mV}$$

- Le profile de potentiel dans la cellule deviendra schématiquement:



La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Interfaces électroliées: profile du potentiel

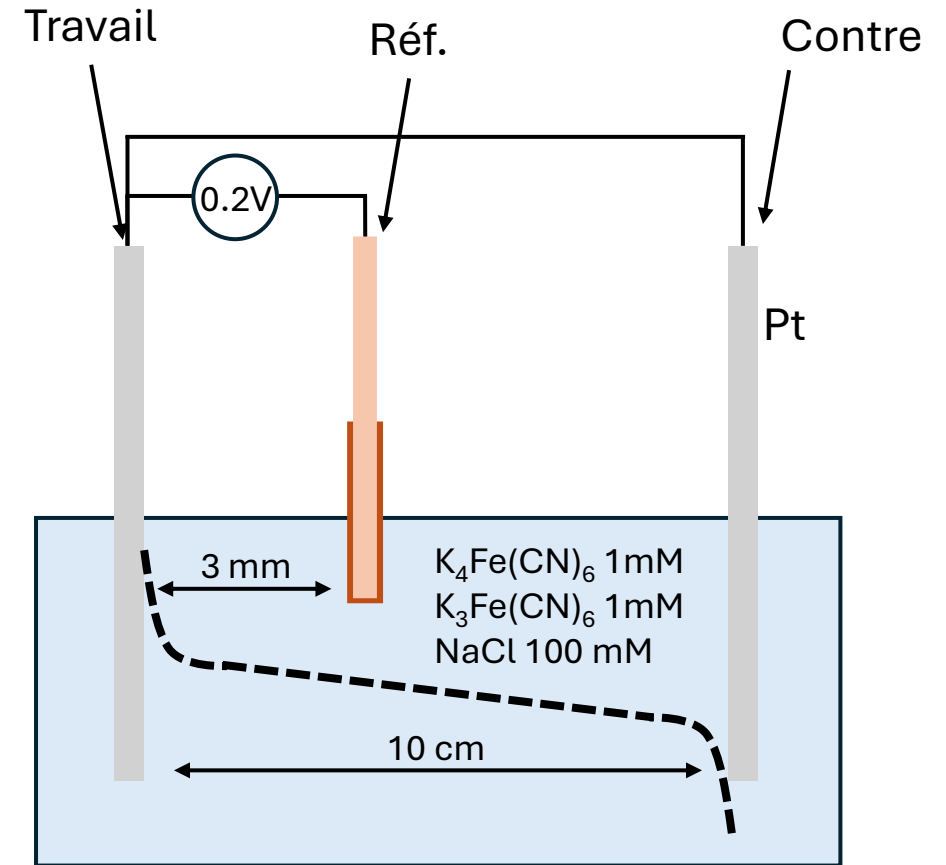
- La chute de potentiel liée à la résistance de la solution s'appelle la «**chute ohmique**».
- Sachant que l'on perd 50 mV sur 10 cm, on peut estimer que l'on perd, entre l'électrode de travail et la référence:

$$\frac{50 \text{ mV}}{10 \text{ cm}} \cdot 0.3 \text{ cm} = 1.5 \text{ mV}$$

- Ainsi, la chute de potentiel réelle à l'électrode de travail ne sera que de:

$$200 \text{ mV} - 1.5 \text{ mV} = 198.5 \text{ mV}$$

- La chute ohmique est une erreur expérimentale. Elle ne peut pas être complètement annulée, mais elle doit être minimisée en:
 - Dugmentant la conductivité de la solution (augmenter la concentration d'électrolyte).
 - Diminuant la distance entre l'électrode de travail et la référence.



La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Interfaces électrochimiques:

Concepts à comprendre:

- Théorie de Gouy-Chapman
 - Hypothèses
 - Limites
 - Résultats qualitatifs (densité de charges, chute de potentiel)
- Structure de l'interface électrochimique
 - Couche diffuse
 - Couche de Helmholtz
 - Couche de Stern
- Capacité différentielle
- Tension de surface
- Impact de la polarisation sur la tension de surface: courbes électrochimiques.
- Distribution du potentiel
 - À l'interface
 - En solution
 - Chute ohmique
 - Courant capacitif
 - Courant faradique