

## CHAPITRE 7 : ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'INTERFACE ELECTRODE- SOLUTION

### A. INTRODUCTION

#### 1. Surface métallique

Le métal peut être considéré comme un cristal métallique composé d'ions positifs occupant les noeuds du réseau, et d'électrons mobiles qui se comportent comme un gaz; l'ensemble est électriquement neutre.

Malgré leur énergie cinétique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nm du cristal.

La figure VII.1. donne la distribution des électrons à la surface d'un métal dans le vide, on observe :

- une zone mince adjacente au solide et comportant une charge négative ;
- une fine couche située sous la surface et possédant une charge positive.

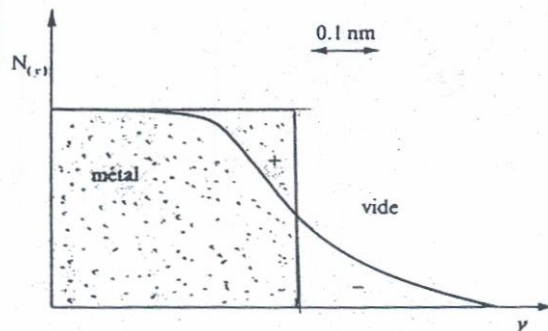


Figure VII.1. : variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal

A la surface, il existe une barrière de potentiel qui retient les électrons; l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser l'interface (probabilité qui dépend des propriétés électroniques du solide et de la barrière de potentiel).

#### 2. Contact métal-solution

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs:

- propriétés électroniques du solide ;
- adsorption de molécules d'eau, de cations hydratés ;
- chimisorption d'anions ;
- chimisorption de molécules organiques.

On appelle double couche (DC) électrochimique, la zone d'interface contenant une séparation de charges.

Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents.

La neutralité électrique globale reste toujours une condition nécessaire.

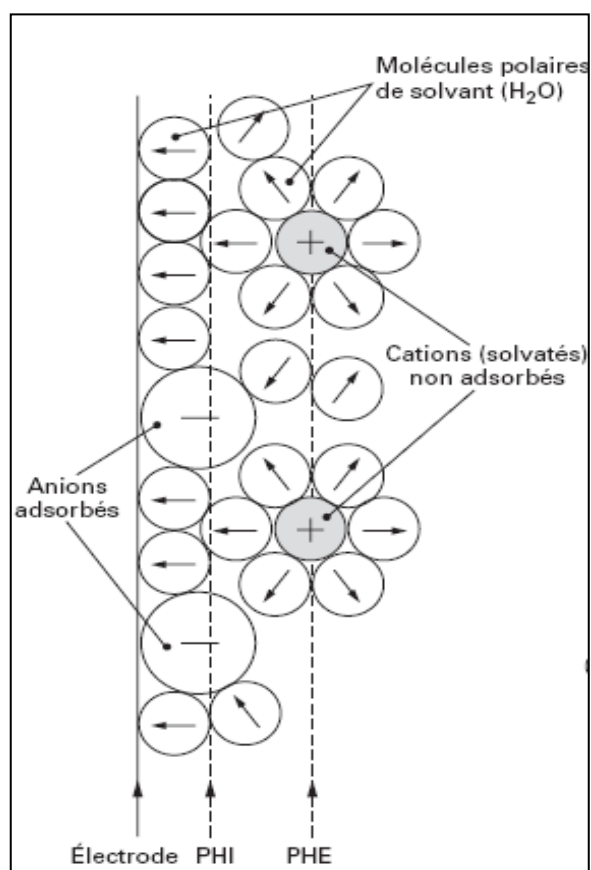


Figure VII.2. : interface métal-solution

On a représenté schématiquement (figure VII.2.) un modèle complet de double couche.

On observe:

- La présence d'une couche monomoléculaire d'eau dont les propriétés sont différentes de celles du solvant classique, l'orientation de ces dipôles dépend du potentiel. Près du potentiel appelé potentiel de charge nulle  $E_{PCN}$  ( $q_m = q_s = 0$ ), il n'y aurait pas de tendance à l'orientation.
- La présence de cations généralement hydratés dont la distance d'approche minimale est le rayon de l'ion hydraté (quelques Å).
- La possibilité d'adsorption "spécifique" d'anions déshydratés (ce qui complique les phénomènes).

- Certaines molécules organiques telles que les alcools peuvent également être adsorbées spécifiquement et remplacent partiellement le diélectrique que constituent les molécules d'eau.

Remarques :

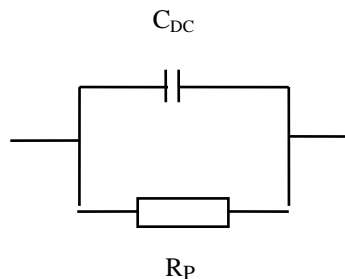
- Les forces de liaison entre la surface métallique et les molécules adsorbées spécifiquement sont des liaisons de nature chimique qui n'ont plus rien à voir avec les forces électrostatiques.
- La surface des électrodes solides est en général hétérogène, ce qui complique l'étude de la double couche. On travaillera donc souvent sur mercure (métal liquide).

a) Analogie électrique de la Double Couche

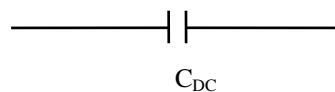
La neutralité électrique exige qu'en valeur absolue, la charge portée par le métal par unité de surface  $q_m$  soit égale à celle de l'électrolyte adjacent et donc:  $q_m + q_s = 0$ .

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance de polarisation qui dépend du mécanisme de la réaction électrochimique étudiée (exemple: résistance de transfert de charges  $R_t$ ).

Dans la suite de l'étude, on verra que cette résistance de polarisation varie avec le potentiel et n'est donc pas une résistance pure.



Si  $R_p$  tend vers l'infini, l'électrode est dite idéalement polarisable et on a schématiquement :



On peut, dans ce cas, charger l'interface sans provoquer de transfert de charges au travers de celle-ci: c'est un cas intéressant pour les études de structure de double couche.

Avant d'aborder l'étude de la double couche, il est bon de préciser ce que l'on entend par capacité différentielle et capacité intégrale (figure VII.3.).

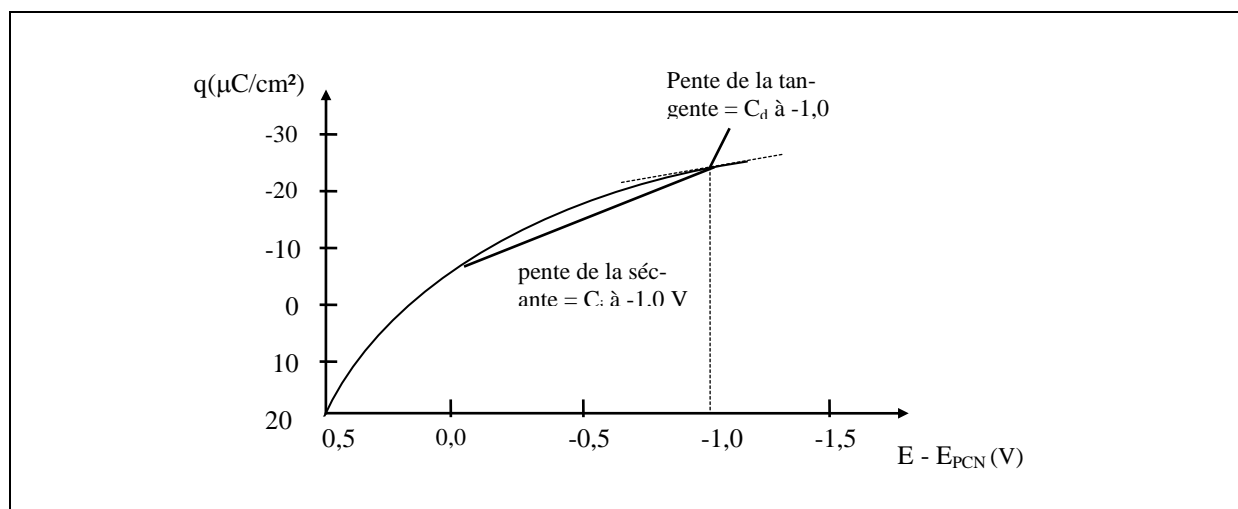


Figure VII.3. : Courbe schématique : densité de charge en fonction du potentiel.

La **capacité différentielle** est la pente en tout point de la courbe donnant la densité de charge  $q_m$  en fonction du potentiel  $E$  de l'électrode :

$$C_d = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)$$

La **capacité intégrale** vaut :

$$C_i = \frac{q}{(E - E_{PCN})}$$

Le potentiel d'électrode pour lequel il n'y a pas de charges à l'interface est appelé potentiel de charge nulle, il joue un rôle important en électrochimie.

## **B. MODELES DE DOUBLE COUCHE**

Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche.

### 1. Modèle de Helmholtz

Helmholtz suppose que les charges positives et négatives constituant la double couche sont situées dans deux plans séparés par une distance  $L_{Helmholtz}$  d'environ 2 à 3 Å, qui correspond à la distance minimum séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode. Selon Helmholtz, la double couche s'apparente à un condensateur plan dont la capacité peut être calculée par l'équation classique :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\phi} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{L_H}$$

Avec  $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$   $\equiv$  permittivité du milieu

( $\hookrightarrow$  cte diélectrique de l'eau adsorbée)

$L_H \equiv$  épaisseur de la double couche de Helmholtz, souvent notée  $\delta$  dans de nombreuses références

$C_H \equiv$  capacité différentielle

$q = q_m \equiv$  densité de charges ( $C/m^2$ )

$\Delta\phi = \phi_m - \phi_{sol} = E$

$\phi_{sol} \equiv$  potentiel au sein de la solution

Selon Helmholtz,  $C_H$  est une constante indépendante de  $\Delta\phi$  et de la concentration de l'électrolyte.

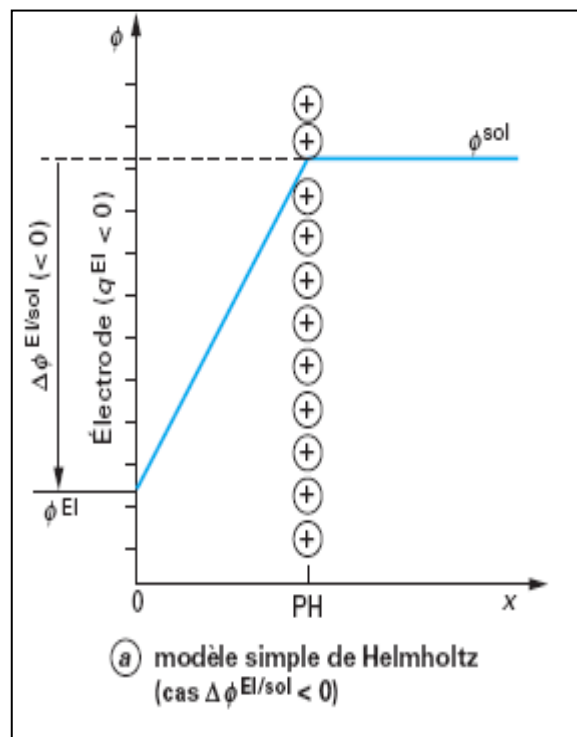


Figure VII.4. : modèle de la double couche selon Helmholtz

Pour  $\Delta\phi = 0,5 \text{ V}$ ,  $L_H = 5\text{\AA}$  et  $\varepsilon = 78$ , on a:  $C_H = 0,7 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2} = 70 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , ce qui correspond assez bien aux valeurs mesurées sur mercure.

En pratique,  $C$  varie et le modèle de Helmholtz ne permet pas d'en tenir compte.

Remarque : Champ électrique dans la DC

$$\frac{\Delta\phi}{L_H} = 10^9 \text{ V/m} \Rightarrow \text{champ électrique très élevé dans la DC}$$

## 2. Modèle de Gouy-Chapman

Même si la charge de l'électrode est confinée à sa surface, il n'en est pas nécessairement de même pour la solution.

En particulier, pour de faibles concentrations d'électrolyte, la phase aqueuse possède une densité de charge relativement faible. L'épaisseur de la solution dans laquelle s'accumule l'excès de charge nécessaire pour équilibrer  $q_m$  peut être assez importante (100 à 1000 Å).

Une épaisseur finie résulte essentiellement d'un antagonisme entre la tendance de la charge de la phase métallique à attirer ou à repousser les charges en solution en fonction de leur polarité et la tendance des processus thermiques à distribuer les charges au hasard.

Ce modèle comporte donc une couche diffuse de charges en solution qui correspond à une distribution de Boltzman.

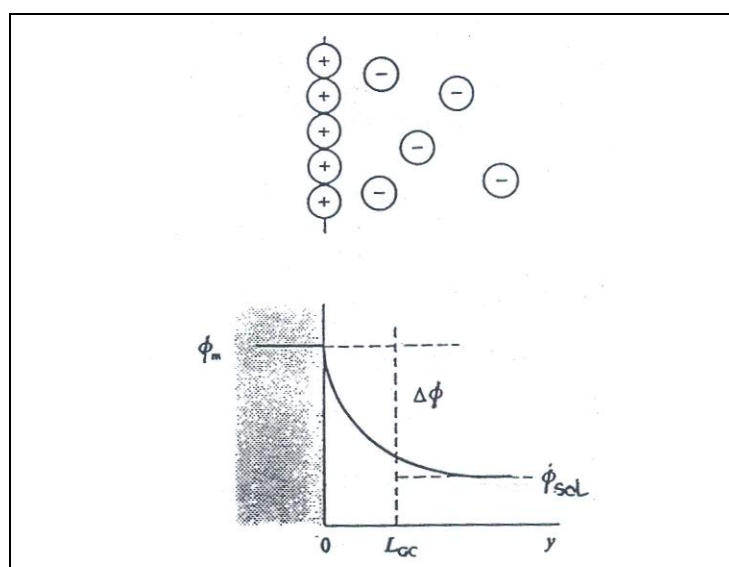


Figure VII.5. : Modèle de la double couche selon Gouy-Chapman

On retrouve tout à fait les mêmes idées que celles utilisées pour étudier l'atmosphère ionique de Debye-Hückel : la concentration la plus importante de l'excès de charge se situe au voisinage immédiat de l'électrode, région où les forces électrostatiques sont les plus capables de dominer les effets thermiques et progressivement, on rencontre des concentrations plus faibles à de plus grandes distances, lorsque ces forces électrostatiques s'atténuent.

Ainsi, une distance moyenne de séparation des charges remplace  $L_H$  dans l'expression de la capacité de Helmholtz. Cette distance moyenne dépend du potentiel et de la concentration comme nous allons le montrer.

Si l'électrode est plus fortement chargée, la couche diffuse devient plus compacte et  $C_{GC}$  augmente.

Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, il y a une compression similaire de la DC et par conséquent une augmentation de  $C_{GC}$ .

## Développement mathématique

Soit  $\rho(x)$   $\equiv$  densité de charges à une distance  $x$  de l'électrode dans la couche diffuse  
 $C_{i,sol}$   $\equiv$  concentration de l'ion  $i$  au sein de la solution  
 $z_i$   $\equiv$  charge de l'ion

On a :

$$\rho_{(x)} = F \cdot \sum z_i \cdot C_{i,sol} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F \cdot \phi_{(x)}}{RT}\right)$$

$\phi(x) = f(x) \rightarrow$  potentiel dans la double couche par rapport au sein de la solution

Dans une phase donnée :  $\chi = \phi - \psi = \text{cte}$

$$\Delta\phi_{(x)} = \phi_{(x)} - \phi_{\text{solut.}}$$

$$\Delta\psi_{(x)} = \psi_{(x)} - \psi_{\text{sol}} \quad \text{car } \psi = 0, \text{ pour } x \rightarrow \infty$$

Pour un électrolyte binaire symétrique :

$$z_+ = |z_-| \quad \text{et} \quad C_+ = C_-$$

$$\rho_{(x)} = z \cdot F \cdot C_{\text{sol}} \cdot \left[ \exp\left(\frac{-z \cdot F \cdot \psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot \psi}{RT}\right) \right]$$

L'équation de Poisson donne une relation entre la densité de charge  $\rho(x)$  et le potentiel  $\psi$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Si on pose :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d}{d\psi} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

L'intégration donne le gradient de potentiel :

$$\frac{d\psi}{dx} = \left( \frac{8RT \cdot C}{\epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot F \cdot \psi}{2RT}\right)$$

D'après la loi de Gauss, la charge électrique  $Q$  délimitée par une surface  $A$  est égale au flux électrique qui la traverse. Ce flux est proportionnel à l'intégrale, sur la surface, du gradient de potentiel :

$$Q = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \oint \nabla\phi \cdot dA$$

Pour une électrode plane, la loi de Gauss s'écrit :  $q = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$

avec  $q = \frac{Q}{A} \equiv$  charge de l'électrode par unité de surface

La condition limite en  $x = 0$  donne :  $\psi_0 \equiv$  potentiel du métal

$$q = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{8RT \cdot C}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \right)^{1/2} \cdot \sinh \left( \frac{z \cdot F \cdot \psi_0}{2RT} \right)$$

Pour des solutions aqueuses diluées à 25°C, on a :

$$q_m = 11,7 \cdot C^{*1/2} \cdot \sinh ( 19,5 \cdot z \cdot \psi_0 )$$

où  $C^*$  est exprimé en mol/l et  $q_m$  en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ;

$$C_d = C_{GC} = 228 \cdot z \cdot C^{*1/2} \cdot \cosh ( 19,5 \cdot z \cdot \psi_0 )$$

On peut aussi indiquer que :

$$z \cdot \psi_0 = 0,051 \cdot \text{arc sinh} \left( 0,0849 \cdot z \cdot \frac{q_M}{\sqrt{J}} \right)$$

(On multiplie numérateur et dénominateur par  $z$  ce qui permet d'introduire  $\sqrt{J}$ )

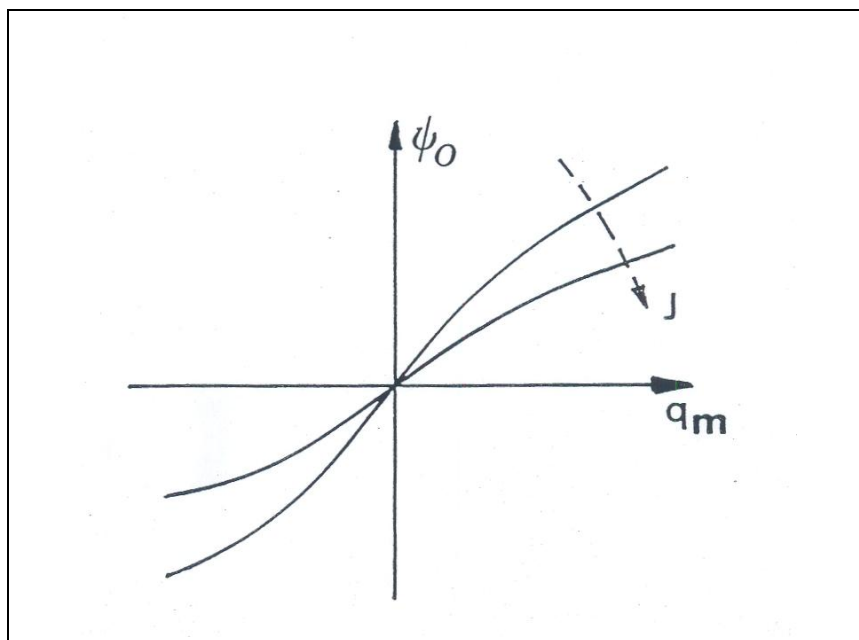
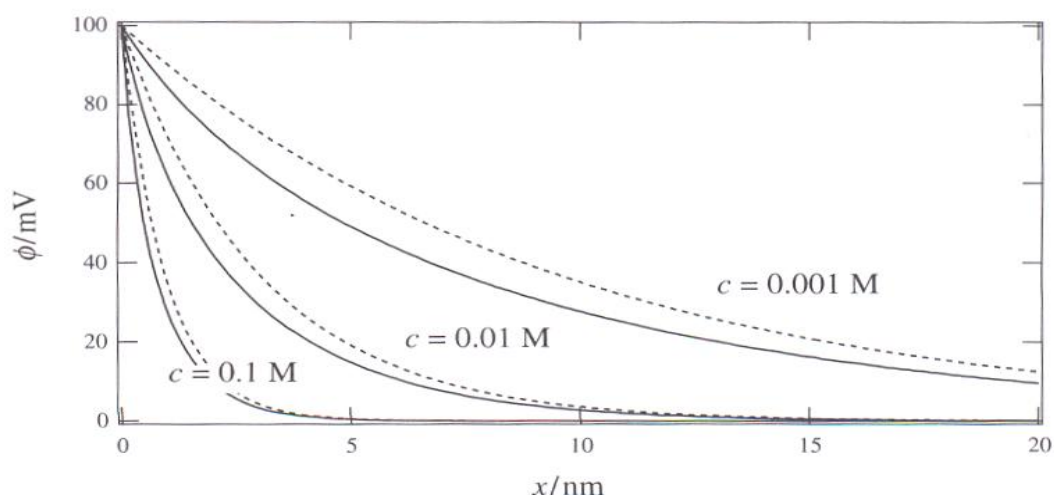


Figure VII.6.





**Fig. 5.11** Distribution du potentiel pour différentes concentrations d'électrolytes. Potentiel de surface = 100 mV.

Une dérivation de la charge  $q_m$  par rapport au potentiel donne la capacité de la DC en fonction de  $\psi$  :

$$C_{GC} = \frac{dq}{d\psi} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot RT} \right)^{1/2} \cdot \cosh \left( \frac{z \cdot F \cdot \psi_0}{2RT} \right)$$

L'épaisseur de la double couche s'écrit :

$$L_{GC} = \left( \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}{2 z^2 \cdot F^2 \cdot C} \right)^{1/2}$$

De ce fait, la capacité de la double couche diffuse vaut :

$$C_{GC} = \left( \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}{L_{GC}} \right) \cdot \cosh \left( \frac{z \cdot F \cdot \psi_0}{2RT} \right)$$

On remarque donc que l'épaisseur de la double couche diffuse diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente (figure 5.11).

En admettant  $\varepsilon_r = 78$ , une charge ionique  $z = 1$ ,  $T = 298$  K et une concentration de  $10^{-4}$  M, on tire  $L_{GC} = 304 \text{ \AA}$ .

Si on compare l'épaisseur de l'atmosphère ionique de Debye-Hückel trouvée dans les mêmes conditions, on voit que les deux valeurs sont identiques.

En pratique, le modèle de Gouy-Chapman n'est valable que pour de faibles concentrations en électrolyte. Si la concentration augmente trop, ce modèle donne des valeurs beaucoup trop grandes par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement (figure VII.7.).

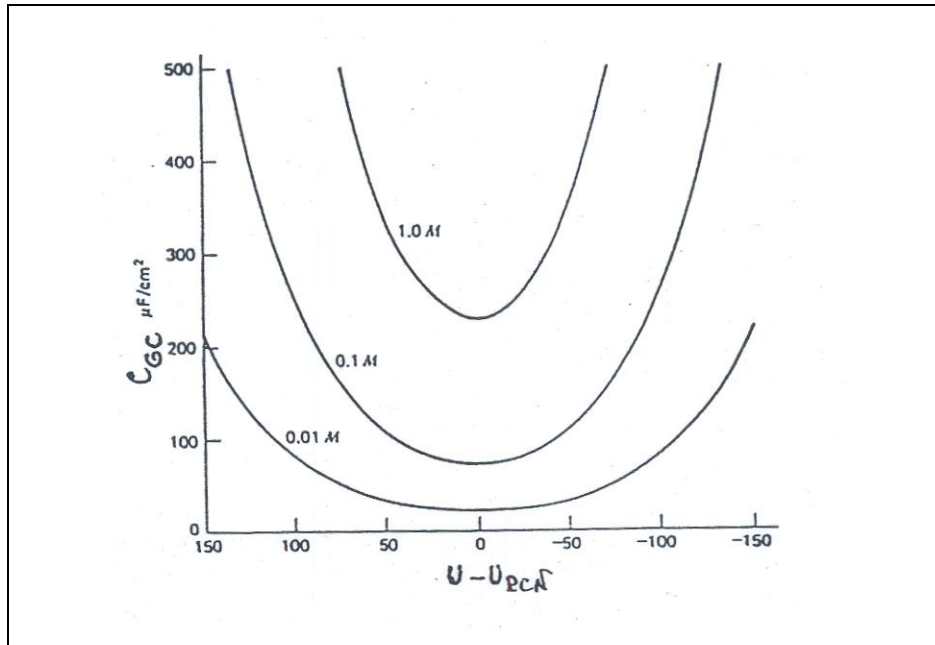


Figure VII.7. : capacités différentielles prévues d'après la théorie de Gouy-Chapman, calculées pour les concentrations indiquées d'un électrolyte 1 : 1 dans l'eau à 25 °C.

Noter l'échelle de potentiel très étalée. La capacité prévue augmente très rapidement pour des potentiels éloignés de  $E_{PCN}$  ou  $U_{PCN}$ .

Si on intègre  $\frac{d\psi}{dx}$ , on a la variation du potentiel  $\psi$  en fonction de la distance à la surface de l'électrode.

Si on pose  $\sinh(\psi) \approx \psi$  (valable uniquement si  $\psi$  est faible), on montre que le potentiel dans la couche diffuse varie de façon exponentielle :

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right)$$

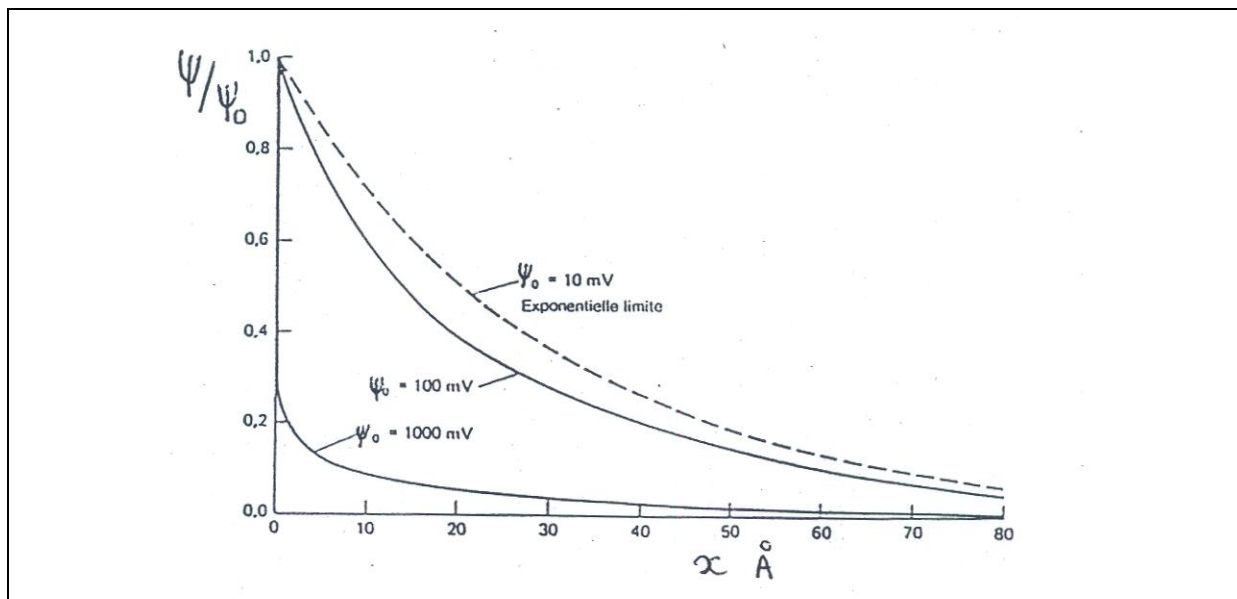


Figure VII.8. : profils de potentiel à l'intérieur de la couche diffuse dans le modèle de Gouy-Chapman, calculés pour une solution aqueuse  $10^{-2}$  M d'un électrolyte 1 : 1 à 25°C.  
 $L_{GC} = 30,4 \text{ \AA}$ .

Important : la théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants et aux colloïdes. Dans ce cas, contrairement au cas du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel  $\psi_0$  en appliquant une tension électrique au solide (voir cours de physicochimie).

### 3. Modèle de Stern

Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La différence de potentiel (figure VII.9.) entre le métal et la solution comprend deux termes :

- le premier dû à une couche compacte, couche de Helmholtz, d'épaisseur  $L_H$  égale au rayon des ions hydratés et dans laquelle la variation de potentiel est linéaire.
- le second dû à la couche diffuse dans laquelle la variation de potentiel est exponentielle.

Par analogie avec un circuit contenant deux condensateurs en série, la formule suivante donne la capacité totale de la DC :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des deux capacités.

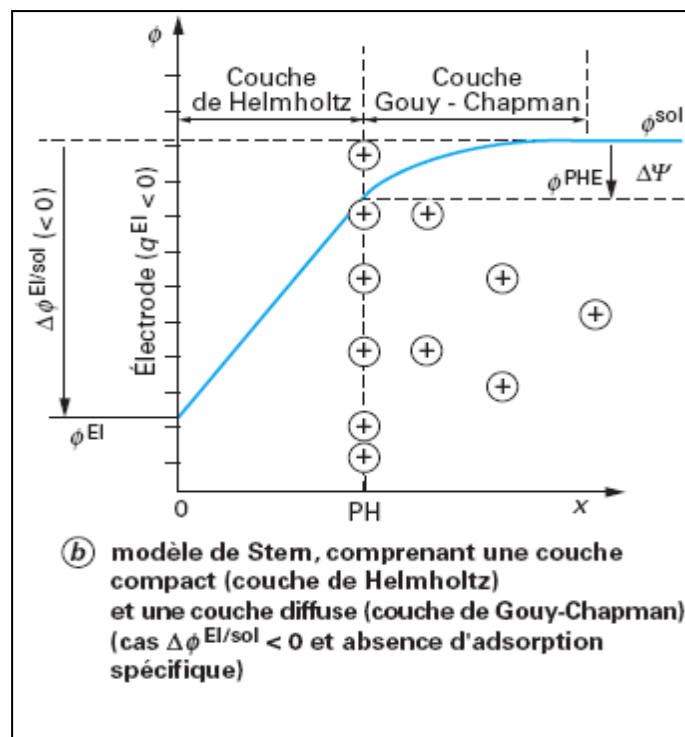


Figure VII.9. : Modèle de Stern.

La figure VII.10. indique les valeurs expérimentales de la capacité en fonction du potentiel appliqué à une électrode de mercure, dans des solutions de NaF de différentes concentrations, on constate :

- que les courbes correspondant aux faibles concentrations (0,001 M et 0,01 M) montrent un minimum prononcé, qui correspond au cosinus hyperbolique de l'équation de Gouy-Chapman. On peut associer à cette région, un effet dominant de la couche diffuse.
- que le minimum disparaît au fur et à mesure que la concentration augmente et que la couche de Helmholtz prend de l'importance.

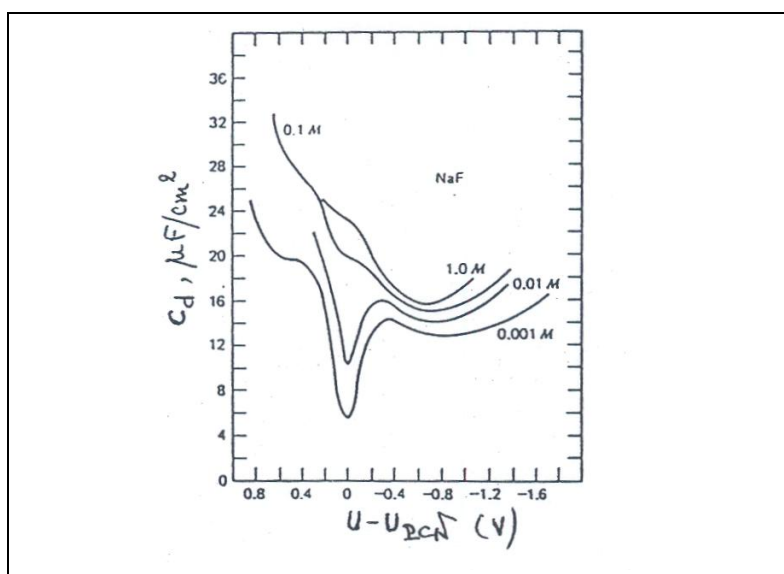


Figure VII.10.: capacité différentielle en fonction du potentiel pour des solutions de NaF en contact avec du mercure à 25°C

Le potentiel du plan qui sépare les couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman est appelé potentiel  $\psi_\delta$ . Sa valeur donne une idée de l'importance relative des couches de Helmholtz et de Gouy-Chapman.

On a :

$$\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{solution}} = (\phi_{\text{métal}} - \phi_\delta) + (\phi_\delta - \phi_{\text{solution}})$$

$$\psi_0 = (\psi_0 - \psi_\delta) + \psi_\delta - 0$$

$(\psi_0 - \psi_\delta)$  est donc le potentiel appliqué aux armatures du condensateur de la couche de Helmholtz et  $\psi_\delta$  le potentiel appliqué aux armatures du condensateur correspondant à la couche diffuse. Rappelons que  $\delta$  est identique à  $L_H$ .

Pour obtenir  $\psi_\delta$ , on peut reprendre la relation :

$$z \cdot \psi_0 = 0,051 \cdot \text{arc sinh} \left( 0,085 \cdot z \cdot \frac{q_m}{\sqrt{J}} \right)$$

établie par la théorie de Gouy-Chapman, en remplaçant  $\psi_0$  par  $\psi_\delta$  et en supposant en première approximation que  $C_d$  est constante, on tire :

$$\begin{aligned} z \cdot \psi_\delta &= 0,051 \cdot \text{arc sinh} \left( 0,085 \cdot z \cdot \frac{C_d \cdot \Delta\phi}{z \cdot C^{1/2}} \right) \\ &= 0,051 \cdot \text{arc sinh} \left( 0,085 \cdot z \cdot \frac{C_d \cdot \Delta\phi}{\sqrt{J}} \right) \end{aligned}$$

Cette expression donne la valeur de  $\psi_\delta$  si on applique  $\Delta\phi$  ( $= E = \psi_0$ ) entre le métal et la solution électrolytique et donc indique l'importance relative de la couche diffuse.

Le traitement mathématique complet de ce problème a été réalisé par Grahame en tenant compte des variations de capacités selon les théories de la couche diffuse et de la couche compacte.

La figure VII.11. reprend les résultats obtenus par Grahame dans le cas du mercure en présence de solutions de NaF. Ces résultats indiquent que l'approximation ci-dessus est réaliste; de toute façon,  $\psi_0$  et  $\psi_\delta$  varient toujours dans le même sens et  $\psi_\delta < \psi_0$  et ceci d'autant plus que les solutions sont concentrées.

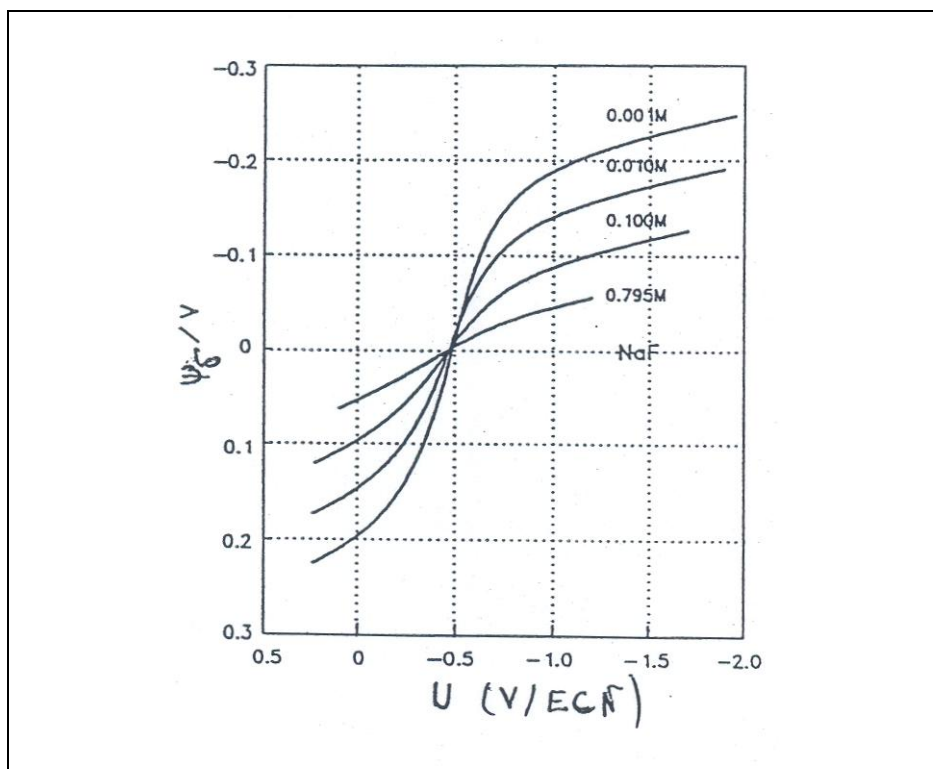


Figure VII.11. : Evolution du potentiel  $\psi_0$  en fonction du potentiel d'électrode à différentes concentrations en NaF et en l'absence d'adsorption spécifique.

Le modèle de Stern fournit une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-électrolyte pour certains systèmes, mais ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

Par exemple l'influence de l'orientation cristalline et de la nature chimique des anions sur la capacité de la double couche n'est pas explicable par ce modèle, et il faut alors faire appel à des modèles basés sur la mécanique quantique, et tenant compte de la distribution des électrons près de la surface.

#### 4. Modèle de Grahame

Pour expliquer l'adsorption spécifique, Grahame décrit un modèle comportant trois couches : en plus des deux couches du modèle de Stern, il introduit la couche interne de Helmholtz qui comprend des ions adsorbés spécifiquement. Ces ions perdent leur gaine de solvatation à l'approche de l'électrode et de plus ils peuvent posséder une charge de même signe ou de signe contraire à celle de l'électrode. Le lien entre ces ions et la surface de l'électrode est plus important que des forces électrostatiques.

Le degré d'adsorption spécifique varie avec la concentration de l'électrolyte et le potentiel de charge nulle peut être déplacé. L'adsorption spécifique va jouer un rôle important dans les applications pratiques.

On donne en général la relation de Esin-Markov :

$$\beta = \frac{1}{RT} \cdot \left( \frac{\partial (\Delta E_{PCN})}{\partial \ln a} \right)_{q_m}$$

Cette dérivée est égale à zéro sans adsorption spécifique. Pour une adsorption d'anions, à densité de charge  $q_m$  constante, le potentiel de charge nulle du métal est déplacé vers les valeurs négatives pour compenser l'adsorption.

Pour des cations, le potentiel  $E_{PCN}$  se déplace vers les potentiels positifs à  $q_m$  constant. En solution aqueuse, l'adsorption spécifique se produit uniquement près du potentiel de charge nulle, car loin de  $E_{PCN}$ , les molécules d'eau sont tellement fixées fortement qu'il est difficile de les expulser de la surface de l'électrode.

Expérimentalement, on observe que l'adsorption spécifique se produit plus avec les anions qu'avec les cations. On a signalé au début du chapitre qu'un réseau métallique pouvait être considéré comme un réseau cationique avec un nuage d'électrons libres en mouvement, il semble logique d'admettre que les anions de la solution seront plus attirés que les cations.

Le degré d'adsorption spécifique dépend de la concentration de l'électrolyte et le degré de couverture de la surface par adsorption spécifique d'ions est en général traité mathématiquement par des isothermes d'adsorption monocouches (Langmuir, Temkin, Frumkin).

Quand des substances électroactives (réductibles ou oxydables) sont adsorbées, il se produit une modification importante de la cinétique de la réaction d'électrode.

L'adsorption de substances non-électroactives peut également inhiber la réaction d'électrode. C'est le principe d'action des inhibiteurs en électrocristallisation et en corrosion des métaux (voir applications).

Enfin, des molécules organiques peuvent s'adsorber spécifiquement sur la surface du métal constitutif de l'électrode et donc remplacer l'eau dans le diélectrique du condensateur de Helmholtz. En général leur constante diélectrique plus faible entraîne une diminution de la capacité différentielle. Cette adsorption dépend du potentiel et la capacité change en fonction de ce facteur. A des potentiels suffisamment positifs ou négatifs, les molécules d'agent tensioactif sont complètement désorbées. Le champ électrique élevé conduit au remplacement des molécules les moins polaires de tensioactifs par des molécules d'eau fortement polaires. On enregistre des pics très accusés appelés pics de désorption dans les courbes de capacité différentielle.

### C. ELECTROCAPILLARITE

On appelle "courbe électrocapillaire" la représentation graphique de la tension superficielle en fonction du potentiel d'une électrode. Ces courbes sont généralement relevées à l'interface mercure-solution électrolytique.

L'équation générale de Lipmann est la relation générale qui relie toutes les variables dans les phénomènes électrocapillaires :

$$\frac{d^2 \sigma}{dE^2} = - \frac{dq}{dE} = C_d$$

Dans les systèmes chimiques, l'équation de Gibbs (voir cours de physicochimie des surfaces), donne la variation de tension superficielle en fonction du potentiel chimique des espèces adsorbées. Dans les systèmes électrochimiques, pour lesquels la tension superficielle dépend en plus du potentiel électrique appliqué, l'équation de Lippmann donne la dépendance de  $\sigma$  en fonction du potentiel.

Nous allons indiquer ci-après comment elle peut être établie.

Pour un électrolyte binaire, on a :

$$-d\sigma = \frac{\Gamma_i}{\nu_i} \cdot d\mu + q \cdot dE$$

avec :  $\Gamma_i \equiv$  excès de cations ou d'anions dans la DC  
 $\mu \equiv$  potentiel chimique du sel dissous  
 $\nu_i \equiv$  coefficient stoechiométrique des ions ( $\nu_i = 1$ , pour un sel symétrique)  
 $E \equiv$  potentiel de l'électrode  
 $q \equiv$  charge de la DC  
 ( $q = q_m = -q_s$ )

La figure VII.12. représente de telles courbes électrocapillaires mesurées avec une électrode de mercure immergée dans des solutions de KBr de différentes concentrations.

La pente de ces tracés donne la charge  $q$  de la double couche :

$$q = - \left( \frac{d\sigma}{dE} \right)$$

La densité de charge  $q$  provient d'un excès d'anions ou de cations dans la double couche.

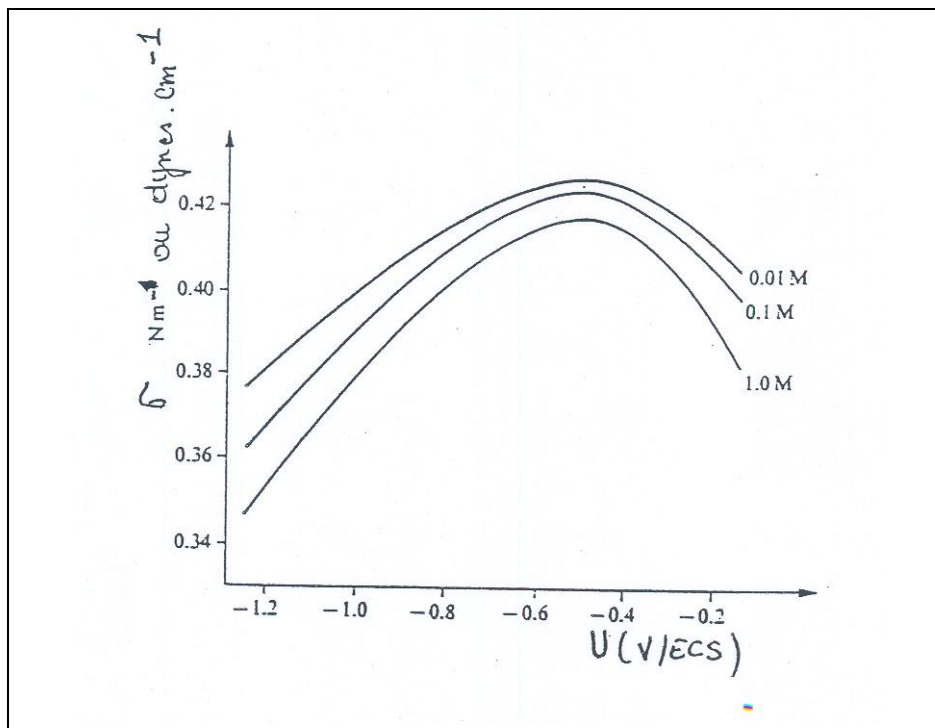


Figure VII.12. : variation de  $\sigma$  en fonction du potentiel appliqué dans des solutions de KBr.



$$q = q_m = -q_s = -z_i F \Gamma_i$$

Un potentiel supérieur au maximum de la courbe  $\sigma = f(E)$  correspond à un excès d'anions dans la DC, alors qu'un potentiel inférieur correspond à un excès de cations.

Au maximum de la courbe électrocapillaire, il n'y a pas d'excès ionique et le potentiel correspondant est appelé potentiel de charge nulle.

La capacité différentielle est définie par :  $C_d = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)_\mu$ , au potentiel de charge nulle,

la capacité passe par un minimum.

Pour déterminer la charge de l'électrode correspondant à un potentiel donné E, on intègre la capacité différentielle entre le potentiel de charge nulle  $E_{PCN}$  et le potentiel E :

$$q = \int_{E_{pcn}}^E C_d \cdot dE$$

La figure VII.13. montre schématiquement comment déterminer la charge de la DC par des mesures d'électrocapillarité :

- a) par des mesures de capacité
- b) par des mesures de tensions superficielles

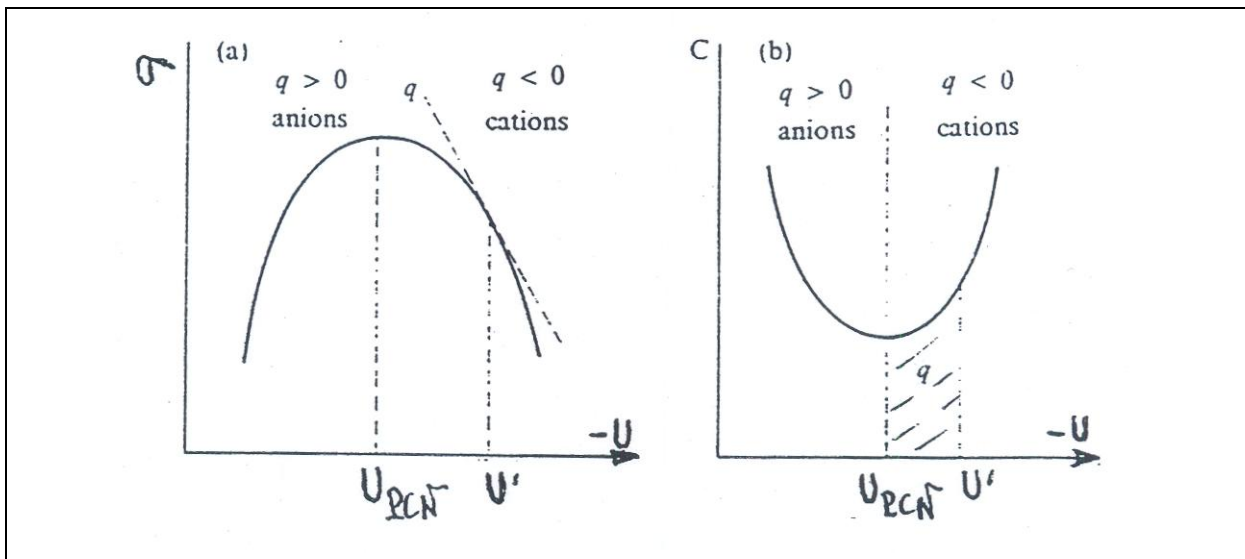


Figure VII.13. : détermination expérimentale de la charge de la double couche par la mesure de la tension de surface (a) ou de la capacité de la double couche (b).

Remarque importante

$$\begin{array}{ccc}
 q = q_m = -q_s = -z_i F \Gamma_i & & \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \text{si } q > 0 & & \text{ce sont des anions adsorbés dans la DC}
 \end{array}$$

Attention : un excès d'anions dans la DC correspond à une charge positive sur le métal et donc à une valeur positive de  $q$ . Des charges de même signe à la surface du mercure se repoussent, provoquant une extension de surface et donc une diminution de la tension superficielle, ce qui explique la forme des courbes électrocapillaires dès que l'on s'écarte du potentiel de charge nulle.

A titre d'exemple, on donne aux figures VII.14,15 et 16 les représentations des courbes électrocapillaires, des courbes de charges et de la capacité différentielle en fonction du potentiel continu dans 3 cas différents.

Figure 11 : cas classique sans adsorption spécifique.

Figure 12 : cas avec adsorption spécifique de molécules de pyridine comme tensioactif.

Figure 13 : cas de l'adsorption spécifique d'un ion halogénure.

