

Électrochimie avancée

Description des interfaces électrochimiques

Contenus et de capacités exigibles

Les attentes en termes de contenus et de capacités exigibles pour l'examen du module d'électrochimie avancée sont listées ci-après pour les deux séances traitant de la description des interfaces électrochimiques. Ce document devrait permettre de vous aider à identifier les points à réviser ainsi que de vous assurer de la maîtrise des concepts abordés.

1. Un phénomène non faradique à l'interface métal|solution, la double couche électrochimique

- ➔ Distinguer les phénomènes électrochimiques faradiques et non faradiques ;
- ➔ Expliquer qualitativement l'origine du phénomène de double couche électrochimique et ses conséquences cinétiques ;
- ➔ Modéliser une interface métal|solution par le circuit électrique équivalent de RANDLES et interpréter le sens physique des différents composants ;
- ➔ Définir une électrode idéalement polarisable/impolarisable et identifier les domaines de validité associés à ce comportement ;
- ➔ Définir la capacité surfacique de double couche électrochimique et connaître un ordre de grandeur de sa valeur en solution aqueuse ;
- ➔ Expliquer le principe de la détermination de la capacité de double couche électrochimique par voltampérométrie linéaire et l'appliquer pour remonter expérimentalement à la valeur de la capacité de double couche électrochimique ;
- ➔ Expliquer succinctement le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- ➔ Extraire de données de spectroscopie d'impédance électrochimique des paramètres cinétiques de l'interface étudiée, à partir de la donnée d'un circuit équivalent simple et des impédances complexes élémentaires ;
- ➔ Décrire le modèle de double couche de HELMHOLTZ, ses hypothèses et ses résultats en termes de capacité C_H vérifiant

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{x_H}$$

- ➔ Décrire le modèle de double couche de GOUY-CHAPMAN avec ses hypothèses ;
- ➔ Décrire le modèle de double couche de STERN avec ses hypothèses et ses résultats en termes de capacité, vérifiant

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

- ➔ Expliciter les limites et les complémentarités des modèles de double couche électrochimique ;
- ➔ Vérifier la validité et/ou exploiter numériquement les modèles de double couche électrochimique, à partir notamment de l'expression de la capacité de GOUY-CHAPMAN C_{GC} ;
- ➔ Citer des applications du phénomène de double couche électrochimique.

2. Des interfaces solution || solution aux électrodes spécifiques

- ➔ Définir et exprimer le potentiel électrochimique d'une espèce dans une phase donnée ;
- ➔ Décrire l'équilibre électrochimique à partir de l'enthalpie libre électrochimique et des potentiels électrochimiques ;
- ➔ Définir une jonction liquide et identifier le type de jonction mis en jeu ;
- ➔ Définir le potentiel de jonction et en expliquer l'origine qualitativement ;
- ➔ Prédire qualitativement le sens de polarisation d'une jonction liquide, à partir de la composition initiale des électrolytes et des mobilités des ions ;
- ➔ Exploiter l'expression générique du potentiel de jonction, l'expression étant donnée,

$$\phi_2 - \phi_1 = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \int_{(1)}^{(2)} \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

dans des cas simples (jonction de type 1, membranes sélectives, ...);

- ➔ Expliciter les conditions expérimentales permettant de minimiser la tension de jonction au niveau d'une jonction liquide ;
- ➔ Définir une électrode sélective/spécifique ;
- ➔ Expliquer le principe de fonctionnement d'une électrode spécifique ;
- ➔ Interpréter le caractère spécifique d'une membrane semi-perméable ;
- ➔ Exploiter une chaîne électrochimique ainsi que la condition d'équilibre électrochimique aux interfaces pour expliciter le lien entre la différence de potentiel mesurée et l'activité de l'ion dont est spécifique l'électrode ;
- ➔ Connaître, exploiter et discuter de la validité de la relation de NIKOLSKI

$$\Delta E = K + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \left(a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_j/z_i} \right)$$

- ➔ Discuter du caractère interférant d'un ion à partir de ses caractéristiques physico-chimiques.