

Électrochimie avancée

Description des interfaces électrochimiques

Notes aux lecteurs.

Le présent document est destiné aux étudiants de première année de master des Sciences de la Matière à l'École Normale Supérieure de Lyon. Pour autant, il est à portée d'étudiants de master de chimie physique au sein de laquelle l'électrochimie tient un place conséquente. Les candidats aux concours de l'agrégation externe et de l'agrégation externe spéciale pourront également y trouver des éléments pouvant les préparer (trop !) aux épreuves écrites.

Les notes en question sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale (CC-BY-NC), version 3.0 non transposé. Si vous repérez des erreurs ou si vous souhaitez me faire part de vos remarques, vous pouvez me contacter à [vincent.wieczny\[@\]ens-lyon.fr](mailto:vincent.wieczny[@]ens-lyon.fr).

Bonne lecture !

Vincent WIECZNY

FIGURE DE COUVERTURE. Illustration d'une pile de VOLTA, d'après Gillard, *Leçon de Physique*, 1904, Éditions Vuibert et Nony.

Électrochimie avancée

Processus non faradiques en électrochimie

1. Déterminations expérimentales de la capacité de double couche

En électrochimie, la polarisation de l'interface métal|solution se traduit par une réorganisation de la répartition des charges au voisinage de l'interface. Ainsi, par exemple, un excès de charge positif à la surface du métal d'un côté de l'interface implique un excès de charge négatif au sein de la solution directement en contact avec le métal : on parle de double-couche électrochimique.

A. Une méthode de détermination expérimentale de la capacité de double couche

On considère une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ étudiée à l'aide d'un montage à trois électrodes, comprenant une électrode de fer d'aire $\mathcal{A} = 0,0314 \text{ cm}^2$, une électrode de platine et une électrode au calomel saturée (ECS) respectivement en tant qu'électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence. On cherche à déterminer la capacité de double couche électrochimique sur électrode de fer dans des conditions acides. On acquiert des voltampérogrammes, représentés en FIGURE 1, autour du potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}} = -0,235 \text{ V/ECS}$ à différentes vitesses de balayage ν variant entre 25 et $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

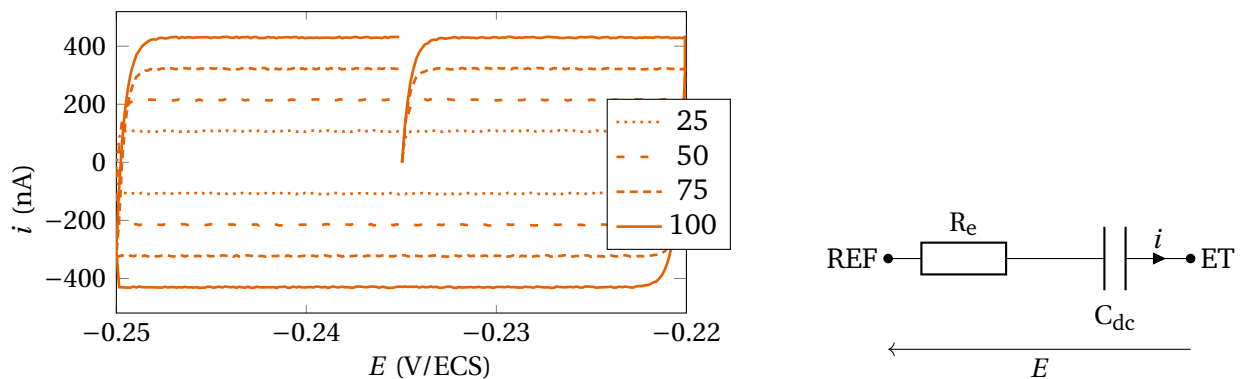


FIGURE 1 – Voltampérogrammes acquis sur électrode de fer dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à différentes vitesses de balayage ν exprimées en $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (à gauche). Circuit électrique équivalent (à droite).

1. Justifier le circuit électrique équivalent au système électrochimique étudié, en explicitant notamment la signification physique de chaque composant.
2. Montrer que le courant i circulant au sein de l'électrode de travail suit l'équation différentielle

$$\frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} i(t) = \frac{C_{\text{dc}} \nu}{\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = R_e C_{\text{dc}} \quad (1)$$

en supposant que C_{dc} est indépendant du potentiel E .

3. Sachant que $R_e \sim 100 \Omega$ et $C_{\text{dc,surf}} \sim 100 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, justifier que le courant i puisse s'écrire $i \approx C_{\text{dc}} \nu$. On pourra comparer le temps caractéristique τ au temps caractéristique de variation du potentiel τ_ν défini par $\tau_\nu = \frac{RT}{\mathcal{F} \nu}$. Commenter au regard des résultats expérimentaux.
4. Déterminer la capacité surfacique de double couche $C_{\text{dc,surf}}$ pour le système étudié. En déduire l'épaisseur d'HELMHOLTZ x_{H} dans le cadre du modèle de la double couche d'HELMHOLTZ. Commenter.

B. Dépendance en potentiel de la capacité de double couche

Pour des concentrations en électrolyte plus faibles, la capacité de la double couche électrochimique présente une dépendance en potentiel E , comme l'illustre l'exemple de la capacité surfacique de double couche d'une électrode de mercure plongée dans un électrolyte de fluorure de potassium ($K_{(aq)}^+ + F_{(aq)}^-$) à différentes concentrations c (FIGURE 2).

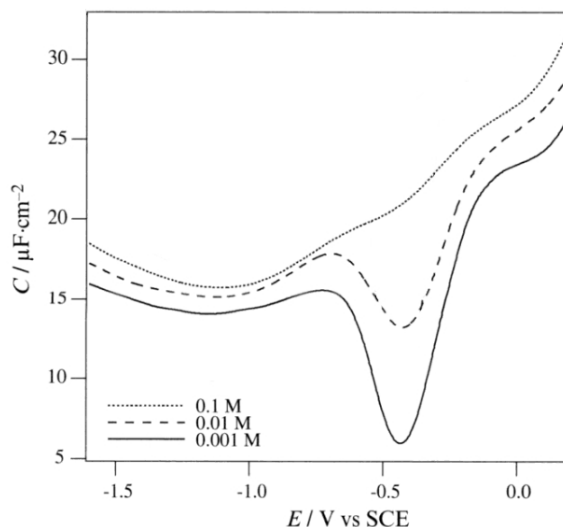


FIGURE 2 – Dépendance en potentiel de la capacité surfacique d'une électrode de mercure plongée dans des solution de fluorure de potassium pour des concentrations c allant de 0,001 à 0,1 mol·L⁻¹. Figure extraite de *Électrochimie physique et analytique* de Hubert H. GIRAULT.

5. Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer la capacité de double couche pour un potentiel E donné.
6. Définir le potentiel de charge nulle (PCN) – ou *potential of zero charge (pzc)* en anglais – et déterminer sa valeur pour le système considéré.

On rappelle l'expression de la capacité surfacique de double couche $C_{GC,surf}$ prévue par le modèle de GOUY & CHAPMAN :

$$C_{GC,surf} = z \mathcal{F} \sqrt{\frac{2 \varepsilon c}{RT}} \cosh \left[\frac{z \mathcal{F}}{2 RT} (\phi_m - \phi_{sol}) \right] \quad (2)$$

avec z et c , la charge et la concentration de l'électrolyte.

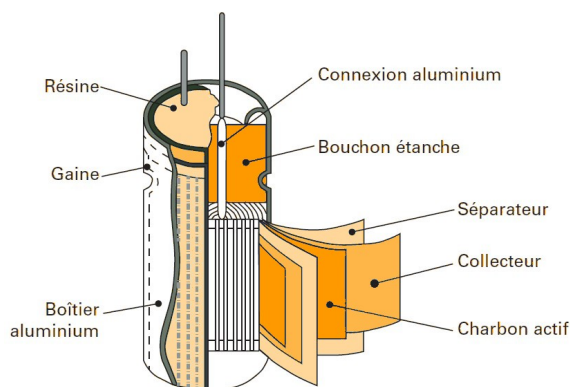
7. Expliciter les hypothèses du modèle de GOUY & CHAPMAN.
8. Représenter l'allure de la capacité surfacique $C_{GC,surf}$ en fonction de $\phi_m - \phi_{sol}$. Déterminer, dans le cadre du modèle de GOUY & CHAPMAN, la capacité surfacique $C_{GC,surf}$ au potentiel de charge nulle PCN pour une concentration $c = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
9. À partir des résultats précédents et des données expérimentales, conclure sur la validité du modèle de GOUY & CHAPMAN.
10. Proposer un modèle permettant de décrire la capacité de double couche sur toute la gamme de potentiel, où on estimera la valeur d'un nouveau paramètre introduit. Justifier le comportement pour les surtensions élevées ou pour les concentrations élevées à proximité du potentiel de charge nulle (PCN).

2. Une application de la double couche : les supercondensateurs

Les supercondensateurs ne font pas intervenir de réaction d'oxydoréduction en fonctionnement normal. Toutefois, leur fonctionnement n'en est pas moins basé sur un phénomène bien connu des électrochimistes : le phénomène de double couche. Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie qui, contrairement aux batteries, se chargent et se déchargent très rapidement et présentent une longue durée de vie, car ils peuvent accepter plus d'un million de cycles.

A. Une première approche des supercondensateurs

On se propose d'étudier les supercondensateurs au charbon actif, qui sont les plus répandus (FIGURE 3).



Caractéristiques

Électrode	charbon actif
Surface spécifique	$1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Électrolyte	acide sulfurique
Énergie massique	$0,2 - 1,1 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$
Puissance massique	$1 - 10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$
Tension	$0,8 - 1,2 \text{ V}$

FIGURE 3 – Structure et grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur au charbon actif. Figure extraite de *Techniques de l'ingénieur - Condensateurs électrochimiques et condensateurs films - Technologies et évolution*

On admet qu'un supercondensateur peut être modélisé par une double couche électrochimique d'HELMHOLTZ de capacité surfacique $C_{H,\text{surf}}$ vérifiant

$$C_{H,\text{surf}} = \frac{\epsilon}{x_H} \quad \text{avec} \quad x_H \sim 1 \text{ nm, l'épaisseur de HELMHOLTZ} \quad (3)$$

1. Expliquer la dénomination de *supercondensateur* par comparaison aux condensateurs conventionnels. Sur quels paramètres s'appuie-t-on pour en accroître la capacité ?
2. Justifier en quoi le principe de fonctionnement d'un supercondensateur permet d'assurer une charge et une décharge rapide par rapport aux accumulateurs. En quoi ce principe permet-il d'accéder à des durées de vie plus longues que les accumulateurs ?
3. Sachant que l'énergie \mathcal{E}_C stockée dans un condensateur de capacité C soumis à une tension U vaut $\mathcal{E}_C = \frac{1}{2} C U^2$, estimer l'énergie massique d'un supercondensateur au charbon actif à partir des données. Justifier électrochimiquement la valeur U de la tension de charge.

B. Mesure de la capacité d'un supercondensateur

On dispose d'un supercondensateur commercial portant les indications 22 F – 2,3 V dont on cherche à déterminer les caractéristiques expérimentalement par spectroscopie d'impédance électrochimique.

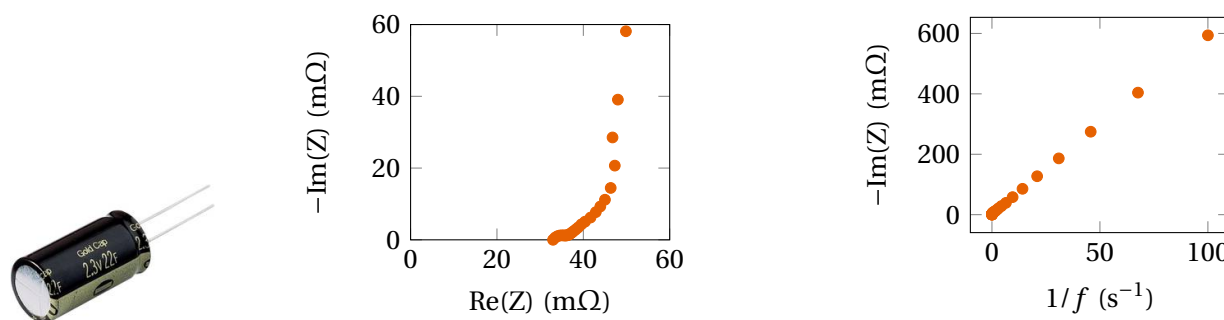


FIGURE 4 – Supercondensateur 22 F – 2,3 V et caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique

4. Expliquer succinctement le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

On suppose que l'on peut modéliser le supercondensateur par l'association en série d'une résistance de l'électrolyte R_e et d'une capacité C .

5. Déterminer l'allure du diagramme de NYQUIST ($\text{Re}(Z)$, $-\text{Im}(Z)$) pour un tel système. Que peut-on dire du modèle proposé? Déterminer, en première approximation, un ou les deux paramètres caractéristiques du supercondensateur?
6. Déterminer la capacité C à partir de la représentation graphique de $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $1/f$. Commenter.

Données.

Permittivité du vide, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

Permittivité relative de l'eau, $\epsilon = 78,5$

Constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de FARADAY, $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Électrochimie avancée

Des interfaces solution | solution aux électrodes spécifiques

1. Calibration d'une électrode spécifique aux ions cyanure

La procédure de calibration ainsi que bulletin de contrôle d'une électrode spécifique aux ions cyanure CN^- sont reportés ci-après.

Calibration procedure

Before use, the electrodes must be calibrated by measuring a series of known standard solutions, made by serial dilution of the 1000 ppm standard solution. For a full calibration, prepare 100 mL of solutions containing 200, 20, 2, and 0.2 ppm CN. If the approximate range of concentrations of the samples is known, and this is within the linear range of the ISE, then it is only necessary to make two solutions (preferably a decade apart) which span this range.

Note. 2 mL 10 M NaOH buffer solution must be added to each standard and mixed thoroughly.

```
*****
-- BULLETIN DE CONTROLE -- QUALITY CHECK REPORT --
*****
ELECTRODE SPECIFIQUE AUX IONS CN                SELECTIVE ELECTRODE FOR IONS CN
TYPE XS240 - NUMERO : 436219                    TYPE XS240 - NUMBER : 436219

Electrode de référence au calomel (TR100)      Calomel reference electrode (TR100) - Salt
munie d'une allonge remplie de KOH 0,1 M      bridge : KOH 0.1 M
Electrolyte support : KOH 0,1 M                Supporting electrolyte : KOH 0.1 M
=====
                        ETALONNAGE - CALIBRATION
=====
C(1)=1.00E-06 M                pC(1)=6.00                E(1)=-15.5 mV
C(2)=1.10E-05 M                pC(2)=4.96                E(2)=-68.2 mV
C(3)=1.11E-04 M                pC(3)=3.95                E(3)=-127.3 mV
C(4)=1.11E-03 M                pC(4)=2.95                E(4)=-185.7 mV

Temperature : 22.0 °C
SENS (25 °C) : +58.97 mV/pC      E0=-358.2 mV      B1=4.60E-07 M
```

1. Expliquer succinctement le principe d'une électrode spécifique.
2. À quoi sert l'ajout d'une solution concentrée en hydroxyde de sodium dans chaque échantillon? Deux arguments distincts sont attendus.
3. Déterminer les grandeurs caractéristiques de l'électrode spécifique calibrée. Sont-elles compatibles avec les données SENS et E0 du bulletin de contrôle?
4. En déduire le domaine de linéarité de l'électrode en question. Interpréter le sens de la grandeur B1. Comment peut-on expliquer son comportement aux faibles concentrations en ions cyanure CN^- ?