

TD 1 - Correction

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

1.1 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 (50µm 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

On prends une gouttelette chargée et de charge Q .

1.1.1 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. $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_2$.
2. $\mathbf{E}_1 = \mathbf{e}_1 + \mathbf{E}$.
3. $\mathbf{E}_2 = \mathbf{e}_2 + \mathbf{E}$.
4. $\mathbf{E}_2 = 0$. Sinon il y aurait un courant.
5. Par symétrie $\mathbf{e}_1 = -\mathbf{e}_2$ et donc $\mathbf{E}_1 = 2\mathbf{E}$.
6. Théorème de Gauss $\Rightarrow \mathbf{E}_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \hat{\mathbf{n}}$ d'où $\mathbf{E} = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \hat{\mathbf{n}}$.
7. La force électrostatique exercée sur l'élément de surface dS est :

$$dF = \sigma dS \mathbf{E} = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} dS \hat{\mathbf{n}}$$

Par analogie avec une force de pression on obtient :

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

1.1.2 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. $\Delta p \delta dV = \gamma \delta dA$
2. $\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

1.1.3 Conclusion

$$\text{d'après 1.1.1 et 1.1.2 on a : } \frac{2\gamma}{R} = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0}$$

$$\text{puisque } Q = 4\pi r^2 \sigma, \text{ on obtient } r_{max}^{3/2} = \frac{Q}{8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0}}$$

1.2 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 que

- le volume total des trois phases : $V = V_\alpha + V_\sigma + V_\beta$ est constant
- l'équilibre est atteint : 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.

$$1. \quad -d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i = \Gamma_N d\mu_N + \Gamma_S d\mu_S + \Gamma_G d\mu_G$$

2. Gibbs-Duhem en phase liquide :

$$n_N^l d\mu_N + n_S^l d\mu_S = 0 \quad \text{si } n_G^l \simeq 0 \text{ (hypothèse G peu soluble en phase liquide)}$$

Gibbs-Duhem en phase gaz :

$$n_S^g d\mu_S + n_G^g d\mu_G = 0 \quad \text{si } n_N^g \simeq 0 \text{ (hypothèse N peu volatil)}$$

$$-d\gamma = \left[\Gamma_N - \Gamma_S \frac{n_N^l}{n_S^l} + \Gamma_G \frac{n_N^l n_S^g}{n_S^l n_G^g} \right] d\mu_N$$

$$\Gamma_N^{(S)} = \Gamma_N - \Gamma_S \frac{n_N^l}{n_S^l} + \Gamma_G \frac{n_N^l n_S^g}{n_S^l n_G^g}$$

3. On peut raisonnablement considérer que $n_N^l \ll n_S^l$ et $n_S^g \ll n_G^g$ d'où au premier ordre :

$$\Gamma_N^{(S)} = \Gamma_N - \Gamma_S \frac{n_N^l}{n_S^l}$$

Ce terme peut être appelé « excès de concentration de surface », en effet si on développe on obtient :

$$\Gamma_N^{(S)} = \frac{1}{A} \left[n_N^\sigma - n_N^l \frac{n_S^\sigma}{n_S^l} \right] = \Gamma_S \left[\frac{n_N^\sigma}{n_S^\sigma} - \frac{n_N^l}{n_S^l} \right]$$

On a donc une différence entre la concentration du soluté en surface et en solution.

4. On a :

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

soit

$$\Gamma_N^{(S)} = -\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln a_N} \approx -\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln c_N}$$

On peut donc obtenir $\Gamma_N^{(S)}$ en étudiant les variations de la tension interfaciale en fonction de la concentration en soluté N. En appliquant cette étude à une espèce N chargée on va donc pouvoir obtenir une charge surfacique ainsi qu'une capacité !

1.3 Application à la détermination 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. La fenêtre de polarisation est la fenêtre pour laquelle on peut appliquer une tension différente de la tension d'équilibre sans entraîner de changements de composition chimique des phases en contact, c'est à dire une fenêtre pour laquelle aucune réaction d'oxydo-réduction n'a lieu à l'interface c'est à dire que le courant faradique est nul.

2.

$$-d\gamma = \Gamma_{Cd^{2+}}d\tilde{\mu}_{Cd^{2+}} + \Gamma_{Hg^+}d\tilde{\mu}_{Hg^+} + \Gamma_{e^-}d\tilde{\mu}_{e^-} + \Gamma_{Mg^{2+}}d\tilde{\mu}_{Mg^{2+}} + \Gamma_{H^+}d\tilde{\mu}_{H^+} + \Gamma_{Cl^-}d\tilde{\mu}_{Cl^-} + \Gamma_{H_2O}d\tilde{\mu}_{H_2O}$$

3. Variables intensives de la phase métallique = 5

$T, p, \tilde{\mu}_{Cd^{2+}}, \tilde{\mu}_{Hg^+}$ et $\tilde{\mu}_{e^-}$

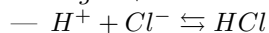
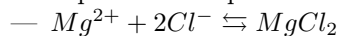
Variables intensives de la phase aqueuse = 6

$T, p, \tilde{\mu}_{Mg^{2+}}, \tilde{\mu}_{H^+}, \tilde{\mu}_{Cl^-}$ et $\tilde{\mu}_{H_2O}$

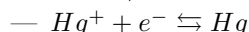
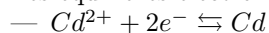
Le nombre de relations d'équilibres entre les deux phases et de 5 La variance est donc de 6, ou 4 à T et p constantes.

4. Les équilibres chimiques que l'on peut rajouter sont :

— Les équilibres ioniques :



— Les équilibres électroniques :



Ces équilibres rajoutent tous une variable intensive, ils ne font donc pas diminuer la variance du système mais il permettent de faire apparaître un terme de densité surfacique de charge électronique qui est un paramètre expérimental de grand intérêt

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. Le potentiel de charge nul (noté E^{pzc}) est le potentiel pour lequel la densité surfacique de charge électronique est nulle, soit $\sigma^M = 0$. La valeur de E^{pzc} est donc donnée par l'abscisse des maxima des différentes courbes figure 1.

6. On cherche la valeur de la pente pour déterminer la charge surfacique

— $E > E^{pzc}$:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} < 0 \Rightarrow \sigma^M > 0 : \text{charge surfacique de l'électrode positive}$$

— $E < E^{pzc}$:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} > 0 \Rightarrow \sigma^M < 0 : \text{charge surfacique de l'électrode négative}$$

7. Lorsque le métal est chargé positivement, les ions en surface sont majoritairement des cations et inversement lorsqu'il est chargé négativement ce sont des anions.

— $E < E^{pzc}$: cations en surface

On observe le même comportement pour K^+ et Na^+ : pas de comportement spécifique d'adsorption, ces cations fortement solvatés par l'eau restent dans le plan externe d'Helmoltz.

— $E > E^{pzc}$: anions en surface

On observe des comportements différents selon les anions utilisés : il y a sûrement adsorption de certains anions à la surface de l'amalgame. Les différences de comportements chimiques de ces anions entraînent un changement à la fois du potentiel de charge nulle, de la répartition de charge surfacique à l'interface et donc de la capacité différentielle de l'électrode.

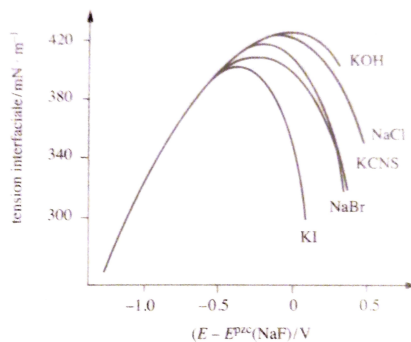


FIGURE 1 – Courbes électrocapillaires obtenues pour une électrode de mercure en présence de solutions aqueuses d'une série de sels purs².

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

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

Références :

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 Electrifées*, ELECTROCHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE, Hubert H. Girault, 2^e édition.

La section 1 de ce TD est une adaptation de la référence 3. Pour plus de détails ce livre est disponible à la BSE de l'ENS.