

50376  
1978  
153

50376  
1978  
153

# THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

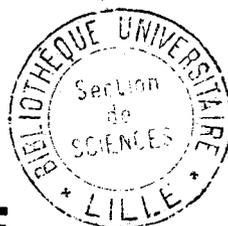
par

**Pierrick DUFLOT**

**Sujet :** MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE DE LA  
CAPACITE DIFFERENTIELLE - APPLICATION A  
L'INTERFACE MERCURE DIMETHYLSULFOXYDE

Soutenue le Novembre **1978** devant le Jury, composé de :

<b>M . LEROY</b>	} {	Président
<b>M . NICOLE</b>		Rapporteur
<b>M . NOWOGROCKI</b>		Examineur
<b>M . CLAVILIER</b>		Membres
<b>M . DEMORTIER</b>		invités



1978

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Surfaces et Interfaces de Lille (CNRS LA 253), dirigé par Monsieur le Professeur Gérard Lepoutre. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement Monsieur Antoine Demortier, chargé de Recherche du Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a suivi sur ce sujet et dont les conseils m'ont permis de mener à bien cette étude.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au Laboratoire ; que tous mes camarades reçoivent l'assurance de ma sincère amitié.

Je tiens à exprimer également ma gratitude à toutes les personnes des Laboratoires extérieurs qui m'ont apporté leur concours dans la réalisation de ce travail.

J'exprime mes remerciements à Mademoiselle Mady Lemaire, à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

# P L A N

INTRODUCTION	page	1
CHAPITRE I - RAPPELS SUR LA THEORIE DE LA DOUBLE COUCHE		2
I - 1 - Définition du potentiel de charge nulle		2
I - 2 - Structure de l'interface métal-solution		2
I - 3 - Théorie de Gouy-Chapman		3
I - 4 - Vérification de la théorie de Gouy-Chapman		6
CHAPITRE II - MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE DE DE LA CAPACITE DIFFERENTIELLE		8
II - 1 - Schéma équivalent d'une cellule électrochimique		8
II - 2 - Limitations des méthodes de mesures existantes		11
II - 2.1 - Pont d'impédance		11
II - 2.2 - Méthode potentiostatique à potentiel sinusoïdal surimposé		11
II - 2.3 - Méthode potentiostatique impulsionnelle		12
II - 2.4 - Autres méthodes		12
II - 3 - Description de la méthode de mesure retenue		13
II - 3.1 - Principe		13

II - 3.2 - Dispositif expérimental	page 17
A - Correction de la chute ohmique	17
B - Analyseur de réponse en fréquence	19
C - Automatisation	21
II - 3.3 - Mesures sur circuits passifs	25
II - 3.4 - Interface mercure-solution	33
A - Phénomène de relaxation à haute fréquence	33
B - Double référence	36
C - Interface Hg-NaF en solution aqueuse	36
D - Interface Hg-KPF <sub>6</sub> dans le DMSO	38
II - 4 - Conclusion	38
CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION	40
III - 1 - Interface mercure-solution dans le DMSO	40
III - 1.1 - Résultats	40
III - 1.2 - Point de charge nulle	40
A - Solution de KPF <sub>6</sub> et de KNO <sub>3</sub>	40
B - Solution de KBr et KI	40
III - 1.3 - Vérification de la théorie de Gouy-Chapman pour l'hexafluorophosphate de potassium	48
A - Vérification au point de charge nulle	48

	page
B - Vérification à tous les potentiels	49
III - 1.4 - Adsorption spécifique d'ions	53
A - Adsorption de l'ion césium	53
B - Adsorption des anions	53
III - 1.5 - Conclusion	56
III - 2 - Interface argent-solution	57
III - 2.1 - Electrodes d'argent polycristallines en milieu aqueux	57
III - 2.2 - Electrodes d'argent polycristallines dans le DMSO	57
III - 3 - Interface tungstène-solution	61
CONCLUSION	62
ANNEXE	63
Annexe expérimentale	63
Annexe théorique	68
BIBLIOGRAPHIE	70

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Modèle d'interface	page 4
Figure 2 : Distribution du potentiel	4
Figure 3 : Modèle d'interface avec adsorption	4
Figure 4 : Représentation d'une cellule réelle à 3 électrodes	9
Figure 5 : Schéma équivalent d'une cellule électrochimique	10
Figure 6 : Montage sur circuit passif du potentiostat avec correcteur de chute ohmique 3 E P	18
Figure 7 : Principe de fonctionnement de l'analyseur de réponse en fréquence	20
Figure 8 : Schéma de la chaîne de mesure	23
Figure 9 : Organigramme	24
Figure 10 : Diagramme d'impédance	26
Figure 11 : Expression de la capacité et de la phase en fonction de log de la fréquence	28
Figure 12 : Expression de la capacité et de la phase en fonction de log de la fréquence	29
Figure 13 : Essai dispersif de la capacité selon le potentiel continu	33
Figure 14 : Diagramme d'impédance	35
Figure 15 : Double référence	36
Figure 16 : Capacité différentielle-potentiel : solution de NaF dans l'eau	37

Figure 17 : Capacité différentielle-potentiel : solution de $\text{KPF}_6$ dans le DMSO	page 39
Figure 18 : Capacité différentielle-potentiel : solutions de $\text{KPF}_6$ dans le DMSO	41
Figure 19 : Capacité différentielle-potentiel : solutions à 0.005 M dans le DMSO	42
Figure 20 : Capacité différentielle-potentiel : solutions à 0.1 M dans le DMSO	43
Figure 21 : Capacité différentielle-potentiel : mélange KI - $\text{KPF}_6$	44
Figure 22 : Courbes de charge : solutions à 0.005 M dans le DMSO	46
Figure 23 : Expression de $1/C$ expérimentale en fonction de $c_s^{-1/2}$	50
Figure 24 : Calcul de la capacité compacte de $\text{KPF}_6$ dans le DMSO	51
Figure 25 : Calcul de la capacité : solution de $\text{KPF}_6$ 0.005 M dans le DMSO	52
Figure 26 : Expression de la fonction auxiliaire de Parsons en fonction du logarithme népérien de la concentration	55
Figure 27 : Capacité différentielle-potentiel : solution de NaF 0.01 M dans l'eau (solution contaminée)	58
Figure 28 : Capacité différentielle-potentiel : solution de NaF 0.005 M dans l'eau	59
Figure 29 : Capacité différentielle-potentiel : électrode d'argent polycristallin dans la solution de $\text{KPF}_6$ 0.005 M dans le DMSO	60

Ce travail entre dans le cadre de l'étude des interfaces, thème de recherche principal du laboratoire. Le but visé est l'analyse des interfaces polarisables électrodes solides-solvants non aqueux afin de pouvoir faire des comparaisons avec l'interface métal-eau et de mettre en évidence d'éventuelles interactions spécifiques entre l'électrode et le solvant. Dans ce travail nous avons principalement étudié l'interface mercure-Diméthylsulfoxyde (DMSO).

Le premier chapitre sera consacré à de brefs rappels sur la théorie de la double couche pour l'interface électrode-solution.

Après avoir montré les limitations des différentes méthodes de mesure utilisées, nous décrirons en détail, dans le second chapitre, la méthode que nous avons mise au point. Nous montrerons son intérêt, la précision atteinte.

Les résultats obtenus pour les interfaces Hg-DMSO et Ag-DMSO seront présentés dans le chapitre III.

# CHAPITRE I - RAPPELS SUR LA THEORIE DE LA DOUBLE COUCHE

## I - 1 Définition du potentiel de charge nulle

La structure de l'interface polarisable métal-solution a été abondamment étudiée par les électrochimistes principalement pour le système électrode de mercure-solutions aqueuses.

De nombreux ouvrages et revues ont été consacrés à ce sujet (1-4). Les mesures en milieu non aqueux sont moins nombreuses (5,6). Les résultats expérimentaux s'interprètent par le modèle de la double couche, c'est-à-dire par l'excès ou le déficit d'électrons à la surface du métal et l'excès ou le déficit d'ions près de la surface de l'électrode. L'interface se comporte comme un condensateur dont la capacité varie avec le potentiel imposé. Pour tout système il existe un potentiel où la charge de l'interface métal-solution s'annule : c'est le potentiel de charge nulle,  $E_z$ , qui est une propriété importante de l'interface. Ce potentiel varie avec la nature du métal et présente une assez bonne corrélation avec le travail de sortie des électrons; les écarts étant attribués à des interactions spécifiques métal-solvant (7,8). Dans le cas des électrodes liquides (mercure, gallium, amalgame) le potentiel de charge nulle correspond au maximum des courbes électrocapillaires (tension superficielle en fonction du potentiel). Pour les électrodes solides ce type de détermination de  $E_z$  est plus délicat (9). La méthode la plus sûre consiste à mesurer la capacité différentielle en fonction du potentiel ; en solution diluée, cette courbe passe par un minimum au potentiel de charge nulle.

## I - 2 Structure de l'interface métal-solution

Le premier modèle de l'interface est celui de Helmholtz (1853) qui assimile la double couche à un condensateur plan. Dans le modèle de Gouy et Chapman (1910-1913), les charges de l'interface, du côté de la solution, se répartissent de manière diffuse à cause du potentiel créé par l'électrode (l'électrode joue le même rôle que l'ion central dans le modèle de Debye-Hückel). Ce modèle fut complété ultérieurement par Stern (1925) pour tenir compte des adsorptions spécifiques sur l'électrode : solvant, ions, molécules. Actuellement tous les auteurs s'accordent à donner de l'interface l'image suivante:

Les deux côtés sur l'interface (métal et solution) sont chargés et le système est électriquement neutre. Le métal possède à sa surface un excès ou un déficit d'électron qui lui donne une charge négative ou positive,  $q^M$ . Le côté solution, qui possède une charge  $q = -q^M$ , peut être divisé en deux domaines : fig. 1. Le premier, au contact de l'électrode, est occupé par des molécules de solvant : c'est la solvation de l'électrode. Le second domaine contient l'excès de charge  $q$ . Les ions solvatés ne peuvent arriver en contact avec l'électrode : la distance minimale d'approche constitue le plan appelé "Outer Helmholtz Plane" (OHP). Au delà de l'OHP, la distribution des ions tend vers la distribution du sein de la solution. Le potentiel varie linéairement depuis le métal jusqu'au plan OHP puis décroît asymptotiquement jusque 0. La double couche est donc divisée en deux régions : la couche compacte et la couche diffuse. Selon le modèle de Gouy-Chapman, les interactions électrode-ions dans la couche diffuse sont de nature purement électrostatique, c'est-à-dire indépendantes de la nature du métal, des ions ou du solvant fig. 2.

Dans le cas de certaines solutions il peut se produire une adsorption spécifique des ions sur la surface du métal. Ils se trouvent alors sur "l'Inner Helmholtz Plane" ou IHP fig. 3. Pour que l'ion soit adsorbé spécifiquement, il faut que son énergie d'adsorption soit assez grande pour lui permettre de se désolvater puis d'approcher ensuite de l'électrode, même si celle-ci possède une charge de même signe que celle de l'ion. Ceci explique que l'adsorption spécifique se produira plus facilement dans le cas des ions de grande taille, pour lesquels la solvation est facilement rompue.

### I - 3 Théorie de Gouy-Chapman

Comme indiqué précédemment, la différence de potentiel  $\phi_M$  entre le métal et la solution peut se séparer en deux termes :

$$\phi_M = (\phi_M - \phi_2) + \phi_2 \quad (1)$$

où  $\phi_2$  est le potentiel au plan de moindre approche. En prenant la différentielle de  $\phi_M$  par rapport à la charge, on obtient :

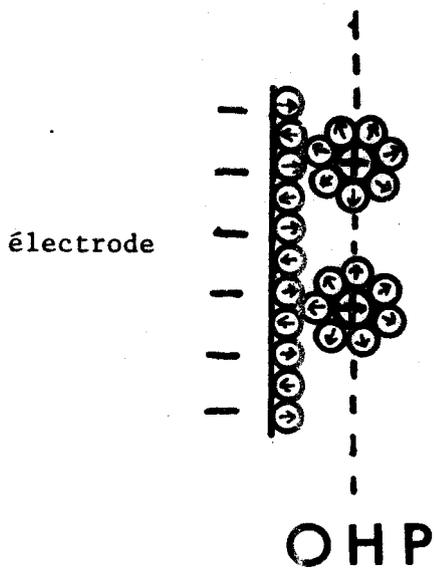


figure 1

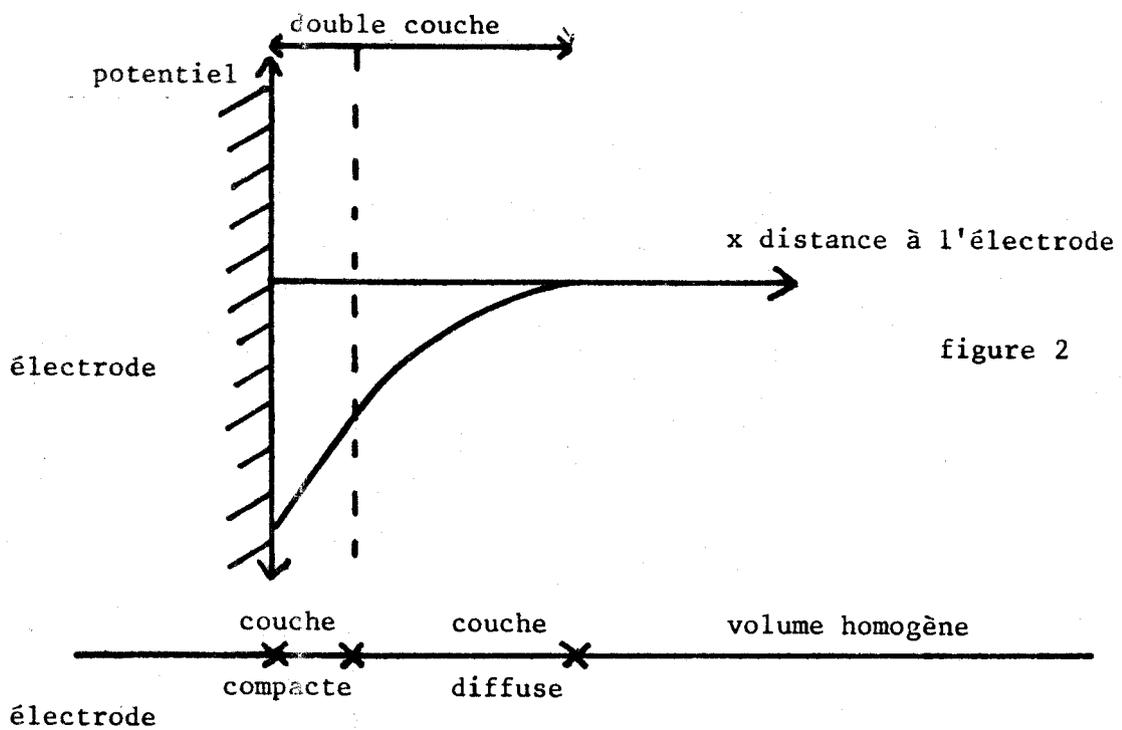


figure 2

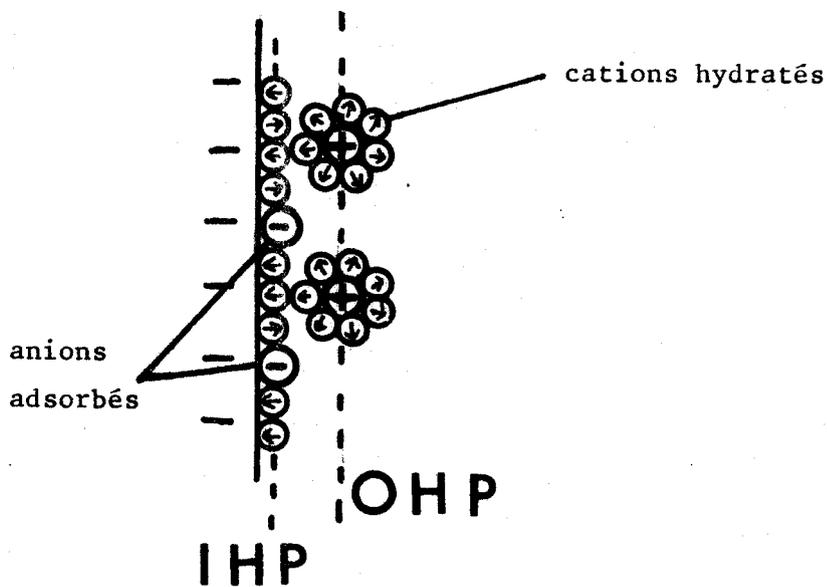


figure 3

$$\frac{\partial \phi_M}{\partial q} = \frac{\partial (\phi_M - \phi_2)}{\partial q} + \frac{\partial \phi_2}{\partial q} \quad (2)$$

soit

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \quad (3)$$

où C est la capacité différentielle de l'interface,

$C_c$  la capacité de la double couche compacte

et  $C_d$  celle de la couche diffuse.

L'intérêt de la théorie de Gouy-Chapman est de pouvoir calculer la contribution de la couche diffuse et donc, à partir des mesures expérimentales de la capacité C, d'atteindre la capacité compacte c'est-à-dire les interactions électrode-solvant ou l'adsorption spécifique (ions ou molécules).

Dans la couche diffuse les interactions sont purement électrostatiques et le problème peut être résolu en écrivant l'équation de Poisson-Boltzmann : la dérivée seconde du potentiel électrostatique moyen est égale à la densité de charge locale.

C'est-à-dire

$$\frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} = - \frac{4 \pi}{\epsilon} \sum_i e_i \cdot c_i \exp \left( - \frac{e_i \phi_x}{k T} \right) \quad (4)$$

$\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant

$k$  est la constante de Boltzmann

$\phi_x$  est le potentiel électrostatique moyen au point x

$c_i$  est la concentration de l'ion i dans le sein de la solution

$e_i$  est la charge de l'ion i

Le terme exponentiel indique que la distribution des charges à une distance x de l'électrode est donnée par une distribution de Boltzmann et que l'énergie qui détermine la distribution des charges est simplement fournie par le potentiel électrostatique moyen. Le potentiel  $\phi$  s'obtient donc par l'intégration de l'équation 4. Pour cela il faut choisir une référence de potentiel électrostatique ; on définit que le potentiel et le champ électrique sont nuls au coeur de la solution :

$$\phi_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \phi_x}{\partial x \rightarrow \infty} = 0$$

La deuxième constante d'intégration est donnée par le fait qu'il n'y a pas de charge entre le métal et le plan de moindre approche et il est alors facile de déterminer le potentiel  $\phi_2$  au plan de moindre approche.

(Les calculs sont développés en annexe).

Nous pouvons alors définir pour un électrolyte symétrique de valence  $Z$  et de concentration  $c_s$  une relation entre le potentiel  $\phi_2$  et la charge de l'électrode

$$q = + 2 A \sinh \left( \frac{|Z| f \phi_2}{2} \right) \quad (5)$$

$$\text{où } A = \left( \frac{R T \epsilon c_s}{2 \pi} \right)^{1/2} \quad \text{et } f = \frac{F}{R T}$$

$F$  est la constante de Faraday

$R$  la constante des gaz parfaits

ce qui permet, en utilisant l'équation 2, d'extraire la valeur de  $C_d$

$$C_d = |Z| f A \cosh \left( \frac{|Z| f \phi_2}{2} \right) \quad (6)$$

#### I - 4 Vérification de la théorie de Gouy-Chapman

La validité de la théorie de Gouy-Chapman a été confirmée par de nombreux faits expérimentaux.

L'équation 6 indique que la capacité de la couche diffuse est minimale au point de charge nulle, et que le minimum est d'autant plus prononcé que la solution est diluée : ce minimum s'observe expérimentalement et nous avons indiqué précédemment que ceci constituait la méthode la plus sûre pour obtenir le point de charge nulle pour les électrodes solides.

Selon les équations 3 et 6, au point de charge nulle, l'inverse de la capacité mesurée doit être une fonction linéaire de  $1/\sqrt{c_s}$ . Cette relation linéaire, qui a été vérifiée de nombreuses fois avec la pente attendue, permet de calculer la capacité de la couche compacte.

Les deux expériences mentionnées ci-dessus permettent de vérifier la théorie de Gouy-Chapman au point de charge nulle. Si l'on suppose comme Grahame (1) que la capacité de la couche compacte ne dépend que de la charge de l'électrode, et est indépendante de la concentration de la solution, il est possible de vérifier la théorie de Gouy-Chapman dans un grand domaine de potentiel. En effet, à partir de mesures de la capacité en fonction du potentiel pour une solution relativement concentrée, on obtient par intégration la charge  $q$ , le potentiel  $\phi_2$  et la valeur de  $C_d$ . Il est alors facile de calculer la capacité de la couche compacte  $C_c$  en fonction du potentiel. Ensuite pour des solutions plus diluées, on détermine de la même manière  $C_d$  et on calcule la capacité théorique par l'équation 3. L'accord entre l'expérience et la théorie est excellent dans le cas des solutions aqueuses de NaF (10) qui ne donnent pas de phénomènes d'adsorption.

Le modèle donné dans la figure 1 et la théorie de Gouy-Chapman correspondent donc à une bonne description de la double couche. Les écarts entre l'expérience et la théorie pourront donc être attribués à des interactions spécifiques entre ions ou molécules et l'électrode.

Dans le chapitre III nous donnerons des résultats qui confirment la validité de ce modèle pour des solutions dans le diméthylsulfoxyde.

## CHAPITRE II - MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE DE LA CAPACITE DIFFERENTIELLE

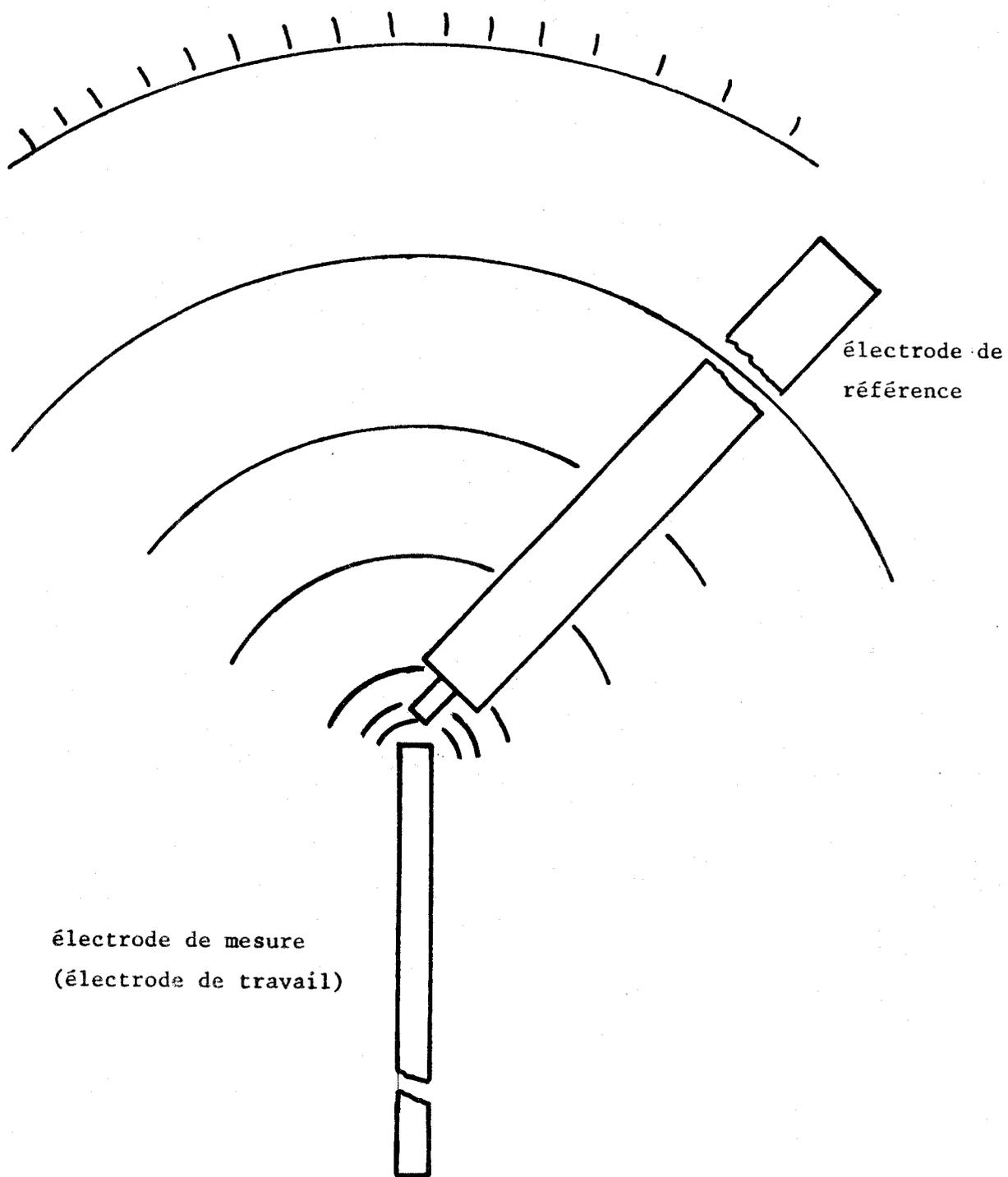
### II - 1 Schéma équivalent d'une cellule électrochimique

Nous avons vu précédemment qu'une électrode polarisable idéale se comportait comme une capacité qui varie en fonction du potentiel ; cette électrode peut donc être représentée par un condensateur parfait en série avec la résistance de la solution électrolytique. En fait cette électrode idéale n'existe pas et toute cellule réelle est toujours traversée par un courant continu dû à des réactions d'oxydation ou de réduction de traces d'impuretés. L'électrode polarisable réelle peut donc être assimilée à une capacité,  $C$ , aux bornes de laquelle est branchée une impédance faradique que nous assimilerons ici à une résistance pure  $R_f$  (11).

Il faut également tenir compte de la résistance de la solution électrolytique située entre l'électrode étudiée et l'électrode auxiliaire. Comme il n'est pas possible de placer l'électrode de référence en contact avec l'électrode de travail, une partie de la résistance de solution sera donc située entre ces deux électrodes. A cause de cette résistance,  $R_e$ , appelée résistance électrolytique ou résistance non compensée, la tension aux bornes de la double couche,  $V_e$ , n'est pas égale à la tension de consigne,  $V_c$ , mais à  $V_c - R_e \cdot I$ . Cet effet, souvent négligeable en solutions aqueuses ou concentrées, peut devenir important en solutions non aqueuses diluées et constitue la cause de nombreux effets indésirables en alternatif. Cette résistance de chute ohmique peut être minimisée en plaçant l'électrode de référence aussi près que possible de l'électrode de travail et (ou) en utilisant un dispositif de correction ou de compensation. Une revue (12) a été récemment consacrée à ce problème.

Dans la suite de ce travail nous appellerons  $R_e$  la résistance non compensée,  $R_o$  la résistance de solution entre l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire, la résistance totale de la solution étant égale à  $R_o + R_e$ . La cellule électrolytique représentée par la fig.4 peut donc se ramener au schéma équivalent de la fig. 5.

contre électrode (électrode auxiliaire)

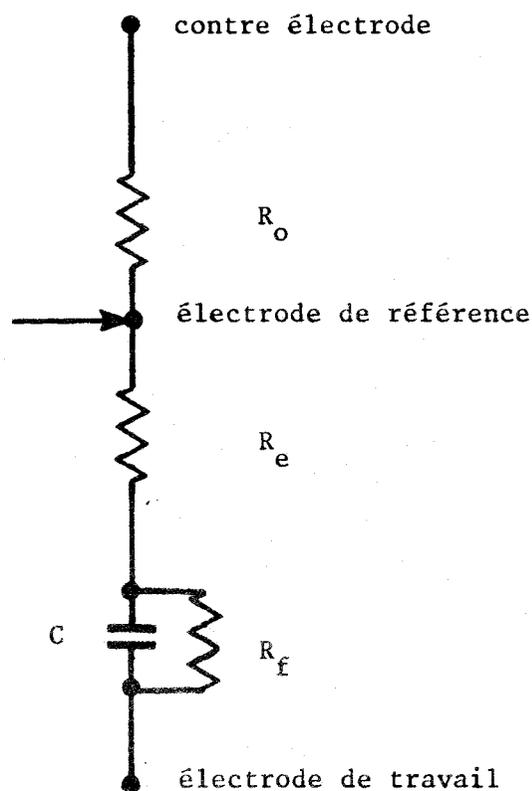


électrode de mesure  
(électrode de travail)

figure 4

Représentation d'une cellule réelle à trois électrodes avec  
trace des surfaces équipotentiellles sur un plan méridien





$R_e$  = Résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence

$R_o$  = Résistance de solution entre la contre électrode et l'électrode de référence

$R_o + R_e$  = Résistance totale de la solution

$R_f$  = Résistance de fuite dûe au courant faradique

$C$  = Condensateur représentant la capacité de double couche

figure 5

Schéma équivalent d'une cellule électrochimique



## II - 2 Limitations des méthodes de mesures existantes

### II - 2.1 - Pont d'impédance

Si la surface de l'électrode auxiliaire est beaucoup plus grande que celle de l'électrode de travail et si la résistance faradique est très grande, le schéma de la fig. 5 se ramène à un circuit R - C série que l'on peut facilement mesurer au pont d'impédance à tension sinusoïdale (13). Les fréquences utilisées sont relativement élevées (quelques centaines de Hertz) afin de limiter les problèmes de bruit. Comme la précision du pont d'impédance est optimale lorsque le terme résistif est du même ordre de grandeur que le terme capacitif il sera difficile d'étudier les solutions diluées en milieu non aqueux. Ainsi, pour l'interface Hg-DMSO, Payne (14) ne donne aucun résultat pour des concentrations inférieures à  $10^{-2}M$ . La recherche de l'équilibre du pont est longue et l'emploi de la méthode est généralement limité à l'étude de l'électrode à goutte tombante de mercure pour laquelle le problème de contamination de la surface ne se pose pas. Enfin la construction d'un pont d'impédance est délicate : isolation des circuits alternatif et continu, équilibrage des branches du pont, position du point de masse... (15)

### II - 2.2 - Méthode potentiostatique à potentiel sinusoïdal surimposé (16)

Cette méthode utilise un montage potentiostatique. A la tension de consigne continue on ajoute une tension alternative de fréquence F et de faible amplitude,  $V_e$  ; on mesure la composante alternative du courant,  $I_a$ , en plaçant une résistance,  $R_e$ , dans le circuit de l'électrode auxiliaire. S'il n'y a pas de courant faradique,  $R_f \gg 1/C \omega$ , l'impédance, Z, comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est égale à :

$$Z = R_e - \frac{j}{C \omega}$$

où  $\omega$  est la pulsation ( $\omega = 2 \pi F$ )

et le courant égal à :

$$I_a = \frac{V_e}{Z} = V_e C \omega \cdot \sin \theta$$

où  $\theta$  est le déphasage entre  $I_a$  et  $V_e$ . Si la résistance de chute ohmique  $R_e$  est faible devant  $1/C \omega$ , c'est-à-dire si  $\theta$  est proche de  $90^\circ$ , on obtient la capacité de la double couche :

$$C = \frac{I_a}{V_e \omega}$$

En faisant varier lentement (devant la fréquence utilisée) le potentiel continu on peut obtenir par enregistrement du courant des courbes  $C = f(E)$ .

Cette méthode a permis de nombreuses mesures de capacité de double couche pour des interfaces électrodes solides-solutions aqueuses (17,18). En principe cette méthode pourrait être appliquée aux solutions non aqueuses : il suffirait d'utiliser des fréquences suffisamment faibles pour que la condition  $\theta \sim 90^\circ$  soit respectée. En fait plus la fréquence diminue, moins la condition  $R_f \gg 1/C \omega$  est vérifiée.

### II - 2.3 - Méthode potentiostatique impulsionnelle

Dans cette méthode on impose à l'électrode un échelon de tension  $\Delta V$  de faible amplitude. En analysant la courbe courant en fonction du temps il est possible de déduire la capacité de double couche. Pour éviter les erreurs il faut que le temps de montée du potentiostat soit inférieur au temps de charge du circuit R - C.

Récemment Brzostowska et al (19) ont utilisé cette méthode et un appareillage amélioré afin de tenir compte de la résistance de chute ohmique pour déterminer la capacité différentielle d'électrodes solides en milieu aqueux. Cependant les auteurs ne donnent aucune indication sur le domaine de fréquence utilisable, la précision et la reproductibilité des mesures et sur l'influence d'une réaction faradique.

### II - 2.4 - Autres méthodes

Nous pouvons mentionner la méthode galvanostatique impulsionnelle qui consiste à imposer un échelon de courant  $\Delta I$  à l'électrode (20). L'analyse de la réponse en fonction du temps  $V = f(t)$  donne la résistance de chute ohmique  $R_e$  et la capacité C. Cette méthode n'est pas très précise car la courbe  $V(t)$  est obtenue par photographie

d'un oscillogramme. En présence de réaction faradique seul le début de la courbe (quelques ms ou  $\mu$ s) est utilisable.

De même nous pouvons rappeler une méthode qui peut être utilisée en première approche pour déterminer le potentiel de charge nulle. Cette méthode consiste en un balayage rapide triangulaire en tension de façon à ce que le courant capacitif soit supérieur au courant faradique. La courbe  $I = f(E)$  est obtenue par photographie d'un oscillogramme ; cette méthode est donc imprécise. De plus il se pose le problème de correction de chute ohmique en balayage rapide.

## II - 3 Description de la méthode de mesure retenue

### II - 3.1 - Principe

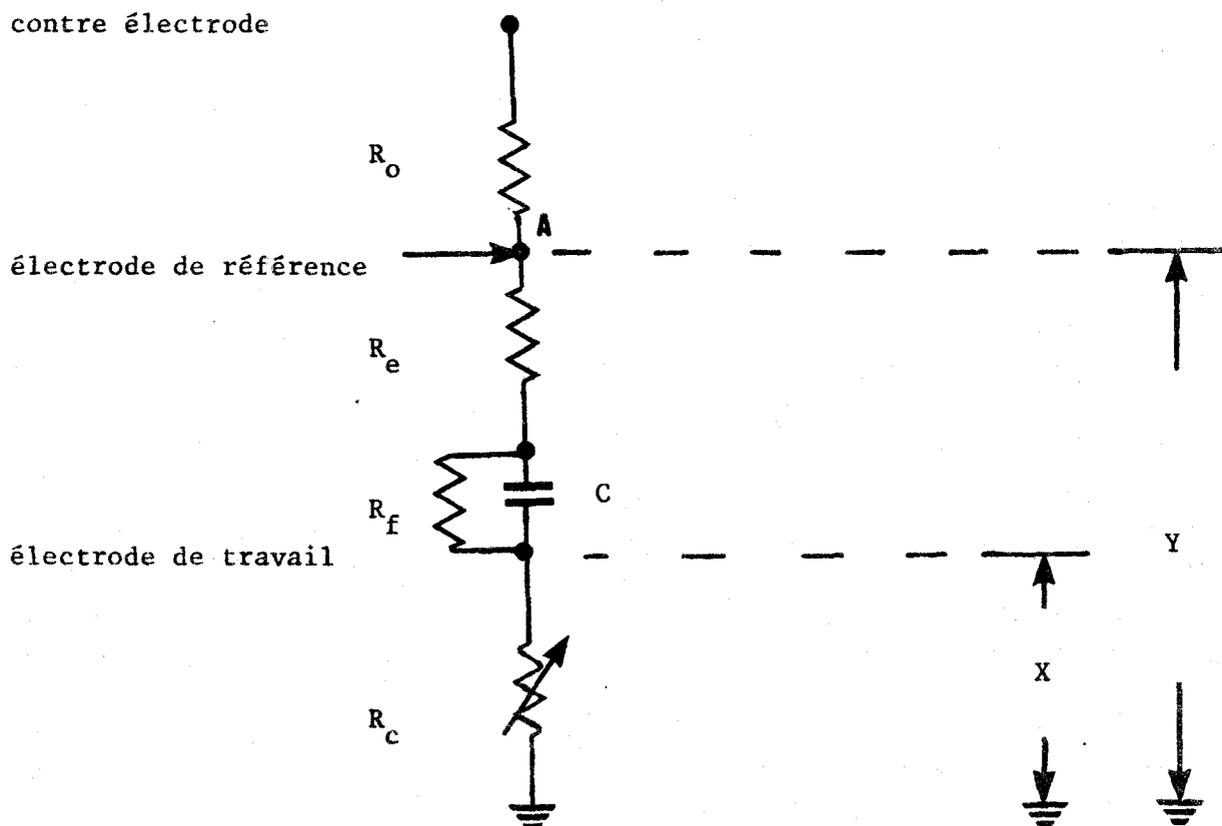
Puisqu'aucune des méthodes décrites précédemment ne donne entièrement satisfaction (difficultés expérimentales, imprécision, limites) il nous fallait trouver une autre méthode. De plus, il nous a semblé préférable de retenir un dispositif potentiostatique à tension sinusoïdale surimposée, le plus facile à utiliser expérimentalement.

La méthode potentiostatique mentionnée plus haut ne donne de bons résultats que si la double condition :

$$R_e \ll \frac{1}{C\omega} \ll R_f$$

est remplie, ce qui suppose que  $R_f$  soit  $10^3$  ou  $10^4$  fois plus grand que  $R_e$ . Si cette condition n'est pas remplie il faut pouvoir déterminer trois inconnues  $R_e$ ,  $C$ ,  $R_f$  alors que la mesure de l'impédance de l'électrode ne donne que deux informations (partie réelle et partie imaginaire). Pour lever cette indétermination il faut pouvoir déterminer une des inconnues dans un domaine de fréquence où les deux autres n'interviennent pas et ensuite déterminer les deux autres termes dans un autre domaine de fréquence. L'examen de la figure 5 montre que pour des fréquences élevées la capacité  $C$  "court-circuite" la résistance faradique : la résistance  $R_e$  pourra être mesurée. La capacité sera obtenue par des mesures à fréquence plus faible.

Pour déterminer l'impédance de l'électrode il faut connaître l'intensité traversant la cellule : celle-ci peut être facilement mesurée à l'aide d'une résistance de valeur connue placée entre l'électrode de travail et la terre. Le circuit complet est donc représenté par le schéma suivant.



$R_e$  = Résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence

$R_o$  = Résistance de solution entre la contre électrode et l'électrode de référence

$R_o + R_e$  = Résistance totale de la solution

$R_f$  = Résistance de fuite due au courant faradique

$R_c$  = Résistance extérieure de valeur connue

$C$  = Condensateur représentant la capacité de double couche

Soit I le courant qui traverse la cellule

X la tension aux bornes de  $R_c$

Y la tension entre A (électrode de référence) et la terre

En notation complexe

$$Y = I \left( R_e + R_c + \frac{R_f}{1 + j C \omega R_f} \right) \quad \text{avec } \omega = 2\pi F$$

où F est la fréquence

$$\text{et } X = I R_c$$

L'impédance réduite du circuit, donnée par le rapport de la tension Y à la tension X, est égale à :

$$\begin{aligned} \frac{Z}{R_c} = \frac{Y}{X} &= \frac{R_e}{R_c} + 1 + \frac{R_f}{R_c} \cdot \frac{1}{1 + j C \omega R_f} \\ &= \frac{R_e}{R_c} + 1 + \frac{R_f}{R_c (1 + C^2 \omega^2 R_f^2)} - j \frac{C \omega R_f^2}{R_c (1 + C^2 \omega^2 R_f^2)} \end{aligned}$$

$$\text{soit } \frac{Y}{X} = A - jB \quad \text{avec } A = \frac{R_e}{R_c} + 1 + \frac{R_f}{R_c (1 + C^2 \omega^2 R_f^2)} \quad (7)$$

$$\text{et } B = \frac{C \omega R_f^2}{R_c (1 + C^2 \omega^2 R_f^2)} \quad (8)$$

A représente la partie réelle de l'impédance et B la partie imaginaire.

Nous obtenons donc deux équations reliant trois inconnues  $R_f$ ,  $R_e$ , C

Dans le cas où  $R_f$  est infini ou très grand devant  $1/C \omega$  le problème se résoud de lui-même

$$\frac{R_f}{R_c} \cdot \frac{1}{C^2 \omega^2 R_f^2} \rightarrow 0$$

$$\text{d'où } A = \frac{R_e}{R_c} + 1$$

$$\text{et } B = \frac{1}{R_c C \omega}$$

ce qui donne  $R_e = R_c (A-1)$

$$C = \frac{1}{R_c \cdot B \cdot \omega}$$

Si  $R_f$  n'est pas infini nous pouvons connaître  $R_e$  par des mesures à fréquences élevés et  $R_c$  et  $C$  par des mesures à fréquences plus faibles. En effet, en combinant les équations 7 et 8 on obtient la relation 9 :

$$A = \frac{R_e}{R_c} + 1 + \frac{1}{R_f C} \cdot \frac{B}{\omega} = M_\infty + \frac{1}{R_f C} \cdot \frac{B}{\omega} \quad (9)$$

A partir des mesures de  $A$  et de  $B$  à plusieurs fréquences il sera possible d'obtenir par une méthode de moindres carrés la valeur de  $M_\infty = 1 + R_e/R_c$ . Puis connaissant  $M_\infty$  et  $A$  et  $B$  aux fréquences plus faibles on obtient facilement  $R_f$  et  $C$ . En effet, si l'on pose :

$$\frac{B}{A - M_\infty} = R_f C \omega = Q$$

On obtient :  $R_f = R_c \cdot B \cdot \frac{Q^2 + 1}{Q}$

et  $C = \frac{1}{R_c B \omega} \cdot \frac{Q^2}{Q^2 + 1} \quad (10)$

Remarque : On montre facilement que l'imprécision sur la détermination de  $C$  sera d'autant plus grande que le déphasage sera faible. Si l'on emploie la notation polaire ( $A = R \cos \theta$  et  $B = R \sin \theta$ ) l'équation 4 devient :

$$C = \frac{1}{R_c \omega} \cdot \frac{R \sin \theta}{(R - M_\infty)^2 + 4 R M_\infty \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}} \quad (11)$$

Le déphasage  $\theta$  sera faible aux fréquences élevées ; dans ce cas R sera toujours proche de  $M_\infty$ . L'équation 11 se réduit alors à

$$C = \frac{1}{2 M_\infty R_c \omega} \cotg \frac{\theta}{2}$$

$$\text{et } \frac{\Delta C}{C} \text{ tend vers } \frac{\Delta \theta}{\theta}$$

Le déphasage sera également faible aux fréquences basses si l'impédance de la capacité est grande devant  $R_f$  ( $Q \ll 1$ ). L'équation 11 se ramène à :

$$C = \frac{1}{R_c \omega} \cdot \frac{R \sin \theta}{(R - M_\infty)^2}$$

$$\text{et } \frac{\Delta C}{C} \text{ tend vers } \frac{\Delta \theta}{\theta}$$

Nous verrons plus loin que l'on peut obtenir une bonne précision sur la capacité si l'angle de phase est supérieur à 5 ou 10°, ce qui correspond à un large domaine de fréquence.

## II - 3.2 - Dispositif expérimental

### A - Correction de la chute ohmique

Dans le schéma précédent la résistance extérieure  $R_c$  est placée entre la capacité C et la masse, c'est-à-dire pour une cellule réelle entre l'électrode de travail et la masse. Ceci n'est pas recommandé car la résistance  $R_c$  ajoutée augmente encore l'erreur due à la résistance de chute ohmique. En fait nous avons choisi ce montage car il convient au potentiostat équipé d'une correction de chute mis au point par Malaterre (21) et construit par la compagnie 3EP.

La figure 6 donne le schéma de principe du potentiostat et de la correction de chute ohmique. L'amplificateur opérationnel P délivre une tension de sortie  $V_s$  égale à :



$$V_s = K (V'_e - V'_c)$$

Puisque le gain, K, de l'amplificateur est très grand (14 000) et  $V_s$  limité à 10 V :

$$V'_e \approx V'_c$$

$$V'_e = V_e + (R_e + R_c) I$$

$$V'_c = V_c + 2 R_c I$$

On voit donc que la tension aux bornes de l'électrode de travail,  $V_e$ , sera égale à la tension de consigne,  $V_c$ , lorsque  $R_c$  sera égal à  $R_e$ . On dit alors que la chute ohmique est compensée. Si  $R_c$  est inférieur à  $R_e$ , la tension aux bornes de l'électrode est inférieure à la tension de consigne mais  $V'_e$  est toujours égale à  $V'_c$ . La mesure de  $M_\infty$  équation 9 permet de vérifier le réglage, car ce terme tend vers 2 quand  $R_c$  tend vers  $R_e$ .

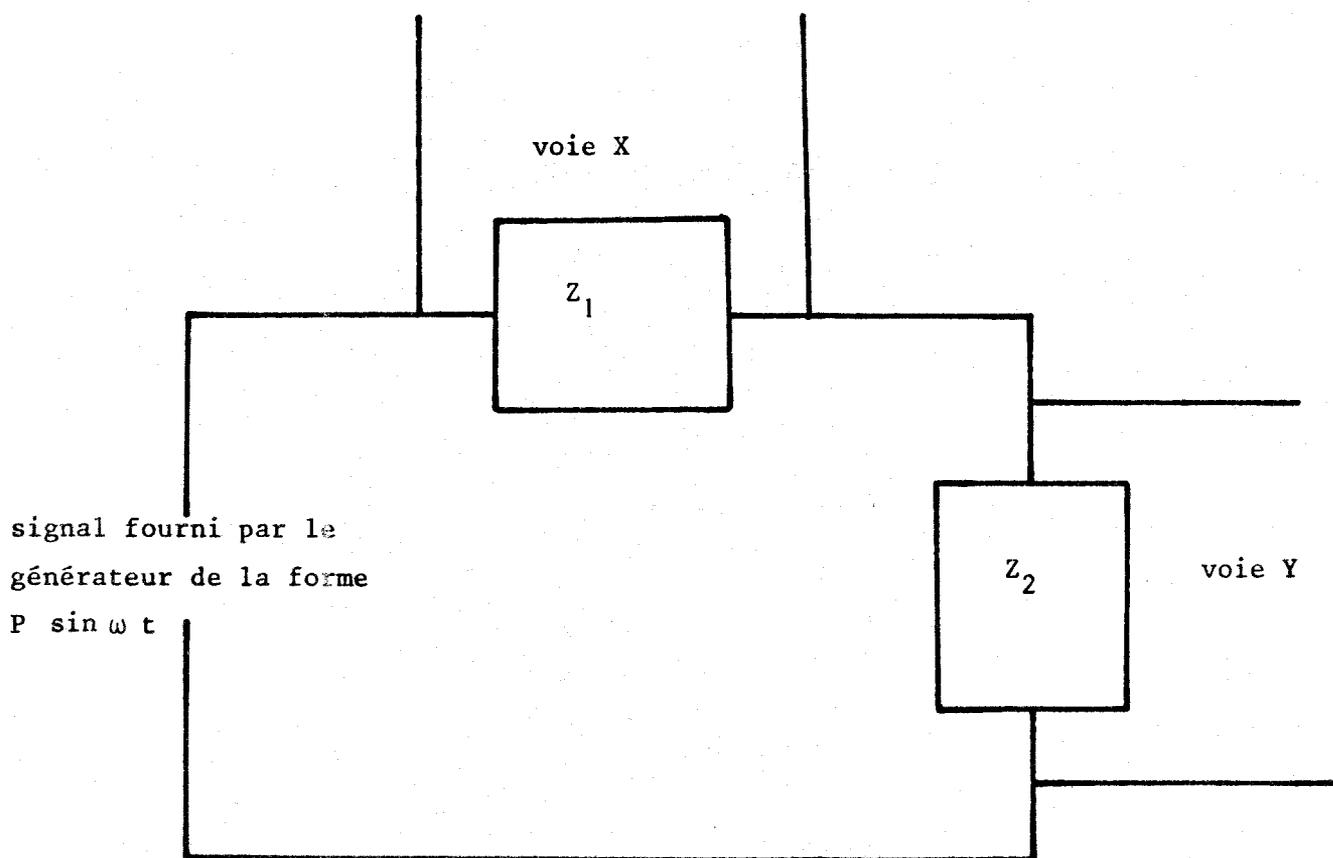
La tension de l'électrode de référence  $V'_e$  est accessible sous faible impédance à la sortie de l'amplificateur A03 ; de même  $R_c I$  est accessible à la sortie de l'amplificateur A01. Il est donc possible de mesurer les tensions "à l'extérieur" de la cellule, donc sans perturber le système.

#### B - Analyseur de réponse en fréquence

La mesure du rapport (en module et en phase) des tensions  $V'_e$  et  $R_c I$  peut s'effectuer commodément à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence, appareil déjà utilisé pour des mesures d'impédance d'électrodes non polarisées (22). L'analyseur utilisé (SOLARTRON type 1177) se compose d'une partie générateur et d'une partie détection. Le générateur fournit une tension alternative (sinusoïdale, carrée ou triangulaire) qui sert de référence de phase dont on peut faire varier la fréquence et l'amplitude ( $10^{-4}$  à  $10^4$  Hz ;  $10^{-2}$  à 10 V). Le détecteur présentant deux entrées, voie X et voie Y, peut mesurer indépendamment deux tensions. La figure (7) donne le principe d'utilisation. Pour cela il effectue les calculs suivants

$$A_x = \frac{2}{nT} \int_0^{nT} X(\omega) \cdot \sin(\omega t + \theta(\omega)) \cdot \sin \omega t \, dt = X \cos \theta$$

tension en phase



$Z_1$  et  $Z_2$  représentent le circuit extérieur

en X le signal est de la forme  $X(\omega) \sin(\omega t + \theta(\omega))$

en Y le signal est de la forme  $Y(\omega) \sin(\omega t + \theta'(\omega))$

figure 7

Principe de fonctionnement de l'analyseur de réponse en fréquence

$$B_x = \frac{2}{n T} \int_0^{n T} X(\omega) \cdot \sin(\omega t + \theta(\omega)) \cos \omega t \cdot dt = X \sin \theta$$

tension en quadrature

T est la période et n T le temps de la mesure.

La précision du calcul (élimination du bruit) est d'autant meilleure que le temps d'intégration est long. Pour toutes les mesures nous avons retenu n = 10 et fait des moyennes sur trois mesures.

Les résultats peuvent être affichés

- soit en coordonnées cartésiennes  $A_x$  et  $B_x$
- soit en coordonnées polaires  $R_x = \sqrt{A_x^2 + B_x^2}$
- et l'argument  $\theta_x = \text{Arc tg} \left( \frac{B_x}{A_x} \right)$

L'appareil peut effectuer le même calcul pour la voie Y et afficher directement le quotient Y/X

- soit en coordonnées polaires : Module  $R = \frac{R_y}{R_x}$
- Argument  $\theta = \theta_y - \theta_x$
- soit en coordonnées cartésiennes  $A = R \cos \theta$   
 $B = R \sin \theta$

Nous choisirons l'un ou l'autre mode suivant le type de mesures effectuées.

### C - Automatisation

L'analyseur Solartron 1177 présente l'avantage d'être entièrement compatible aux calculateurs. Toutes les fonctions et commandes sont programmables et tous les paramètres et résultats des mesures sont disponibles à travers un interface. Cette caractéristique est très importante

pour l'étude des interfaces électrodes stationnaires-solution. En effet l'automatisation des mesures se traduit par un gain de temps considérable ce qui limite la contamination des électrodes et, pour un temps d'expérience donné, permet un plus grand nombre de mesures d'où une meilleure précision.

L'arrangement expérimental est représenté schématiquement par la figure 8 . Le calculateur H.P. 9825 A, équipé de l'interface HP 98034 A, commande l'analyseur Solartron 1177 équipé de l'interface 1183 C, le traceur de courbe HP 9872 et un générateur de tension continue (construit au laboratoire). La tension de consigne (continue et alternative) est envoyée au sommateur du potentiostat. Les tensions  $V'_e$  et  $R_c I$  sont mesurées sur les voies Y et X de l'analyseur. Les paramètres de l'expérience (tension continue - tension alternative, fréquence, ) prévus par le programme sont imposés aux instruments par le calculateur qui donne ensuite l'ordre d'effectuer une mesure. Lorsque le calculateur détecte la fin d'une mesure, les résultats sont transférés de la mémoire de l'analyseur à celle du calculateur où ils sont traités ou stockés. En fin d'expérience les résultats peuvent être imprimés ou représentés graphiquement par le traceur de courbe.

Remarque : Le calculateur 9825 est équipé des mémoires mortes 98210 A et 98216 A qui étendent les possibilités de la machine : programmation, entrées et sorties, gestion de la table traçante...

## II - 4.2 - Déroulement d'une expérience type

L'organigramme du programme gérant une mesure de la capacité de double couche en fonction du potentiel est donné figure 9. Il comprend plusieurs parties que nous allons décrire successivement.

1 - Impression des références de l'expérience (date, solvant, sel, concentration...)

2 - Initialisation pour le réglage de la compensation de chute ohmique :

- fréquence élevée : 1 à 5 K Hz
- forme de la tension alternative : carrée
- valeur de la tension alternative : 0.01 ou 0.005 V eff.
- potentiel continu : proche du potentiel de charge nulle

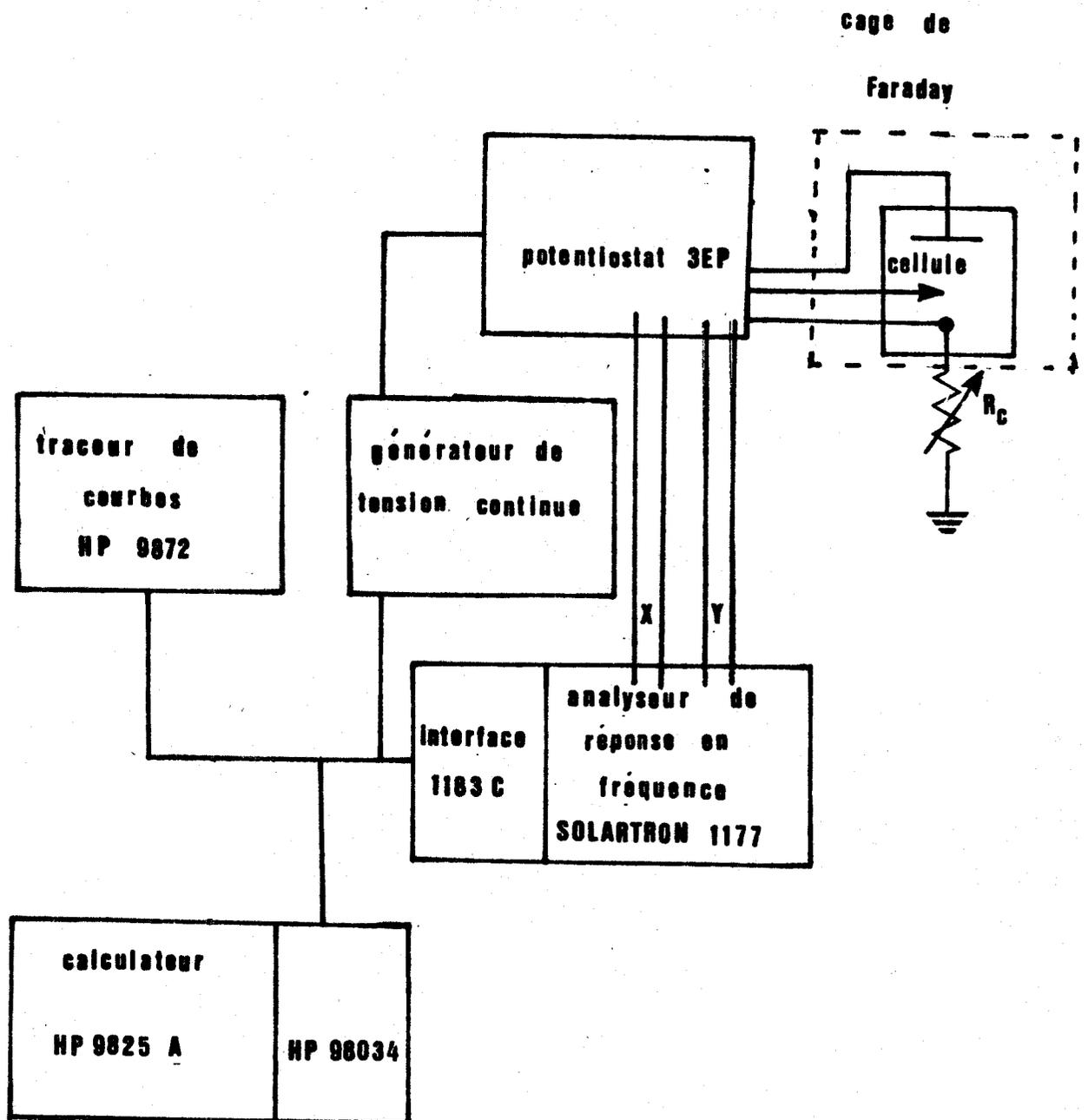
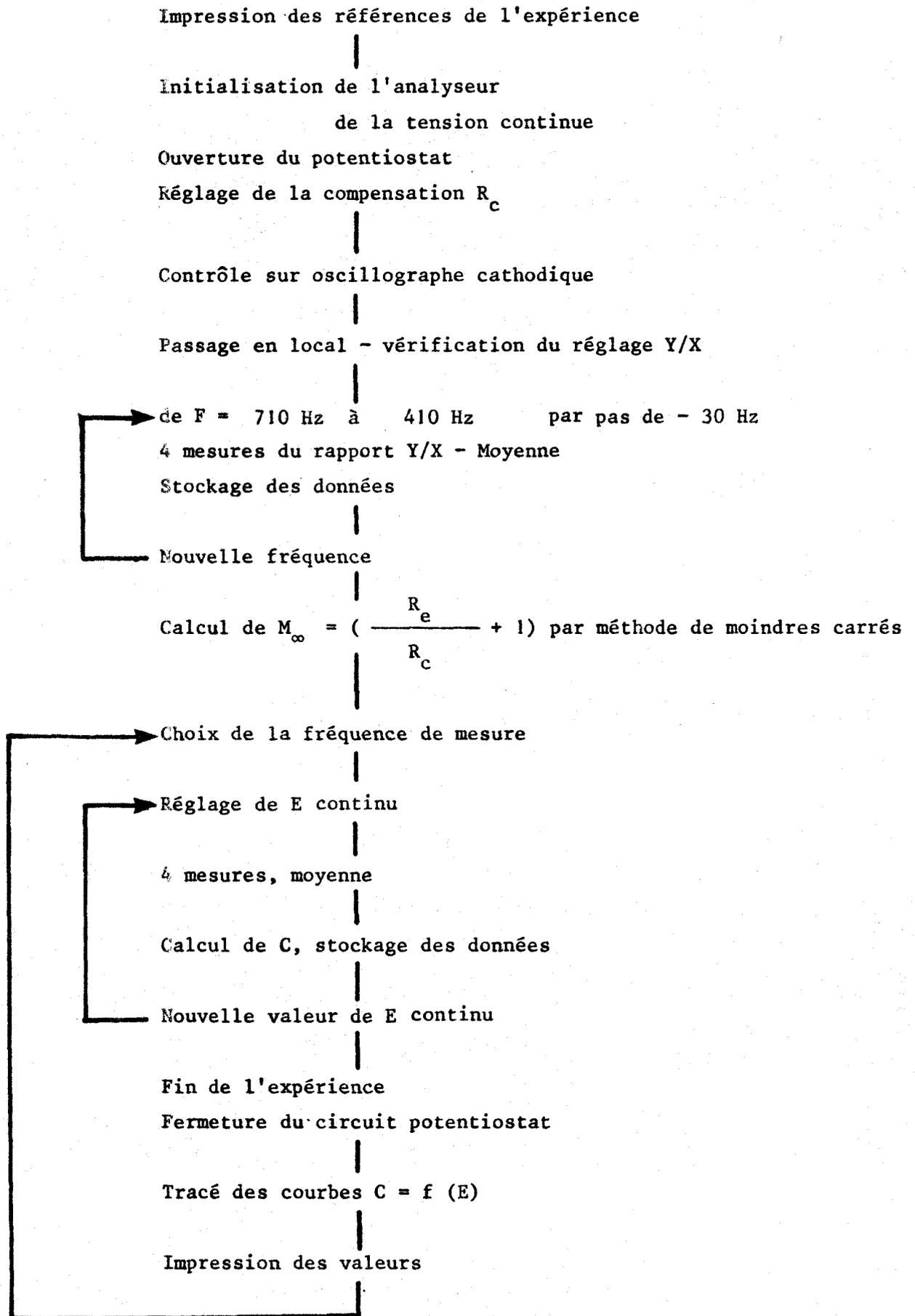


figure 8

Schéma de la chaine de mesure





Organigramme

### 3 - Réglage de la compensation de chute ohmique.

La résistance  $R_c$  est augmentée progressivement jusqu'à obtenir une réponse courant-temps (mesurée aux bornes de  $R_c$  à l'aide d'un oscilloscope) correspondant à l'amortissement critique (23). Ce réglage est ensuite vérifié en mesurant le rapport  $V'_e / IR_c$  qui selon l'équation 9 doit tendre vers 2.

### 4 - Détermination du rapport $M_\infty$

Pour dix fréquences : quatre mesures de A et B et moyenne sur les trois dernières mesures. A la fin de la série, calcul  $M_\infty$  par la méthode des moindres carrés, équation 9.

### 5 - Choix de la fréquence retenue pour les mesures

### 6 - Mesures

- réglage du potentiel continu
- quatre mesures de A et B et moyenne
- calcul de C selon l'équation (10)
- stockage des données
- nouvelle valeur de E continu

### 7 - Impression des résultats et tracé de la courbe.

Grâce à l'automatisation totale, la mesure dure moins de 15 minutes.

## II - 3.3 - Mesures sur circuits passifs

Afin de tester la méthode et de montrer le bon fonctionnement de l'appareillage, nous avons réalisé une série de mesures sur des circuits passifs correspondant aux interfaces réelles. Pour les circuits dont les paramètres sont indiqués dans les tableaux (1-3) nous avons effectué des mesures de 1 Hertz à quelques milliers d'Hertz et nous avons tracé :

- le diagramme d'impédance
- la capacité calculée en fonction de la fréquence
- la phase en fonction de la fréquence

La figure 10 montre le diagramme d'impédance obtenu pour un circuit  $R_e - C$  pour différentes valeurs de la résistance faradique  $R_f$ .

$$R_0 = 414 \ \Omega$$

$$R_c = 1586 \ \Omega$$

$$R_c = 1500 \ \Omega$$

$$C = 1.023 \ \mu F$$

$$1 \ R_f = \infty$$

$$2 \ R_f = 98780 \ \Omega$$

$$3 \ R_f = 43400 \ \Omega$$

$$4 \ R_f = 11200 \ \Omega$$

B (partie imaginaire)

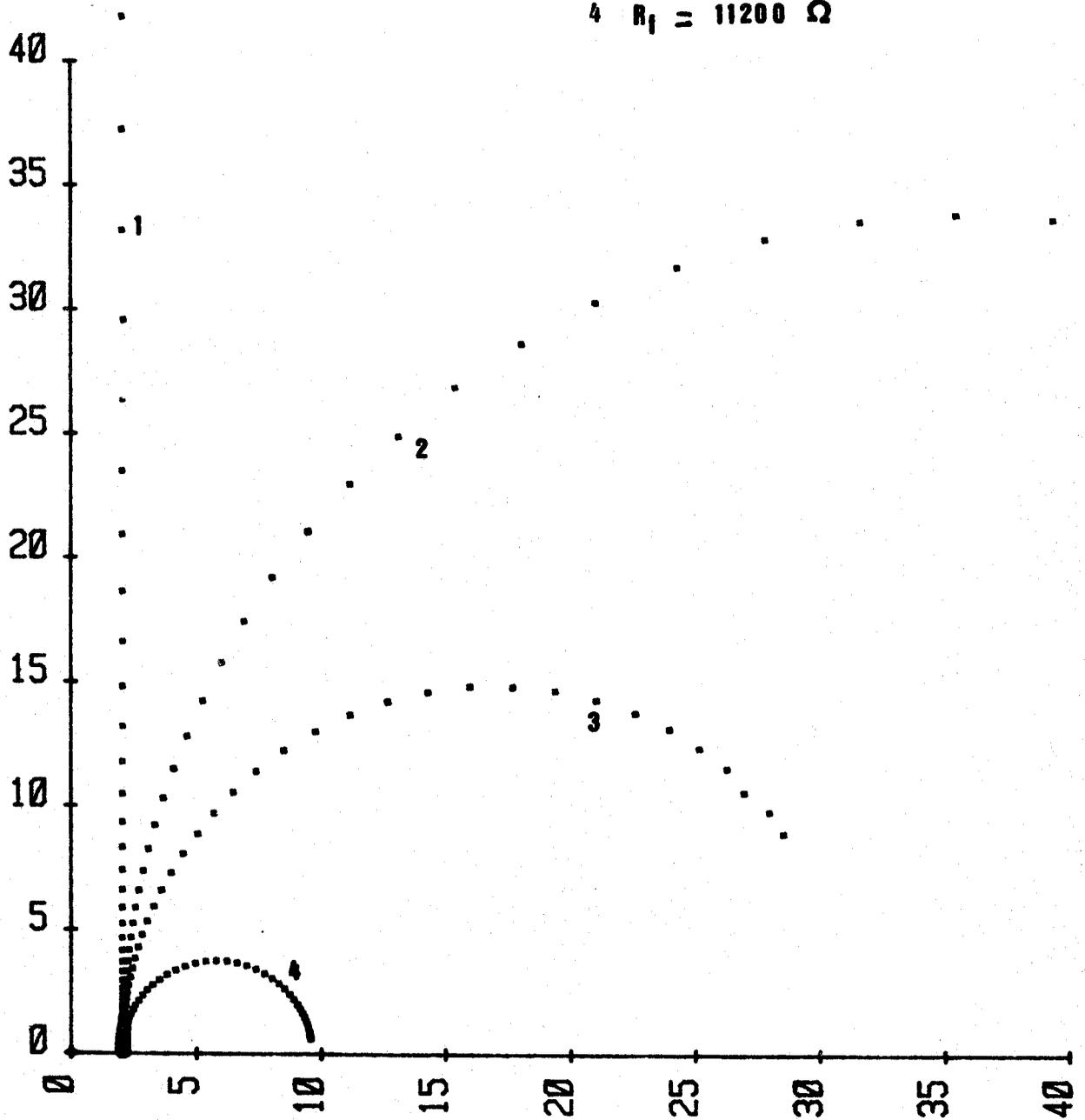


diagramme d'impédance

A (partie réelle)

figure 10

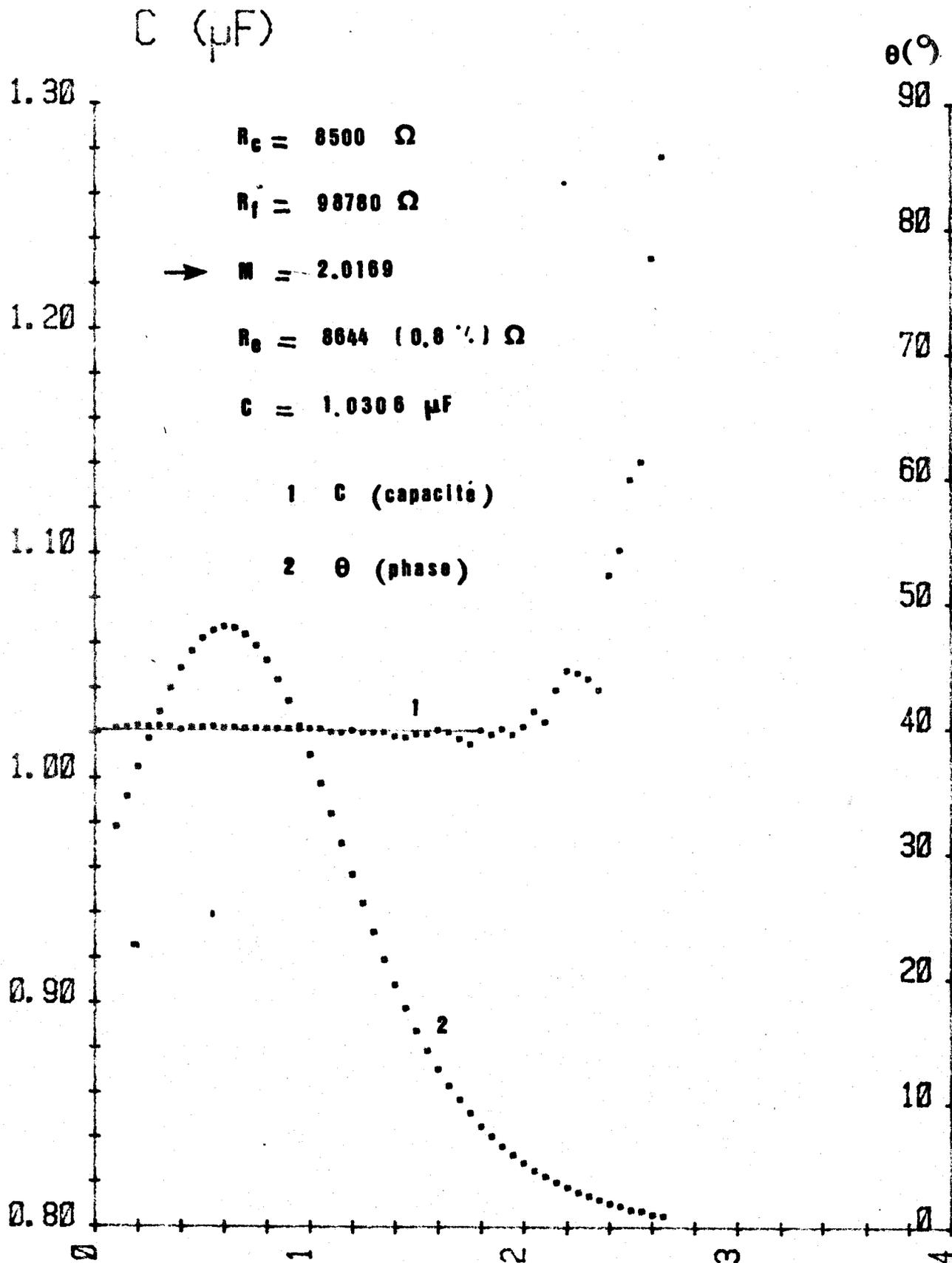


Sur la figure nous avons représenté B en fonction de A (cf. équations 7 et 8). On remarque que pour les fréquences élevées la partie imaginaire tend vers 0 et la partie réelle tend vers  $M_\infty$  ici 2.073

Les figures 11 et 12 montrent les courbes capacité et phase en fonction de la fréquence obtenues pour deux cas extrêmes : résistance non compensée et capacité élevées, résistance faradique relativement faible. Les mesures ont été effectuées sans polarisation continue par la méthode décrite précédemment en déterminant le module  $M_\infty$  à des fréquences proches de 1 K Hz. Les figures montrent que l'on peut obtenir une valeur précise de la capacité à condition que le déphasage soit supérieur à 5 degrés (en effet si  $\theta < 5^\circ$  le terme imaginaire B est petit devant A et l'erreur de mesure importante). Nous avons pu montrer par des mesures sur les mêmes circuits, mais sans potentiostat, que cette limite était uniquement due à l'analyseur. Comme il n'y a pas de dispersion en fréquence, nous pouvons conclure que la correction de chute ohmique fonctionne correctement et que dans le domaine de mesure la fonction de transfert  $V_e/V_c$  reste du premier ordre (21). Les tableaux (1-3) rassemblent les résultats obtenus pour divers circuits passifs. Dans tous les cas, la valeur de capacité calculée est très proche de la valeur mesurée au pont d'impédance (meux que 1 %).

Remarque 1 : Il faut noter que la valeur de  $R_e$  recalculée à partir de  $M_\infty$  diffère sensiblement (quelques pour cent) de la valeur réelle, bien que la résistance d'entrée de l'amplificateur correcteur (100 K  $\Omega$ ) ait été prise en considération. Cet écart n'entraîne pas d'erreur sur la valeur de la capacité car celle-ci est mesurée lorsque le rapport  $Q^2/Q^2 + 1$  tend vers 1 équation 10 .

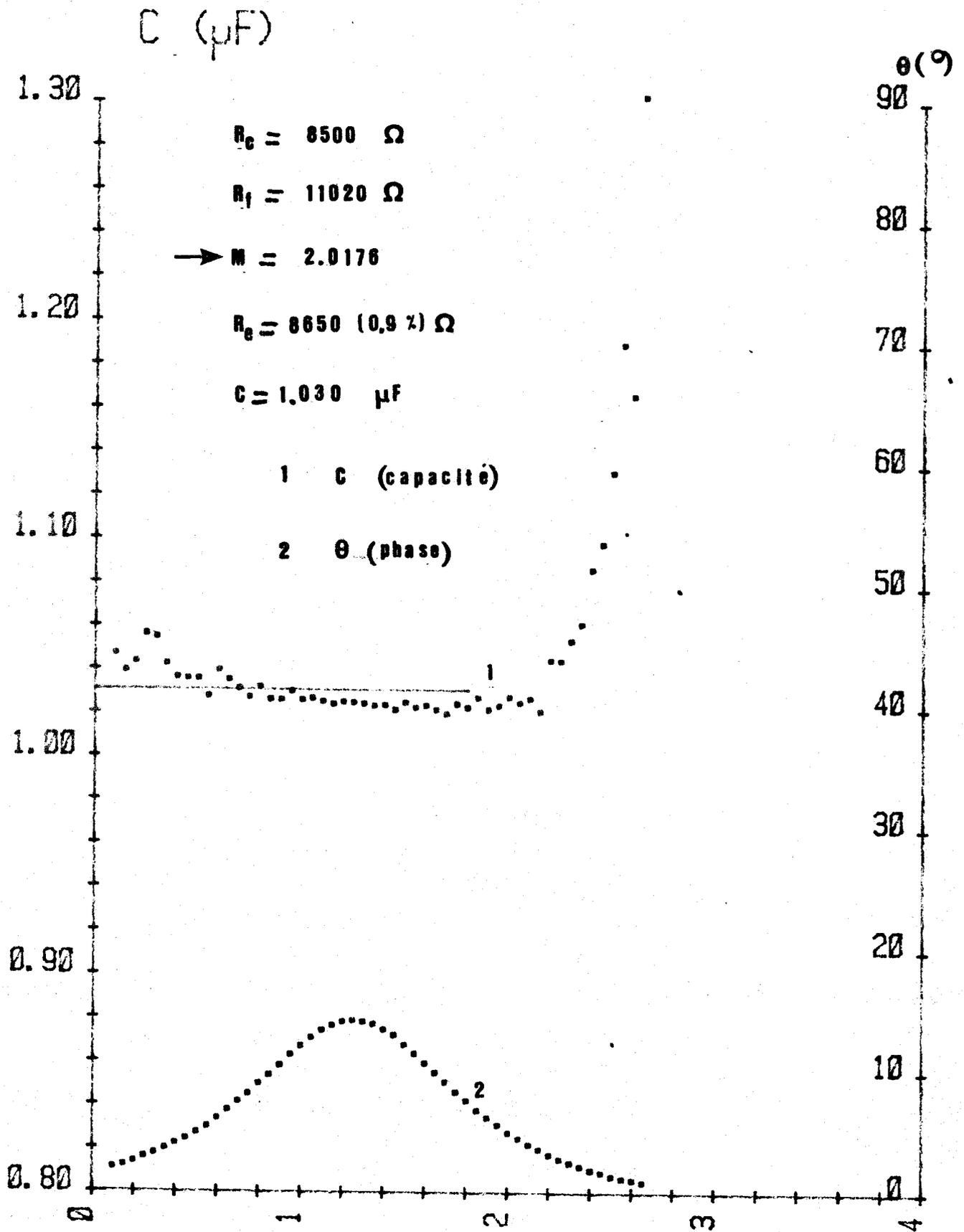
Remarque 2 : La figure 13 représente la capacité obtenue pour différentes valeurs de la tension continue. On constate, sur une série de 8 mesures, une dispersion des mesures d'autant plus grande que la polarisation continue est élevée. Ceci est dû au fait que l'analyseur 1177 n'a pas de rejection de la polarisation continue ; il faut donc utiliser la gamme de mesure 1 V au lieu de 100 ou 10 mV, ce qui entraîne une baisse de résolution et une dispersion des mesures. Cet effet, qui est d'autant plus important que la tension alternative est faible, n'excède toutefois pas 1 %. Pour le réduire encore, lors des expériences sur interfaces réelles, nous effectuons 4 mesures, et nous prenons la valeur moyenne de A et B pour effectuer le calcul de la



Expression de la capacité et de la phase en fonction de log de la fréquence (Hz)

figure 11





Expression de la capacité et de la phase en fonction de  $\log$  de la fréquence (Hz)

figure 12



PARAMETRES (C = 1.023(μ F)			VALEURS CALCULEES	
$R_e$ (Ω)	$R_c$ (Ω)	$R_f$ (Ω)	$R_e$ (calc) (Ω)	C (calc) (μF)
1586	1530	∞	1608 + 10	1.024 ± 0.002
1586	1530	11.02 10 <sup>3</sup>	1610 + 9	1.022 ± 0.002
1586	1530	98.78 10 <sup>3</sup>	1608 + 10	1.024 ± 0.002
8576	8900	∞	8658 + 50	1.025 ± 0.002
8576	8800	98.78	8712 + 52	1.024 ± 0.002

TABLEAU 1

Toutes les expériences ont été réalisées pour des fréquences comprises entre 1 Hz et 2000 Hz. Les paramètres ont été mesurés séparément au pont Wayne Keer (précision 0.1 %)



PARAMETRES (C = 1.023(μ F))			VALEURS CALCULEES	
R <sub>e</sub> (Ω)	R <sub>c</sub> (Ω)	R <sub>f</sub> (Ω)	R <sub>e</sub> (calc) (Ω)	C (calc) (μF)
1586	1400	98.78 10 <sup>3</sup>	1618 ± 10	1.022 ± 0.002
1586	1200	98.78 10 <sup>3</sup>	1616 ± 9	1.022 ± 0.002
1586	1000	98.78 10 <sup>3</sup>	1614 ± 8	1.022 ± 0.002
1586	700	98.78 10 <sup>3</sup>	1609 ± 8	1.022 ± 0.002
1586	300	98.78 10 <sup>3</sup>	1603 ± 10	1.021 ± 0.002

TABLEAU 2

Toutes les expériences ont été réalisées pour des fréquences comprises entre 1 Hz et 2000 Hz. Les paramètres ont été mesurés séparément au pont Wayne Keer (précision 0.1 %)



PARAMÈTRES (C = 0.2296 (μ F))			VALEURS CALCULÉES	
R <sub>e</sub> (Ω)	R <sub>c</sub> (Ω)	R <sub>f</sub> (Ω)	R <sub>e</sub> (calc) (Ω)	C (calc) (μ F)
1586	1450	∞	1621 + 12	0.2304 + 0.0005
1586	1450	98,78 10 <sup>3</sup>	1623 + 11	0.2301 + 0.0004
1586	1450	11,02 10 <sup>3</sup>	1673 + 12	0.2304 + 0.0006
3879	3750	∞	3964 + 26	0.2304 + 0.0004
3879	3750	11,02 10 <sup>3</sup>	3964 + 28	0.2302 + 0.0006

TABLEAU 3

Toutes les expériences ont été réalisées pour des fréquences comprises entre 1 Hz et 2000 Hz. Les paramètres ont été mesurés séparément au pont Wayne Keer (précision 0.1 %)



Essai dispersif de la capacité selon le potentiel continu

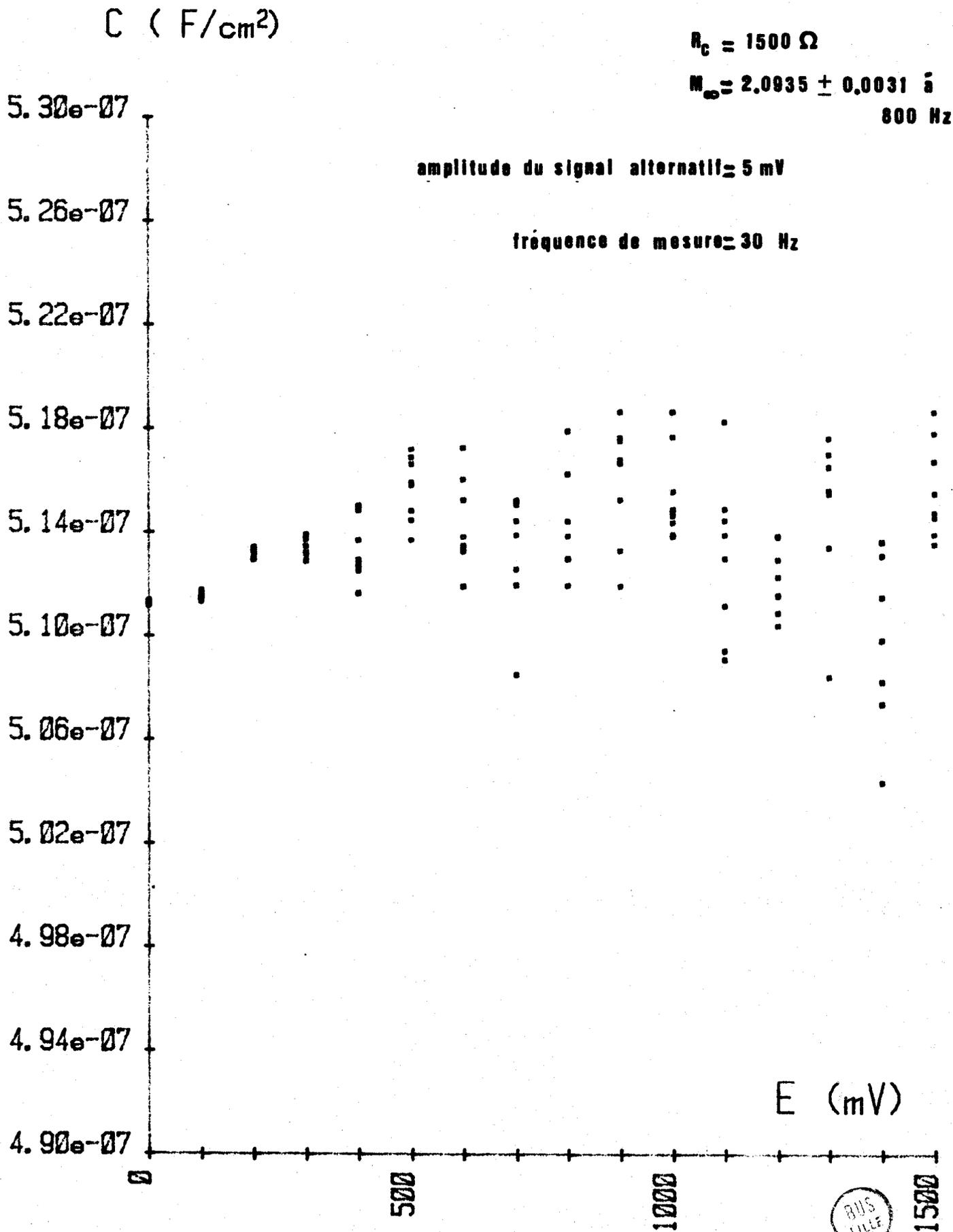


figure 13

capacité. Cette dispersion pour les polarisations continues élevées peut être évitée par l'emploi d'un analyseur Solartron 1172 qui permet la réjection de la composante continue ; cette dispersion ne constitue donc pas une limitation fondamentale de notre méthode de mesure.

## II - 3.4 - Interface mercure - solutions

Pour tester définitivement notre méthode de mesure nous avons mesuré la capacité différentielle de l'interface Mercure-solution aqueuse de NaF, interface bien connue depuis les travaux de Grahame (8) et sur l'interface Mercure-solution de  $KPF_6$  dans le DMSO (14).

### A - Phénomène de relaxation à haute fréquence

Nous avons abordé cette étude en utilisant une cellule classique et une électrode à goutte pendante de mercure (voir partie expérimentale). L'électrode de référence était une électrode au calomel saturée (Tacussel C 10) séparée du compartiment mesure par un pont terminé par un capillaire de Luggin et rempli par la solution étudiée. Les diagrammes d'impédance obtenus à l'aide de ce montage présentaient tous pour les fréquences élevées une relaxation supplémentaire (branche l a de la figure 14) à celle observée pour un simple circuit R - C (branche b). Dans ces conditions l'équation 11 conduit à des résultats erronés. Il est cependant possible d'obtenir des résultats corrects soit en ne retenant que les mesures à faibles fréquences et en supposant une résistance faradique infinie soit en extrapolant aux fréquences infinies la branche b pour obtenir la vraie valeur de  $M_{\infty}$  et en utilisant l'équation 11. Il faut toutefois noter que dans les deux cas il est difficile d'estimer l'incertitude sur la mesure.

Nous avons pu mettre en évidence que cette relaxation supplémentaire était due à la grande impédance de l'électrode de référence (capillaire - pont - fritté) et à une capacité parasite, car en utilisant l'électrode C 10 seule ou une nappe de mercure comme référence on obtient un diagramme d'impédance normal (courbe 2). Cependant pour la suite de nos travaux il n'était pas envisageable de plonger directement une électrode au calomel dans un solvant non aqueux (risque de précipitation de KCl dans le fritté de la référence) ou d'utiliser la nappe de mercure comme référence (potentiel peu reproductible surtout si la solution contient des espèces adsorbables).

Diagramme d'impédance : utilité de la double référence

B (partie imaginaire)

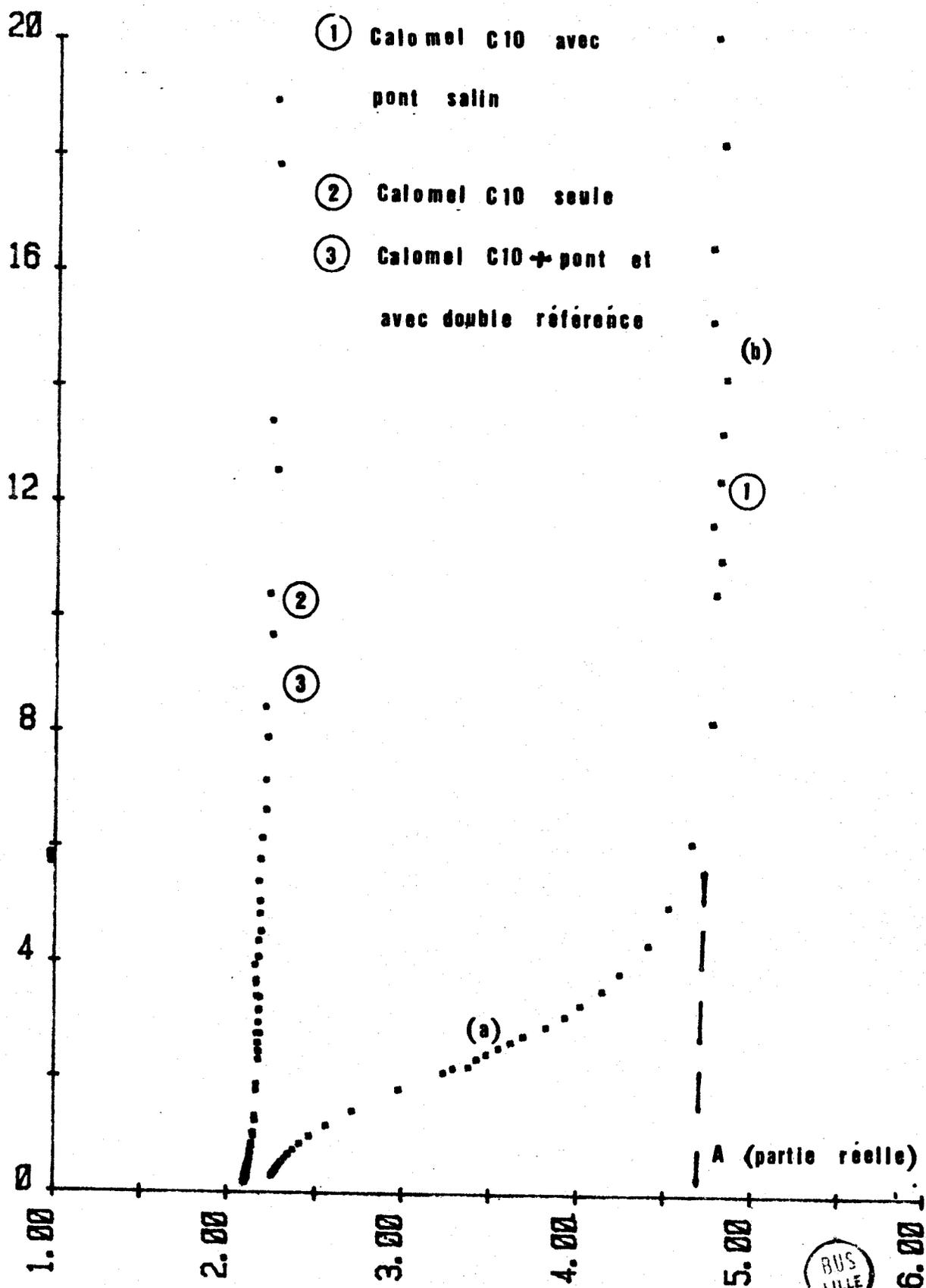


figure 14  
- 35 -

## B - Double référence

La relaxation parasite peut être éliminée par l'emploi d'une double référence décrite par Herrmann (24) lors des études d'impédance d'électrode par une méthode de "pulse" et utilisée récemment pour la voltampérométrie cyclique en milieu non aqueux (25). La double référence est représentée par la figure 15 .

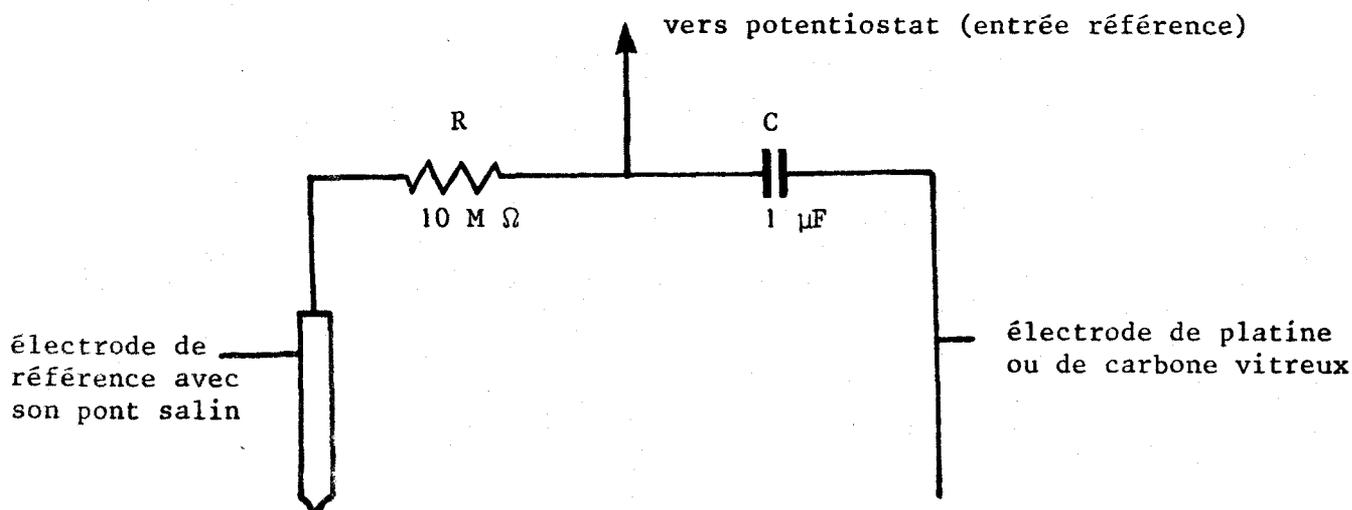


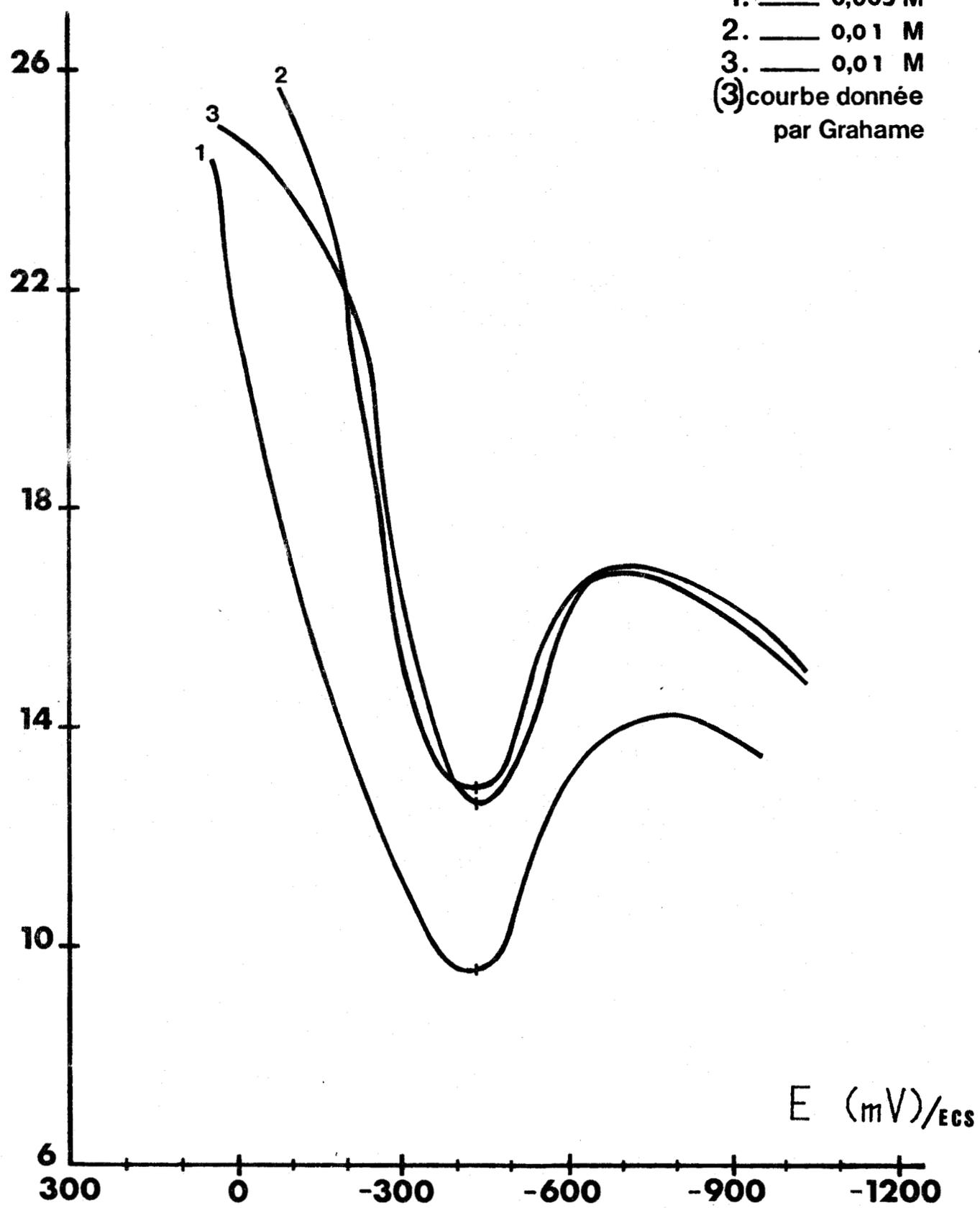
figure 15

Grâce à ce montage les hautes fréquences ne traversent pas l'électrode au calomel et l'impédance de la référence aux fréquences élevées reste faible, ce qui élimine les instabilités et permet une bonne compensation de la chute ohmique. Nous avons retenu une valeur de  $10\text{ M}\Omega$  pour  $R$  et  $1\ \mu\text{F}$  pour  $C$ , valeurs qui donnaient d'excellents résultats aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu DMSO.

## C - Interface Hg - NaF en solution aqueuse

La figure 16 montre la capacité différentielle de l'électrode de mercure dans une solution de NaF  $10^{-2}\text{ M}$  et  $5.10^{-3}\text{ M}$ . Comme le montre la figure nos résultats sont identiques aux mesures de Grahame qui font référence (10). La méthode donne donc d'excellents résultats en milieu aqueux.

C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )



Solution : Na F dans eau avec électrode de mercure  
(minimum à -420 mV/ECS)

Capacité différentielle - potentiel  
figure 16



#### D - Interface Hg-KPF<sub>6</sub> dans le DMSO.

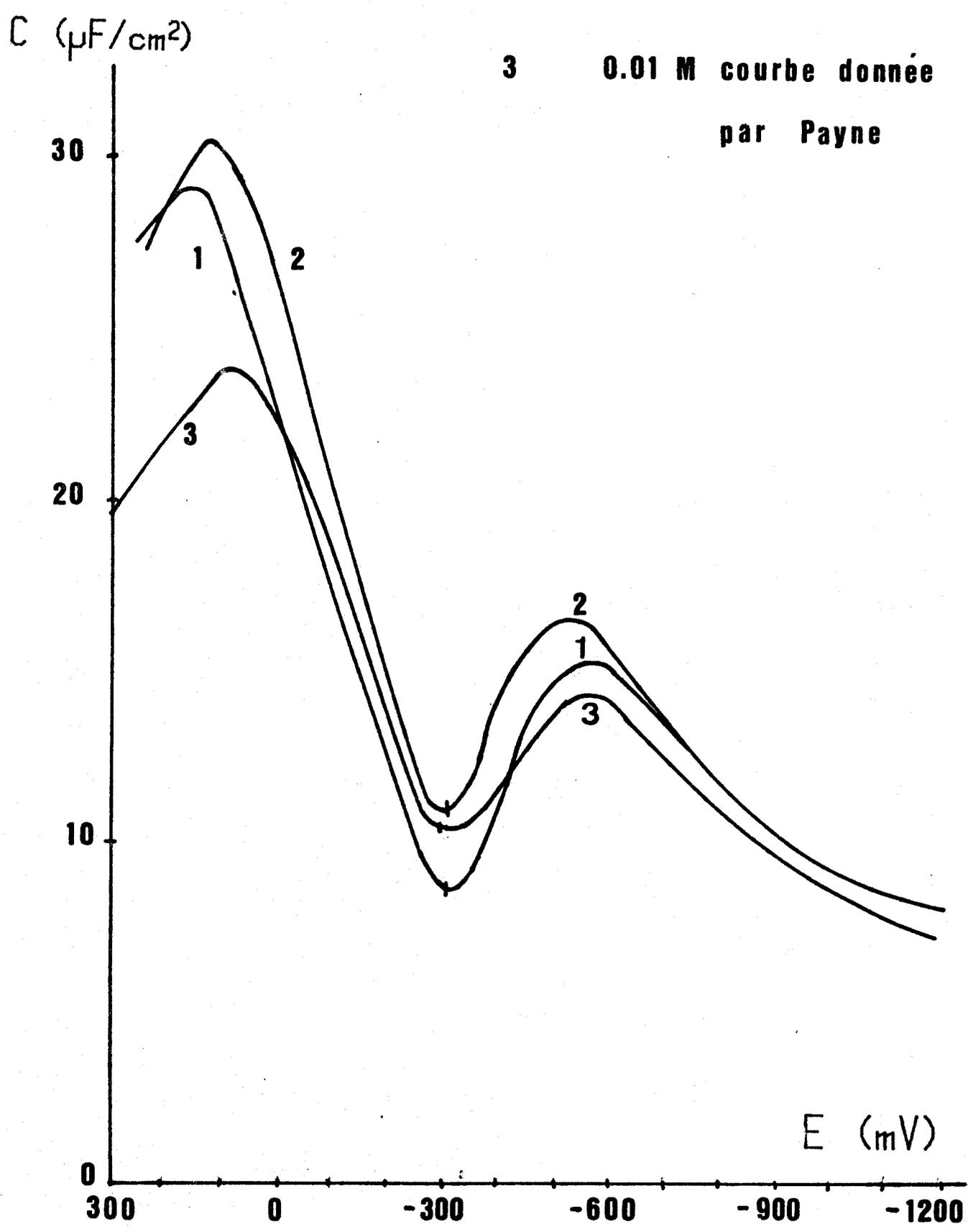
La figure 17 montre la capacité différentielle de l'électrode de mercure dans KPF<sub>6</sub> 10<sup>-2</sup> M et 5.10<sup>-3</sup> M dans le DMSO. Nos résultats à 10<sup>-2</sup> sont comparables à ceux donnés par Payne (14). La moins bonne remontée anodique de Payne est certainement dûe à des adsorptions d'impureté organique. Nous avons effectué des mesures pour des fréquences comprises entre 10 et 200 Hz au potentiel de charge nulle. Nous n'avons pas observé de dispersion pour la solution de KPF<sub>6</sub> à 0.005 M dans le DMSO. Une valeur moyenne de  $11 \pm 0,3 \mu F/cm^2$  a été obtenue ce qui donne une erreur de 3 % qui est de l'ordre de l'erreur expérimentale (étalonnage du capillaire, précision sur la concentration des solutions). Nous pouvons donc utiliser cette gamme de fréquence pour nos manipulations dans le DMSO.

#### II - 4 Conclusion

Les résultats mentionnés ci-dessus, pour les circuits passifs comme pour les solutions, montrent que la méthode que nous avons mise au point est fiable et précise, même pour les solutions diluées dans le DMSO. Pour les solutions 5.10<sup>-3</sup> M, dans ce solvant, les résistances R<sub>e</sub> et R<sub>c</sub> sont de l'ordre de 1,5 10<sup>4</sup> Ω. Les grandeurs expérimentales A et B et les équations 7 et 8 donnent à 60 Hz des valeurs de R<sub>f</sub> proches de 3 10<sup>5</sup> Ω et des valeurs de la capacité de l'ordre de 3.10<sup>-7</sup> F soit une impédance voisine de 9 000 Ω. On voit donc que l'on ne peut négliger ni R<sub>e</sub> ni R<sub>f</sub> devant 1/C ω et qu'il est impératif de tenir compte de tous les termes.

Il convient également de souligner que la rapidité de la mesure, grâce à l'automatisation, constitue un avantage non négligeable pour l'étude des interfaces électrodes-solution : la rapidité limite la contamination au cours d'une expérience et permet de réaliser de nombreuses mesures en renouvelant solution ou électrode afin de s'assurer de la validité des résultats.

- 1 0.005 M
- 2 0.01 M
- 3 0.01 M courbe donnée par Payne



Solution :  $KPF_6$  dans DMSO avec électrode de mercure (minimum à  $-309$  mV/ ECS)

Capacité différentielle - potentiel

figure 17



## CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION

### III - 1 Interface mercure-solution dans le DMSO

#### III - 1.1 - Résultats

Nous avons mesuré la capacité différentielle de l'électrode de mercure pour plusieurs solutions de sels dans le DMSO. Nous avons retenu les sels de potassium suivants: hexafluorophosphate, nitrate, bromure et iodure. Pour chacun de ces sels cinq concentrations ont été étudiées : 0.005 M, 0.01 M, 0.025 M, 0.05 M et 0.1 M. Nous avons également effectué des mesures pour les mélanges  $\text{KPF}_6$  - KI de force ionique constante (0.025 M). Enfin deux solutions de CsBr ont été étudiées afin de mettre en évidence l'adsorption de l'ion  $\text{Cs}^+$ . Le mode de préparation des solutions est décrit dans l'annexe expérimentale. Les principaux résultats ont été groupés dans les figures 18 à 21. Nos résultats pour  $\text{KPF}_6$  à toutes concentrations et pour  $\text{KNO}_3$  et KBr 0.1M coïncident avec les données de Payne (14). Les valeurs de capacité obtenues pour KBr 0.005 M, représentées sur la figure 19, sont trop faibles. Ceci résulte d'une erreur sur la surface de la goutte pour cette expérience, car l'erreur ne se retrouve pas aux autres concentrations ; nous avons préféré reporter les résultats bruts plutôt que de corriger les données.

#### III - 1.2 - Point de charge nulle

##### A - Solutions de $\text{KPF}_6$ et de $\text{KNO}_3$

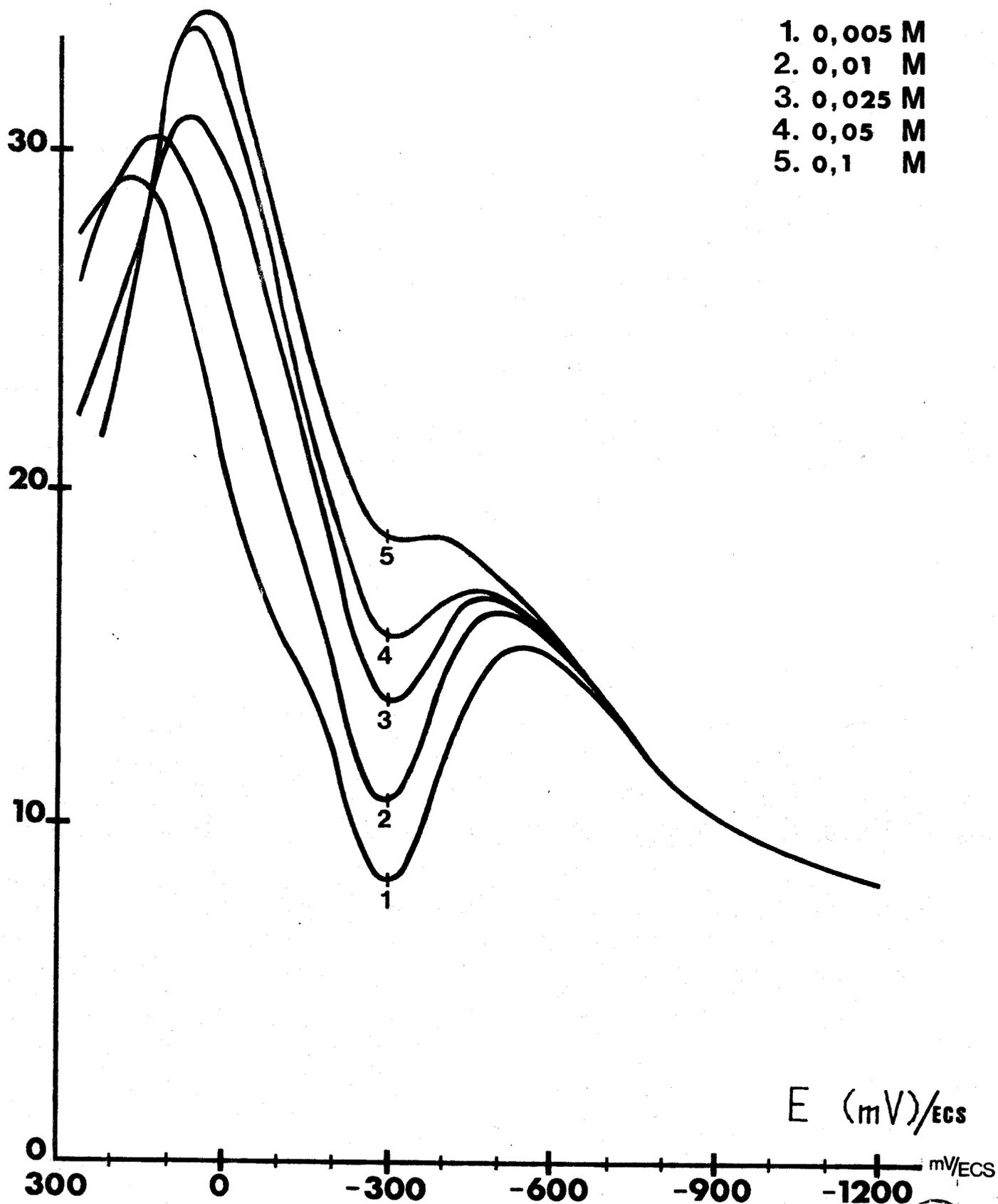
Les courbes capacité-potentiel, pour les solutions diluées de  $\text{KPF}_6$  et de  $\text{KNO}_3$  présentent, comme le prévoit la théorie un minimum bien prononcé ; ce minimum est le même pour les solutions de  $\text{KPF}_6$  et de  $\text{KNO}_3$  et indépendant de la concentration entre 0.005 M et 0.025 M. Ce minimum correspond donc au point de charge nulle : la valeur observée,  $-308 \pm 5$  mV, par rapport à l'électrode au calomel saturée dans l'eau, est différente de celle donnée par Payne (14) ; voir tableau 4 et page 48.

##### B - Solutions de KBr et de KI

A cause du phénomène d'adsorption spécifique des anions,

Solutions de  $KPF_6$  dans DMSO

$C$  ( $\mu F/cm^2$ )



- 1. 0,005 M
- 2. 0,01 M
- 3. 0,025 M
- 4. 0,05 M
- 5. 0,1 M

figure 18 -

capacité différentielle potentiel -



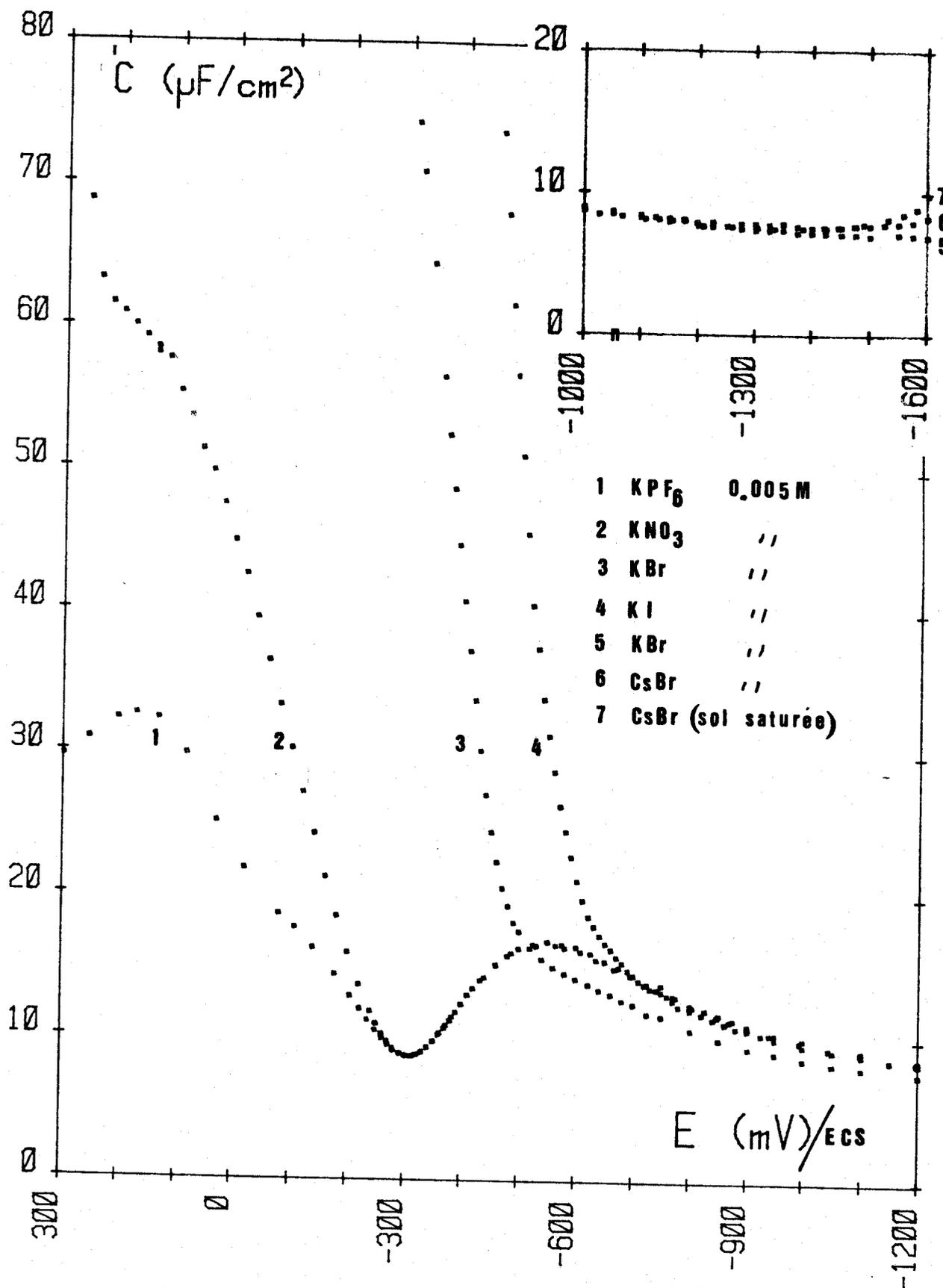


figure 19

Capacité différentielle - potentiel: solutions à 0.005 M dans le DMSO



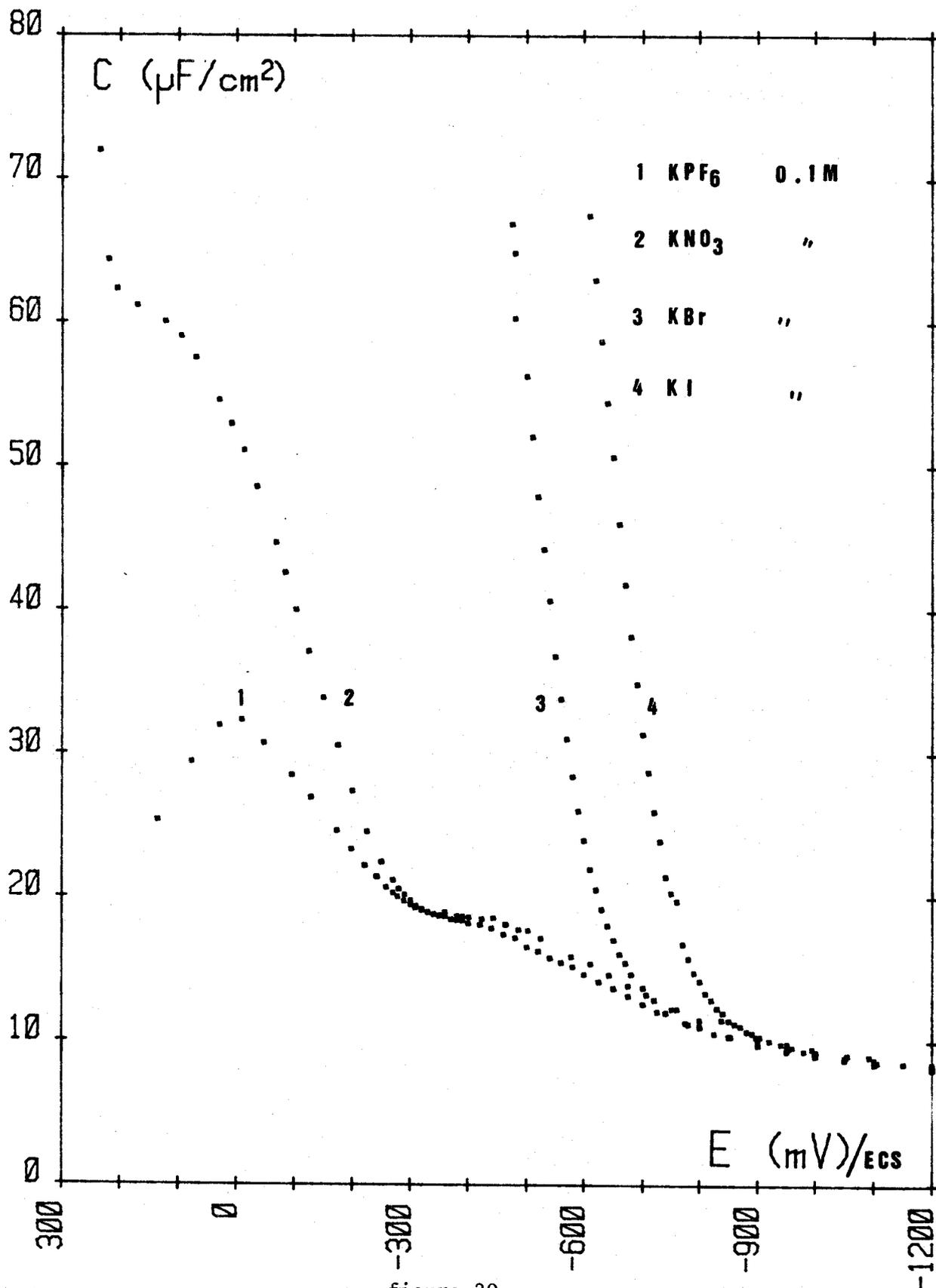


figure 20

Capacité différentielle potentiel : solutions à 0.1 M dans le DMSO



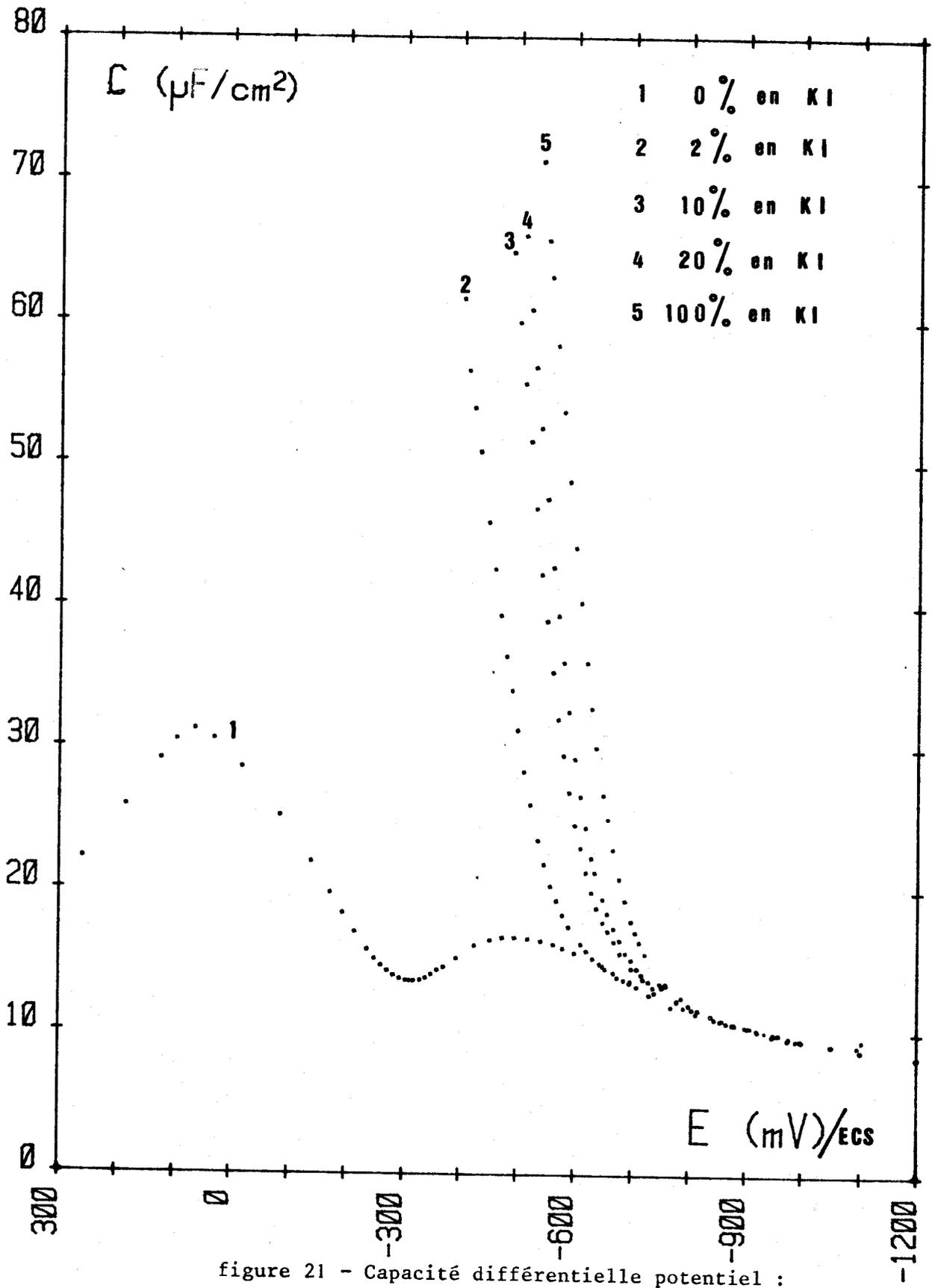


figure 21 - Capacité différentielle potentiel :

mélanges KI-KPF<sub>6</sub> 0.025 M dans DMSO à force ionique constante en K<sup>+</sup> égale à 0.025 M



(voir plus loin), les courbes capacité en fonction du potentiel pour KBr et KI figures 19 et 20 ne présentent plus de minimum, même en solution diluée. Il faut donc trouver une autre méthode pour déterminer le point de charge nulle ; la figure 18 montre que pour des potentiels négatifs, la capacité est indépendante de la concentration. Puisque, loin du point de charge nulle, la contribution de la couche diffuse est négligeable devant celle de la couche compacte, nous pouvons conclure que celle-ci est indépendante de la concentration et, que les ions  $K^+$  ne s'adsorbent pas spécifiquement sur l'électrode. De même, puisque pour une même concentration la capacité aux potentiels négatifs est indépendante de la nature de l'anion figures 19 et 20 : il n'y a pas d'adsorption d'anions à ces potentiels. Donc, aux potentiels très négatifs, seul le cation  $K^+$  est présent dans la couche double et le phénomène est purement électrostatique : à potentiel donné, la charge de l'électrode est indépendante de la nature de l'anion. Cette charge se calcule aisément par l'intégration de la capacité à partir du potentiel de charge nulle,  $E_Z$  :

$$q^M = -q^S = \int_{E_Z}^E C(E) dE \quad (12)$$

cette équation peut se décomposer en deux parties :

$$q^M = \int_{E_Z}^{E_{Ref}} C(E) dE + \int_{E_{Ref}}^E C(E) dE$$

soit

$$q^M = q_{Ref} + \int_{E_{Ref}}^E C(E) dE \quad (13)$$

Dans le cas des solutions de  $KPF_6$ , pour lesquelles le potentiel de charge nulle est bien défini, l'intégration de la capacité donne les valeurs de la charge à différents potentiels. En prenant comme référence un potentiel suffisamment négatif (ici - 1 200 mV) on obtient le point de charge nulle pour les autres solutions figure 22 . Le tableau 4. donne le potentiel de charge nulle des solutions de KBr et KI aux différentes concentrations, en supposant que le potentiel de charge nulle de  $KPF_6$  est indépendant de la concentration, ce qui revient à supposer que l'anion  $PF_6^-$  ne s'adsorbe pas à l'électrode, ce que nous vérifierons plus loin.

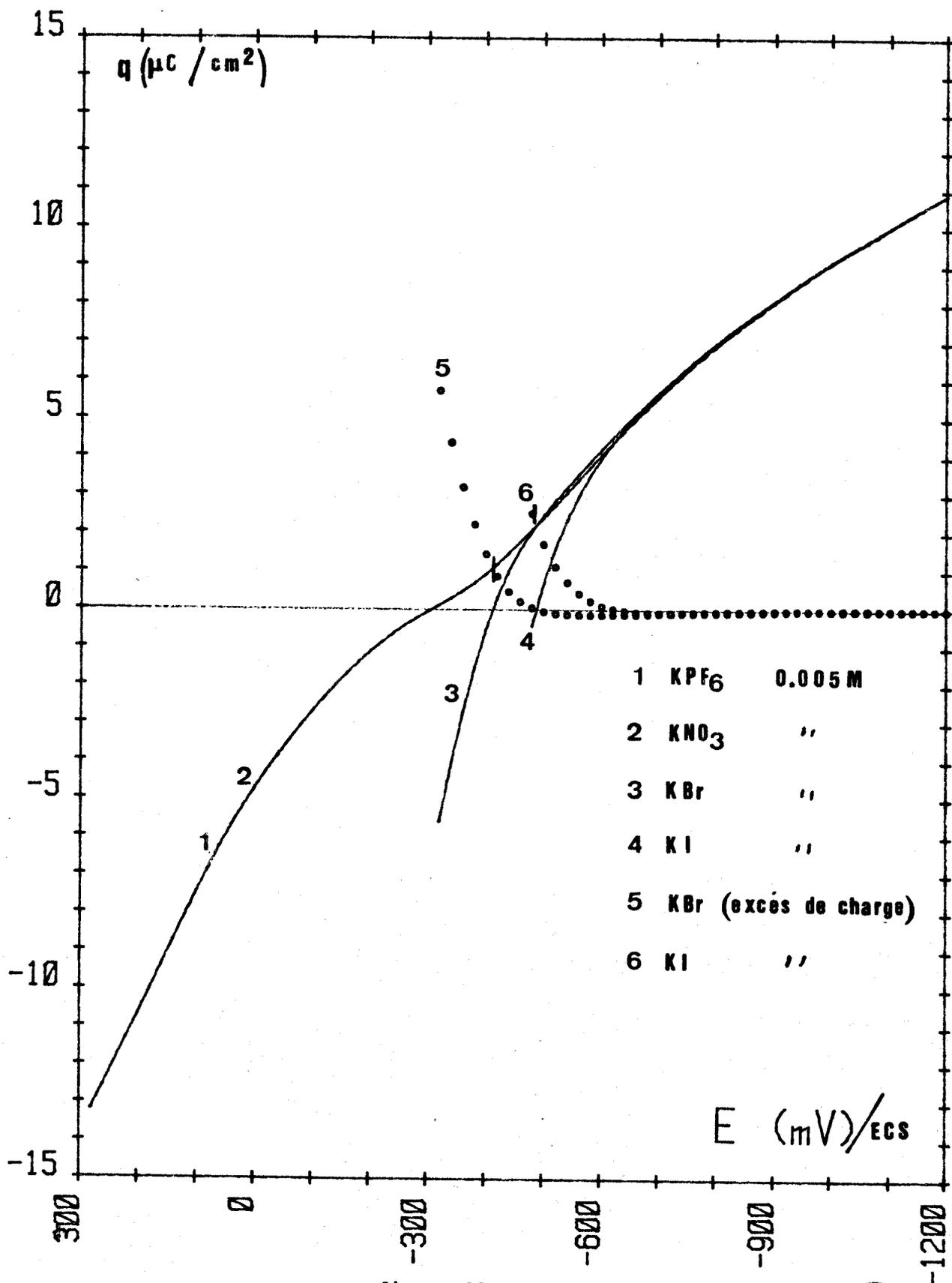


figure 22

Courbes de charge : solutions à 0.005 M dans le DMSO



- $E_Z$ (a)				
Concentration	$KPF_6$ (b)	$KNO_3$	KBr	KI
0.005 M	308	310 (c)	415	490
0.01 M	308 272 (e)	310 (c)	420	515
0.025 M	308	(d)	445	535
0.05 M	308	(d)	470	575
0.1 M	308 264 (e)	(d)	480 443 (e)	590 538 (e)

(a) : en mV par rapport à une E.C.S. aq. ; incertitude :  $\pm 5$  mV

(b) : supposé indépendant de la concentration

(c) : minimum de capacité

(d) : non déterminé : la courbe  $q^M = f(E)$  est toujours très proche de celle de  $KPF_6$

(e) : valeurs données par Payne (14)

Tableau 4



Nos valeurs diffèrent légèrement de celles données par Payne (14). Il faut cependant noter que la différence est sensiblement constante ; elle peut être attribuée à des potentiels de jonction liquide introduits dans l'une ou l'autre expérience.

### III - 1.3 - Vérification de la théorie de Gouy-Chapman pour l'hexafluorophosphate de potassium

Nous avons supposé précédemment que l'anion  $\text{PF}_6^-$  ne s'adsorbe pas sur l'électrode de mercure. Cette hypothèse peut se vérifier par la théorie de Gouy-Chapman. En se reportant à la partie théorique (page 6), nous voyons qu'il est possible d'exprimer la valeur de la capacité de la couche diffuse en fonction de la charge de l'électrode

$$C_d = |Z| \cdot f \cdot A \cosh \frac{|Z| f \phi_2}{2}$$

où  $\phi_2$  est fonction de la charge.

$$\phi_2 = \frac{2}{|Z| f} \cdot \text{Arc sinh} \left( \frac{q}{2 A} \right)$$

soit en prenant 48,7 pour la constante diélectrique du DMSO (26)

$$\phi_2 = \frac{1}{19,78} c_s^{1/2} \text{arc sinh} \frac{q}{9,05}$$

où l'on exprime q en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

$$\text{et } C_d = 175,5 c_s^{1/2} \cosh 19,78 \phi_2$$

où l'on exprime  $C_d$  en  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

#### A - Vérification au point de charge nulle

Selon les théories de Gouy-Chapman et Stern :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d}$$

où  $C$  est la capacité

$C_c$  est la capacité compacte

$C_d$  est la capacité diffuse

La capacité diffuse,  $C_d$ , est une fonction de la racine carrée de la concentration : au point de charge nulle  $C_d = 175,5 c_s^{1/2}$ . L'inverse de la capacité mesurée expérimentalement est une fonction linéaire en  $c_s^{-1/2}$ . L'ordonnée à l'origine donnera la valeur de la capacité compacte. La figure 23 montre que pour les solutions de  $KPF_6$  et de  $KNO_3$  cette relation est vérifiée ; la pente correspond, à mieux que 2 %, à la pente théorique. L'ordonnée à l'origine a une valeur de  $28 \mu F/cm^2$ , soit le même ordre de grandeur qu'en solution aqueuse :  $32 \mu F/cm^2$  pour NaF (10).

#### B - Vérification à tous les potentiels

Nous avons vu dans la partie théorique que la capacité compacte est indépendante de la concentration ; elle ne dépend que de la charge . De plus, à concentration élevée, l'influence de la couche diffuse devient négligeable et l'on ne commettra pas une erreur importante en remplaçant la capacité diffuse par sa valeur théorique. Il sera donc possible d'obtenir la capacité compacte en retirant de la capacité expérimentale la contribution de la couche diffuse pour la solution de  $KPF_6$  la plus concentrée. La procédure est la suivante :

BUS  
LILLE

L'intégration de la capacité ( $E_z = -308$  mV) pour la solution 0.1 M donne la charge  $q(E)$ , ce qui permet de calculer  $\phi_2(E)$ ,  $C_d(E)$  et la capacité compacte  $C_c(E)$  Figure 24. Il faut noter qu'au point de charge nulle nous retrouvons la valeur de  $28 \mu F/cm^2$  calculée précédemment. Pour les autres solutions on obtient de la même façon  $C_d(E)$  et, en combinant cette valeur avec celles de  $C_c(E)$ , il est possible de calculer la capacité théorique en fonction du potentiel et de la comparer à la capacité expérimentale. La figure 25 montre qu'au voisinage du point de charge nulle l'accord est excellent ; il est comparable à celui obtenu pour les solutions aqueuses de NaF (10).

La théorie de Gouy-Chapman s'applique donc à l'interface polarisée mercure-solution de  $KPF_6$  en solution dans le DMSO. Nous pouvons donc affirmer que l'anion  $PF_6^-$  ne s'adsorbe pas à l'électrode.

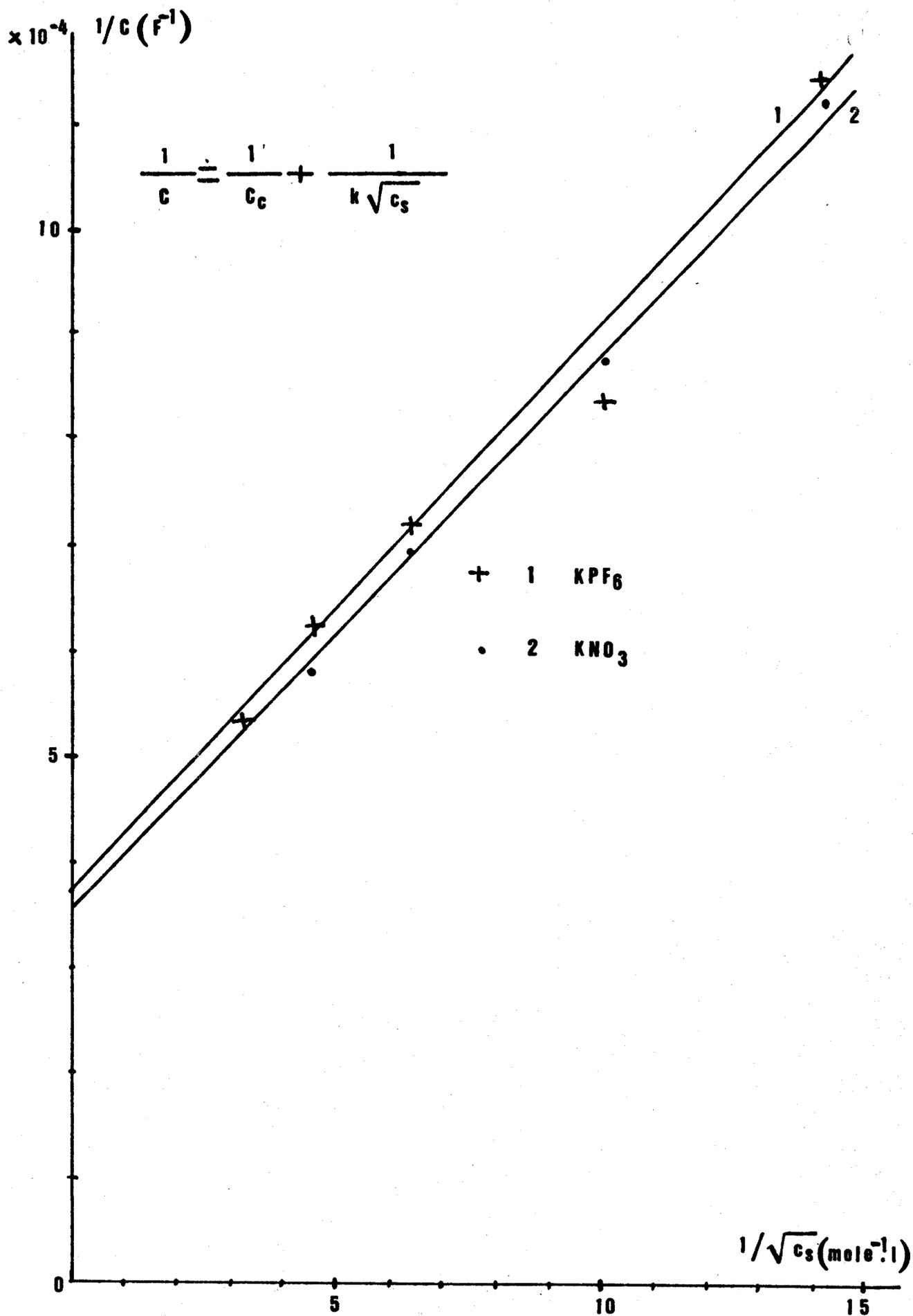


figure 23

Expression de  $1/C$  expérimentale en fonction de  $c_s^{-1/2}$



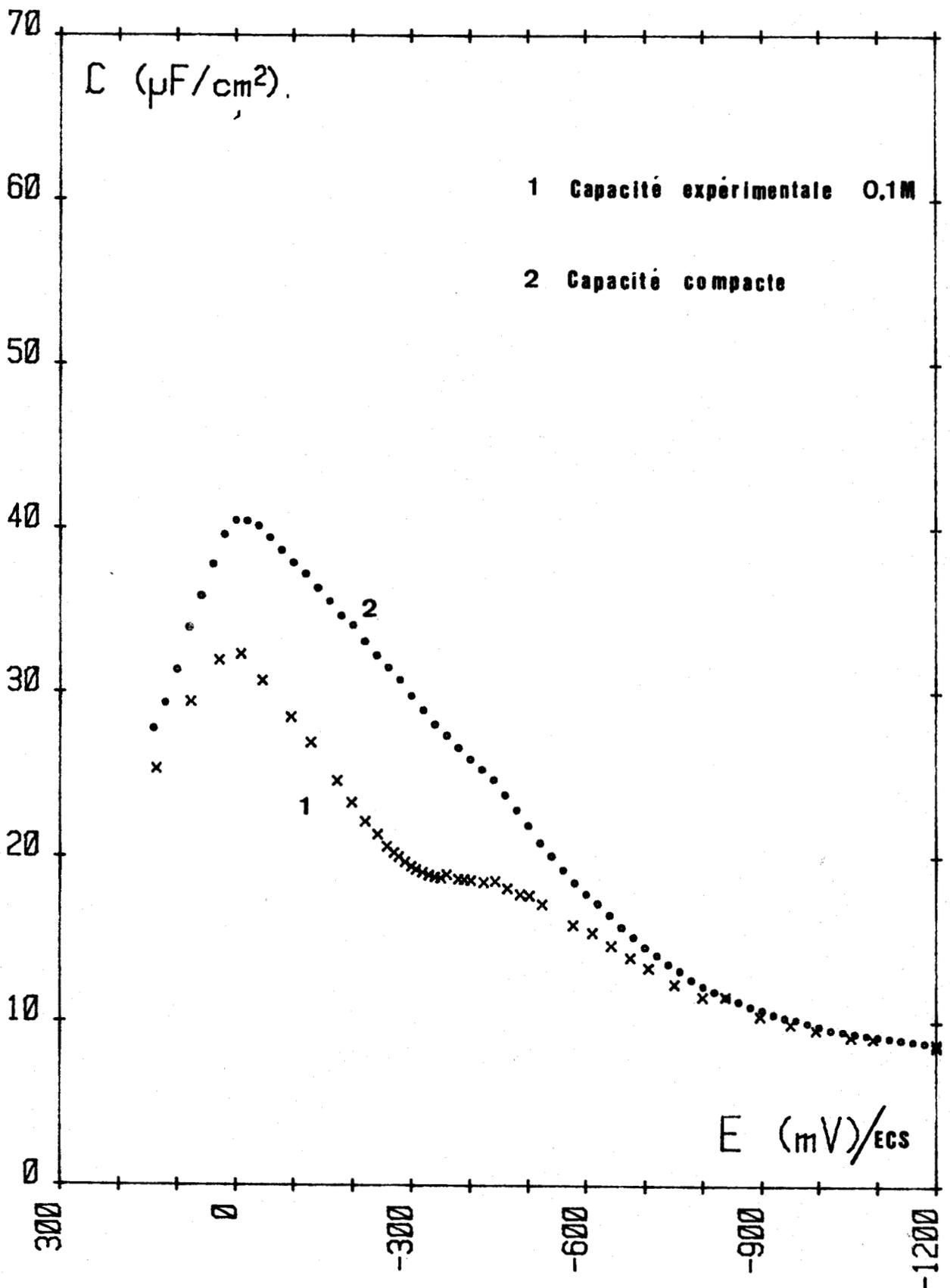


figure 24

Calcul de la capacité compacte de  $\text{KPF}_6$  dans le DMSO



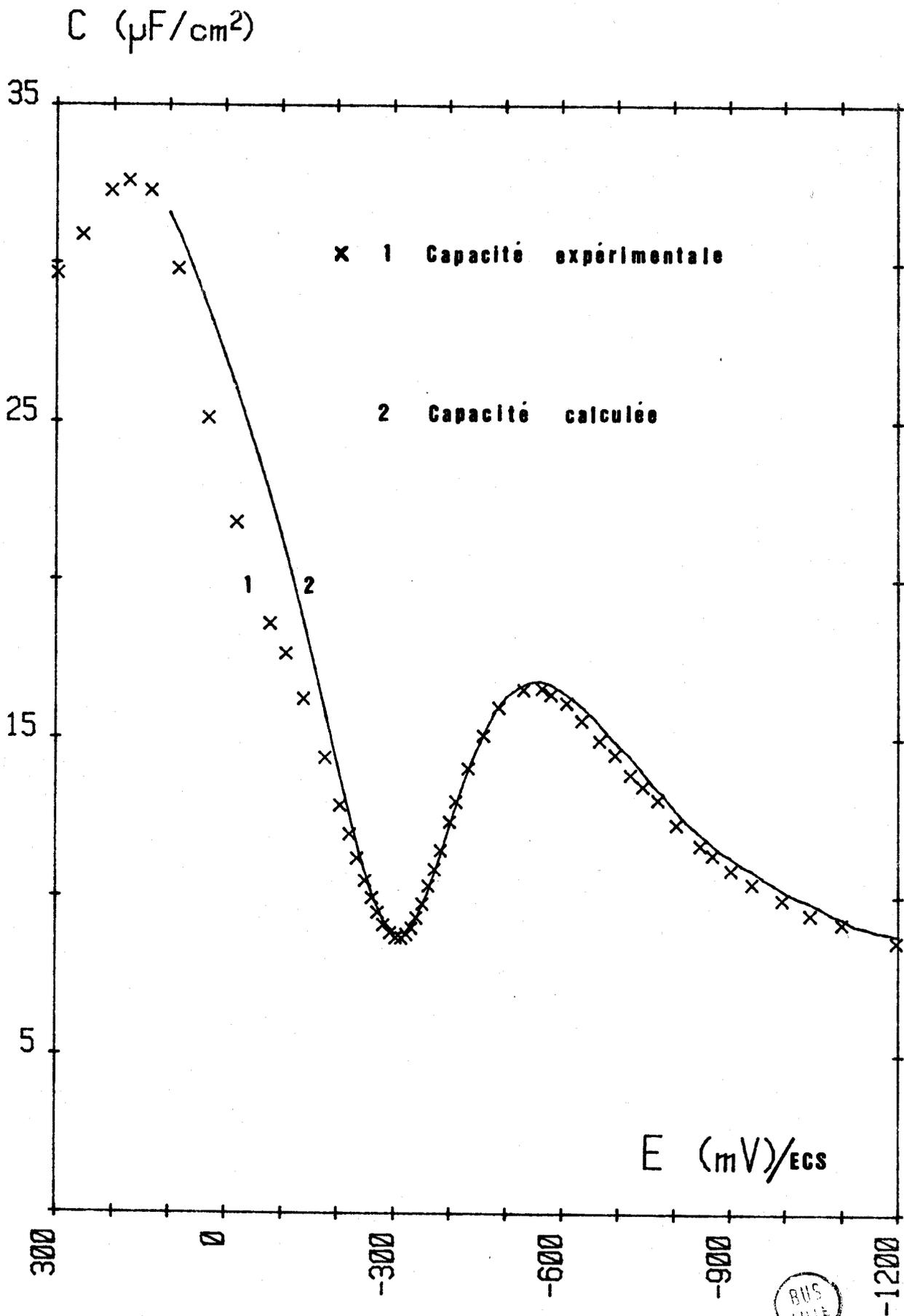


figure 25

Calcul de la capacité : solution de  $\text{KPF}_6$  0.005 M dans le DMSO



### III - 1.4 - Adsorption spécifique d'ions

#### A - Adsorption de l'ion césium

Comme nous l'avons vu précédemment, la capacité mesurée pour les sels de potassium tend, pour les potentiels négatifs, vers des valeurs indépendantes de la concentration. Nous pouvons conclure que l'ion  $K^+$  ne présente pas d'adsorption spécifique sur le mercure. Par contre dans le cas de l'ion  $Cs^+$ , solution saturée de CsBr, on observe une faible remontée de la capacité vers - 1 600 mV : l'ion  $Cs^+$  s'adsorbe donc très faiblement comme dans la formamide et la N-méthylformamide (5), figure 19.

#### B - Adsorption des anions

Les courbes capacité-potential obtenues pour  $KNO_3$ , KBr et KI figures 19 et 20 présentent la caractéristique d'une adsorption spécifique de l'anion. Cette adsorption varie dans l'ordre suivant qui est le même qu'en solution aqueuse :  $NO_3^- < Br^- < I^-$ . Cette adsorption est liée directement à la solvataion des ions. Des anions peu solvatés s'adsorberont très facilement. En effet la couche de solvataion tient lieu d'écran et empêche les ions de s'adsorber. Avant de s'adsorber un anion très solvaté doit se désolvater. Il faut donc lui fournir une énergie très grande. C'est ainsi que pour l'anion  $PF_6^-$ , anion dont la charge est centrale, les atomes de fluor tiennent lieu d'écran de solvataion et empêchent l'ion central porteur de la charge d'être en contact avec l'électrode.

Dans le DMSO qui est un solvant dipolaire aprotique, la solvataion des anions augmente avec la taille et la polarisabilité de l'anion (26). C'est ainsi que  $Br^-$  et  $I^-$  qui sont facilement polarisables, mais qui sont des faibles accepteurs de protons, seront plus solvatés dans le DMSO que dans l'eau. Ainsi dans le DMSO l'ordre de solvataion restera  $Cl^- > Br^- > I^-$  (26) avec une solvataion plus importante que dans l'eau, ce qui est vérifié par les courbes de capacité différentielle en fonction du potentiel.

Il existe deux méthodes pour déterminer la quantité de charge spécifiquement adsorbée à l'électrode : la première est basée sur l'exploitation des courbes capacité-potential pour différentes concentrations. Cette méthode nécessite la connaissance, à toute concentration, de l'activité du sel, qui est mal connue dans le DMSO. Elle a cependant été

utilisée par Kim (27) dans le cas de  $\text{NO}_3^-$  et par Hills (28) pour  $\text{Cl}^-$ . Nous avons préféré retenir la méthode qui repose sur l'étude de solutions dont la force ionique est maintenue constante par addition d'un sel dont les ions ne s'adsorbent pas ; la figure 21 montre la capacité différentielle en fonction du potentiel pour 5 solutions  $x \text{ M KI} + (0.025 - x) \text{ M KPF}_6$ . La solution de  $\text{KPF}_6$  sert de référence, pour déterminer par intégration la charge  $q^M$  de l'électrode en fonction du potentiel et de la concentration. Cette charge est ensuite intégrée pour obtenir la tension superficielle  $\gamma$  (à une constante d'intégration près) puis la fonction de Parsons :  $\xi = \gamma + q E$ . La dérivée de cette fonction par rapport à  $\ln x$  à charge d'électrode constante donne la valeur de  $q_-^1$ , la charge due aux anions spécifiquement adsorbés.

$$- \left( \frac{d \xi}{d \ln x} \right)_q = \frac{k T}{e} \cdot q_-^1$$

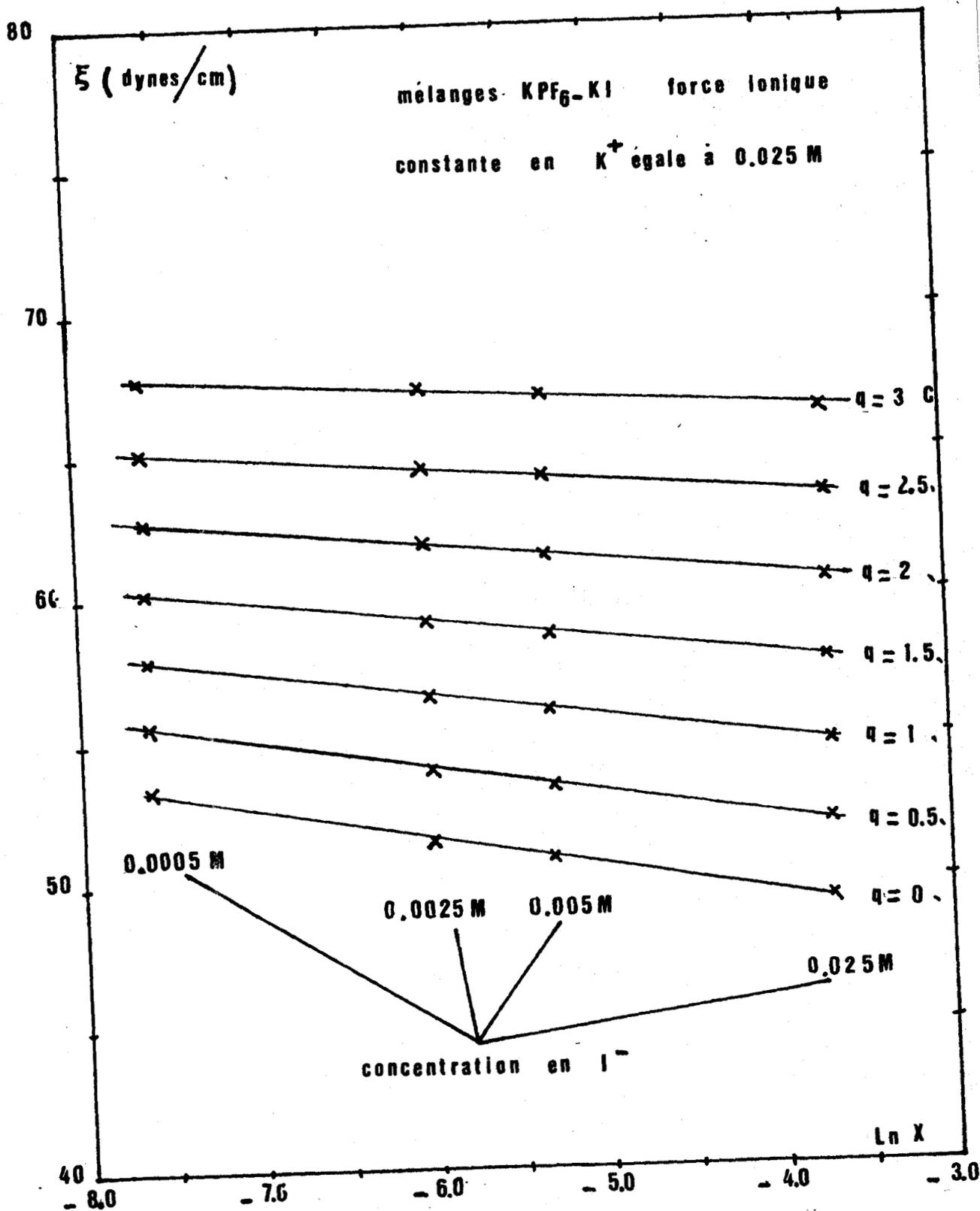
La figure 26 montre que  $q_-^1$  augmente quand la charge de l'électrode diminue mais ne varie pas avec la concentration. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 5.

$-q^M (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0
$q_-^1 (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	1.3	1.7	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0

Tableau 5

La valeur de  $4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  obtenue à  $q = 0$  est nettement inférieure à la valeur correspondant aux solutions de KI dans l'eau :  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à  $q = 0$  pour  $c = 0.025 \text{ M}$  (29,30). Il faut noter que dans l'eau  $q_-^1$  varie fortement avec la concentration. Le résultat que nous avons obtenu :  $q_-^1$  faible et indépendant de  $c$  se rapproche davantage de la situation de KCl en solution aqueuse (31).

Pour l'ion  $\text{Cl}^-$  dans le DMSO, Kim (27) avait obtenu une valeur de  $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à  $q = 0$ , et pour  $\text{NO}_3^-$  une valeur de  $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a été donnée par Hills (28). Ces résultats sont proches de celui que nous avons



Expression de la fonction auxiliaire de Parsons en  
 fonction du Logarithme népérien de la concentration

figure 26



obtenu et correspondent à l'ordre d'adsorption obtenu expérimentalement Nitrate < Chlorure < Iodure. Ces valeurs sont plus faibles qu'en milieu aqueux : l'adsorption des ions est donc moins facile dans le DMSO que dans l'eau. Ceci peut s'expliquer par deux effets : solvata-tion plus forte des ions et interaction plus forte entre le mercure et le DMSO qui est mise en évidence par la différence de tension interfa-ciale mercure-solvant (370.6 dynes/cm pour le DMSO et 425.4 dynes/cm pour l'eau) (5).

Remarque : Dans le cas des mélanges  $\text{KPF}_6 - \text{KI}$ , l'oxydation du mercure limite le domaine de potentiel accessible (voir figure 21 page 44). De ce fait l'intégration des courbes  $C(E)$  ne permet guère d'aller au delà du point de charge nulle, et de cal-culer la quantité de charge spécifiquement adsorbée pour des charges d'électrode très positives.

### III - 1.5 - Conclusion

Les mesures que nous avons effectuées en milieu Diméthylsulfoxyde nous ont permis de mettre en évidence que l'ion hexafluorophosphate ne s'adsorbe pas sur l'électrode de mercure et que la double couche correspond au modèle de Gouy-Chapman et Stern : une couche compacte, occupée par les molécules de solvant, indépen-dante de la concentration et une couche diffuse qui peut se traiter par un modèle purement électrostatique. Les courbes capacité diffé-rentielle-potentiel observées pour les solutions de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KBr}$  et  $\text{KI}$  montrent que l'adsorption des ions suit le même ordre qu'en solution aqueuse. Cependant des calculs de la charge adsorbée sur l'électrode pour les mélanges  $\text{KPF}_6 - \text{KI}$  de force ionique constante indiquent une adsorption plus faible qu'en solution aqueuse. La forte adsorption des molécules de DMSO sur le mercure joue un rôle important dans la diminution d'adsorption des anions sur le mercure.

### III - 2 Interface argent-solution

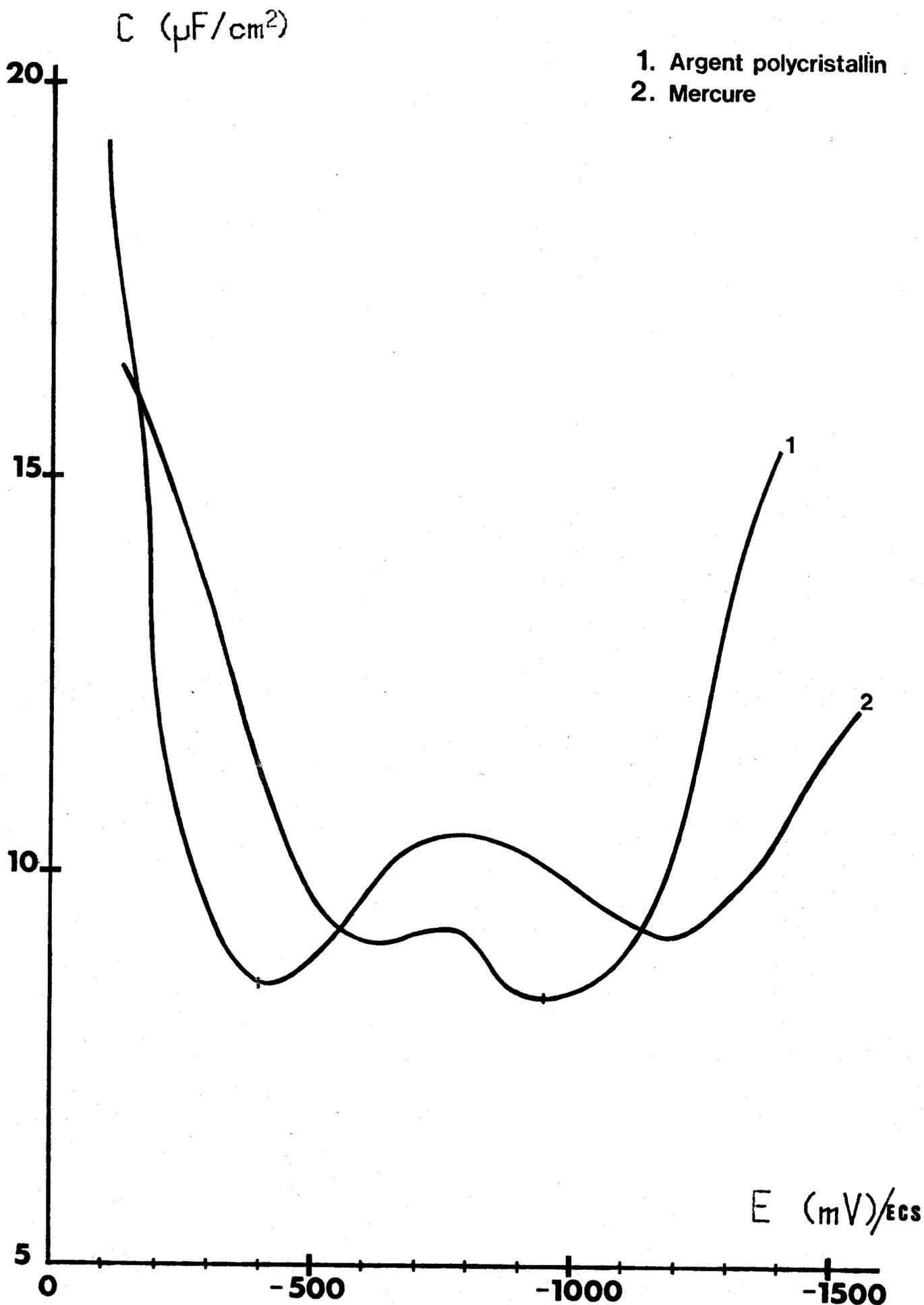
Après avoir fait des mesures de capacité différentielle sur électrode de mercure, il nous restait à effectuer ces mesures sur électrodes solides. Nous avons choisi l'argent sur lequel de nombreuses études ont déjà été faites en milieu aqueux (18).

#### III - 2.1 - Electrodes d'argent polycristallines en milieu aqueux

Avant d'aborder les études en milieu non aqueux, il nous fallait d'abord maîtriser parfaitement la préparation de la surface des électrodes d'argent. Pour cela nous avons effectué des mesures de capacité pour des solutions de NaF dans l'eau, connues depuis les travaux de Valette (18). La préparation des électrodes est décrite en annexe expérimentale. Des premiers essais nous ont fourni des courbes données dans la figure 27. Ces courbes bien que comparables avec les courbes données par Brzostowska (19) sont caractéristiques d'une adsorption avec un minimum de capacité différentielle très faible (moins de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) et très large. Des essais avec le mercure dans la même solution ont donné un résultat similaire. Les mauvais résultats sont donc provoqués par une adsorption due à la solution. En prenant beaucoup de soins dans la préparation des solutions, nous sommes arrivés à des résultats proches de ceux de Valette (18) figure 28. Le minimum de charge nulle a la bonne valeur (environ  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) et est positionné à la même valeur de potentiel ( $- 977 \text{ mV}/\text{ECS}$ ). Les branches anodiques et cathodiques diffèrent sensiblement. Malgré de nombreuses tentatives, nous ne sommes jamais parvenus à reproduire exactement les résultats de Valette.

#### III - 2.2 - Electrodes d'argent polycristallines dans le DMSO

Malgré cette préparation imparfaite d'électrode, nous avons effectué quelques mesures pour des solutions  $\text{KPF}_6$  - DMSO qui, nous l'avons vu, ne donnent pas d'adsorption pour le mercure. La figure 29 nous montre la courbe capacité différentielle-potential de l'argent dans le DMSO. Elle ne présente pas de minimum et est caractéristique d'une adsorption : un plateau de faible capacité et deux remontées. Il semble que le diméthylsulfoxyde s'adsorbe fortement sur l'argent. Nous avons déjà vu que le diméthylsulfoxyde s'adsorbe plus fortement sur le mercure que l'eau (14). Valette a montré que l'eau était plus fortement adsorbée sur l'argent que sur le mercure (18). L'oxygène de l'eau est en contact avec le métal. L'oxygène du

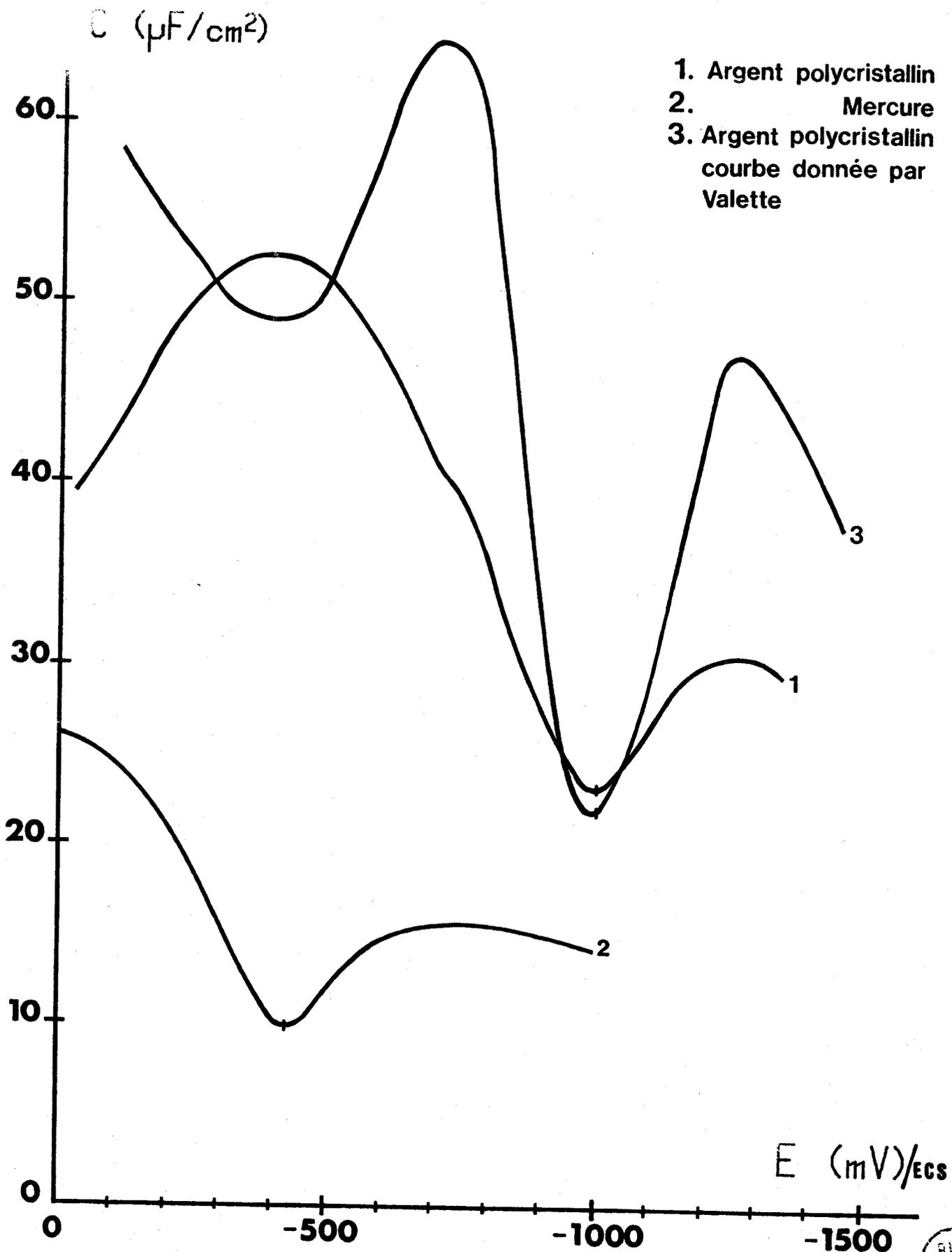


Solution : NaF 0,01 M dans eau. Solution contaminée

figure 27

Courbes capacité différentielle-potential



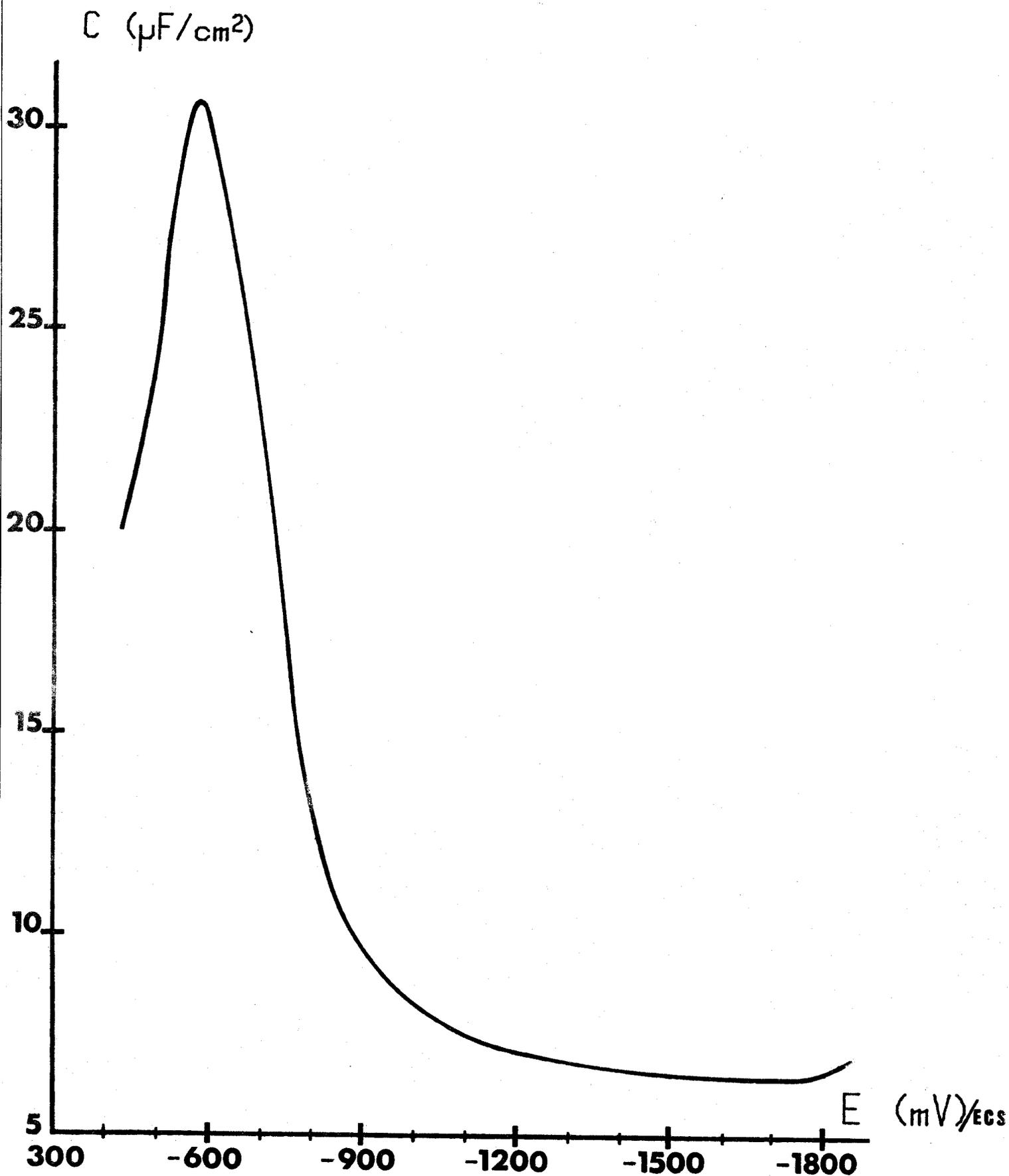


- 1. Argent polycristallin
- 2. Mercure
- 3. Argent polycristallin  
courbe donnée par  
Valette

Solution : Na F 0,005 M dans eau (minimum Ag -977mV/ECS)

figure 28 - capacité différentielle-potentiel





COURBE CAPACITE DIFFERENTIELLE - POTENTIEL:  
 électrode d'argent polycristallin dans solution de  $\text{KPF}_6$  0,005 M dans DMSO

figure 29



DMSO étant encore plus électronégatif a beaucoup plus de raison d'être en contact du métal. Damaskin a montré que l'adsorption pour des alcools était d'autant plus forte que la chaîne hydrocarbonée était longue. Pour le cas du DMSO les  $-CH_3$  jouent certainement un rôle dans le cas de l'adsorption du solvant.

Des essais qualitatifs ont montré qu'il suffisait d'ajouter environ 10 % de DMSO dans une solution aqueuse de  $KPF_6$  pour passer d'une courbe du type de la figure 28 à une courbe type figure 29. Ceci confirme une forte interaction entre l'argent et le DMSO.

### III - 3 Interface tungstène-solution

Nous avons effectué des courbes capacité différentielle-potentiel sur électrodes monocristallines de tungstène dans des solutions  $KPF_6$  - DMSO. Quelque soit la concentration, la capacité présente une valeur constante de  $3 \mu F/cm^2$  sur tout le domaine de polarisation. La capacité mesurée doit être une capacité d'oxyde qui se forme, soit lors du polissage, soit au contact du DMSO. Il nous est donc impossible d'exploiter les courbes capacité différentielle-potentiel du tungstène dans le DMSO.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de mettre au point une méthode de la mesure de la capacité différentielle de la double couche. L'utilisation de cette méthode permet de gagner un facteur 4 en concentration par rapport aux expériences faites jusqu'à nos jours en solvant non aqueux, ce qui donne la possibilité de faire des mesures avec des résistances de solution de l'ordre de  $3 \cdot 10^4 \Omega$ . L'automatisation complète de la manipulation permet d'effectuer un grand nombre de mesures dans un laps de temps relativement court, et donc d'améliorer la précision des résultats. De cette façon la méthode peut facilement être étendue à des milieux encore moins conducteurs.

Les résultats obtenus pour l'interface mercure-DMSO complètent les résultats déjà parus. L'hexafluorophosphate ne s'adsorbe pas spécifiquement et l'ordre d'adsorption des anions halogénures reste le même que dans l'eau avec une adsorption plus faible que dans celle-ci. De même nous avons mis en évidence l'adsorption très forte du DMSO sur l'argent polycristallin, métal dont l'interface avec l'eau se compare avec l'interface mercure-eau.

# ANNEXE

## Annexe expérimentale

### I - Préparation des solvants

#### 1.1 - Eau

L'eau utilisée pour les manipulations est une eau triplement distillée. La dernière distillation est effectuée à fort taux de reflux, avec une colonne à garnissage de 1 mètre de longueur, sous bullage d'azote, à un débit de 100 ml/heure. La fraction retenue a une conductibilité inférieure à  $0.12 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Toutes les solutions sont faites avec de l'eau fraîchement distillée (moins de 24 heures).

#### 1.2 - Diméthylsulfoxyde

Le diméthylsulfoxyde utilisé (Merck - qualité pro analysis) présente une conductibilité initiale de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ce DMSO est ensuite redistillé sous vide, sur une colonne de 1 mètre de longueur, avec un débit d'environ 100 ml/heure. La fraction retenue présente une conductibilité inférieure à  $1 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce qui est mieux que les valeurs généralement mentionnées dans la littérature. Une absence totale de traces d'eau n'était pas indispensable car nous avons vérifié que de petits ajouts d'eau triplement distillée ne modifient pas les mesures de capacité.

### II - Préparation des sels

#### 2.1 - Hexafluorophosphate de potassium

L'hexafluorophosphate de potassium (Merck - qualité Lab) doit être recristallisé pour éliminer les traces de fluorures insolubles dans le DMSO. Après avoir été recristallisé à l'eau triplement distillée et séché à  $50^\circ\text{C}$ , il est ensuite redissous dans l'acétone RP. La solution est filtrée ;  $\text{KPF}_6$  est alors précipité par addition d'éther RP et séché (32).

## 2.2 - Autres sels

Le nitrate de potassium, le bromure de potassium, l'iodure de potassium et le fluorure de sodium (Merck - qualité Suprapur) sont utilisés directement, sans aucun traitement.

## III - Préparation des solutions

Toute la verrerie Pyrex servant à la préparation des solutions est dégraissée à la potasse alcoolique pendant 24 heures, rincée, traitée à l'acide nitrique RP, rincée et séchée. Les derniers rinçages sont faits à l'eau triplement distillée. Toutes les solutions sont préparées immédiatement avant les manipulations et utilisées dans la journée.

## IV - Préparation des électrodes

### 4.1 - Electrode à goutte pendante de mercure

L'électrode à goutte pendante de type Kemula, permet d'obtenir une surface facilement renouvelable et reproductible. L'étalonnage de l'électrode a donné un taux de reproductibilité des gouttes de 1%. Le mercure hexadistillé utilisé (Hexalab) a un taux d'impureté inférieur à 100 ppb. Le capillaire de l'électrode est nettoyé à l'acide nitrique RP, rincé, séché, traité au silicone, rincé à l'eau triplement distillé et séché.

### 4.2 - Electrode d'argent

L'électrode utilisée est constituée par un barreau d'argent polycristallin (pureté 5 N) de 3 mm de diamètre et de 30 mm de longueur. Ce barreau a été moulé à chaud (120°C), sous une pression de 2 tonnes par centimètre carré, dans un barreau de polyéthylène de 12 mm de diamètre. Placé dans son support, l'argent subit un polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de grains différents (600 et 800). On procède ensuite à un polissage électrochimique pour éliminer la couche écrouïe pendant 20 mn à potentiel constant. La préparation finale de la surface se fait par une succession de polissages électrochimiques et de polarisations cathodiques. La surface doit être repolie avant chaque manipulation. Les embouts d'argent doivent être gardés sous azote pour éviter la formation d'oxyde et de sulfure à la surface (33).

#### 4.3 - Electrodes monocristallines de tungstène

Les monocristaux de tungstène (Cristaltec - qualité 5 N) se présentent sous la forme de petits batonnets à base carrée de 1.5 mm de côté sur 20 mm de longueur, d'orientation (1,0,0), (1,1,0) et (1,1,1). Le tungstène est monté dans du polyéthylène comme décrit précédemment. L'embout, placé dans un support à tête goniométrique fabriqué par notre atelier, est poli mécaniquement à la pâte diamant ; le polissage est terminé avec une solution colloïdale de silice. L'orientation est vérifiée aux rayons X par la méthode de Laue en retour. Si l'orientation est mauvaise la tête goniométrique est positionnée de telle façon que le plan cristallographique désiré se trouve perpendiculaire au faisceau de rayons X. Le polissage est alors recommencé et l'on vérifie si le plan cristallographique correspond bien à l'orientation désirée. La précision de la tête goniométrique est à 0.5° près. Le polissage mécanique est terminé par un polissage électrochimique dans un bain de soude 1 M à potentiel défini. Ces conditions sont celles définies par Salauze (34). L'électropolissage est très délicat car il peut se former parfois une couche d'oxyde qui passive l'électrode.

#### 4.4 - Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel à KCl saturé Tacussel C 10. Afin de ne pas polluer la solution, un pont salin se terminant par un capillaire de Luggin sépare la solution de l'électrode de référence. Dans le cas des solutions aqueuses le pont salin est rempli avec la même solution que la cellule. Pour les études en milieu DMSO, le pont salin est rempli d'une solution contenant un sel soluble dans l'eau et le DMSO : nous avons retenu le nitrate de potassium 0.1 M en solution dans l'eau. La solution du pont salin est souvent renouvelée.

#### 4.5 - Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est une électrode en carbone vitreux (Carbone Lorraine). Avant utilisation, l'électrode est traitée dans l'eau régale bouillante pendant une demi-heure. Elle est ensuite rincée plusieurs fois à l'eau tridistillée bouillante. Le carbone est préférable au platine, car l'électrode auxiliaire qui se trouve en domaine anodique, risque de polluer la solution (33). De même, la deuxième électrode de référence sera en carbone vitreux.

## V - Desoxygenation des solutions

La solution est dégazée et agitée par barbotage d'azote pur de qualité U (moins de 5 ppm d'oxygène) pendant au moins 15 minutes. Pendant les mesures nous procédons à un balayage d'azote au dessus de la solution. L'azote utilisé doit contenir très peu d'oxygène car le DMSO a un coefficient d'absorption de Bunsen élevé pour l'oxygène (50 ml d'oxygène par litre de DMSO) (35).

## VI - Description de la cellule

La cellule utilisée est une cellule Tacussel type CP04. La cellule de mesure se compose d'un récipient de faible volume (environ 10 ml) à double paroi. Les mesures sont d'autant plus précises que le volume de la solution est petit ce qui diminue le risque de contamination de l'électrode par la solution. L'étanchéité avec le couvercle se fait par un rodage. Le couvercle comporte 5 rodages coniques permettant la mise en place des éléments suivants :

- le porte électrode d'étude au centre
- le tube d'entrée des gaz, soit par balayage soit par barbotage
- l'électrode de référence
- la deuxième électrode de référence
- l'électrode auxiliaire

La photo page 67 montre la cellule complète. La cellule est nettoyée de la même façon que la verrerie (annexe §III). Un dernier rinçage est fait à la vapeur d'eau.

## VII - Montage et raccordement électrique

Toute la cellule est montée dans une cage de Faraday qui sert de masse générale au montage. L'adaptateur d'impédance de l'électrode de référence est placé à l'intérieur de la cage de Faraday. Il est relié à cette électrode par un fil blindé court. Les liaisons de l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire sont faites par des fils très courts éloignés des masses métalliques. La sortie des fils de la cage de Faraday vers le potentiostat est faite par un câble blindé.

photo de la cellule complète

## Annexe théorique

Théorie de Gouy-Chapman : résolution de l'équation

Il s'agit essentiellement de résoudre l'équation de Poisson

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{4 \pi}{\epsilon} \sum_i e_i c_i \exp \left( \frac{e_i \phi}{k T} \right)$$

avec  $\phi$  le potentiel électrostatique au point  $x$

$e_i$  la charge et  $c_i$  la concentration de l'ion  $i$  au sein de la solution

$\epsilon$  la constante diélectrique du solvant pur

$k$  la constante de Boltzman

Menons à bien la première intégration.

La constante d'intégration est obtenue de façon immédiate car le champ électrique est nul au sein de la solution.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

On définit arbitrairement  $\phi_x \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$

L'intégration est facilitée si l'on transforme la dérivée seconde du potentiel selon  $x$  par la dérivée du carré du champ par rapport au potentiel

$$\text{en effet : } 2 \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = 2 \left[ \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right] \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right]$$

Cela revient à un changement de la variable  $x$  en  $\phi$

La solution est :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - 2 \sqrt{\frac{k T 8 \pi c_s}{\epsilon}} \sinh \left( \frac{e \phi}{2 k T} \right) \quad (a)$$

Cette solution se simplifie en introduisant la distance réciproque de Debye Huchel

$$\kappa = \left( \frac{e^2 8 \pi c_s}{\epsilon k T} \right)^{1/2}$$

Pour un électrolyte symétrique (Z-Z), quand il n'y a pas de charge entre l'électrode et le plan de moindre approche, on est en présence d'un condensateur simple. Le champ électrique est constant entre les armatures et :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} \quad 0 < x < x_2 = - \frac{4\pi q}{\epsilon}$$

où  $x_2$  est la distance du plan de moindre approche à l'électrode  
 $q$  est la densité de charge à l'électrode.

La continuité du champ implique qu'au plan de moindre approche

$$\frac{4\pi q}{\epsilon} = \frac{2kT}{e} \kappa \sinh\left(\frac{|e|\phi}{2kT}\right)$$

On peut donc calculer  $\phi_2$  (potentiel du plan de moindre approche par rapport au sein de la solution), qui devient la seconde constante permettant d'intégrer l'équation (a) pour obtenir  $\phi$  dans la couche diffuse.

$$\text{On obtient : } \phi \text{ pour } x > x_2 = \frac{2kT}{|e|} \cdot \ln \coth \frac{1}{2} \left[ \kappa (x - x_2) + U \right]$$

$$\text{avec } U = - \ln \tanh \left[ |e| \frac{\phi_2}{4kT} \right]$$

Cette équation permet de calculer le potentiel en tout point de la couche diffuse.

Par une intégration, il est possible de déterminer la charge totale de la couche diffuse.

Remarque : On a utilisé indifféremment  $kT$  et  $RT$  en sachant que

$$k = \frac{R}{N} \quad \text{et} \quad e = \frac{F}{N}$$

où  $k$  est la constante de Boltzman

$R$  est la constante des gaz parfaits, et  $F$  la constante de Faraday

$N$  est le nombre d'Avogadro, et  $e$  la charge de l'électron

## B I B L I O G R A P H I E

=====

- 1 - D.C. GRAHAME - Chem. Rev. 41, 441 (1947)
- 2 - P. DELAHAY - Double Layer and Electrode Kinetics  
Interscience Publ. New York (1966)
- 3 - J.O'M. BOCKRIS et A. REDDY - Modern Electrochemistry (Vol 2)  
Plenum Press. New York (1970)
- 4 - Propriétés électriques des Interfaces chargées  
Masson. Paris (1978)
- 5 - R. PAYNE - dans Advances in Electrochemistry and Electrochemical  
Engineering (Vol 7) - P. DELAHAY et C.W. TOBIAS ed.  
J. Wiley and Sons. New York (1970) p 1
- 6 - R. PARSONS - Electrochim. Acta 21, 681 (1976)
- 7 - A. FRUMKIN et A. GORODETZKAYA - Z. Chem. Phys. 136, 213 (1928)
- 8 - S. TRASATTI - J. Electroanal. Chem. 33, 351 (1971)
- 9 - I. MORCOS - J. Electroanal. Chem. 62, 313(1975)
- 10 - D.C. GRAHAME - J. Am. Chem. Soc. 76, 4819 (1954)
- 11 - J.E.B. RANGLES - Disc. Faraday Soc. 1, 11 (1947)
- 12 - D. BRITZ - J. Electroanal. Chem. 88, 309 (1978)
- 13 - D.C. GRAHAME - J. Am. Chem. Soc. 71, 2975 (1949)
- 14 - R. PAYNE - J. Am. Chem. Soc. 89, 489 (1967)
- 15 - M. PRIVAT et R. GRAND - J. Chim. Phys. 70, 607 (1973)

- 16 - J. CLAVILIER - Compt. Rend. Ac. Sc. Paris 263 C, 191 (1966)
- 17 - C. NGUYEN VAN-HUONG, J. CLAVILIER et M. BONNEMAY -  
J. Electroanal. Chem. 65, 531 (1975)
- 18 - G. VALETTE et A. HAMELIN - J. Electroanal. Chem. 45, 301 (1973)
- 19 - M. BRZOSTOWSKA, M. MILKOWSKA, A. KALINOWSKI et S. MINC -  
J. Electroanal. Chem. 89, 389 (1978)
- 20 - H. GERISCHER et M. KRAUSE - Z. Phys. Chem. 14, 184 (1958)
- 21 - P. MALATERRE - Thèse Paris (1970)  
C. LAMY et P. MALATERRE - J. Electroanal. Chem. 32, 137 (1971)
- 22 - C. GABRIELLI - Thèse Paris (1973)  
I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM - Corros. Sc. 15, 155 (1975)  
R.D. ARMSTRONG, M.F. BELL et A.A. METCALFE - J. Electroanal. Chem. 77,  
287 (1977)
- 23 - A.A. PILLA - J. Electrochem. Soc. 118, 702 (1971)
- 24 - C.C. HERRMANN, G. PERRAULT et A.A. PILLA - Anal. Chem. 40, 1173 (1968)  
C.C. HERRMANN, G. PERRAULT, D. KONRAD et A.A. PILLA -  
Bull. Soc. Chim. Fr. (1972) 4468
- 25 - D. GARREAU, J.M. SAVEANT et SU KHAC BINH - J. Electroanal. Chem. 89,  
427 (1978)
- 26 - D. MARTIN et H.G. HAUTHAL      Diméthylsulfoxyde -  
Nostrand Reinhold (1975)
- 27 - S.H. KIM, T.N. ANDERSEN et H. EYRING - J. Phys. Chem. 74, 4555 (1970)
- 28 - G.J. HILLS et R.M. REEVES - J. Electroanal. Chem. 41, 213 (1973)
- 29 - E. DUTKIEWICZ et R. PARSONS - J. Electroanal. Chem. 11, 100 (1968)
- 30 - D.C. GRAHAME - J. Am. Chem. Soc. 80, 4201 (1958)

31 - D.C. GRAHAME et R. PARSONS - J. Am. Chem. Soc. 83, 1291 (1961)

32 - W.R. FAWCETT et M.D. MACKEY - J. Chem. Soc. Trans. Faraday. I.  
69, 634 (1973)

33 - G. VALETTE - Thèse Paris (1977)

34 - J. SALAUZE - Traité de Galvanoplastie DUNOD, Paris (1950)

35 - J.H. DYMOND - J. Phys. Chem. 71, 1829 (1967)

