

ETUDE DES CARACTERISTIQUES DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE A L'INTERFACE METAL-SOLUTION

Fatiha SMAÏN¹

Laboratoire de Physique Théorique-Département de physique, Faculté des sciences, Université Abou Baker Belkaid de Tlemcen, Algérie
fatiha_smain@yahoo.fr

1- INTRODUCTION

La corrosion d'un métal en environnement aqueux utilise des interactions entre le métal (électrode) et la solution (électrolyte) dans l'interface métal-solution appelés Double Couche Electrique (DCE) [1]. La DCE est un concept dont la description a un caractère microscopique et un autre expérimental, macroscopique [2].

Objectif: Etude du potentiel électrochimique et la capacité de la DCE de l'interface métal-solution pour comprendre le mouvement des charges libres.

2-DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE

2.1- MODELE DE HELMHOLTZ

➤ Lors de l'immersion d'une électrode dans un électrolyte, deux couches de polarités opposées apparaissent à l'interface électrode-électrolyte.

➤ Modélisée par deux arrangements de charges, comme un condensateur plan. Des charges de signes opposés sont séparées à une distance fixe L_H , équivalente au rayon des ions adsorbés de la solution.

➤ Capacité C_H de Helmholtz: $C_H = \epsilon_0 \epsilon_r / L_H$.

2.2- MODELE DE GOUY-CHAPMAN

➤ l'électrode: plane, infinie, de densité de charge surfacique.

➤ Les charges côté électrolyte: particules ponctuelles mobiles obéissant à la distribution de Boltzmann.

➤ Compétition entre forces (électrostatique et thermique) = transfert de charges.

➤ Equation de Poisson Boltzmann (PB) :

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left[-\frac{z_i e \psi_x}{K_B T}\right]$$

Electrolyte symétrique $z:z$:

$$\frac{d\psi_x}{dx} = -\left(\frac{8K_B T n^0}{\epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{1/2} \sinh\left[\frac{z e \psi_x}{2K_B T}\right]$$

Epaisseur de la DCE :

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T}{2 n^0 z^2 e^2}\right)^{1/2}$$

Capacité C_{GC} de Gouy-Chapman est :

$$C_{GC} = \left(\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r n^0 z^2 e^2}{r K_B T}\right)^{1/2} \sinh\left[\frac{z e \psi_x}{2K_B T}\right]$$

2.3- MODELE DE STERN

➤ Superposition des deux autres précédents.

➤ Il tient compte (i) du phénomène d'attachement des ions sur la surface de Helmholtz et (ii) du phénomène de la diffusion des micro-ions.

➤ Capacité C_s de Stern :

$$C_s^{-1} = C_{HB}^{-1} + C_{GC}^{-1}$$

3- RÉSULTATS ET DISCUSSION

➤ Figure 1: potentiel en fonction de la distance x , pour $z=1$, $T=25C^\circ$, $\epsilon=78\epsilon_0$.

➤ La portée du potentiel est plus grand pour les faibles concentration, pour lesquels les ions diffusent plus librement.

➤ Lorsque la concentration augmente, la portée du potentiel diminue et la DCE devient plus mince.

➤ Symboles carrés désignent, le potentiel lorsque $x = \lambda_D$. Plus la concentration est grande, plus le potentiel chute rapidement vers zéro.

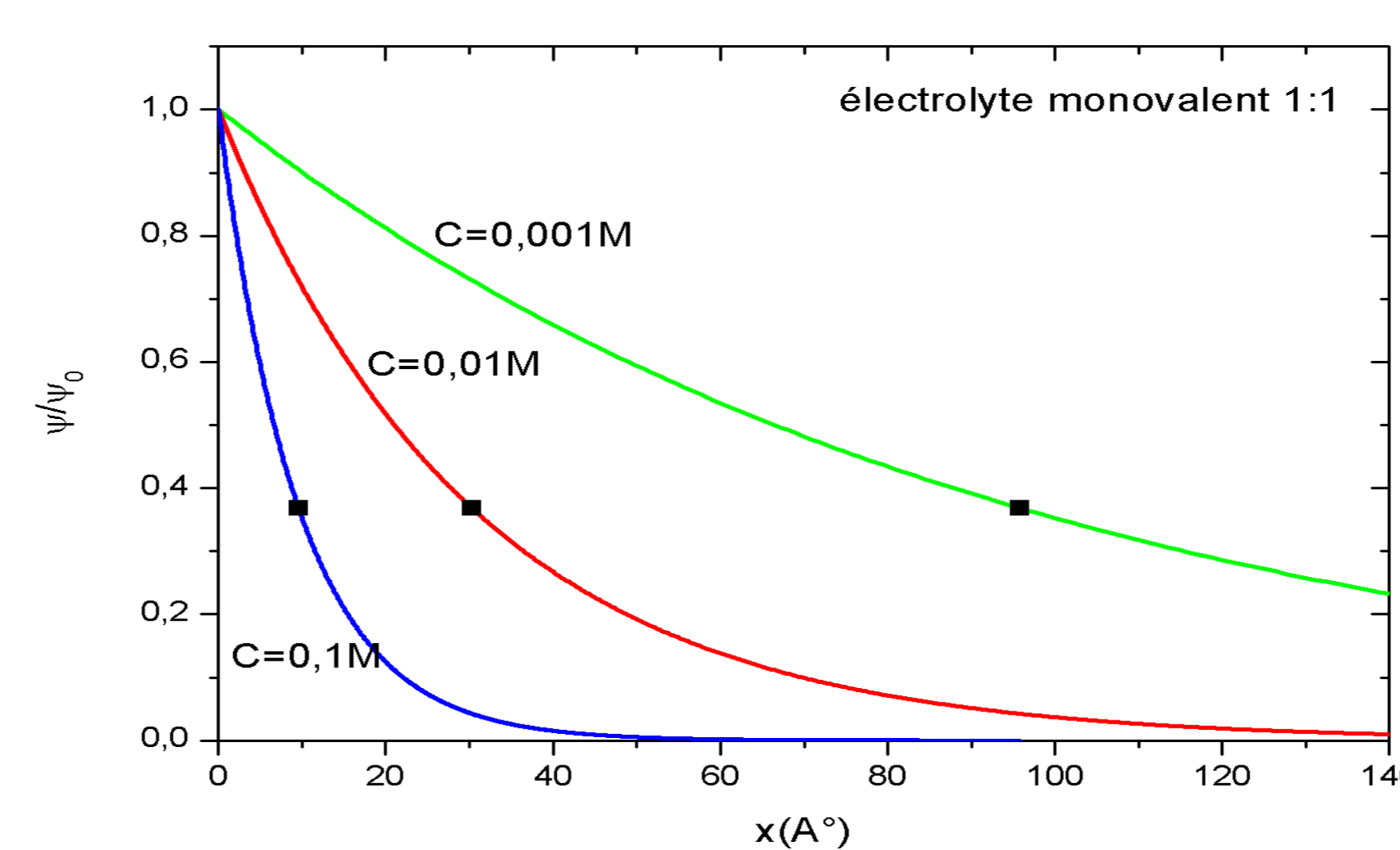


Figure1. Evolution, en fonction de la distance, du potentiel ψ_H / ψ_0 pour un électrolyte monovalent $z=1$ pour plusieurs concentration C . $T=25 C^\circ$ et $\epsilon=78\epsilon_0$.

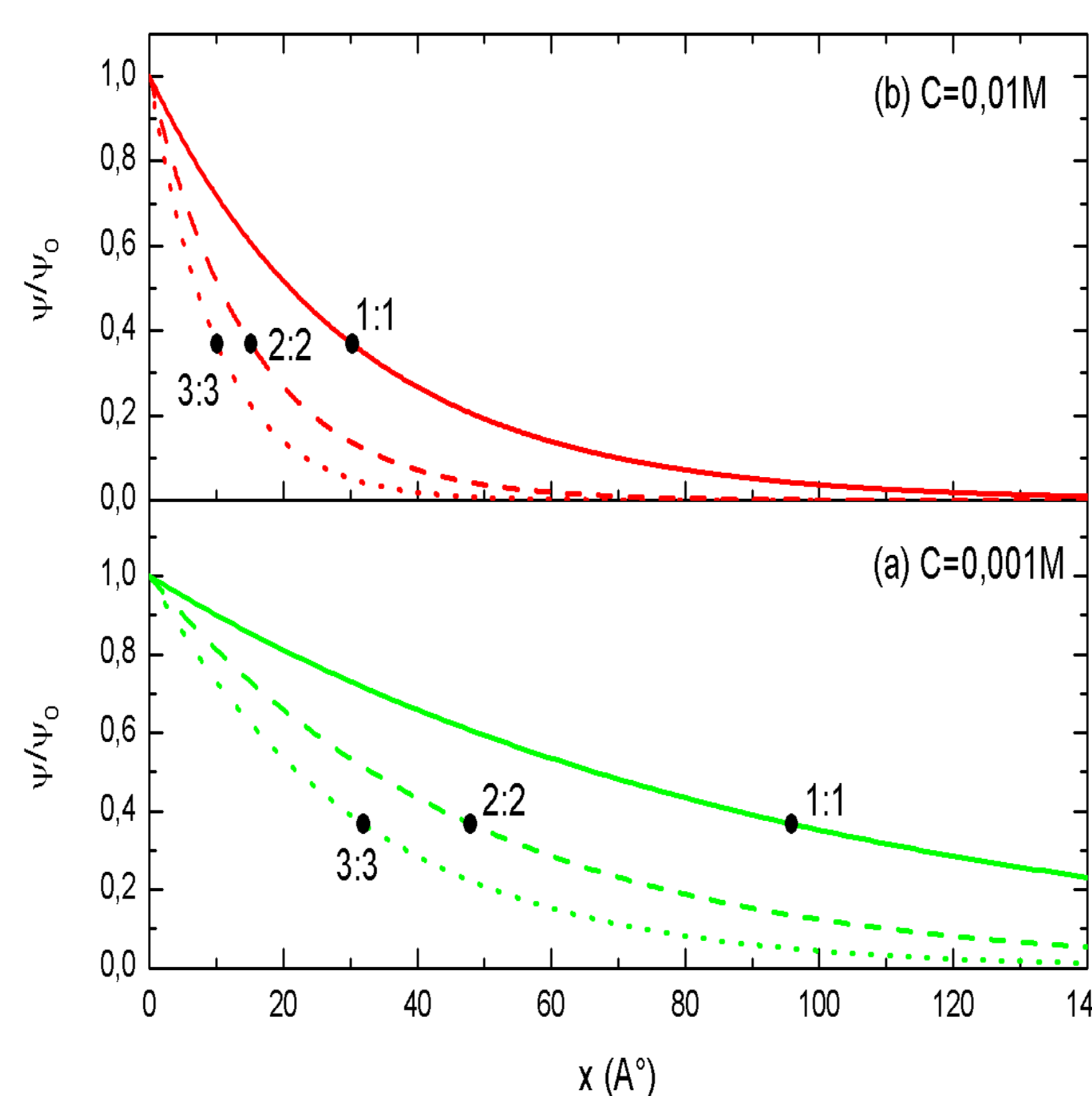


Figure2. Evolution, en fonction de la distance, du potentiel d'un électrolyte symétrique à concentration fixe pour plusieurs valence z .

➤ Figure 2: Evolution du potentiel ψ_H / ψ_0 à concentration fixe: (a) pour $C=0.001 M$ et (b) pour $C=0.01 M$.

➤ Le potentiel tend rapidement vers zéro pour les grandes valeurs de z .

➤ Pour $C=0.001 M$: $\lambda_D (3:3) = 31.96A^\circ < \lambda_D (1:1) = 95.8A^\circ$, alors que pour $C=0.01 M$, on a $\lambda_D (3:3)=10.10A^\circ < \lambda_D (1:1)=30.32A^\circ$.

➤ Figure 3: Capacité en fonction du potentiel de surface, d'un électrolyte monovalent pour plusieurs concentration à $T=25 C^\circ$ et $\epsilon=78\epsilon_0$

➤ Pour les hautes valeurs du potentiel et pour un électrolyte 1:1, la capacité est déterminée par C_H , indépendamment de la concentration des ions.

➤ Pour les valeurs moyennes et faibles du potentiel, la contribution de la partie diffuse de la DCE à la capacité, devient remarquable.

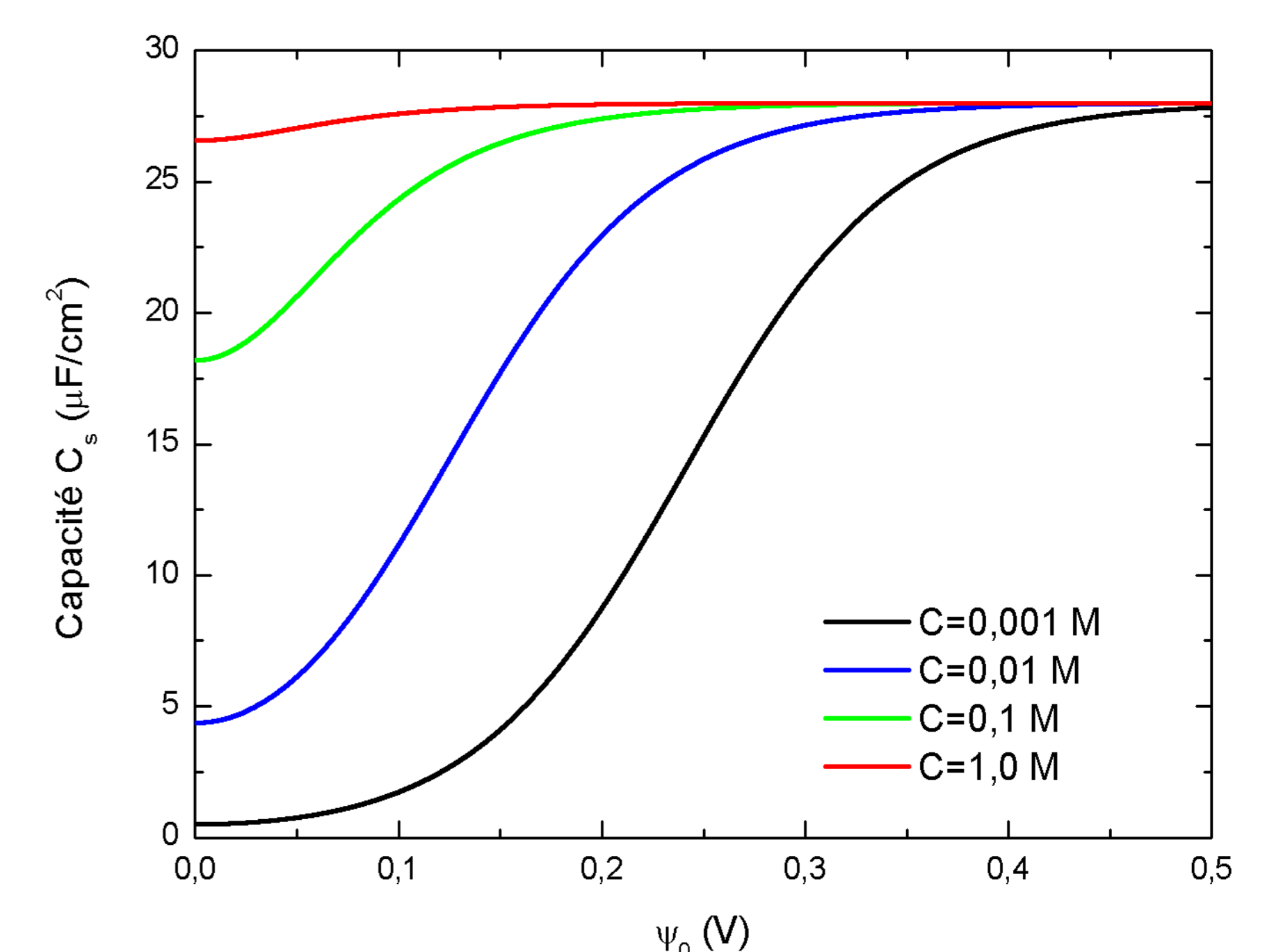


Figure 3. Capacité C_s , en fonction du potentiel pour un électrolyte 1:1 pour plusieurs concentration. La capacité $C_H = 28\mu F/cm^2$.

4- CONCLUSION

La portée du potentiel est plus importante pour les états dilués et diminue lorsque la concentration augmente. A concentration fixe, l'amplitude du potentiel est autant plus importante que z est petite. A hautes valeurs du potentiel, la capacité est gouvernée par C_H , indépendamment de la concentration. Pour des potentiels faibles, l'apport de la partie diffuse est considérable.

REFERENCES

- [1] J. Bockris. A K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry an introduction to an interdisciplinary area*. Plenum IROsetta Edition 1970.
[2] C. Gray, P. Stiles, Eur. J. Phys, 2018, 39 - 103582 -103639.