

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**1 Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**2 Université A. Mira Bejaia**

**3 Faculté de Technologie**

**4 Département de Génie des Procédés**



## ***Projet de Fin d'études***

***En vue de l'obtention du diplôme de Master***

***en Génie des Procédés***

***Option : Génie Chimique***

### ***Thème***

**Vérification des modèles théoriques de transfert de matière  
par la méthode électrochimique. Application au couple  
Ferri/Ferro sur électrode à disque tournant en milieu sulfate.**

Présenté par :

- **Maizia Radouane**
- **Mana Salim**

Devant le jury composé de:

<b>Mr. A. Dib</b>	Maître de Conférences classe A	Encadreur
<b>Mr. M. Hamachi</b>	Maître de Conférences classe A	Président
<b>Mr. M. Lemouari</b>	Maître de Conférences classe B	Examineur
<b>Mme. D. Oukil</b>	Maître de Conférences classe B	Examinatrice

**2012/2013**

Je dédie ce modeste travail aux être les plus chers sur terre :

A mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement, En reconnaissance de tous les sacrifices qui m'en permirent d'attendre cette étape de ma vie.

A mon aimable sœur « Fazia », pour son soutien.

A mes aimables frères « Said et sa femme et son fils Adem, Bachir, Salim ».

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.

A tous les étudiants de notre promotion.

A mon ami « Nassim », mon binôme « Salim ».

A tous mes amis.

**Radouane**

**Je dédie ce modeste travail**

**À**

**Mes très chers parents,**

Sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

*Je vous dédie ce premier fruit en reconnaissance de vos sacrifices et en témoignage de la profondeur des sentiments que j'éprouve à votre égard.*

**A mes sœurs**

**A mes frères**

**A toute ma famille, mes amis, à tous les étudiants de notre promotion**

**et tous ceux qui me sont chers,**

Mon collègue **Radouane** ainsi que sa famille.

*En témoignage de mes sentiments les meilleurs, qu'ils trouvent dans ce travail les expressions de mon dévouement et mon attachement infini.*

**Salim**

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), Faculté de Technologie, Université A. Mira Bejaia, sous la direction de M. A. DIB, auquel nous exprimons notre profond respect et nos sincères remerciements pour son aide précieuse et sa disponibilité durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à Messieurs M. Hammachi et M. Lemouari et Madame D. Oukil, qui nous ont fait un grand honneur d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous remercions aussi chaleureusement toute l'équipe de laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

## SOMMAIRE

Symboles et abréviations.....	1
Introduction générale.....	6

### Chapitre I : Généralités

I.1. Notions de base sur l'électrochimie.....	10
I.1.1. Notion de potentiel.....	10
I.1.2. Polarisation et surtension:.....	11
I.1.3. Solutions électrolytiques.....	11
I.1.4. Réaction électrochimique :.....	12
I.1.5. Domaine d'electroactivité :.....	12
I.1.6. Cellule électrochimique:.....	12
I.1.7 Description des phénomènes d'une chaîne électrochimique traversée par un courant.....	12
I.2. Méthode électrodiffusionnelle.....	14
I.3. Méthode de l'électrode à disque tournant.....	20
I.4. Techniques électrochimiques.....	22
I.4.1. Voltamétrie cyclique.....	22
I.4.2. Voltamétrie linéaire.....	22
I.4.3. Chronopotentiométrie.....	22
I.4.4. Chronoampérométrie.....	22
I.4.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	22
I.4.5.1. Principe de la technique.....	22
I.4.5.2. Représentation graphique des données.....	24
I.4.5.3. Transfert de charge pur.....	25
I.4.5.4. Transfert de charge avec diffusion.....	26
I.5. Définition du coefficient de transfert de matière.....	27
I.6. Analyse dimensionnelle.....	28
I.6.1. Signification des nombres adimensionnels.....	29

## **Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques de mesure**

II.1. Cellule de mesure .....	31
II.2. Solution électrolytique.....	33
II.3. Dispositifs expérimentaux :.....	33
II.3.1. Mesure du courant limite de diffusion.....	33
II.3.2. Mesure d'impédances électrochimiques.....	35
II.3.3. Mesure de la viscosité cinématique .....	35
II.4. Procédure expérimentale .....	37
II.5. Techniques de mesure .....	37
II.5.1. Domaine d'électroactivité.....	37
II.5.2. Mesure de courant limite de diffusion et d'impédance électrochimique .....	39
II.6. Système d'acquisition et de traitement de données.....	39
II.7. Conditions standards ou de références .....	40

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III 1. Courbes intensité-potentiel.....	42
III.2. Courbes de Levich.....	45
III.3. Thermodépendance des mesures électrodiffusionnelles .....	49
III.4. Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles en convection forcée .....	51
III.5. Convection naturelle dans les conditions isothermes .....	53
III.6. Détermination de coefficient de densification .....	56
III.7. Détermination de coefficient de transfert de matière.....	60
III.8. Analyse dimensionnelle .....	63
III.9. Impédances électrochimiques .....	66
III.9. 1. Impédances électrochimiques au potentiel d'abandon .....	67
III.9.2. Vérification expérimentale des modèles de transport par impédancemétrie .....	69
III.9.3. Influence du potentiel appliqué .....	71
III.9.4. Détermination du coefficient de diffusion des ions ferri/ferro par impédancemétrie.....	71

Conclusion générale .....74

Références bibliographiques

Annexe

## Symboles et abréviations

### Symboles latins

Symbole	Signification	Unité
A	Surface de l'électrode de travail	m <sup>2</sup>
a <sub>i</sub>	Activité du constituant i	mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>0</sub>	Concentration initiale en ion Ferri/Ferro	mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>dc</sub>	Capacité de la double couche	F.m <sup>-2</sup>
D	Coefficient de diffusion moléculaire	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
d	Diamètre de l'électrode de travail	m
E	Potentiel relatif d'électrode	V
E <sub>eq</sub>	Potentiel d'équilibre	V
E <sup>0</sup>	Potentiel standard	V
f	Fréquence	Hz
F	Constantes de Faraday	C.mol <sup>-1</sup>
J	Densité de courant limite de diffusion	A.m <sup>-2</sup>
J	Densité du flux molaire	mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
I	Courant de diffusion	A
g	Accélération de la pesanteur	m.s <sup>-2</sup>
k	Coefficient de transfert de matière	m.s <sup>-1</sup>
k <sub>0</sub>	Constante de vitesse de la réaction	s <sup>-1</sup>
N	Flux de matière	mol.s <sup>-1</sup>
n	nombre d'électrons échangés	-
R	Constante des gaz parfaits	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
R <sub>tc</sub>	Résistance de transfert de charge	Ω
R <sub>e</sub>	Résistance de l'électrolyte	Ω
R <sub>d</sub>	Résistance de diffusion	Ω
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation	Ω
T	Température	°K
t	Temps	s

W	Vitesse de rotation	rad.s <sup>-1</sup>
Z	Impédance	Ω
Z <sub>j</sub>	Partie imaginaire de Z	Ω
Z <sub>r</sub>	Partie réelle de Z	Ω
Z <sub>F</sub>	Impédance faradique	Ω
Z <sub>d</sub>	Impédance de diffusion	Ω
Z <sub>w</sub>	Impédance de Warburg	Ω
[ox]	Concentration de l'espèce oxydante	mol.m <sup>-3</sup>
[red]	Concentration de l'espèce réductrice	mol.m <sup>-3</sup>

### Indices

Symbole	Signification
0	Valeur initiale
el	Valeur sur la surface de l'électrode
L	Valeur limite
d	Diffusion
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
ref	Référence

### Caractères grecs

Symbole	Signification	Unité
$\nu$	Coefficient d'activité	-
$\eta$	Surtension	V
$\Phi$	Champ électrique	V
$\nu$	Viscosité cinématique	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\omega$	Pulsation	rad.s <sup>-1</sup>
$\varphi$	Déphasage entre I(t) et E(t)	rad

$\tau$	Constante de temps	s
$\delta$	Épaisseur de la couche de diffusion	m
$\rho$	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\alpha_0$	Coefficient de densification	mol <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup>
$\alpha$	Coefficient de Levich	A. s <sup>1/2</sup> .rad <sup>-1/2</sup> .m <sup>-2</sup>
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide	kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$\psi$	Constante de thermocompensation	-
$\beta_0$	Coefficient de dilatation thermique	°K <sup>-1</sup>

### Liste des abréviations

Symbole	Signification
ENH	Electrode de référence normale à hydrogène.
ECS	Electrode de référence au calomel saturée en KCl
ESS	Electrode de référence argent-chlorure d'argent saturée en KCl
E.D.T	Electrode à disque tournant.

### Nombres adimensionnels

$$Gr = \frac{\alpha g d^3}{\nu^2} \quad \text{nombre de Grashof - matière}$$

$$Ra = \frac{\alpha g d^3}{\nu D} \quad \text{nombre de Rayleigh - matière}$$

$$Re = \frac{w d^2}{\nu} \quad \text{nombre de Reynolds}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\sigma} \quad \text{nombre de Prandtl}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{nombre de Schmidt}$$

$$Sh = \frac{k d}{D} \quad \text{nombre de Sherwood}$$

**Liste des figures**

**Fig.1.1.** Différentes étapes impliquées dans une réaction électrochimique simple

**Fig.1.2.** Schéma descriptif de la méthode électrodiffusionnelle dans une réaction

**Fig. 1.3.** Variation de la concentration de la solution en fonction de la distance à l'électrode

**Fig. 1.4.** Valeurs des concentrations en fonction de la distance à l'électrode. Les gradients, 1, 2 et 3 correspondent aux potentiels du point 1, 2, et 3 de la figure (1.5)

**Fig. 1.5.** Courbe de polarisation d'un couple redox

**Fig.1.6.** Schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation

**Fig. 1.7.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale

**Fig. 1.8.** Représentation de l'impédance  $Z(\omega)$  : diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b).

**Fig. 1.9.** Spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist.

**Fig. 1.10.** Plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur: semi-infinie (a) et finie (b)

**Fig.2.1.** Schéma de la cellule électrochimique

**Fig.2.2.** Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT) : électrode de travail à gauche, système mécanique d'entraînement à droite

**Fig.2.3.** Photographie de la contre électrode

**Fig.2.4.** Montage potentionstatique

**Fig.2.5.** Montage d'impédancemétrie

**Fig.2.6.** Montage pour les mesures viscosimétriques

**Fig.2.7.** Résultats de mesure viscosimétriques du système Ferri/Ferro

**Fig.2.8.** Voltamogramme typique du système Ferri/Ferro.  $C_0 = 50 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 2000 \text{ rpm}$

**Fig.3.1.** Courbes intensité-potential à différentes températures. Conditions standards

**Fig.3.2.** Courbes intensité – potential à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Conditions standards

**Fig.3.3.** Courbes intensité-potential à différentes concentrations initiales en ions Ferri / Ferro. Conditions standards

**Fig.3.4.** Courbes intensité-potential pour une électrode immobile. Influence de la température (a) et de la concentration (b). Conditions standards.

- Fig.3.5.** Courbes de Levich à différentes températures : oxydation (a), réduction (b). Conditions standards
- Fig.3.6.** Courbes de Levich à différentes concentrations : oxydation (a), réduction (b). Conditions standards
- Fig.3.7.** Evolution du Coefficient de diffusion en fonction de la température à différentes concentrations: oxydation (a), réduction (b)
- Fig.3.8.** Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles: oxydation (a), réduction (b). Conditions standards
- Fig.3.9.** Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles : oxydation (a), réduction (b). Conditions Standards
- Fig.3.10.** Densité de courant limite en fonction de température à différentes concentrations initiales. Electrode immobile
- Fig.3.11.**  $I_L.C_0^{-5/4}$  en fonction de la température pour différentes concentrations en ions ferreux : oxydation(a) et réduction (b)
- Fig.3.12.** Coefficient de densification en fonction de la température à différentes concentrations en ions ferreux : oxydation(a) et réduction (b)
- Fig.3.13.** Coefficient de transfert de masse en fonction de la vitesse de rotation à différentes températures: oxydation (a), réduction (b). Conditions standards
- Fig.3.14.** Coefficient de transfert de masse en fonction de la température et de la concentration initiale en ions ferreux : oxydation (a), réduction (b). Electrode immobile
- Fig.3.15.** Corrélations établies-résultats expérimentaux : Convection forcée (a), convection naturelle (b)
- Fig.3.16.** Comparaison du transfert de matière obtenu par convection forcée et naturelle.
- Fig.3.17.** Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel d'abandon. Influence de la vitesse de rotation (a), de la température (b) et de la concentration (c)
- Fig.3.18.** Re Z (a), Im Z (b) fonction de  $\omega^{-1/2}$ . Re Z en fonction de  $W^{-1/2}$  (c).  $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$
- Fig.3.19.** Diagramme d'impédance obtenue sur le palier de diffusion à différentes vitesses de rotation.  $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Introduction générale

Les phénomènes de transfert décrivent le transport d'une grandeur physique extensive par le biais des molécules (diffusion) et/ou du mouvement du fluide (convection). L'inhomogénéité de la grandeur intensive associée est à l'origine de ces phénomènes qui tendent spontanément à la rendre uniforme. L'étude de ces phénomènes concerne l'optimisation des procédés industriels et les processus physico-chimiques intervenant d'une manière générique dans ces procédés. Ces deux axes de recherche complémentaires, l'un « global » à l'échelle du procédé industriel et l'autre « local » à l'échelle des processus de base s'y déroulant, s'appuient généralement sur des expérimentations dont la mise en œuvre nécessite une méthode d'étude, le choix d'une géométrie et des techniques de mesure [01].

Dans le cadre de ce mémoire notre choix a été porté sur le système classique d'électrode à disque tournant (EDT), étant donné l'avantage majeure que ce système présente pour l'analyse des résultats (voir §1.3). Outre le choix du système, la mise en œuvre expérimentale pour la détermination des coefficients de transfert de matière liquide-solide a nécessité également une méthode d'étude. A cet égard, nous avons appliqué la méthode électrodiffusionnelles au système Ferricyanure/Ferrocyanure de potassium vu la rapidité et la réversibilité du transfert électronique que ce système présente. En se plaçant expérimentalement dans le domaine de potentiel qui correspond au courant limite de cette réaction, le courant mesuré sur l'électrode est proportionnel au flux de matière entre le fluide et la surface de l'électrode ce qui donne accès directement au coefficient de transfert de masse à l'interface solide-liquide.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la voltamétrie linéaire et l'impédancemétrie, comme techniques de mesure électrochimiques, pour analyser le transfert de matière en convection naturelle et forcée dans la cellule. L'objectif général de notre étude est de comprendre les liens existants entre les phénomènes de transfert, à l'interface solide/liquide en régime stationnaire et dynamique, et la réponse du système à l'influence de la vitesse de rotation et de la température. Nous proposons, donc, la vérification expérimentale des modèles théoriques (Levich et Warburg) d'une interface solide/liquide en utilisant le système Ferri/Ferro en milieu sulfate. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux obtenus avec ce système nous donnera la possibilité d'acquérir les connaissances initiales dans le domaine de l'impédancemétrie.

Ce manuscrit comprend trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique visant les bases de l'électrochimie et ses techniques. Il porte également sur l'élucidation de la méthode électrodiffusionnelles et son application pour l'étude des phénomènes de transfert de masse

Le second chapitre présente les conditions expérimentales et les techniques de mesure utilisées pour la réalisation de la présente étude, dévouée au transfert de masse interfacial liquide – solide. Nous décrivons, alors, la démarche expérimentale suivie, les bancs d'essais ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées.

Le dernier chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, on y expose les courbes intensité-potentiel et les diagrammes de Levich qui en découlent en convection forcée. Nous proposerons alors un protocole de compensation des effets thermique des mesures électrodiffusionnelles pour ce type de transfert. Par la suite, on confrontera nos résultats expérimentaux aux travaux Marchiano et Arvia effectués en convection naturelle pour déterminer les coefficients de densification. Nous établissons les corrélations adimensionnelles de transfert de masse en convection naturelle et forcée que nous comparerons pour prédire une relation entre la vitesse d'agitation et la température. Enfin, nous exposerons les spectres d'impédance électrochimique et nous les vérifierons le modèle de Warburg.

Nous terminons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

## Chapitre 1 : Généralités

Cette section présente les notions de base de l'électrochimie et le principe de la méthode électrodiffusionnelles, utilisée dans la présente étude pour étudier le transfert- de masse sur l'électrode à disque tournant.

## I.1. Notions de base sur l'électrochimie

L'électrochimie est la discipline qui a en charge l'étude des interfaces entre un conducteur électronique et un conducteur ionique. Le conducteur électronique peut être un métal, un polymère conducteur, etc., capable d'assurer le transport de charge par le déplacement d'électrons, tandis que le conducteur ionique peut être un électrolyte ou un sel fondu assurant le déplacement des ions. L'interface entre les deux conducteurs est appelée électrode [2, 3].

### I.1.1. Notion de potentiel

Lorsqu'un conducteur électronique est plongé dans un électrolyte, la répartition des charges à l'interface est différente de la répartition au sein de chaque phase. Cette distribution de charges constitue la double couche électrochimique, modélisée en première approximation par un condensateur plan [2]. Il apparaît alors une différence de potentiel entre les deux phases, appelée potentiel absolu d'électrode [3]. C'est une grandeur non mesurable mais et qu'il est possible de repérer par rapport à une autre interface électrochimique (électrode) prise comme référence. La valeur du potentiel repéré est appelée potentiel relatif d'électrode  $E$  [4].

L'électrode de référence dont le potentiel est fixe conventionnellement à 0 V est l'électrode standard à hydrogène, notée ENH. Cependant, les potentiels sont souvent mesurés par rapport à d'autres électrodes de référence, plus simples à mettre en place expérimentalement à savoir :

- électrode au calomel saturée, noté ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ , avec un potentiel de 0,24 V/ENH
- électrode de référence argent-chlorure d'argent saturée, noté:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ , avec un potentiel de 0,22 V/ENH

Lorsqu' un système électrochimique est en équilibre thermodynamique, l'intensité  $I$  qui traverse le circuit est nulle et le potentiel correspondant est appelé potentiel d'équilibre. Ce dernier est donné par la loi de Nernst suivante [6]:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{ox}})^{\nu_{\text{ox}}}}{(a_{\text{red}})^{\nu_{\text{red}}}} \quad (1.1)$$

- $E^0$  : est le potentiel standard du couple redox (V),  
 $F$ : est la constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ ),  
 $n$ : est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction,  
 $a_i$ : est l'activité du constituant  $i$  ( $mol.m^{-3}$ )  
 $\upsilon$  : coefficient d'activation,  
 $R$ : constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),

Notons que pour des solutions diluées, l'activité de l'espèce est assimilée à la concentration [6]. Dans l'équation (1.1), l'indice Ox est attribué à l'oxydant qui est un corps capable d'accepter des électrons (Eq 1.2). L'indice Red est attribué au corps réducteur capable de céder des électrons (Eq 1.2). Les deux corps constituent ce qu'on appelle communément un couple redox [7].



### I.1.2. Polarisation et surtension:

Si l'intensité  $I$  qui traverse le circuit est non nulle, l'électrode est dite polarisée. La différence entre le potentiel de l'interface hors équilibre  $E$  et le potentiel à courant nul  $E_{eq}$  est appelée surtension  $\eta$  [8].

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.3)$$

### I.1.3. Solutions électrolytiques

Deux groupes d'espèces ioniques sont présents dans les bains électrolytiques :

1. les espèces électro-actives qui participent réellement à l'électrolyse et qui réagissent aux interfaces électrodes/électrolyte [9]
2. les espèces non électro-actives qui ne participent pas aux réactions d'interfaces, mais jouent toutefois un rôle dominant dans le transfert du courant au cœur de la solution [10]. Leur présence en fortes concentrations (100 à 1000 fois plus) comparativement aux espèces électroactives permet de négliger, dans les équations qui décrivent le mouvement des espèces en solution, le déplacement des espèces électroactives par migration électrique devant leur déplacement par diffusion et/ou par convection. Ces composées sont appelés électrolytes support. Les plus couramment utilisés sont les chlorures de potassium KCl ou de sodium NaCl, les sulfates de potassium  $K_2SO_4$  ou de sodium  $Na_2SO_4$  [11].

#### I.1.4. Réaction électrochimique :

Les réactions électrochimiques sont des réactions de transfert d'électrons produites à l'interface électrode/électrolyte. Ils induisent deux types de transformation électrochimique que subit une espèce électroactive en solution:

1. réduction électrochimique : transformation au cours de laquelle une espèce électroactive, appelée oxydant (Ox), capte un ou plusieurs électrons
2. oxydation électrochimique : transformation au cours de laquelle une espèce électroactive nommée réducteur (Red) cède un ou plusieurs électrons [12].

#### I.1.5. Domaine d'électroactivité :

Le domaine d'électroactivité est la zone de potentiel dans laquelle l'électrode en présence seulement du solvant et de l'électrolyte support ne donne aucun courant, quel que soit le potentiel appliqué pris dans cette zone [13].

#### I.1.6. Cellule électrochimique:

Une chaîne électrochimique est constituée de deux électrodes séparées par une ou plusieurs solutions électrolytiques. Si ces solutions contiennent des espèces capables de réagir aux interfaces, la chaîne peut avoir deux types de fonctionnement :

- en mode pile, la réaction globale est spontanée et les réactions aux électrodes engendrent le courant qui circule dans la cellule,
- en mode électrolyse, un générateur fournit la tension nécessaire pour que les réactions se produisent aux électrodes.

A chaque électrode se produit une réaction :

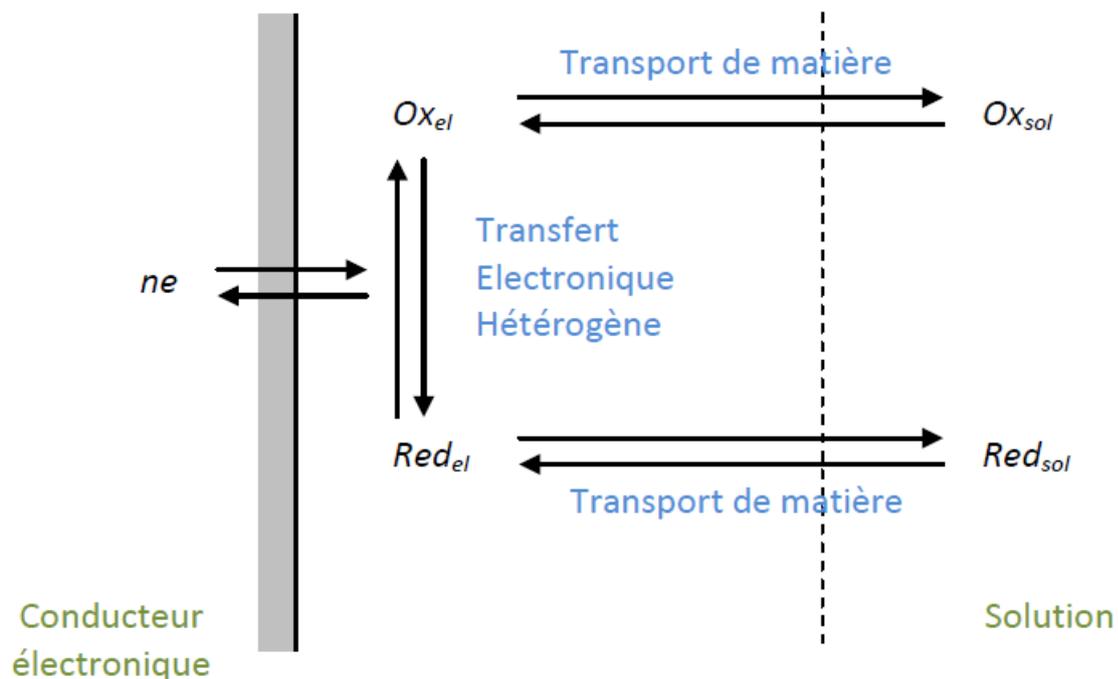
- une réaction d'oxydation correspondant au transfert électronique des espèces réduites de l'électrolyte vers l'électrode : l'électrode est alors appelée anode,
- une réaction de réduction, réaction inverse de l'oxydation : l'électrode est appelée cathode [14].

#### I.1.7 Description des phénomènes d'une chaîne électrochimique traversée par un courant

Considérons la réaction d'électrode  $v_{ox}Ox + ne^- \leftrightarrow v_{red}Red$  qui peut être décomposée en une série d'étapes élémentaires consécutives. Dans ce cas, la vitesse de réaction est contrôlée par la vitesse de l'étape la plus lente qui peut être :

- le transport de matière de la solution vers la surface d'électrode
- les transferts électroniques qui se produisent à l'interface métal/solution
- les réactions chimiques et d'autres phénomènes de surface tels que l'adsorption et la désorption.

La réaction la plus simple implique seulement trois phénomènes [15, 16]: le transport de matière de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode, puis le transfert d'électrons sans adsorption des espèces et le transport de matière du produit de la réaction vers le cœur de la solution (voir figure 1.1).



**Fig.1.1. Différentes étapes impliquées dans une réaction électrochimique simple [15].**

Une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et contrôler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion. Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur l'autre ce qui permet de simplifier son étude [17].

## I.2. Méthode électrodiffusionnelle

Préconisée depuis 1951 par Lin et col pour l'étude des phénomènes hydrodynamiques [01,18], la méthode électrodiffusionnelle repose sur la relation entre le gradient de vitesse au voisinage d'une paroi et le courant qui traverse une électrode affleurante à la surface de cette paroi.

La cellule électrochimique (figure 1.2) où sont réalisées les mesures est constituée d'une électrode de travail et une contre électrode, entre lesquelles on impose une différence de potentiel. Les deux électrodes sont faites en métal inerte (inattaquable) et la contre électrode doit avoir une très grande surface de manière à ne pas limiter le courant traversant la cellule. Dans la plupart des cas, la contre électrode se comporte comme une électrode impolarisable et sert ainsi de référence de potentiel pour un montage à deux électrodes.

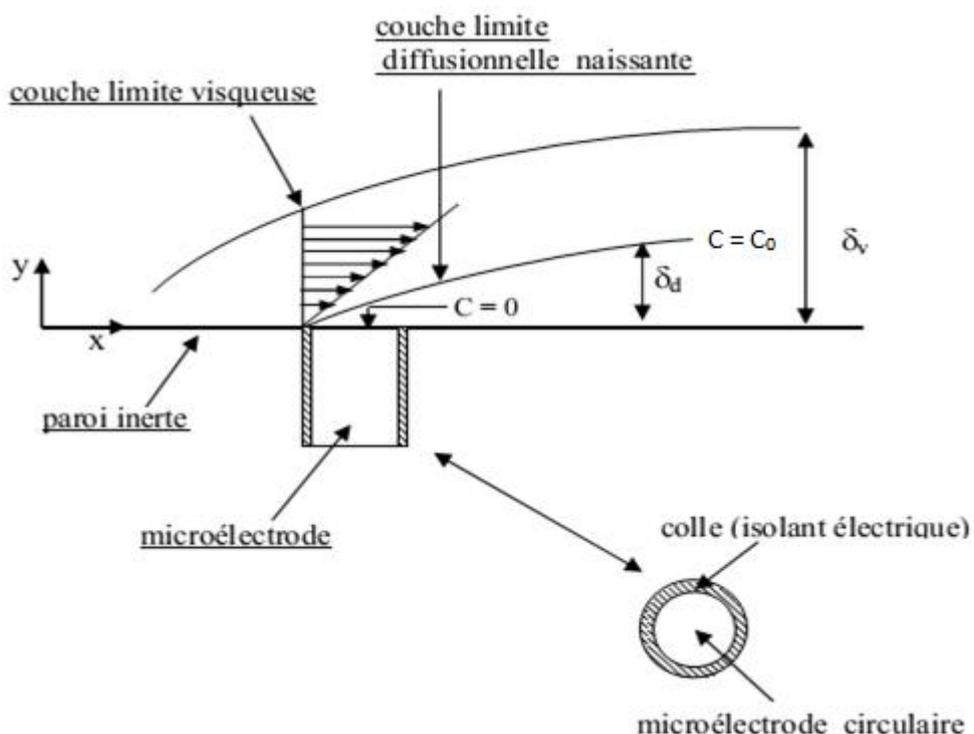


Fig.1.2.Schéma descriptif de la méthode électrodiffusionnelle dans une réaction électrochimique simple [1].

Le courant qui traverse l'interface électrode-électrolyte est dû à une réaction électrochimique très rapide, qui s'accompagne de la libération de  $n$  électrons, provoquée par une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Cette dernière crée un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et l'électrolyte, ce qui engendre un déplacement des espèces électroactives qui seront instantanément consommées à la surface de l'électrode. Ces échanges ont lieu sans modification physique de la sonde et de la composition chimique de la solution [1].

$$I = nFJ = -nF \iint_A D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} dA \quad (1.4)$$

où  $J$  est le flux de matière arrivant à l'électrode,  $C$  est la concentration des espèces électroactives,  $F$  est la constante de Faraday,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction et  $A$  représente la surface de l'électrode.

L'électrolyte circulant dans la cellule doit contenir un couple redox de réaction très rapide et en faible concentration. A l'équilibre électrochimique, bien que la cellule ne soit parcourue par aucun courant, on montre qu'au niveau de l'interface solide-liquide, il existe un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  calculable par la formule de Nernst [1, 19,20]:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]_{\infty}}{[red]_{\infty}} \quad (1.5)$$

Avec  $E_0$  est le potentiel standard du système,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température,  $[ox]_{\infty}$  et  $[red]_{\infty}$  sont respectivement les concentrations des espèces oxydantes et réduites au sein de la solution. Lorsqu'on impose à l'électrode de travail un potentiel  $E$  différent du potentiel d'équilibre, les concentrations des espèces au niveau de l'électrode vont évoluer de telle sorte à ce que la loi Nernst sera toujours vérifiée, c'est à dire:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]_{el}}{[red]_{el}} \quad (1.6)$$

où  $[ox]_{el}$  et  $[red]_{el}$  sont les concentrations respectives d'oxydant et de réducteur à la surface de la sonde électrochimique. Ce déséquilibre entre le potentiel électrochimique au sein de la solution  $E_{eq}$  et le potentiel  $E$  à la surface de l'électrode se traduit par le passage d'un courant électrique qui est assuré par un transfert de charge entre l'électrode et les espèces qui viennent en contact avec celle-ci. Ce déplacement des espèces vers l'électrode est dû à trois phénomènes :

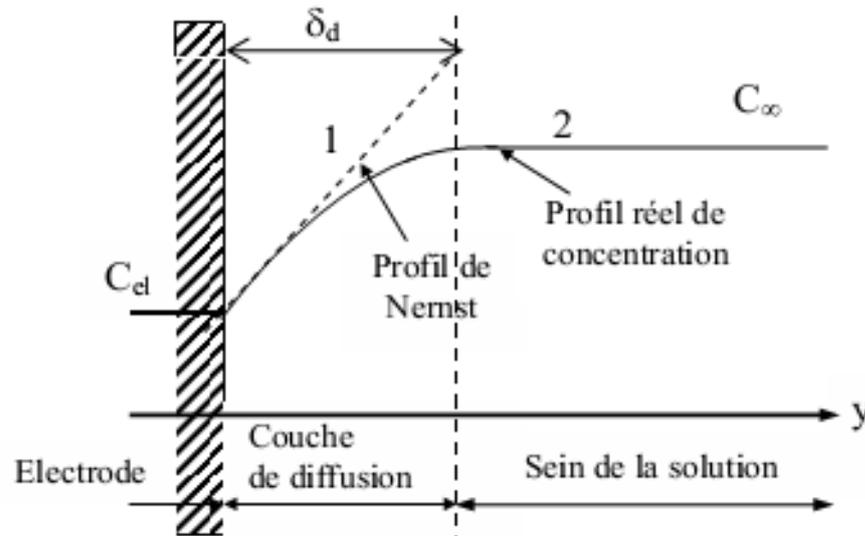
1. la migration: c'est le déplacement d'espèces chargées (ions), sous l'action d'un champ électrique, qui assure le passage du courant en solution dans une zone située loin des électrodes. Afin de faciliter le passage du courant dans la solution, il est important d'utiliser une solution électrolytique avec une grande conductibilité électrique. Pour cela on opère en présence d'un électrolyte à concentration élevée appelé électrolyte support ou indifférent. Ce sont principalement les ions de cet électrolyte qui assure le flux par migration. Plus proche des électrodes, la diffusion prend le relais.

2. la diffusion moléculaire: c'est le déplacement sous l'effet du gradient de concentration localisé dans une zone proche de la surface de l'électrode. La vitesse avec laquelle une espèce diffuse est exprimée par la loi de Fick (équation 1.4), à l'aide du coefficient de diffusion  $D$  qui dépend de la nature des espèces électroactives mises en solution.

3. la convection due à la présence d'un écoulement: dépend de l'agitation hydrodynamique et n'est pas sélective. Son rôle est d'augmenter le courant diffusionnel en alimentant la couche de diffusion à la surface de l'électrode de travail en espèces électroactives. Elle peut être forcée (agitation mécanique, gradient de pression, etc.) ou naturelle sous l'action de la gravité. Lorsque nous opérons en présence de convection (le plus souvent forcée.), il y a apport rapide des espèces à la surface de l'électrode.

D'après ce qu'on vient de voir plus haut, nous pouvons considérer que la solution est homogène jusqu'à une courte distance de l'électrode d'épaisseur  $\delta$ , appelée "couche limite de diffusion", lieu dans lequel la composition de la solution n'est pas homogène. C'est dans cette région qu'il existe un gradient de concentration entre l'électrode et le cœur de la solution. Le profil de concentration a l'allure de la courbe représentée sur la figure (1.3).

Nous pouvons rendre compte, en première approximation, des phénomènes observés en adoptant le profil qui correspond à l'hypothèse de Nernst, selon laquelle le gradient de concentration est constant dans la couche de diffusion. Plus l'agitation est intense, plus mince est la couche de diffusion, donc plus élevé est le gradient de concentration qui s'y développe.



**Fig 1.3. Variation de la concentration de la solution en fonction de la distance à l'électrode**

Le flux de matière  $\vec{J}$ , qui regroupe ces trois mécanismes, est donné par l'expression suivante [1, 21,22]:

$$\vec{J} = \underbrace{\frac{nF}{RT} DC \vec{\nabla} \Phi}_{\text{migration}} - \underbrace{D \vec{\nabla} C}_{\text{diffusion}} + \underbrace{C \vec{V}}_{\text{convection}} \quad (1.7)$$

où  $n$  est la charge électrique des ions,  $D$  est le coefficient de diffusion moléculaire (supposé constant),  $\vec{\nabla} \Phi$  est le gradient de champ électrique,  $\vec{\nabla} C$  est le gradient de concentration,  $\vec{V}$  est le champ de vitesse de l'écoulement et  $C$  représente la concentration en ions actifs. Le premier terme de l'équation (1.7) correspond au flux de migration, le deuxième au flux de diffusion moléculaire et le troisième au flux de convection. Par addition d'un électrolyte support, qui a pour objectif d'augmenter la conductivité de la solution, nous pouvons considérer que la migration est négligeable. Dans ce cas, le transport de matière vers la surface de l'électrode est le résultat de la convection et de la diffusion. L'équation (1.7) prend alors la forme suivante :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C + C \vec{V} \quad (1.8)$$

D'après la loi de la conservation de la matière et en tenant compte de l'absence de réaction au sein de la solution, on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (1.9)$$

si on utilise l'expression du flux (équation (1.8)) et en considérant que l'électrolyte est incompressible  $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$ , on arrive à l'équation générale de la diffusion convective :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C = D \Delta C \quad (1.10)$$

qui sera toujours utilisée pour la détermination du champ de concentration connaissant le champ de vitesse  $\vec{V}$ . Ce dernier est obtenu via les équations de Navier-Stokes et de continuité.

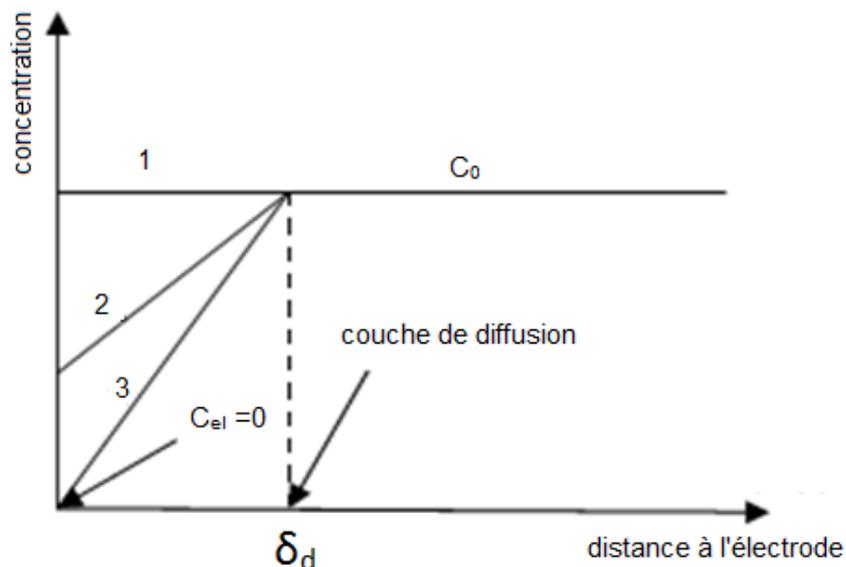
La résolution de l'équation (1.10) permet de trouver le champ de concentration en fonction du champ de vitesse et grâce à l'équation (1.4) il est possible de lier le courant électrique avec les caractéristiques hydrodynamiques des écoulements. Par conséquent, la mesure du courant électrique à l'aide du circuit extérieur donne accès aux caractéristiques de l'écoulement.

Par ailleurs, on peut distinguer que le transport des ions à l'interface électrode/solution et le transfert de charge à travers cette interface sont les deux étapes qui peuvent limiter le passage du courant. De ce fait, le choix de la solution électrolytique et du potentiel électrique à imposer, entre l'électrode de travail et la contre électrode, est très important. La première étape est déterminée par le coefficient de transport de matière  $k$  et la deuxième est caractérisée à partir de la vitesse de la réaction interfaciale  $k_0$ .

Pour un écoulement stationnaire, un profil de concentration linéaire représente alors une bonne approximation (figure (1.3)). Ainsi, le flux  $J$  de l'espèce active peut s'exprimer sous la forme approchée ci-dessous [01] :

$$J = -\frac{D}{\delta_d} A (C_{el} - C_0) = -kA (C_{el} - C_0) \quad (1.11)$$

Si le rapport  $k/k_0$  est petit, la vitesse de transfert de charge est alors plus grande que la vitesse de transport de masse, et le système électrochimique est dit rapide. Dans ces conditions l'espèce électroactives qui atteint l'électrode participe instantanément à la réaction interfaciale et est immédiatement transformée. Ce qui signifie qu'elle ne s'accumule pas à la surface de l'électrode de telle sorte que sa concentration au niveau de l'électrode sera égale à zéro (voir figure 1.4).



**Fig. 1.4. Valeurs des concentrations en fonction de la distance à l'électrode. Les gradients 1, 2 et 3 correspondent aux potentiels du point 1, 2, et 3 de la figure (1.5)**

En conséquence, on suppose que l'électrode se comporte comme un puits de matière parfait et le flux  $J$  atteint une valeur limite déterminée par l'application de la condition  $C_{el} = 0$  à l'équation (1.11). Le courant associé à ce flux, appelé courant limite de diffusion, est indépendant de la cinétique électrochimique et ne dépend que du transport de matière par l'intermédiaire de  $\delta$ . La détermination du potentiel imposé se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation (voir figure 1.5) où on peut observer la présence de deux paliers correspondant aux courants limites de diffusion en régime cathodique et anodique.

En se plaçant expérimentalement dans le domaine de potentiel qui correspond au courant limite d'une réaction redox rapide, il est possible d'éliminer l'effet de la cinétique électrochimique sur le courant observé. Ainsi le courant limite constituera une mesure de flux de matière dans les conditions de la diffusion convective et ne dépendra que de l'écoulement hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution.

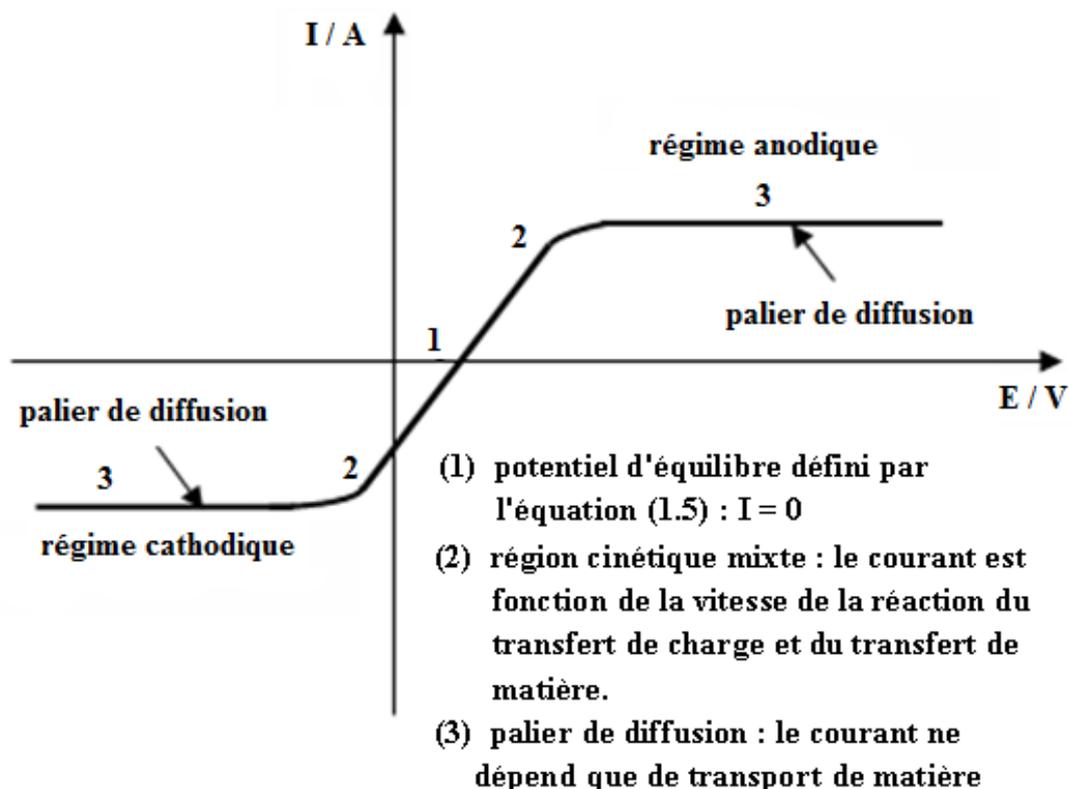
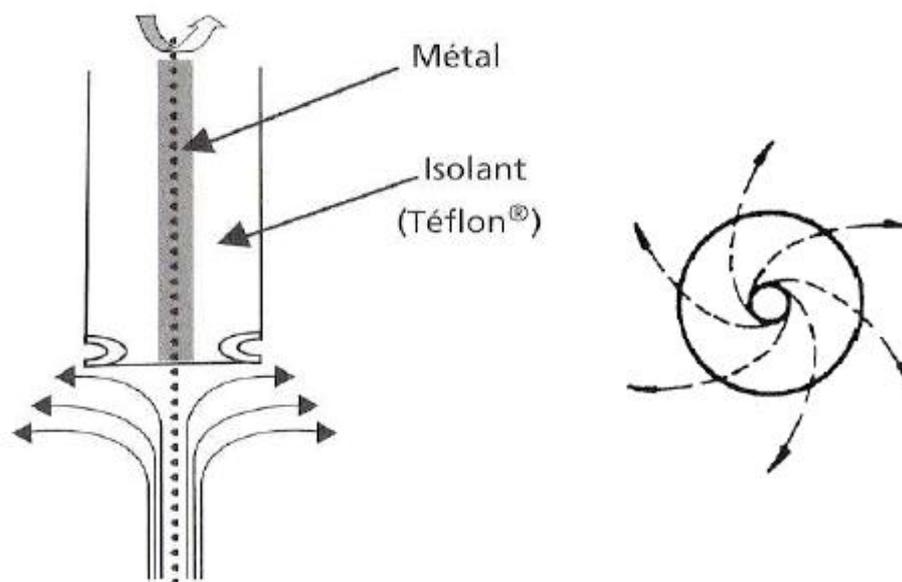


Fig. 1.5. Courbe de polarisation d'un couple redox

### I.3. Méthode de l'électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (E.D.T.) introduite dans les années quarante par Levich a été une des premières techniques capables de générer des courants stationnaires de diffusion [20, 23-26]. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne, sur la surface plane, un pompage du liquide dans lequel il est immergé.

La figure. (1.6) présente une électrode tournante et les lignes de courant engendrées par sa rotation. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers les périphériques de l'électrode, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigée au centre de celle-ci. Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  en fonction de la vitesse angulaire  $W$ .



**Fig.1.6. Schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation**

Cette couche de diffusion stationnaire de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur se trouve au voisinage immédiat de surface. La réaction électrochimique est localisée dans cette couche de diffusion et il n'y a pas de variation de concentration à l'extérieur de cette couche [24, 26]. Lorsque les phénomènes de migration sont négligeables, la densité de courant limite à la surface du disque tournant obéit à l'équation de Levich qui se déduit des bilans de matière et de quantité de mouvement [26] :

$$\mathbf{J}_L = 0,62n\mathbf{F}C_0\mathbf{D}^{2/3}\mathbf{v}^{-1/6}\mathbf{W}^{1/2} \quad (1.12)$$

L'avantage majeur du disque tournant est que l'on dispose, en régime laminaire, d'une solution analytique simple permettant d'évaluer le coefficient de transfert de matière vers la surface d'un disque lisse:

$$\mathbf{k} = 0,62\mathbf{D}^{2/3}\mathbf{v}^{-1/6}\mathbf{W}^{1/2} \quad (1.13)$$

Le deuxième avantage est que la transition vers l'écoulement turbulent ne survient que pour des valeurs de nombre de Reynolds très élevés. Ainsi l'écoulement laminaire peut s'y maintenir jusqu'à l'ordre de  $10^5$  [20, 27].

La densité de flux est indépendante de la position sur le disque. La surface est uniformément accessible au transfert de matière [20, 28]. C'est le troisième avantage du disque tournant.

## **I.4. Techniques électrochimiques**

Les définitions présentées dans cette section ont été tirées des références [29-32]

### **I.4.1. Voltamétrie cyclique**

La voltamétrie cyclique est une des plus importantes techniques d'électroanalyse et une des plus largement utilisées. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus redox. Cette technique consiste à faire varier linéairement avec le temps, le potentiel de l'électrode  $E$  de travail entre deux bornes et de mesurer le courant qui en résulte. Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans l'autre avec une vitesse  $V$ , définissant un cycle de mesure.

### **I.4.2. Voltamétrie linéaire**

La voltamétrie linéaire est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les courbes courant-tension en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel.

### **I.4.3. Chronopotentiométrie**

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer l'évolution temporelle du potentiel correspondant.

### **I.4.4. Chronoampérométrie**

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel à l'électrode et enregistrer la variation du courant en fonction du temps.

### **I.4.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique fréquemment appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels intervenant à l'interface électrode/solution. Elle permet de mettre en évidence les réactions élémentaires que peut comporter un processus électrochimique global suivant leur constante de temps: les processus rapides (transfert de charges) sont observés aux hautes fréquences alors que les phénomènes plus lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent aux basses fréquences. [33]

#### **I.4.5.1. Principe de la technique**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode « potention » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant  $E_0$  (Figure.1.7). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvanostatique ». Dans ce cas,

c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée [33-35].

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure.1.7). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel.

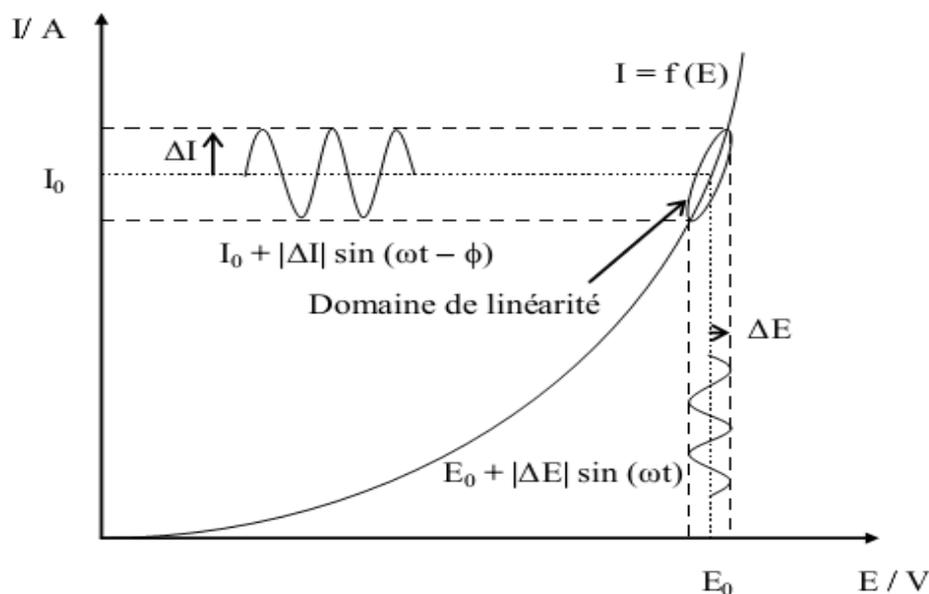
Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (1.14)$$

La réponse en courant du système es

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (1.15)$$

Avec  $\omega$ , la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  (en Hz) par  $\omega = 2 \pi f$  et  $\phi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .



**Figure 1.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale**

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert  $Z(\omega)$  suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport [33-35]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (1.16)$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$  peut être écrit sous deux formes équivalentes :

1. forme algébrique

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + \mathbf{jZ}_j(\omega) \quad (1.17)$$

2. forme exponentiel

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad (1.18)$$

$|\mathbf{Z}(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $\phi$  est le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$\mathbf{Z}_r(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| \cos(\phi) \quad (1.19)$$

$$\mathbf{Z}_j(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| \sin(\phi) \quad (1.20)$$

Tel que:  $Z(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2}$  et  $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right)$

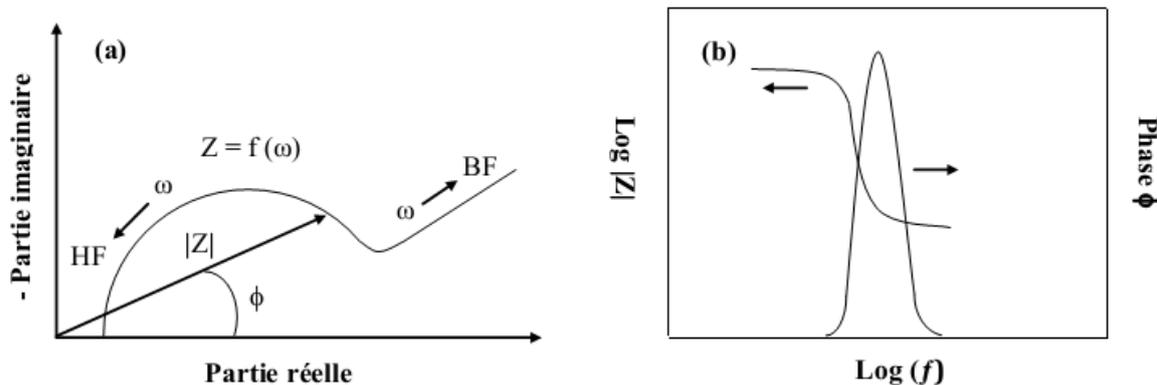
#### I.4.5.2. Représentation graphique des données

Il existe deux modes de représentation [33-35] des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure 1.7) :

- Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire  $-Z_j(\omega)$  est tracé en fonction de la partie réelle  $Z_r$  pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, car sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Nos résultats expérimentaux d'impédance seront donnés selon cette représentation.

- Plan de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ( $\log |Z|$ ) et l'angle de déphasage ( $\phi$ ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ( $\log(f)$ ).

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences



**Figure 1.8. Représentation de l'impédance  $Z(\omega)$ : diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b).**

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentatif pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

#### I.4.5.3. Transfert de charge pur

L'impédance globale  $Z(\omega)$  dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte  $R_e$  à la limite des hautes fréquences et la capacité de la double couche  $C_{dc}$ , se réduit à un demi-cercle comme la Figure (1.9) la montre. L'impédance faradique  $Z_F$  se réduit donc à une seule résistance de transfert de charge notée  $R_t$  ou  $R_{tc}$  à la limite des basses fréquences

$$Z_F = R_t = \frac{RT}{nFi_0} \quad (1.21)$$

La capacité de double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique  $f_{max}$ , correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance, et de la résistance de transfert de charge :

$$\omega_{dc} = \frac{1}{R_t C_{dc}} = \frac{1}{\tau} \quad (1.22)$$

$\tau$  est le temps de relaxation de la capacité de double électrochimique

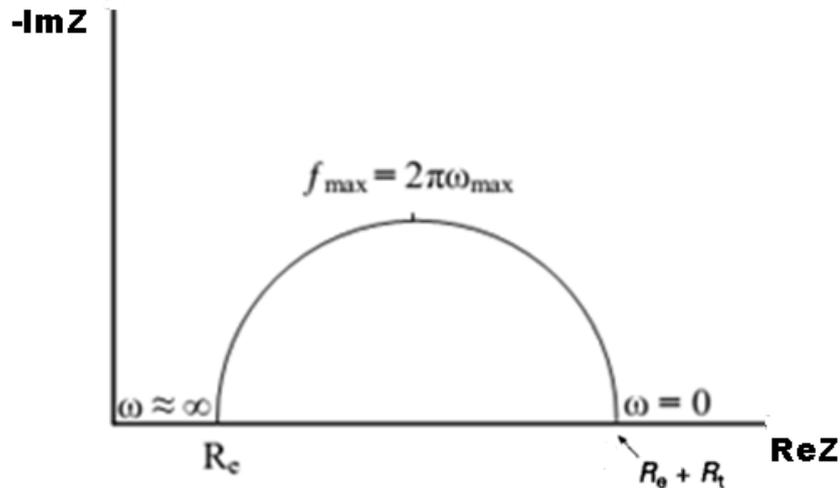


Fig 1.9 spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist.

#### I.4.5.4. Transfert de charge avec diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation-diffusion, la résistance de transfert de l'impédance faradique  $Z_F$  est composée d'une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et d'une impédance de diffusion  $Z_d$  ou de Warburg. Selon l'hypothèse de Warburg choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance de diffusion peut avoir deux expressions différentes.

- Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, cas des solutions immobiles, l'impédance de Warburg prend la forme suivante, [33, 35]:

$$Z_w = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (1.23)$$

Avec: 
$$\xi = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right)$$

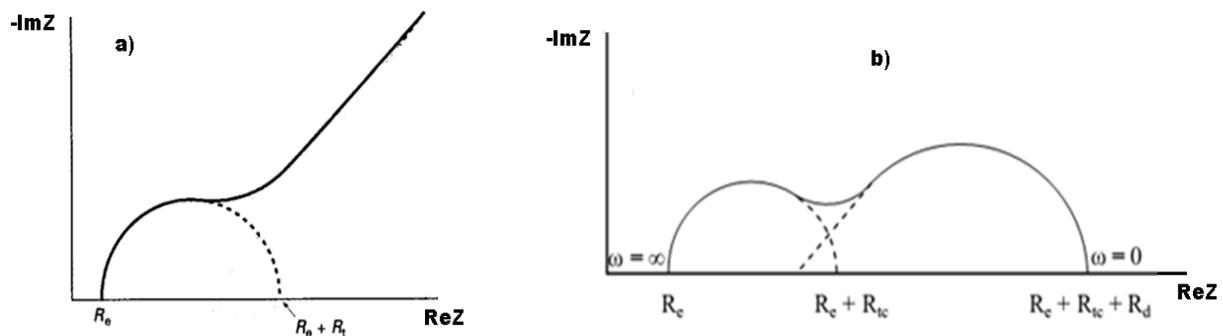
Si la couche de diffusion a une épaisseur finie, ce qui se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst, l'impédance de Warburg représentée dans la Figure I.10 est alors donnée par l'équation suivante [35]:

$$Z_d = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[ \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{red}})}{C_{red}^e \sqrt{D_{red}}} + \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{ox}})}{C_{ox}^e \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (1.24)$$

où  $\tau = \frac{\delta^2}{D}$  représente le temps de diffusion (relaxation de la couche limite)

- si  $\delta \rightarrow \infty$ , on retrouve évidemment l'impédance de Warburg pour une couche de diffusion semi-infinie
- Quand  $\omega \rightarrow 0$ , l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation :

$$R_p = R_e + R_{tc} + R_d.$$



**Fig 1 .10. plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur: semi-infinie (a) et finie (b)**

### I.5. Définition du coefficient de transfert de matière

Pour caractériser le transfert dans une phase, on définit un coefficient de transfert de matière en rapportant la densité de flux à une différence de concentration caractéristique [20,27]:

$$k = \frac{N}{\Delta C} \quad (1.25)$$

$\Delta C$  est la différence entre la concentration dans la phase considérée et sa concentration à l'interface. Cette différence de concentration  $\Delta C = C_0 - C_{el}$  joue le rôle d'une différence de potentiel pour le transfert et  $k$  est analogue à une conductance du transfert. Avec les unités choisies pour la densité de flux ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et les concentrations ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), le coefficient ( $k$ ) a les dimensions d'une vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ). Il dépend des caractéristiques hydrodynamiques et diffusionnelles des phases; il caractérise, donc, la situation d'ensemble, par exemple électrolyte/solide.

Les résultats disponibles dans la littérature montrent qu'il est souvent intéressant d'utiliser le coefficient de transfert de matière sous forme adimensionnelle, en le rapportant au coefficient de transfert moléculaire correspondant  $D$  pour obtenir le nombre de Sherwood [27].

## I.6. Analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle d'un problème donné s'appuie sur le théorème de Buckingham et permet de faire apparaître les combinaisons adimensionnelles (nombres ou critères adimensionnels) qui seront suffisantes pour décrire ce problème et qui seront indispensables ensuite dans les questions de similitude permettant l'extrapolation du problème considéré à l'échelle industrielle. Le théorème dit que si  $(m)$  variable interviennent dans le problème et que seulement  $(n)$  de ces variables ne peuvent pas constituer entre elles un nombre adimensionnel, il pourra apparaître  $(m-n)$  nombres adimensionnels [20,27].

Pour décrire le phénomène de transfert de matière entre les particules et une phase fluide au sein de laquelle elles sont suspendues, il est nécessaire de faire appel à trois classes de variables [27]:

- des variables physiques: masses volumiques ( $\rho_s$ ) et ( $\rho_l$ ) respectivement de la phase solide et liquide, viscosité cinématique ( $\nu$ ) du liquide, diffusivité ( $D$ ) et coefficient de transfert de matière ( $k$ );
- des variables géométriques: diamètre de l'électrode ( $d$ ) ou de particules ( $d_p$ )
- des variables dynamiques: vitesse d'écoulement ( $U$ ) ou d'agitation ( $W$ ), accélération de la pesanteur ( $g$ ).

En utilisant la théorie de  $\pi$  de Buckingham, la fonction reliant le coefficient de transfert de matière ( $k$ ) à l'ensemble des variables précédentes, peut être écrite sous formes:

$$\mathbf{Sh} = \mathbf{f}\left(\mathbf{Re}, \mathbf{Sc}, \mathbf{Gr}, \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l}\right) \quad (1.26)$$

Les résultats disponibles dans la littérature montrent que les groupes adimensionnels les plus significatifs sont Reynolds ( $Re$ ), Schmidt ( $Sc$ ), Grashof et Sherwood ( $Sh$ ) de sorte que (I-30) se ramène à:

$$\mathbf{Sh} = \mathbf{f}(\mathbf{Re}, \mathbf{Sc}) \quad \text{en convection forcée} \quad (1.26)$$

$$\mathbf{Sh} = \mathbf{f}(\mathbf{Ra}) \quad \text{en convection naturelle} \quad (1.29)$$

Nous soulignons l'intérêt limité de ce modèle (basé sur l'analyse dimensionnelle), car chaque équation ne s'applique qu'à un milieu donné, pour un intervalle de variation limité des paramètres pour lesquels les exposants des critères adimensionnels doivent être déterminés expérimentalement [27].

### I.6.1. Signification des nombres adimensionnels

Les définitions présentées dans cette section ont été tirées des références [9, 27, 36]

- **Nombre de Reynolds (Re)**

Couramment utilisé en mécanique des fluides, il définit le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses. Il permet ainsi de définir le régime hydrodynamique (laminaire ou turbulent) de l'écoulement en convection forcée

- **Nombre de Schmidt (Sc)**

Il définit le rapport de la vitesse de diffusion visqueuse à la vitesse de diffusion moléculaire. Il caractérise la nature du fluide.

- **Nombres de Grashof (Gr)**

Le nombre de Grashof mesure le rapport des forces de gravité aux forces de viscosité agissant dans la solution. Il permet ainsi de définir le régime hydrodynamique (laminaire ou turbulent) de l'écoulement en convection naturelle.

- **Nombres de Rayleigh (Ra)**

En convection naturelle le nombre de Rayleigh est fréquemment utilisé. Il est défini comme étant le produit du nombre de Grashof au nombre de Prandtl ou Schmidt. Il compare les effets de la gravité (poussée d'Archimède) aux effets de la dissipation thermique ou de matière diffusion due à la viscosité.

- **Nombre de Sherwood (Sh)**

Il compare le flux convectif au flux diffusif. Il caractérise une condition d'interface.

## Chapitre II :

Conditions expérimentales et techniques de mesure

Ce chapitre a pour but de présenter les conditions expérimentales et les techniques de mesures utilisées pour la réalisation de la présente étude, dédiée au transfert de masse interfacial liquide – solide. Nous décrivons, alors, la démarche expérimentale suivie, les bancs d'essais ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées.

## II.1. Cellule de mesures

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un montage classique constitué d'une cellule en verre et de trois électrodes (voir le schéma de la photo 2.1) :

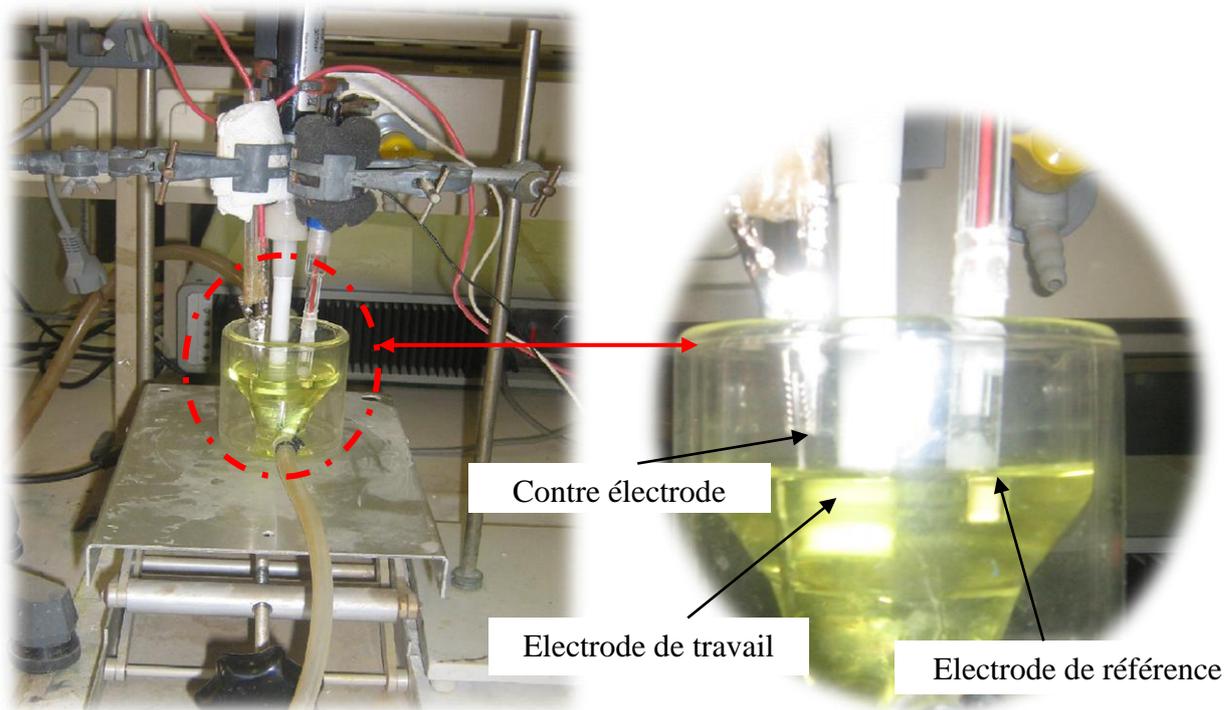
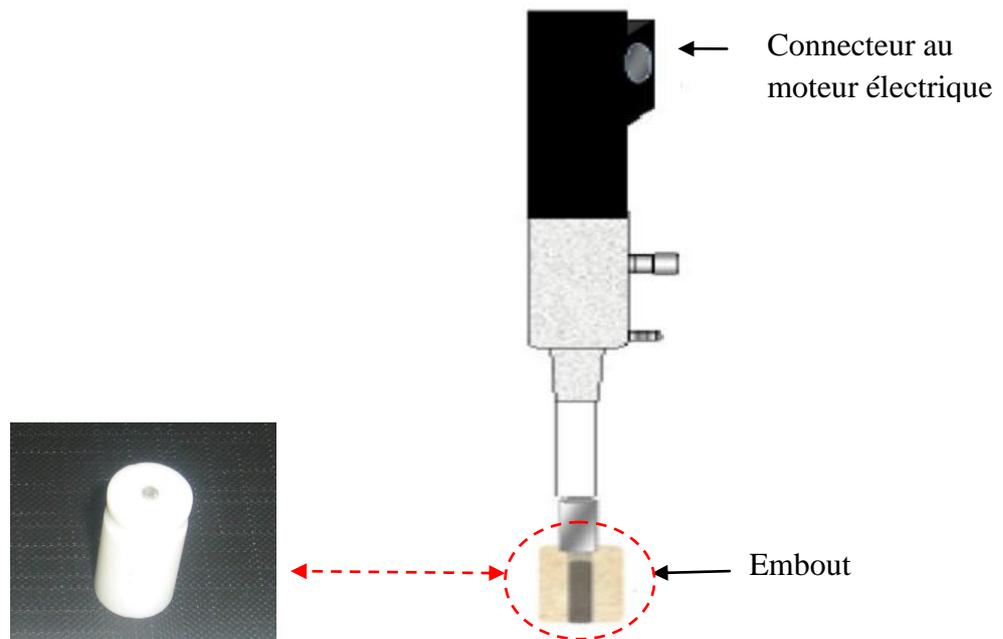


Fig.2.1.Schéma de la cellule électrochimique

**La cellule** est en verre pyrex à double paroi, de contenance environ 100 ml, ayant une entrée sortie pour une éventuelle recirculation d'un fluide thermostaté

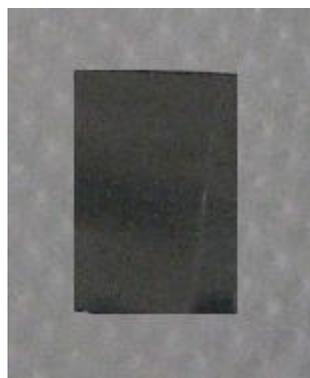
**L'électrode de travail (ET)** est un disque en platine de 2 mm de diamètre inséré à l'extrémité d'un embout cylindrique en téflon venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement, constituant ainsi ce qu'on appelle communément l'électrode à disque tournant (Fig.2.3). Cette dernière est reliée à un moteur d'asservissement, de type TACUSSEL, permettant de régler sa vitesse de rotation allant de 0 à 5000 rpm.



**Fig.2.2.Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT) : électrode de travail à gauche, système mécanique d'entraînement à droite**

L'électrode de référence (ER) est de type calomel saturé schématisée par la chaîne électrochimique :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturé. Elle est placée près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique.

La contre électrode(CE), est une lame en inox de grande surface comparativement à l'électrode de travail, le rapport est de l'ordre  $10^6$  minimum. Son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule électrochimique sans limitation. (Fig.2.3)



**Fig.2.3.Photographie de la contre électrode**

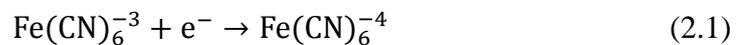
## II.2. Solution électrolytique

Il existe de nombreuses solutions couramment utilisées pour les mesures électrodiffusionnelles, les critères résident dans la stabilité du système et dans l'existence d'un palier net de diffusion. Le système retenu pour le présent travail est le couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium vu la rapidité et la réversibilité du transfert électronique au niveau des électrodes. En conséquence, les espèces électroactives participant instantanément aux réactions interfaciales sont immédiatement consommées et transformées. De ce fait, l'état de surface des électrodes n'est pas affecté par le déroulement de la réaction électrochimique et les concentrations des espèces électroactives dans notre milieu demeurent sensiblement constantes au cours des expériences.

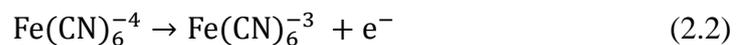
Afin de faciliter le passage le courant dans la solution il est important d'utiliser une solution électrolytique avec une grande conductibilité électrique. A cet effet, nous avons opéré en présence d'un électrolyte support en forte concentration qui réduit sensiblement le courant de migration. L'électrolyte indifférent retenu pour nos expérimentations est le sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) à raison de  $300 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Les réactions mises en jeu à l'électrode de travail sont :

1. réduction du ferricyanure



2. oxydation du ferrocyanure



les solutions sont préparées sur la base d'un mélange équimolaire ferri/ferro et mises à l'abri de lumière pour éviter leurs dégradations (floculation du ferricyanure sous forme de ferrocyanures). L'intervalle de concentration que nous avons considéré va de 5 jusqu'à  $50 \text{ mol.m}^{-3}$ .

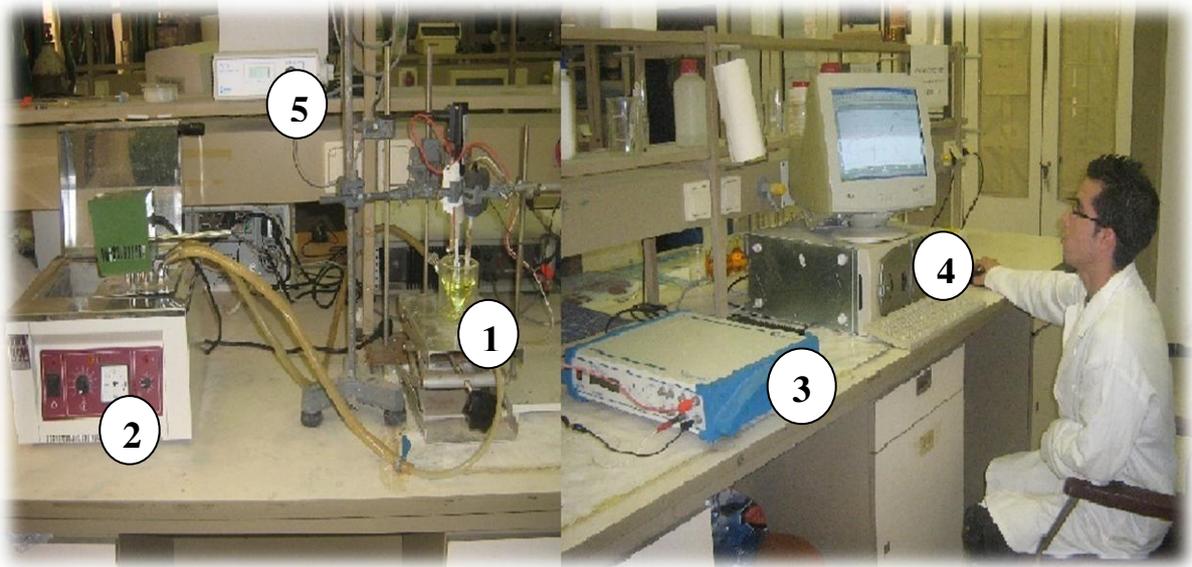
## II.3. Dispositifs expérimentaux :

Pour effectuer nos expérimentations, nous avons utilisé trois montages énumérés ci-dessous :

### II.3.1. Mesure du courant limite de diffusion

Schématisé par la figure (2.4), ce montage est constitué de :

- une cellule de mesures (1) : décrite précédemment (§.II.1), elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode à disque tournant, l'électrode de référence et la contre électrode
- un bain marie (2) : c'est un petit réservoir de stockage d'eau, mené d'une pompe ayant un système de régulation de température. Cette eau nous servira du fluide thermostaté pour maintenir la température de l'électrolyte à une valeur voulue.
- un potentiostat de type PGP 201 (3) assisté par un micro-ordinateur (4) : il permet la réalisation de plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc). Ce potentiostat est piloté par un logiciel voltamaster permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.
- un moteur d'asservissement tacussel (5) : il gouverne la vitesse de rotation de l'électrode tournante.



**Fig.2.4. Montage potentielstatique**

### II.3.2. Mesure d'impédances électrochimiques

Le montage ayant servi à cette étude est représenté par la figure .2.5. Il est constitué essentiellement d'un impédancemètre de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat. Cet analyseur de fréquence est gouverné par un logiciel FRA permettant de piloter et d'effectuer des mesures d'impédance. La gamme d'amplitude, des perturbations sinusoïdales, préconisée par le constructeur va de 0,01 à 0,35V. Les fréquences de mesures et le nombre de points sont ajustés automatiquement.

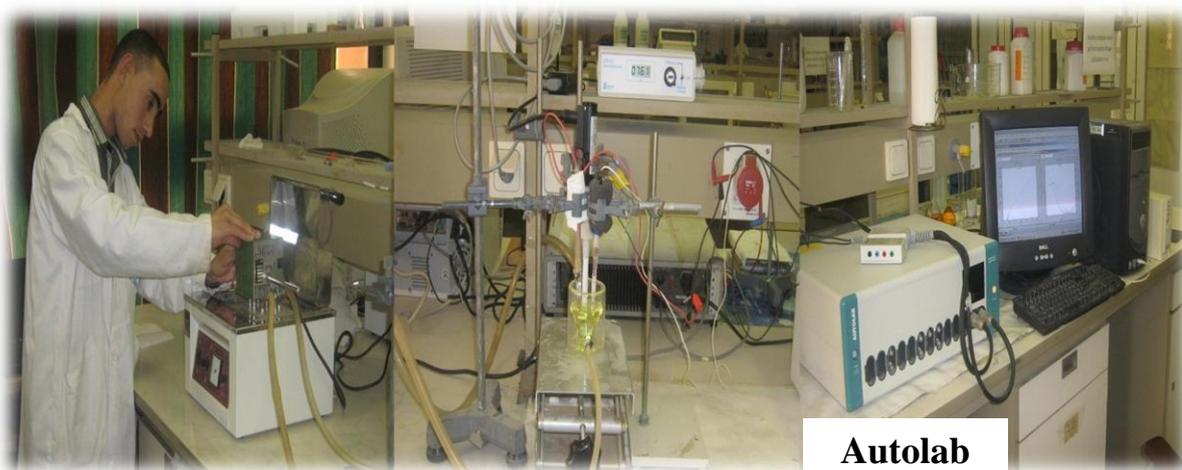


Fig.2.5. Montage d'impédancètrie

### II.3.3. Mesure de la viscosité cinématique

Les mesures de la viscosité cinématique ont été effectuées en utilisant un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde étalonné préalablement. Ce viscosimètre est couplé au bain marie décrit précédemment conformément à la figure 2.6 ci-contre.

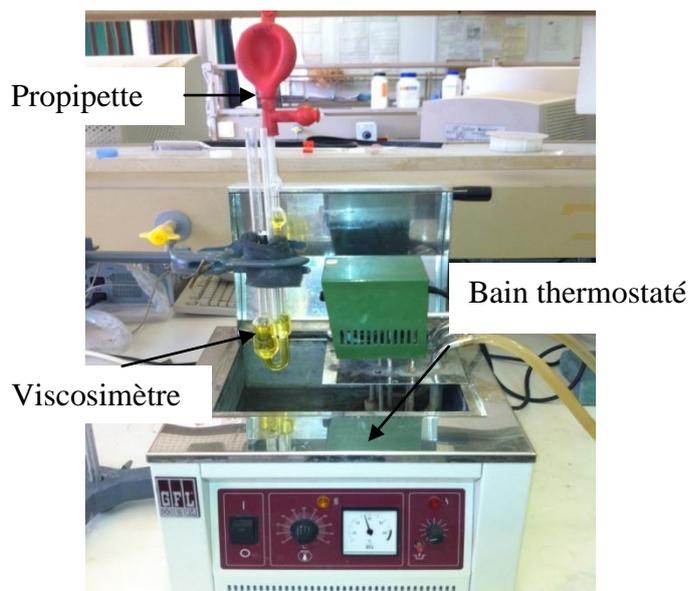


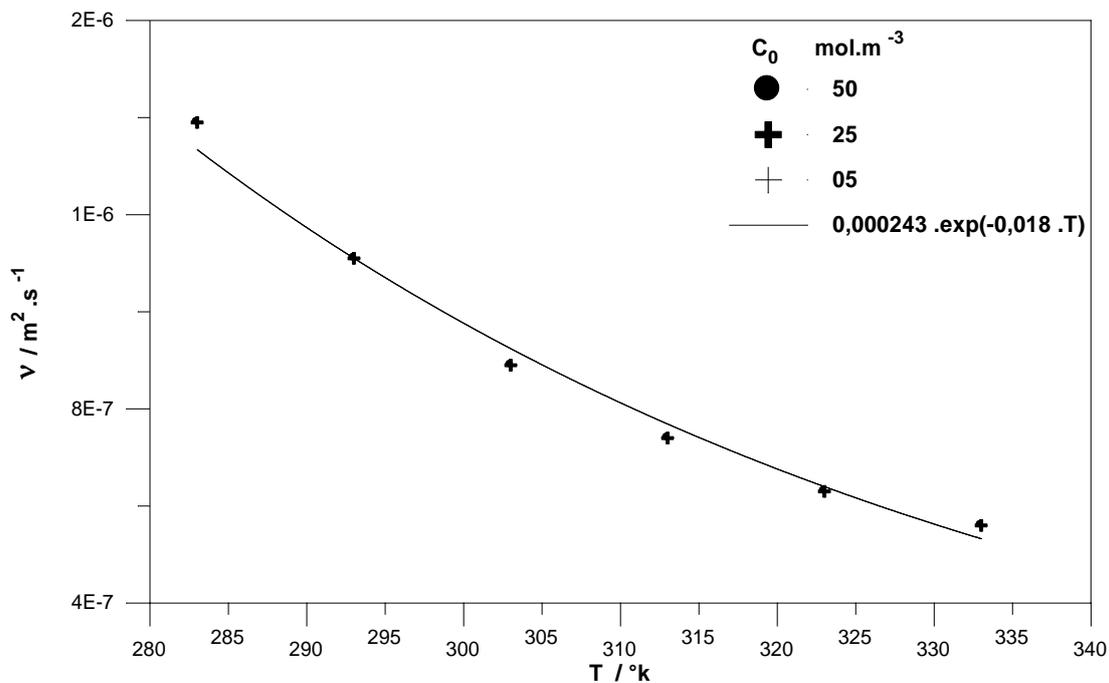
Fig.2.6. Montage pour les mesures viscosimétriques

Nous avons donc procédé, dans un premier temps, à l'étalonnage du viscosimètre à l'aide d'une solution de ferri/ferro de viscosité cinématique connue [42]. Les résultats d'étalonnage nous ont permis de déterminer la constante du viscosimètre qui est égale à  $0,028 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ . Dans un second temps, nous avons déterminés les viscosités cinématiques des différentes solutions électrolytiques pour différentes conditions en utilisant la relation suivante:

$$v = C \cdot t \quad (2.3)$$

Où C représente la constante du viscosimètre et t le temps d'écoulement de la solution considérée.

Les résultats de nos mesures viscosimétriques, représentés par la figure 2.7, montrent une indépendance vis-à-vis de la concentration initiale et une décroissance nette avec l'augmentation de la température.



**Fig.2.7. Résultats de mesure viscosimétrique du système Ferri/Ferro**

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour les gammes de concentrations voire des températures obéissent à la corrélation suivante :

$$v = 0,000243 \cdot \exp(-0,018 \cdot T) ; R^2 = 0,98 \quad (2.4)$$

## II.4. Procédure expérimentale

- On commence d'abord par la préparation des solutions
- On verse de l'eau courante dans le bain marie. Cette eau constituera le fluide thermostaté
- On règle la température du fluide thermostaté à une valeur désirée.
- A l'aide d'une pompe on fait circuler ce fluide entre l'espace annulaire de la cellule électrochimique et le bain marie pendant un temps requis, jusqu'à stabilisation de la température dans le bain
  - On verse ensuite la solution électrolytique dans la cellule de mesure et à l'aide d'un thermomètre on vérifie la stabilité de sa température
  - On plonge les trois électrodes dans la cellule contenant l'électrolyte en évitant la présence de bulles d'air sur la surface active de l'électrode du travail.
  - Grace au moteur d'asservissement, on fixe la vitesse de rotation d'électrode tournante à une valeur voulue.
  - On procède ensuite aux mesures des courbes intensités potentiels et/ou d'impédancemétrie.

## II.5. Techniques de mesures

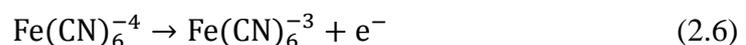
### II.5.1. Domaine d'électroactivité

La première étape de cette étude consiste en l'identification du domaine d'électroactivité des ions ferri/ferrocyanure en milieu sulfate. A cet effet, une voltamétrie linéaire est réalisée avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mv.s}^{-1}$  pour une gamme de potentiel allant de -2 jusqu'à 2V. Un exemple typique des voltamogrammes obtenus est représenté par la figure (2.1).ci-dessous et qui fait apparaître quatre zones distinctes, en fonction du potentiel appliqué :

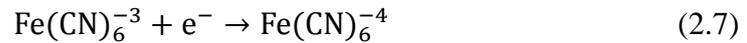
- zone (1): elle correspond aux surtensions anodiques élevées (supérieures à 1,2 V) où le voltamogramme présente une branche d'oxydation d'eau suivant la réaction (2.5) :



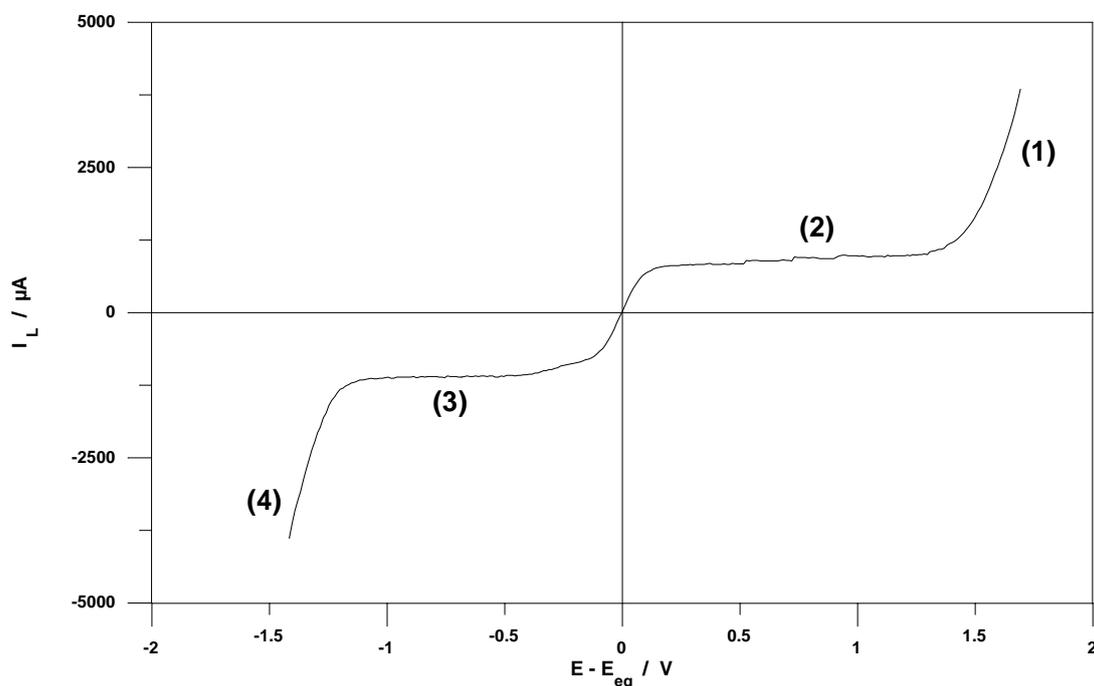
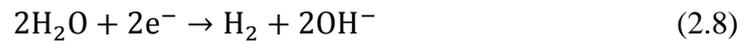
- zone (2): elle correspond aux surtensions situés entre 1,2 et 0V traduisant l'oxydation du ferrocyanure selon la réaction suivante :



- zone(3): elle traduit la réduction du ferricyanure pour des surtensions comprises entre 0 et -1V selon la réaction qui suit :



- zone (4): elle apparaît à des surtensions cathodiques faibles (inférieures à -1V) qui se manifeste par l'apparition de petites bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode de travail : il s'agit de la réaction de réduction de l'eau suivante



**Fig.2.8. Voltammogramme typique du système ferri/ferro.**

$C_0 = 50 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w = 2000 \text{ rpm}$

A la lumière de la figure (2.7) on constate:

- un courant limite de diffusion pour la réaction de réduction du ferricyanure (Eq.2.7). Ceci se traduit par l'apparition d'un plateau en régime cathodique pour des surtensions comprises entre -0,4 et -1,2 V. Evidemment on constate une indépendance du courant vis-à-vis du potentiel appliqué

- un courant limite de diffusion pour la réaction d'oxydation du ferrocyanure (Eq.2.6). Ceci se traduit par l'apparition d'un plateau diffusionnel en régime anodique pour

des surtensions comprises entre 0,25 à 1,3 V. Evidemment on constate également une indépendance du courant vis-à-vis du potentiel appliqué

- entre les deux domaines se trouve le domaine mixte où l'on observe une variation du courant avec le potentiel appliqué. Ce domaine correspond aux surtensions comprises entre -0,4 et 0,25V.

Il en ressort que le domaine d'électroactivité des ions ferri/ferrocyanure se situe entre -1,2 V et 1,3 V.

### II.5.2. Mesure de courant limite de diffusion et d'impédance électrochimique

Les mesures du courant limite de diffusion des réactions d'oxydo-réduction des ions ferri/ferrocyanure (Eqs (2.1).et (2.2)) sont basées sur les tracées intensité- potentiel. Ces mesures potentiostatiques ont été effectuées avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . La gamme du potentiel parcourue va de -1 jusqu'à 1 V.

Les mesures potentiostatiques d'impédancemétrie ont été réalisées dans un premier temps au potentiel d'abandon (OCP), puis au potentiel correspondant au palier de diffusion des réactions d'oxydo-réduction des ions ferri/ferro (Eqts.2.1.et 2.2) : soit 0,5 V pour l'oxydation de ferrocyanure et -0,5 V pour la réduction ferricyanure. La gamme de fréquence qu'on a considéré va de 100000 jusqu'à 0,1Hz. Le nombre du point est de 55, l'amplitude de perturbation est de 10 mV pour les mesures effectuées à l'OCP et 100 mV pour les mesures réalisées sur les paliers de diffusion.

### II.6. Système d'acquisition et de traitement de données

Pour les mesures intensité-potentiel, notre chaîne d'acquisition repose essentiellement sur le logiciel voltamaster qui permet l'acquisition et le stockage des signaux électriques des différentes expérimentations dans des fichiers ayant une extension. Ces signaux sont ensuite transférés et traités sous le logiciel Graph4win.

Pour les mesures d'impédance électrochimique, l'analyseur de fréquence est contrôlé par une carte graphique FRA qui permet de visualiser et d'enregistrer les mesures d'impédance sous différentes formes à savoir les plans de Nyquist et de Bode [voir chapitre1]. Une fois les signaux enregistrés dans des fichiers ayant une extension pfr; ce logiciel permet leur conversion en format txt pour être traités ensuite sous le logiciel Graph4win.

## II.7. Conditions standards ou de références

L'étude de l'influence de la vitesse de rotation, de la concentration initiale en ions Ferri/Ferro et de la température nous amène à considérer les conditions expérimentales « standards ou références ». Celles-ci sont précisées ci-dessous:

- température de la solution électrolytique:  $T_{\text{ref}} = 20 \text{ C}$
- vitesse de rotation de l'électrode:  $w_{\text{ref}} = 2000 \text{ rpm}$
- concentration de la solution électrolytique:  $C_{\text{ref}} = 25 \text{ mol.m}^{-3}$
- diamètre de l'électrode:  $d = 2 \text{ mm}$

Dans ce qui suit, la désignation des conditions « standards ou de référence » se réfère à ces conditions opératoires. La mention condition standards sera utilisée pour signifier que, mis à part le paramètre opératoire dont la valeur est spécifiée, les autres variables opératoires sont maintenues à leurs valeurs standards indiquées ci-dessus.

## Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présenterons et nous analyserons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, on y expose les courbes intensité-potentiel et les diagrammes de Levich qui en découlent en convection forcée. Nous proposerons alors un protocole de compensation des effets thermique des mesures électrodiffusionnelles pour ce type de transfert. Par la suite, on confrontera nos résultats expérimentaux aux travaux Marchiano et Arvia effectués en convection naturelle pour déterminer les coefficients de densification. Nous établissons les corrélations adimensionnelles de transfert de masse en convection naturelle et forcée que nous comparerons pour prédire une relation entre la vitesse d'agitation et la température. Enfin, nous exposerons les spectres d'impédance électrochimique obtenus et confronterons les résultats expérimentaux avec le modèle de Warburg

### III 1. Courbes intensité-potentiel

Les figures (3.1) à (3.4) traduisent l'influence de la concentration initiale en ion Ferri/Ferro, la température de l'électrolyte et la vitesse de rotation de l'électrode sur les courbes intensité-potentiel obtenues dans différentes conditions.

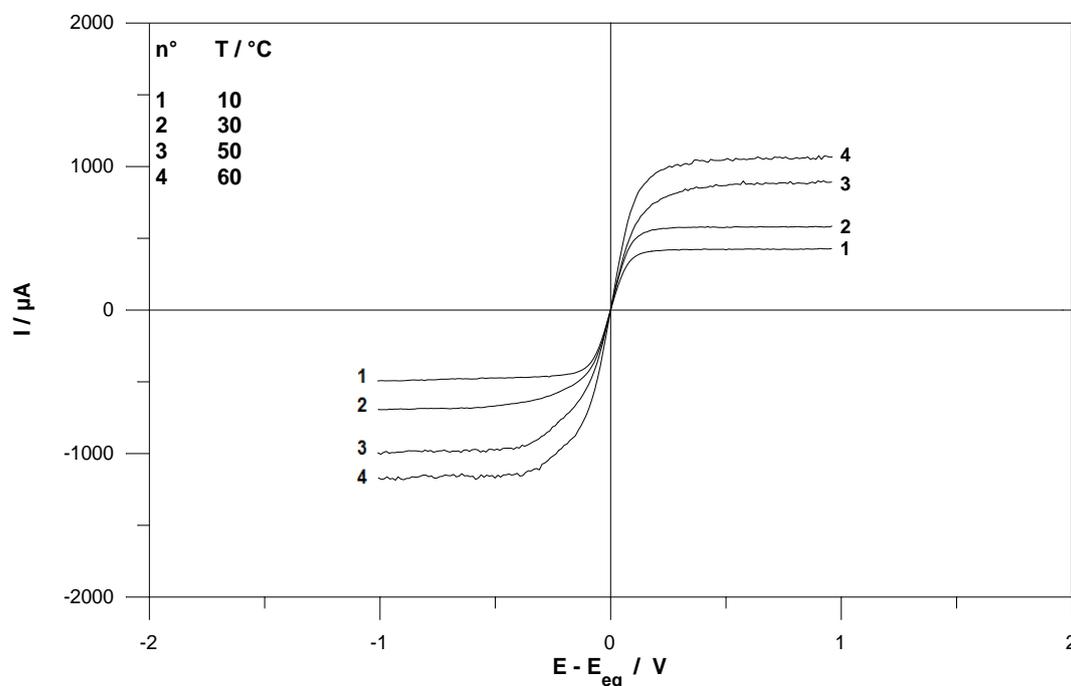
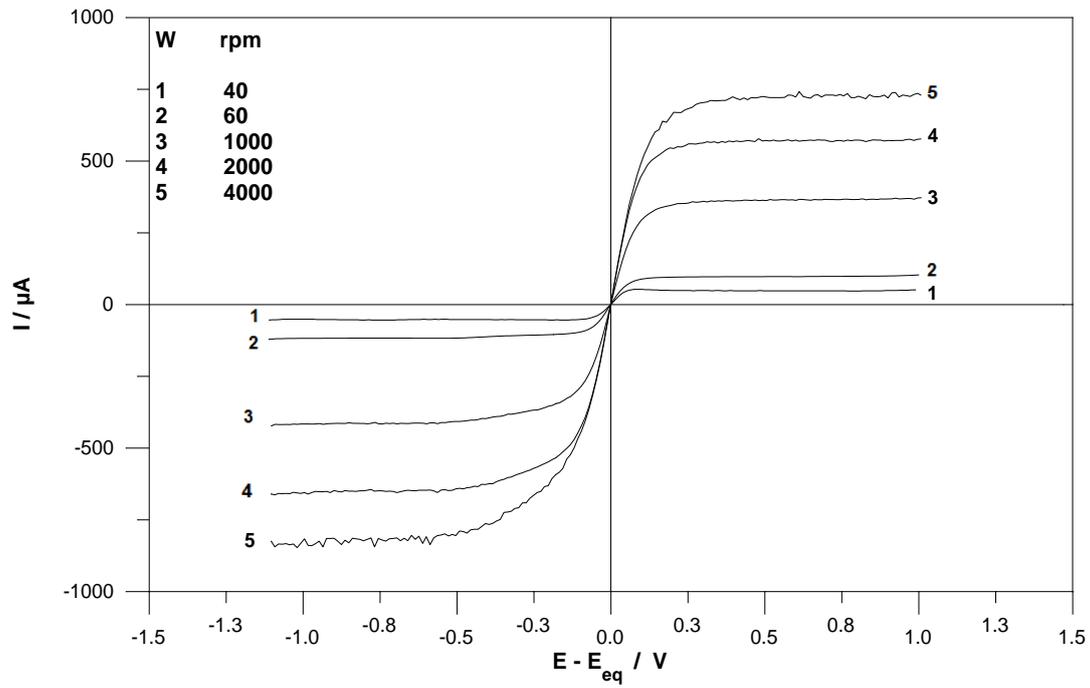
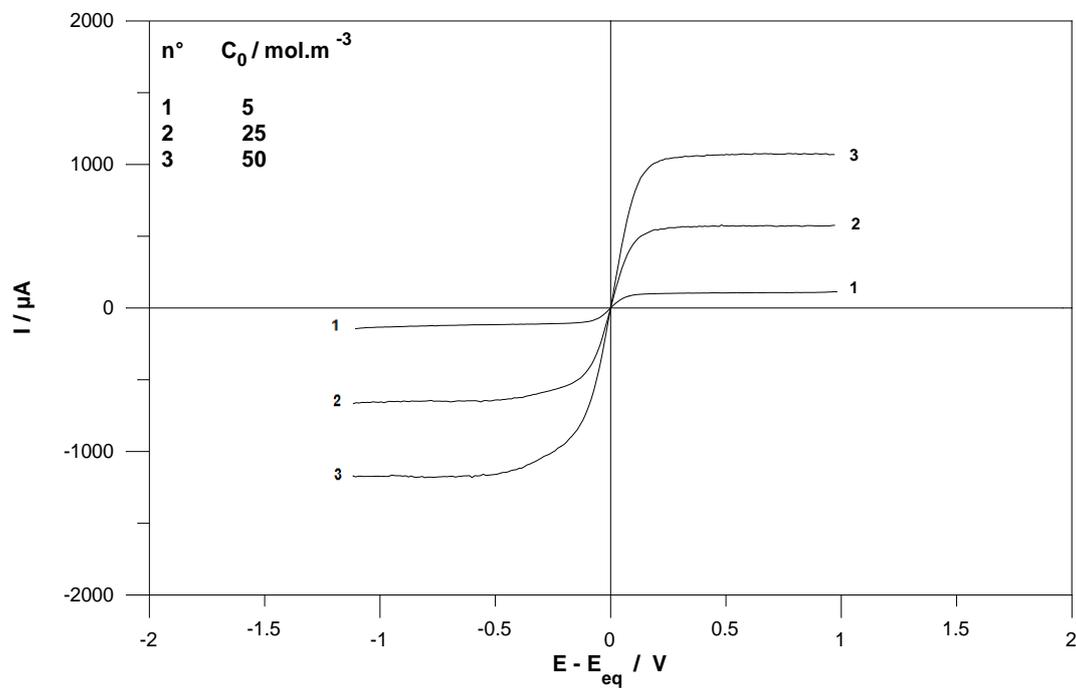


Fig.3.1. Courbes intensité-potentiel à différentes températures.

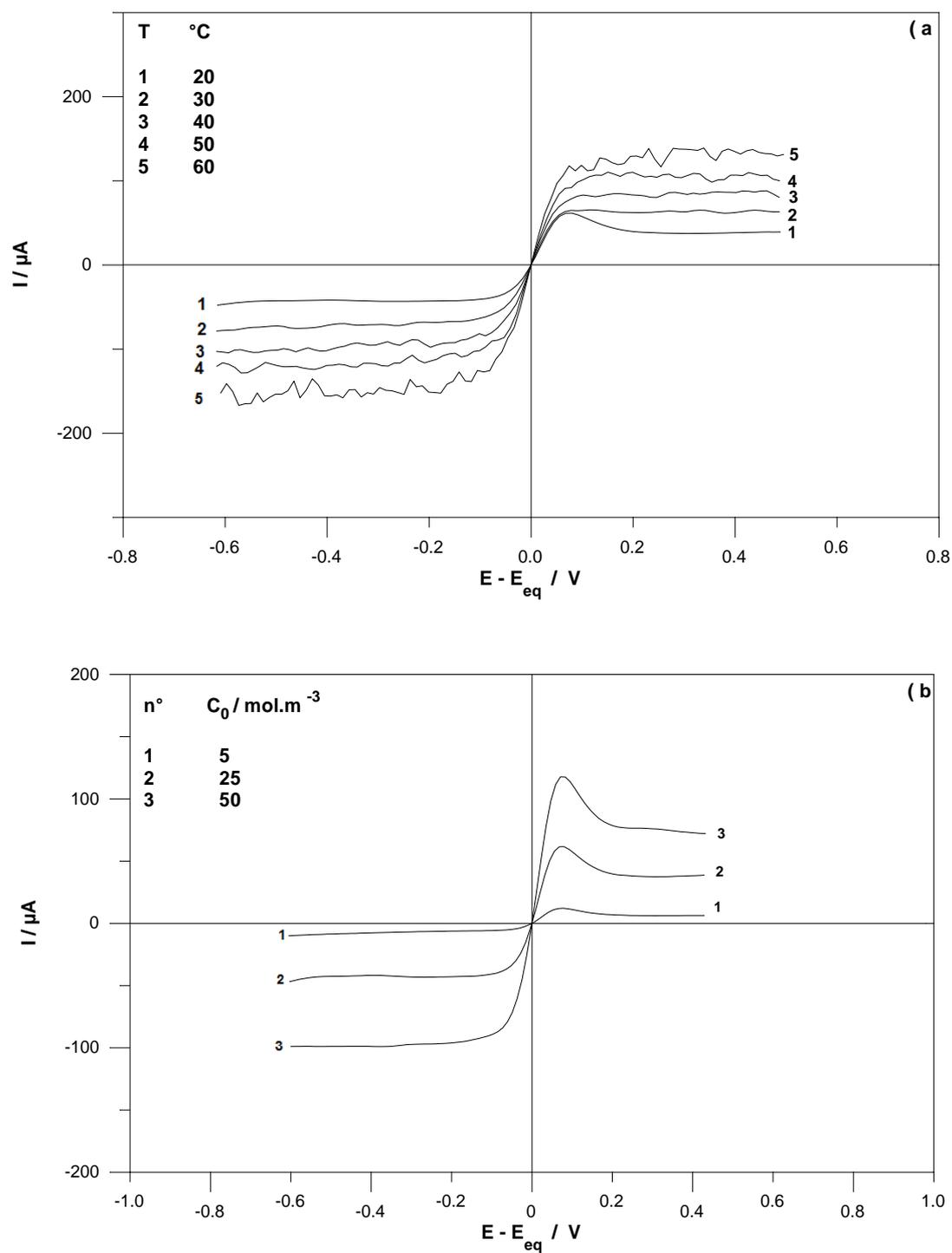
Conditions standards



**Fig.3.2** Courbes intensité – potentiel à différentes vitesses de rotation de l'électrode.  
Conditions standards



**Fig.3.3.** Courbes intensité-potentiel à différentes concentrations initiales en ions Ferri / Ferro. Conditions standards



**Fig. 3.4. Courbes intensité-potential pour une électrode immobile. Influence de la température (a) et de la concentration (b). Conditions standards.**

Quel que soit le paramètre opératoire et le mode de convection, la courbe de polarisation fait apparaître des plateaux diffusionnels (cathodiques et anodiques) caractérisés par la constance du courant en fonction de la surtension appliquée. Il s'agit évidemment des courants limites de diffusion traduisant une limitation du processus d'oxydo-réduction par la diffusion des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$  vers la surface de l'électrode. Ces plateaux diffusionnel sont séparés par des zones d'activation pure de transfert de charge qui se distinguent clairement par une superposition des différentes courbes, suivies par des zones mixtes (activation et diffusion) caractérisées par une évolution du courant en fonction de la surtension.

En convection forcée, la hauteur des plateaux diffusionnels est une fonction croissante de la vitesse d'agitation, de la concentration initiales en ions Ferri/Ferro et de la température. Ceci est dû essentiellement à l'augmentation du gradient de concentration et de la diffusivité moléculaire des ions Ferri/Ferro accompagnée d'une diminution concomitante de la viscosité cinématique et de l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

En convection naturelle, l'effet de ces paramètres, notamment la concentration et la température, est similaire à celui de la convection forcée ce qui laisse ressortit une analogie parfaite entre l'effet de la température et/ou de la concentration avec la vitesse de rotation. En effet, la confrontation des figures (3.2) et 3.4(a) par exemple fait ressortir clairement que le courant induit par une vitesse de 60 (rpm) est équivalent à celui induit par une température de 60 °C.

A des températures élevées (60 °C, Fig.3.4a) les instabilités du milieu sont clairement visibles et des fluctuations de courant engendrées par le mouvement chaotique de la solution électrolytique sont observées. Les forces de flottabilité hydrostatique (poussée d'Archimède) dues a la dilatation du fluide et induite par une variation de la température sont à l'origine de ces fluctuations. Cet effet de la température induisant une évolution favorable de l'hydrodynamique est accompagné d'une dissipation de la matière à grand échelle. La confrontation des figures (3.2) et (3.4).a évoquées ci-dessus rend bien compte de ce phénomène.

### III.2. Courbes de Levich

L'exploitation des courbes intensité-potentiel nous a permis de déterminer les gammes des potentiels d'oxydo-réduction correspondants aux paliers de diffusion. Au vu de ces résultats, le plateau diffusionnel en régime cathodique est compris entre -0,4 et -1,2V et s'étend de 0,25 à 1,3 V en régime anodique et ce pour l'ensemble des paramètres opératoires. Ces évolutions sont en parfaite accord avec les travaux antérieurs [01, 37], ce qui permet de conforter nos mesures expérimentales.

En absence de fluctuations, les valeurs des courants limites de diffusion cathodique et anodique sont alors relevées pour une différence de potentiel égale à  $-0.5$  et  $0.5$  V respectivement. Cependant, en présence de fluctuations (Fig.3.4a), une valeur moyenne du courant limite est alors déterminée sur les gammes des potentiels indiquées ci-dessus.

Les valeurs du courant limite de diffusion qui en découlent des courbes de polarisation nous ont permis de tracer les diagrammes de Levich représentés par les figures (3.5) et (3.6). Nous constatons qu'au-delà d'une certaine vitesse critique de rotation de l'électrode, qui dépend de la température et/ou de la concentration initiale en ion Ferri/Ferro, les résultats expérimentaux montrent que les valeurs du courant limite de diffusion, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, se placent bien sur des droites qui passent par l'origine comme le laisse prévoir la loi de Levich.

Par ailleurs, en de cette vitesse critique, c'est-à-dire aux faibles vitesses de rotation de l'électrode, les valeurs du courant limite s'écartent de la droite de Levich car le transport par diffusion moléculaire devient prépondérant devant celui de la convection forcée.

L'augmentation systématique du courant limite de diffusion avec l'augmentation de la vitesse de rotation (figures 3.5) suggère un contrôle diffusionnel de la réaction d'oxydo-réduction du couple Ferri/Ferro. Ce contrôle diffusionnel est confirmé par l'effet de la concentration et de la température.

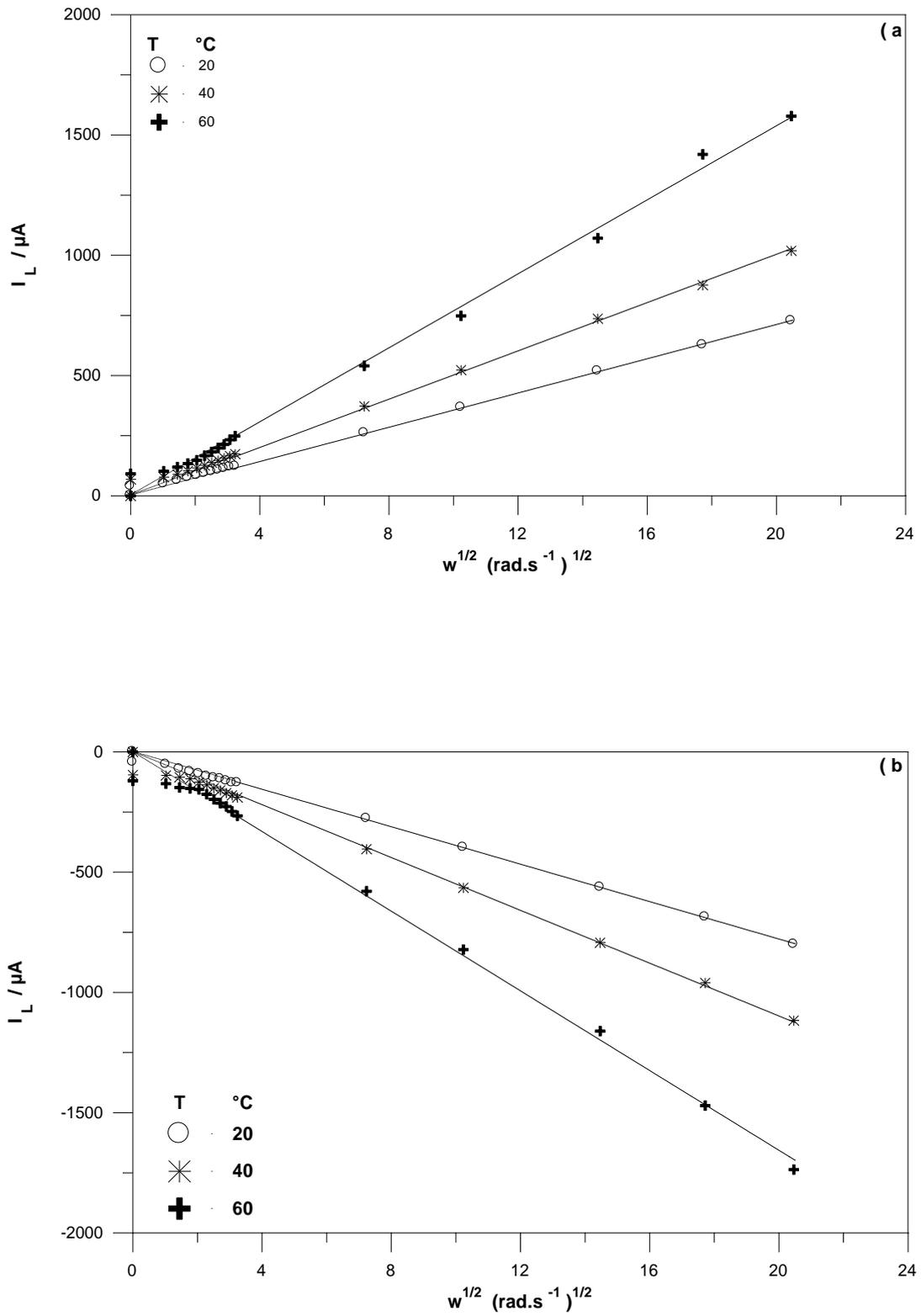


Fig.3.5. Courbes de Levich à différentes températures : oxydation (a), réduction (b). Conditions standards

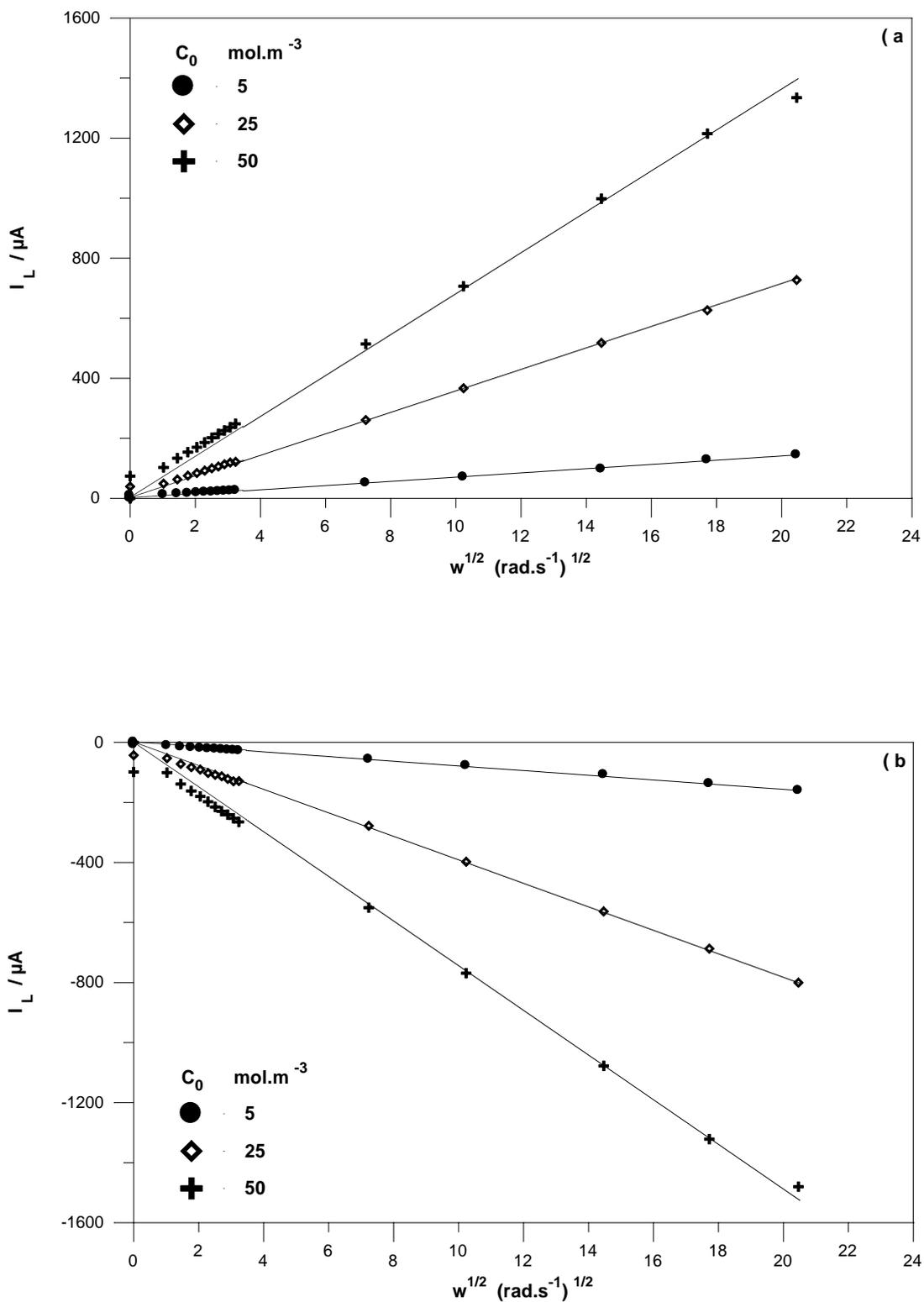


Fig.3.6. Courbes de Levich à différentes concentrations : oxydation (a), réduction (b). Conditions standards

### III.3. Thermodépendance des mesures électrodiffusionnelles

Dans cette section, nous allons utiliser les courbes de Levich pour la détermination du coefficient de diffusion moléculaire des ions ferricyanure et ferrocyanure en solution.

L'étude effectuée par Levich montre qu'en convection forcée la densité de courant limite, passant à travers une électrode à disque tournant, peut être reliée à la vitesse de rotation du disque ( $W$ ) par l'équation suivante [01]:

$$J_L = \alpha \cdot W^{1/2} \quad (3.1)$$

ici  $\alpha (= 0.62nFC_0D^{2/3}\nu^{-1/6})$  est la constante de Levich pour des vitesses de rotation supérieures aux vitesses critiques,  $C_0$  est la concentration des espèces électroactives,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $\nu$  est la viscosité cinématique de la solution et  $W$  est sa vitesse de rotation.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont déterminées à l'aide de la formule (3.2) ci-dessous en cherchons d'abord la pente  $\alpha$  de la droite de Levich.

$$D_{\text{ox, red}} = \left[ \frac{\alpha}{0.62nFC_0\nu^{-1/6}} \right]^{3/2} \quad (3.2)$$

Nous avons rassemblé dans le tableau de l'annexe (1) les valeurs des pentes de Levich ainsi que les coefficients de diffusion qui en découlent. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la température est accompagnée d'une variation notable de la viscosité cinématique de la solution et des coefficients de diffusion des ions ferri/ferrocyanure. Par ailleurs, la concentration initiale en ion Ferri/Ferro n'a presque pas d'effet mesurable sur la viscosité et la diffusivité moléculaire des ions ferreux (Fig.3.7) ; la dispersion demeure relativement faible.

L'ensemble des résultats obtenus obéissent d'une manière satisfaisante à l'équation de Stokes-Einstein, établie pour les électrolytes de faibles viscosités :

$$\frac{D_{\text{red}}\mu}{T} \approx 3,22 \pm 0.30$$

$$\frac{D_{\text{ox}}\mu}{T} \approx 2,78 \pm 0.30$$
(3.3)

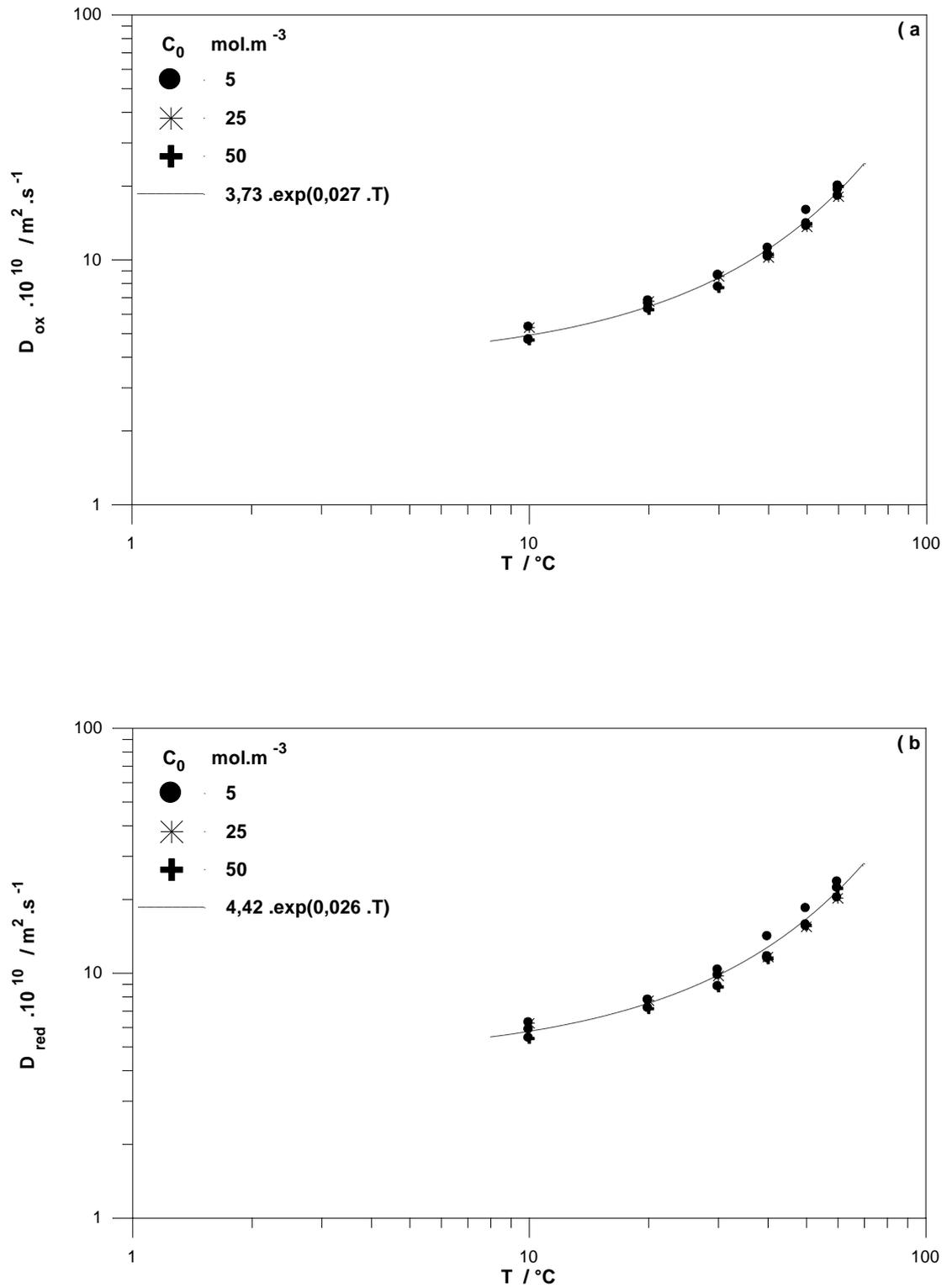


Fig.3.7. Evolution du Coefficient de diffusion en fonction de la température à différentes concentrations: oxydation (a), réduction (b)

Il est donc possible d'obtenir la dépendance du coefficient de diffusion moléculaire en fonction de la température. Ces résultats sont présentés sur la figure (3.7) et cette dernière i servira d'étalon pour la thermodépendance des coefficients de diffusion moléculaire. Ainsi les courbes d'ajustement de cette figure seront utilisées pour compenser les effets thermiques, soit :

$$D_{ox}(T) = 3,73 \cdot \exp(0,027 \cdot T) ; R^2 = 0,97 \quad (3.4)$$

$$D_{red}(T) = 4,42 \cdot \exp(0,026 \cdot T) ; R^2 = 0,97 \quad (3.5)$$

#### III.4. Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles en convection forcée

Une attention particulière a été apportée au relevé systématique de la température de la solution électrolytique. En effet, des variations de températures modifient à la fois les coefficients de diffusion, donc la hauteur des paliers de diffusion et les vitesses des réactions électrochimiques (loi d'Arrhenius). Ces changements ont un effet non négligeable sur les valeurs du courant limite de diffusion. La Figure (3.5) illustre clairement ce problème où nous avons tracé l'évolution du courant limite de diffusion pour l'électrode à disque tournant à différentes températures. Une utilisation correcte de la méthode électrodiffusionnelle nécessiterait donc:

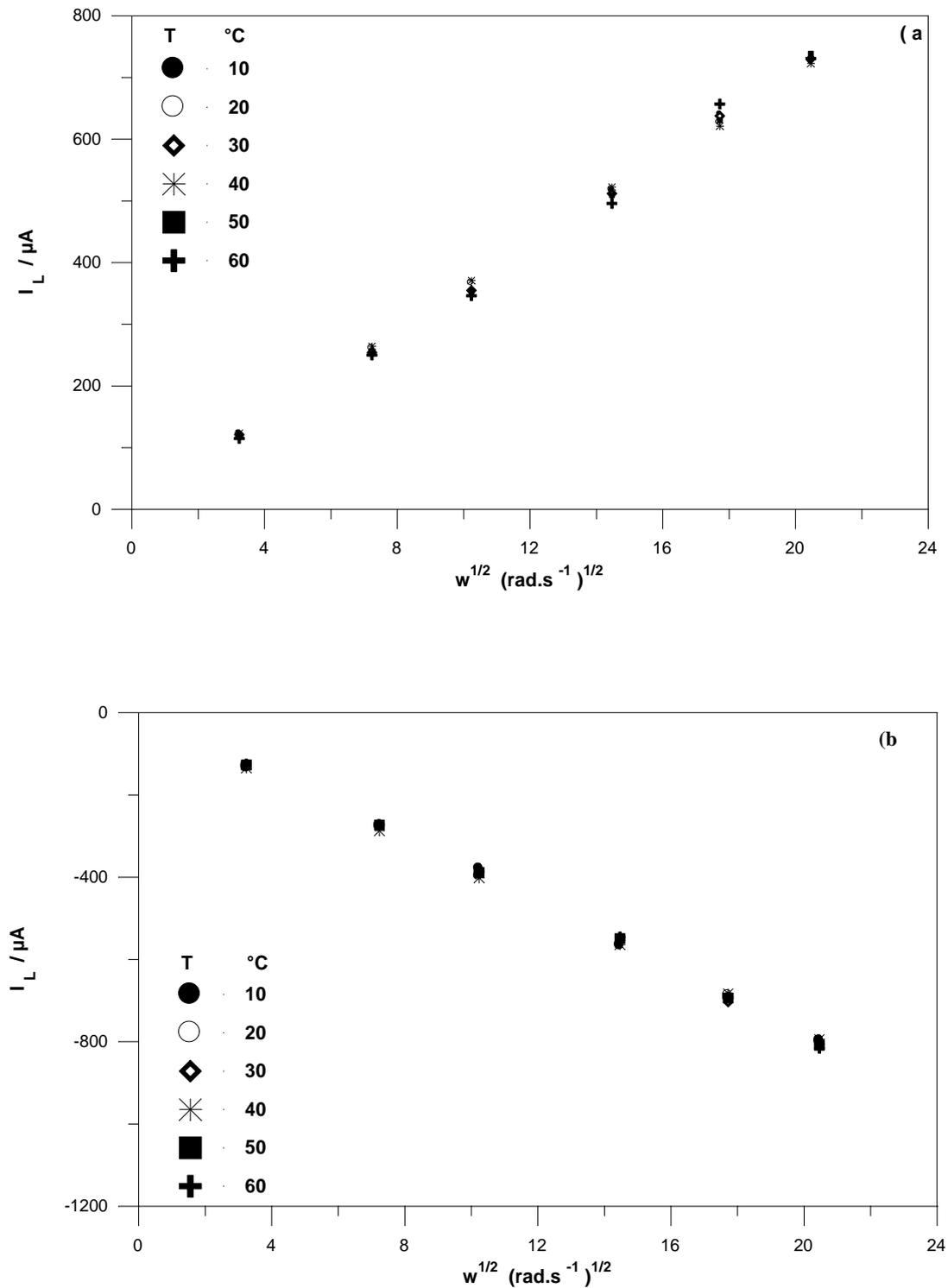
- soit l'utilisation d'une installation thermostatée très coûteuse ;
- soit une compensation des effets thermiques, que nous retiendrons avec intérêt.

Nous proposons dans cette partie un protocole de Thermocompensation pour résoudre ce problème et démontrons son efficacité sur un exemple des diagrammes de Levich. Il sera ainsi possible de corréler nos résultats expérimentaux effectués à différentes températures en prenant en compte correctement le phénomène de thermodépendance [37].

Le courant limite de diffusion à une température arbitraire  $I_L(T)$  peut être obtenu à partir d'un courant limite de diffusion mesuré à une température de référence  $I_L(T_0)$  comme suit:

$$I_L(T) = \psi(T) I_L(T_0) , \psi(T) = \left( \frac{D(T)}{D(T_0)} \right)^{2/3} \left( \frac{v(T)}{v(T_0)} \right)^{-1/6} \frac{C}{C_0} \quad (3.6)$$

où  $\Psi(T)$  est la constante de compensation thermique dont les coefficients de diffusion  $D(T)$  sont obtenus via les équations (3.4), (3.5) et les viscosités  $\nu(T)$  via l'équation (2.4).  $D(T_0)$  et



**Fig.3.8. Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles: oxydation (a), réduction (b). Conditions standards**

$v(T_0)$  sont respectivement le coefficient de diffusion et la viscosité obtenus à une température de référence donnée.

Pour savoir si notre modèle est correct, nous avons tracé sur la Figure (3.8) les droites de Levich correspondant à la concentration de référence, puis appliquée la formule (3.6) à toutes les autres températures. Les résultats sont en parfait accord avec les prévisions où on constate le regroupement de toutes les courbes vers la droite de référence de température 20°C (voir Figure.3.8).

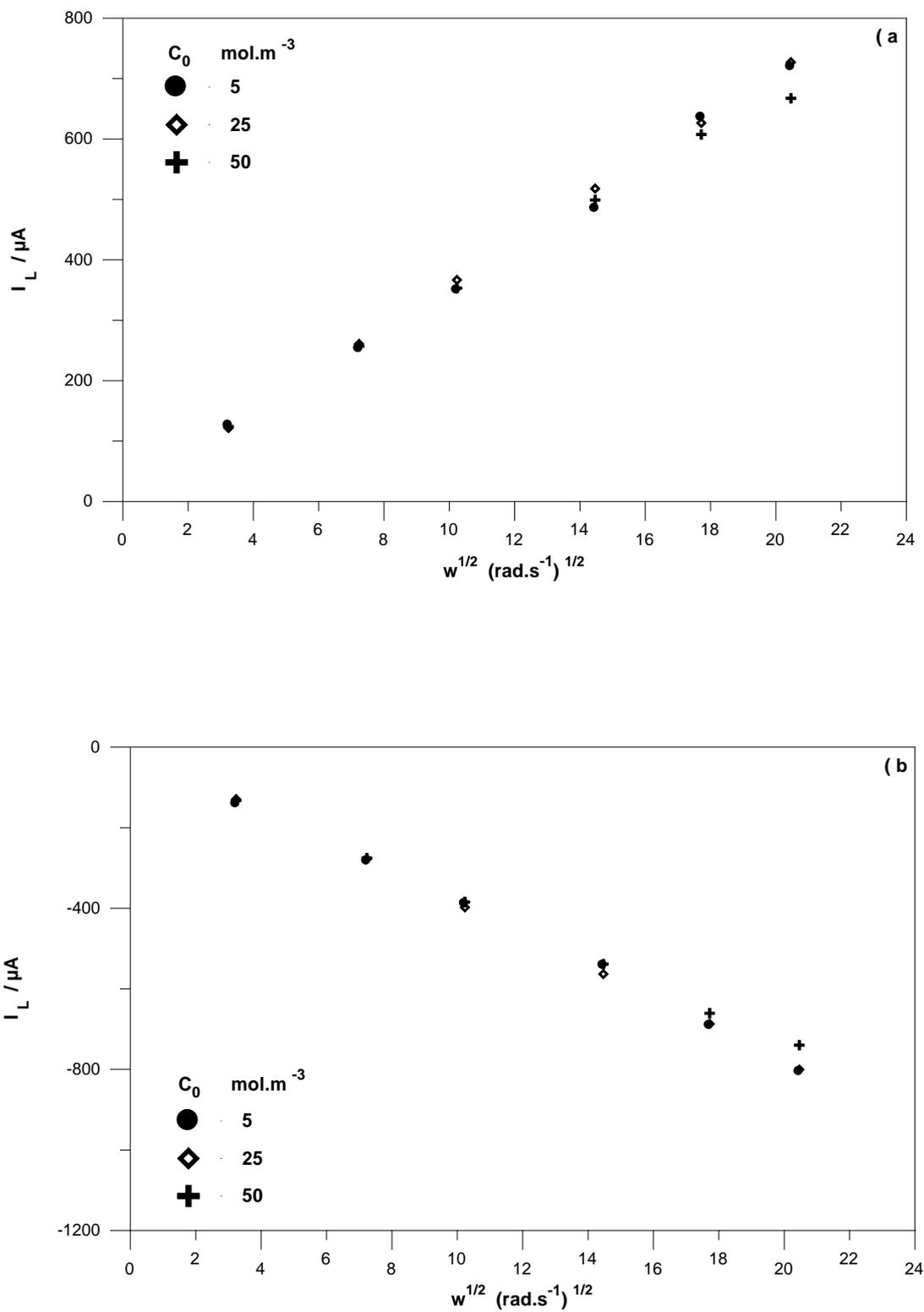
Pour une température fixe de la solution électrolytique, la constante de Thermocompensation définie ci-dessus se réduit au rapport de la concentration initiale  $C_0$  et de référence  $C_{ref}$ , car la diffusivité moléculaire n'est pas affectée par les variations de la concentration initiale en ions Ferri/Ferro. Par conséquent, les valeurs du courant limite de diffusion à une température arbitraire s'exprime comme suit (voir Fig.3.9):

$$\begin{aligned} I_L(T) &= 0,2 \cdot I_L(T_0) & , & \quad C_0 = 5 \text{ mol.m}^{-3} \\ I_L(T) &= 2 \cdot I_L(T_0) & , & \quad C_0 = 50 \text{ mol.m}^{-3} \end{aligned} \quad (3.7)$$

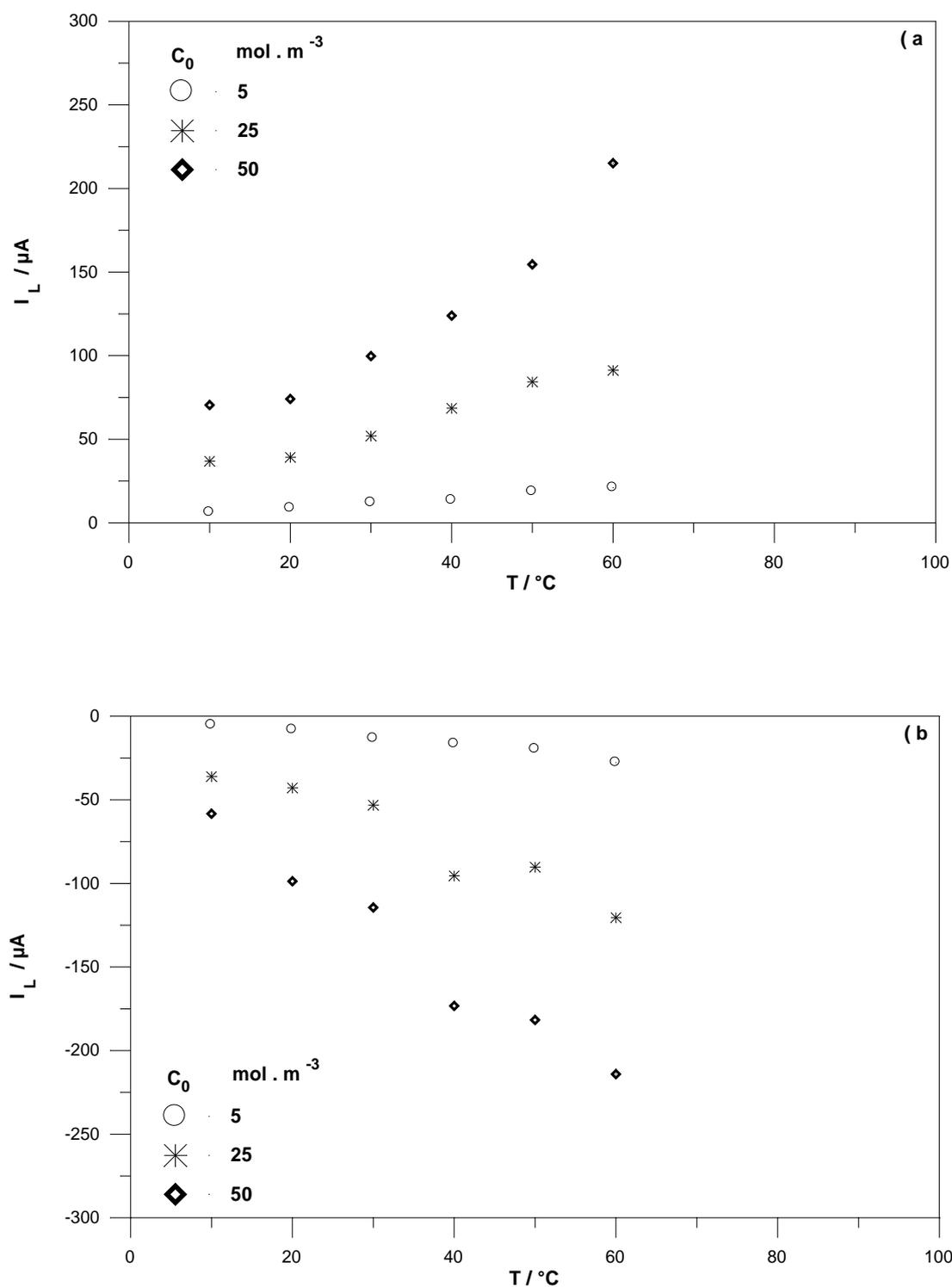
### III.5. Convection naturelle dans les conditions isothermes

Pour des vitesses de rotation nulles, la figure (3.10) montre que le courant limite anodique n'est pas affecté par la variation de la température lorsque celle-ci est inférieure à 20°C. Au-delà de cette température nous constatons des variations linéaires du courant limite en fonction de la température. Par ailleurs, les variations du courant limite cathodique sont quasi-linéaires sur toute la gamme des températures explorée.

Quel que soit le compartiment anodique ou cathodique, l'augmentation de la concentration est accompagnée d'une augmentation du courant limite de diffusion. Cette augmentation est beaucoup plus prononcée pour des températures élevées contrairement aux températures relativement faibles où cette dépendance s'atténue. Ceci fait ressortir, en fait, l'effet des forces de flottabilité hydrostatique (poussée d'Archimède) dues à la dilatation du fluide à ces températures induisant un effet favorable de l'hydrodynamique.



**Fig.3.9. Thermocompensation des mesures électrodiffusionnelles : oxydation (a), réduction (b). Conditions Standards**



**Fig.3.10. Densité de courant limite en fonction de la température à différentes concentrations initiales. Electrode immobile : oxydation (a), réduction (b)**

### III.6. Détermination de coefficient de densification

L'étude effectuée par Marchiano et Arvia [38-40] montre qu'en convection naturelle la densité de courant limite passant à travers une électrode circulaire peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\mathbf{J}_L = \frac{0,77n\mathbf{F}\mathbf{C}_0\mathbf{D}^{2/3}}{\mathbf{A}} \left[ \frac{\alpha_0^{3/4}\mathbf{C}_0^{3/4}}{\mathbf{S}\mathbf{c}^{1/4}} \pm \frac{\beta_0^{3/4}\Delta\mathbf{T}^{3/4}}{\mathbf{P}\mathbf{r}^{3/4}} \right]^{1/3} \left( \frac{\mathbf{g}}{4\nu^{2/3}} \right)^{1/4} \mathbf{d}^{7/4} \quad (3.8)$$

Avec :

n: nombre d'électrons échangés ;

F : nombre de faraday (C.mol<sup>-1</sup>) ;

D: coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;

C<sub>0</sub>: concentration initial (mol.m<sup>-3</sup>) ;

Sc : nombre de Schmidt

Pr : nombre de Prandtl

ν : viscosité cinématique (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;

g : accélération de la pesanteur (m.s<sup>-2</sup>) ;

$\alpha_0 = \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_p$  : coefficient de densification de matière (mol<sup>-1</sup>.m<sup>3</sup>) ;

$\beta_0 = \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$  : coefficient de dilatation thermique (K<sup>-1</sup>) ;

ρ : masse volumique de la solution (Kg.m<sup>-3</sup>) ;

$\Delta\mathbf{T} = (\mathbf{T}_e - \mathbf{T}_s)$  : T<sub>e</sub> et T<sub>s</sub> sont respectivement les températures de l'électrode de travail et de la solution électrolytique (°K) ;

d : diamètre de l'électrode (m) ;

A : la surface de l'électrode du travail (m<sup>2</sup>) ;

dans les conditions isotherme ( $\Delta\mathbf{T} = 0$ ), pour lesquelles notre étude est dédiée, l'équation (3.8) devient:

$$\mathbf{J}_L = \frac{0,77n\mathbf{F}\mathbf{C}_0\mathbf{D}^{2/3}}{\mathbf{A}} \left[ \frac{\alpha_0^{3/4}\mathbf{C}_0^{3/4}}{\mathbf{S}\mathbf{c}^{1/4}} \right]^{1/3} \left( \frac{\mathbf{g}}{4\nu^{2/3}} \right)^{1/4} \mathbf{d}^{7/4} ; \quad (3.9)$$

par conséquent, les valeurs du coefficient de densification  $\alpha_0$  peuvent être calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$\alpha_0 = 11,37 \left( \frac{J_1 A}{nF} \right)^4 \frac{v}{D^3 C_0^5 g d^7} \quad (3.10)$$

En supposant que le coefficient de densification de matière  $\alpha_0$  est indépendant de la concentration initiale en ions Ferri/Ferro, la variation de courant limite  $I_L$  en fonction de  $C_0^{5/4}$  devrait être indépendante de la concentration en ions Ferri/Ferro. La quantité  $I_L \cdot C_0^{-5/4}$  est représentée sur la figure (3.11) en fonction de la température pour les différentes concentrations initiales en ions Ferri/Ferro. A la lumière des résultats obtenus sur cette figure, nous pouvons dire que le coefficient de densification de matière  $\alpha_0$  dépend de la concentration initiale en ions Ferri/Ferro. Cette dépendance se manifeste clairement à mesure que quantité de matière initialement présente en solution devient faible. Cela s'explique par le fait que les gradients de concentration augmentent avec la concentration initiale et l'inverse de ces derniers devient, donc, comparable au fur et à mesure que la concentration initiale augmente, ce qui induit les valeurs quasi-stables des coefficients de densification observées dans la présente étude pour les concentrations de 25 et 50 mol.m<sup>-3</sup> (voir figure 3.12). Les variations observées de  $I_L \cdot C_0^{-5/4}$  avec la température sur la figure (3.11) sont dues essentiellement aux variations des coefficients de diffusion moléculaire et de la viscosité et non pas du coefficient de densification.

En effet, la figure (3.12), traduisant l'évolution du coefficient de densification  $\alpha_0$  déduit de l'expression (3.10), vient confirmer clairement ces constatations. Nous constatons des valeurs comparables et quasi-stables des coefficients de densification en fonction de la température pour les concentrations relativement fortes, contrairement à la faible concentration où nous enregistrons une augmentation relativement importante du coefficient de densification. L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce présent travail sont regroupées dans le tableau de l'annexe (II). Nous tenons à souligner que les ordres de grandeurs du coefficient de densification obtenus dans la présente étude ont été déjà observés dans la littérature [40, 41]; ce qui permet de conforter nos résultats expérimentaux.

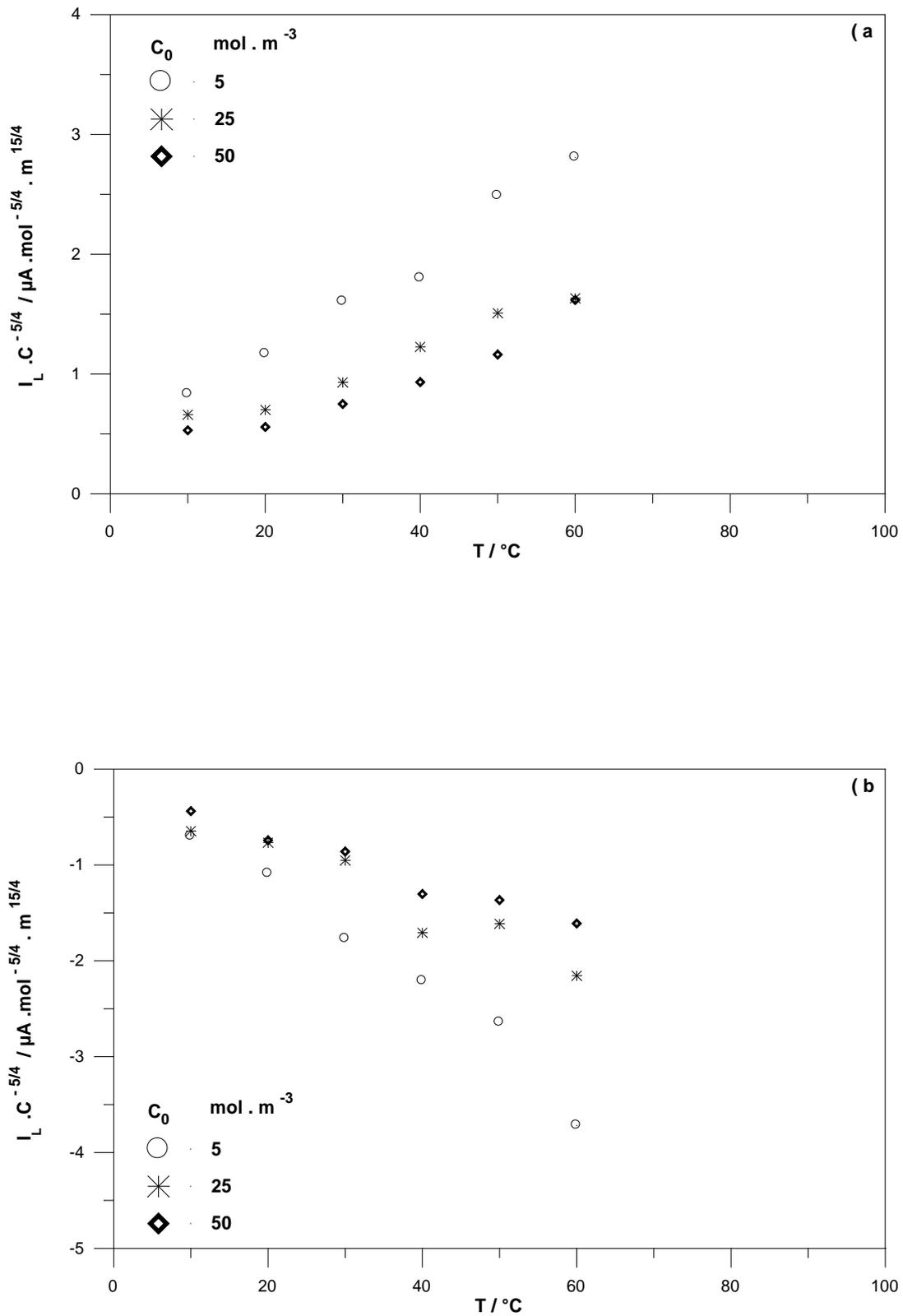


Fig.3.11.  $I_L \cdot C_0^{-5/4}$  en fonction de la température pour différentes concentrations en ions ferreux : oxydation(a) et réduction (b)

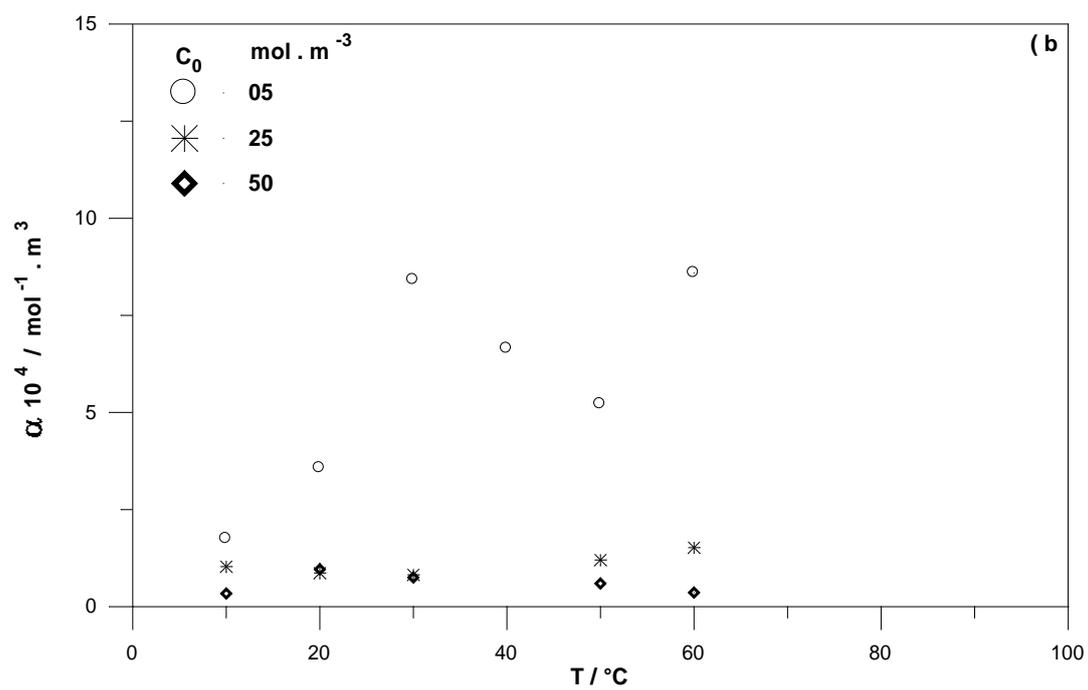
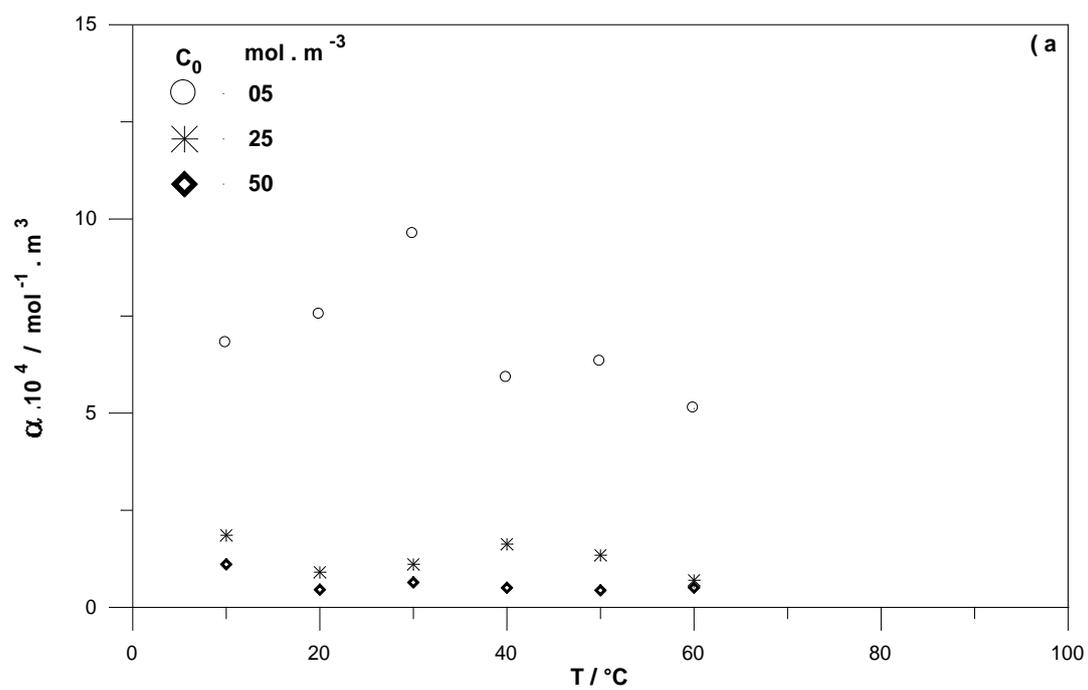


Fig.3.12. Coefficient de densification en fonction de la température à différentes concentrations en ions ferreux : oxydation(a) et réduction (b)

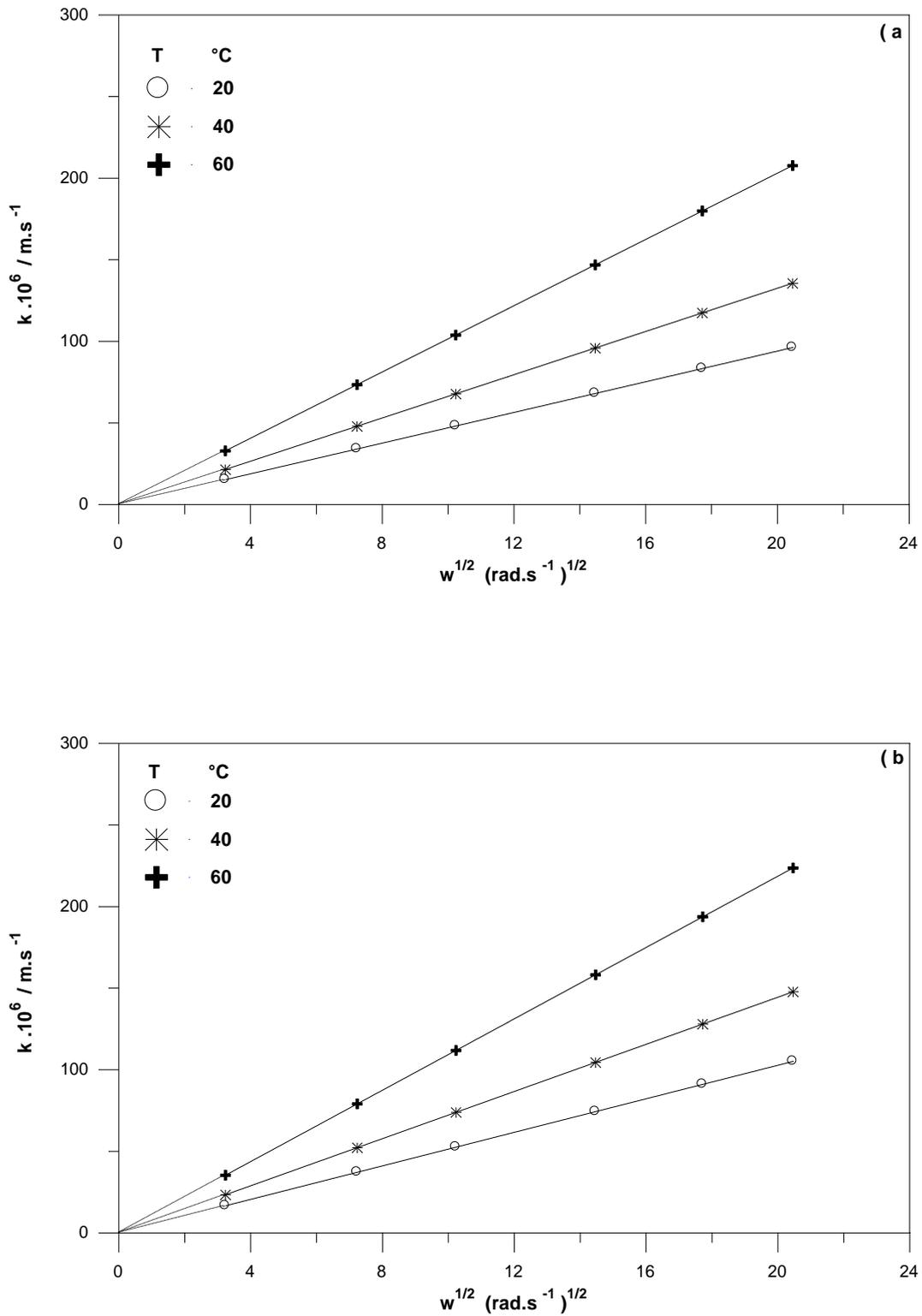
### III.7. Détermination de coefficient de transfert de matière

Les valeurs du coefficient de transfert de matière ( $k$ ) sont déterminées aisément à partir de la loi de Faraday :

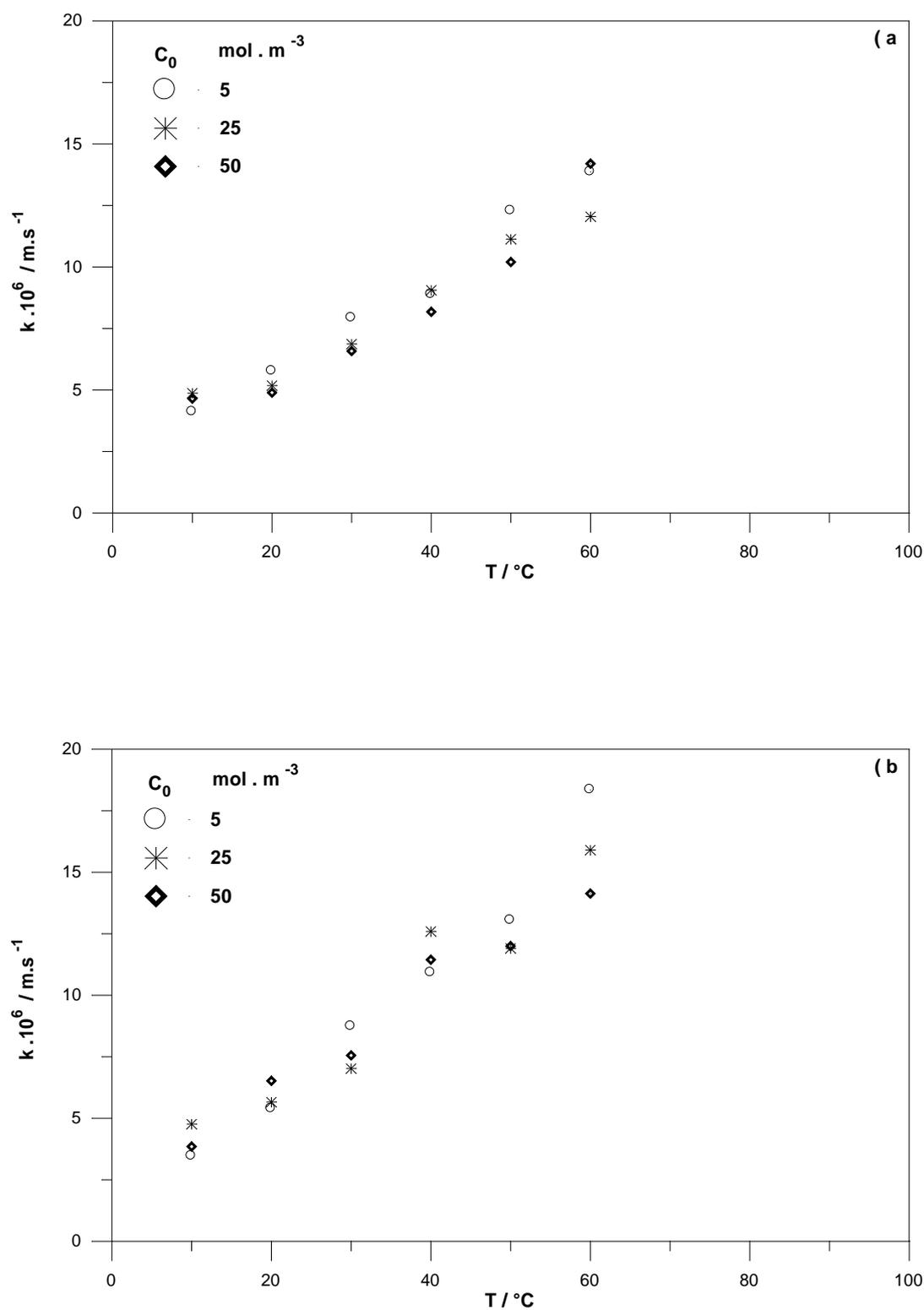
$$k = \frac{I_1}{nFC_0} \quad (3.11)$$

La figure (3.13) traduit l'évolution du coefficient de transfert de masse en fonction de racine carrée de la vitesse de l'électrode pour différentes températures. Les résultats obtenus est une droite qui passe par l'origine comme le laisse prévoir la loi de Levich. L'analyse de ces résultats expérimentaux fait ressortir les constatations suivantes :

- l'accroissement de la vitesse de rotation est accompagné par l'augmentation de transfert de masse. Cette augmentation est due principalement à la diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion, ce qui confirme le contrôle diffusionnel du processus d'oxydo-réduction
- pour une vitesse de rotation donnée, le coefficient de transfert de masse est une fonction croissante de la température. Cet accroissement est lié la diminution de la viscosité cinématique de la solution et à l'augmentation de la diffusivité moléculaire des ions Ferri/Ferro.
- Pour une électrode immobile, la figure (3.14) montre un accroissement du coefficient de transfert de masse avec la température et la concentration initiale en ions ferreux.



**Fig.3.13. Coefficient de transfert de masse en fonction de la vitesse de rotation à différentes températures: oxydation (a), réduction (b). Conditions standards**



**Fig.3.14. Coefficient de transfert de masse en fonction de la température et de la concentration initiale en ions ferreux : oxydation (a), réduction (b). Electrode immobile**

### III.8. Analyse adimensionnelle

Pour évaluer l'effet de l'hydrodynamique sur le transfert de matière du système Ferri/Ferro, l'analyse adimensionnelle suggère de rechercher les corrélations empiriques sous les formes suivantes:

- Pour une convection forcée sur une électrode à disque tournant:

$$Sh = Cste.Sc^a Re^b \quad (3.12)$$

L'exposant de nombre de Schmidt (a) est fixé à une valeur de 0,33 dans la majorité des corrélations de transfert de masse [43-46].

- pour une convection naturelle sur une électrode immobile

$$Sh = Cste.(Ra)^m \quad (3.13)$$

Grâce au logiciel Graph4win, les coefficients des corrélations (3.12) et (3.13) sont déterminés par régression linéaire simple après avoir introduit les valeurs expérimentales des nombres de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) et Rayleigh (Ra). Le logiciel calcul les coefficients de la régression: les constantes, le nombre d'observation, les écarts types et le coefficient de corrélation qui indique le degré de relation entre la variable Sh et les variables Re ou Ra.

Pour la convection forcée, les résultats obtenus montrent que le transfert peut être évalué par relation suivante:

$$Sh = 0,62Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (3.14)$$

la figure (3.15a) représente la corrélation établie avec une erreur d'estimation de transfert de matière égale à 0.1%. En accord parfait avec la l'équation théorique de Levich, cette corrélation montre que le transfert de matière varie suivant la loi puissance  $Re^{0.5}$  caractéristique d'un régime laminaire [20, 43-45]. Par la suite elle fait apparaître, également, que le coefficient de transfert moyen k est proportionnel à  $W^{0.5}$  ce qui suggère un contrôle diffusionnel de la réaction d'oxydation.

Pour la convection naturelle, le transfert peut être prédit par l'équation ci-dessous:

$$Sh = 0,69Ra^{1/4} \quad (3.15)$$

la figure (3.15b) représente la corrélation établie avec une erreur d'estimation de transfert de matière égale à 0.1%. Tenant compte de l'analogie parfaite existant entre le transfert et de matière, La puissance  $\frac{1}{4}$  du nombre de Rayleigh souligne un accord très satisfaisant avec les

données de la littérature ayant trait au transfert de chaleur entre un fluide froid et une surface chaude au dessous en régime laminaire [46,47]. Le coefficient multiplicatif du nombre de Rayleigh 0.69 est en parfaite accord avec les travaux de Marchiano et Arvia [38, 39] ce qui permet de conforter nos résultats expérimentaux.

La confrontation des équations (3.14) et (3.15) nous a permis de tracer la courbe représentée sur la figure (3.16) et ce pour un nombre de Schmidt de 2970. L'examen de cette courbe amène aux conclusions suivantes:

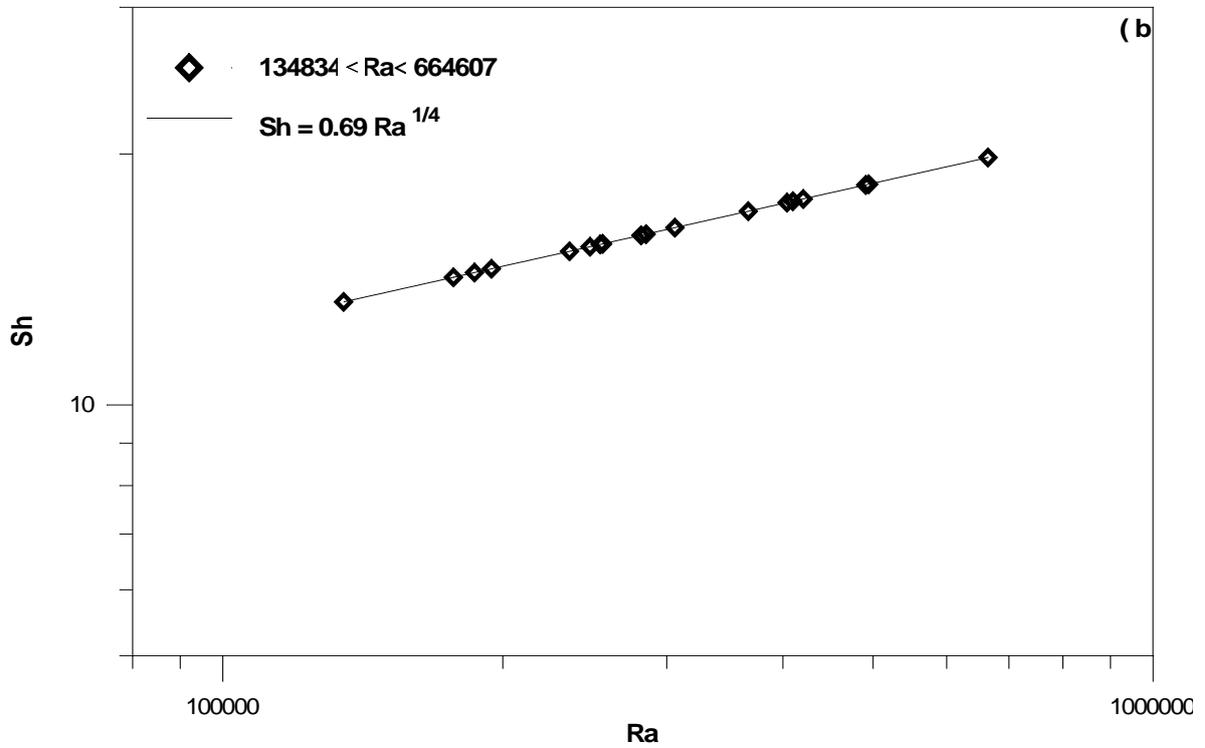
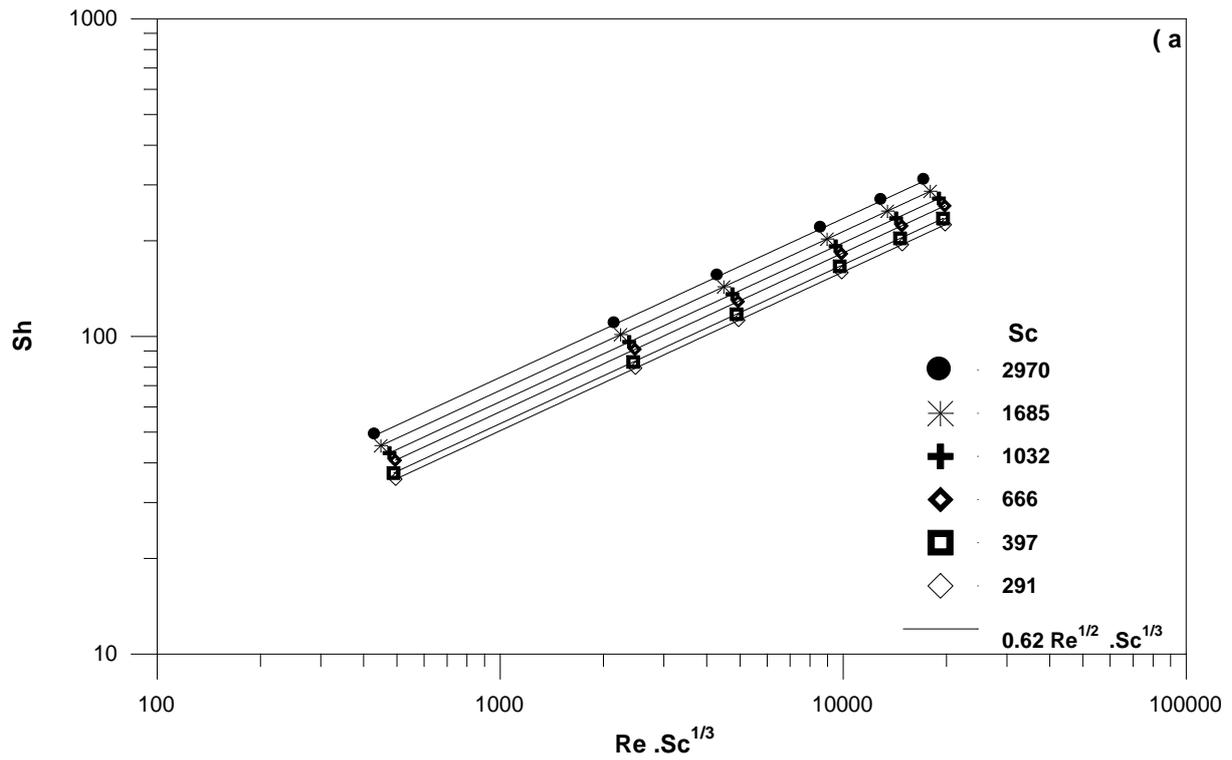
1. Nos résultats expérimentaux montre que le transfert de matière prédit par la convection forcée est largement supérieur à celui de la convection naturelle pour  $Re \geq \frac{4}{Sc^{1/6}} Gr^{1/2}$ . L'apport de l'hydrodynamique est de 115% minimum (zone 1 sur la figure).

2. Dans ces conditions expérimentales, la convection naturelle sera équivalente à la convection forcée lorsque  $Re \approx \frac{1.82}{Sc^{1/6}} Gr^{1/2}$  (zone 2 sur la figure). Il en ressort que dans certaines circonstances, une température relativement élevée de la solution électrolytique est équivalent à certaine agitation de l'électrode.

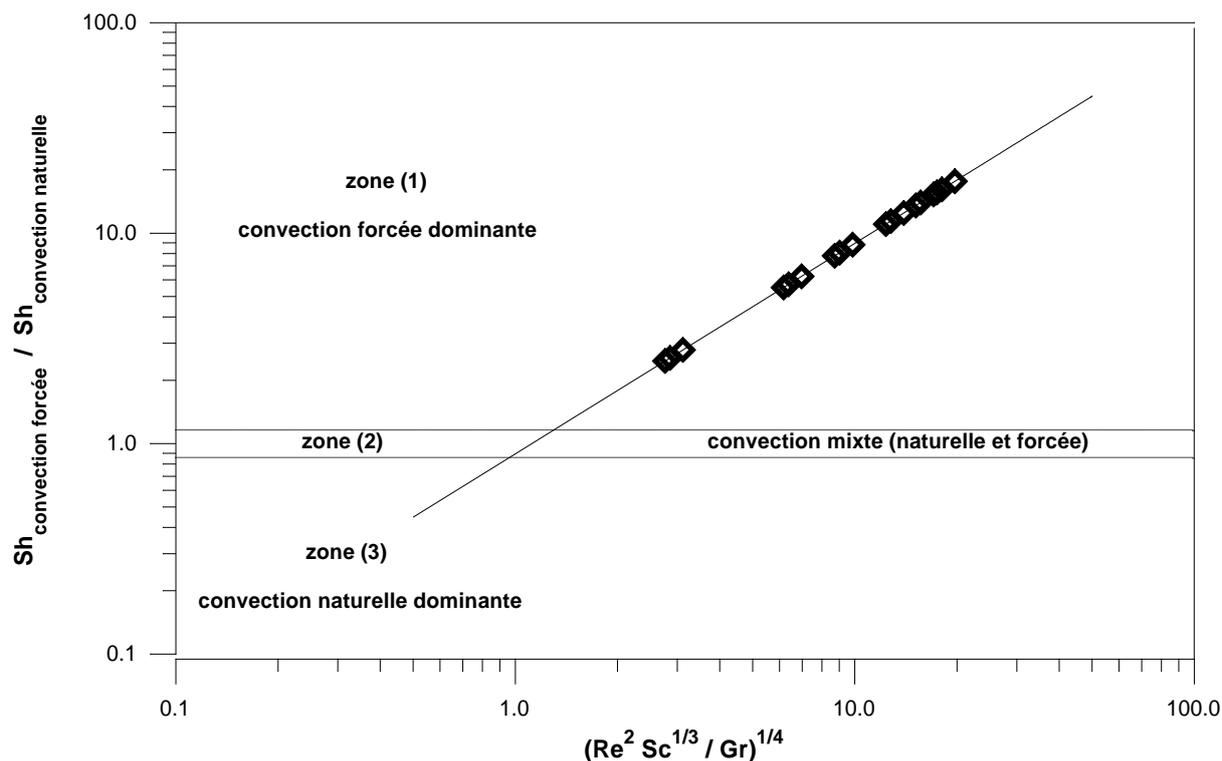
3. la convection naturelle dominera la convection forcée lorsque  $Re \leq \frac{0.88}{Sc^{1/6}} Gr^{1/2}$  (zone 3 sur la figure).

4. Pour  $\frac{0.88}{Sc^{1/6}} Gr^{1/2} \leq Re \leq \frac{4}{Sc^{1/6}} Gr^{1/2}$  les effets des forces de flottabilité hydrostatique et de l'hydrodynamique sont presque comparables.

Nous tenons à souligner que des résultats similaires ont été obtenus pour la réaction de réduction des ions ferricyanure, c'est pour cette raison qu'on s'est limité seulement à la présentation des résultats de la réaction d'oxydation. .



**Fig.3.15. Corrélations établies-résultats expérimentaux : Convection forcée (a), convection naturelle (b)**



**Fig.3.16. Comparaison du transfert de matière obtenu par convection forcée et naturelle.**

### III.9. Impédances électrochimiques

Nous avons relevé plusieurs diagrammes d'impédance électrohydrodynamique et thermoélectrochimique au potentiel d'abandon et sur les paliers de diffusion des ions ferreux. Ces diagrammes correspondant à diverses vitesses de rotation de l'électrode, différentes températures et concentrations initiales de la solution électrolytique.

Toutefois nous signalons la difficulté d'obtention de ces diagrammes, notamment aux températures élevées. En effet, les paramètres adoptés lors de cette étude d'impédance ont été choisis après plusieurs tentatives de mesures. A ce titre la gamme des fréquences exploitées est celle relative aux phénomènes lents ( $< 5$  Hz) qui selon les diagrammes d'impédance dépendent des conditions hydrodynamiques.

Quant aux amplitudes du signal sinusoïdal superposé aux différentes températures et vitesses de rotation, elles sont de l'ordre de 100 mV pour les diagrammes obtenus au potentiel du palier de diffusion et 10 mV au potentiel d'abandon. Ce choix a été fait d'une manière à

respecter la réponse et permettre un rapport signal/bruit acceptable, bien sûr en respectant la gamme préconisée par le constructeur.

Les digrammes obtenus au potentiel du palier de diffusion avec une amplitude de 10 mV ont montré une grande dispersion des résultats pour les faibles fréquences et ce pour toutes les vitesses et températures explorées. Par conséquent, leur exploitation s'est soldée en un échec. En effet, le niveau de bruit parasite détermine l'amplitude minimale du signal perturbateur utilisable. On a constaté que le domaine d'amplitude du signal perturbateur admissible est plus large pour les hautes que pour les basses fréquences où les processus faradiques imposent leurs non linéarités.

### III.9. 1. Impédances électrochimiques au potentiel d'abandon

Les diagrammes de Nyquist correspondant à ces impédances sont présentés sur la Figure (3.17) pour différentes conditions opératoires.

A basse fréquence, l'allure générale exhibe une évolution des spectres en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (figure 3.17a). Les valeurs de la résistance et du temps de diffusion décroissent à mesure que la vitesse de rotation de l'électrode augmente. Ce qui laisse ressortir les phénomènes liés au transport de matière régissant le processus pour ce domaine fréquentiel. Une augmentation des fréquences caractéristiques (maximales) est également constatée lorsque  $W$  augmente.

A haute fréquence, on constate également une superposition des spectres en fonction la vitesse de rotation de l'électrode (figure 3.17a); les valeurs de la résistance de transfert de charge et du le temps de relaxation demeurent invariables. Cela s'explique par le fait que dans ce domaine les phénomènes liés à la cinétique de transfert de charges et à la capacité de la double couche électrochimique sont plus lents que les phénomènes diffusionnels.

Quel que soit le paramètre opératoire (figure 3.17b et 3.17c), les diagrammes expérimentaux présentent un comportement diffusif de type Warburg à basse fréquence précédé par un comportement capacitif de transfert de charge à haute fréquence. Ces diagrammes mettent alors en évidence un régime mixte dont la contribution de chaque phénomène se distingue clairement par son propre temps de relaxation ( $\tau$ ). L'analyse des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes :

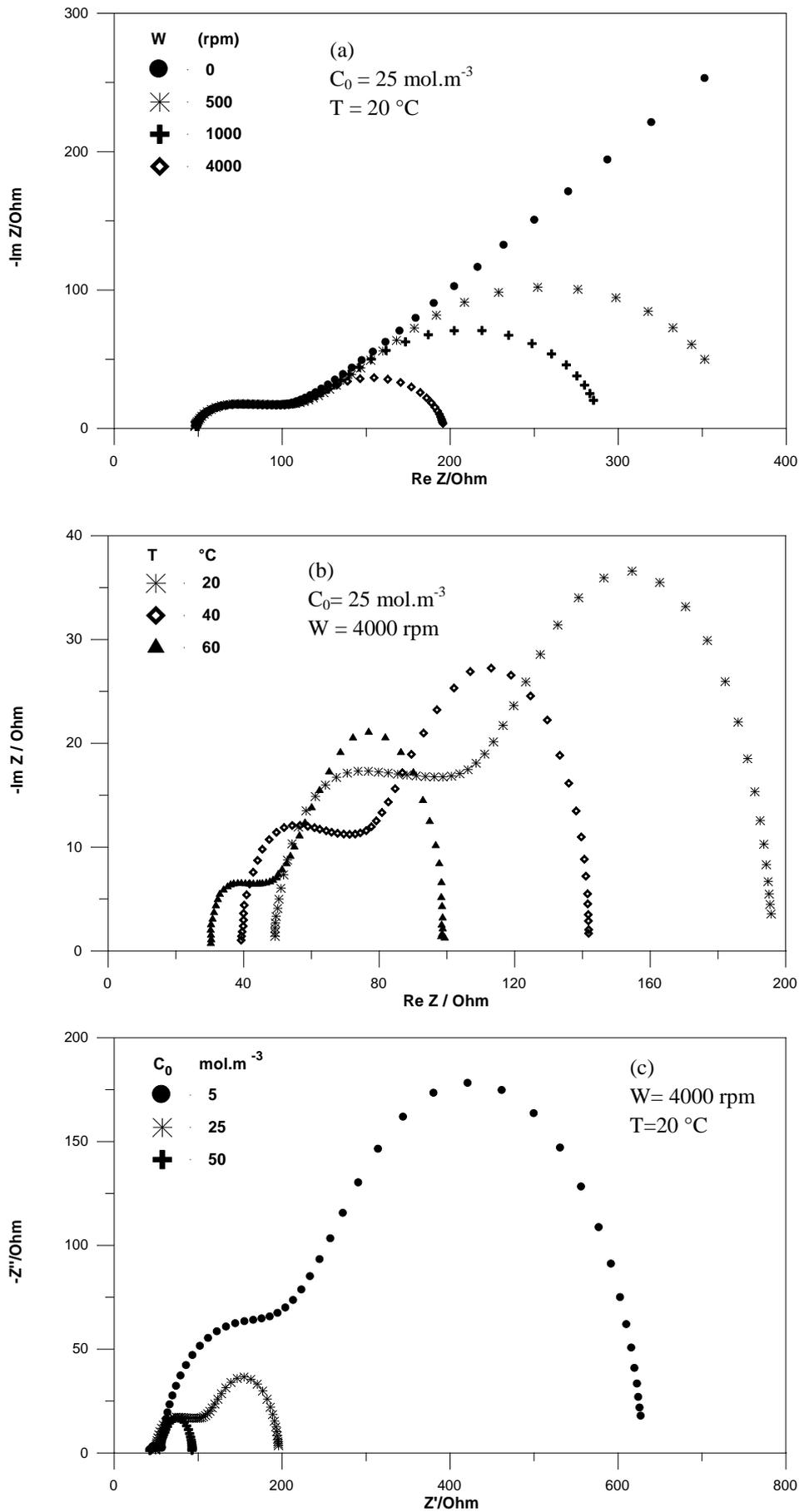


Fig.3.17. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel d'abandon. Influence de la vitesse de rotation (a), de la température (b) et de la concentration (c)

- Une augmentation de la concentration initiale en ions ferreux et/ou de la température se traduit par une diminution des résistances de transfert de charge  $R_{tc}$ , et de l'électrolyte  $R_{el}$ , sur les spectres d'impédance enregistrés. Ceci est dû à l'amélioration des propriétés conductrice et mécanique de la solution. Cependant, la vitesse de rotation n'a pas d'effet mesurable sur ces résistances car la nature de l'électrolyte n'est pas affectée.
- Une augmentation de la vitesse de rotation est accompagnée d'une diminution de la résistance de diffusion  $R_d$  en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion.
- Enfin une augmentation de la température, de la concentration et/ou de la vitesse de rotation réduit sensiblement la résistance de polarisation et facilite par la même la réaction aux électrodes.

### III.9.2. Vérification expérimentale des modèles de transport par impédancemétrie

Dans cette partie du rapport, nous allons tenter de vérifier expérimentalement les modèles théoriques de transport de matière décrits dans le paragraphe (1.4.5). L'objectif visé dans cette partie consiste à montrer que l'on peut, à partir des mesures d'impédance, mettre en évidence l'influence de la rotation de l'électrode (convection), la concentration initiale en ions ferreux et la température sur le transport de matière interfacial.

Comme l'illustre la figure (3.17a), pour une électrode immobile dans le domaine à basse fréquence les diagrammes obtenus expérimentalement consistent en une droite dans le plan de Nyquist, ayant un angle de phase très proche de  $45^\circ$ . Les valeurs de l'impédance, qui croient indéfiniment, traduisent ainsi une diffusion en régime non stationnaire avec un temps de transport infini ( $\tau \rightarrow \infty$ ). Un tel comportement, régi par l'équation (3.16), est effectivement attendu théoriquement dans le cas d'un processus de diffusion pure en milieu semi-infini ( $\delta \rightarrow \infty$ ) où dans le cas d'une situation de diffusion-convection naturelle.

$$Z_r = Z_{lm} = Cste \omega^{-1/2} \quad (3.16)$$

En effet, la figure (3.18a et 3.18b) montre clairement que nos résultats expérimentaux sont très bien corrélés avec le modèle théorique, basé sur la résolution de l'équation de diffusion-convection, pour un électrolyte au repos en milieu semi infini. Ce qui permet de conforter nos mesures d'impédancemétrie sur électrode tournante en milieu immobile.

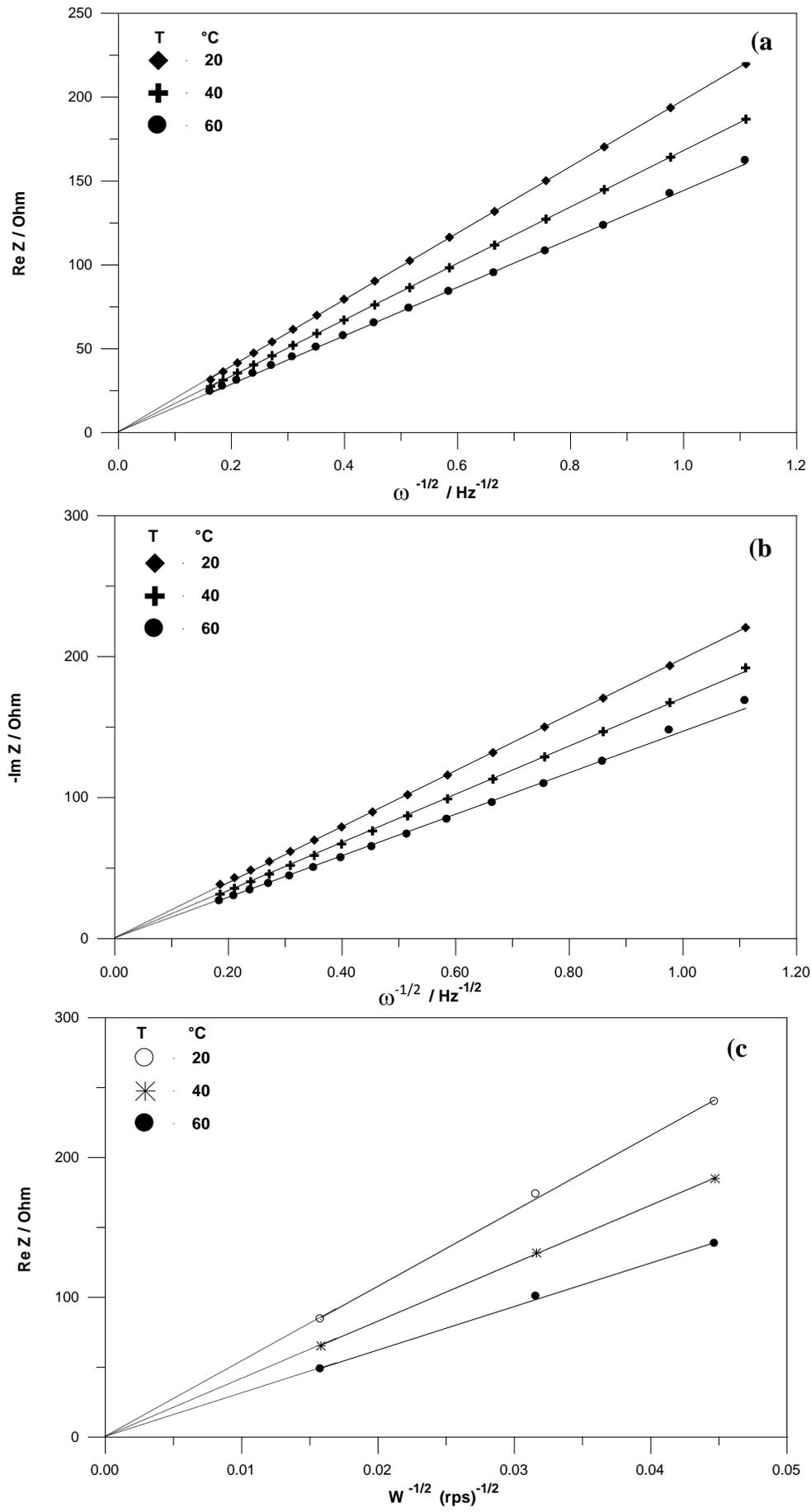


Fig.3.18. Re Z (a), Im Z (b) en fonction de  $\omega^{-1/2}$ , Re Z en fonction de  $W^{-1/2}$  (c)  
 $C_0 = 25 \text{ mol.m}^{-3}$

Pour une électrode en rotation dans le domaine à basse fréquence, les diagrammes de la figure (3.17a), rebouclent à une valeur finie du temps de relaxation (transport) pour atteindre une limite réelle de l'impédance, qui correspond à l'établissement d'un régime stationnaire. Ce comportement est prédit par le modèle théorique de type Warburg pour un processus de diffusion-convective en milieu agité ( $\delta \rightarrow$  valeur finie), dont la valeur réelle de l'impédance est évaluée comme suit :

$$Z_r = \text{Cte} \cdot W^{-1/2} \quad (3.17)$$

Les tracés de la figure (3.18c) montrent clairement que les résultats expérimentaux obtenus sont en accord parfait avec ces prédictions théoriques. Cet accord traduit en outre la fiabilité de nos mesures expérimentale en milieu agité

### III.9.3. Influence du potentiel appliqué

La figure (3.19) représente le diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur le palier de diffusion ( $E_{ox} = 500$  mV). A haute fréquence, nous constatons la disparition de la boucle capacitive liée aux phénomènes transfert de charge, observée précédemment sur les diagrammes obtenus au potentiel d'abandon. Ceci confirme le contrôle diffusionnel de la réaction d'oxydo-réduction du couple Ferri/Ferro et conforte nos résultats expérimentaux de transfert de masse sur les paliers de diffusion.

### III.9.4. Détermination du coefficient de diffusion des ions ferri/ferro par impédancemétrie

Pour un milieu immobile, l'impédance de Warburg s'écrit :

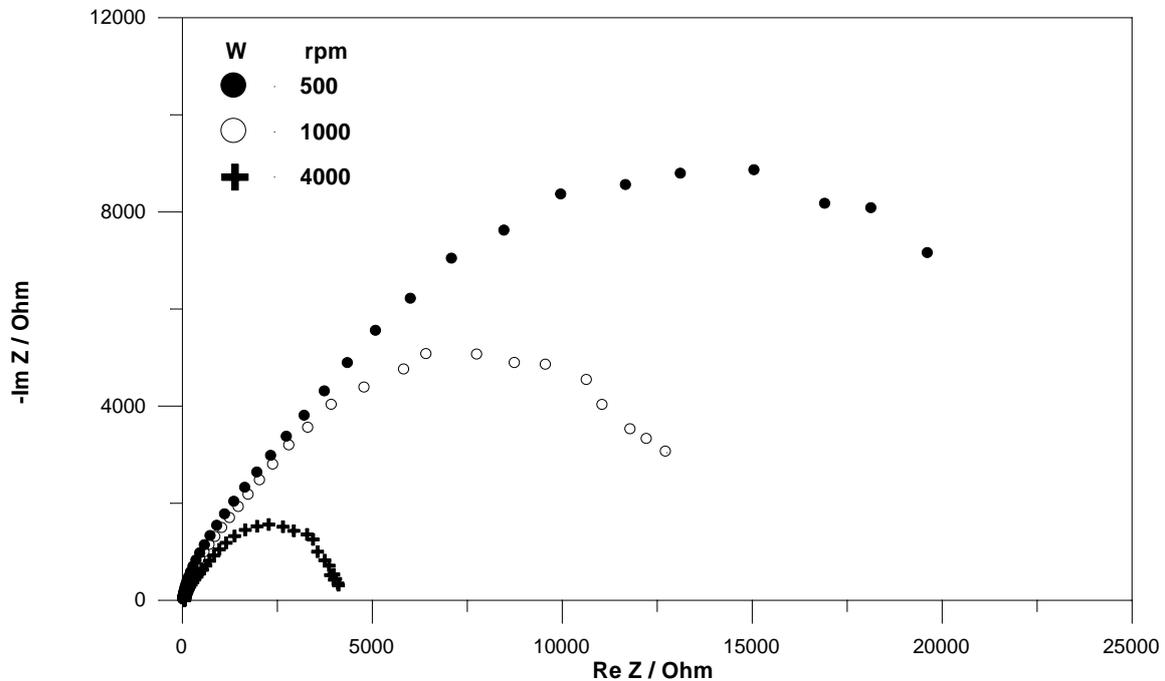
$$Z_w = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) (1-j) \omega^{-1/2} \quad (3.19)$$

comme les pentes des parties imaginaires et réelle en fonction de l'inverse de la racine carré de la pulsation sont presque identiques (figure 3.18a, b), on peut écrire:

$$D_{ox} \approx D_{red} \quad (3.20)$$

et de ce fait, l'équation (3.19) devient :

$$Z_w = \frac{\sqrt{2} RT}{n^2 AF^2 C_0 \sqrt{D}} (1-j) \omega^{-1/2} = \text{Re } Z + j \text{Im } Z; \quad \text{avec :} \begin{cases} \text{Re}(Z_w) = \gamma_{\text{Re}} \omega^{-1/2} \\ -\text{Im}(Z_w) = \gamma_{\text{Im}} \omega^{-1/2} \end{cases} \quad (3.21)$$



**Fig.3.19. Diagramme d'impédance obtenus sur la palier de diffusion à différentes vitesses de rotation.  $C=25 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$**

ici ( $\gamma_{\text{Re,Im}} = \frac{\sqrt{2} RT}{n^2 AF^2 C_0 \sqrt{D}}$ ) est la pente des tracés de Warburg. Les valeurs de ces pentes déterminées expérimentalement et les coefficients de diffusion, qui en découlent de l'expression (3.22) ci-dessous, sont regroupées dans le tableau (3.1) ci-dessous.

$$D_{\text{o.x.,red}} = \left[ \frac{\sqrt{2} RT}{n^2 F^2 A C_0 \gamma} \right]^2 \quad (3.22)$$

Pour l'ensemble des températures explorées, l'analyse montre que l'impédancemétrie et la méthode du disque tournant présentent des résultats comparables et conformes à la littérature [37]. Notant avec intérêt qu'une meilleure précision est obtenue normalement en employant la méthode de Levich, où le coefficient de diffusion est proportionnel à une puissance de 3/2 alors qu'en impédancemétrie il varie en puissance 2. L'incertitude  $\Delta D$  provenant des erreurs

expérimentales se trouve par conséquent réduite en utilisant la méthode de Levich et une différence claire doit être apparaître. En effet, les résultats expérimentaux certifient que les prévisions de Levich d'impédancemétrie s'écartent et une différence maximale de 40% environ est enregistrée. Néanmoins l'impédancemétrie présente l'avantage, par rapport à la méthode de Levich, de déterminer D en s'affranchissant des propriétés rhéologiques de la solution.

T °K	C = 5 mol.m <sup>-3</sup>		C = 25 mol.m <sup>-3</sup>		C = 50 mol.m <sup>-3</sup>	
	$\gamma_{Re}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Re}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Re}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
283	971,82	5,45 .10 <sup>-10</sup>	213,22	4,53 .10 <sup>-10</sup>	104,3	4,73 .10 <sup>-10</sup>
293	963,41	5,95 .10 <sup>-10</sup>	198,29	5,61 .10 <sup>-10</sup>	96,6	5,91 .10 <sup>-10</sup>
303	900	7,30 .10 <sup>-10</sup>	184,85	6,90 .10 <sup>-10</sup>	91,34	7,07 .10 <sup>-10</sup>
313	798,53	9,88 .10 <sup>-10</sup>	168,17	8,9 .10 <sup>-10</sup>	85,36	8,64 .10 <sup>-10</sup>
323	742,42	12,17 .10 <sup>-10</sup>	150,52	11,84 .10 <sup>-10</sup>	77,03	11,30 .10 <sup>-10</sup>
333	648,46	16,95 .10 <sup>-10</sup>	144,33	13,7 .10 <sup>-10</sup>	74,98	12,68 .10 <sup>-10</sup>

T °K	C = 5 mol.m <sup>-3</sup>		C = 25 mol.m <sup>-3</sup>		C = 50 mol.m <sup>-3</sup>	
	$\gamma_{Im}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Im}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Im}$ ( $\Omega \cdot s^{1/2}$ )	$D_{ox, red}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
283	976,2	5,40 .10 <sup>-10</sup>	213,87	4,50 .10 <sup>-10</sup>	104,2	4,74 .10 <sup>-10</sup>
293	965,88	5,92 .10 <sup>-10</sup>	198,64	5,60 .10 <sup>-10</sup>	96,59	5,92 .10 <sup>-10</sup>
303	910,5	7,12 .10 <sup>-10</sup>	186,7	6,77 .10 <sup>-10</sup>	91,24	7,09 .10 <sup>-10</sup>
313	812,85	9,53 .10 <sup>-10</sup>	170,7	8,65 .10 <sup>-10</sup>	86,17	8,48 .10 <sup>-10</sup>
323	758,47	11,66 .10 <sup>-10</sup>	153,83	11,3 .10 <sup>-10</sup>	77,81	11,08 .10 <sup>-10</sup>
333	657,83	16,47 .10 <sup>-10</sup>	146,98	13,2 .10 <sup>-10</sup>	74,17	12,96 .10 <sup>-10</sup>

**Tableaux .3.1. Valeurs des coefficients de diffusion déterminés par impédancemétrie. Milieu immobile**

*Conclusion générale*

Le présent travail est consacré à la vérification expérimentale des modèles théoriques de transfert de matière par la méthode électrochimique. Cette confrontation théorie-expérience nous a permis d'apprivoiser le domaine électrochimique et notamment l'impédancemétrie.

Pour y parvenir, le système classique Ferri/Ferro en milieu sulfate sur l'électrode à disque tournant a été utilisé. L'objectif général de notre étude a été de comprendre les liens existant entre les phénomènes de transfert à l'interface liquide-solide et la réponse du système en régime stationnaire et dynamique (non stationnaire). A cet effet, des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique ont été établis pour différentes conditions opératoires.

L'analyse des courbes intensité-potentiel nous a permis de mettre en évidence les plateaux diffusionnels cathodiques et anodiques correspondant aux processus d'oxydo-réduction des ions ferreux  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{+3}$ . La hauteur de ces plateaux diffusionnels est une fonction croissante de la vitesse d'agitation, de la concentration initiales en ions Ferri/Ferro et de la température. A des températures élevées, des fluctuations de courant engendrées par les instabilités du milieu ont été observées. Cet effet de la température induisant une évolution favorable de l'hydrodynamique laisse ressortir la corrélation existant entre les forces de flottabilités (poussé d'Archimède) en convection naturelle et l'agitation mécanique en convection forcée.

L'exploitation des courbes intensité-potentiel en convection forcée, nous a permis de déterminer les valeurs du courant limite de diffusion et de tracer les diagrammes de Levich. Nos résultats expérimentaux ont montré qu'au-delà d'une certaine vitesse de rotation critique de l'électrode, les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation se placent bien sur des droites qui passent par l'origine, comme le laisse prévoir la loi de Levich. Cependant, des écarts ont été observés aux faibles vitesses de rotation de l'électrode en raison de la prépondérance des effets diffusifs sur les effets convectifs.

L'exploitation des courbes de Levich nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire des ions Ferri/Ferro dans différentes conditions. Il nous a été possible d'obtenir sa dépendance en fonction de la température qui nous a servi ensuite d'étalon pour compenser les effets thermiques. A cet effet, un protocole de Thermocompensation des mesures effectuées à différentes températures a été élaboré et son efficacité a été démontrée.

Les travaux de Marchiano et. Arvia permettent l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus sur une électrode immobile (convection naturelle) qui sont compatibles avec un contrôle diffusionnel. Par ailleurs, Nous avons également constaté qu'une faible concentration initiale en ion ferreux semble être un paramètre d'un rôle déterminant pour ce type de transfert.

Pour une meilleure représentativité de nos résultats expérimentaux obtenus en régime stationnaire, nous avons établi des corrélations adimensionnelles de transfert de masse et qui sont en parfait accord avec les modèles théoriques de Levich et Marchiano, basés sur la résolution de l'équation de diffusion convection.

En régime dynamique, nous avons montré qu'il est possible d'étudier le transfert de masse en convection naturelle et forcée à travers les mesures d'impédance dans le domaine à basse fréquence. A travers l'étude comparative menée sur l'évolution des diagrammes d'impédance obtenus nous avons montré que nos résultats expérimentaux sont bien corrélés avec les modèles théoriques de type Warburg pour un processus de diffusion-convective.

#### **Perspectives:**

Pour renforcer les connaissances d'impédance électrochimique, nos résultats devront être étendus par :

➤ une simulation mathématique pour modéliser les comportements électriques de l'interface par des circuits électriques équivalents L'identification des paramètres des circuits proposés nous permettra de déterminer les paramètres de contrôle de la convection naturelle et forcée, notamment le temps de transport voire le coefficient de transfert de masse.

➤ Un protocole de thermo-impédance permettant également de compenser les effets thermiques.

➤ autres interfaces plus complexes telle que les interfaces utilisant les bains galvaniques comme électrolyte.

## Références bibliographiques

[01] A. Dib

« Contribution à l'étude des phénomènes de transfert non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques »

Thèse de Doctorat, Université de Bejaia. Algérie, (2008).

[02] J. P. Pérez et A.M. Romulus

« Thermodynamique. Fondements et applications. »

Edition, Masson, Paris, France, (1993)

[03] [http://s.bourdreux.free.fr/sciences/agregation\\_fichiers/CHIMIE/%C3%A9lectrodes.pdf](http://s.bourdreux.free.fr/sciences/agregation_fichiers/CHIMIE/%C3%A9lectrodes.pdf)

[04] C. Christophe

« Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologie "silicium en polymères" pour l'étude de stress oxydant »

Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, (2010)

[05] N. Chelali

« Cours de thermodynamique et cinétique électrochimiques »

Edition office des publications universitaires, Algérie, (2004)

[06] B. Torbiero

« Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide »

Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2006)

[07] M. K. Bechki

« Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocényl) éthanol et nitrophényle ferrocenes »

Mémoire de Magister, Université Kasdi Marbeh, Ouargla, Algérie, (2012)

[08] J. Diard, B. Gorrec, C. Montella

« Cinétique électrochimique »

Edition Hermann, Paris, (1996)

[09] A. Nouri

« Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie ».

Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2008)

[10] M. Hadjadj

« Etude électrochimique de la réactivité de quelques composés 1,2dithioliques : copolymérisation avec l'aniline et interaction avec des métaux »

Thèse Doctorat, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla. Algérie, (2010).

[11] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert

« Electrochimie, des concepts aux applications »

Edition, dunod, Paris, France, (2005)

[12] G. Charlot

« Les réactions électrochimiques : les méthodes électrochimiques d'analyse »

Edition Masson et Cie, (1959).

[13] N. Mouats

« Etude électrochimique des dérivés de l'acide 2-nitrophenyl sulfonyl »

Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie, (2010)

[14] S. Aggounne

« Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électropolymérisation de l'aniline ».

Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbeh, Algérie, (2009)

[15] H. Hubert. Girault

« Electrochimie physique et analytique »

Edition Lausanne presses polytechnique et universitaire ramandes, Suisse, (2007)

[16] F. Moulai

« Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieu électrolytique de piles .Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructure, comparaison avec des systèmes de piles de type commercial »

Mémoire de Magister, Université Farhet Abbas, Algérie, (2010)

[17] H. Oldham, J. Myland

« Fundamentals of electrochemical science »

Edition Academic press, Toronto, (1994)

[18] C. lin, E. Denton, H. Gaskill, G. Putnam

« Diffusion-controlled electrode reactions »

Industrial and Engineering Chemistry, (43), 2136-2143, (1951)

[19] J. Besson

« Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques »

Edition Marketing (ellipses), Paris, France, (1984)

[20] F. Coeuret, A. Storck

« Eléments de génie électrochimique ».

Edition Lavoisier, Paris, France, (1984)

[21] E. Cussler

« Diffusion: Mass transfer in fluid systems »

Edition Cambridge University Press, London, (2001)

- [22] A .Bard, L. Faulkner  
« Electrochimie : principe, méthodes et applications »  
Edition Masson, Paris, France, (1983)
- [23] A. Attour  
« Réacteur d'électrosynthèse microstructure : Conception, étude et développement appliqués à l'oxydation du 4-méthylanisole »  
Thèse de Doctorat Institut national polytechnique, Lorraine, France, (2007)
- [24] A. Frunkin, L. Nekrasov, B. Levich  
« Die anwendung der rotierend scheibbenlektrode mit einem ring zur untersuchung von zwischenprodukten electrochemischer reaktionen »  
J.Electroanalytical chem, (1959)
- [25] J. Newman  
« Eléctrochemical systems »  
Edition, New Jersey : Prentice- Hall , Etats-Unis, (1991).
- [26] V. Levich  
« Physicochemical hydrodynamics »  
. Prentice –Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1962).
- [27] A. Dib  
« Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe, corrélation de transfert de masse »  
Mémoire de magister, Université de Bejaia, Algérie, (2001)
- [28] J. Bouteillon, M. Barbier  
«Réalisation d'une électrode à disque tournant utilisable à haute température: application à la détermination du coefficient de diffusion de l'espèce Ni(II) dans l'eutectique LiCl fondu à 450°».  
Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry  
vol56 399-407, (1974)
- [29] J. Besson, J. Guitton  
« Manipulation d'électrochimie »  
Edition Masson,Paris, (1975)
- [30] T. Nguyen  
« Elaboration de film de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion »  
Thèse de Doctorat, Université de paris(6), France, (2002)
- [31] B. Trimillion  
« Electrochimie analytique et réaction en solution, Tome 2 : Réaction et méthodes électrochimique »  
Edition, Masson, (1993)

- [32] J. Besson et J. Guittou  
« Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique »  
Edition, Masson et Cie, Paris, (1976)
- [33] C. Gabrielli  
« Méthodes électrochimiques-Mesures d'impédance »  
Technique de l'ingénieur P2220, Paris, (1994)
- [34] I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti.  
« Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion »  
Journal of Applied Electrochemistry, vol. 2, pp. 71-79, (1972).
- [35] A. Dib  
« Etude des Phénomènes de Transfert par la Méthode Electrochimique »  
Habilitation à Dirigé des Recherches, Université de Bejaia, Algérie, (2012)
- [36] D. Landolt  
« Corrosion et Chimie de surfaces des Métaux.»  
Edition Presses Polytechnique et Universitaire Ramandes, Suisse, (1993)
- [37] A. Dib, S. Martemianov, L. Makhloufi, B. Saidani  
« Thermo-compensation of electrodiffusional wall velocity gradient measurements »  
International Journal of Heat and Fluid Flow, vol 29, 219–228, (2008)
- [38] S. L. Marchiano and A. J. Arvia  
« Diffusional flow under non-isothermal laminar free convection at a thermal convective electrode. »  
Electrochim. Acta 13, 1657 (1968).
- [39] S. L. Marchiano and A. J. Arvia  
« Diffusional flow under non-isothermal laminar free convection—II. Experimental approach »  
Electrochim. Acta 14, 741 (1969).
- [40] I. Citti, O. Aaboubi, J. P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier  
« Thermoelctrochemical impedance: validation for an electrochemical mass transport-controlled system by stationary and dynamic investigations. »  
Electrochimica Acta, Vol 41, No 17, pp 2731-2736, (1996)
- [41] Z. A. Rotenberg

« Diffusion Impedance in Natural Convection Conditions »  
Russian journal of electrochemistry, Vol 37, No 12, pp 1283-1286, (2001)

[42] Isabelle Citti, Omar Aaboubi, Jean Paul Chopart, Claude Gabrielli, Alain Olivier,  
Bernard Tribollet

« Impedance of Laminar Free Convection and Thermal convection at a vertical electrode »  
Journal of electrochem. Soc. Vol. 144, No 7, pp 2263-2271, (1997)

[43] A. Dib, L. Makhloufi

« Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper. Part I: Onto rotating zinc electrode disc  
Chemical Engineering Journal 130, 39–44, (2007) »

[43] A. Dib, L. Makhloufi

« Mass transfer correlation of removal of nickel by cementation onto rotating zinc disc in industrial zinc sulfate solutions. »  
Minerals Engineering 20, 146–151, (2007)

[44] A. Dib, L. Makhloufi, L.

« Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper. Part II: Onto zinc powder. »  
Chemical Engineering Journal 123, 53–58, (2006).

[45] V. Specchia, G. Baldi, A. Gianetto,

« Solid–liquid mass transfer in concurrent two-phase flow through packed beds, »  
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 17 362–367, (1978)

[46] Carroll O. Bennett, John Earle Myers

« Momentum, Heat, and Mass Transfer »  
McGraw-Hill, New-York, (1982)

[47] [http://elearning.univ-bejaia.dz/file.php/2643/Cours\\_Convection\\_Thermique.pdf](http://elearning.univ-bejaia.dz/file.php/2643/Cours_Convection_Thermique.pdf)

ANNEXE

Annexe 1

$C_0 = 5 \text{ mol.m}^{-3}$							
T °K	$\nu.10^6$ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$\alpha.10^6$ $\text{A.rad}^{1/2}.\text{s}^{1/2}$		$D.10^{10}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$		$\frac{D.\mu}{T}.10^{15}$ $\text{m}^2.\text{Pas.K}^{-1}$	
		Ox	Red	Ox	Red	Ox	Red
283	1.39	5.36	6.23	4.68	5.86	2.40	3.00
293	1.11	7.00	7.77	6.60	7.72	2.60	3.05
303	1.00	8.68	9.75	8.62	10.27	2.64	3.15
313	0.89	10.60	12.40	11.11	14.06	2.74	3.47
323	0.74	13.80	15.20	15.86	18.33	3.23	3.73
333	0.56	16.00	18.30	19.23	23.50	3.37	4.13
$C_0 = 25 \text{ mol.m}^{-3}$							
		Oxy	Red	Ox	Red	Ox	Red
283	1.39	29.10	32.50	5.29	6.25	2.74	3.23
293	1.11	35.60	38.90	6.77	7.73	2.70	3.08
303	1.00	43.20	41.10	8.56	9.75	2.65	3.01
313	0.89	50.20	54.70	10.24	11.65	2.55	2.90
323	0.74	62.40	67.90	13.64	15.48	2.80	3.18
333	0.56	76.90	82.80	18.12	20.24	3.21	3.58
$C_0 = 50 \text{ mol.m}^{-3}$							
		Ox	Red	Ox	Red	Ox	Red
283	1.39	53.70	59.10	4.70	5.41	2.44	2.82
293	1.11	67.60	73.90	6.26	7.16	2.51	2.88
303	1.00	80.50	87.90	7.70	8.79	2.40	2.74
313	0.89	102.00	108.00	10.49	11.43	2.63	2.86
323	0.74	127.00	137.00	14.00	15.69	2.89	3.24
333	0.56	164.00	176.00	19.95	22.18	3.56	3.96

Propriétés physiques de la solution électrolytique

Annexe 2

	Valeurs moyennes de $\alpha_0 \cdot 10^4$ (mol <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> )		
$C_0$ (mol.m <sup>-3</sup> )	05	25	50
Oxydation (Fe <sup>3+</sup> )	6.88	1.26	0.60
réduction (Fe <sup>2+</sup> )	5.69	1.60	0.75

**Coefficient de densification des ions ferreux à différentes concentrations.**