

MISE EN ÉVIDENCE DE LA CONVECTION INDUITE PAR LA VIBRATION D'UNE INTERFACE LIQUIDE | LIQUIDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE NON LINÉAIRE

J.-P. DIARD¹, D. J. FERMIN², N. GLANDUT¹, C. MONTELLA^{1,3}

¹ *UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble, Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38 402 Saint-Martin-d'Hères Cedex, France.*

² *École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département de Chimie, Laboratoire d'Électrochimie, CH-1015 Lausanne, Suisse.*

³ *Membre de l'Institut des Sciences et Techniques de Grenoble.*

Résumé

La convection induite par la vibration d'une interface liquide | liquide est étudiée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique à grande amplitude d'entrée (SIE non linéaire). Nous exposons brièvement dans la première partie la théorie sur l'impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible. Dans la deuxième partie, deux interfaces habituellement considérées comme des systèmes redox réversibles sont étudiées : l'interface Pt | électrolyte contenant le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et l'interface eau | 1,2-dichloroéthane, chaque phase contenant l'ion TEA^+ . Le transport de matière est régi par la diffusion dans une phase semi-infinie. La première permet de retrouver les résultats théoriques sur l'impédance non linéaire d'un système redox réversible, c'est-à-dire que l'impédance de Warburg dans le plan de Nyquist subit une homothétie fonction de l'amplitude d'entrée. L'existence d'une convection induite par la vibration de la deuxième interface peut expliquer l'apparition d'une courbure sur les diagrammes d'impédance aux amplitudes élevées, contrairement à ce qui se passe sur une électrode métallique solide. Une expression empirique de la couche de diffusion-convection fonction de la fréquence ($\delta = af^{-b} + c$) permet de rendre compte qualitativement de la courbure observée sur les graphes d'impédance non linéaire.

En mémoire de Sébastien Adora.

1 Impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible

1.1 Expression théorique

L'expression théorique de l'impédance faradique non linéaire $Z_f^*(\omega, \delta E)$ pour un système redox réversible s'écrit [1, 2] :

$$Z_f^*(\omega, \delta E) = Z_f(\omega) [1 + S(\delta E)]^{-1} \quad (1)$$

avec :

$$S(\delta E) = \frac{1}{a_1 h^{(1)}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_{2m+1} h^{(2m+1)} \delta E^{2m}}{(2m+1)!} \quad (2)$$

où $Z_f(\omega)$ est l'impédance faradique du système linéarisé, δE l'amplitude de la modulation de la tension d'électrode :

$$E(t) = E_{\text{sta}} + \delta E \sin(\omega t) \quad (3)$$

E_{sta} est la valeur de la tension stationnaire, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, f la fréquence et t le temps.

$$h^{(2m+1)} = \left[\frac{d^{(2m+1)} h}{dE^{(2m+1)}} \right]_{E=E_{\text{sta}}} \quad (4)$$

est la valeur stationnaire de la dérivée $(2m+1)^{\text{ème}}$ de la fonction :

$$h[E(t)] = \frac{1}{1 + \exp\{nf[E(t) - E^\circ]\}} \quad (5)$$

par rapport à la tension d'électrode, E° est le potentiel standard du couple redox et a_{2m+1} est le coefficient numérique de $\sin(\omega t)$ dans le développement en série de Fourier de $\sin^{2m+1}(\omega t)$, tel que $a_1 = 1$, $a_3 = 3/4$, $a_5 = 5/8$, $a_7 = 35/64$, etc.

Les Éqs. (1) et (2) s'appliquent lors de l'étude d'un système redox réversible à l'aide de la SIE à grande amplitude d'entrée⁽¹⁾ et lorsque l'expérimentateur utilise un Analyseur de Fonction de Transfert (AFT).

Ces équations montrent que la non linéarité d'un système redox réversible ne modifie pas la phase de son impédance faradique, mais seulement son module. Les diagrammes d'impédance non linéaire se déduisent du diagramme d'impédance par une homothétie de rapport $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ dans le plan de Nyquist des électrochimistes et une translation du logarithme de ce rapport dans le plan de Bode des modules.

Sur la Fig. 1, est tracée l'évolution de $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ avec la tension stationnaire pour différentes valeurs de δE . Lorsque $|E_{\text{sta}} - E^\circ| \leq 41$ mV à $T = 298$ K pour $n = 1$, le rapport du module de l'impédance non linéaire sur le module de l'impédance linéaire $\rho_{Z_f^*} / \rho_{Z_f}$ croît avec l'amplitude δE . Lorsque $|E_{\text{sta}} - E^\circ| \geq 41$ mV, ce rapport diminue quand δE augmente. Pour $|E_{\text{sta}} - E^\circ| = 41$ mV, le rapport est peu différent de 1 : le module de Z_f^* s'écarte peu de celui de Z_f jusqu'à des valeurs d'amplitude élevées.

1. Les Éqs. (1) et (2) ne sont pas valables pour une commande en courant.

1.2 Application : calcul de l'impédance non linéaire de Warburg

Les Éqs. (1) et (2) s'appliquent de manière générale lorsque le transport de matière en solution est régi par les équations classiques de la diffusion : diffusion semi-infinie, diffusion-convection, diffusion linéaire restreinte, etc. On peut donc calculer l'impédance non linéaire de Warburg et étudier la déformation des graphes d'impédance correspondants due à une grande amplitude du signal d'entrée.

L'impédance de Warburg a pour expression [3] :

$$Z_W(\omega) = \sigma \omega^{-1/2} (1 - i) \quad (6)$$

avec :

$$\sigma = \frac{1}{n^2 f F \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_1} C_1^*} + \frac{1}{\sqrt{D_2} C_2^*} \right) \quad (7)$$

pour une surface unitaire ($A = 1 \text{ cm}^2$). Les autres termes ont leur signification habituelle. Les Éqs. (6) et (7) ne sont valables que pour la réaction redox $X_1 \xrightleftharpoons{n e} X_2$.

L'impédance de Warburg intervient lorsque le transport de matière se fait par diffusion dans une phase volumique semi-infinie. Son graphe dans le plan de Nyquist est une droite de pente 1 et celui de son module dans le plan de Bode est une droite de pente $-1/2$ et ne peuvent être tracés qu'en un seul point stationnaire, $E_{\text{sta}} = E_{\text{éq}}$, fixé par la loi de Nernst et $i_{\text{sta}} = 0$.

Pour trois rapports de concentrations C_1^*/C_2^* égaux à 1, 1/5 et 1/10, c'est-à-dire pour trois tensions d'équilibre égales à E° , $E^\circ \pm 41 \text{ mV}$ et $E^\circ \pm 59 \text{ mV}$, la valeur de $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ a été calculée pour les valeurs de δE suivantes : 5, 10, 25, 50 et 65 mV (Tab. 1). Les graphes de l'impédance non linéaire de Warburg pour les valeurs de E et δE du Tab. 1 sont montrés sur la Fig. 2. La phase est constante et égale à -45° quelle que soit l'amplitude.

2 Résultats expérimentaux

2.1 Étude du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sur Pt

Les expériences ont été conduites à l'aide d'un Analyseur de Fonction de Transfert 1250 et d'une Interface pour l'Électrochimie 1287 Solartron. Ces deux appareils sont pilotés par le logiciel SAMDIE [4] fonctionnant sur un micro-ordinateur Vectra 286/12 Hewlett Packard. L'électrode de travail est un disque de platine immobile, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé et la contre électrode est un fil de platine de grande surface. L'électrolyte support est une solution de KCl 0.5 M. Les solutions sont préalablement dégazées pendant 15 minutes grâce à une balayage d'argon, ce balayage étant maintenu au-dessus de la solution durant les expériences. Les résultats de nos expériences sont ensuite exploités grâce au logiciel *Mathematica 4.1* [5].

Les graphes d'impédance expérimentaux corrigés de la résistance d'électrolyte sont montrés sur la Fig. 3 pour les trois tensions d'équilibre suivantes : $E_{\text{éq}} = E^\circ$, $E_{\text{éq}} = E^\circ - 42 \text{ mV}$ et

$E_{\text{éq}} = E^{\circ'} - 59 \text{ mV}$. $E^{\circ'}$ est le potentiel standard apparent du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ incluant le potentiel standard E° et les coefficients d'activité γ de chacune des deux espèces.

Un très bon accord qualitatif est constaté entre ces expériences et la théorie exposée dans la première partie. En effet, la phase de l'impédance non linéaire de Warburg reste voisine de -45° quelles que soient la fréquence et l'amplitude du signal d'entrée (Fig. 3A et B). Ensuite, sur la Fig. 3D, les graphes d'impédance sont pratiquement identiques, là encore quelles que soient la fréquence et l'amplitude, car la tension d'électrode est voisine de $E^{\circ'} - 41 \text{ mV}$. Pour finir, il est clair que le module de l'impédance non linéaire de Warburg augmente avec l'amplitude du signal pour une tension d'équilibre voisine du potentiel standard (Fig. 3C) et que, par contre, ce module diminue quand l'amplitude augmente pour une tension voisine de $E^{\circ'} - 59 \text{ mV}$ (Fig. 3E).

2.2 Étude du transfert de l'ion TEA^+ à l'interface $\text{H}_2\text{O} \mid 1,2\text{-DCE}$

L'interface liquide | liquide étudiée est décrite sur la Fig. 4A. $\text{Ag} \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4$ et $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ sont deux électrodes de référence (ER_1 et ER_2), \parallel est l'interface idéalement polarisable eau | 1,2-DCE, $\text{BTPPA}^+, \text{TPBCl}^-$ est le bis(triphénylphosphoranylidène) d'ammonium tétrakis(4-chlorophényl)borate et $\text{BTPPA}^+, \text{Cl}^-$ est le chlorure de bis(triphénylphosphoranylidène) d'ammonium. Deux électrodes auxiliaire de platine permettent de mesurer le courant qui traverse l'interface (CE_1 et CE_2). Chacune des phases aqueuse (w) et organique (o) contient l'ion tétraéthylammonium (TEA^+) en concentration 0.1 mM.

Le voltampérogramme de la Fig. 4B montre que le comportement du transfert de l'ion TEA^+ à l'interface eau | 1,2-DCE est analogue à celui d'une réaction redox quasi-réversible. C'est pour cette raison que le potentiel standard des ions tétraalkylammonium est souvent utilisé comme référence interne avec, par exemple, $E^{\circ'} = 19 \text{ mV}$ pour le transfert de l'ion TEA^+ à l'interface eau | 1,2-DCE [6].

Le seul point stationnaire de ce système est $E_{\text{sta}} = E^{\circ'}$ et $i_{\text{sta}} = 0$ puisque les concentrations en TEA^+ dans les deux phases sont égales (loi de Nernst) et que le transport de matière se fait par diffusion dans deux phases semi-infinies.

Le dispositif expérimental, conçu par Girault *et al.* [7, 8] et permettant d'étudier ce système, est décrit sur la Fig. 4C. Grâce au piston contenant la phase aqueuse (w), la courbure de l'interface est réglable. Ainsi, une interface de 0.22 cm^2 rigoureusement plane peut être aisément obtenue.

Les graphes d'impédance non linéaire expérimentaux corrigés de la chute ohmique sont montrés sur la Fig. 5 pour $E = E^{\circ'} = 19 \text{ mV}$. Cette fois-ci, l'ensemble 1250/1287 Solartron est utilisé dans sa configuration quatre électrodes et le logiciel de commande est *ZPlot/ZView* (Scribner Associates, Inc.).

Contrairement à ce qui se passe pour une réaction redox réversible sur une électrode métallique solide, il y a désaccord entre l'expérience et la théorie présentée au paragraphe 1. Deux observations expérimentales nous permettent de l'affirmer (Fig. 5A-F). Tout d'abord, la phase de l'impédance non linéaire ne reste pas constante et égale à -45° mais est fonction de la fréquence pour des valeurs de δE élevées. La droite à 45° dans le plan de Nyquist caractéristique de l'impédance de Warburg est remplacée par une courbe pour les amplitudes suivantes: $\delta E = 50, 75$ et 100 mV . Pour de faibles amplitudes (5, 10 et 25 mV), cette

courbure n'est pas observable. Ensuite, le module de l'impédance non linéaire diminue quand l'amplitude devient grande.

Ces résultats expérimentaux s'expliquent par l'existence d'une convection engendrée par la vibration de l'interface liquide | liquide. En effet, l'allure des graphes d'impédance obtenus est intermédiaire entre une impédance de Warburg et une impédance de diffusion-convection. Cette convection étant négligeable pour de faibles valeurs d'amplitude, des études antérieures par spectroscopie d'impédance [9] ont conclu que le transfert de l'ion TEA^+ à une interface liquide | liquide pouvait être modélisé à l'aide de l'impédance de Warburg, de manière analogue à une réaction redox sur une électrode plane et immobile.

Un dernier résultat expérimental montre qu'aux basses fréquences ($f < 0.1$ Hz environ), l'électrode liquide bouge trop peu pour pouvoir engendrer une convection. Ainsi, le graphe d'impédance recommence à tendre vers une impédance de Warburg puisque le transport de matière en solution est alors surtout régi par la diffusion (Fig. 5G).

Conclusion

Nous avons étudié la convection induite par la vibration d'une interface liquide | liquide à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique à grande amplitude d'entrée (SIE non linéaire).

Deux interfaces habituellement considérées comme des systèmes redox réversibles ont été étudiées: le système $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et le système $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O} | \text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$ où le régime de transport de matière est régi par la diffusion. La première nous a permis de retrouver les résultats théoriques de l'impédance non linéaire pour un système redox réversible, c'est-à-dire que l'impédance de Warburg dans le plan de Nyquist subit une simple homothétie fonction de l'amplitude d'entrée. L'existence d'une convection induite par la vibration de la deuxième interface peut expliquer l'apparition d'une courbure sur les diagrammes d'impédance pour des amplitudes élevées, contrairement à ce qui se passe sur l'électrode métallique. Une modélisation de l'interface liquide | liquide vibrante a été faite [10]. Une expression de la couche de diffusion-convection fonction de la fréquence ($\delta = af^{-b} + c$) analogue à l'expression de Podesta *et al.* [11] pour une électrode métallique vibrante, permet de rendre compte qualitativement de la courbure observée sur les graphes d'impédance non linéaire (Fig. 5H). Cependant, une autre expression plus précise doit être trouvée, soit de manière empirique en multipliant les manipulations et en faisant varier méthodiquement les différents paramètres qui régissent le système, soit de manière théorique en résolvant les équations de transport de matière vers une électrode vibrante.

Références

- [1] C. Montella, Thèse, Grenoble (1989).
- [2] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, J. Chim. Phys. 89 (1992) 89.
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Électrochimie, Principes, Méthodes et Applications, Masson, Paris (1983).

- [4] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, C. Gabrielli (Éd.), Montrouge (1991) 145.
- [5] S. Wolfram, The Mathematica Book, Fourth Edition, Wolfram Media/Cambridge University Press (1999).
- [6] T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, Electrochim. Acta 35 (1990) 1173.
- [7] H. Nagatani, R. A. Iglesias, D. J. Fermin, P.-F. Brevet, H. H. Girault, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6869.
- [8] H. Jensen, J. J. Kakkassery, H. Nagatani, D. J. Fermin, H. H. Girault, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10943.
- [9] T. J. VanderNoot, J. Electroanal. Chem. 300 (1991) et références citées.
- [10] N. Glandut, Diplôme d'Études Approfondies, Grenoble (2001).
<http://www.enseeg.inpg.fr/enseignements/cours/dynamique/aiii33.htm>
<http://www.electrochimie.org>
- [11] J. J. Podesta, G. F. Paus, A. J. Arvia, Electrochim. Acta 19 (1974) 583.

TAB. 1 – Valeurs de $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ pour trois tensions d'électrode ($E = E^\circ$, $E - E^\circ = \pm 41$ mV et $E - E^\circ = \pm 59$ mV) et pour différentes valeurs d'amplitude ($\delta E = 5, 10, 25, 50$ et 65 mV). Nombre de termes pour le calcul de la série de l'Éq. (2) : 10.

$\delta E/\text{mV}$	$E = E^\circ$	$E - E^\circ = \pm 41$ mV	$E - E^\circ = \pm 59$ mV
5	1.00	1.00	1.00
10	1.01	1.00	0.99
25	1.06	0.99	0.95
50	1.22	0.97	0.84
65	1.36	0.99	0.79

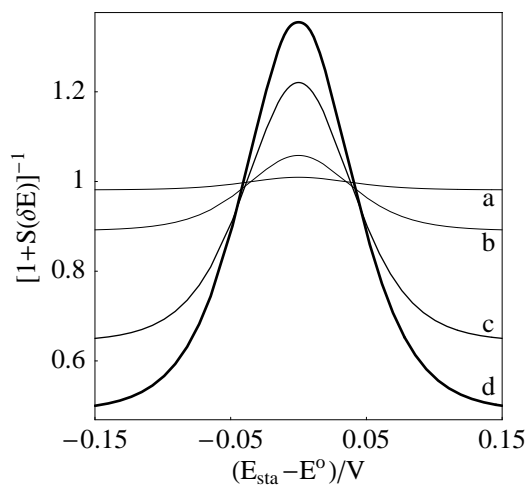


FIG. 1 – Courbes $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ vs. $(E_{\text{sta}} - E^\circ)$ pour $n = 1$ et pour $\delta E/\text{mV} = 10$ (a) ; 25 (b) ; 50 (c) ; 65 (d).

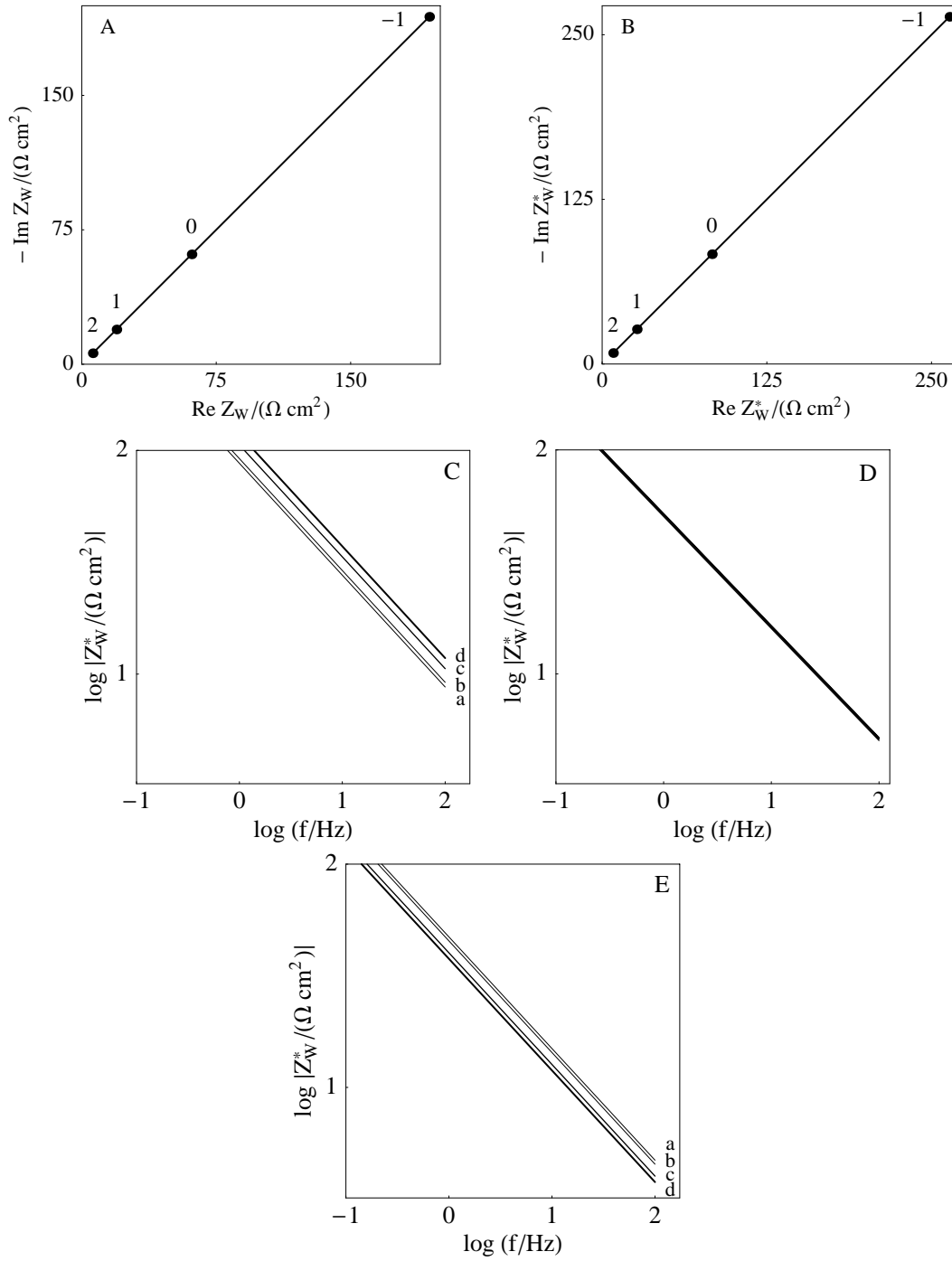


FIG. 2 – Graphes de l'impédance non linéaire de Warburg dans le plan de Nyquist pour $C_1^* = C_2^* = 1$ mM et pour $\delta E = 10$ mV (A) et $\delta E = 65$ mV (B); dans le plan de Bode des modules pour $\delta E/\text{mV} = 10$ (a); 25 (b); 50 (c); 65 (d) et pour $C_1^* = C_2^* = 1$ mM (C); $C_1^* = 1$ mM et $C_2^* = 5$ mM (D); $C_1^* = 1$ mM et $C_2^* = 10$ mM (E). Les graphes sont pratiquement confondus pour $C_1^*/C_2^* = 1/5$. $D_1 = D_2 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

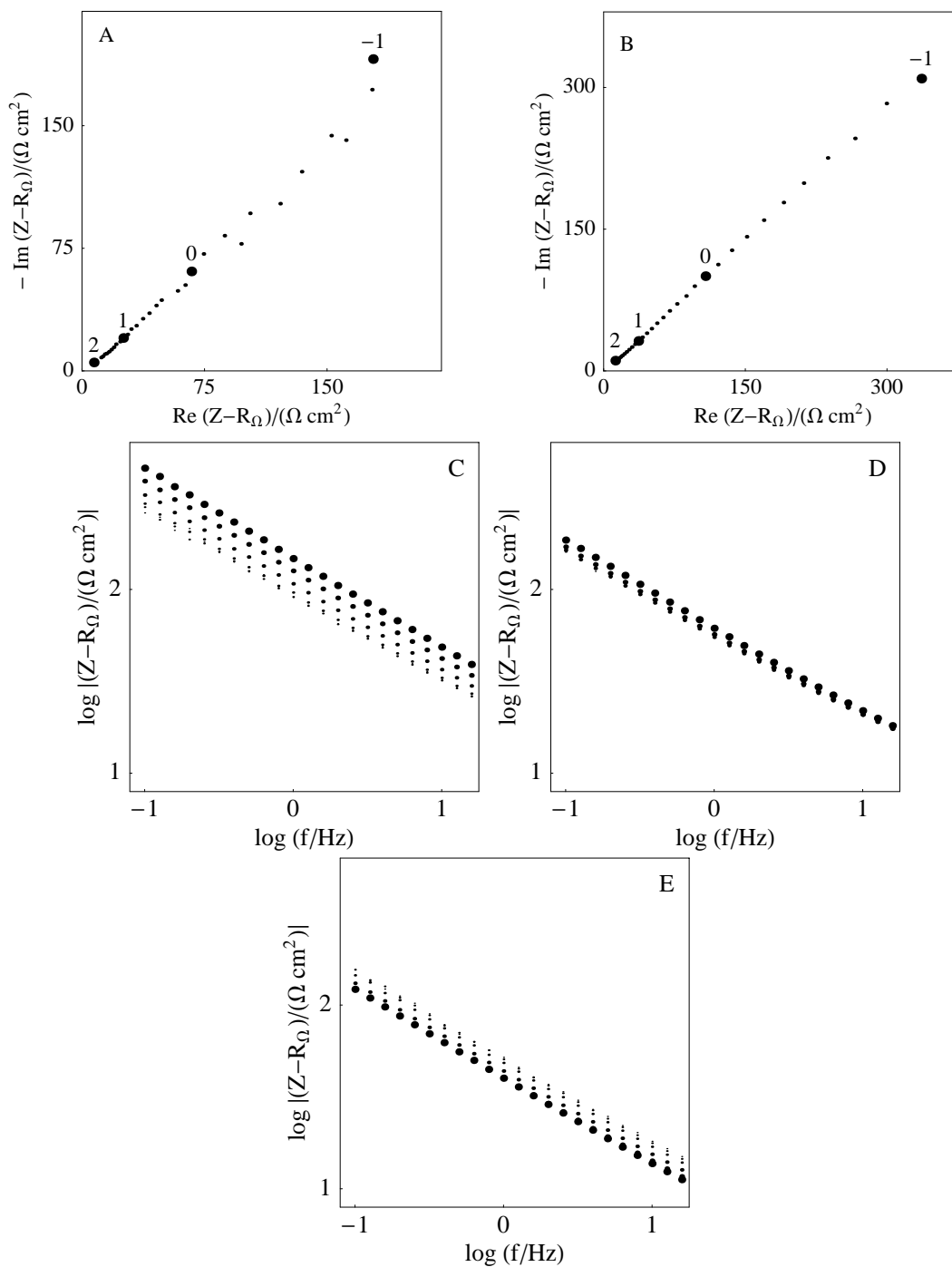


FIG. 3 – Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'interface Pt|Fe(CN)₆^{3-/4-} 0.1 mM, KCl 0.5 M. $E = E^{\circ} = 0.219$ V/ECS. $\delta E/mV = 5$ (A) et 100 (B). Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué. Représentation de Bode des modules pour $\delta E/mV = 5, 10, 25, 50, 75$ et 100 et pour Fe(CN)₆³⁻ 0.1 mM et Fe(CN)₆⁴⁻ 0.1 mM (C), 0.5 mM (D) et 1 mM (E). L'amplitude augmente avec la taille des points.

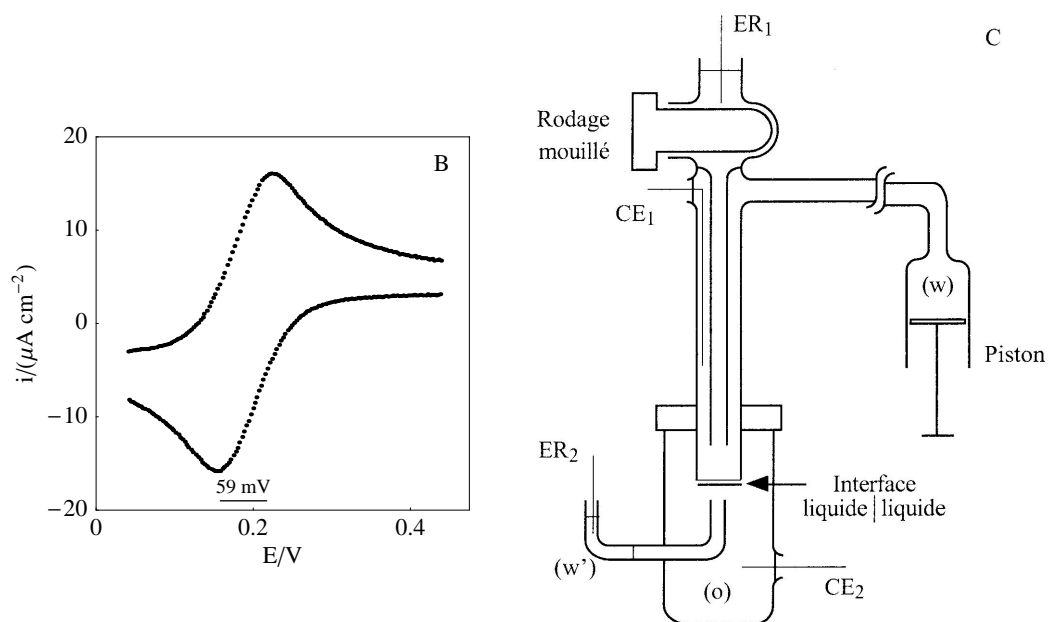
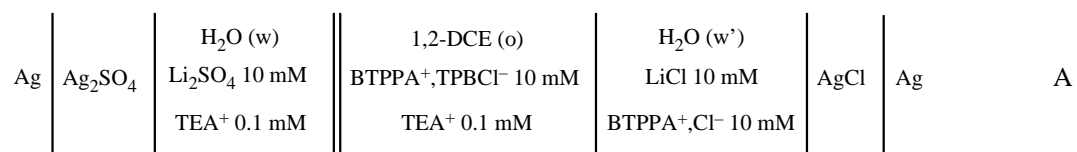


FIG. 4 - Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée (A). Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en tension pour l'interface ci-dessus ; $v_b = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (B). Schéma du dispositif expérimental (C).

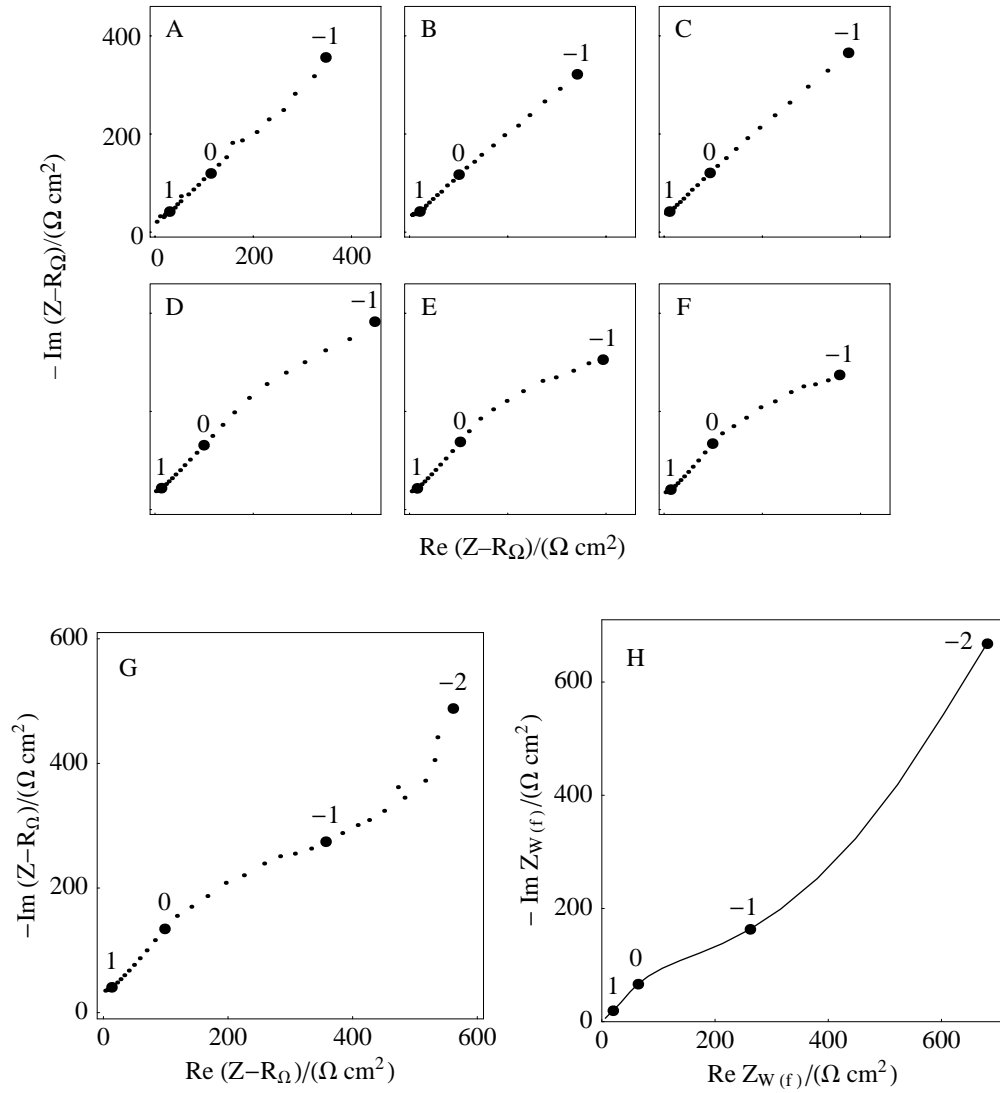


FIG. 5 – En haut : graphes d'impédance pour l'interface $\text{TEA}^+ 0.1 \text{ mM}, \text{H}_2\text{O} | \text{TEA}^+ 0.1 \text{ mM}, 1,2\text{-DCE}$. $E = E^{\circ'}$ = 19 mV. $\delta E/\text{mV} = 5$ (A); 10 (B); 25 (C); 50 (D); 75 (E); 100 (F). En bas (G) : idem (F) jusqu'à $f = 10$ mHz. (H) : Graphe simulé de l'impédance de diffusion-convection pour la même interface et pour $\delta(f) = af^{-b} + c$; $a = 3 \cdot 10^{-4}$, $b = 0.9$ et $c = 2.1 \cdot 10^{-3}$. δ est en cm et f en Hz. Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué.