

Institut National Polytechnique de Grenoble

École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie

**DEA Électrochimie INPG cohabilité UJF**

**Mise en évidence de la convection induite par  
la vibration d'une interface liquide | liquide  
par spectroscopie d'impédance  
électrochimique non linéaire**

**Nicolas Glandut**

Soutenu le 14 septembre 2001

Composition du jury :	E. Siebert E. Vieil
Auditeur :	F. Alloin
Maître de stage :	J.-P. Diard
Responsable de la formation :	J. Fouletier

---

Introduction/Résumé et mots-clés – <i>Introduction/Abstract and keywords</i> .....	3
Chapitre 1. Introduction – Électrochimie à une interface liquide   liquide	
1.1 Équation de Nernst .....	5
1.2 Structure de l'interface – Modèle modifié de Verwey-Niessen ....	7
1.3 Réactions électrochimiques .....	8
Chapitre 2. Impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible	
2.1 Rappels sur les systèmes redox réversibles .....	12
2.2 Expression théorique de l'impédance faradique non-linéaire d'un système redox réversible .....	13
2.3 Étude de la fonction $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ et de la fonction erreur $e_{Z_f}$ ....	14
2.4 Application : calcul de l'impédance non linéaire de Warburg .....	18
Chapitre 3. Résultats expérimentaux	
3.1 Introduction .....	22
3.2 Étude de l'interface Pt   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .....	24
3.3 Étude de l'interface $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O}$   $\text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$ .....	28
Chapitre 4. Modélisation	
4.1 Introduction .....	32
4.2 Présentation du modèle .....	34
4.3 Allure de $\delta$ vs. $f$ .....	35
4.4 Discussion .....	38
Conclusion .....	39
Bibliographie .....	40

## Introduction/Résumé

La courbure d'une interface liquide | liquide change en fonction de la différence de potentiel (ddp) de Galvani appliquée car la tension de surface est fonction de cette ddp. Ainsi, une telle interface vibre sous l'effet d'une ddp alternative.

Dans ce travail, nous étudions 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). Après un premier chapitre général sur l'électrochimie à une interface liquide | liquide, nous exposons dans le deuxième chapitre la théorie sur l'impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible. Le troisième chapitre est la partie expérimentale. Deux interfaces habituellement considérées comme des systèmes réversibles sont étudiées : l'interface Pt |  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  et l'interface  $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O} | \text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$  où le régime de transport de matière est régi par la diffusion pure. La première permet de retrouver les résultats théoriques du chapitre 2, c'est-à-dire que l'impédance de Warburg dans le plan de Nyquist subit une simple homothétie dont le rapport est 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 une électrode métallique. Un dernier résultat montre qu'aux très basses fréquences, l'impédance recommence à tendre vers une impédance de Warburg car l'électrode liquide bouge trop lentement pour pouvoir engendrer une convection observable par SIE. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous proposons une modélisation de l'interface liquide | liquide vibrante. Une expression de la couche de diffusion-convection fonction de la fréquence, du type  $\delta = a f^{-b} + c$ , permet de rendre compte de la courbure observée sur les graphes d'impédance non linéaire. Cependant, cette expression ne fitte pas correctement les points expérimentaux et une autre relation doit être trouvée, soit de manière empirique, soit de manière théorique.

**Mots-clés :** interface liquide | liquide, impédance non linéaire, impédance de Warburg, système redox réversible, couche de diffusion-convection.

## Introduction/Abstract

The curvature of a liquid | liquid interface is a function of the Galvani potential difference because the interfacial tension is also a function of this potential difference. So, an alternative potential makes this interface vibrate.

In this work, we study the convection induced by the vibration of a liquid | liquid interface with the help of non linear electrochemical impedance spectroscopy. The first chapter is general and deals with electrochemistry at liquid | liquid interfaces. In the second chapter, the theory about the non linear faradaic impedance of a reversible redox reaction is presented. The third chapter is the experimental part. Two interfaces which are usually considered as reversible are studied : the Pt |  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  interface and the  $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O}$  |  $\text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$  interface, where the mass transfer is governed by pure diffusion. Thanks to the first one, theoretical results from chapter 2 are confirmed, i.e. the phase angle of the Warburg impedance is constant while the modulus depends on the magnitude of the signal. The existence of a convection induced by the vibration of the second interface can explain the curvature observed on impedance diagrams, contrary to what happens on a metal electrode. Moreover, a last result shows that for low frequencies, the impedance tends to a Warburg impedance again, because the liquid electrode moves too slowly to induce a convection observable by EIS. In the fourth and last chapter, a modelling of the vibrating liquid | liquid interface is proposed. An expression of the Nernst diffusion layer function of the frequency, for example  $\delta = a f^{-b} + c$ , can explain the curvature observed on the non linear impedance spectra. Nevertheless, this expression doesn't fit rigorously to the experiment and another expression must be established.

**Keywords :** liquid | liquid interface, non linear impedance, Warburg impedance, reversible redox system, Nernst diffusion layer.

# Chapitre 1

## Introduction

### Électrochimie à une interface liquide | liquide

[Fer 01, Gir 93, Pir 01, Rey 97]

#### 1.1 Équation de Nernst

Une interface liquide | liquide est une interface entre deux solutions électrolytiques non miscibles<sup>1</sup>. Les deux phases aqueuse (w) et organique (o) contiennent chacune respectivement des électrolytes supports hydrophile et hydrophobe. Ces deux sels permettent l'établissement d'une différence de potentiel (ddp) de Galvani entre les deux phases :

$$\Delta_o^w \phi = \phi^{(w)} - \phi^{(o)} \quad (1.1)$$

où  $\phi^{(i)}$  est le potentiel de Galvani (ou potentiel interne) de la phase i. À l'équilibre thermodynamique, il y a égalité des potentiels électrochimiques ( $\tilde{\mu}$ ) pour tous les constituants j dans chacune des deux phases :

$$\tilde{\mu}_j^{(w)} = \tilde{\mu}_j^{(o)} \quad (1.2)$$

On rappelle la définition du potentiel électrochimique :

$$\tilde{\mu}_j^{(i)} = \mu_j^{o(i)} + RT \ln a_j^{(i)} + z_j F \phi^{(i)} \quad (1.3)$$

où  $\mu_j^{o(i)}$  est le potentiel chimique standard et  $a_j^{(i)}$  l'activité de l'ion j dans la phase i et  $z_j$  la charge de l'ion j.

---

<sup>1</sup> ITIES : *Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions.*

À l'aide des Éqs. 1.1 à 1.3, on peut réécrire l'expression de la ddp de Galvani entre les deux phases :

$$\Delta_o^w \phi = \frac{\mu_j^{o(o)} - \mu_j^{o(w)}}{z_j F} + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j^{(o)}}{a_j^{(w)}} \quad (1.4)$$

où  $\mu_j^{o(o)} - \mu_j^{o(w)} = \Delta_o^w G_j^o$  est l'énergie standard de transfert de l'ion  $j$ . Cette grandeur représente l'énergie de déshydratation–resolvatation nécessaire pour que l'espèce chargée  $j$  soit transférée de la phase aqueuse vers la phase organique. On peut ainsi définir le potentiel standard de transfert de l'ion  $j$  :

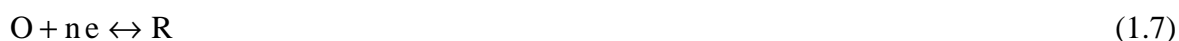
$$\Delta_o^w \phi_j^o = \frac{\Delta_o^w G_j^o}{z_j F} \quad (1.5)$$

et l'Éq. 1.4 peut alors être exprimée de la manière suivante :

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_j^{o'} + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{C_j^{(o)}}{C_j^{(w)}} \quad (1.6)^2$$

Cette dernière équation est la loi de Nernst à une interface liquide | liquide. Elle est analogue à la loi de Nernst pour un processus redox à une interface métal | électrolyte.

C'est pour cette raison que nous confondrons par la suite la réaction redox sur électrode métallique et le transfert d'un ion en une seule étape à une interface liquide | liquide. Les deux réactions électrochimiques :



et



<sup>2</sup> Afin de faire apparaître les concentrations  $C_j^{(i)}$  dans l'Éq. 1.6, les coefficients d'activité ont été intégrés dans le potentiel standard de transfert. Ce dernier est ainsi remplacé par le potentiel formel de transfert  $\Delta_o^w \phi_j^{o'}$ .

seront symbolisées par la même équation :



et la loi de Nernst à l'équilibre s'écrira classiquement :

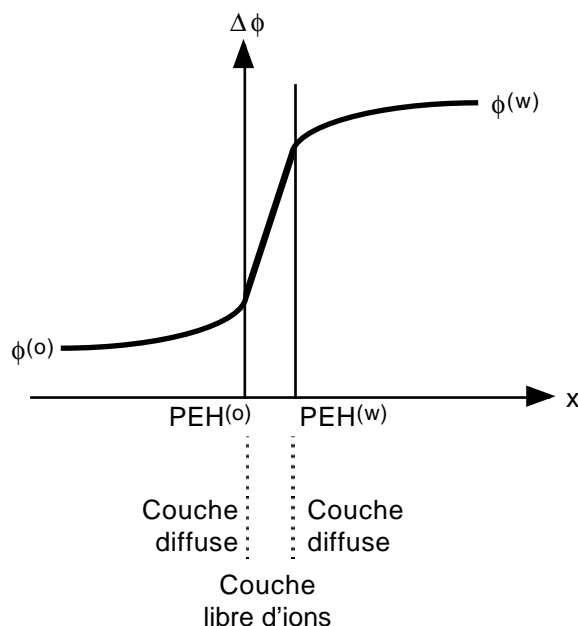
$$E_{\text{eq}} = E^{\circ'} + \frac{1}{nf} \ln \frac{C_1^*}{C_2^*} \quad (1.10)$$

avec  $C_j^*$  la concentration de l'espèce  $j$  au sein de la solution,  $n \equiv z_j$  et  $f = F/(RT)$ .  $E$  désignera aussi bien la tension d'une électrode métallique (V / Réf.) que la ddp de Galvani à une interface liquide | liquide (V). L'expression de  $i_f$  vs.  $E$  sera :

$$\frac{i_f(t)}{nFk^{\circ}} = C_1(0,t) \exp\{nf\alpha[E(t) - E^{\circ'}]\} - C_2(0,t) \exp\{-nf(1-\alpha)[E(t) - E^{\circ'}]\} \quad (1.11)$$

## 1.2 Structure de l'interface Modèle modifié de Verwey-Niessen (MVN)

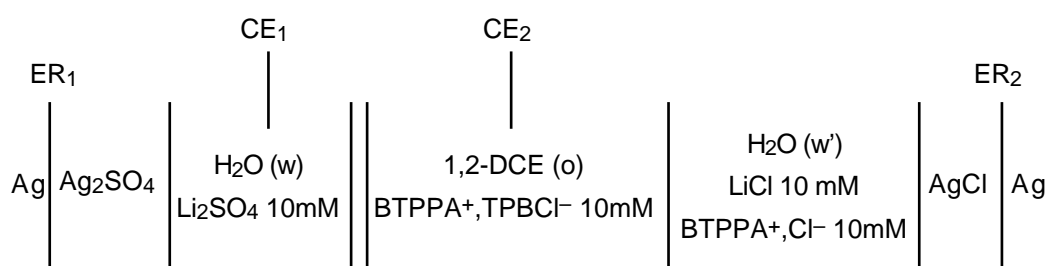
Le premier modèle tentant de décrire l'interface liquide | liquide est celui de Verwey-Niessen [Ver 39]. Il est dérivé de la théorie de Gouy-Chapman. La notion de double couche diffuse  $y$  est introduite, une dans chaque phase liquide. Un excès de charges positives dans une des phases est compensé par un excès de charges négatives dans l'autre. Plus tard, Gavach *et al.* [Gav 77, Gro 78] modifient le modèle de Verwey-Niessen en considérant la modification de Stern où le rayon des espèces ioniques solvatées intervient. Le concept de couche libre d'ions (ion-free layer) apparaît et les faces externes de cette couche peuvent être assimilées à des plans externes de Helmholtz de manière analogue à une interface métal | solution (Fig. 1.1).



**Fig. 1.1.** Distribution de potentiel à une interface liquide | liquide : modèle modifié de Verwey-Niessen.

### 1.3 Réactions électrochimiques

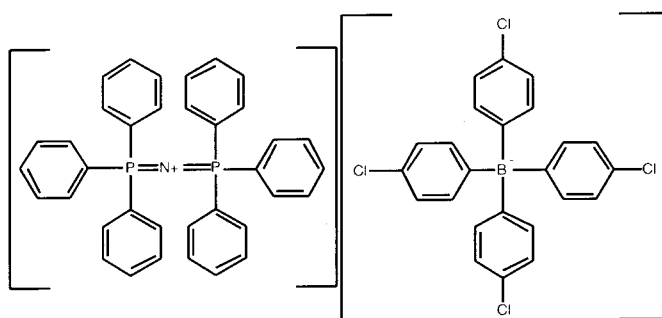
Une interface liquide | liquide peut être étudiée de la manière suivante (Fig. 1.2) :



**Fig. 1.2.** Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée.

$\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  sont les deux électrodes de références ( $\text{ER}_1$  et  $\text{ER}_2$ ),  $||$  est l'électrode de travail (interface eau | 1,2-dichloroéthane),  $\text{BTTPPA}^+, \text{TPBCl}^-$  est le bis(triphénylphosphoranylidène) d'ammonium tétrakis(4-chlorophényl)borate (Fig. 1.3) et  $\text{BTTPPA}^+, \text{Cl}^-$  est le chlorure de bis(triphénylphosphoranylidène) d'ammonium. Deux contre électrodes de platine permettent de mesurer le courant qui traverse l'interface ( $\text{CE}_1$  et  $\text{CE}_2$ ).



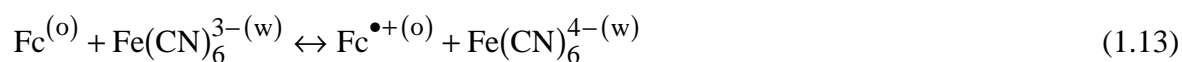


**Fig. 1.3.** Formule semi-développée du bis(triphénylphosphoranylidène) d'ammonium tétrakis(4-chlorophényl)borate (BTPPA<sup>+</sup>, TPBCl<sup>-</sup>) utilisé comme sel support pour la phase organique.

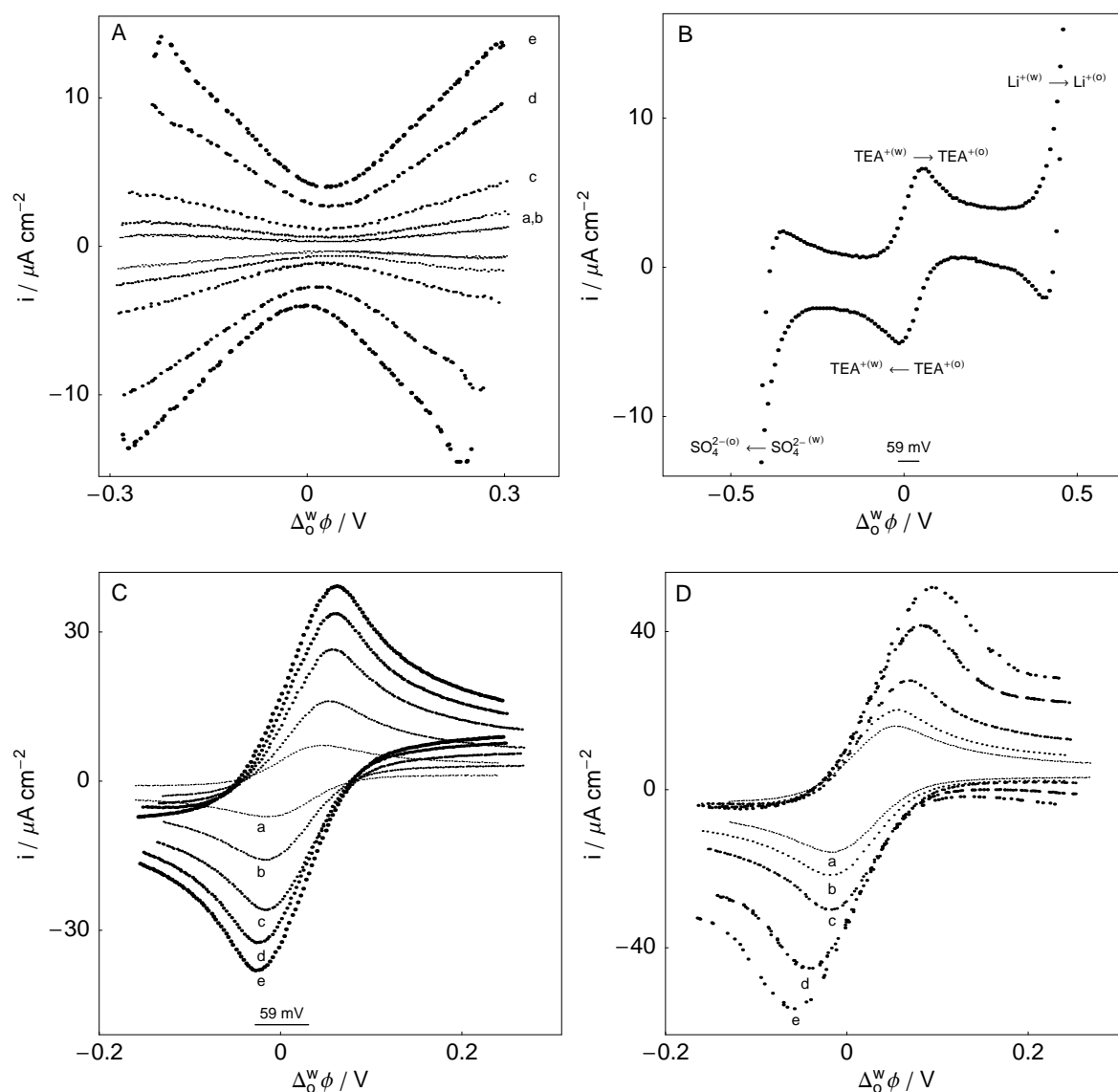
Comme nous l'avons écrit au paragraphe 1.1, des transferts d'ions peuvent avoir lieu à une interface liquide | liquide. Sur la Fig. 1.4, des voltampérométries cycliques montrent le transfert de l'ion TEA<sup>+</sup> à l'interface eau | 1,2-DCE. Ce transfert est étudié pour différentes concentrations en ion et à différentes vitesses de balayage. Les potentiels standards des ions tétralkylammonium sont souvent utilisés comme référence interne. On sait par exemple [Wan 90] :

$$\Delta_{1,2\text{-DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{TEA}^+}^{o'} = 19 \text{ mV} \quad (1.12)$$

Des transferts électroniques sont aussi possibles à une interface liquide | liquide. La Fig. 1.5 montre l'oxydation du ferrocène (Fc) en ion ferrocénium (Fc<sup>•+</sup>) en solution dans le 1,2-DCE par le couple redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> en solution dans l'eau :



Ce dernier résultat montre qu'un oxydant (ou un réducteur) fort présent dans une phase peut coexister avec un composé facilement oxydable (ou réductible) présent dans l'autre phase si la ddp de Galvani est telle que l'énergie de Gibbs de l'Éq. 1.13 est positive, contrairement à ce qui se passe en phase homogène.



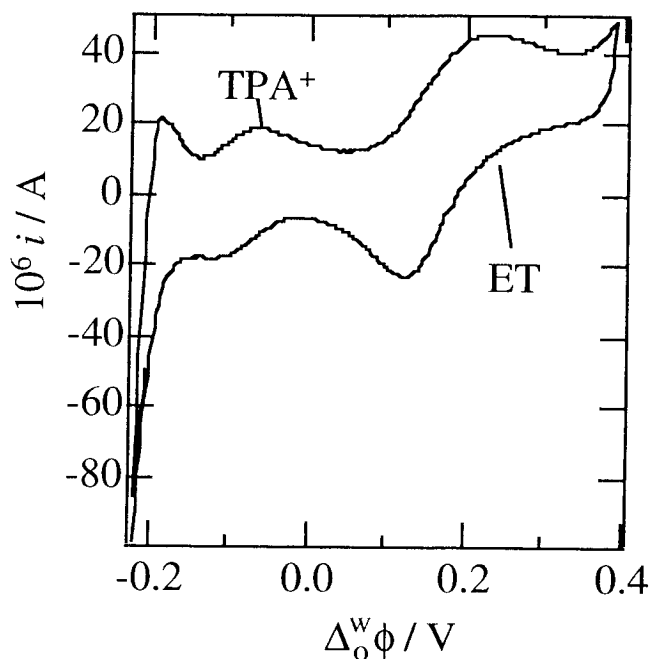
**Fig. 1.4.** A : Voltampérométries cycliques (VC) pour l'interface de la Fig. 1.2 (courant capacitif).  $v_b / \text{mV s}^{-1} = 50$  (a) ; 100 (b) ; 200 (c) ; 500 (d) ; 750 (e).  $[\text{TEA}^+]^{(w)} = 0$ .

B : Transfert de l'ion  $\text{TEA}^+$  et fenêtre d'électroactivité.  $[\text{TEA}^+]^{(w)} = 50 \mu\text{M}$  et  $v_b = 50 \text{mV s}^{-1}$ .

C : VC pour différentes concentrations en ion.  $[\text{TEA}^+]^{(w)} / \mu\text{M} = 50$  (a) ; 100 (b) ; 150 (c) ; 200 (d) ; 250 (e).  $v_b = 50 \text{mV s}^{-1}$ .

D : VC pour différentes vitesses de balayage.  $v_b / \text{mV s}^{-1} = 50$  (a) ; 100 (b) ; 200 (c) ; 500 (d) ; 750 (e).  $[\text{TEA}^+]^{(w)} = 100 \mu\text{M}$ .

Une compensation de chute ohmique est faite pendant les mesures.



**Fig. 1.5.** Oxydation du ferrocène (Fc) en ion ferrocénium ( $\text{Fc}^{\bullet+}$ ) en solution dans le 1,2-DCE par le couple redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  en solution dans l'eau.  $v_b = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .  $A = 1.53 \text{ cm}^2$  [Fer 01].

Des réactions d'adsorption ont aussi lieu parfois à une interface liquide | liquide, ces réactions pouvant être suivies ou non d'un transfert électronique. On peut citer, par exemple, le transfert électronique photo-induit entre le Fc et une porphyrine de zinc adsorbée à l'interface eau | 1,2-DCE, largement étudié par Girault *et al.* [Fer 98, Fer 99, Jen 00, Nag 00, Nag 01].

## Chapitre 2

### Impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible

#### 2.1 Rappels sur les systèmes redox réversibles

Pour une réaction redox (cf. section 1.1), les concentrations à l'interface  $C_i(0,t)$  et au sein de la solution  $C_i^*$  sont reliées par la relation suivante [Bar 83] :

$$C_1(0,t) + C_2(0,t) = C_1^* + C_2^* \quad (2.1)$$

si les coefficients de diffusion sont égaux ( $D_1 = D_2$ ). En posant :

$$\theta(0,t) = \frac{C_1(0,t)}{C_1^* + C_2^*} \quad (2.2)$$

on voit que l'on a :

$$\frac{C_2(0,t)}{C_1^* + C_2^*} = 1 - \theta(0,t) \quad (2.3)$$

et la relation  $i_f$  vs.  $E$  pour une réaction redox peut donc se réécrire :

$$\frac{i_f(t)}{nFk^o(C_1^* + C_2^*)} = \theta(0,t)\exp\{nf\alpha[E(t) - E^o]\} - [1 - \theta(0,t)]\exp\{-nf(1 - \alpha)[E(t) - E^o]\} \quad (2.4)$$

Ainsi, pour  $k^o$  tendant vers l'infini (système réversible), le terme de gauche dans l'Éq. 2.4 tend vers zéro et, après réarrangement, on aboutit à :

$$\theta(0,t) = \frac{1}{1 + \exp\{nf[E(t) - E^o]\}} = h[E(t)] \quad (2.5)$$

C'est cette fonction  $h[E(t)]$ , caractéristique d'un système redox réversible, qui nous permettra plus loin de calculer l'impédance faradique non linéaire (Éq. 2.6).

## 2.2 Expression théorique de l'impédance faradique non linéaire d'un système redox réversible

L'expression théorique de l'impédance faradique non linéaire pour un système redox réversible s'écrit [Mon 89, Dia 92] :

$$Z_f^*(\omega, \delta E) = Z_f(\omega) \left[ 1 + \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \frac{a_{2m+1} h^{(2m+1)} \delta E^{2m}}{(2m+1)!}}{a_1 h^{(1)}} \right]^{-1} = Z_f(\omega) [1 + S(\delta E)]^{-1} \quad (2.6)$$

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

$$E(t) = E_{\text{stat}} + \delta E \sin(\omega t) \quad (2.7)$$

$E_{\text{stat}}$  est la valeur de tension à laquelle on étudie le système en régime stationnaire,  $\omega = 2\pi f$  la pulsation et  $t$  le temps.

$$h^{(2m+1)} = \left[ \frac{d^{(2m+1)} h}{dE^{(2m+1)}} \right]_{E=E_{\text{stat}}} \quad (2.8)$$

est la valeur stationnaire de la dérivée  $(2m+1)$ ième de la fonction  $h[E(t)]$  par rapport au potentiel d'électrode 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.

L'Éq. 2.6 est utile lorsque l'on souhaite étudier un système redox réversible à l'aide de la SIE<sup>3</sup> à grande amplitude d'entrée<sup>4</sup> et lorsque l'expérimentateur utilise un Analyseur de Fonction de Transfert (AFT). En effet, la réponse d'un système électrochimique à une

<sup>3</sup> Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

<sup>4</sup> L'Éq. 2.6 n'est pas valable pour une attaque en courant.

variation sinusoïdale du potentiel (Éq. 2.7) peut s'écrire sous la forme d'un développement en série de Fourier :

$$i_{f,p}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} i_f(t) = i_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \Delta i_k(t) = i_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \delta i_k \sin(k \omega t + \Phi_k) \quad (2.9)$$

l'indice p signifie que le système est en régime permanent,  $i_0$  désigne la valeur moyenne de la densité de courant,  $\Delta i_1(t)$  la composante fondamentale et les termes  $\Delta i_k(t)$  ( $k > 1$ ) les composantes harmoniques. Si l'amplitude  $\delta E$  est grande, on observe généralement une variation de  $i_0$  (redressement faradique), une modification de  $\Delta i_1(t)$  et un effet de distorsion harmonique de la réponse par les composantes  $\Delta i_k(t)$  ( $k > 1$ ). Un AFT détermine par analyse de Fourier les composantes sinusoïdales fondamentales des signaux d'entrée et de sortie du système, puis calcule le module  $\rho_{Z^*}$  et la phase  $\Phi_{Z^*}$  de l'impédance non linéaire de ce système de la manière suivante :

$$\rho_{Z^*}(\omega, \delta E) = \frac{\delta E}{\delta i_1(\omega, \delta E)} \quad (2.10)$$

$$\Phi_{Z^*}(\omega, \delta E) = -\Phi_1(\omega, \delta E) \quad (2.11)$$

On rappelle que :

$$Z^*(\omega, \delta E) = \rho_{Z^*} \exp[j\Phi_{Z^*}(\omega, \delta E)] \quad (2.12)$$

et on peut écrire :

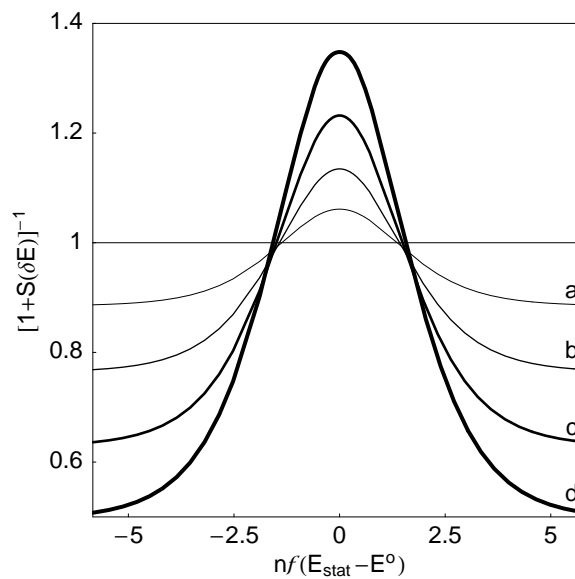
$$Z(\omega) = \lim_{\delta E \rightarrow 0} Z^*(\omega, \delta E) \quad (2.13)$$

### 2.3 Étude de la fonction $[1 + S(\delta E)]^{-1}$ et de la fonction erreur $e_{Z_f}$

L'Éq. 2.6 montre que la non linéarité d'un système redox nernstien 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 simple homothétie de rapport

$[1 + S(\delta E)]^{-1}$  dans le plan de Nyquist ou une simple translation du logarithme de ce rapport dans le plan de Bode des modules.

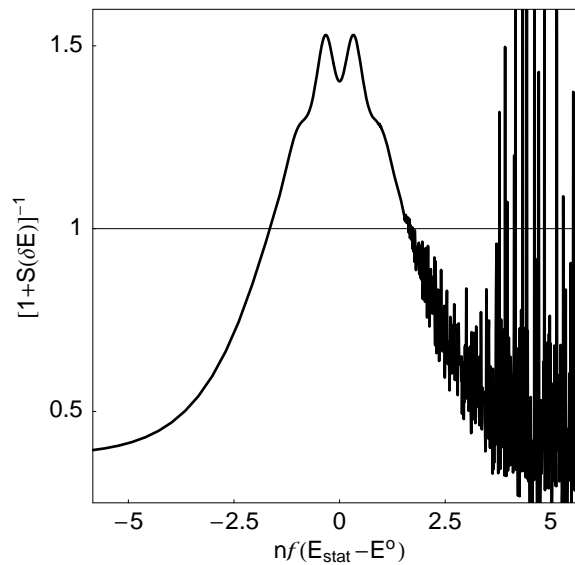
Sur la Fig. 2.1, on peut voir l'allure de  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  en fonction du potentiel réduit stationnaire pour différentes valeurs de  $\delta E$  :



**Fig. 2.1.** Courbes  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  vs.  $nf(E_{\text{stat}} - E^{\circ})$  pour  $nf\delta E = 1$  (a) ; 1.5 (b) ; 2 (c) ; 2.5 (d).  $f = F/(RT)$ .

Lorsque  $nf|E_{\text{stat}} - E^{\circ}| \leq 1.6$  environ, soit  $|E_{\text{stat}} - E^{\circ}| \leq 41\text{mV}$  à  $T = 298\text{ K}$  pour  $n = 1$ , le rapport des modules  $\rho_{Z_f}/\rho_{Z_f^*}$  croît avec l'amplitude  $\delta E$ . Lorsque  $nf|E_{\text{stat}} - E^{\circ}| \geq 1.6$ , ce rapport diminue quand  $\delta E$  augmente. Pour  $nf|E_{\text{stat}} - E^{\circ}| = 1.6$ , 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.

La série de l'Éq. 2.6 est une série convergente pour de faibles valeurs d'amplitude mais devient une série divergente à termes alternés pour certains potentiels lorsque  $\delta E$  augmente (Fig. 2.2). Sa sommation nécessiterait dans ce dernier cas la mise en œuvre d'une méthode de transformation appropriée [Sha 55]. Cependant, pour des valeurs de  $nf\delta E$  de l'ordre de 2.5 et moins, une sommation directe est suffisante.



**Fig. 2.2.** Courbe  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  vs.  $n f (E_{\text{stat}} - E^\circ)$  pour  $n f \delta E = 3$ .

On peut définir l'erreur théorique de mesure de l'impédance faradique de la manière suivante:

$$e_{Z_f} = 100 \frac{\rho_{Z_f^*} - \rho_{Z_f}}{\rho_{Z_f}} \quad (2.14)$$

En combinant les Éqs. 2.6 et 2.14 et en n'oubliant pas que la phase reste constante quelle que soit l'amplitude, la fonction erreur peut se réécrire :

$$e_{Z_f} = -100 \frac{S(\delta E)}{1 + S(\delta E)} \quad (2.15)$$

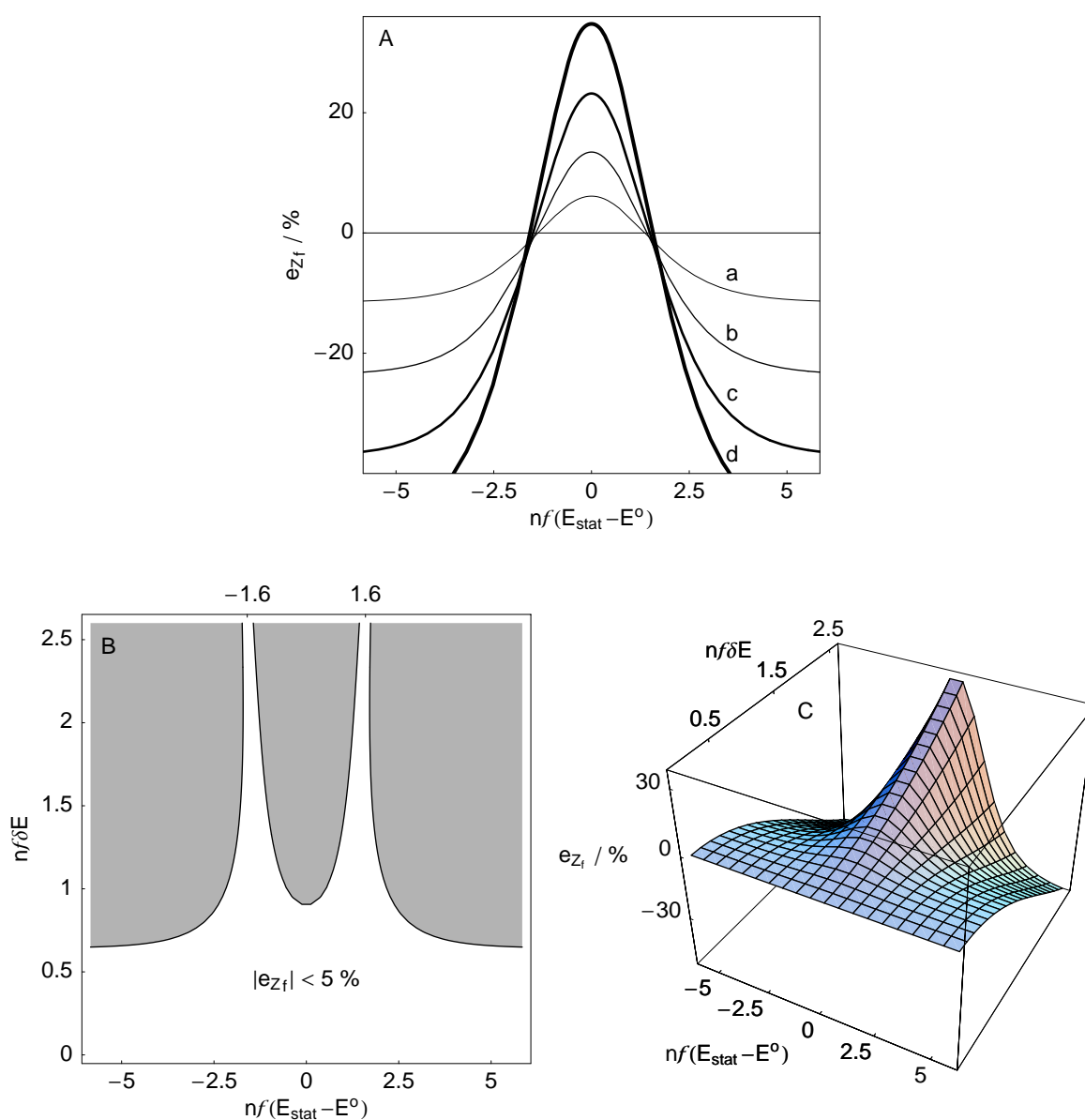
On peut aussi fixer une condition de validité de la mesure d'impédance :

$$|e_{Z_f}| \leq \varepsilon \% \quad (2.16)$$

où  $\varepsilon$  représente l'erreur relative maximum tolérée sur le module de l'impédance. Ce critère s'applique en tout point de la courbe  $i_f$  vs.  $E$  stationnaire.



Sur la Fig. 2.3, on peut voir l'erreur de mesure faite sur le module en fonction du potentiel réduit d'électrode pour différentes valeurs de l'amplitude réduite (A), le domaine théorique de validité d'une mesure d'impédance ou courbe isoerreur (B) et une représentation en trois dimensions (potentiel réduit, amplitude réduite, erreur) qui résume assez bien les différentes situations (C) :



**Fig. 2.3.** A : Erreur de mesure faite sur  $\rho_{Z_f}$  en fonction de  $n f (E_{stat} - E^0)$  pour  $n f \delta E = 1$  (a) ; 1.5 (b) ; 2 (c) ; 2.5 (d) pour un système redox réversible.

B : Domaine de validité d'une mesure d'impédance (ici,  $\varepsilon = 5\%$ ).

C : Graphe 3D potentiel réduit, amplitude réduite, erreur.

## 2.4 Application : calcul de l'impédance non linéaire de Warburg

L'Éq. 2.6 s'applique 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 (W) a pour expression [Bar 83] :

$$Z_W(j\omega) = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (2.17)$$

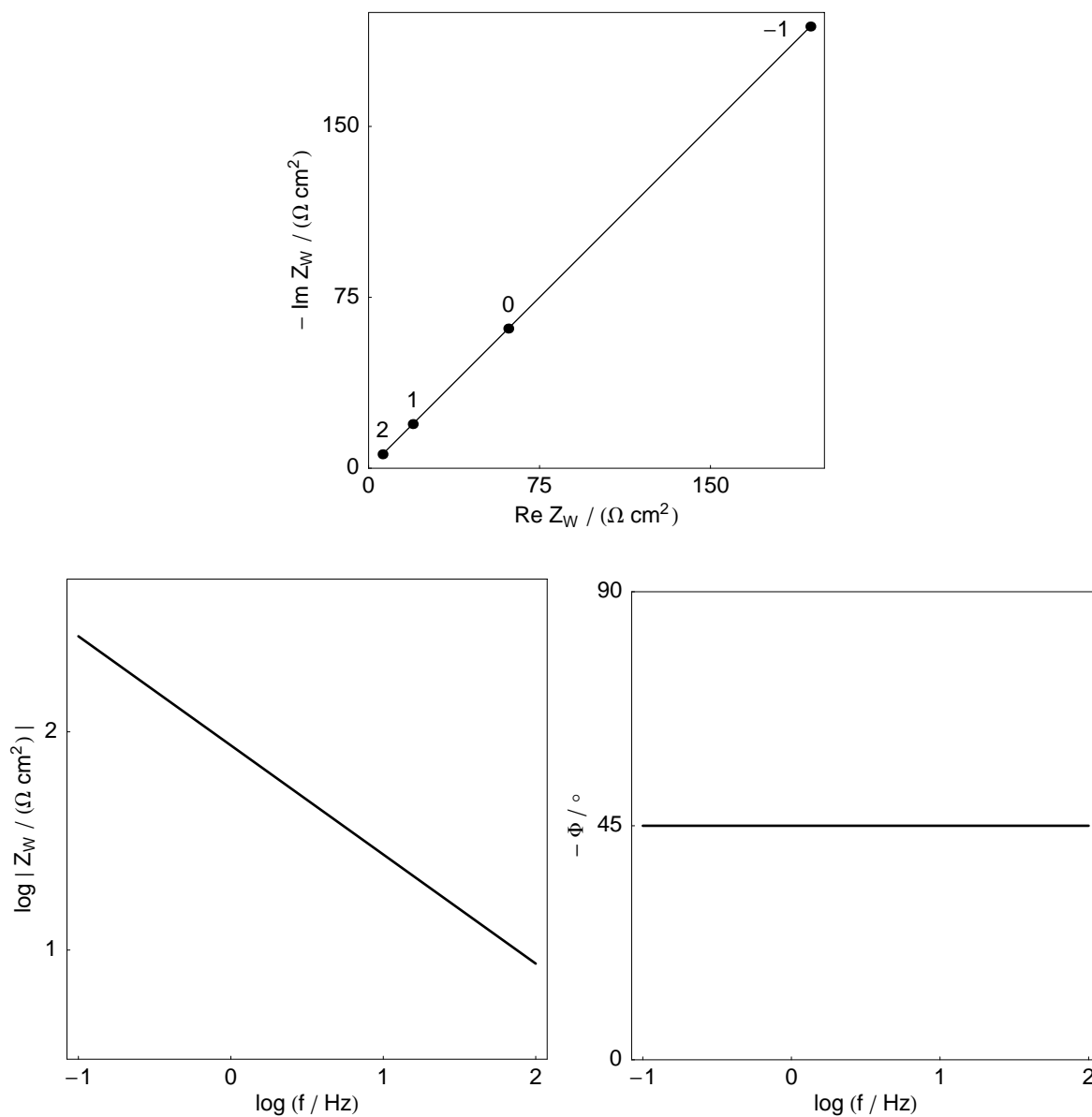
avec :

$$\sigma = \frac{1}{n^2 f F 2^{1/2}} \left( \frac{1}{D_1^{1/2} C_1^*} + \frac{1}{D_2^{1/2} C_2^*} \right) \quad (2.18)$$

pour une surface unitaire ( $A = 1 \text{ cm}^2$ ). Les Éqs. 2.17 et 2.18 ne sont valables que pour une réaction d'électrode du premier ordre (système redox).

L'impédance de Warburg intervient lorsque le transport de matière se fait par diffusion dans une phase volumique 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  $-1/2$  (Fig. 2.4) et ne peuvent être tracés qu'en un seul point stationnaire :  $E_{\text{stat}} = E_{\text{eq}}$  fixé par la loi de Nernst (cf. section 1.1) et  $i_{\text{stat}} = 0$ .

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'électrode égales à  $E^\circ$ ,  $E^\circ \pm 41 \text{ mV}$  et  $E^\circ \pm 59 \text{ mV}$ , la valeur de  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  a été calculée pour les valeurs de  $\delta E$  suivantes : 5, 10, 25, 50 et 75 mV (Tab. 2.1).

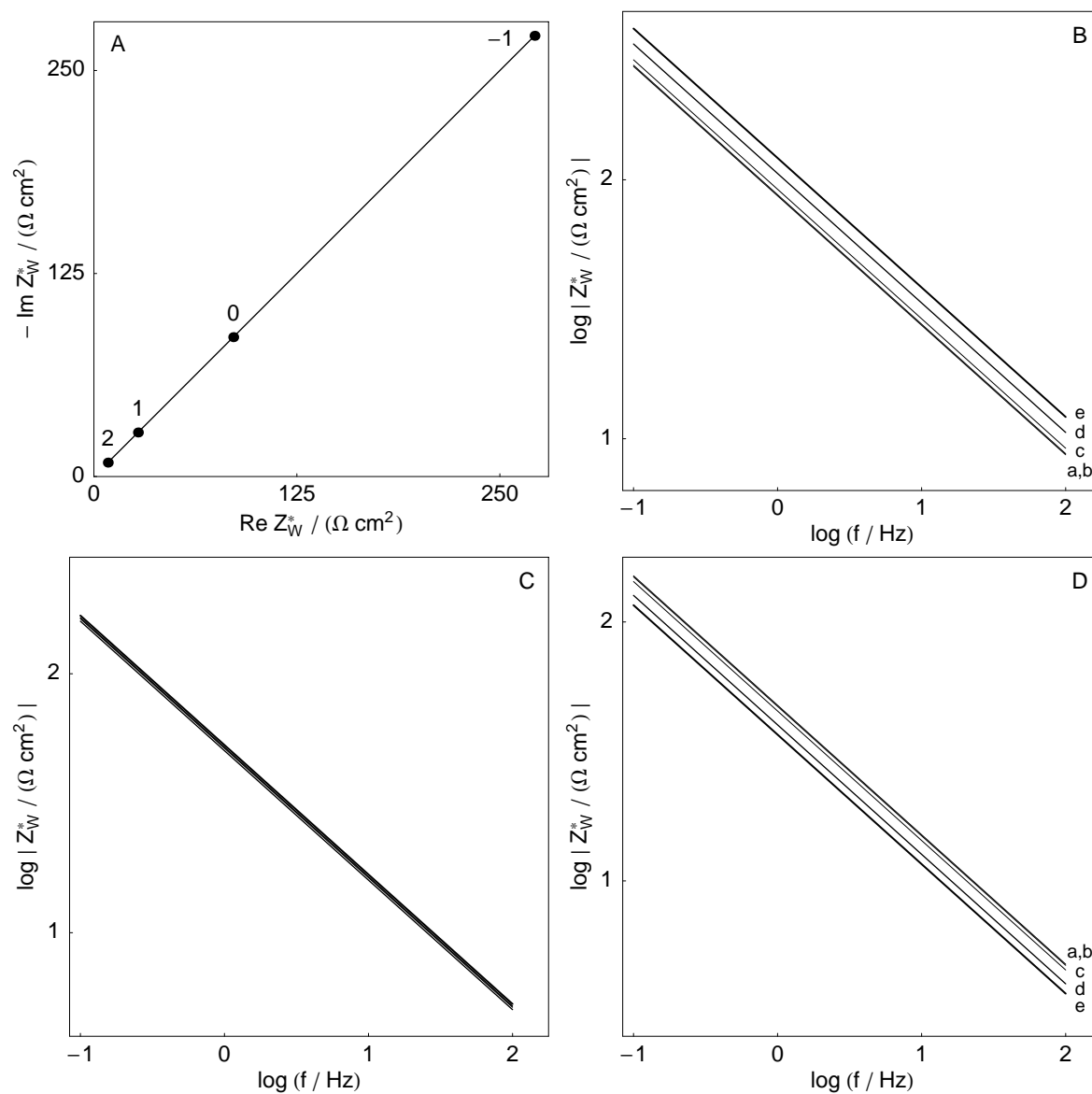


**Fig. 2.4.** Graphes de l'impédance de Warburg. Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué dans le plan de Nyquist.  $D_1 = D_2 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ;  $C_1^* = C_2^* = 1 \text{ mM}$  ( $E = E^\circ$ ).

**Tab. 2.1.** 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  $75$  mV). Nombre d'itérations pour le calcul de l'Éq. 2.6 : 10.

$\delta E / \text{mV}$	$E = E^\circ$	$E - E^\circ = \pm 41 \text{ mV}$	$E - E^\circ = \pm 59 \text{ mV}$
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
75	1.40	1.02	0.77

Sur la Fig. 2.5 sont montrés les graphes de l'impédance non linéaire de Warburg pour les valeur de  $E$  et  $\delta E$  du Tab. 2.1. Des mesures sur le système  $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  montrent l'accord entre la théorie et l'expérience (cf. section 3.2).



**Fig. 2.5.** Graphes de l'impédance non linéaire de Warburg dans le plan de Nyquist pour  $\delta E = 75$  mV et  $C_1^* = C_2^* = 1$  mM (A) ; dans le plan de Bode des modules pour  $\delta E / \text{mV} = 5$  (a) ; 10 (b) ; 25 (c) ; 50 (d) ; 75 (e) et pour  $C_1^* = C_2^* = 1$  mM (B) ;  $C_1^* = 1$  mM et  $C_2^* = 5$  mM (C) ;  $C_1^* = 1$  mM et  $C_2^* = 10$  mM (D). Les graphes sont presque confondus pour  $C_1^*/C_2^* = 1/5$ .  $D_1 = D_2 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

## Chapitre 3

### Résultats expérimentaux

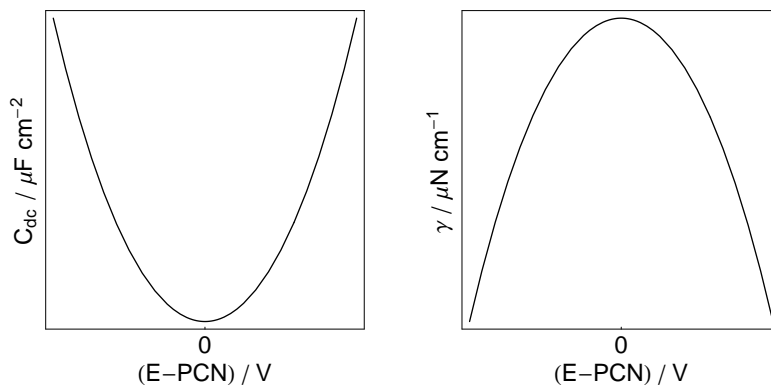
#### 3.1 Introduction

La courbure d'une interface liquide | liquide change en fonction de la ddp de Galvani appliquée [Pir 01]. Ainsi, cette même interface vibre sous l'effet d'une ddp alternative. Cette vibration est due à la variation de la tension de surface ( $\gamma$ ) *via* celle de la ddp appliquée et ne doit pas être confondue avec le phénomène des vagues capillaires dû à l'excitation thermique [Sam 00, Dai 00].

On sait que mesurer l'évolution de la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) avec la tension d'électrode ( $E$ ) permet d'accéder à l'évolution de  $\gamma$  avec  $E$  grâce à l'Éq. 3.1 :

$$C_{dc} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T,P,\mu_i} \quad (3.1)$$

Sur la Fig. 3.1, on peut voir deux courbes  $C_{dc}$  vs.  $E$  et  $\gamma$  vs.  $E$  caractéristiques d'une interface liquide | liquide :



**Fig. 3.1.** Courbes  $C_{dc}$  vs.  $E$  et  $\gamma$  vs.  $E$  caractéristiques d'une interface liquide | liquide. PCN est le potentiel de charge nulle.

Ainsi, si la ddp appliquée à l'interface est de la forme :

$$E(t) = E_{\text{stat}} + \delta E \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

alors la variation périodique de  $\gamma$  sera [Sam 98] :

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{stat}} + q \delta E \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

où  $E_{\text{stat}}$  et  $\gamma_{\text{stat}}$  sont les valeurs stationnaires auxquelles on étudie le système,  $\delta E$  et  $\omega$  sont respectivement l'amplitude et la pulsation du signal d'entrée,  $q$  est la charge de l'interface et  $t$  le temps.

Avec la loi de Laplace :

$$\Delta P = \frac{\gamma}{r} \quad (3.4)$$

on voit bien que si la différence de pression entre les deux liquides ( $\Delta P$ ) est constante et que  $\gamma$  varie, alors le rayon de courbure ( $r$ ) va changer en fonction de  $\omega$  de telle manière que l'Éq. 3.4 reste toujours vraie.

Nous nous proposons d'étudier 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). Nous pourrions ainsi comparer les résultats obtenus pour des systèmes redox réversibles sur électrode métallique (donc non vibrante) et pour une interface liquide | liquide. Nous travaillerons sur les deux exemples suivants : l'interface  $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  (cf. section suivante) et l'interface  $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O} | \text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$  (cf. section 3.3).

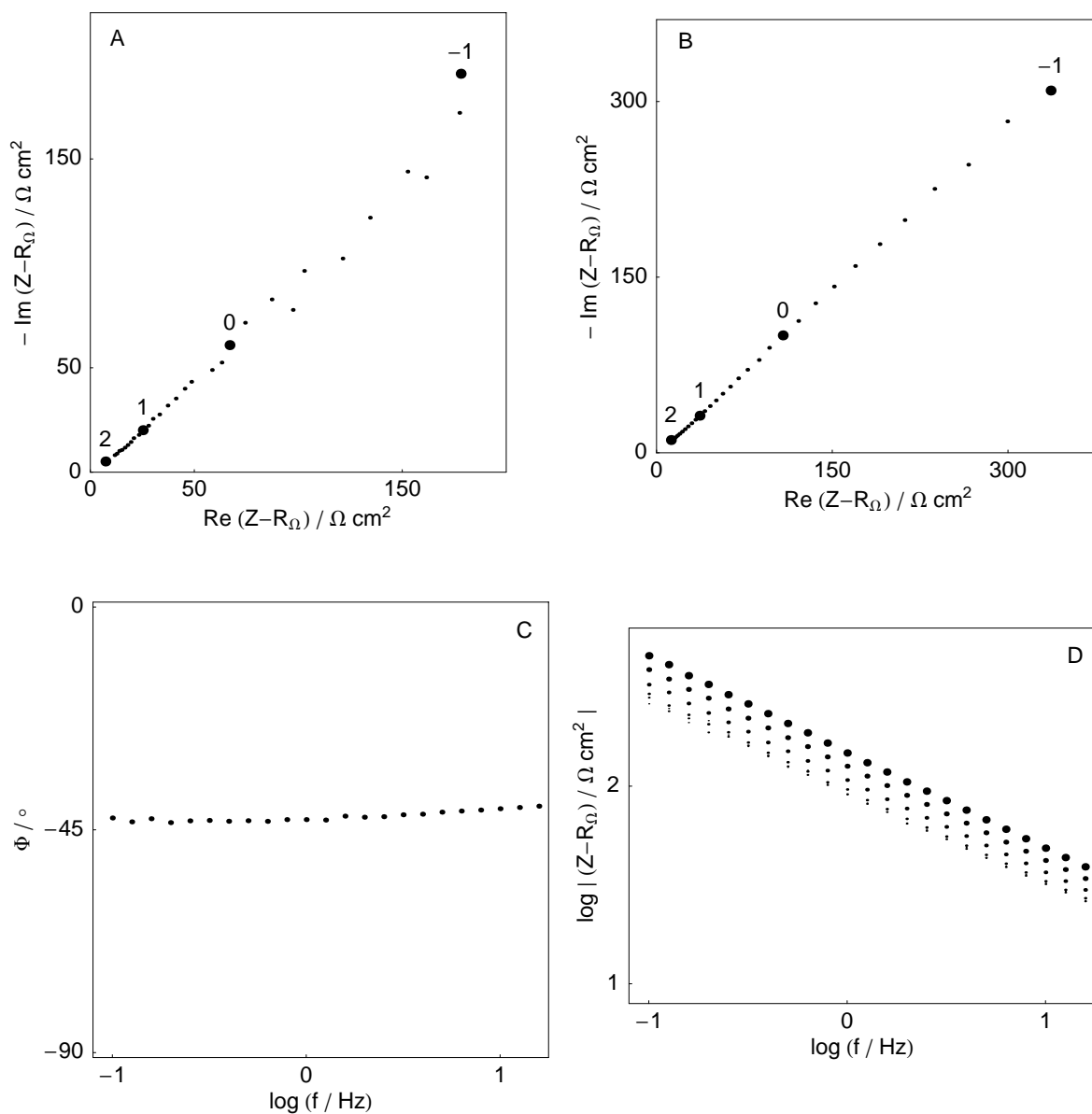
### 3.2 Étude de l'interface Pt | Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>

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 [Dia 91] fonctionnant sur un micro-ordinateur Vectra 286/12 Hewlett Packard. L'électrode de travail est une électrode à disque tournant 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 un balayage d'argon, ce balayage étant maintenu au-dessus de la solution durant les expériences. Les résultats de nos expériences, enregistrés sous forme de fichiers `text`, ont ensuite été exploités grâce au logiciel *Mathematica 3.0* [Wol 96].

Les graphes d'impédance expérimentaux corrigés de la chute ohmique sont montrés sur les Figs. 3.2, 3.3 et 3.4 pour les trois tensions d'équilibre suivantes :  $E_{eq} = E^{\circ}$ ,  $E^{\circ} - 42$  mV et  $E^{\circ} - 59$  mV.

On peut dire qu'il y a un très bon accord qualitatif entre ces expériences et la théorie exposée au chapitre 2 pour un système redox réversible. En effet, on voit tout d'abord que la phase de l'impédance non linéaire de Warburg reste voisine de  $-45^{\circ}$  quelles que soient la fréquence et l'amplitude du signal d'entrée (Fig. 3.2 C). Ensuite, sur la Fig. 3.3, les graphes d'impédance sont pratiquement tous identiques, là encore quelles que soient la fréquence et l'amplitude, car la tension d'électrode est voisine de  $E^{\circ} - 41$  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 voisine de la tension standard (Fig. 3.2 A et B) et que, par contre, ce module diminue quand l'amplitude augmente pour une tension voisine de  $E^{\circ} - 59$  mV (Fig. 3.4). Ces résultats obtenus pour un régime de transport de matière par diffusion pure confirment et complètent les résultats de Diard *et al.* pour un régime de transport de matière par diffusion-convection [Mon 89, Dia 92, Dia 94, Dia 97a, Dia 97b, Dia 97c].

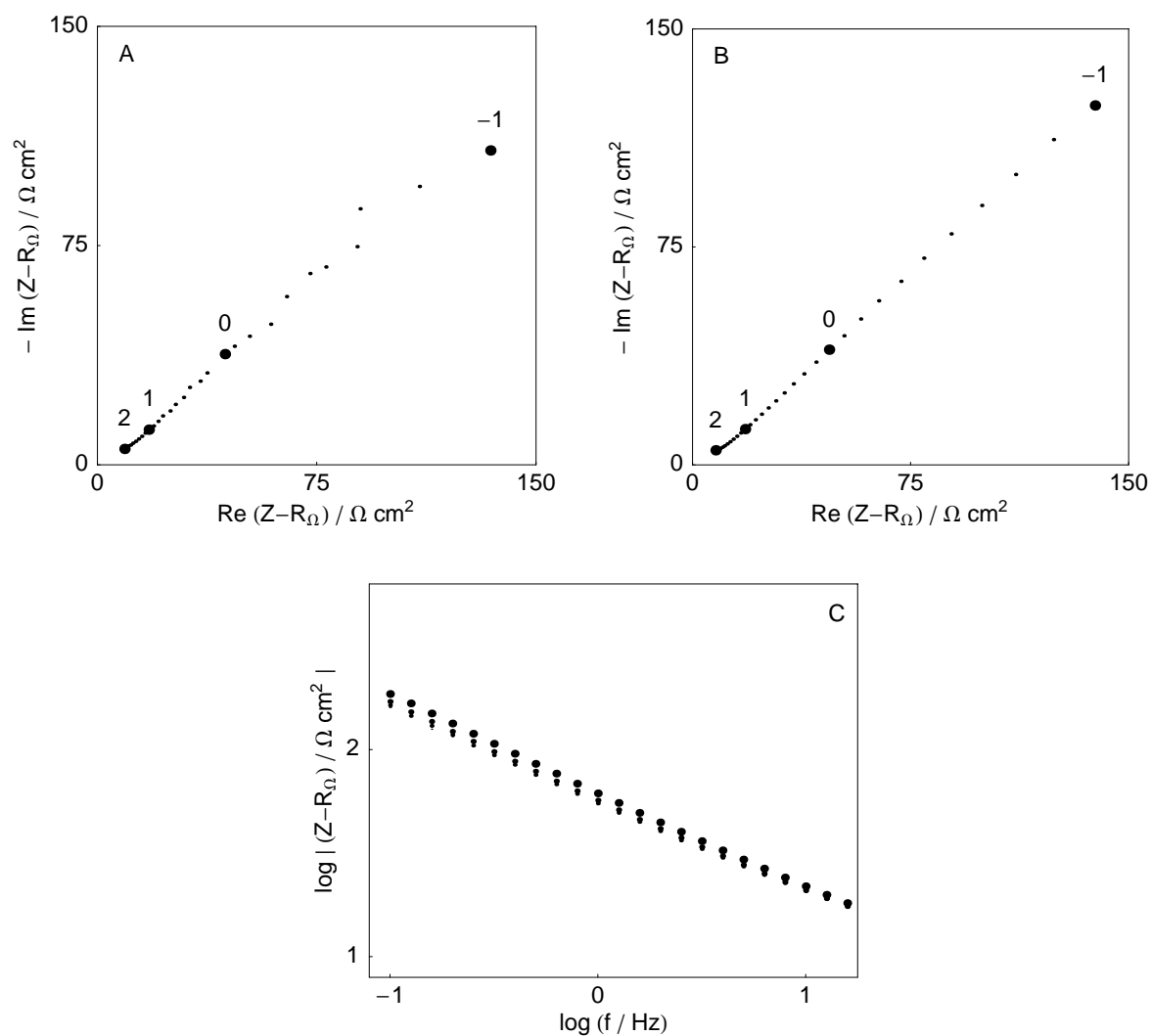




**Fig. 3.2.** Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'interface Pt |  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  0.1 mM, KCl 0.5 M ;  $E = E^{\circ\prime} = + 0.219$  V/ECS.  $\delta E / \text{mV} = 5$  (A) et 100 (B). Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué.

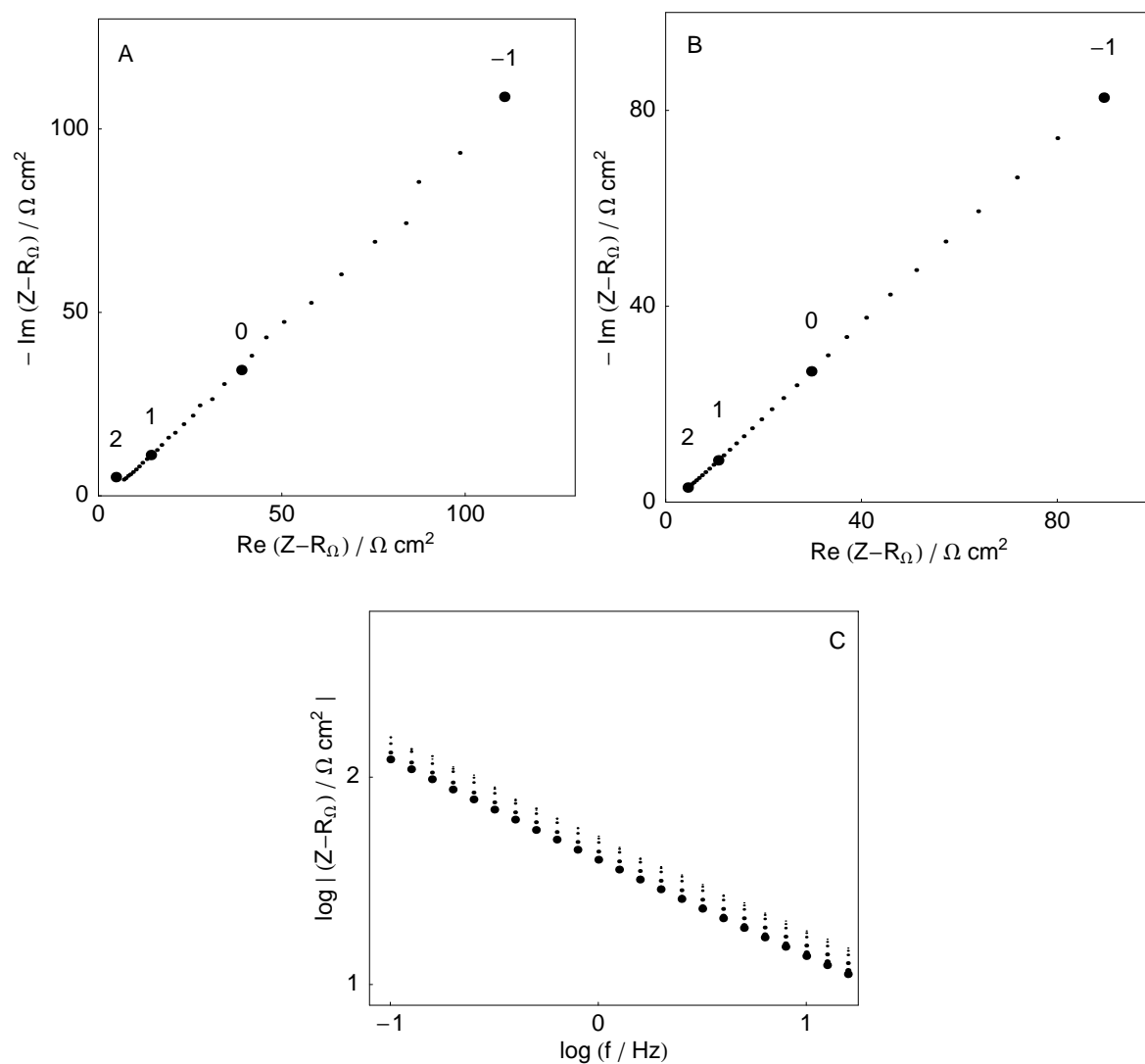
C : Représentation de Bode de la phase pour  $\delta E = 100$  mV.

D : Représentation de Bode des modules pour  $\delta E / \text{mV} = 5, 10, 25, 50, 75$  et 100. L'amplitude augmente avec la taille des points.



**Fig. 3.3.** Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'interface  $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  0.1 mM,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  0.5 mM,  $\text{KCl}$  0.5 M ;  $E = E^\circ - 42 \text{ mV} = + 0.177 \text{ V/ECS}$ .  $\delta E / \text{mV} = 5$  (A) et 100 (B).

C : Représentation de Bode des modules pour  $\delta E / \text{mV} = 5, 10, 25, 50, 75$  et 100. L'amplitude augmente avec la taille des points.

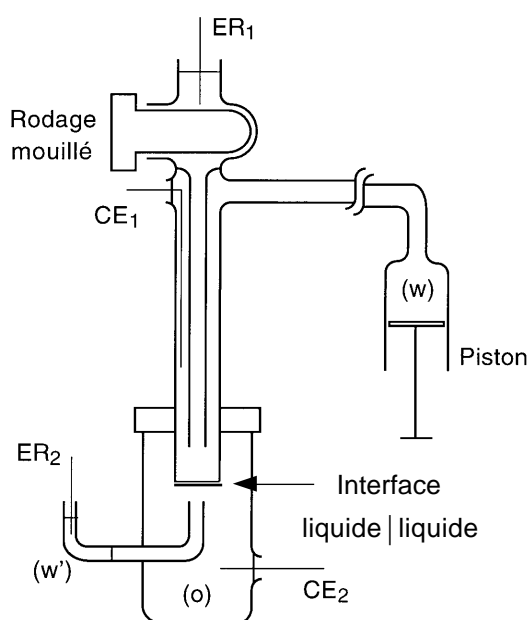


**Fig. 3.4.** Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'interface Pt |  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  0.1 mM,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  1 mM, KCl 0.5 M ;  $E = E^{\circ'} - 59 \text{ mV} = + 0.160 \text{ V/ECS}$ .  $\delta E / \text{mV} = 5$  (A) et 100 (B).

C : Représentation de Bode des modules pour  $\delta E / \text{mV} = 5, 10, 25, 50, 75$  et 100. L'amplitude augmente avec la taille des points.

### 3.3 Étude de l'interface $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$

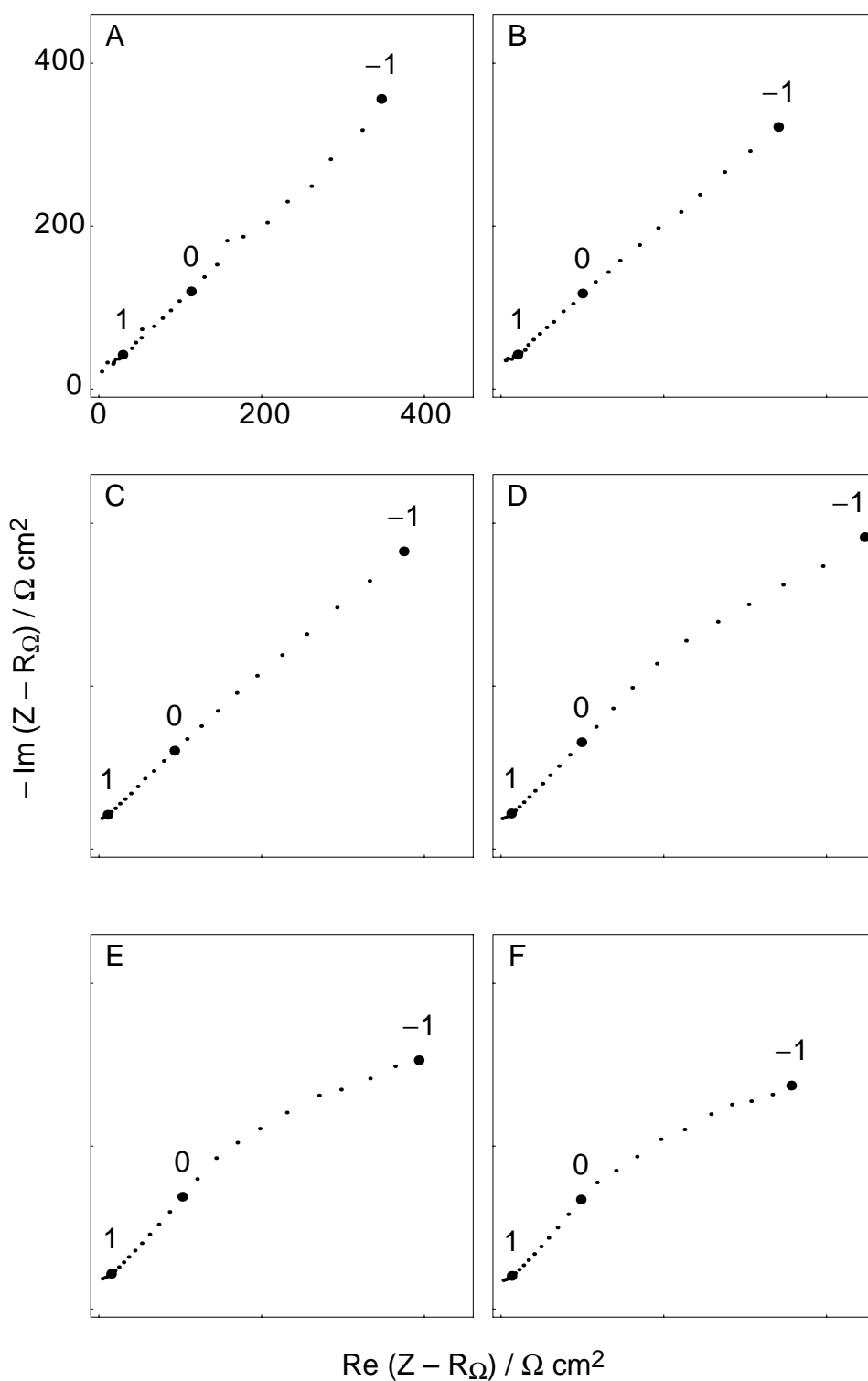
L'interface liquide | liquide que nous allons étudier est l'interface décrite au paragraphe 1.3 où chacune des phases aqueuse et organique contient l'ion tétraéthylammonium ( $\text{TEA}^+$ ) en concentration 0.1 mM. Le dispositif expérimental permettant d'étudier ce système est décrit sur la Fig. 3.5 et a déjà été utilisé par Girault *et al.* [Jen 00, Nag 00]. Grâce au piston contenant la phase aqueuse (w), la courbure de l'interface est réglable. Ainsi, une interface de  $0.22 \text{ cm}^2$  rigoureusement plane peut être aisément obtenue.



**Fig. 3.5.** Schéma du dispositif expérimental. Les légendes sont expliquées au paragraphe 1.3.

Le seul point stationnaire de ce système est  $\{E_{\text{stat}} = E^\circ ; i_{\text{stat}} = 0\}$  puisque les concentrations en ion  $\text{TEA}^+$  dans les deux phases sont égales (Éq. 1.10) et que le régime de transport de matière se fait par diffusion pure.

Les graphes d'impédance non linéaires expérimentaux corrigés de la chute ohmique sont montrés sur la Fig. 3.6 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.).

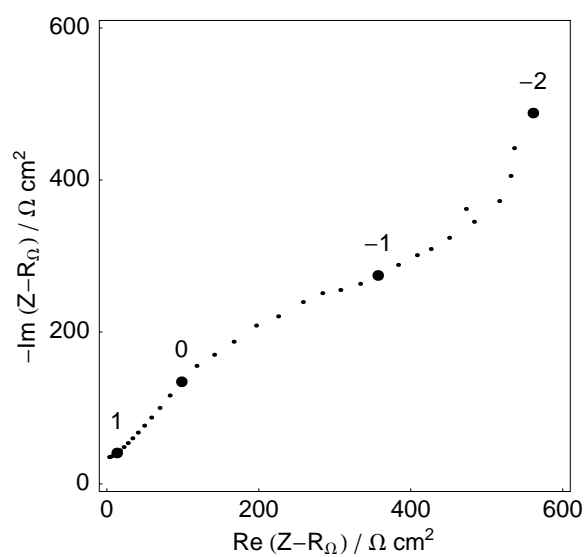


**Fig. 3.6.** Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'interface TEA<sup>+</sup> 0.1 mM, H<sub>2</sub>O | TEA<sup>+</sup> 0.1 mM, 1,2-DCE.  $E = E^{\circ} = 19 \text{ mV}$ .  $\delta E / \text{mV} = 5$  (A) ; 10 (B) ; 25 (C) ; 50 (D) ; 75 (E) ; 100 (F).

Cette fois-ci, il n'y a pas d'accord entre l'expérience et la théorie présentée au chapitre 2, contrairement à ce qui se passe pour une réaction redox réversible sur une électrode métallique. Deux observations expérimentales nous permettent de l'affirmer (Fig. 3.6). Tout d'abord, la phase de l'impédance non linéaire ne reste pas constante et égale à  $-45^\circ$  mais est fonction de la fréquence pour des valeurs de  $\delta E$  élevées. La droite à  $45^\circ$  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 peuvent être expliqués 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, les études par spectroscopie d'impédance électrochimique linéaire faites par le passé [Van 91] ont conclu que le transfert d'ion TEA<sup>+</sup> 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 surtout régi par la diffusion (Fig. 3.7). Cependant, ce résultat reste à confirmer car l'allure BF semble révéler un phénomène plus compliqué.



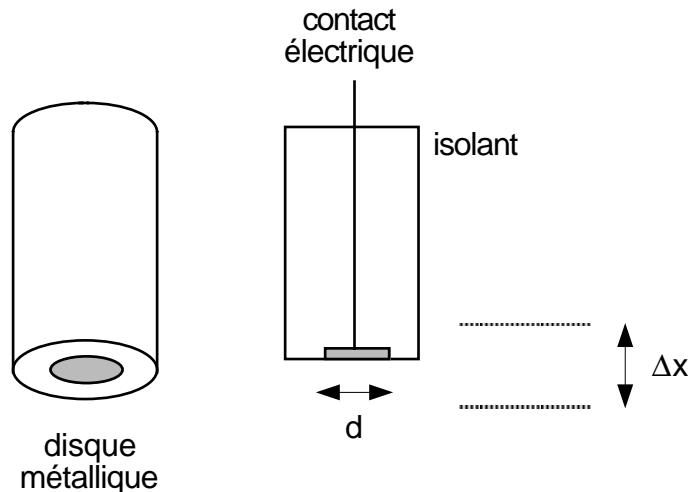
**Fig. 3.7.** Graphe d'impédance pour l'interface  $\text{TEA}^+ 0.1 \text{ mM}, \text{H}_2\text{O} \mid \text{TEA}^+ 0.1 \text{ mM}, 1,2\text{-DCE}$ .  $E = E^{\circ'} = 19 \text{ mV}$ .  $\delta E = 100 \text{ mV}$ . Le logarithme décimal des fréquences décadiques est indiqué.

## Chapitre 4

### Modélisation

#### 4.1 Introduction

En 1974, Podesta *et al.* [Pod 74] ont étudié le transport de matière vers un disque métallique vibrant le long de son axe, la vibration de ce disque induisant de la convection en solution (Fig. 4.1).



**Fig. 4.1.** Schéma d'un embout d'électrode vibrante.

Après avoir fait varier la fréquence ( $f$ ) et l'amplitude ( $\Delta x$ ) de la vibration, le diamètre du disque ( $d$ ) et la viscosité cinématique de la solution ( $\nu$ ), les auteurs ont établi empiriquement une expression de la longueur ( $\delta_i$ ) de diffusion-convection de l'espèce  $i$  :

$$\delta_i = 14.3 D_i^{1/2} (f \Delta x)^{-3/4} (\nu d)^{1/4} \quad (4.1)$$

où  $D_i$  est le coefficient de l'espèce  $i$ . On rappelle ici qu'il n'y a pas de couche de diffusion-convection et que l'on parle de couche par analogie au modèle de Nernst.



La méthode de détermination de  $\delta_i$  est simple. Soit la relation adimensionnelle suivante [Cœ 84] :

$$\text{Sh} = \alpha \text{Re}^\beta \text{Sc}^\gamma \quad (4.2)$$

Sh est le nombre de Sherwood :

$$\text{Sh} = \frac{|i_{di}| d}{2 n F C_i^* D_i} = \frac{d}{2 \delta_i} \quad (4.3)$$

où  $|i_{di}|$  est la valeur absolue du courant limite d'oxydation ou de réduction de l'espèce  $i$ . Sh est le rapport entre la dimension caractéristique  $d$  (diamètre de l'électrode) et l'épaisseur  $\delta_i$  de la couche de diffusion-convection. Il représente l'importance relative du transfert par convection par rapport au transfert par diffusion.

Re est le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\bar{V} d}{2 \nu} = \frac{\pi f \Delta x}{\sqrt{2} \nu} \quad (4.4)$$

Re représente l'importance des forces d'inertie (associées à la vitesse d'écoulement  $\bar{V}$ ) par rapport aux forces de viscosité (associées à  $\nu$ ). Il sert à caractériser les régimes hydrodynamiques (Re faible : régime laminaire ; Re élevé : régime turbulent).

Sc est le nombre de Schmidt ( $\text{Sc} = \nu/D_i$ ) et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont trois nombres réels sans signification physique.

Ainsi, en faisant varier un à un les paramètres  $f$ ,  $\Delta x$ ,  $d$  et  $\nu$ , on peut établir l'Éq. 4.1 en mesurant le courant limite d'oxydation ou de réduction de l'espèce  $i$  ( $i_{di}$ ) pour chaque jeu de paramètres. Les droites  $\log \text{Sh}$  vs.  $\log \text{Re}$  à Sc constant et  $\log \text{Sh}$  vs.  $\log \text{Sc}$  à Re constant permettent de déterminer les pentes  $\beta$  et  $\gamma$ . Puis, la droite  $\text{Sh}$  vs.  $\text{Re}^\beta \text{Sc}^\gamma$  permet de déterminer l'ordonnée à l'origine  $\alpha$ .

## 4.2 Présentation du modèle

À l'instar de Podesta *et al.* (cf. section précédente), on peut supposer une expression de la longueur de diffusion-convection fonction de la fréquence du signal d'entrée, par exemple :

$$\delta_i = a f^{-b} + c \quad (4.5)$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont trois nombres réels positifs sans signification physique. En effet, notre interface liquide | liquide (cf. section 3.3) peut être assimilée à un disque vibrant le long de son axe, si la courbure reste faible devant le diamètre.

Pour une réaction redox (Éq. 1.9), lorsque les coefficients de diffusion des deux espèces sont égaux ( $D_1 = D_2 = D$ ), on peut écrire  $\delta_1 = \delta_2 = \delta$  et l'expression de l'impédance totale de concentration linéaire est la suivante :

$$Z_C = \frac{R_t(K_1 + K_2)}{\frac{D}{\delta}} \frac{\tanh \sqrt{\frac{j 2\pi f \delta^2}{D}}}{\sqrt{\frac{j 2\pi f \delta^2}{D}}} \quad (4.6)$$

où  $R_t$  est la résistance de transfert de la réaction redox et  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes de vitesse de transfert. Puisque :

$$R_t = 1 / \left\{ n^2 f F [\alpha_1 K_1 C_2(0) + \alpha_2 K_2 C_1(0)] \right\} \quad (4.7)$$

$$K_1 = k^\circ \exp[\alpha_1 n f (E - E^\circ)] \quad (4.8)$$

$$K_2 = k^\circ \exp[-\alpha_2 n f (E - E^\circ)] \quad (4.9)$$

et que l'on étudie le système à son potentiel standard ( $C_1(0) = C_1^* = C_2(0) = C_2^* = C$  et  $E = E^\circ$ ), l'Éq. 4.6 se réécrit :

$$Z_C = \frac{2}{n^2 f F C D} \frac{\tanh \left[ \delta(f) \sqrt{\frac{j 2\pi f}{D}} \right]}{\sqrt{\frac{j 2\pi f}{D}}} \quad (4.10)$$

On rappelle que pour une réaction redox réversible, l'expression de l'impédance totale de concentration non linéaire sera la suivante (cf. chapitre 2) :

$$Z_C^* = [1 + S(\delta E)]^{-1} Z_C \quad (4.11)$$

où  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  est un facteur correctif qui dépend de l'amplitude  $\delta E$  du signal d'entrée, de la tension d'électrode mais pas de la fréquence.

### 4.3 Allure de $\delta$ vs. $f$

Le rapport de moins la partie imaginaire de l'impédance de concentration sur la partie réelle est égal à :

$$-\frac{\text{Im } Z_C}{\text{Re } Z_C} = -\tan \Phi = 1 - \frac{2}{1 + \frac{\sinh\left[2 \delta(f) \sqrt{\frac{\pi f}{D}}\right]}{\sin\left[2 \delta(f) \sqrt{\frac{\pi f}{D}}\right]}} \quad (4.12)$$

où  $\Phi$  est la phase de l'impédance. Cette équation nous permet de nous affranchir par la suite du facteur  $[1 + S(\delta E)]^{-1}$  dû à la non linéarité de l'impédance (cf. Tab. 2.1).

Les points expérimentaux de la Fig. 3.7 et la fonction *FindRoot* du logiciel *Mathematica 3.0* [Wol 96] nous permettent de résoudre l'Éq. 4.12, c'est-à-dire d'extraire la valeur de  $\delta$  à chaque fréquence. Par exemple, pour  $f = 0.4$  Hz, on a  $\text{Re } Z_C^* = 241 \Omega \text{ cm}^2$  et  $-\text{Im } Z_C^* = 208 \Omega \text{ cm}^2$ . La racine de l'Éq. 4.12 est trouvée numériquement par la fonction *FindRoot* selon la méthode de Newton :  $\delta(f = 0.4 \text{ Hz}) = 29 \mu\text{m}$ .

Une identification paramétrique est ensuite faite sur les variables  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'Éq. 4.5, grâce à la fonction *NonlinearRegress* du logiciel *Mathematica 3.0*. *NonlinearRegress* minimise la distance objet-modèle (l'écart quadratique moyen par exemple) à l'aide de la méthode de Levenberg-Marquardt. Cette méthode nécessite l'introduction de valeurs de départ des paramètres à identifier. À la fin du calcul, il est préférable de construire la courbe théorique issue de l'identification afin de vérifier l'accord modèle-points expérimentaux.

Le meilleur résultat est :

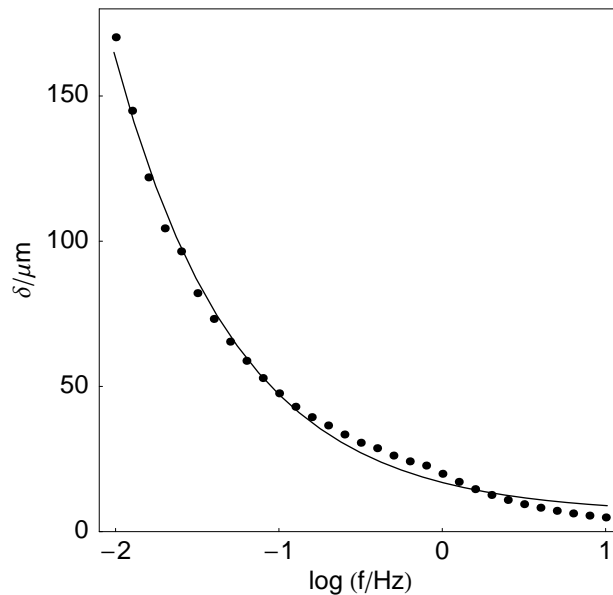
$$8.5 \cdot 10^{-4} < a < 1.30 \cdot 10^{-3} \quad (4.9)$$

$$0.536 < b < 0.627 \quad (4.10)$$

$$3.0 \cdot 10^{-4} < c < 9.2 \cdot 10^{-4} \quad (4.11)$$

$$\chi^2 = 3.36 \cdot 10^{-6} \text{ pour 31 points expérimentaux} \quad (4.12)$$

Le résultat est montré sur la Fig. 4.2 :

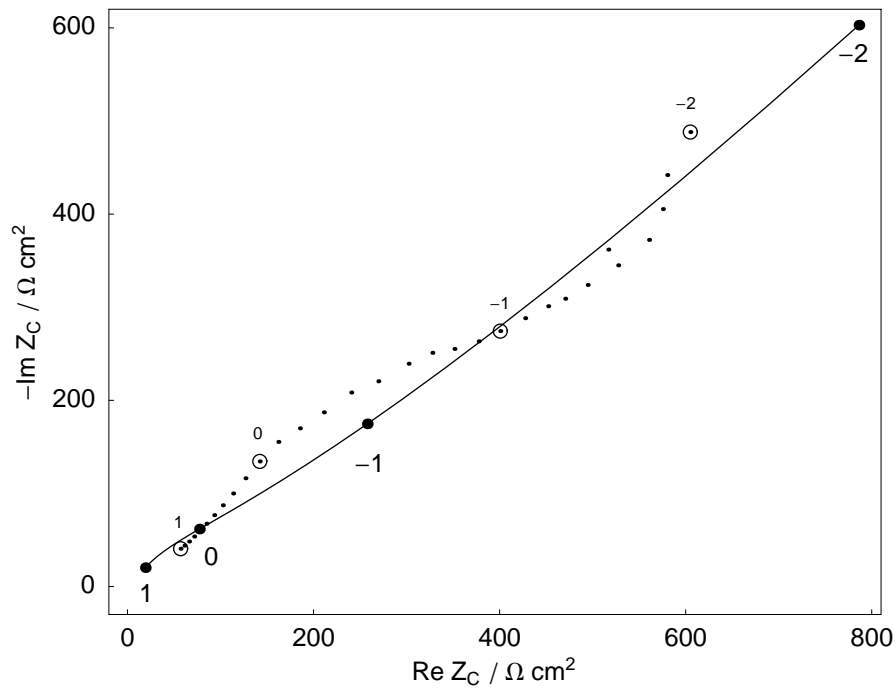


**Fig. 4.2.** Courbe  $\delta$  vs.  $\log f$  pour l'interface  $\text{TEA}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O} \mid \text{TEA}^+$ , 1,2-DCE. Les points expérimentaux sont calculés à partir des points de la Fig. 3.7 et de l'Éq. 4.12. La courbe est issue de l'identification paramétrique selon l'Éq. 4.5 ;  $a = 1.08 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0.582$  et  $c = 6.1 \cdot 10^{-4}$ .  $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Les valeurs calculées pour  $\delta$  sont de l'ordre de grandeur des valeurs usuelles sur électrode à disque tournant (EDT). Calculons, par exemple, l'épaisseur de la couche de diffusion-convection sur EDT à l'aide de la formule de Levich pour une vitesse de rotation  $\Omega = 125 \text{ tr min}^{-1}$  (et pour  $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) :

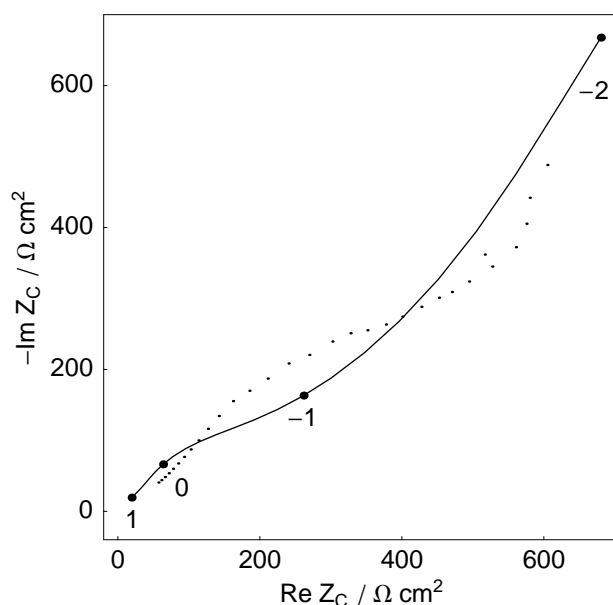
$$\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} = 37.5 \text{ } \mu\text{m} \quad (4.13)$$

Cependant, on voit bien sur la Fig. 4.3 que le graphe d'impédance simulé est très différent du graphe expérimental.



**Fig. 4.3.** Graphes de l'impédance de concentration pour l'interface  $\text{TEA}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{TEA}^+, 1,2\text{-DCE}$ . Les points sont les points expérimentaux (idem Fig. 3.7) et le trait est le graphe simulé avec les paramètres de la Fig. 4.2. Le logarithme des fréquences décadiques est indiqué.

Notons que d'autres valeurs pour  $a$ ,  $b$  et  $c$  mènent à un résultat visuellement plus satisfaisant, ces valeurs ayant été déterminées par tâtonnements (Fig. 4.4).



**Fig. 4.4.** Graphe simulé de l'impédance de concentration pour l'interface  $\text{TEA}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O} \mid \text{TEA}^+$ , 1,2-DCE avec les paramètres suivants :  $a = 3 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 0.9$  et  $c = 2.1 \cdot 10^{-3}$ . Le logarithme des fréquences décadiques est indiqué.

#### 4.4 Discussion

On vient de voir ici que si l'on injecte une expression de  $\delta$  variant avec la fréquence dans l'expression classique de l'impédance de diffusion-convection, on peut expliquer la courbure observée sur les graphes d'impédance non linéaire (Figs. 3.6 et 3.7). Cependant, une expression du type  $\delta = a f^{-b} + c$  ne permet pas de fitter correctement les points expérimentaux. Une autre relation doit être trouvée, soit de manière empirique en multipliant les manipulations et en faisant varier méthodiquement les différents paramètres qui régissent le système, soit théoriquement en résolvant les équations de transport de matière vers une électrode vibrante.

## 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 : l'interface Pt |  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  et l'interface TEA<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | TEA<sup>+</sup>, 1,2-DCE où le régime de transport de matière est régi par la diffusion pure. 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 dont le rapport est 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. Une expression de la couche de diffusion-convection fonction de la fréquence, du type  $\delta = a f^{-b} + c$ , a permis de rendre compte de la courbure observée sur les graphes d'impédance non linéaire. Cependant, une nouvelle expression doit être trouvée, car celle que nous avons proposée ne fitte pas correctement les points expérimentaux.

- 
- [Bar 83] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Électrochimie, Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris (1983).
- [Cœ 84] F. Cœuret, A. Storck, *Éléments de génie électrochimique, Technique et Documentation* (Lavoisier), Paris (1984).
- [Dai 00] L. I. Daikin, A. A. Kornyshev, M. Urbakh, *J. Electroanal. Chem.* 483 (2000) 68.
- [Dia 91] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *5<sup>ème</sup> Forum sur les impédances électrochimiques*, Montrouge (1991) 145.
- [Dia 92] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 89.
- [Dia 94] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 539.
- [Dia 96] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique Électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [Dia 97a] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 27.
- [Dia 97b] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 41.
- [Dia 97c] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 53.
- [Fer 98] D. J. Fermin, Z. F. Ding, H. D. Duong, P.-F. Brevet, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10334.
- [Fer 99] D. J. Fermin, H. D. Duong, Z. F. Ding, P.-F. Brevet, H. H. Girault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1461.
- [Fer 01] D. J. Fermin, R. Lahtinen, *Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications*, Éd. : A. G. Volkov, Marcel Dekker, New York (2001) 179.
- [Gav 77] C. Gavach, P. Seta, B. d'Epenoux, *J. Electroanal. Chem.* 83 (1977) 225.



- 
- [Gir 93] H. H. Girault, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Éd. : J. O'M. Bockris, Plenum, New York, 25 (1993) 1.
- [Gro 78] M. Gros, S. Gromb, C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.* 89 (1978) 29.
- [Jen 00] H. Jensen, J. J. Kakkassery, H. Nagatani, D. J. Fermin, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10943.
- [Mon 89] C. Montella, Thèse U.J.F. – I.N.P. Grenoble (1989).
- [Nag 00] H. Nagatani, R. A. Iglesias, D. J. Fermin, P.-F. Brevet, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6869.
- [Nag 01] H. Nagatani, D. J. Fermin, H. H. Girault, soumis à *J. Phys. Chem B*.
- [Pir 01] A. Piron, Thèse E.P.F. Lausanne (2001).
- [Pod 74] J. J. Podesta, G. F. Paus, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 583.
- [Rey 97] F. Reymond, Thèse E.P.F. Lausanne (1997).
- [Sam 98] Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 1.
- [Sam 00] Z. Samec, A. Lhotsky, H. Jancherova, V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.* 483 (2000) 47.
- [Sha 55] D. Shanks, *J. Math. Phys.* 34 (1955) 1.
- [Van 91] T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 199 et références citées.
- [Ver 39] E. J. W. Verwey, K. F. Niessen, *Phil. Mag.* 28 (1939) 435.
- [Wan 90] T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1173.
- [Wol 96] S. Wolfram, *The Mathematica Book*, Third Edition, Wolfram Media / Cambridge University Press (1996).