

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. Mira Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant

Présenté et soutenu publiquement le 24 juin 2014 par :

Walid BERKANI

Billal HACHMAOUI

Devant le jury composé de:

L. MAKHLOUFI	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Président
K. BELHAMEL	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Examineur
M. HAMMACHI	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Examineur
A. DIB	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Encadreur

2013/2014

Remerciements

La réalisation de ce mémoire fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. On ne saurait pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail. Je reconnais que chacune a, à des degrés divers, mais avec une égale bienveillance, apporté une contribution positive à sa finalisation. Nos dettes de reconnaissance sont, à ce point de vue, énormes à leur égard.

*On pense particulièrement à notre promoteur Monsieur **A.DIB**, Maître de conférences à l'université de Bejaia, pour la finesse de ses attitudes sur le plan aussi bien humain que scientifique. Ses remarques successives ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail, De lui, on a toujours reçu non seulement les encouragements dont on a besoin, mais aussi les précieux conseils pratiques que seul un homme, ayant des qualités humaines comme lui, peut amener à prodiguer. Nous lui adressons notre profonde reconnaissance et remerciement*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury a commencé par Monsieur **L. MAKHLOUFI**, Professeur à l'université de Bejaia, Monsieur **K. BELHAMEL**, Professeur à l'université de Bejaia, et Monsieur **M. HAMMACHI**, Maître de conférences à l'université de Bejaia, d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Sans oublier **R.Maizia**, étudiant en thèse de Doctorat, que nous remercions vivement pour son soutien, les résultats expérimentaux qu'il a fourni et son aide précieuse pour l'aboutissement de ce travail*

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

Je dédie ce travail

A mes grands-parents et à ma mère sans qui je ne serai pas où j'en suis aujourd'hui...

A mes deux tantes Nora et Taous ainsi qu'à leurs époux Arab et Hocine et à leurs enfants Rayane, Ninas, Fares, Tarik ainsi qu'à Toufik et à son épouse Imane ;

A mes deux oncles Saïd et Nacer

A mon binôme Billal

A tous mes amis

A tous les étudiants de notre promotion

Et tous ceux qui me sont chers

Walid

Je dédie ce travail

A mes parents sans qui je ne serai pas où j'en suis aujourd'hui...

A mon aimable amie « Mouma », pour son soutien.

A ma sœur

A mon frère jigorta

A mon binôme Walid

A mes amis Nassim, Karim, Riad, Farhat, amel, sara

A tous les étudiants de notre promotion.

Et tous ceux qui me sont chers

Bilal

SOMMAIRE

Liste des figures	01
Symboles et abréviations	03
Introduction générale.....	07

Chapitre 1 : Recherche bibliographique

1.1 Généralités	09
1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	16
1.2.1. Analyse graphique de l'impédance électrochimique	18
1.2.1.1. Transfert de charge pur	19
1.2.1.2. Transfert de charge et diffusion	20
1.2.2. Système complexe	21
1.3. Description du Logiciel ZView	23
1.3.1. Interface graphique	23
1.3.2. Composants électriques de ZView et impédances	24
1.3.3. Méthodologie d'ajustement et de simulation	26

Chapitre 2 : Résultats et discussion

2.1. Introduction	33
2.2. Exploitation des résultats d'impédancemétrie	34
2.2.1. Vérification des lois théoriques de l'impédance électrochimique	35
2.2.2. Construction du circuit électrique équivalent	38
2.2.3. Résultats expérimentaux-ajustement établi	41
2.3. Vérification des résultats d'ajustement par le modèle du circuit électrique équivalent	44
2.3.1. Analyse de temps de diffusion	44
2.3.2. Analyse des coefficients de la Constante Phase Element CPE	47
2.4. Exploitation des courbes courant-tension	50
2.5. Application du modèle Circuit Electrique Equivalent au système de cémentation Cd/Zn en milieu sulfate	52
2.5.1. Généralités	52
2.5.2. Résultats expérimentaux	53
Conclusion générale	60
Références bibliographiques	62

Liste des figures

Fig.1.1. Etapes principales impliquées dans une réaction électrochimique.....	11
Fig.1.2. Profil de concentration stationnaire. Modèle de Nernst	12
Fig.1.3. Représentation des courbes de TAFEL pour le system Ox/Red.....	14
Fig.1.4. (a) Spectres d'impédance en milieux fini et semi-infini – (b) Model de Circuit Electrique Equivalent	15
Fig.1.5. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	16
Fig.1.6. Processus interfaciaux métal/électrolyte	17
Fig.1.7. Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	18
Fig.1.8. Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b).	19
Fig.1.9. Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure	19
Fig.1.10. Impédance d'une cinétique mixte en milieu semi-infini.....	20
Fig.1.11. Impédance d'une cinétique mixte en milieu fini	21
Fig.1.12. Interface Zveiw	23
Fig.1.13. Courbe de Nyquist pour un milieu fini	25
Fig.1.14. Circuit électrique-simulation établie	29
Fig.1.15. Résultats expérimentaux- ajustement établi du modèle circuit électrique équivalent ..	31
Fig.2.1. Diagrammes de Nyquist en milieux agité et immobile. $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 5 \text{ mol.m}^{-3}$	35
Fig.2.2. $\text{Re}(Z)$ en fonction de $W^{-1/2}$, $C = 5 \text{ mol.m}^{-3}$	36
Fig.2.3. Représentation de $-\text{Im}(Z)$ fonction de $\omega^{-1/2}$ à $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$	37
Fig.2.4. (a) Spectres d'impédance en milieux fini et semi-infini – (b) Model de Circuit Electrique Equivalent	40
Fig.2.5. Courbes d'impédance électrochimique ajustées par le modèle de Circuit Electrique Equivalent en milieu semi-infini.....	42
Fig.2.6. Courbes d'impédance électrochimique ajustées par le modèle de Circuit Electrique Equivalent en milieu fini	43
Fig.2.7. Evolution du temps de diffusion W_s - T en fonction de l'inverse de la vitesse de rotation de l'électrode	44
Fig.2.8. Evolution du temps de diffusion W_s - T en fonction : (a) température, (b) concentration	46
Fig.2.9. Variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence. $C= 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T=20^{\circ}\text{C}$, $W = 4000 \text{ rpm}$	47
Fig.2.10. Capacité effective en fonction de la fréquence. $C= 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T=20^{\circ}\text{C}$, $W = 4000 \text{ rpm}$	48
Fig.2.11. Evolution de la CPE-P en fonction de α	49
Fig.2.12. Evolution de la CPE-T en fonction de Q_{eff}	49

Fig.2.13. Courbes de polarisation du système Ferri/Ferro $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	50
Fig.2.14. Evolution de R_2 en fonction de R_t	51
Fig.2.15. Modèle de cémentation et sa représentation comme un ensemble de micro-pile. Système Cd/Zn	53
Fig.2.16. Diagrammes d'impédance obtenus à différents temps de cémentation. Système Cd/Zn, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $C = 0.5 \text{ g.l}^{-1}$	54
Fig.2.17. Diagrammes d'impédance pour deux concentrations initiales en ion cadmium Système Cd/Zn, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 70 \text{ mn}$	54
Fig.2.18. Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédances	55
Fig.2.19. Spectres d'impédance – ajustement établi	56
Fig.2.20. Variation de la capacité de double couche en fonction du temps de cémentation pour diverses concentrations en ion cadmium	58

Symboles et abréviations

Symboles latins

Symbole	Signification	Unité
A	Surface de l'électrode de travail	m ²
a _i	Activité du constituant i	mol.m ⁻³
C ₀	Concentration initiale en ion Ferri/Ferro	mol.m ⁻³
C _d	Capacité de la double couche	F.m ⁻²
CPE-P	Puissance de la CPE	-
CPE-T	Le coefficient de la CPE	-
D	Coefficient de diffusion moléculaire	m ² .s ⁻¹
d	Diamètre de l'électrode de travail	m
E	Potentiel relatif d'électrode	V
E _{eq}	Potentiel d'équilibre	V
E ⁰	Potentiel standard	V
f	Fréquence	Hz
F	Constantes de Faraday	C.mol ⁻¹
I	Nombre complexe	-
I	Densité de courant de courant d'échange	A.m ⁻²
J	Densité du flux molaire	mol.m ⁻² .s ⁻¹
Im(Z)	Partie imaginaire de Z	Ω
i ₀	Courant d'échange	A
g	Accélération de la pesanteur	m.s ⁻²
k	Coefficient de transfert de matière	m.s ⁻¹
n	Nombre d'électrons échangés	-
p	Puissance de la CPE	-
Q _{eff}	Coefficient de la CPE effective Ω ⁻¹ cm ⁻² s ^α	-
R	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
R _t	Résistance de transfert de charge	Ω
R ₂	Résistance de transfert de charge	Ω
R _e	Résistance de l'électrolyte	Ω
R ₁	Résistance de l'électrolyte	Ω
R _d	Résistance de diffusion	Ω
R _p	Résistance de polarisation	Ω
Re(Z)	Partie réelle de Z	Ω

T	Coefficient de la CPE	-
T	Température	K
t	Temps	s
w	Pulsation	rad.s ⁻¹
W	Vitesse de rotation	rad.s ⁻¹
W _{s-P}	Pente de Warburg	-
W _{s-R}	Résistance de diffusion	Ω
W _{s-T}	Temps de diffusion	s
W _{o-R}	Warburg open terminus	-
W _{s-R}	Warburg short terminus	-
Z	Impédance	Ω
Z _j	Partie imaginaire de Z	Ω
Z'	Partie imaginaire de Z	Ω
Z _r	Partie réelle de Z	Ω
Z''	Partie réelle de Z	Ω
Z _F	Impédance faradique	Ω
Z _d	Impédance de diffusion	Ω
Z _w	Impédance de Warburg	Ω
Z _{CPE}	Impédance de la CPE	-
[OX]	Concentration de l'espèce oxydante	mol.m ⁻³
[red]	Concentration de l'espèce réductrice	mol.m ⁻³

Caractères grecs

Symbole	Signification	Unité
ν	Coefficient d'activité	-
η	Surtension	V
ν	Viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹
ω	Pulsation	rad.s ⁻¹
φ	Déphasage entre I(t) et E(t)	rad
τ	Constante de temps	s
δ	Épaisseur de la couche de diffusion	m
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
α	Coefficient de transfert anodique	-
α ₀	Coefficient de densification	mol ⁻¹ .m ³
α	Coefficient de Levich	A. s ^{1/2} .rad ^{-1/2} .m ⁻²

β	Coefficient de transfert cathodique	-
μ	Viscosité dynamique du fluide	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
β_0	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}

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.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CEE	Circuit électrique équivalent
CPE	Constant phase element

Introduction générale

Introduction générale

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est une technique très utilisée pour l'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte. Elle présente l'avantage de :

- caractériser les systèmes complexes sans les perturber,
- obtenir plusieurs informations sur un vaste domaine fréquentiel
- exploiter, dans la mesure du possible, théoriquement la réponse du système grâce aux équations de transfert
- exploiter l'analogie électrique pour interpréter les résultats d'impédancemétrie par l'intermédiaire de circuits électrique équivalent.

A la lumière de ce dernier point, les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par l'association de composants électriques, branchés en série ou en parallèle. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux d'impédance afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Notre travail s'inscrit dans cette optique.

Ce mémoire de fin d'études s'articule autour de deux chapitres:

Le premier chapitre est scindé en trois parties : la première fait le point bibliographique sur les notions de base de l'électrochimie et ses techniques de mesure. La seconde présente le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique et décrit les modèles théoriques d'impédance d'une interface solide-liquide en milieu semi-infini et fini. La description du logiciel de ZView fait l'objet de la troisième partie.

Le deuxième chapitre est subdivisé en deux parties : La première est consacrée à la vérification expérimentale des modèles théoriques d'impédance en utilisant le système Ferri/Ferro en milieu sulfate sur électrode à disque tournant. Cette confrontation des résultats théoriques et expérimentaux nous a donné la possibilité d'acquérir les connaissances initiales dans le domaine d'impédancemétrie. Par la suite ces connaissances seront utilisées pour :

- se familiariser au système d'acquisition et de traitement de données par le logiciel Zview
- construire les Circuits Electriques Equivalents modèles du système Ferri-Ferro en convection forcée et naturelle
- exploitation des résultats expérimentaux d'impédance et de voltamétrie linéaire pour valider les résultats d'ajustement numérique du modèle circuit électrique équivalent.

La deuxième partie est dédiée à modélisation par circuit électrique équivalent de l'impédance électrochimique d'un système complexe ayant trait à la cémentation du cadmium en milieu sulfate.

Chapitre 1

Recherche bibliographique

1.1. Généralités sur l'électrochimie

L'électrochimie est une discipline ayant pour but l'étude des processus interfaciales de transfert de charge entre un conducteur solide (métal) et une solution électrolytique (sel fondu, polymères, etc.). Le transport de charge est assuré par le transfert d'électrons et le déplacement d'ions dans les conducteurs solide et liquide respectivement. Le processus de transfert de charge peut s'effectuer dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface solide-liquide [1]. En conséquence, il induit le type de transformation électrochimique notamment la réduction ou l'oxydation que subit une espèce électro-active en solution : La réduction est la transformation au cours de laquelle une espèce appelée oxydant (Ox) est capable de fixer un ou plusieurs électrons. Par ailleurs, L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (Red) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons [2]. Les deux espèces constituent ce qu'on appelle communément un couple redox [3].



Le conducteur électronique solide est appelé généralement électrode (anode ou cathode). L'anode et la cathode sont les sièges des réactions d'oxydo-réduction [4]. L'association de ces deux électrodes, séparées par une solution électrolytique, constitue ce que l'on appelle une chaîne électrochimique. Cette dernière peut avoir deux modes de fonctionnement à savoir :

- mode pile : la réaction électrochimique globale (somme des deux demi réactions anodique et cathodique) produit le courant électrique circulant dans la cellule ;
- mode électrolyse : un générateur de tension extérieur est nécessaire pour que les réactions se produisent aux électrodes.

Les électrodes au contact de l'électrolyte provoquent l'apparition d'une :

1. distribution de charges interfaciales sur chacune des électrodes, appelée double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique [5] ;
2. différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte appelée potentiel absolu d'électrode. Ce potentiel est une grandeur non mesurable mais repérable par rapport à une électrode prise comme référence [6-8]. On distingue généralement :

- électrode standard à hydrogène (ENH) : Pt, H₂ (1 bar)/H⁺ (1M) dont le potentiel est nul conventionnellement
- électrode au calomel saturée (ECS): Hg/Hg₂Cl₂/KCl 0,24 V/ENH ;
- électrode argent - chlorure d'argent (ESH): Ag/AgCl/KCl 0,22 V/ENH.

Le potentiel repéré par rapport à une électrode prise comme référence est appelé tension d'électrode. Le potentiel pris par une électrode au contact de l'électrolyte est appelé potentiel d'abandon ou potentiel en circuit ouvert. Cette tension sous courant nul ne signifie pas

nécessairement que le système est en équilibre, Il peut y avoir compensation des flux de charge de différents porteurs. On a alors un potentiel mixte.

Si un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode/électrolyte entre deux espèces d'un couple redox (métal en équilibre avec ses ions), la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel d'équilibre thermodynamique d'oxydo-réduction du couple décrite par la loi de Nernst [9, 10]:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^{v_{ox}}}{(a_{red})^{v_{red}}} \quad (1.2)$$

- E^0 : potentiel standard du couple redox (V) ;
- F : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) ;
- n : nombre d'électrons échangé lors de la réaction ;
- $a_{ox/red}$: activité de l'espèce ox/red ;
- v : coefficient d'activité ;
- R : constante des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹).

Inversement le potentiel d'abandon est appelé tension mixte lorsque des espèces électro-actives appartenant à des couples différents participent spontanément à une ou plusieurs réactions d'oxydoréduction et que l'électrode n'est pas à l'état d'équilibre. C'est le cas de la cémentation électrochimique pour laquelle notre étude est dédiée.

En électrochimie, la polarisation de l'électrode est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension à l'abandon [11, 12]

$$\eta = E - E^0 \quad (1.3)$$

La réaction d'électrode (1.1) peut être décomposée en une série d'étapes consécutives élémentaires [13, 14] :

- 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.

Les réactions impliquent généralement trois phénomènes seulement (Fig.1.1) : le transport de matière de l'espèce électro-active de la solution vers l'électrode, puis le transfert d'électrons des espèces et le transport du produit de la réaction vers le cœur de la solution.

Une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection ou

diffusion. Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur l'autre ce qui permet d'identifier l'étape limitant le processus [15] :

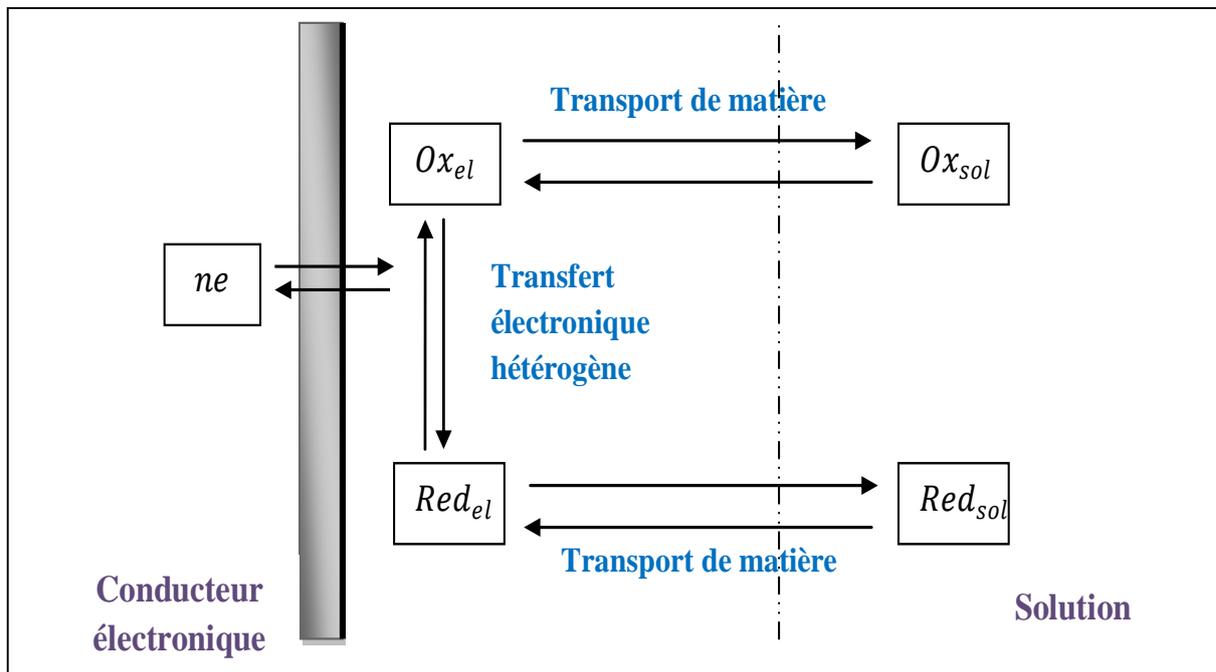


Fig.1.1. Etapes principales impliquées dans une réaction électrochimique

✓ On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant. A cet effet, lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électro-actives la présence en fortes concentrations d'un électrolyte support assure le transport des espèces vers le voisinage des électrodes et permet de négliger, dans les équations qui décrivent le mouvement des espèces en solution, le déplacement des espèces électro-actives par migration électrique devant la diffusion et/ou la convection. Ces composées sont des 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. Les plus couramment utilisés sont les chlorures de potassium ou de sodium, les sulfates de potassium ou de sodium Na_2SO_4 [16] ;

✓ La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes. Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et

l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode appelée couche limite de diffusion.

✓ La convection d'un fluide correspond au mouvement pris par ce fluide sous l'influence de variations de certains facteurs. La convection est dite libre ou naturelle lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompage) mais par des variations locales de masse volumique, qui elles-mêmes peuvent résulter de variations locales de température, et surtout des différences de concentration provenant des réactions comme nous l'avons vu précédemment. La convection est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (pompe, champ magnétique...). La convection par le mouvement qu'elle crée dans la solution augmente le déplacement des espèces électro-actives vers l'électrode ce qui a pour effet de confiner le gradient de concentration près de l'électrode et d'augmenter le courant en conséquence (Fig.1.2).

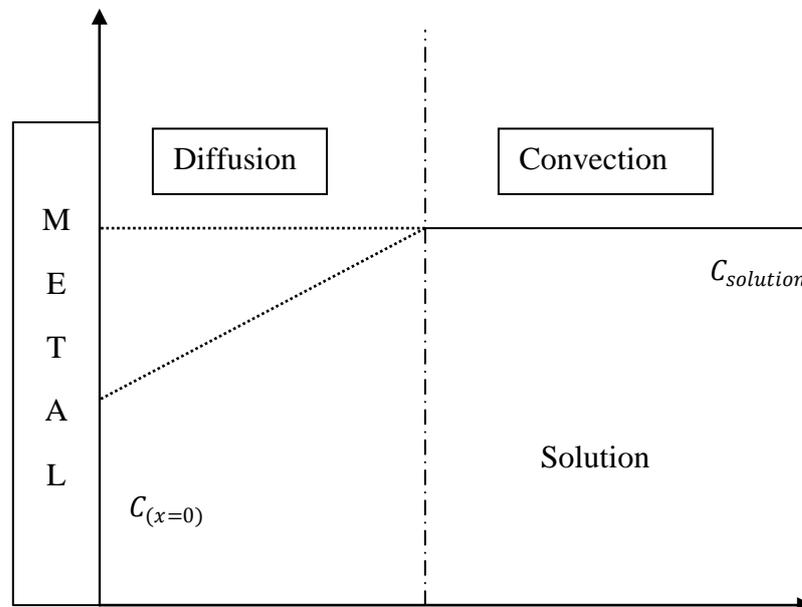


Fig.1.2. Profil de concentration stationnaire. Modèle de Nernst

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution temporelle du potentiel d'abandon. Cette méthode permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode [17].

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesurer la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode

permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long [18].

La voltampérométrie cyclique est une technique qui consiste à parcourir un domaine potentiel avec une vitesse de balayage donnée et à mesurer le courant correspondant. L'analyse des voltamogrammes obtenus permet d'identifier les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte [19, 20].

La voltamétrie linéaire est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [21, 22]. Ces courbes nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange [23].

Pour une réaction sous contrôle d'activation pure, l'équation de Butler-Volmer permet de relier le courant traversant l'électrode à son potentiel :

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right) \right) \quad (1.3)$$

- i : densité de courant ($A.m^{-2}$)
- i_0 : densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$)
- α : coefficient de transfert anodique sens Red \rightarrow Ox
- F : nombre de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits ($8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

Relation de TAFEL : une des composantes (cathodique ou anodique) de la relation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre lorsque :

- ✓ $\eta \gg 0$: la composante **cathodique** est négligeable

$$\text{Log}(i) = \text{log}(i_0) + b\eta \quad b < 0$$

- ✓ $\eta \ll 0$: la composante **anodique** est négligeable.

$$\text{Log}(i) = \text{log}(i_0) + b\eta \quad b > 0$$

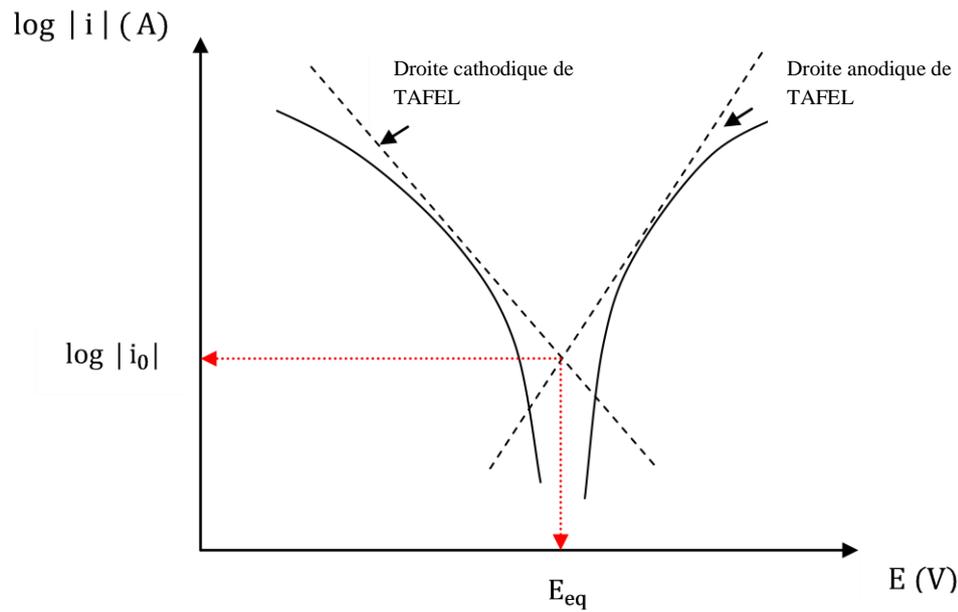


Fig.1.3. Représentation des courbes de TAFEL pour le system Ox/Red

La technique de l'électrode a disque tournant (E.D.T), introduite dans les années quarante par Levich est fréquemment, est largement utilisée pour les mesures cinétiques et la détermination des grandeurs physico-chimiques des espèces electroactives [24-26]. L'avantage majeur du disque tournant est que l'on dispose, en régime laminaire, d'une solution analytique dite solution de Levich permettant d'évaluer le coefficient de transfert de matière vers la surface d'un disque lisse [27]:

$$k = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}W^{1/2} \quad (1.4)$$

avec

- k : coefficient de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
- W : représente la vitesse de rotation de l'électrode ($rad.s^{-1}$),
- ν : viscosité cinématique du milieu ($m^2.s^{-1}$).
- D : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$).

Les diagrammes de Levich consistent à tracer les variations du coefficient de transfert de matière k en fonction de la racine carrée la vitesse de rotation de l'électrode W . La pente de cette droite permet d'accéder à l'épaisseur de la couche limite via l'expression (1.4) de Levich

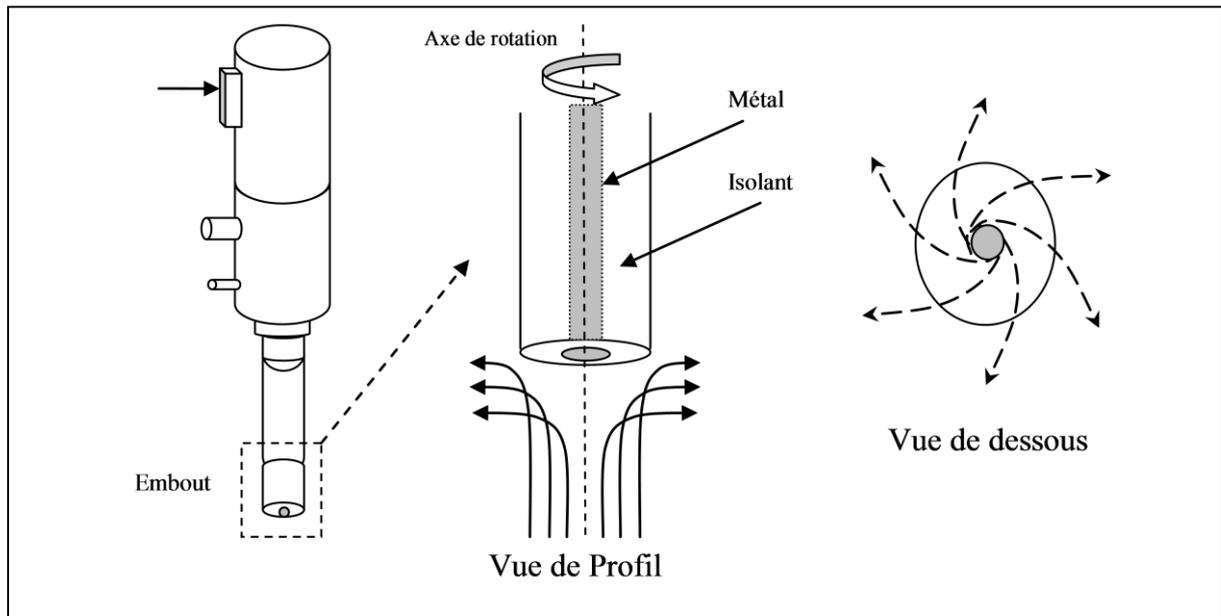


Fig.1.4. Electrode à disque tournant et les lignes de courant induites par sa rotation

1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (Fig.1.5). Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [28], notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [29]. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [30].

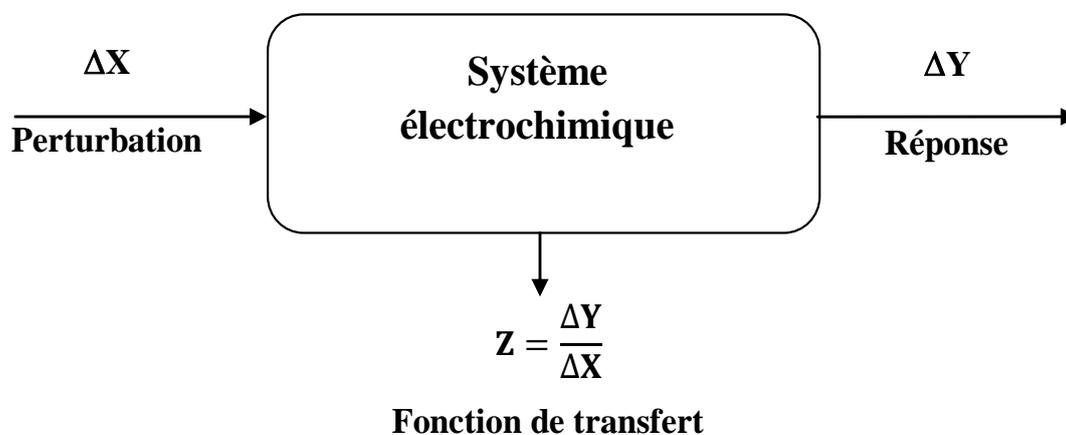


Fig.1.5. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [28]. Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [28, 31] à savoir :

- le transfert de charge,
- le transport de matière,
- phénomènes d'adsorption et désorption (Fig.1.6).

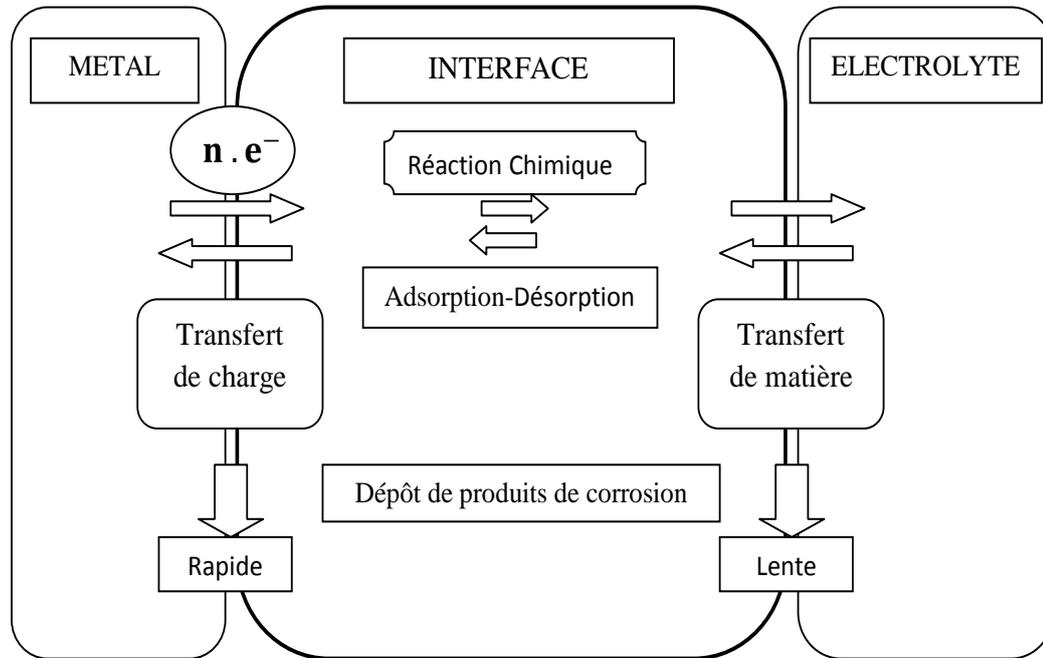


Fig.1.6. Processus interfaciaux métal/électrolyte

Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement sous la forme [17] :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (1.5)$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (1.6)$$

Ici, ω représente la pulsation (rad.s^{-1}) et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ (Fig.1.7). Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [32, 34] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (1.7)$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

1. forme algébrique

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (1.8)$$

2. forme exponentiel

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (1.9)$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, Z_r et Z_j sont ses parties réelle et imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = ||Z(\omega)||\cos(\varphi) \quad (1.10)$$

$$Z_j(\omega) = ||Z(\omega)||\sin(\varphi) \quad (1.11)$$

le module et la phase sont donnés par :

$$\begin{cases} Z(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \\ \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \end{cases} \quad (1.12)$$

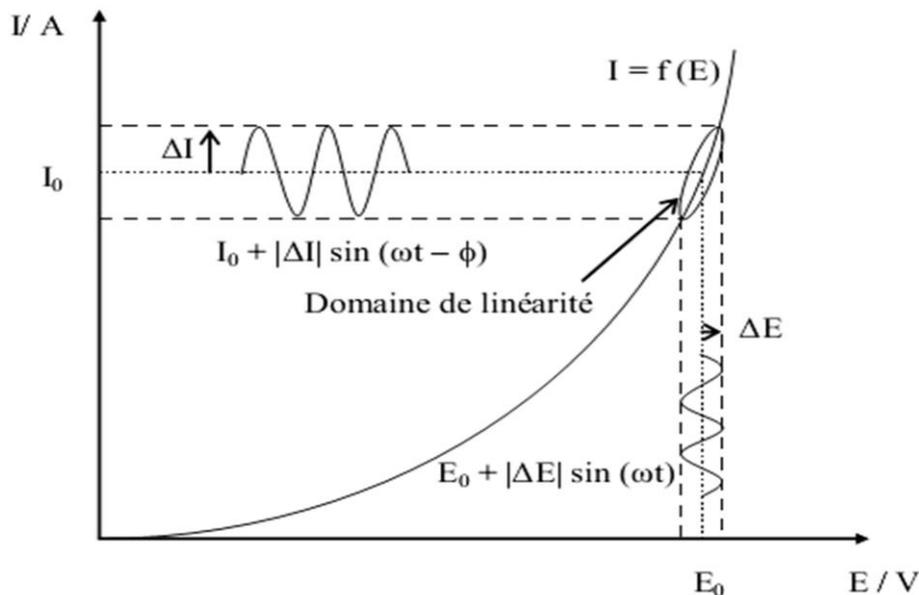


Fig.1.7. Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

1.2.1. Analyse graphique de l'impédance électrochimique

L'impédance est représentée dans un diagramme de Nyquist et de Bode [33]. Dans le plan de Nyquist (Fig.1.8a), l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$ et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Dans le plan de Bode (Fig.1.8b), l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module [35]. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance et la représentation de Bode complète la vision du domaine de fréquence [36, 37]. Autrement dit, ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

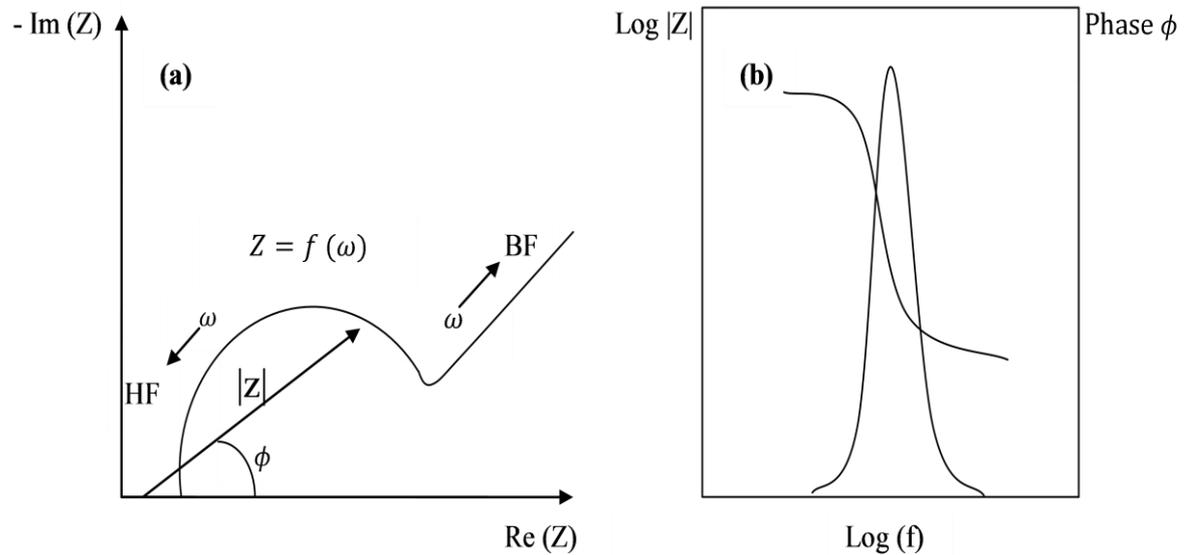


Fig.1.8. Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b).

1.2.1.1. Transfert de charge pur

Pour un transfert de charge pur, l'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist se réduit à un demi-cercle schématisé par la figure (1.9). Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge R_t à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche C_{dc} [32]. L'impédance faradique Z_F se réduit donc à la résistance de transfert de charge notée R_t :

$$Z_F = R_t = \frac{RT}{nFi_0} \quad (1.13)$$

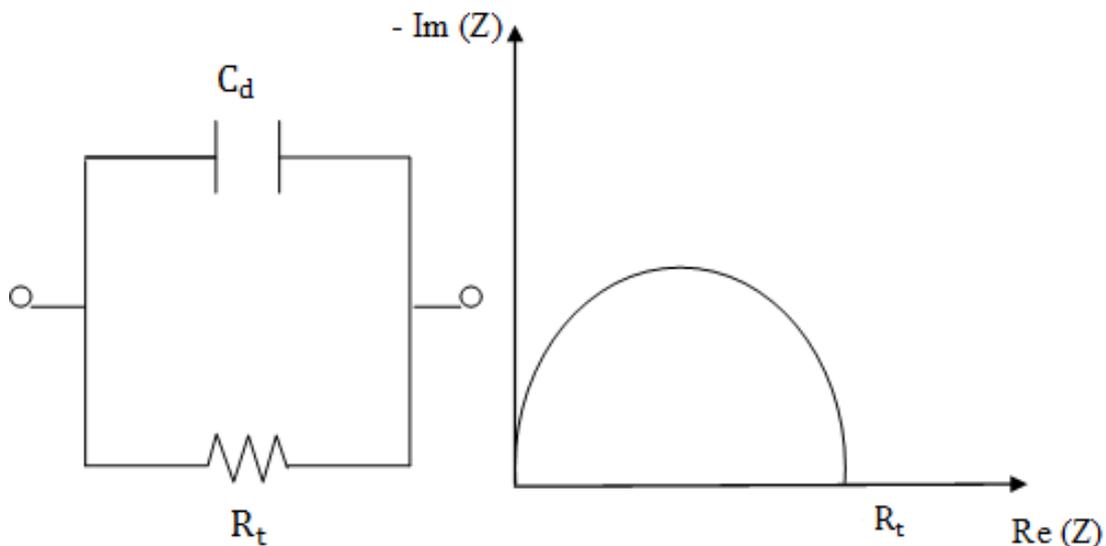


Fig.1.9. Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure

1.2.1.2. Transfert de charge et diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation diffusion on est conduit au circuit électrique équivalent dit de Randles représenté sur les figures (1.10) et (1.11). Ce circuit comporte une résistance de l'électrolyte R_e , une capacité double couche C_d , et une impédance Faradique Z_f composée d'une résistance de transfert de charge R_t et d'une résistance de diffusion Z_d dite impédance de Warburg. Cette dernière a été calculée à partir de la résolution de la deuxième loi de Fick [39]:

1. Pour un milieu semi infini, l'impédance de Warburg est de la forme :

$$Z_w = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (1.14)$$

avec

$$\xi = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) \quad (1.15)$$

- R : constante des gaz parfait ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).
- T : température (K).
- F : constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$).
- n : nombre d'électrons échangés.
- A : surface de l'électrode (m^2).
- C_i : concentration volumique des espèces qui diffusent ($mol.m^{-3}$).
- D_{ox}, D_{red} : coefficients de diffusion de la forme oxydante et réductrice ($m^2.s^{-1}$).

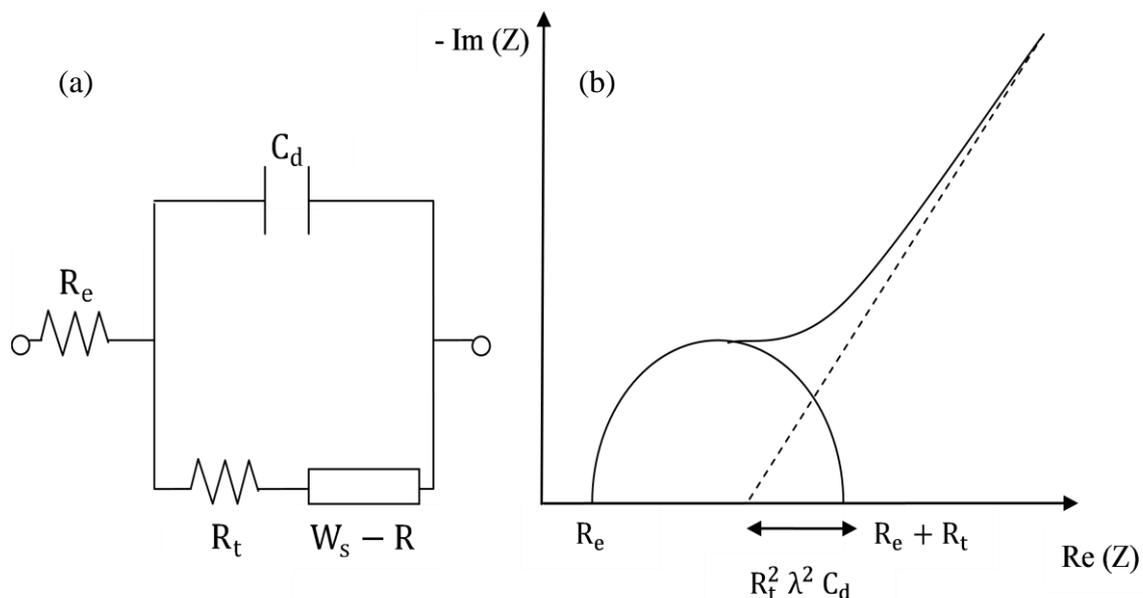


Fig.1.10. Impédance d'une cinétique mixte en milieu semi-infini

Dans le plan de Nyquist l'impédance de Warburg donne une droite de 45°. La partie haute fréquence du diagramme d'impédance de la figure (1.10.b) est un demi-cercle représentant R_t en parallèle avec C_{dc} alors que la partie basse fréquence est une impédance de Warburg.

- Pour un milieu fini, l'impédance de Warburg est donnée par l'équation suivante [7]:

-

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[\frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{red}})}{c_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{ox}})}{c_{ox}\sqrt{D_{ox}}} \right] \\ \tau = \frac{\delta^2}{D} \quad ; \end{array} \right. \quad (1.16)$$

ici τ représente le temps de diffusion. On remarque que :

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

$$R_p = R_e + R_t + R_d \quad (1.17)$$

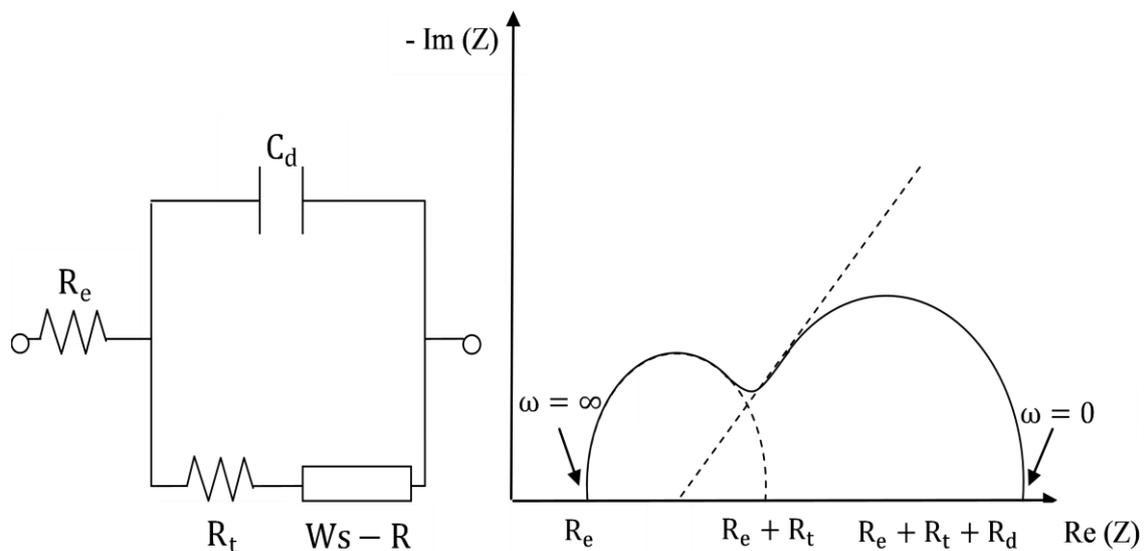


Fig.1.11. Impédance d'une cinétique mixte en milieu fini

1.2.2. Système complexe

Pour l'interprétation des courbes d'impédance, l'approche système basée sur la recherche de schémas électriques équivalents est largement utilisée pour ce cas de figure (batteries, piles à combustibles, etc.). Elle est réalisée généralement grâce à des logiciels de simulation numérique.

L'inconvénient majeur de cette approche réside dans le fait que le circuit électrique modèle n'est pas souvent le seul possible, c'est-à-dire il n'y a pas unicité entre un circuit équivalent et le système étudié [1].

Notre travail qui s'inscrit dans cette perspective vise à utiliser un logiciel appelé ZView pour modéliser les impédances électrochimiques par circuits électriques équivalents. Pour se familiariser avec ce logiciel nous avons vérifié en premier lieu les lois théoriques d'impédancemètrie de Warburg en milieu fini et semi-infini, ensuite nous avons procédé à la vérification des résultats de l'ajustement numérique du modèle circuit électrique équivalent correspondant. Dans un deuxième lieu, nous avons appliqué l'approche de circuit électrique équivalent à un système complexe à savoir la cémentation du cadmium en milieu sulfate.

1.3. Description du Logiciel ZView

ZView est un logiciel utilisé pour la représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données impédancemétrie à partir de simulation de circuits électriques équivalents.

1.3.1. Interface graphique

Après démarrage du programme ZView ce dernier affiche une fenêtre principale «ZView» constituée de deux graphes intitulés « Complex # 1 » et « Bode # 1 » placés l'un à côté de l'autre. Ces deux graphes représentent respectivement les diagrammes de Nyquist et de Bode.

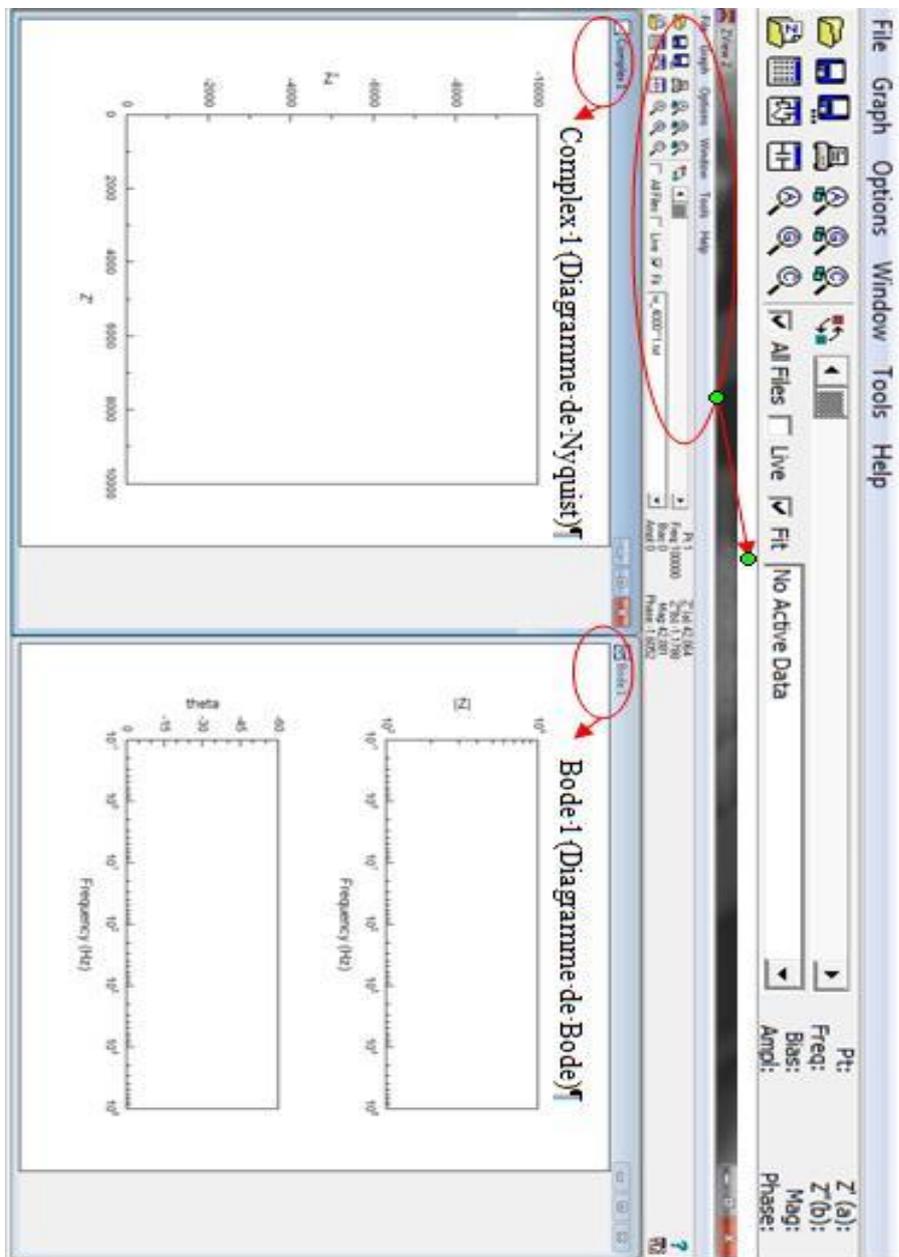


Fig.1.12.Interface ZView

Cette fenêtre principale est gérée par une barre de tâche représentée organisée comme suit :

- **File :** utilisé pour charger les fichiers de données, enregistrer les fichiers d'installation et configurer l'imprimante, etc.
- **Graph :** utilisé pour créer de nouveaux graphiques.
- **Options :** contrôle le niveau de tous les graphes d'AutoScaling.
- **Window :** change la façon dont les graphiques sont affichés sur l'écran.
- **Tools :** utilisé pour modifier, fusionner et supprimer des données d'une part ; ajouter, soustraire des composants électriques d'autre part.
- **Help :** peut être utilisée pour accéder aux fichiers d'aide ZView.

Les icônes de la barre d'outils sont, en fait, des raccourcis vers la plupart des fonctions ou tâches. Il suffit de positionner la souris sur une icône pour faire apparaître la boîte de dialogue décrivant la fonction icônes.

La barre de titre du graphique actif (Complex # 1 ou Bode #1) est mise en surbrillance tandis que l'autre reste inactif comme la figure (1.12) le montre. A ce moment-là le graphique actif peut être modifié (ajout de texte, réglage des axes, etc. ...).

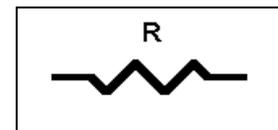
Les spectres expérimentaux d'impédance sont souvent modélisés à l'aide d'un circuit électrique équivalent en ajustant ses paramètres pour produire un spectre similaire. Les composants électriques (résistances, condensateurs, inductance, etc.) et quelque composante qui n'ont pas une analogie électrique comme les éléments constants de phase, impédance de Warburg, sont ensuite adaptés aux caractéristiques physiques de la cellule de mesure. Cependant il est nécessaire que les différents éléments ou groupes d'éléments aient une réalité électrochimique, c'est-à-dire qu'ils puissent être associés à des processus élémentaires tels que la diffusion, la migration ou les transferts de charges.

1.3.2. Composants électrique de ZView et impédances

Les éléments préconisés par ZView sont les suivants :

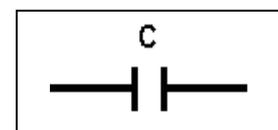
a) **R – Résistance**

$$Z = R$$



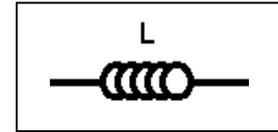
b) **C - Condensateur**

$$Z = \frac{1}{j\omega C}$$



c) L - Inductance

$$Z = j\omega L$$



d) Les éléments Warburg

Les courbes d'impédance pour les deux versions de l'élément Warburg sont présentés dans la figure (1.13) et montrent la pente caractéristique de 45 ° pour les hautes fréquences et passer à un demi-cercle pour les fréquences inférieures. Le « open circuit terminus » se comporte comme la connexion en série de l'élément « short circuit terminus » avec un condensateur et prend l'allure d'une droite aux basses fréquences.

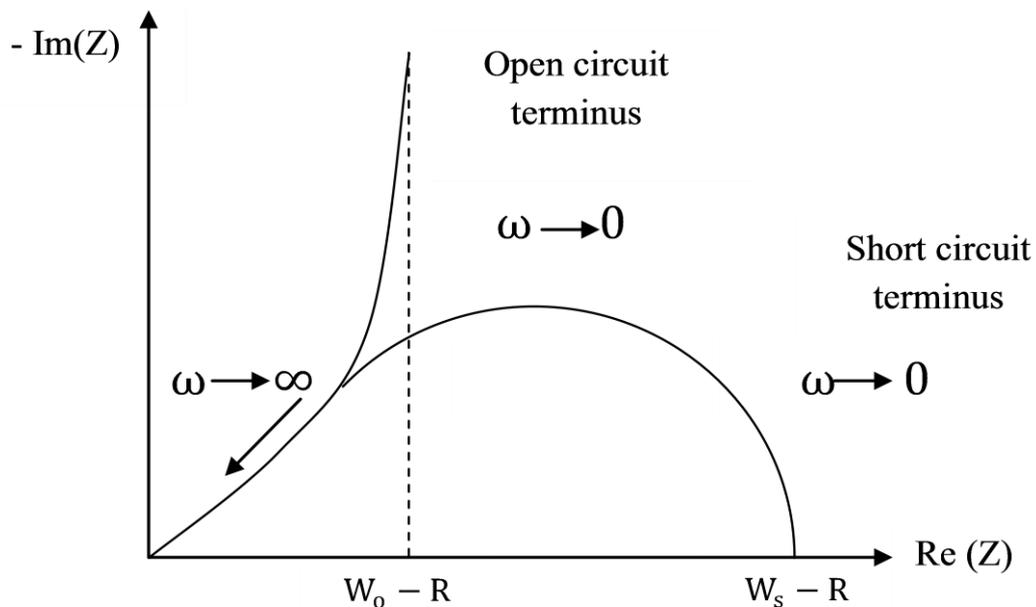
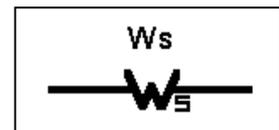


Fig.1.13. Courbe de Nyquist pour un milieu fini

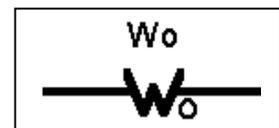
✓ Finite Length Warburg - Short Circuit Terminus

$$Z_{W_s} = R * \tanh([I * T * w]^P) / (I * T * w)^P$$



✓ Finite Length Warburg - Open Circuit Terminus

$$Z_{W_o} = R * \operatorname{ctnh}([I * T * w]^P) / (I * T * w)^P$$



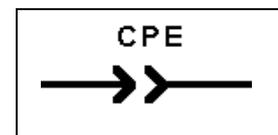
P : représente la puissance de l'impédance de Warburg fixé à 0.5 pour un milieu fini et/ou semi-infini.

Dans le logiciel ZView, les éléments de Warburg sont symbolisés par W et repérés par l'indice s et o pour le Short Circuit Terminus et Open Circuit Terminus respectivement. Par ailleurs, les termes des équations ci-dessus sont repérés comme suit :

- la résistance de diffusion R et repérée par W-R (Ω)
- le temps de diffusion T et repéré W-T (s)
- la puissance P est repérée par W-P (-)

e) CPE - Constant phase Element

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(I*W)^P}$$



Selon la formule ci-dessus, les paramètres associés au CPE sont le coefficient T et l'exposant P représentés dans le logiciel ZView comme suit :

- T correspond à CPE-T ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^P$).
- P correspond à CPE-P (-)

En fonction de la valeur de l'exposant, la CPE présente un comportement analogue aux composants simples utilisés dans les circuits équivalents [40-44]:

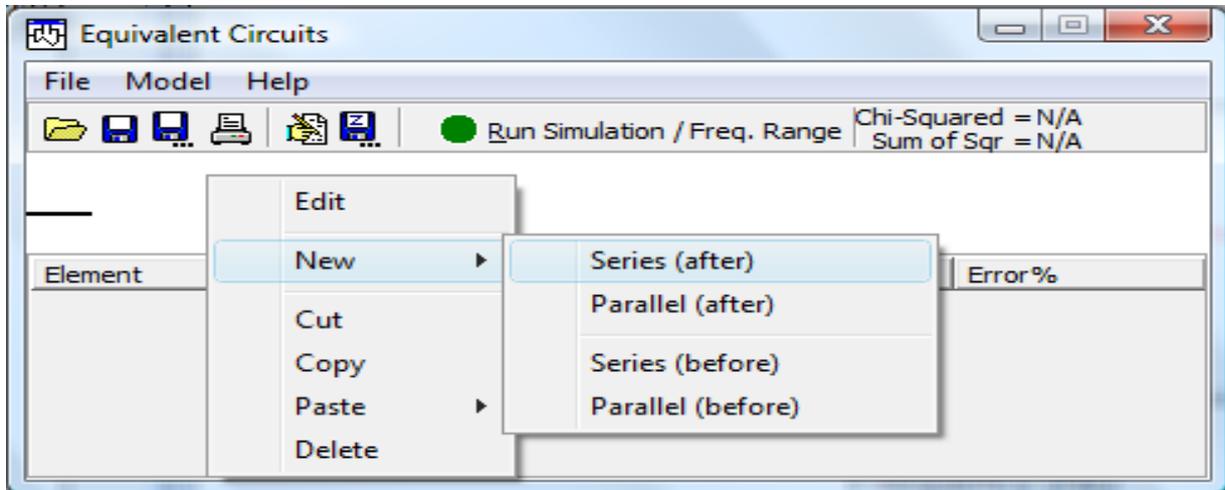
- ✓ P = -1, la CPE est équivalente à une inductance
- ✓ P = 0, la CPE est équivalente à une résistance R
- ✓ P = 0.5, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg (milieu immobile).
- ✓ P = 1, représente une pure capacité
- ✓ $0 < P < 1$, on parle de capacité équivalente dont le calcul fera l'objet de la partie cémentation dans le présent travail.

1.3.3. Méthodologie d'ajustement et de simulation

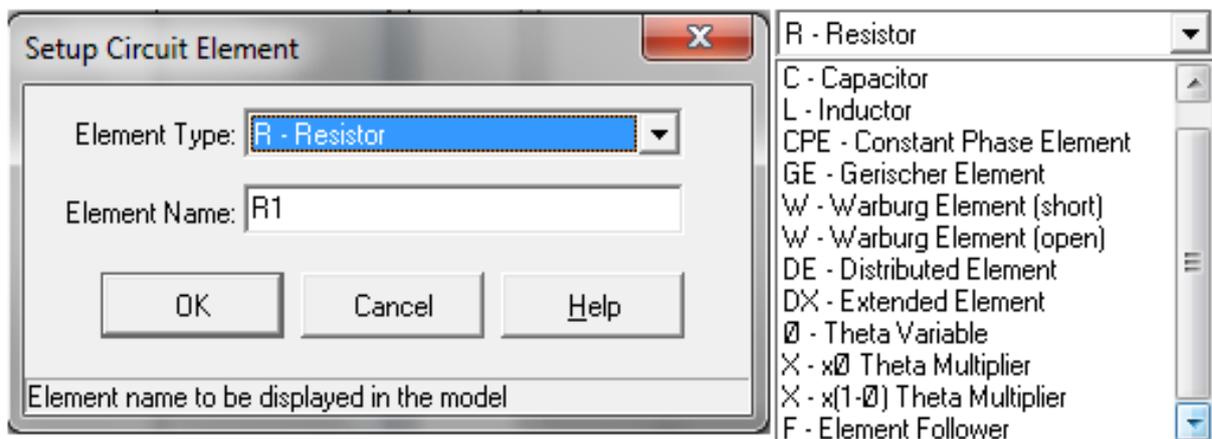
La simulation consiste à déterminer les valeurs de l'impédance électrochimique à partir d'un circuit électrique équivalent connu préalablement. Pour ce faire il suffit de construire ce circuit par insertion d'une séquence d'éléments en série ou en parallèle et d'introduire les valeurs de ses différents composants conformément aux étapes suivantes :

➤ Sélectionner **T**ools | **E**quivalent Circuit... (Ou cliquez sur l'icône ). La fenêtre ci-dessous s'affiche

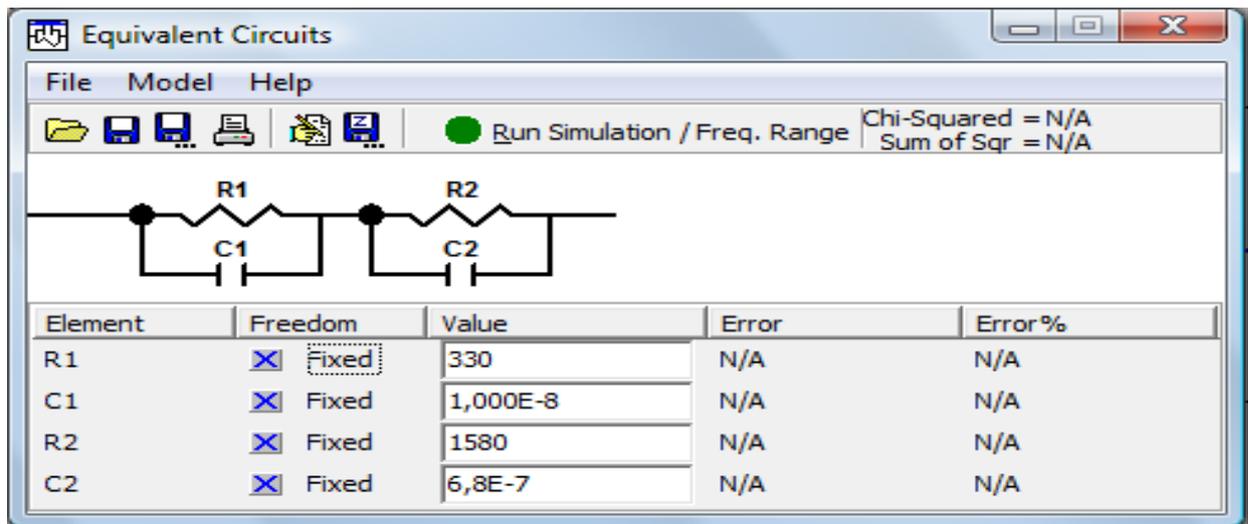
➤ Dans le menu circuits équivalent, sélectionnez **F**ile | **N**ew Model



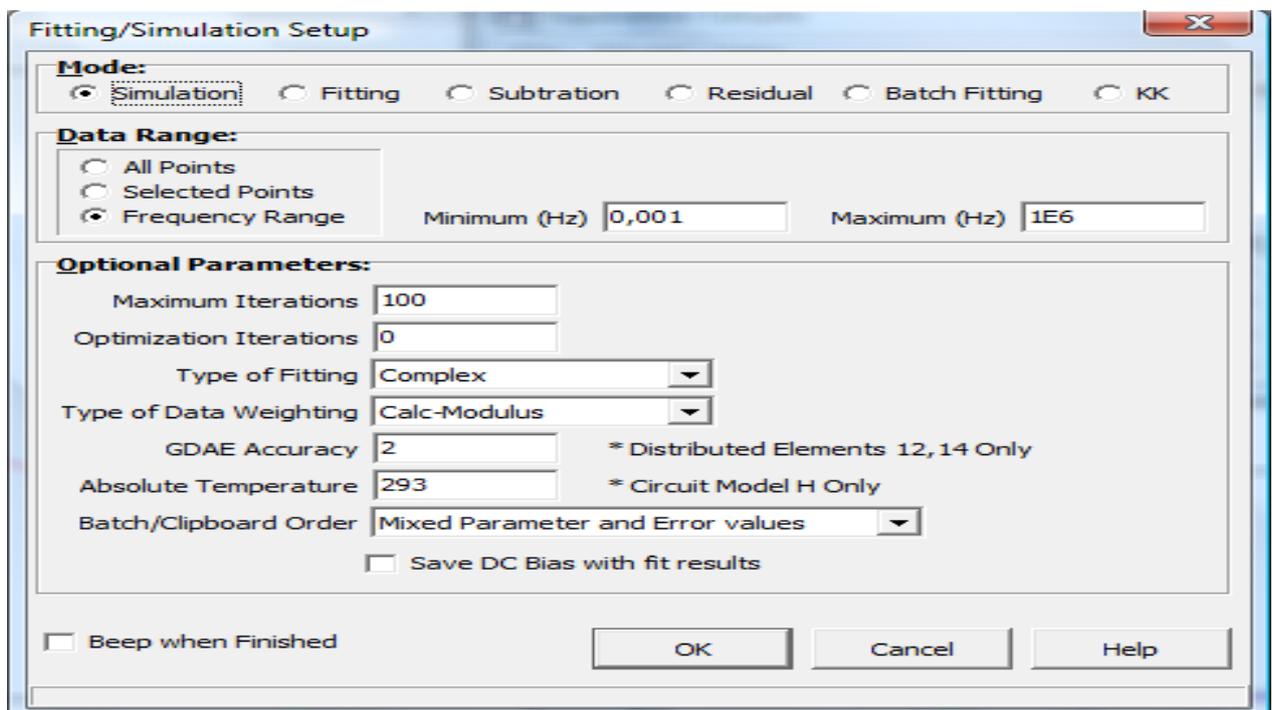
➤ Cliquez avec le bouton droit de la souris à l'intérieur de la zone d'affichage, ensuite sélectionner **N**ew | **S**eries (after). La fenêtre suivante s'affiche :



➤ Pour construire le circuit électrique que l'on désire étudier, on sélectionne successivement les éléments qui conviennent en respectant sa structure. Pour ce faire, il suffit de cliquer à chaque fois sur le bouton droit de la souris pour mettre en parallèle ou en série les éléments ainsi sélectionnés



- On porte les valeurs de chaque élément constituant notre circuit équivalent
- On s'assure que les cases de la colonne « Freedom » sur l'option « Fixed »
- On vérifie que la case simulation se trouvant dans « **Model | Edit Paramètre** » est cochée. On fixe la gamme des fréquences et des différents paramètres (nombre d'itérations, etc)



- On clique sur le bouton « **Run Simulation** ». Après quelques secondes, l'ordinateur émet un signal sonore qui signifie que les calculs ont été effectués et les diagrammes de Nyquist et de Bode sont immédiatement affichés

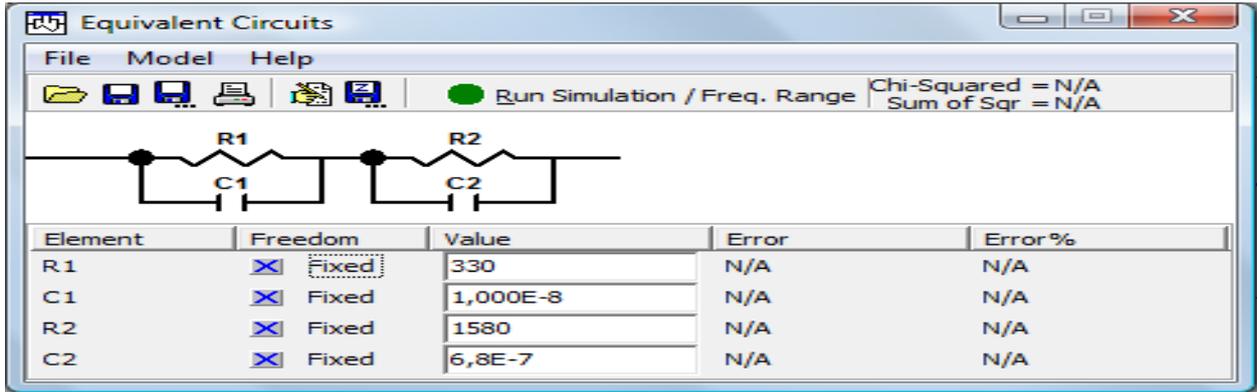


Fig.1.14. Circuit électrique- Simulation établie

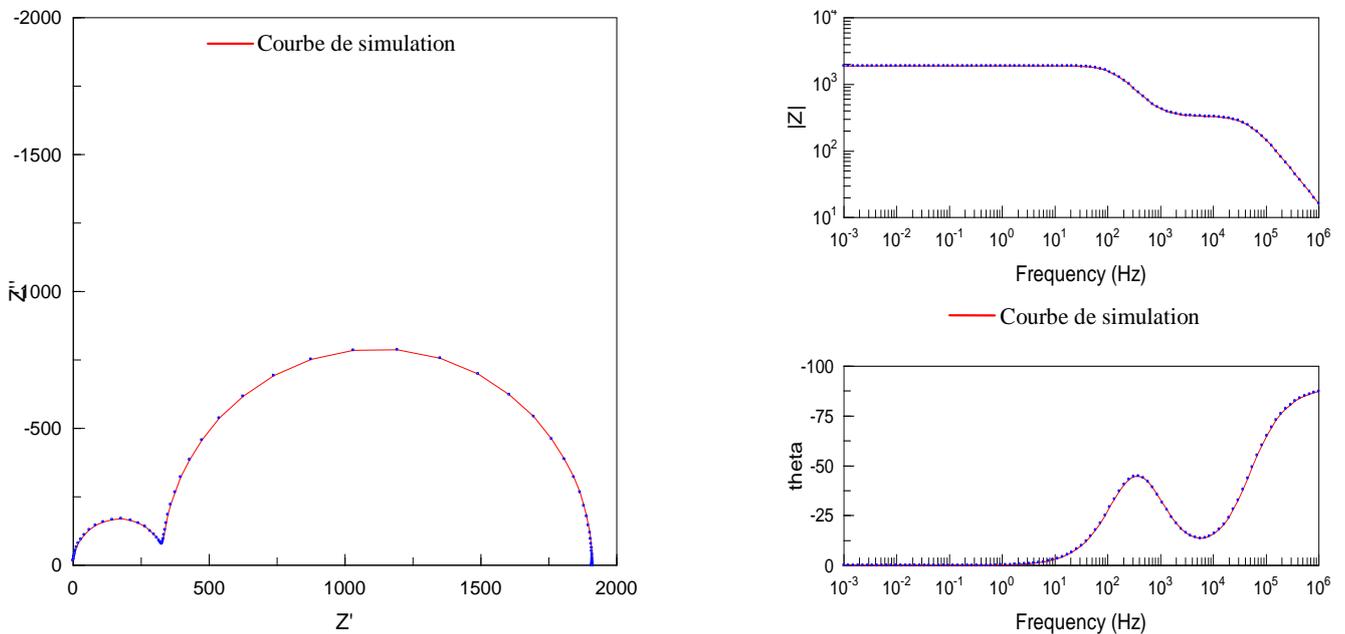


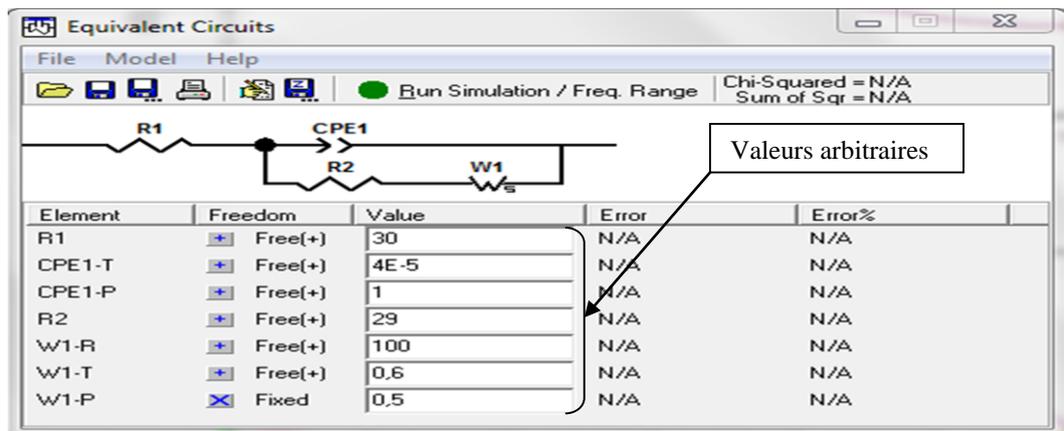
Fig.1.14. Circuit électrique- Simulation établie

L'ajustement des résultats d'impédancemétrie consiste à la recherche d'un circuit électrique équivalent traduisant les phénomènes mis en jeu.

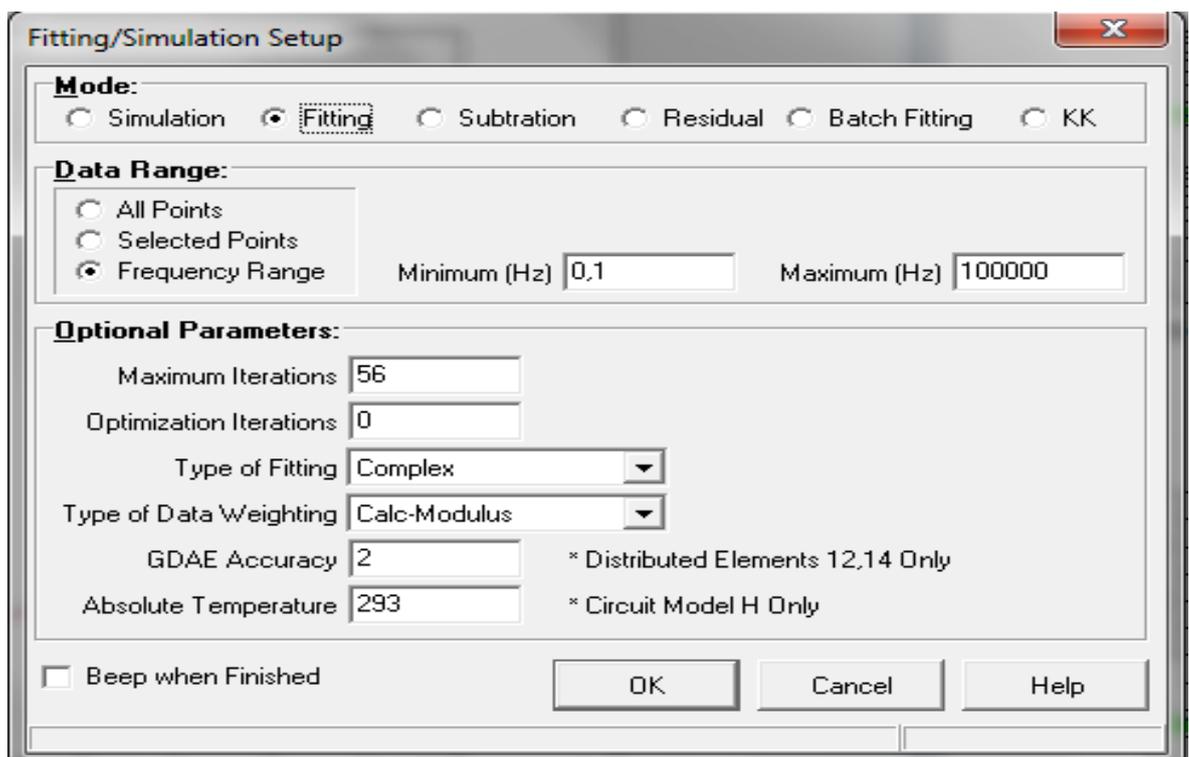
Pour effectuer un ajustement, on procède comme suit :

- construire un circuit électrique équivalent selon les étapes décrites ci-dessus
- pour amorcer les calculs, on porte des valeurs arbitraires pour chaque élément constituant le modèle en s'assurant que les cases de la colonne « Freedom » sont sur l'option « Free ». Nous soulignons que la résistance de l'électrolyte et de polarisation sont généralement connues préalablement à partir des spectres d'impédances. A cet effet pour fixer ces résistances à leur

propre valeur il est impératif de mettre les cases « Freedom » correspondantes sur l'option « Fixed »



- On vérifie que la case fitting se trouvant dans « **Model | Edit Paramètre** » est cochée.
- On fixe la gamme des fréquences et des différents paramètres (nombre d'itérations, etc)



➤ On clique sur le bouton « **Run fitting** ». Après quelques secondes, l'ordinateur émet un signal sonore qui signifie que les calculs ont été effectués. Le diagramme d'impédance expérimental ainsi la courbe de tendance du circuit électrique équivalent sont alors affichés sur la fenêtre principale. A ce moment les valeurs ajustées des éléments du circuit équivalent seront alors calculées.

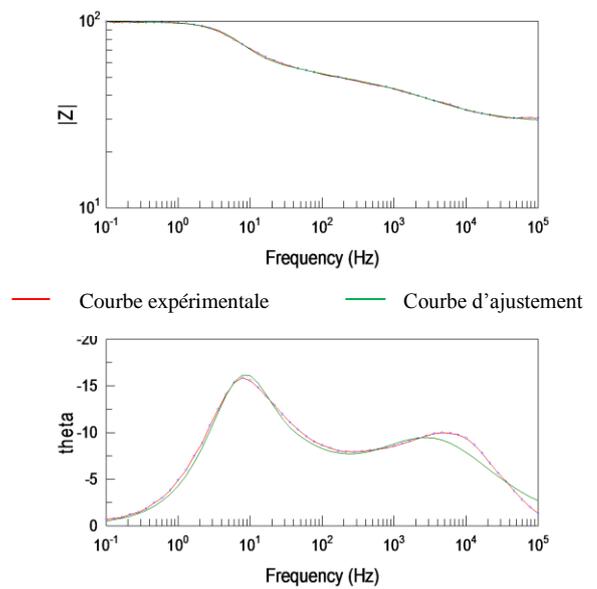
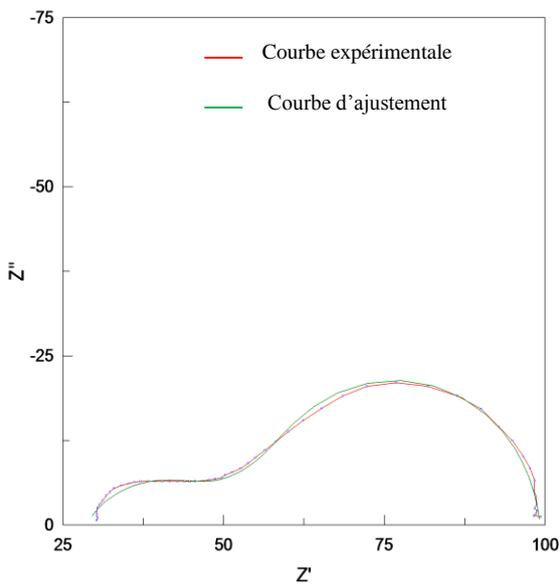
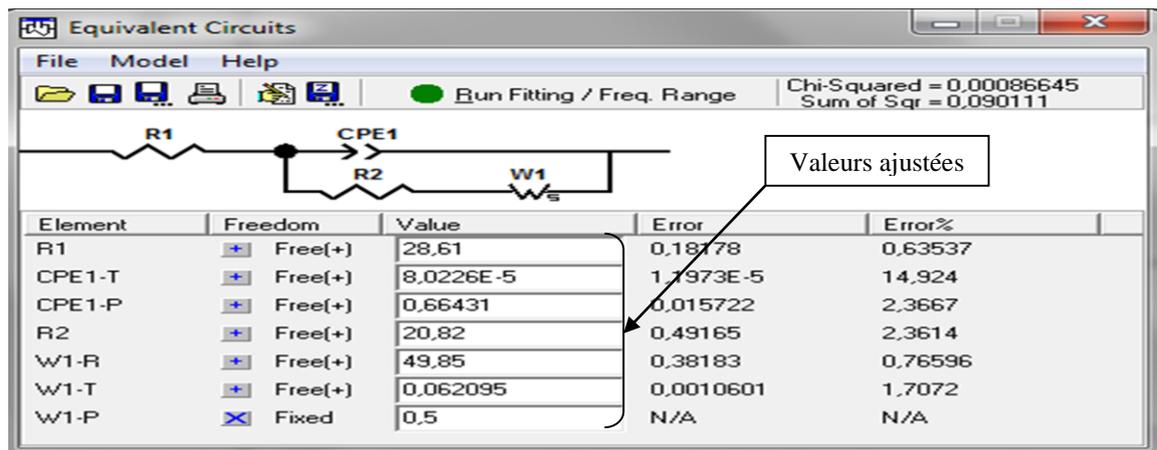


Fig.1.15. Circuit électrique- Ajustement établie

Chapitre 2

Résultats et discussions

2.1. Introduction

Pour mener à terme cette étude consacrée à la modélisation d'impédance électrochimique par circuit électrique équivalent, nous avons eu l'occasion de récupérer au niveau du laboratoire LECVE une base de données expérimentale de mesures électrochimiques d'impédancemétrie et de voltammétrie linéaire en milieu fini et semi-infini. Ces dernières concernent le système classique Ferri/Ferro sur une électrode à disque tournant.

Pour certifier et conforter les mesures expérimentales obtenues du système Ferri/Ferro sur le disque tournant [37], nous avons commencé par la vérification des lois théoriques d'impédancemétrie en milieux mobile et immobile. Par la suite, l'exploitation des mesures expérimentales d'impédancemétrie nous a amené à construire le circuit électrique équivalent traduisant les phénomènes mis en jeu pour l'ensemble des paramètres opératoires. A cet effet, une confrontation des impédances expérimentales avec les résultats d'ajustement issus de ce circuit a été effectuée. Après plusieurs tentatives infructueuses une bonne superposition des spectres d'impédance a été aperçue pour les deux milieux hydrodynamiques suscités.

Nous avons examiné ensuite les résultats d'ajustement numérique obtenus via le circuit électrique équivalent. Dans un premier temps, une confrontation du temps de diffusion W_s-T obtenu avec l'élément Warburg Short Terminus avec les lois de Levich et la corrélation de Marchiano-Arvia a été réalisée, pour les milieux fini et semi-infini respectivement. Nous avons également, exploité les résultats d'ajustement de la Constant Phase Element (CPE) pour confronter les valeurs numériques de la capacité effective de la double couche CPE-T voir sa puissance CPE-P avec les valeurs expérimentales respectives symbolisées par Q_{eff} et α (Eq.2.16). Dans un second temps, nous avons exploité les mesures expérimentales de la voltammétrie linéaire pour déterminer la résistance de transfert de charge qu'on a confronté aux mesures d'ajustement numérique issues du modèle du circuit électrique équivalent.

Enfin, la modélisation par circuit électrique équivalent à été appliquée pour étudier le comportement d'un système relativement complexe ayant trait à la cémentation électrochimique du cadmium en milieu sulfate.

2.2. Exploitation des résultats d'impédancemétrie

Les mesures d'impédance ont été effectuées dans une cellule classique en verre à trois électrodes [37] : une électrode de travail en platine, une contre électrode en acier inoxydable et une électrode de référence au calomel saturée. L'appareillage ayant servi pour les mesures d'impédance est un analyseur de fréquence de marque AUTOLAB piloté par un logiciel nommé FRA.

Les diagrammes d'impédance électrochimique exploités dans la présente étude ont été déterminés au potentiel d'abandon du système Ferri/Ferro. La gamme de fréquence exploitée va de 10^5 jusqu'à 0.1Hz pour détecter les phénomènes relativement lents. Quant à l'amplitude du signal sinusoïdal superposé, elle est de l'ordre 10 mV. Ce choix a été fait d'une manière à respecter la linéarité de la réponse et permettre un rapport signal/bruit acceptable. Les diagrammes typiques de Nyquist correspondant à ces impédances sont présentés sur la figure (2.1).

A basse fréquence, l'allure générale exhibe une évolution des spectres en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. 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.

A haute fréquence, on constate une superposition des spectres en fonction la vitesse de rotation de l'électrode ; les valeurs de la résistance de transfert de charge et du 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 (Fig.2.1), les diagrammes expérimentaux présentent un comportement diffusif de type Warburg à basse fréquence (pente de 45°) 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 (τ).

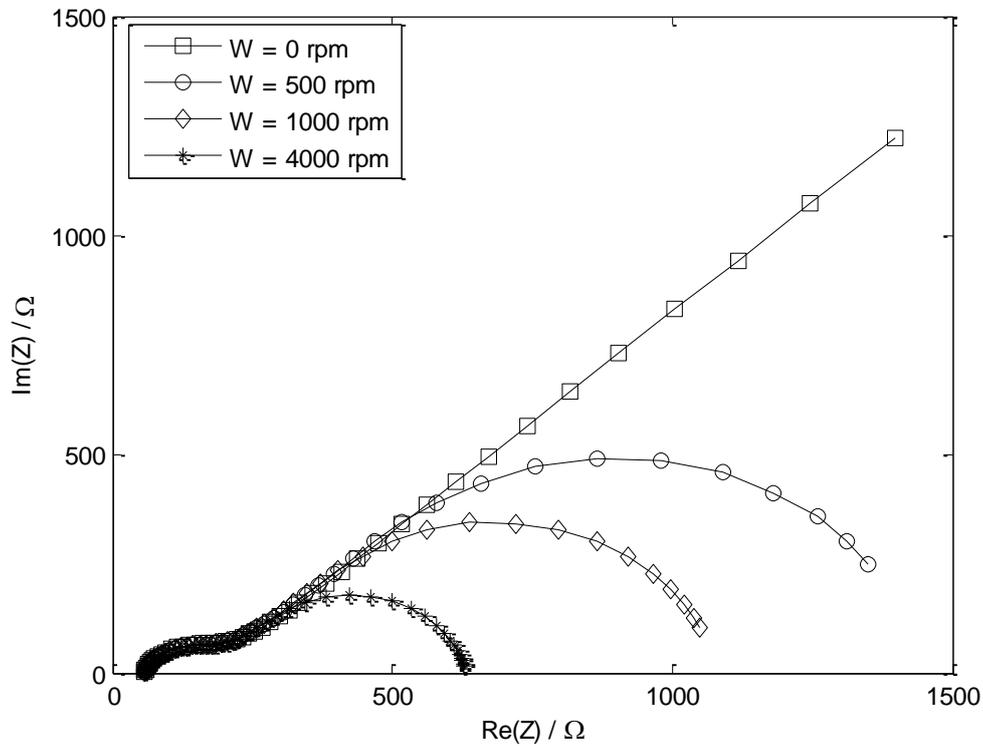


Fig.2.1. Diagrammes de Nyquist en milieux agité et immobile. $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C = 5 \text{ mol.m}^{-3}$

2.2.1. Vérification des lois théoriques de l'impédance électrochimique

a. Milieu agité

L'impédance Warburg en milieu agité est donnée par l'équation (2.14) que nous rappelons ci-dessous [32]:

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[\left(\frac{\tanh(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{red}}}} \delta_{\text{red}})}{C_{\text{red}} \sqrt{D_{\text{red}}}} \right) + \left(\frac{\tanh(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{\text{ox}}}} \delta_{\text{ox}})}{C_{\text{red}} \sqrt{D_{\text{ox}}}} \right) \right] \quad (2.1)$$

une réorganisation de la formule ci-dessus après introduction du temps de diffusion conduit à :

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A} \left(\frac{\delta}{D_{\text{red}}} \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{\text{red}}})}{C_{\text{red}} \sqrt{j\omega\tau_{\text{red}}}} \right) + \left(\frac{\delta}{D_{\text{ox}}} \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{\text{ox}}})}{C_{\text{ox}} \sqrt{j\omega\tau_{\text{ox}}}} \right) \quad (2.2)$$

Pour un system redox où $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = D$; $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}} = C_0$, l'impédance de Warburg devient :

$$Z_w = \frac{2RT}{n^2 F^2 A} \left(\frac{\delta}{D} \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau})}{C_0 \sqrt{j\omega\tau}} \right) \quad (2.3)$$

cette équation est équivalente à l'impédance de l'élément Warburg Short Terminus de logiciel Zview donnée par l'expression ci-dessous [40]:

$$Z_{Ws} = R * \tanh([I * T * w]^P) / (I * T * w)^P \quad (2.4)$$

aux très faibles fréquences où les phénomènes de diffusion prédominent, c'est-à-dire lorsque la fréquence tend vers zéro, l'impédance de Warburg tend vers une valeur réelle donnée par :

$$Z_w = Z_r = \frac{2RT}{n^2 F^2 C_0 A D} \delta \quad (2.5)$$

l'association de la formule (2.5) à l'équation de Levich (1.4) conduit à l'expression suivante :

$$\begin{cases} Z_r = \text{Cste} W^{-1/2} \\ \text{Cste} = \frac{2RT}{n^2 F^2 C_0 A} D^{-2/3} \nu^{1/6} \end{cases} \quad (2.6)$$

L'exploitation des courbes d'impédances obtenues à différentes vitesses d'agitation lorsque la fréquence tend vers zéro nous a permis de tracer la courbe traduisant l'évolution de cette partie réelle en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (Fig.2.2)

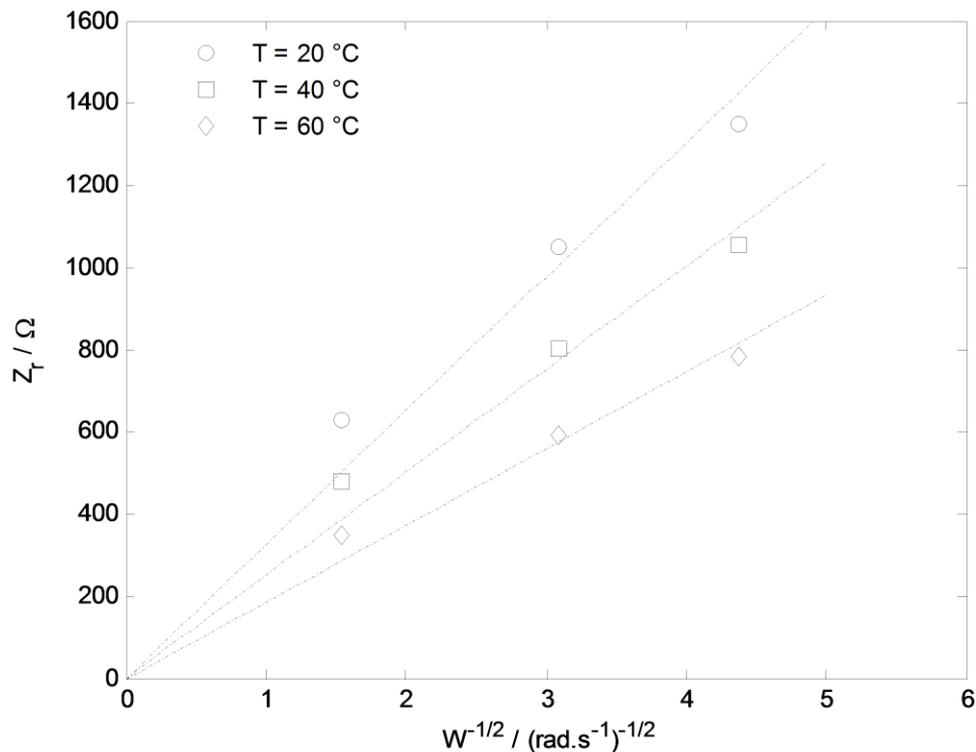


Fig.2.2. $\text{Re}(Z)$ en fonction de $W^{-1/2}$, $C = 5 \text{ mol.m}^{-3}$

Nous remarquons une légère dispersion par rapport au modèle linéaire que les relations théorique de Levich et Warburg prévoient. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation conjointe de ces relations pour appréhender l'impédance expérimentale du système Ferri-Ferro en milieu sulfate est suffisamment très faible, de telle sorte que la simplification (2.6) puisse être appliquée avec un coefficient de corrélation de 95%.

b. Milieu immobile

Pour un milieu immobile, l'impédance de Warburg est donnée par l'équation (2.11) suivante [37] :

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right) (1 - j) \omega^{-1/2} \quad (2.7)$$

Pour un système électrochimique où les coefficients de diffusion des espèces ox/red sont presque identiques (cas du Ferri/Ferro), l'équation (2.7) s'écrit :

$$Z_w = \frac{\sqrt{2} RT}{n^2 AF^2 C_0 \sqrt{D}} (1 - j) \omega^{-1/2} \quad \begin{cases} \text{Re}(Z_w) = \text{Cste } \omega^{-1/2} \\ -\text{Im}(Z_w) = \text{Cste } \omega^{-1/2} \end{cases} \quad (2.8)$$

L'exploitation des spectres expérimentaux d'impédance en milieu semi infini nous a permis de tracer sur la figure (2.3) traduisant l'évolution de la partie imaginaire en fonction de la pulsation.

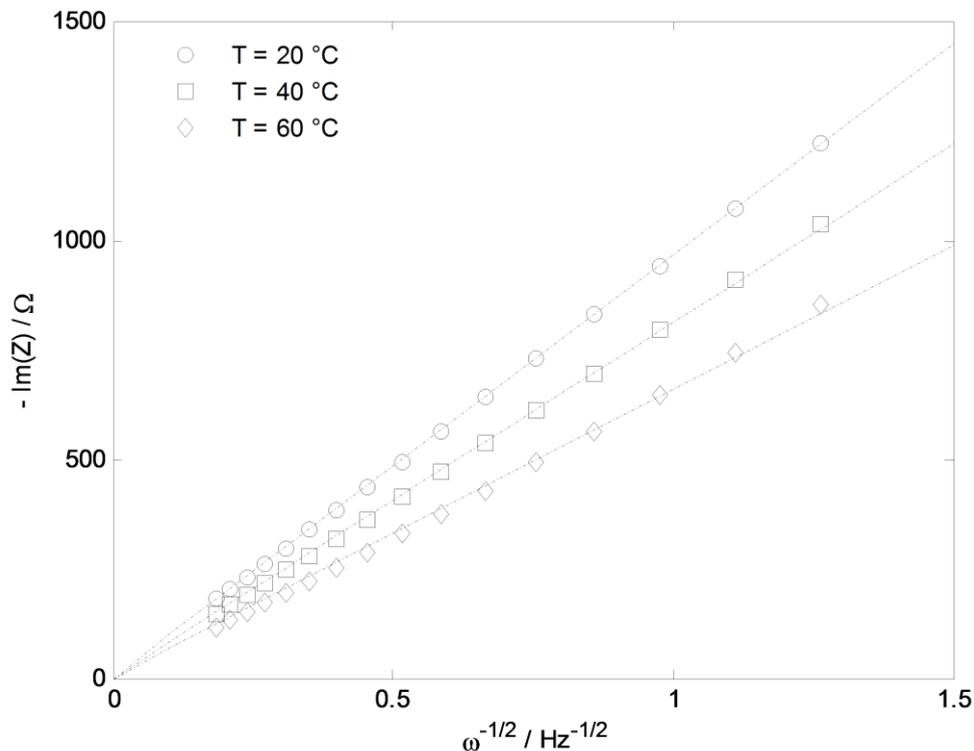


Fig.2.3. Représentation de $-\text{Im}(Z)$ fonction de $\omega^{-1/2}$ à $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$

Nous constatons un accord presque parfait entre les résultats expérimentaux obtenus par [37] et les prédictions théoriques de Warburg en milieu semi-infini [32], ce qui permet de conforter la fiabilité des mesures expérimentales effectuées au laboratoire LECVE.

A titre indicatif, nous vous rappelons qu'une Constant Phase Element CPE avec un CPE-P = 0.5 peut produire également l'élément de Warburg en milieu semi-infini, en effet :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE-T(I\omega)^{CPE-P}} \quad (2.9)$$

pour un condensateur pur CPE-P = 0.5, soit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE-T(I\omega)^{0,5}} = \frac{1}{CPE-T} (1 - I)\omega^{-1/2} \quad (2.10)$$

par identification des équations (1.14) et (2.9), il en ressort une similitude parfaite entre l'impédance de Warburg en milieu semi-infini et celle de la Constant Phase Element CPE à CPE-P = 0.5. Le terme CPE-T de l'expression (2.10) n'est que l'inverse de la constante ξ de l'équation (1.14).

2.2.2. Construction du circuit électrique équivalent

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables, sur les diagrammes, des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE). Une analyse préalable des diagrammes d'impédances est donc nécessaire pour cerner les phénomènes mis en jeu et les traduire par la suite par un assemblage d'éléments simples et d'autres n'ayant pas une analogie électrique de type CPE ou Warburg. L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associé aux propriétés physiques du système
- le spectre ajusté à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Pour le système Ferri/Ferro sur une électrode à disque tournant, les diagrammes obtenus expérimentalement peuvent être subdivisés en deux parties (Fig.2.4a) :

1) Partie bases fréquences :

✓ Milieu semi-infini : une droite dans le plan de Nyquist ayant un angle de phase très proche de 45° a été observée pour l'ensemble des spectres. 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 régit par l'équation (1.14) est effectivement

attendu théoriquement dans le cas d'un processus de diffusion pure en milieu semi-infini ($\delta \rightarrow \infty$).

✓ Milieu fini : Pour une électrode en rotation, les diagrammes d'impédance rebouclent à une valeur finie du temps de relaxation (transport) pour atteindre une limite réelle de l'impédance. Ce comportement est prédit par le modèle théorique de type Warburg pour un processus de diffusion en milieu agité dont la valeur réelle de l'impédance est évaluée par l'équation (1.16).

1) Partie hautes fréquences : quel que soit le milieu hydrodynamique considéré, l'impédance électrochimique est constituée d'une boucle capacitive de transfert de charge. Ce comportement est prédit par des lois mathématiques pour un circuit électrique comportant un condensateur en parallèle avec une résistance.

Quel que soit le paramètre opératoire, 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 (τ).

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus met en évidence le modèle réactionnel préconisé par le circuit équivalent de Randles. En effet, ce circuit tient compte de la diffusion des ions Ferri/Ferro dans le processus électrochimique à basse fréquence et du transfert de charge défini par sa résistance et sa capacité de double couche. Par ailleurs, la rugosité de la surface de l'électrode, qui se manifeste par une dispersion des spectres aux hautes fréquences, nous a amené à substituer dans le circuit de Randles classique sa simple capacité C_d par une Constant Phase Element CPE.

Le circuit électrique que nous proposons, donc, comporte une résistance de l'électrolyte R_e , une impédance de Warburg Z_w , une CPE et une résistance de transfert de charge R_t (Fig.2.4b).

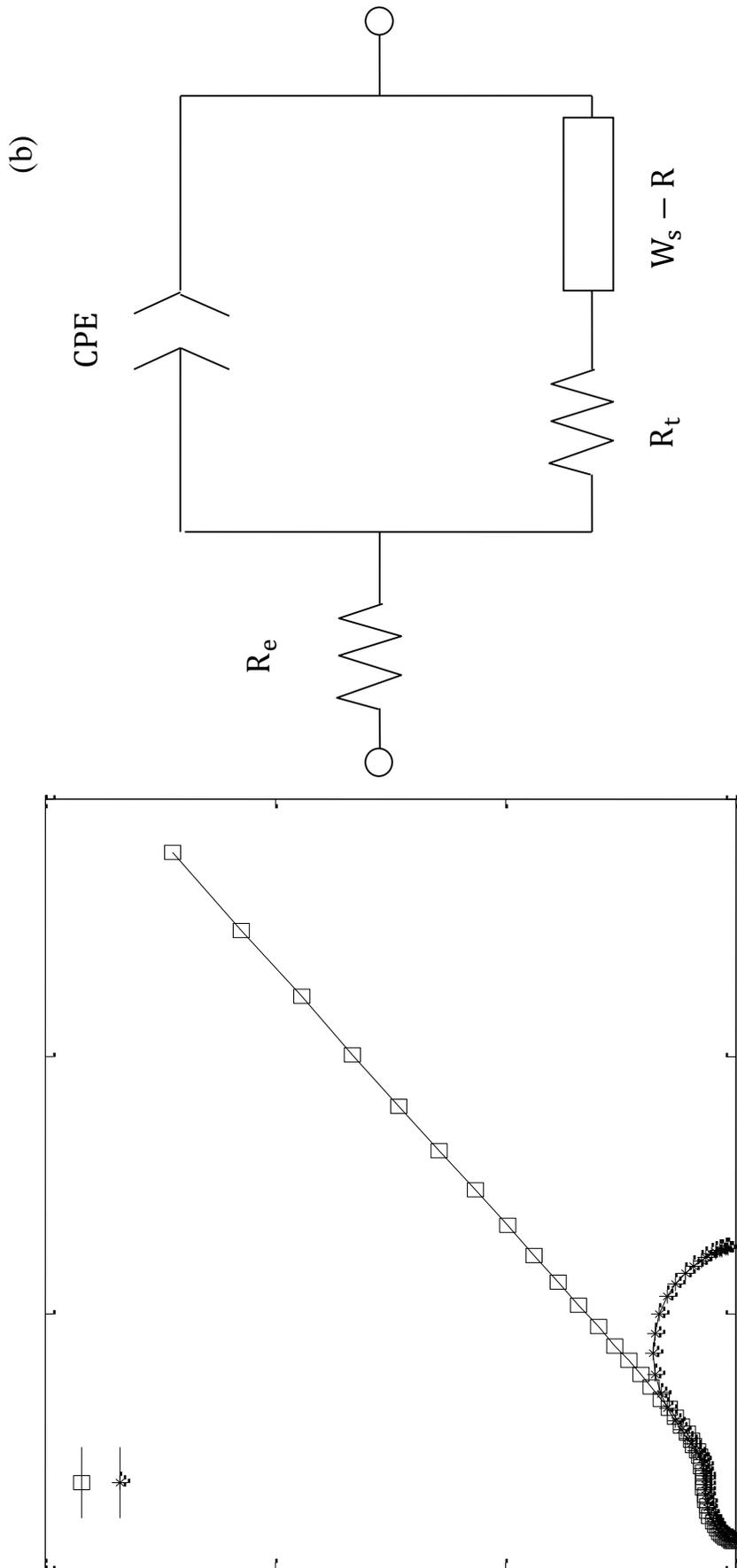


Fig.2.4. (a) Spectres d'impédance en milieux fini et semi-infini – (b) Model de Circuit Electrique Equivalent

2.2.3. Résultats expérimentaux-ajustement établi

Dans cette section, nous allons vous présenter des courbes typiques d'impédance électrochimique traduisant la confrontation des résultats d'impédance expérimentale et ceux d'ajustement numériques du modèle circuit électrique équivalent schématisé ci-dessus (Fig.2.4b)

a. Milieu semi-infini

La figure (2.5) montre qu'à basse fréquence, l'élément Warburg Short Terminus prévu pour un milieu fini, pour lequel la valeur de W_s-P est fixée à 0.5 produit un comportement diffusif de type Warburg en milieu semi-infini avec une superposition presque parfaite avec les résultats expérimentaux. Pour ce milieu, il est important de souligner que les paramètres de diffusion notamment la résistance W_s-R et le temps W_s-T déterminés par l'ajustement numérique sont à priori des valeurs fictives. Ceci justifie le pourcentage d'erreur qui dépasse dans certains cas 100%. Néanmoins la confrontation des valeurs du temps de diffusion W_s-T à la corrélation de Marchiano-Arvia et ses collaborateurs permet de vérifier à première vue les résultats de la simulation par le modèle du circuit électrique équivalent en convection naturelle.

b. Milieu fini

Les résultats de cette modélisation (Fig.2.6) montrent que le Circuit Electrique Equivalent proposé modélise adéquatement le système Ferri/ferrocyanure puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et l'ajustement numérique. À haute fréquence la Constante Phase Element placée en parallèle avec une résistance donne une superposition parfaite. Nous constatons qu'à basse fréquence, l'élément Warburg Short Terminus pour lequel la valeur de W_s-P est fixée à 0.5 produit un rebouclage de la droite de diffusion vers une valeur réel permis la lecture des paramètres de diffusion notamment la résistance W_s-R et le temps W_s-T déterminés par l'ajustement numérique, la valeur de facteur d'erreur entre le modèle et les valeurs expérimentales ne dépasse pas 15%.

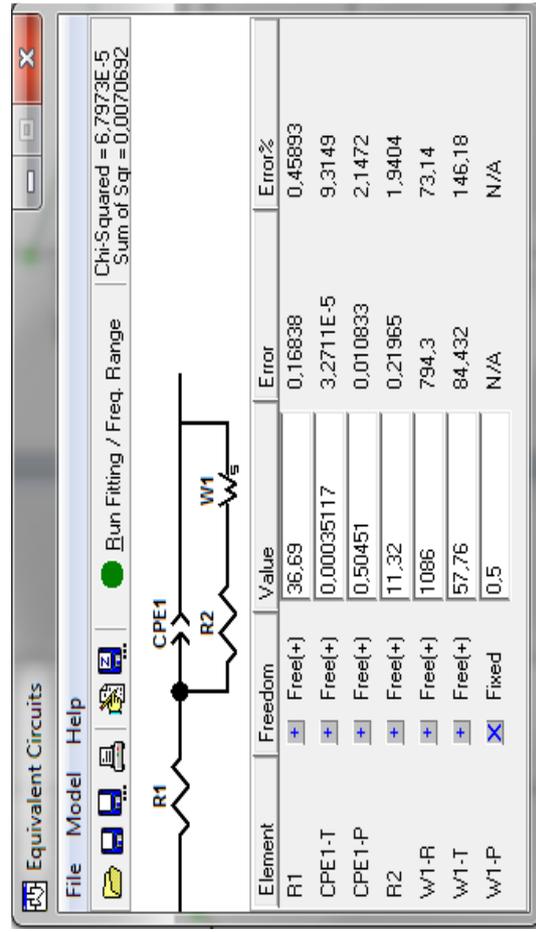
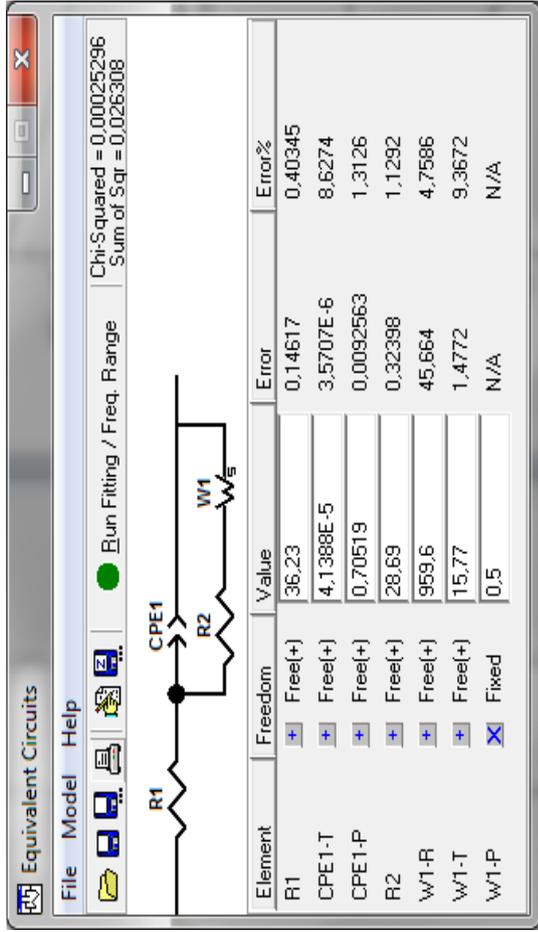
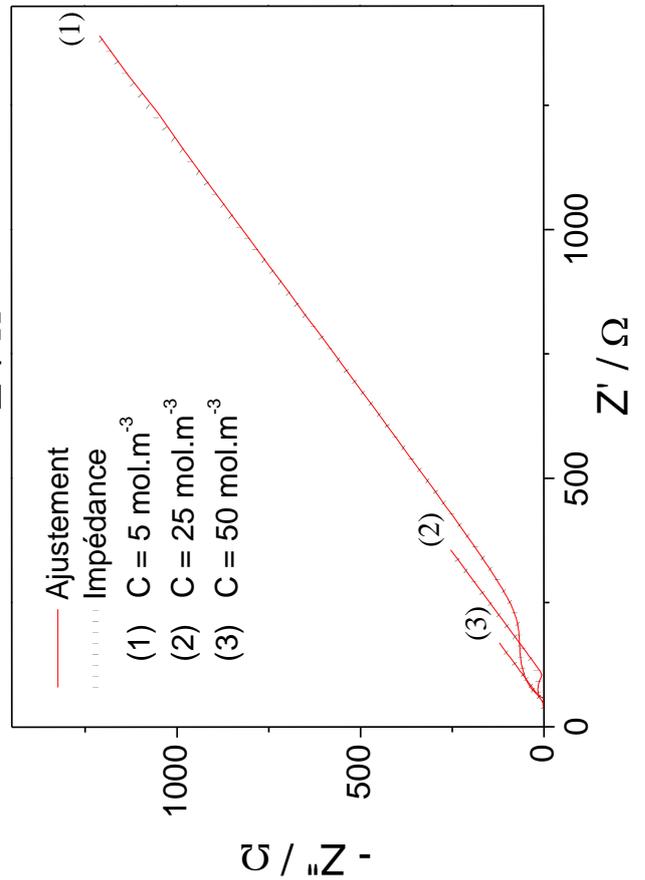
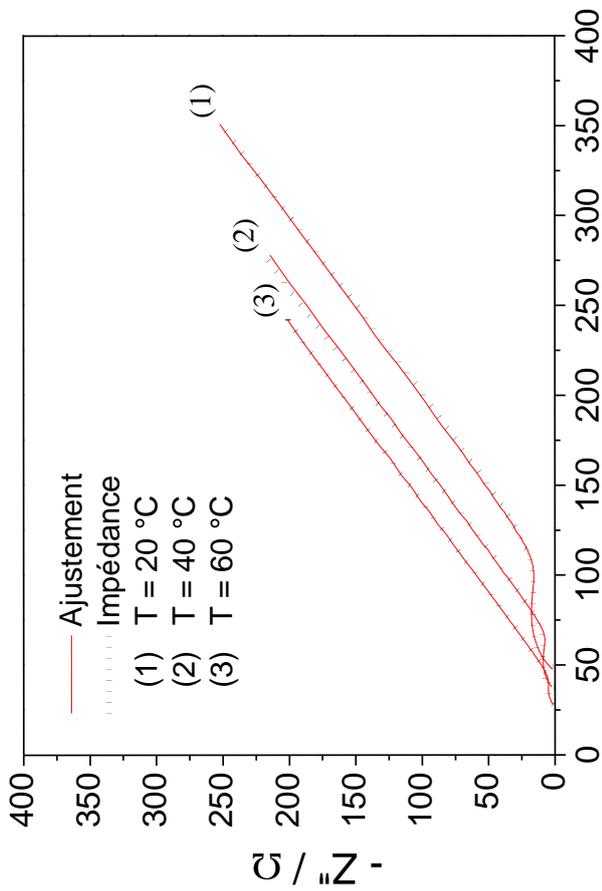


Fig.2.5. Courbes d'impédance électrochimique ajustées par le modèle de Circuit Electrique Equivalent

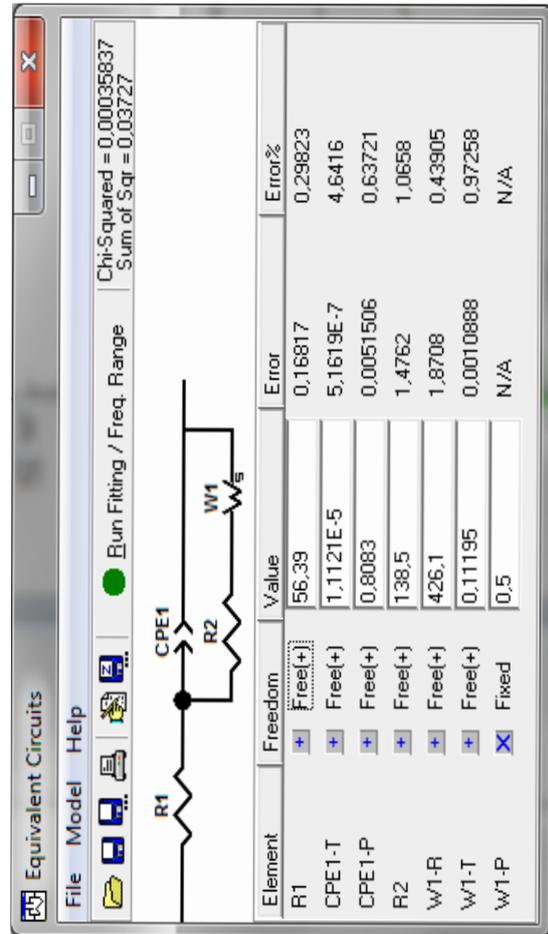
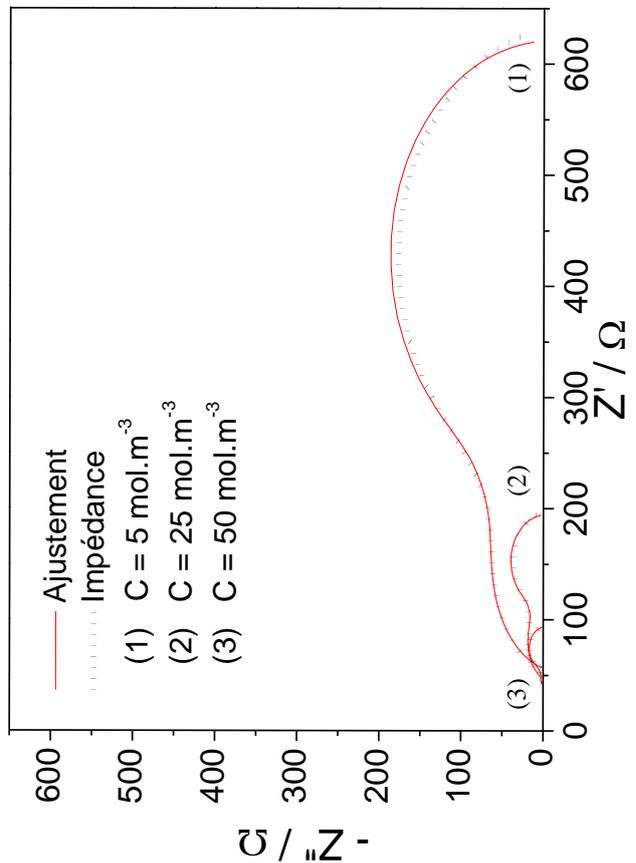
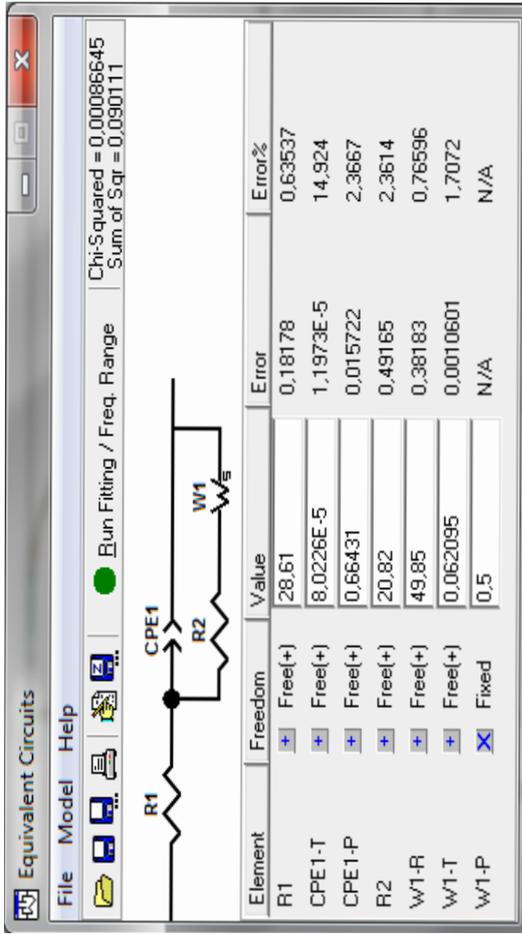
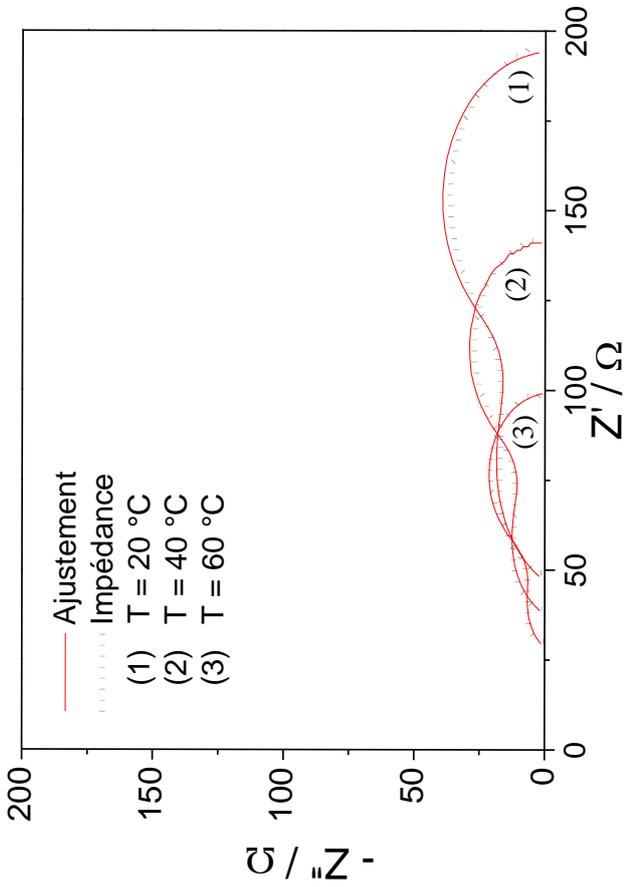


Fig.2.6. Courbes d'impédance électrochimique ajustées en milieu fini par le circuit de Randles

2.3. Vérification des résultats d'ajustement par le modèle du circuit électrique équivalent

2.3.1. Analyse de temps de diffusion

a. Milieu agité

L'association de l'équation de Levich au temps de diffusion W_s-T conduit à :

$$\begin{cases} W_s - T = K W^{-1} \\ K = 2,5921 v^{\frac{1}{3}} \end{cases} \quad (2.11)$$

cette relation nous a permis de vérifier les résultats d'ajustement numérique du modèle Circuit Electrique Equivalent en confrontant, sur la figure (2.7), la valeur du temps de diffusion W_s-T calculé par le logiciel ZView à la vitesse de rotation de l'électrode. On constate, que les résultats d'ajustement numérique du modèles Circuit Electrique Equivalent sont en parfait accord avec les prédictions théoriques, ce qui permet de valider les résultats de la modélisation du circuit électrique équivalent ainsi proposé pour le système Ferri-Ferro en milieu agité.

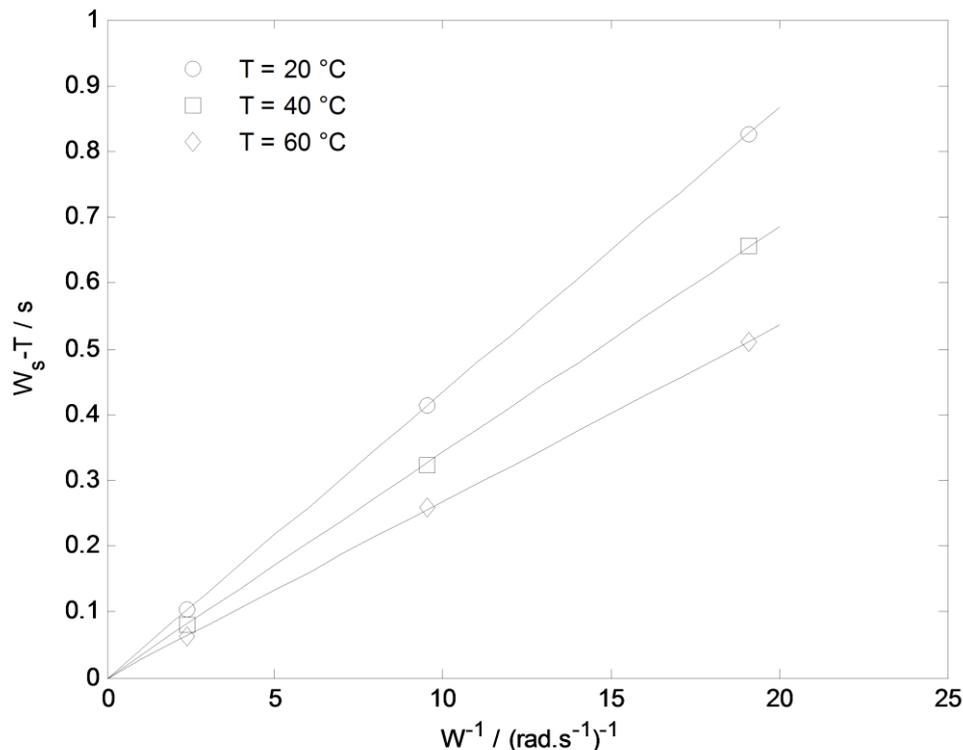


Fig.2.7. Evolution du temps de diffusion W_s-T en fonction de l'inverse de la vitesse de rotation de l'électrode

a. Milieu immobile

La convection naturelle est le résultat d'une variation de masse volumique de l'électrolyte engendrée par des gradients de concentration et/ou de température due, généralement, à une réaction chimique ou électrochimique. L'étude effectuée par Marchiano et Arvia en convection naturelle permet d'exprimer le courant limite passant à travers une électrode circulaire par l'équation suivante [46,47]:

$$I_L = \frac{0.77nFC_0D^{2/3}}{A} \left[\frac{\alpha_0^{3/4} C_0^{3/4}}{Sc^{1/4}} \mp \frac{\beta_0^{3/4} \Delta T^{3/4}}{Pr^{3/4}} \right]^{1/3} \left(\frac{g}{4\nu^{2/3}} \right)^{1/4} d^{7/4} \quad (2.12)$$

Avec :

- n: nombre d'électrons échangés ;
- F : nombre de Faraday (C.mol⁻¹) ;
- D: coefficient de diffusion (m².s⁻¹) ;
- C₀: concentration initial (mol.m⁻³) ;
- Sc : nombre de Schmidt
- Pr : nombre de Prandtl
- ν : viscosité cinématique (m².s⁻¹) ;
- g : force de la pesanteur (m.s⁻²) .

En absence du gradient de température (ΔT = 0), l'expression (2.12) prend la forme suivante :

$$I_L = \frac{0.77nFC_0D^{2/3}}{A} \left[\frac{\alpha_0^{3/4} C_0^{3/4}}{Sc^{1/4}} \right]^{1/3} \left(\frac{g}{4\nu^{2/3}} \right)^{1/4} d^{7/4} \quad (2.13)$$

Comme la densité du flux molaire est reliée au courant limite par la relation suivante

$$\begin{cases} I_L = nFAJ \\ J = kC_0 \end{cases} \quad (2.14)$$

L'exploitation du modèle de Nernst et la relation de Marchiano-Arvia en absence du gradient de température permet d'écrire :

$$\begin{cases} \delta = \frac{1.84 D^{1/3} Sc^{1/4} \nu^{1/6} A}{\alpha_0^{3/4} g^{1/4} d^{7/4}} C_0^{-3/4} \\ W_s - T = \frac{\delta^2}{D} = \begin{cases} KC_0^{-3/2} & \text{(a)} \\ f(T) & \text{(b)} \end{cases} \end{cases} \quad (2.15)$$

La figure (2.8) présente l'évolution du temps de diffusion W_s-T en milieu semi-infini en fonction de la température (Fig.2.8.a) et de la concentration (Fig.2.8.b). On constate que le temps de diffusion déterminé par le modèle du Circuit Electrique ne vérifie pas l'expression (2.15a) et

par la même la corrélation de Marchiano et Arvia [46, 47]. Autrement dit, les valeurs déterminées par ce modèle sont fictives du fait que l'épaisseur de la couche limite correspondant à ce cas de figure est infinie. Cependant, ce temps de diffusion fictive rend compte quand même de l'influence de la température sur la diffusivité des ions ferreux. On constate alors une diminution du temps de diffusion avec la température (Fig.2.8a)

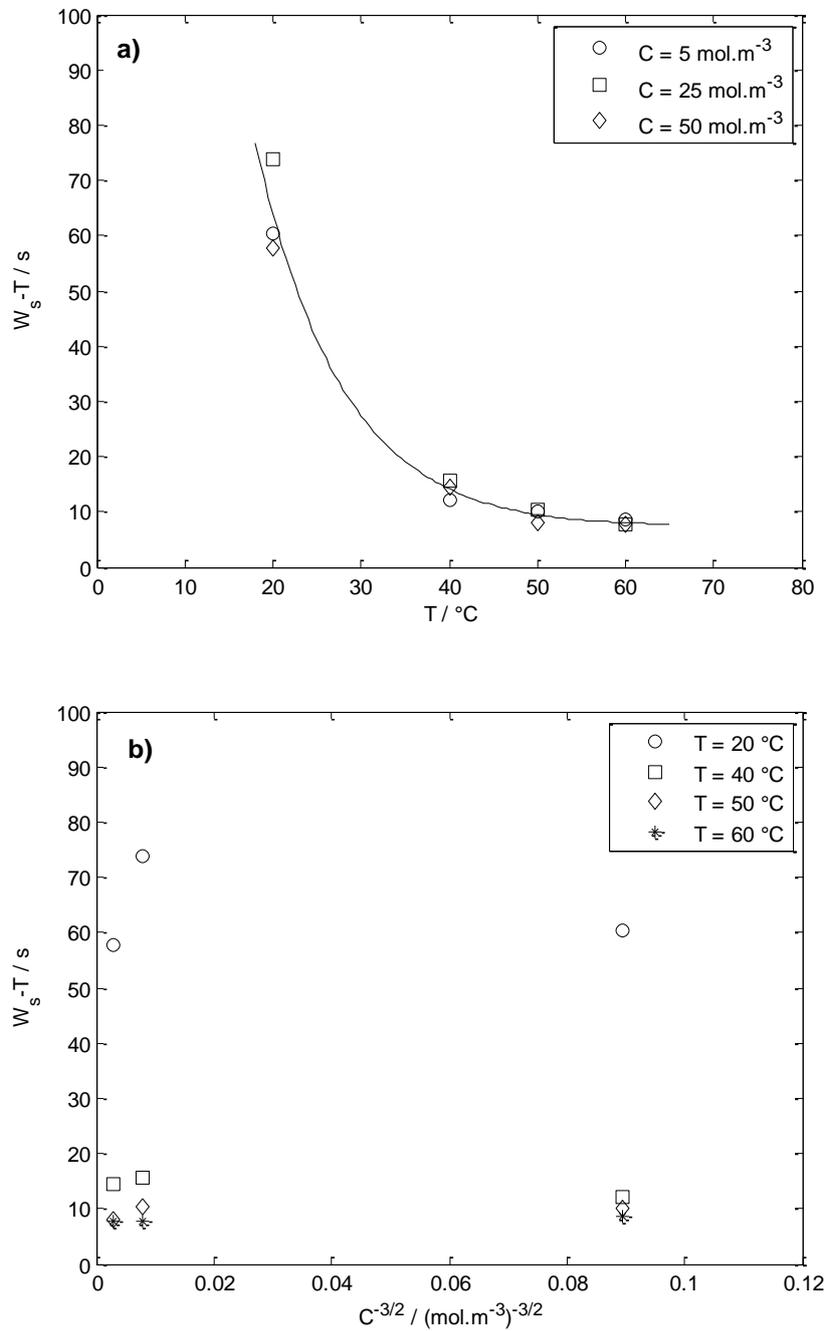


Fig.2.8. Evolution du temps de diffusion $W_s - T$ en fonction : (a) température, (b) concentration

2.3.2. Analyse des coefficients de la Constante Phase Element CPE

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (2.16)$$

La réécriture de ZCPE sous forme trigonométrique conduit:

$$\begin{cases} Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q} \left(\cos\left(\frac{-\alpha\pi}{2}\right) + i \sin\left(\frac{-\alpha\pi}{2}\right) \right) \omega^{-\alpha} \\ Z_{\text{CPE}} = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \end{cases} \quad (2.17)$$

d'où

$$Q_{\text{eff}} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{1}{\text{Im}(Z)(2\pi f)^\alpha} \quad (2.18)$$

La constante Phase Element CPE est caractérisée par ces deux paramètres Q et α qui traduisent l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. Le calcul de ces deux paramètres passe par le tracé du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Fig.2.9). Les valeurs des paramètres α et Q sont extraites en mesurant respectivement la pente et l'asymptote de la courbe dans le domaine de haute fréquence associé au comportement CPE (Figs.2.8 et 2.10).

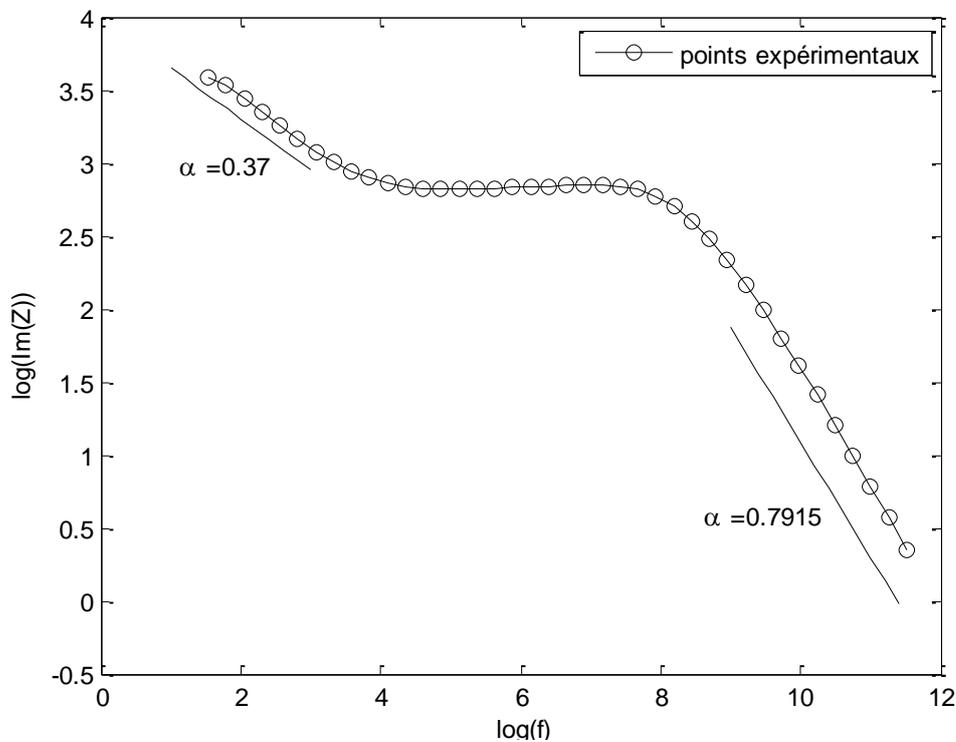


Fig.2.9. Variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence.
 $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 4000 \text{ rpm}$

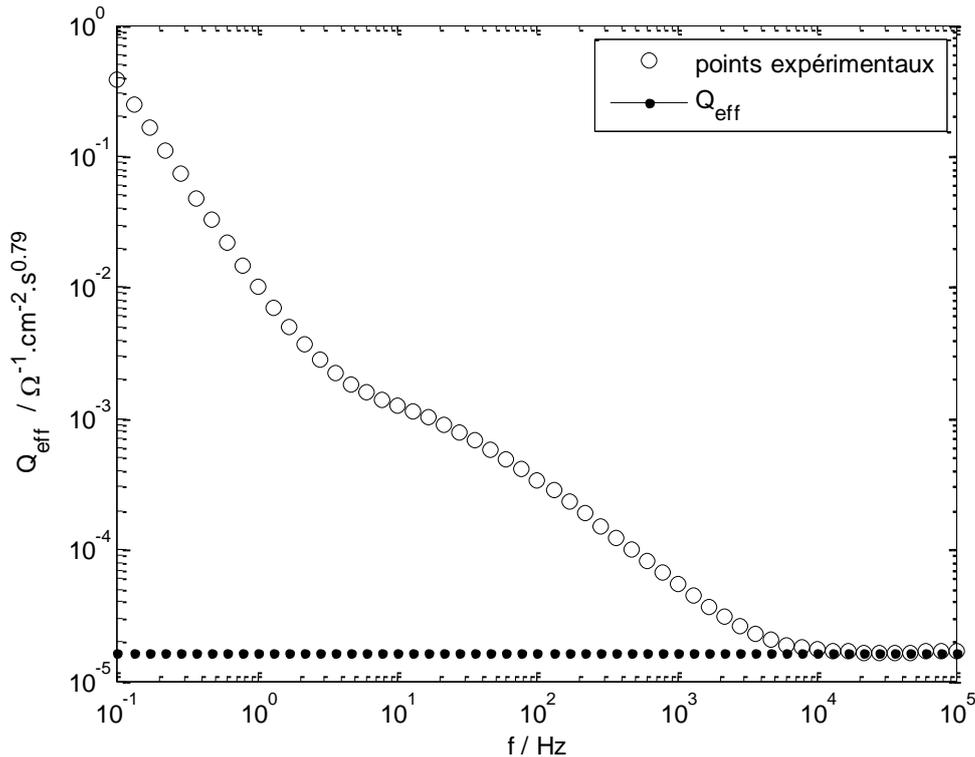


Fig.2.10. Capacité effective en fonction de la fréquence.
 $C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 20 \text{ °C}$, $W = 4000 \text{ rpm}$

Les résultats tracés sur la figure (2.9) et (2.10) montrent une droite ayant une pente de 0.79 et une asymptote de l'ordre de $1,9.10^{-5} \text{ } \Omega^{-1} . \text{cm}^{-2} . \text{s}^{0,79}$ dans le domaine de haute fréquence, traduisant ainsi un comportement d'une Constante Phase Element dominée par les phénomènes de transfert de charge.

La figure (2.9) fait apparaître également une droite de pente de 0.37 observée pour la basse fréquence traduisant un comportement d'une Constante Phase Element à caractère Warburg Short Terminus en milieu fini où les phénomènes diffusionnels prédominent. Ce comportement est indiqué plus haut à titre indicatif.

L'exploitation des résultats expérimentaux d'impédance conformément à la méthodologie présentées sur les figures (2.9) et (2.10) nous a permis de comparer sur les figures (2.11) et (2.12) les valeurs expérimentales des coefficients de la CPE (Q_{eff} et α) qui en découlent avec celles de la modélisation numérique issues du circuit électrique équivalent (CPE-P et CPE-T). Les résultats de l'ajustement numérique du modèle Circuit Electrique Equivalent surestime la capacité effective de la double couche et sous-estime la puissance de la CPE. Néanmoins, l'erreur, n'excédant pas 20%, introduite par l'utilisation de ce modèle est suffisamment faible pour que cette dispersion puisse être considérée comme acceptable.

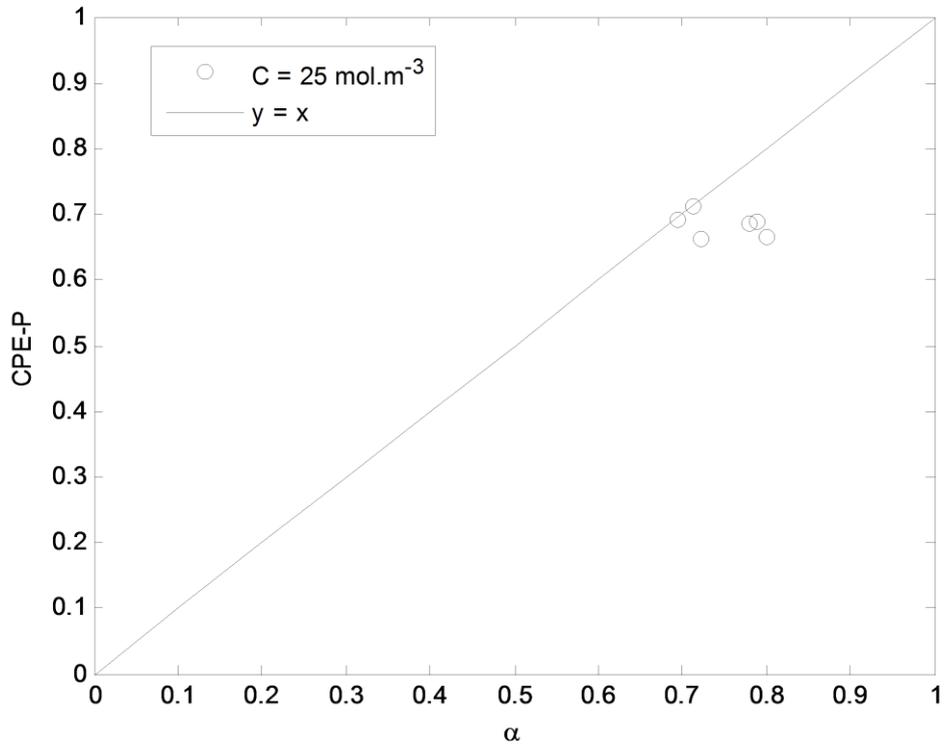


Fig.2.11. Evolution de la CPE-P en fonction de α

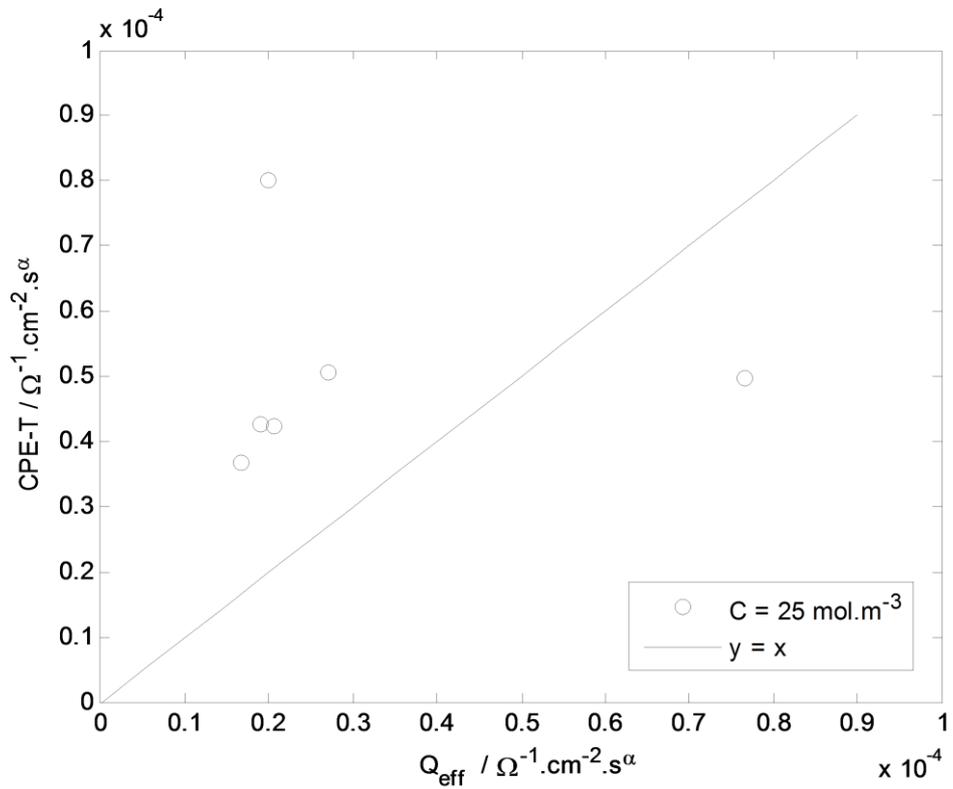


Fig.2.12. Evolution de la CPE-T en fonction de Q_{eff}

*

2.4. Exploitation des courbes courant-tension

Que ça soit en convection forcée ou naturelle, la courbe de polarisation (Fig.2.13) fait apparaître des plateaux diffusionnels (cathodiques et anodiques) caractérisés par la constance du courant en fonction de la surtension appliquée.

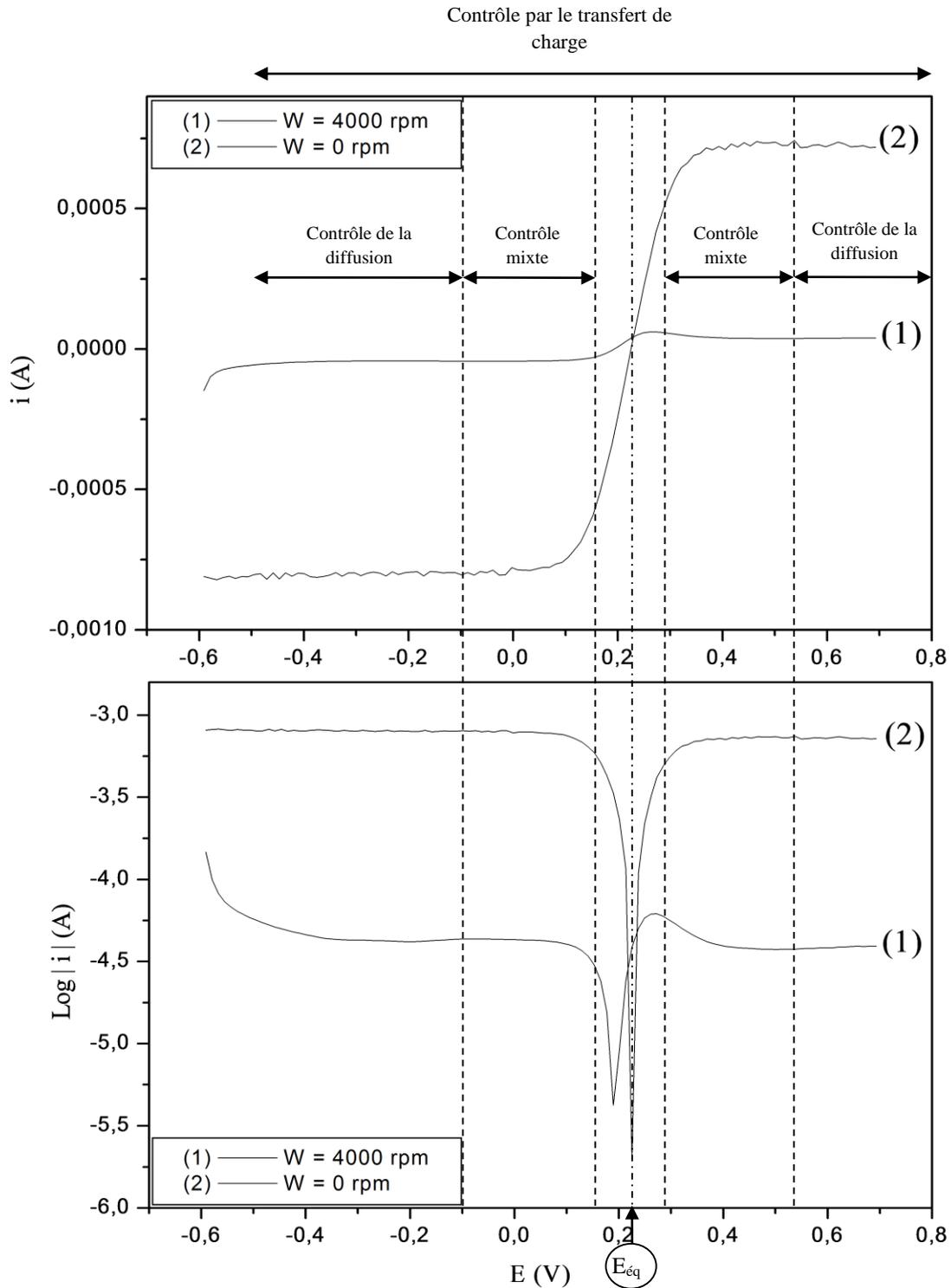


Fig.2.13. Courbes de polarisation du système Ferri/Ferro

$C = 25 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ces plateaux diffusionnels sont séparés par des zones d'activation pure de transfert charge qui se distinguent clairement par une évolution net et remarquable du courant en fonction du potentiel. Il s'agit évidemment des courants limites de diffusion traduisant une limitation du processus d'oxydo-réduction par la diffusion des ions Fe^{2+} ou Fe^{+3} vers la surface de l'électrode.

L'exploitation des courbes intensité potentiel, conformément à la méthodologie de calcul développée au paragraphe (1.1) relative aux droites de Tafel, nous permis de déterminer les valeurs expérimentales de la densité de courant d'échange i_0 et remonter, par la suite, aux valeurs expérimentales des résistances de transfert de charge R_t , que nous avons comparé sur la figure (2.14) aux valeurs ajustées par le modèle du Circuit Electrique Equivalent R2.

A la lumière des résultats présentés sur la figure (2.13), un accord satisfaisant est alors enregistré entre les valeurs de Tafel et celles de l'ajustement numérique, ce qui qui conforte la détermination de la résistance de transfert charge par le modèle du Circuit Electrique Equivalent, proposé pour le système Ferri-Ferro sur électrode à disque tournant dans la présente étude.

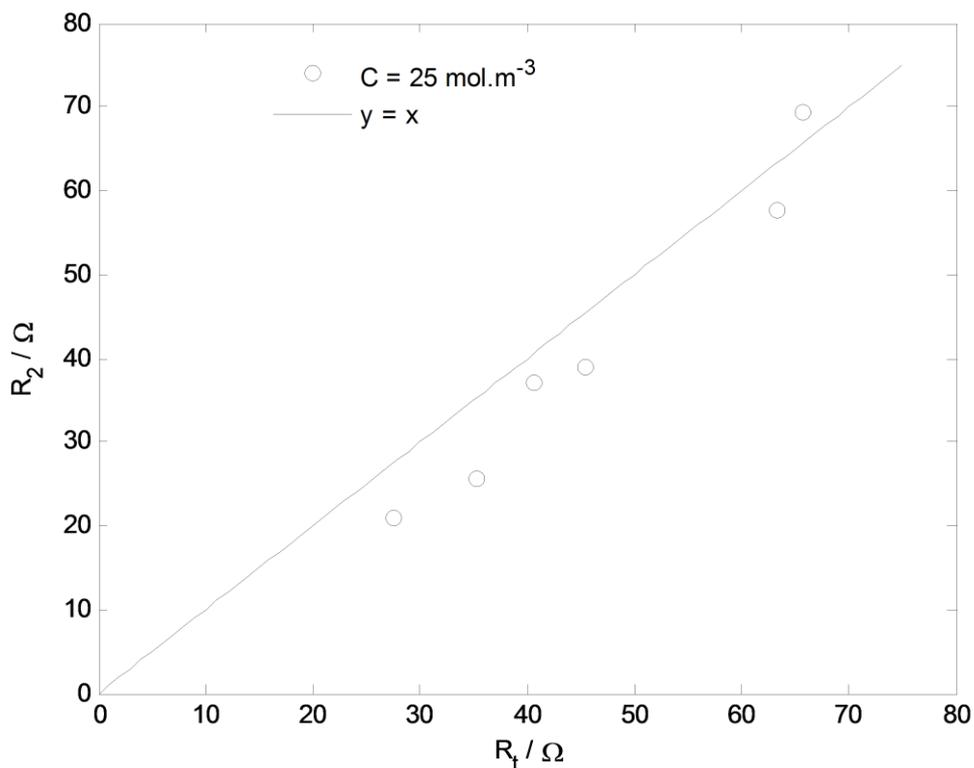


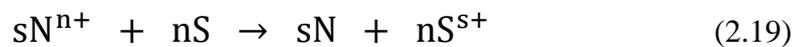
Fig.2.14. Evolution de R_2 en fonction de R_t

2.5. Application du modèle Circuit Electrique Equivalent au système de cémentation Cd/Zn en milieu sulfate

2.5.1 Généralités

Dans le cadre de la double problématique (valorisation des métaux /dépollution), la cémentation électrochimique s'avère être une technique de choix dans la récupération d'ions métalliques en solution. En effet, cette opération est largement utilisée dans l'hydrométallurgie par le fait de sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût pour extraire des métaux, purifier des bains d'électrolyse, élaborer des revêtements et dépolluer des effluents industriels [48, 49]

La cémentation est un procédé par lequel des ions métalliques présents en solution (N^{n+}) sont récupérés par une réduction électrochimique spontanée avec une oxydation consécutive d'un métal moins noble (S). L'équation globale s'écrit [48]



La réaction (2.18) peut être considérée comme le couplage par court-circuit à travers la phase métallique de deux demi-réactions électrochimiques (Fig.2.15):

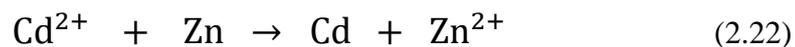
- réduction ou précipitation du métal le plus noble



- oxydation ou dissolution du métal le moins noble



Pour le système Cd/Zn auquel notre étude est consacrée, la réaction globale s'écrit comme suit:



demi-réaction de réduction



demi-réaction oxydation



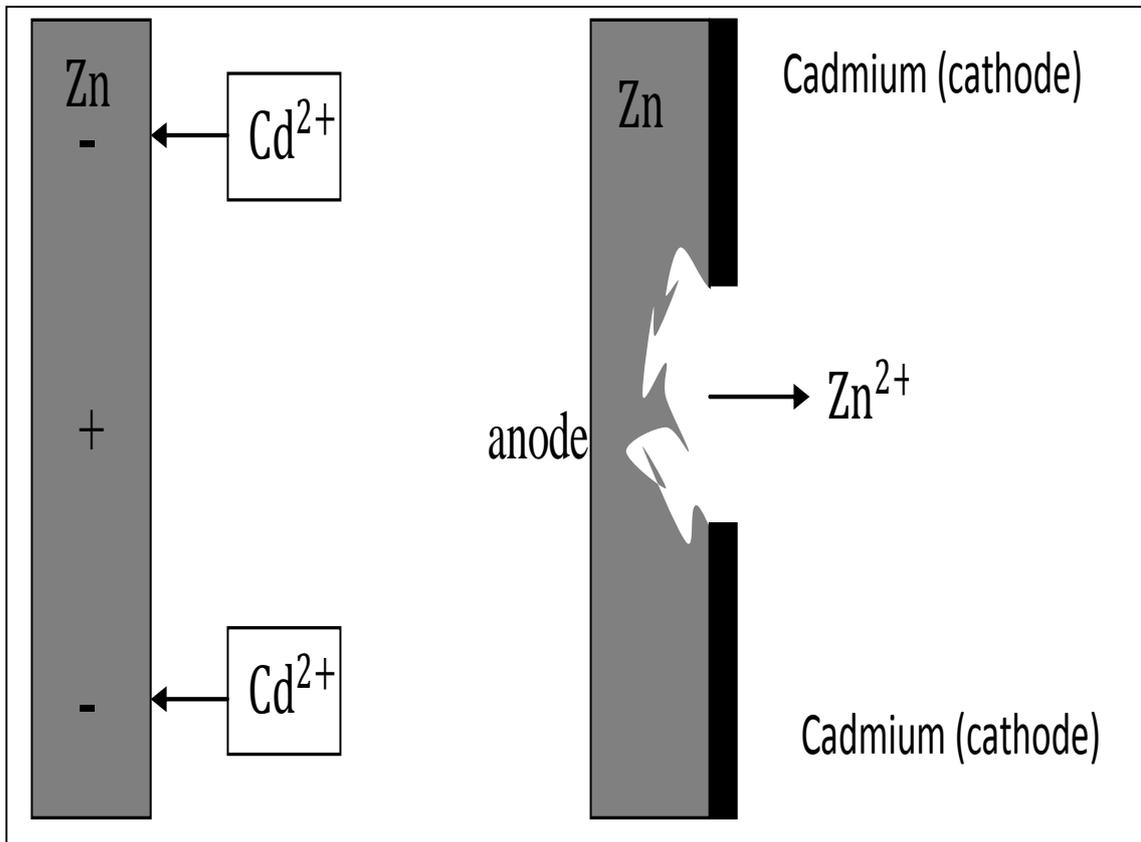


Fig.2.15. Modèle de cémentation et sa représentation comme un ensemble de micro-pile. Système Cd/Zn [50].

2.5.2. Résultats expérimentaux

La figure (2.16) présente l'influence de temps de cémentation sur les spectres d'impédance électrochimique du système Cd/Zn obtenus au potentiel d'abandon et pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 500 rpm [51]. Les spectres obtenus sont constitués uniquement d'une boucle capacitive de transfert de charge qui se réduit presque à un demi-cercle. La limite basse fréquences de la partie réelle de l'impédance, corrigée de la résistance de l'électrolyte, augmente avec la diminution du temps d'immersion ou de cémentation et l'on observe un déplacement des spectres vers les hautes fréquences. Le point le plus marquant est l'absence d'une partie diffusionnelle sur les spectres d'impédance obtenus. Ce résultats montre que la réduction de cémentation du cadmium ne peut être s'interpréter comme une simple réaction rédox limité par la diffusion des ions Cadmium vers le substrat du zinc ; hypothèse généralement admis dans la littérature [52]

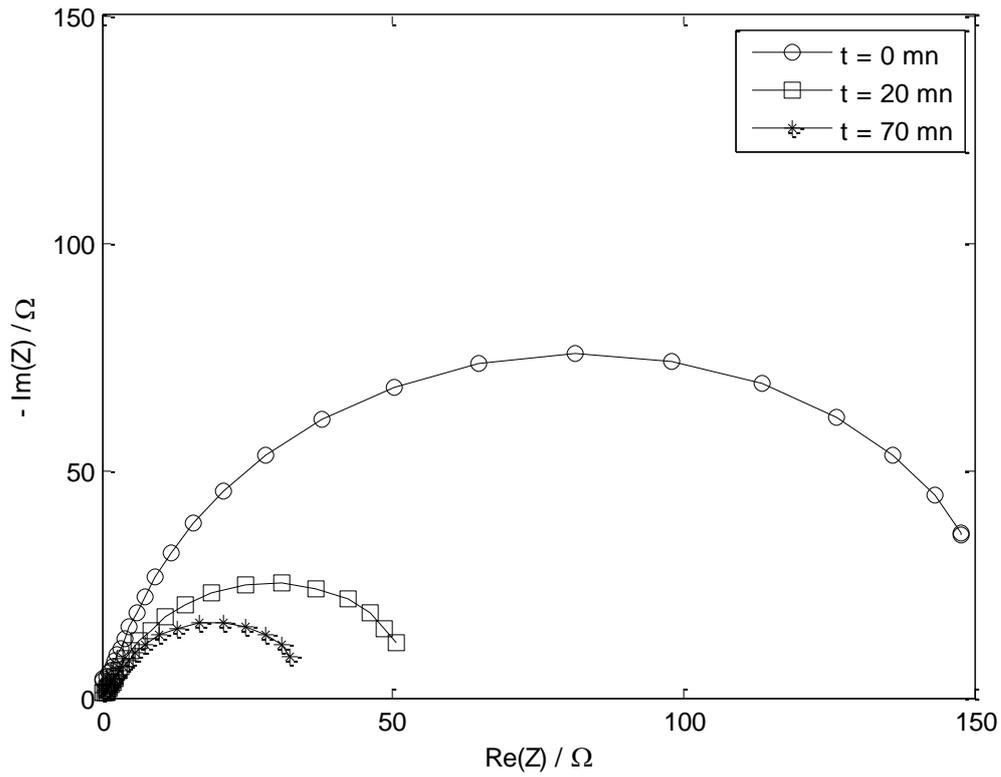


Fig.2.16. Diagrammes d'impédance obtenus à différents temps de cémentation.
Système Cd/Zn, T = 30 °C, C = 0.5 g.l⁻¹

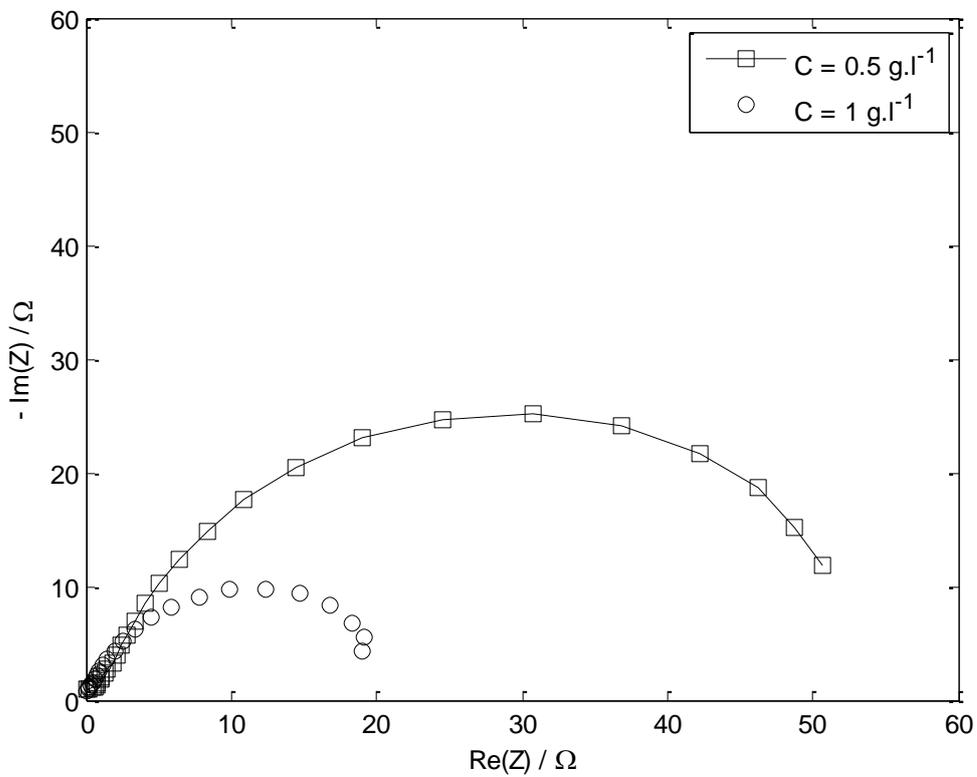


Fig.2.17. Diagrammes d'impédance pour deux concentrations initiales en ion cadmium
Système Cd/Zn, T = 30 °C, t = 70 mn

La résistance de transfert de charge diminue avec l'augmentation du temps d'immersion (Fig.2.16) et/ou de la concentration initiale en ion cadmium (Fig.2.17), ce qui traduit une augmentation de la capacité de la double couche avec ces deux paramètres opératoires.

Pour calculer les valeurs de la capacité de la double couche, et chiffrer la dépendance suscitée, un modèle Circuit Electrique Equivalent (Fig.2.18) a été utilisé pour ajusté les spectres d'impédance électrochimique.

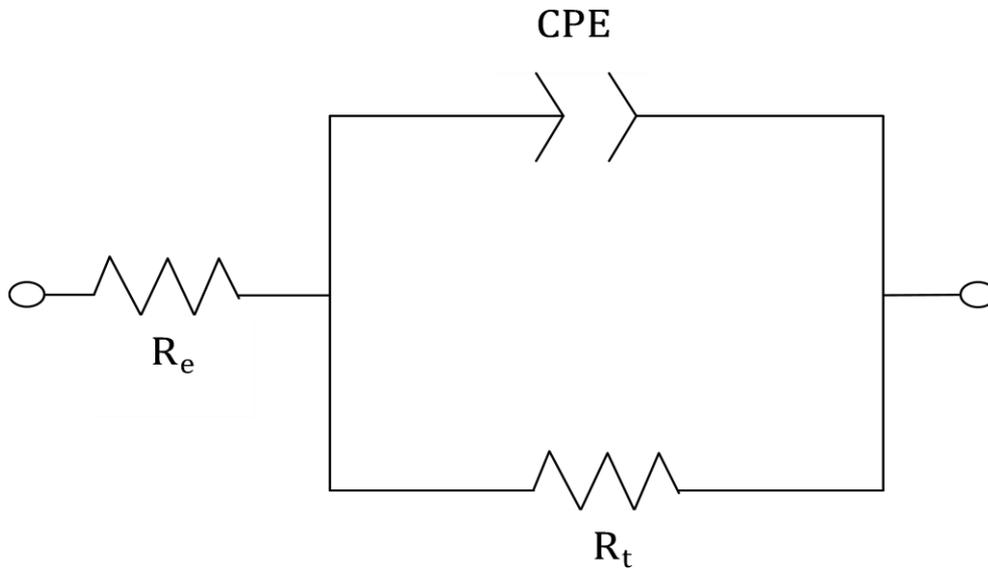


Fig.2.18. Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédances de la cémentation du cadmium en milieu sulfate

Les résultats de l'ajustement numérique du modèle Circuit Electrique Equivalent obtenus sont représentés sur la figure (2.19). Nous tenons à souligner que la capacité de la double couche a été calculée à partir de l'équation de Brug [41] que l'on rappelle ci-dessous :

$$\begin{cases} C_d = CPE - T (CPE - T^*R)^{\frac{1-CPE-P}{CPE-P}} \\ R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \end{cases} \quad (2.25)$$

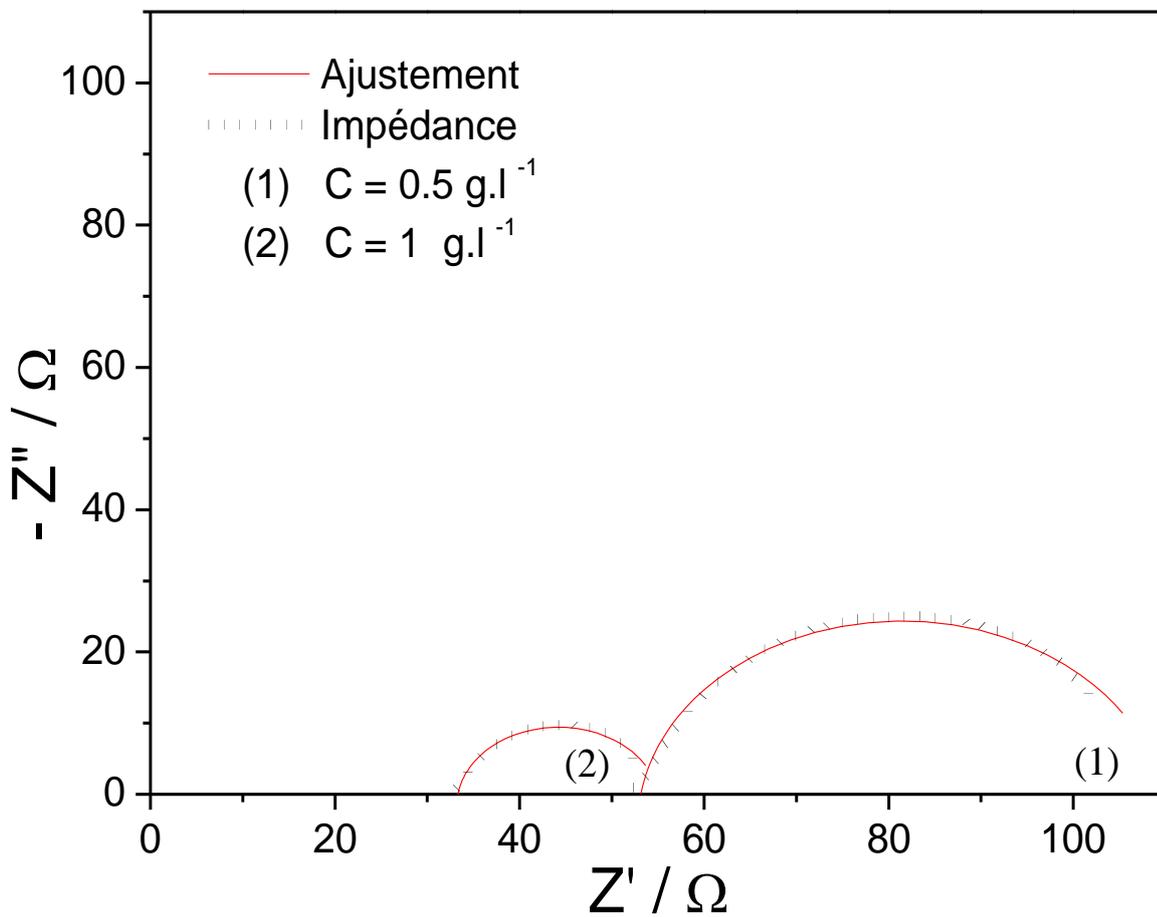
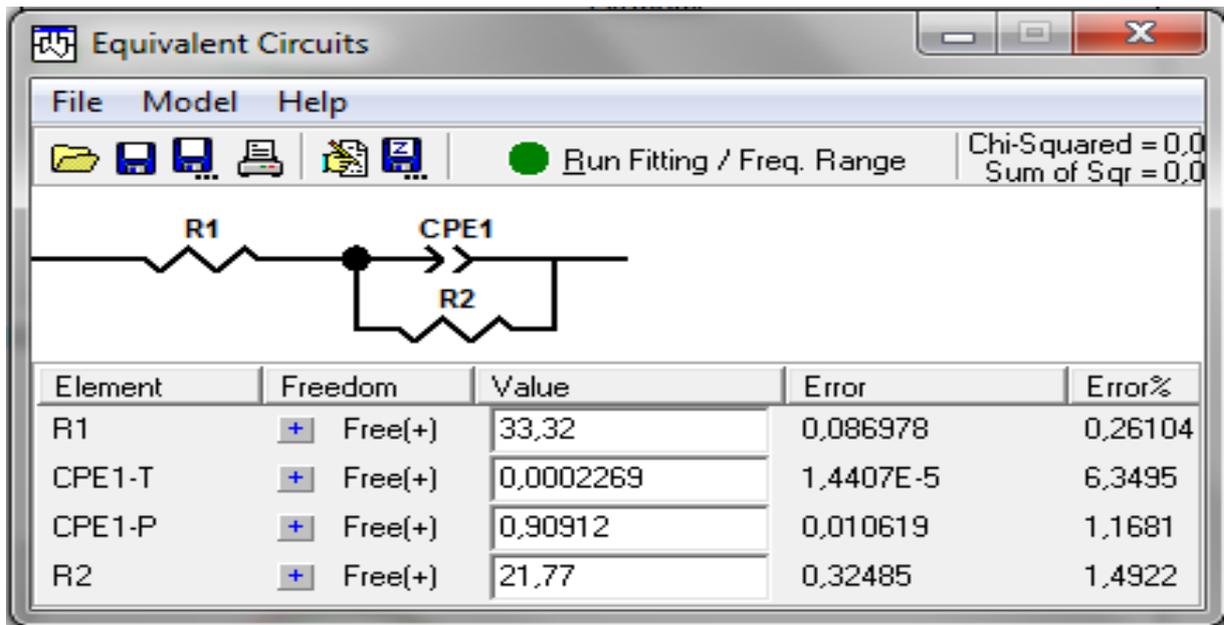


Fig.2.19. Spectres d'impédance – ajustement établi

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance R1, R2, CPE-T et CPE-P sont calculés à l'aide du logiciel ZView. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux (2.1) et (2.2).

Temps de cimentation	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-P -	CPE-T ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^P$)	Cd ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	22,88	709,4	0,6747	1,996E⁻⁵	0,00168
20	33,32	21,77	0,91	0,0002269	87,47
40	29,88	20,33	0,86	1,996E⁻⁵	92,6
70	20,89	20,04	0,904	0,0001847	705,2

Tab.2.1. Paramètres des diagrammes d'impédances à différents temps d'immersion.

$$C = 1 \text{ g.l}^{-1}, T = 30^\circ\text{C}$$

Temps de cimentation	R1 (Ω)	R2 (Ω)	CPE-P -	CPE-T ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^P$)	Cd ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	53,997	150,6	0,86	1,893E⁻⁵	1,76
20	53,83	56,57	0,905	7,727E⁻⁵	20,18
40	48,98	55,79	0,894	0,000102	28,237
70	46,22	37,67	0,88008	0,000152	37,468

Tab.2.2. Valeurs de R1, R2, CPE-P, CPE-T et Cd après modélisation,

$$C = 0.5 \text{ g.l}^{-1}, T = 30^\circ\text{C}.$$

La figure (2.20) montre clairement une augmentation de la capacité de la double couche avec l'augmentation de temps de cimentation en raison de l'augmentation de l'aire cathodique engendrée par le dépôt du cadmium [53]. L'influence de la concentration initiale conforte cette suggestion. En effet, on constate, que l'augmentation de la capacité est beaucoup plus prononcée pour des concentrations initiales importantes en ion cadmium.

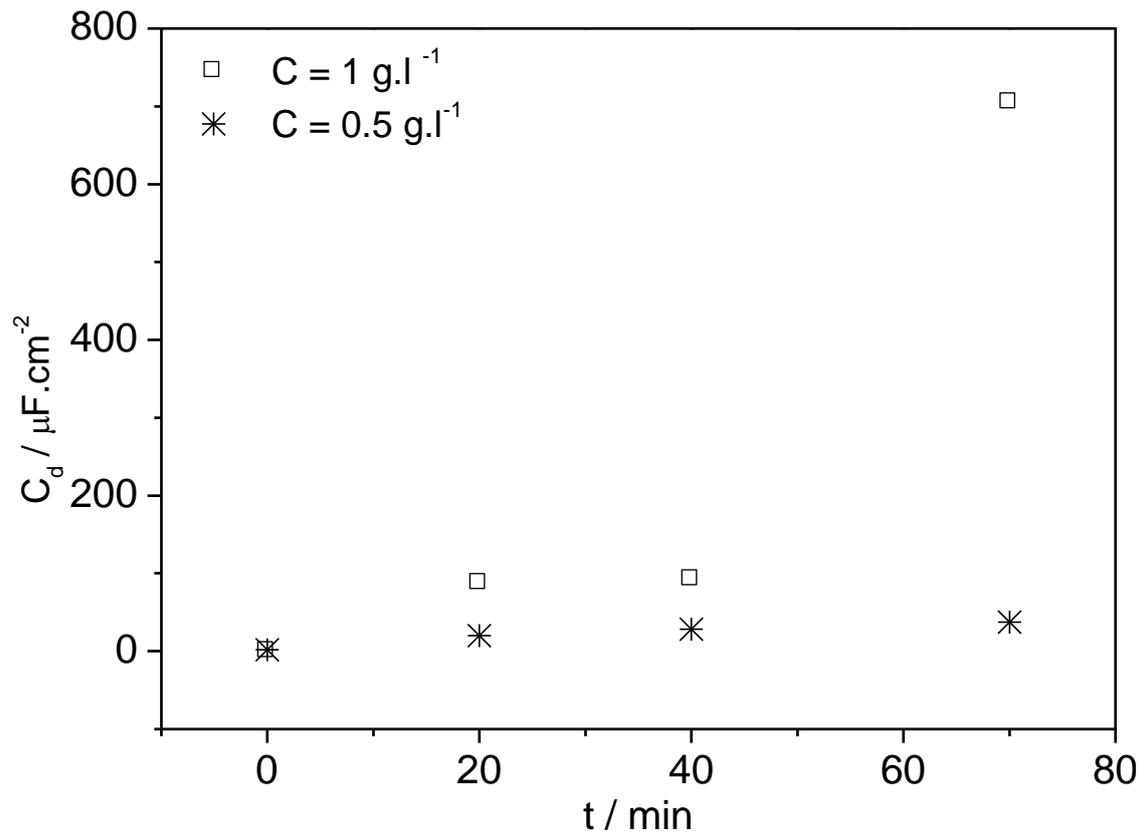


Fig.2.20. Variation de la capacité de double couche en fonction du temps de cémentation pour diverses concentrations en ion cadmium

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est la modélisation d'impédance électrochimique par circuit électrique équivalent (CEE). Pour y parvenir, la technique de l'électrode à disque tournant a été utilisée pour la mesure des spectres expérimentaux d'impédance pour deux systèmes : un système test ou classique de Ferri/Ferrocyanure et un système complexe de cémentation du cadmium en milieu sulfate. Par la suite, le logiciel ZView a été utilisé pour modéliser les spectres d'impédances obtenus.

Nous avons montré que la technique de la spectroscopie d'impédance permet d'étudier l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert de matière d'une interface liquide/solide. L'étude comparative menée sur l'évolution des diagrammes d'impédance obtenus nous a montré que nos résultats expérimentaux sont bien corrélés avec les modèles théoriques de type Warburg pour un processus de diffusion-convective en milieux agité et immobile.

Nous avons également montré qu'il est possible de modéliser le comportement électrique de l'interface par un circuit électrique équivalent. L'identification des paramètres du circuit proposé nous a conduits à la détermination d'un paramètre de contrôle de l'hydrodynamique, à savoir le temps de transport. En convection forcée, l'évolution de ce paramètre en fonction de la vitesse de rotation est bien corrélée avec les données théoriques ce qui nous a permis de conforter les résultats de l'ajustement du modèle circuit électrique équivalent.

L'impédancemétrie à travers le modèle de Circuit Electrique Equivalent, nous a permis d'analyser un problème ayant trait à la cémentation du Cadmium en milieu sulfate. L'analyse des résultats obtenus par rapport à la capacité de double couche nous a permis de mettre en évidence l'influence du dépôt sur la cinétique de cémentation et le régime limitant le processus

Références bibliographiques

1. F. Sekli-Belaidi.
«Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly(3,4-éthylène dioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin »
Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, (2011).
2. B. Tremillion
« Cours d'électrochimie analytique. »
Faculté des Sciences, Paris, France, (1968).
3. G. Charlot
« Les réactions électrochimiques : les méthodes électrochimiques d'analyse.»
Edition Masson et Cie, Paris, France, (1959).
4. 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, Ouragla, Algérie (2009).
5. J. P. Pérez et A.M. Romulus
« Thermodynamique. Fondements et applications. »
Edition, Masson, Paris, France, (1993).
6. S. Bourdreux
« Notion d'électrode »
Agrégation de Physique, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, France (2003).
7. J. Diard, B. Gorrec, C. Montella
« Cinétique électrochimique »
Edition Hermann éditeurs des sciences et des arts, France, (1996).
8. 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).
9. B. Torbiero
« Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide »
Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2006).
10. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert
« Electrochimie, des concepts aux applications.»
Edition, dunod, Paris, France, (2005).
11. K. Mansouri
«L'inhibition de la corrosion par des ions Dithiolylium synthétisés.»
Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla, Algérie (2009).
12. Y. Chatillon
«Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles a combustible de type PEM en empilement.»
Thèse De Doctorat, Université de Lorraine, France, (2013).

13. H. Hubert. Girault
« Electrochimie physique et analytique »
Edition Lausanne presses polytechnique et universitaire ramandes, France, (2007).
14. F. Moulai
« Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieu électrolytique de piles .Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructure, comparaison avec des systèmes de piles de type commercial »
Mémoire de Magister, Université Farhet Abbas, Algérie, (2010).
15. H. Oldham, J. Myland
« Fundamentals of electrochemical science »
Edition Academic press, Toronto, USA, (1994).
16. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert
« Electrochimie, des concepts aux applications.»
Edition, dunod, Paris, France, (2005).
17. J. Muller
«Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate »
Thèse de Doctorat, Université de Paris Est - Créteil, France, (2010).
18. I. Ichchou
«Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. »
Mémoire Magister, Université de Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie, (2011).
19. S. Ouellet
«Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins.»
Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, (2009).
20. K. Laurent
«Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique»
Thèse de Doctorat, Université de Paris Est, France, (2008).
21. J. Besson, J. Guitton
« Manipulation d'électrochimie »
Edition Masson, France, (1975).
22. J. Besson et J. Guitton
« Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique »
Edition, Masson et Cie, France, (1976).
23. S. Khireche
«Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution a 3% en poids de Nacl.»
Mémoire de Magister, Université Mouloud Memmri de Tizi Ouzou, Algérie, (2010).
24. F. Coeuret, A. Storck
« Eléments de génie électrochimique ».
Edition Lavoisier, Paris, France, (1984)

25. V. Levich
« Physicochemical hydrodynamics »
. Prentice –Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, (1962).
26. 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).
27. C. Barret, T. Massalski
«Structure of Metals Crystallographic methods, principles and data.»
Edition Pergamon Press, Grande-Bretagne, (1980).
28. T. Monsempès
«Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphteniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.»
Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, (2000).
29. C. Ribaut
«Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée.»
Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, (2008).
30. E. Aglzim
«Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile a combustible en charge _ Evaluation de l'influence de l'humidité.»
Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare Nancy 1, France, (2009).
31. J. Ntienoue
«Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens.»
Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
32. C. Gabrielli
«Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances»
Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994)
33. G. Lepage
«Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne»
Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2006).
34. A. Dib
« Etude des Phénomènes de Transfert par la Méthode Electrochimique »
Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
35. I. Sadli
«Modélisation par impédance d'une pile a combustible pour utilisation en électronique de puissance.»
Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, (2006).
36. S. Sghir
«Extraction et transfert de cations métalliques par les réactions électrochimiques d'intercalation réversibles dans les phases de chevrel. Application a la valorisation-matière d'effluents.»
Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, France, (2009).

37. R. Maizia
« 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. »
Mémoire de Master, Université A. Mira Bejaia, Algérie, (2013).
39. A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian
«Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of AlCl₄ ions into graphite in basic molten salt.»
Turk J Chem, 35 (2011), 735 – 743.
40. Polycopy ZView for windows
«Impedance / gain phase, graphing and analysis software»
Scribner Associates, Inc, 150 East Connecticut Avenue, USA, (1990)
41. G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, H. Sluyers
«The analysis of electrode impedances complicated by the presence of constant phase element.»
Journal of Electroanal Chemistry, 176, 275-295 (1984).
42. P. Zoltowski
J. Electroanal. Chem. 443(1) (1998) 149.
43. Z. Stoynov, D. Vladikova
«Differential impedance analysis.»
Marin Drinov Academic Publishing House, (2005).
44. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhoes
«Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes.»
Journal of Electroanalytical Chemistry, 452 (1998) 229–234.
46. 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).
47. S. L. Marchiano and A. J. Arvia
« Diffusional flow under non-isothermal laminar free convection—II. Experimental approach »
Electrochim. Acta 14, 741 (1969).
48. T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis, Kinetic
«Study of lead cementation by iron powder in wastewater.»
Chemosphere 14 (8) (1985)1001.
49. L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache
« Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron.»
Wat Res. Pergamon 34 (9) (2000) 2517.
50. M. Fouletier, J.B. Mathieu, P. Noual,
«Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie. »
Edition Pluralis, Paris, France, (1980).
51. L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart
«Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulfate solution onto a rotating zinc disc.»
Electrochim. Acta 43 (21–22) (1998) 3159.
52. Young Ku, Ming-Huan Wu, Yung-Shuen Shen
«A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation »
Separation-Science and Technology, 37(3), 571-590, (2002)

Résumé :

L'objectif de ce travail est la modélisation d'impédance électrochimique par circuit électrique équivalent. Pour y parvenir, la technique de l'électrode à disque tournant et le logiciel ZView ont été utilisés.

Nous avons montré que nos résultats expérimentaux sont bien corrélés avec les modèles théoriques de type Warburg et qu'il est possible de modéliser le comportement électrique de l'interface par un circuit électrique équivalent. L'identification des paramètres du circuit proposé nous a permis de vérifier et de conforter les résultats de l'ajustement du modèle circuit électrique équivalent proposé.

L'impédancemétrie à travers le modèle de Circuit électrique Equivalent, nous a permis d'analyser, par la suite, un problème ayant trait à la cémentation du Cadmium en milieu sulfate. L'analyse des résultats obtenus par nous a permis de mettre en évidence l'influence du dépôt sur la cinétique de cémentation.

Mots clés : Spectroscopie d'impédance électrochimique, circuit électrique équivalent, cémentation. Warburg,