

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



# Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

## Thème

**Diffusion unidirectionnelle transitoire dans un milieu semi-infini soumis à un échelon de concentration. Application expérimentale au système Ferri/Ferro sur électrode à disque tournant.**

Présenté et soutenu publiquement le 30 juin 2015 par :

**Soraya KASMI**

**Wahiba MAZOUZI**

Devant le jury composé de :

<b>L. OUKIL</b>	Maître de conférences, Université A. Mira Bejaia	Présidente
<b>N. ALIOUANE</b>	Maître de conférences, Université A. Mira Bejaia	Examinatrice
<b>M. HAMACHI</b>	Maître de Conférences, Université A. Mira Bejaia	Co-Encadreur
<b>A. DIB</b>	Maître de Conférences, Université A. Mira Bejaia	Encadreur

2014/2015

# Remerciement

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion, et Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), Faculté de Technologie, Université A. Mira, Béjaïa*

*Nous tenons à exprimer notre sincère et profonde gratitude à Monsieur DIB, Maître de conférences à l'Université de Bejaïa, qui a accepté de nous encadrer. Nous voudrions vivement le remercier pour l'aide précieuse qu'il nous a apporté pour la réalisation de ce travail*

*Nous tenons à remercier Monsieur HAMACHI, Maître de conférences à l'Université de Bejaïa, d'avoir co-encadrer ce mémoire*

*Nous remercions à mes dames OUKIL et ALIOUNE, Maîtres de conférences à l'Université de Bejaïa, pour l'honneur qu'elles nous ont en acceptant de participer à ce jury*

*Nous remercions Monsieur MAIZIA pour les résultats expérimentaux qu'il nous a communiqué*



# *Dédicaces*

*A ceux qui m'ont soutenu nuits et jours, et durant tout mon parcours : A vous  
mes chers parents*

*Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, conseil et vos  
encouragements*

*Que Allah vous protège et vous accorde une longue vie pleine de santé et de  
bonheur*

*A mes très chères sœurs que j'aime énormément : Nabila, Sabrina, Nassima et  
Samia ainsi leurs époux*

*A mes très chers frères : Karim, Saïd et leurs femmes, Malek, Salim, Sofian et  
mon petit ange Louanes ; qu'Allah les protèges*

*A mes chères nièces : Asma et Maria*

*A mes adorables neveux : Abderahmane, Abdeallah, Younes, Mohamed amine,  
Ayoub, Daoud, Rayan, Idris et Acheraf*

*A ma grand-mère que j'aime*

*A toutes mes tantes et tous oncles*

*A toutes mes cousines et mes cousins*

*A ma très chère camarade (sœur) Wahiba et toute sa famille*

*A mes amis : Ilhem, Souhila, Sabrina, Negwa, Samira, Salima, Lamia, Lydia,  
Sissa, Narimane, Sara, Nadia, Nassim, Sofian, Samir, Fatah, Khaled et Wahib*

*Toute la promotion Génie chimique 2015*

*A tous ceux qui me sont chers*

**SORAYA**



# *Dédicaces*

*A ceux qui m'ont soutenu nuits et jours, et durant tout mon parcours : A vous  
mes chers parents*

*Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, conseil et vos  
encouragements*

*Que Allah vous protège et vous accorde une longue vie pleine de santé et de  
bonheur*

*A mes très chère sœur que j'aime énormément : Nacera*

*A mes très chers frères : Amar, Nassim, Habib ; qu'Allah les protèges*

*A ma binome : soraya*

*A toutes mes tantes et tous oncles*

*A toutes mes cousines et mes cousins*

*A mes amis : A mes amies : Sabrina, Ilhem, Naima, Katia, Lamia, Narimane,  
Sara, Linda, Fatiha, Nagwa, Nadja, Anissa, Nassim, Rachida, Bariza,  
Meriem, Khaled et Wahib*

*Toute la promotion Génie chimique 2015*

*A tous ceux qui me sont chers*

**WAHIBA**

## Liste des Figures

- Fig.1.1.** Electrode à disque tournant et les lignes de courant induites par sa rotation
- Fig.1.2.** Schéma descriptif de la méthode électrodiffusionnelle dans une réaction électrochimique simple
- Fig.1.3.** Variation de la concentration de la solution en fonction de la distance à l'électrode
- Fig.1.4.** Schématisation d'un milieu semi-infini
- Fig.1.5.** Illustration du modèle de pénétration
- Fig.2.1.** Schéma de la cellule électrochimique
- Fig.2.2.** Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT) : électrode de travail à gauche, système mécanique d'entraînement à droite
- Fig.2.3.** Photographie d'électrode de référence
- Fig.2.4.** Photographie de contre électrode
- Fig.2.5.** Montage expérimentale : (a) photographie, (b) schéma
- Fig.3.1.** Courbe intensité-potentiel à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Conditions standards
- Fig.3.2.** Courbe de Levich à différentes vitesses de rotation : réduction(a), oxydation(b)
- Fig.3.3.** Réponse de l'électrode tournant à un saut de potentiel à différentes températures. Conditions standards
- Fig.3.4.** Asymptote de Cottrel. Conditions standards
- Fig.3.5.** Asymptote de Cottrel à différentes températures. Conditions standards

**Liste des tableaux**

**Tableau 3.1.** Valeurs des coefficients de diffusion d'oxydo-réduction de Levich

**Tableau 3.2.** Comparaison de la surface géométrique de l'électrode à la surface active de Cottrel

**Tableau 3.3.** Confrontation des diffusivités moléculaires calculées par les méthodes de Cottrel et Levich

# Sommaire

Introduction.....	02
<b>Chapitre1 : Partie théorique</b>	
1. Généralités sur l'électrochimie.....	05
1.1. Introduction.....	05
1.2. Techniques électrochimiques.....	05
1.3. Cellule électrochimique.....	06
1.4. Méthode de l'électrode à disque tournant.....	06
1.5. Méthode électrodiffusionnelle.....	08
a. La migration.....	09
b. La diffusion.....	10
c. La convection.....	10
2. Diffusion moléculaire instationnaire (transitoire).....	12
2.1. Solution de l'équation de diffusion (second loi de Fick)	13
2.1.1. Concentration superficielle constante (diffusion dans un milieu semi-infini)..	13
2.1.2. Modèle de pénétration pour le transfert de matière.....	15
<b>Chapitre2 : condition expérimentales et techniques de mesure</b>	
2.1. Cellule de mesure.....	19
2.1.1. La cellule.....	19
2.1.2. Les électrodes.....	19
a. Electrode de travail (ET).....	19
b. Electrode de référence (ER).....	20
c. Contre électrode.....	21
2.2. Solution électrolytique.....	22
2.2.1. Produit chimiques utilisés.....	22
2.2.2. Préparation de la solution électrolytique.....	22
2.3. Dispositif expérimentaux.....	22
2.4. Conditions de travail.....	24
2.4.1. Voltamétrie linéaire.....	24
2.4.2. Chronoampérométrie.....	24
2.5. Les techniques de mesures.....	24
2.5.1. Mesure de courant limite de diffusion.....	24

<b>2.5.2. Mesure de courant transitoire.....</b>	<b>25</b>
<b>2.6. Système d'acquisition et de traitement de données.....</b>	<b>25</b>
<b>2.7. Conditions standards ou de références.....</b>	<b>25</b>

### **Chapitre 3 : Résultats et discussions**

<b>3.1. Courbe intensité-potentiel.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Courbe de Levich.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3. Courbe de Cottrel.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.1. Détermination de la surface active de l'électrode.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2. Détermination de la diffusivité moléculaire.....</b>	<b>33</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>37</b>

**Références bibliographies**

**Annexe**



# **Introduction**

## **Introduction**

Les phénomènes de transfert de matière par diffusion moléculaire pure décrivent le transport d'une grandeur physique extensive (masse) par le biais des molécules. L'inhomogénéité de la grandeur intensive associée est à l'origine de ces phénomènes qui tendent spontanément à la rendre uniforme. Les situations physiques où la contribution de la convection est nulle et le système est non réactif sont décrites par la deuxième loi de Fick, dont la solution exprime les profils de concentration en temps et en espace. Ceci, est le cas de la diffusion moléculaires dans les solides, liquides immobiles ou des systèmes présentant une contre diffusion équimoléculaire. C'est dans cette perspective que notre projet de fin d'études trouve un regain d'intérêt.

Ce présent travail est consacré à la résolution analytique de l'équation de diffusion unidirectionnelle transitoire dans un milieu semi infini soumis à un échelon de concentration : une perturbation brutale de concentration (condition de Dirichlet) et une inertie chimique infinie. Pour ce faire, la méthode de la transformé de Laplace et le modèle de pénétration ont été appliqués.

Pour parvenir à son application expérimentale, la méthode de saut de potentiel appliquée au système classique Ferri/Ferro sur l'électrode à disque tournant a été utilisée. L'objectif est de réaliser, donc, expérimentalement un milieu semi-infini et de comprendre la réponse transitoire de ce système. A cet effet, des courbes de polarisation et des diagrammes de Cottrel ont été établis.

Ce manuscrit comprend trois chapitres :

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

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

Le dernier chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, on y expose les courbes intensité-potentiel et les diagrammes de Levich. Par la suite, nous exposerons les diagrammes de saut de potentiel et les asymptotes de Cottrel qui en découlent. On procèdera alors au calcul de la surface active et des diffusivités moléculaires que nous comparerons avec celles de Levich

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

# **Chapitre 1 : Partie théorique**



## 1. Généralités sur l'électrochimie

### 1.1. Introduction

L'électrochimie est une méthode qui étudie les réactions comportant un transfert d'électrons. Elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites, sans ajout d'agent oxydant ou réducteur, et d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité.

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métal) et d'un conducteur ionique (solution électrolytique) [1].

Le processus de transfert de charge peut s'effectuer dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface solide-liquide. Il induit deux types 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 [2] :



L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (Red) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons [3] :



Les deux espèces constituent ce qu'on appelle communément un couple redox conformément à la réaction (I.3) ci-dessous [4], soit :



Le conducteur électronique solide est appelé généralement électrode (anode ou cathode). L'anode et la cathode sont les sièges des réactions d'oxydo-réduction. L'association de ces deux électrodes, séparées par une solution électrolytique, constitue ce que l'on appelle une chaîne électrochimique [5, 6].

### 1.2. Techniques électrochimiques

On se limitera à la description des deux méthodes électrochimiques utilisées, lors de la réalisation de ce mémoire de fin d'études, à savoir la voltamétrie linéaire et chronoampérométrie.

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 [7-9]. 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 [10].

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui 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 [11].

### 1.3. Cellule électrochimique

Une chaîne électrochimique est constituée de deux électrodes séparées par une solution électrolytique. Si ces solutions contiennent des espèces capables de réagir aux interfaces, la chaîne peut avoir deux types de fonctionnement [5] :

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

### 1.4. Méthode de l'électrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (E.D.T), introduite dans les années quarante par Levich, a été une des premières techniques capables de générer des courants stationnaires de diffusion [12-16]. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne sur la surface plane un pompage du liquide dans lequel il est immergé.

La figure (1.1) présente une électrode tournante et les lignes de courant engendrées par sa rotation. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers les périphériques de l'électrode, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigée au centre de celle-ci.

En régime laminaire stationnaire, lorsque les phénomènes de migration deviennent négligeables, la résolution des bilans de matière et de quantité de mouvement conduit à l'équation de Levich permettant de calculer la densité de courant limite de diffusion  $J_l$  à la surface du disque tournant [16] :

$$J_l = 0.62nFC_0 D^{2/3} \nu^{-1/6} W^{1/2} . \quad (1.4)$$

Par ailleurs, le mouvement hydrodynamique permet de contrôler aussi l'épaisseur de ce qu'on appelle couche limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode [14, 16] :

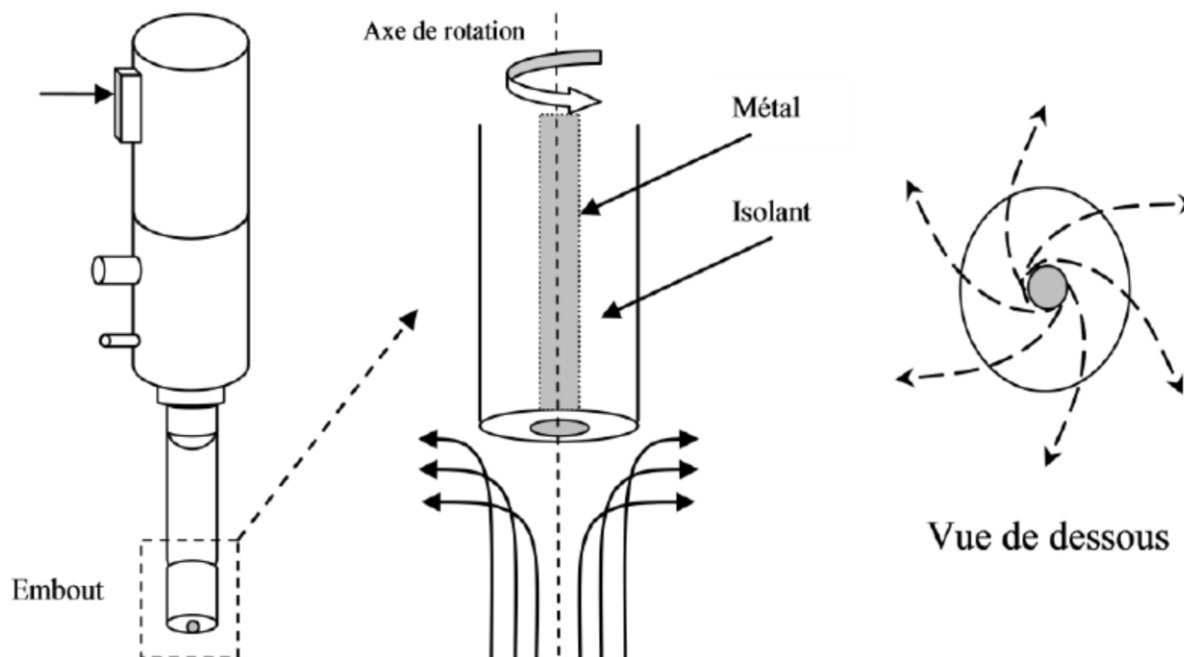
$$\delta = (0.62D^{-1/3}\nu^{-1/6}W^{1/2})^{-1}. \quad (1.5)$$

C'est dans cette couche limite de quelques dizaines de micromètres se trouvant au voisinage immédiat de surface de l'électrode que les réactions électrochimiques se produisent. Dans les relations (1.4) et (1.5),  $D$  représente le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active,  $\nu$  est la viscosité cinématique de la solution électrolytique,  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction,  $F$  la constante de Faraday,  $C_0$  la concentration de l'espèce électro-active et  $W$  la vitesse de rotation de l'électrode [14, 16].

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

$$k = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}W^{1/2}. \quad (1.6)$$

Le deuxième avantage est que la transition vers l'écoulement turbulent ne survient que pour des valeurs de nombre de Reynolds très élevés. Ainsi l'écoulement laminaire peut s'y maintenir jusqu'à l'ordre de  $10^5$  [12,17]. La densité de flux est indépendante de la position sur le disque. La surface est uniformément accessible au transfert de matière [12,18]. C'est le troisième avantage du disque tournant.

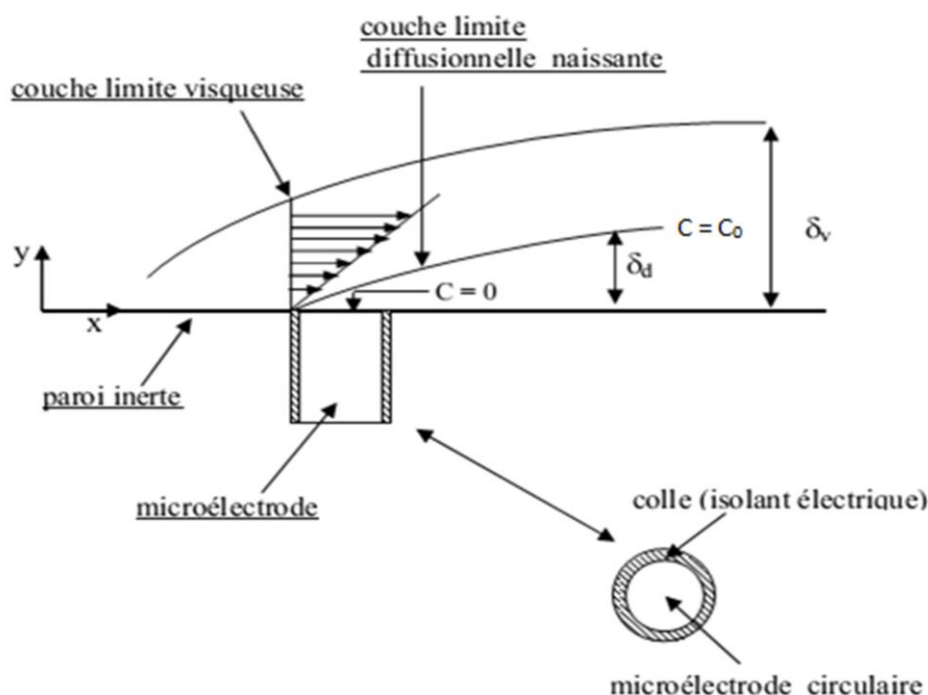


**Fig.1.1. Electrode à disque tournant et les lignes de courant induites par sa rotation**

### 1.5. Méthode électrodiffusionnelle

Préconisée depuis 1951 par Lin et al pour l'étude des phénomènes hydrodynamiques [19,20], la méthode électrochimique repose sur la relation entre le gradient de vitesse au voisinage d'une paroi et le courant qui traverse une électrode affleurante à la surface de cette paroi.

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



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

Le courant qui traverse l'interface électrode-électrolyte est dû à une réaction électrochimique très rapide, qui s'accompagne de la libération de  $n$  électrons, provoquée par une différence de



potentiel appliquée entre les deux électrodes. Cette dernière crée un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et l'électrolyte, ce qui engendre un déplacement des espèces électroactives qui seront instantanément consommées à la surface de l'électrode. Ces échanges ont lieu sans modification physique de la sonde et de la composition chimique de la solution [19].

$$I = nFJ = -nF \iint_A D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} dA, \quad (1.6)$$

Où  $J$  est le flux de matière arrivant à l'électrode,  $C$  est la concentration des espèces électroactives,  $F$  est la constante de Faraday,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $n$  est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction et  $A$  représente la surface de l'électrode. L'électrolyte circulant dans la cellule doit contenir un couple redox de réaction très rapide et en faible concentration. A l'équilibre électrochimique, bien que la cellule ne soit parcourue par aucun courant, on montre qu'au niveau de l'interface solide-liquide, il existe un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  calculable par la formule de Nernst [12, 19,21]:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]_{\infty}}{[red]_{\infty}} \quad (1.7)$$

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

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]_{el}}{[red]_{el}} \quad (1.8)$$

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

**a. la migration**

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

**b. la diffusion moléculaire**

C'est le déplacement sous l'effet du gradient de concentration localisé dans une zone proche de la surface de l'électrode. La vitesse avec laquelle une espèce diffuse est exprimée par la loi de Fick (Eq.1.6), à l'aide du coefficient de diffusion  $D$  qui dépend de la nature des espèces électroactives mises en solution.

**c. la convection**

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

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

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

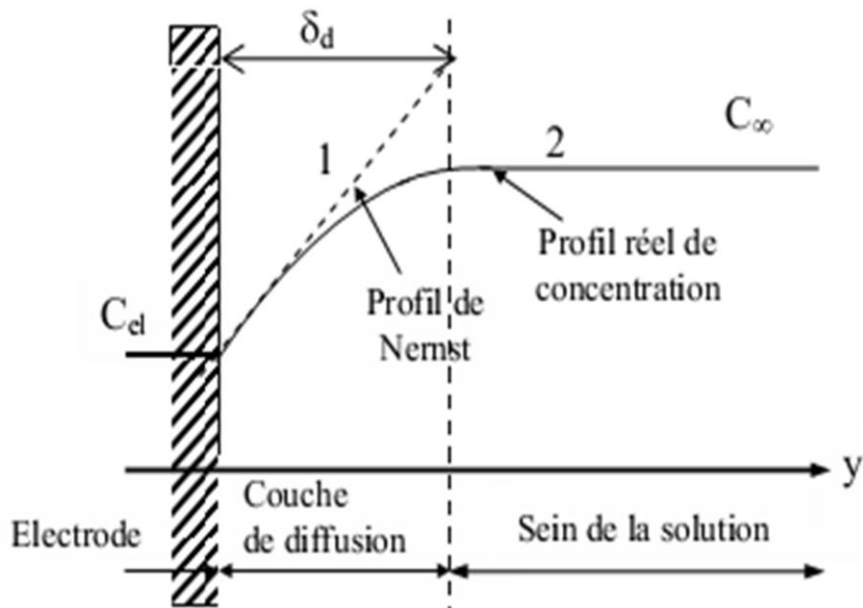


Fig.1.3. Variation de la concentration de la solution en fonction de la distance à l'électrode

## 2. Diffusion moléculaire instationnaire (transitoire)

Quand un gradient de concentration est présent au sein d'un fluide au repos, un mouvement de chaque espèce se produit afin de rendre la concentration uniforme. Ce processus est appelé diffusion moléculaire pure. Le processus de diffusion où la concentration, pour un point donné, est une fonction du temps est appelé processus instationnaire. Ce processus est subdivisé généralement en deux catégories :

- le processus pour lequel la variation en fonction du temps se manifeste uniquement durant le démarrage initial, i.e. avant l'apparition du régime stationnaire, on parle alors de diffusion en régime transitoire ;
- le processus pour lequel la variation en fonction du temps se manifeste sur toute la durée du processus, on parle alors de diffusion régime instationnaire.

Dans cette section, nous allons résoudre l'équation de conservation de masse en régime instationnaire. Cette dernière, peut être facilement obtenue à partir du bilan de matière de l'espèce  $i$  sur un élément de volume élémentaire  $\Delta V$ , soit :

$$\pm R_i = \text{div}(\vec{N}_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t}, \quad (1.9)$$

$N_i$  est la densité de flux molaire de l'espèce  $i$ ,  $C_i$  est la concentration molaire en volume de l'espèce  $i$ ,  $t$  est le temps de transfert et  $R_i$  vitesse de production ou de consommation de l'espèce  $i$  par réaction chimique.

Bien que, l'équation de conservation de masse en régime non stationnaire est simple à établir, sa résolution est limitée pour des géométries simples impliquant de simples conditions aux limites et des diffusivités moléculaires constantes. Selon les conditions aux limites imposées (Dirichlet, Newman, etc), différentes solutions ont été proposées, pour un transfert de matière unidirectionnel en régime instationnaire gouvernée par la deuxième loi de Fick [22] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (1.10)$$

Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion  $c(x, t)$  et permettent de calculer le coefficient de diffusion  $D$  à partir des profils expérimentaux. **Notre travail s'inscrit dans cette optique.**

L'équation différentielle partielle (1.10) décrit des situations physiques où la contribution de la convection est nulle (vitesse du mélange nulle) et le système est non réactif



( $Ri = 0$ ). Ceci, est le cas de la diffusion moléculaires dans les solides, liquides immobiles ou des systèmes présentant une contre diffusion équimoléculaire.

## 2.1. Solutions de l'équation de diffusion (second Loi de Fick)

Dans cette section, nous nous limitons à la description au cas de la diffusion dans un milieu solide semi infini. Nous présenterons la solution analytique du problème, basée sur la transformée de Laplace, que nous utiliserons pour présenter le modèle de pénétration pour le transfert de matière. Nous exploiterons, par la suite, ce modèle de pénétration pour déterminer expérimentalement les diffusivités moléculaires pour une solution électrolytique immobile.

### 2.1.1. Concentration superficielle constante (diffusion dans un milieu semi infini)

Un milieu semi infini est une paroi d'épaisseur suffisamment grande pour que la perturbation appliquée sur une face ne soit pas ressentie par l'autre face (Fig.1.4). Un tel système représente l'évolution d'un solide d'épaisseur finie pendant un temps suffisamment court pour que la perturbation créée sur une face n'ait pas atteint l'autre face.

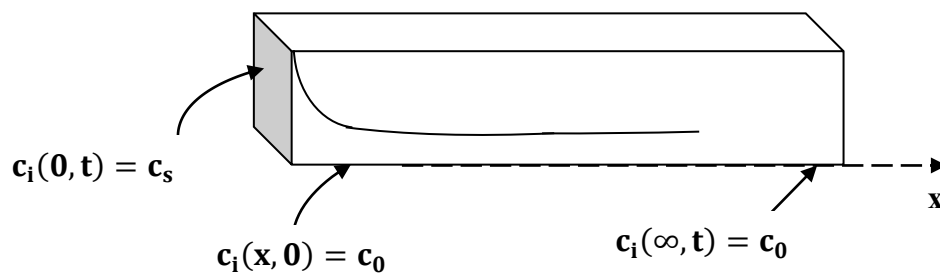


Fig.1.4. Schématisation d'un milieu semi-infini

Le milieu semi infini est initialement à une concentration  $c_0$ . On impose brutalement la concentration  $c_s$  sur sa surface (condition de Dirichlet). L'équation de matière et les conditions aux limites correspondant sont :

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad \begin{cases} c_i(x, 0) = c_0 ; & \forall x > 0 \\ c_i(0, t) = c_s ; & \forall t > 0 \\ c_i(\infty, t) = c_0 ; & \forall t > 0 \end{cases} \quad (1.11)$$

Pour la résolution de l'équation ci-dessus, on utilisera la technique de la transformation de Laplace, définie pour une fonction  $f(t)$  par :

$$\bar{T}(P) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt. \quad (1.12)$$

P est un nombre réel ou complexe.  $\bar{T}(P)$  est appelée image ou transformée de la fonction originale f(t). L'application de la transformée de Laplace à l'équation (1.11) nous donne :

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c_i}{\partial t} dt = 0. \quad (1.13)$$

En utilisant la propriété de différentiation sous le signe somme :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} c_i dt - \frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c_i}{\partial t} dt = 0; \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_1}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} [ |e^{-pt} c_i|_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} e^{-pt} c_i dt ] = 0; \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_1}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} [ c_0 + P \bar{c}_1 ] = 0; \quad (1.16)$$

$$\frac{d^2 \bar{c}_1}{dx^2} - \frac{P}{D_i} \bar{c}_1 = \frac{C_0}{D_i}; \quad (1.17)$$

ainsi apparait clairement l'importance de la transformation de Laplace qui de ramener une équation aux dérivées partiale à une équation simplement différentielle.

Si l'on pose,  $c_i^* = c_i - c_0$ , on tend à ramener les conditions aux limites inhomogènes aux conditions homogènes :

$$\frac{d^2 \bar{c}_1^*}{dx^2} - \frac{P}{D_i} \bar{c}_1^* = 0 \Rightarrow \begin{cases} \bar{c}_1^*(x, 0) = 0; \\ \bar{c}_1^*(0, p) = \frac{C_s - C_0}{P}; \\ \bar{c}_1^*(\infty, p) = 0; \end{cases} \quad (1.18)$$

la solution générale est de la forme :

$$\bar{c}_1^*(x, p) = Ae^{-kx} + Be^{kx} \quad ; \quad k^2 = \frac{P}{D_i}; \quad (1.19)$$

les conditions aux limites nous donnent :

$$\begin{cases} \bar{c}_1^*(\infty, p) = 0 \\ \bar{c}_1^*(0, p) = \frac{C_s - C_0}{P} \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} B = 0 \\ A = \frac{C_s - C_0}{P} \end{cases}; \quad (1.20)$$

soit :

$$\bar{c}_1^*(x, p) = \frac{C_{As} - C_{A0}}{P} e^{-kx}. \quad (1.21)$$

A partir de la solution ci-dessus on parvient à la solution originale à l'aide de la transformation inverse en utilisant les résultats donnés par les tables (voir annexe 1) :

$$c_i^*(x, t) = (c_s - c_0)(1 - \text{erf}(u)) \quad ; \quad u = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \quad (1.22)$$

$$c_i(x, t) - c_0 = (c_s - c_0)(1 - \text{erf}(u)) \quad (1.23)$$

$$\frac{c_i(x, t) - c_s}{(c_0 - c_s)} = \text{erf}(u) \quad ; \quad \text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \quad (1.24)$$

erf désigne la fonction d'erreur ou intégrale de Gauss. Cette fonction est tabulée dans de nombreux ouvrages statistiques [22].

### 2.1.2. Modèle de pénétration pour le transfert de matière

Dans ce modèle l'interface est supposée être une mosaïque d'éléments liquides, globules ou tourbillons, amenés continuellement du sein du fluide vers la surface et vice-versa par le mouvement du fluide (Fig.1.5). L'élément liquide est supposé immobile durant son temps de vie ou de contact à l'interface. Si ce temps de contact de cet élément liquide est très faible, cet élément peut être considéré comme un milieu semi infini, siège d'une diffusion moléculaire en régime instationnaire.

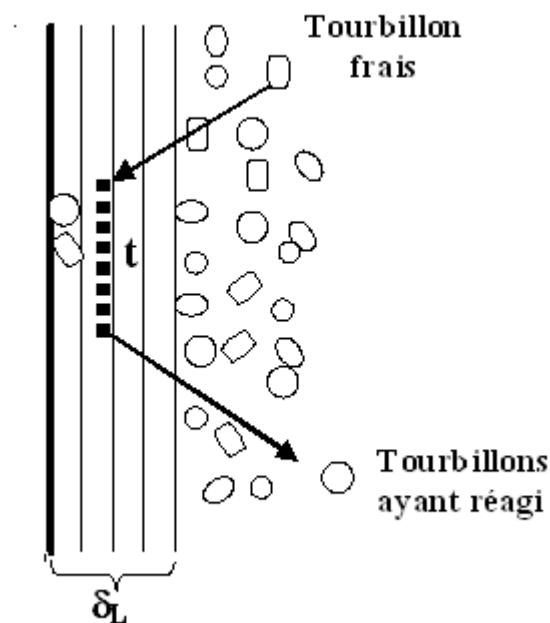


Figure1.5. Illustration du modèle de pénétration

La petitesse du temps de vie ou de contact des éléments liquides traduit l'importance de la fréquence de renouvellement de ces éléments et signifie que la variation de la concentration se trouve localisée près de l'interface, dans une zone d'épaisseur négligeable devant la profondeur de ces éléments liquide qui peuvent donc bien être assimilés à un milieu semi infini en régime instationnaire.

L'application de l'équation (1.24) au modèle de pénétration permet de calculer la densité de flux molaire de diffusion instantanée à l'interface liquide solide, c'est-à-dire en  $x = 0$ , soit [22] :

$$J = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (1.25)$$

$$J = -D_i \frac{\partial}{\partial x} \left[ c_s + (c_0 - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \right]_{x=0} \quad ; \quad u = \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \quad (1.26)$$

$$J = -D_i \frac{\partial}{\partial x} \left[ (c_0 - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \right]_{x=0} \quad (1.27)$$

$$J = -D_i (c_0 - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{\partial}{\partial u} \left( \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \right) \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right]_{x=0} \quad (1.28)$$

$$J = -D_i (c_0 - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ (e^{-u^2}) \left( \frac{1}{2\sqrt{D_A t}} \right) \right]_{x=0} \quad (1.29)$$

soit

$$J = -(c_0 - c_s) \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (1.30)$$

En faisant appel la condition de Fourier, soit :

$$J = -D_i \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_i (c_s - c_0). \quad (1.31)$$

La confrontation des équations (1.30) et (1.31) conduit à l'expression du coefficient de matière issu du modèle de pénétration :

$$k_i = \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (1.32)$$

Il en ressort que le modèle de pénétration prévoit un coefficient de transfert de matière qui est proportionnel au coefficient de diffusion du soluté à la puissance 0.5. Par ailleurs, dans les autres modèles,  $D_i$  intervient comme  $D_i$  dans le modèle de film, comme  $D_i^{3/2}$  dans le modèle de couche limite (analyse dimensionnelle). L'examen de résultats obtenus sur un système réel pourrait donc, en principe, permettre de savoir quel mécanisme (diffusion stationnaire,

diffusion instationnaire ou un transfert à travers une couche limite) et suggérer quel type de modèle à utiliser pour une éventuelle extrapolation.

Pour une réaction électrochimique sous contrôle diffusionnel, la densité de flux molaire échangé à l'interface peut être reliée au courant limite qui traverse l'électrode par la loi de Faraday, soit

$$I = nFAJ \quad (1.33)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés ;  $F$  la constante de Faraday et  $A$  la surface de l'électrode. L'association des Eqs 1.31-1.33, conduit à l'expression ci-dessous connue sous le nom d'équation de Cottrel [23] :

$$I = nFAk_i(c_0 - c_s) = nFA(c_0 - c_s)\sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (1.34)$$

Dans les conditions où la réaction électrochimique est très rapide, l'espèce électroactive qui atteint l'électrode participe instantanément à la réaction interfaciale et est immédiatement transformée. Ce qui signifie qu'elle ne s'accumule pas à la surface de l'électrode de telle sorte que sa concentration au niveau de l'électrode sera égale à zéro. En conséquence, on suppose que l'électrode se comporte comme un puits de matière parfait et la densité du flux atteint une valeur limite  $J_L$  déterminée par l'application de la condition  $c_s = 0$  à l'équation (1.34). Le courant associé à ce flux, appelé courant limite de diffusion  $I_L$ , est indépendant de la cinétique électrochimique et ne dépend que du transport de matière par l'intermédiaire de la couche limite  $\delta$ , soit [23]:

$$I_L = nFAJ_L = nFAc_0\sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad (1.35)$$

Au cours de cette étude, cette équation a été utilisée pour déterminer la surface active de l'électrode et par la suite les diffusivité moléculaires des ions ferreux en fonction de la température

**Chapitre 2 :**  
**Conditions expérimentales et techniques de mesure**

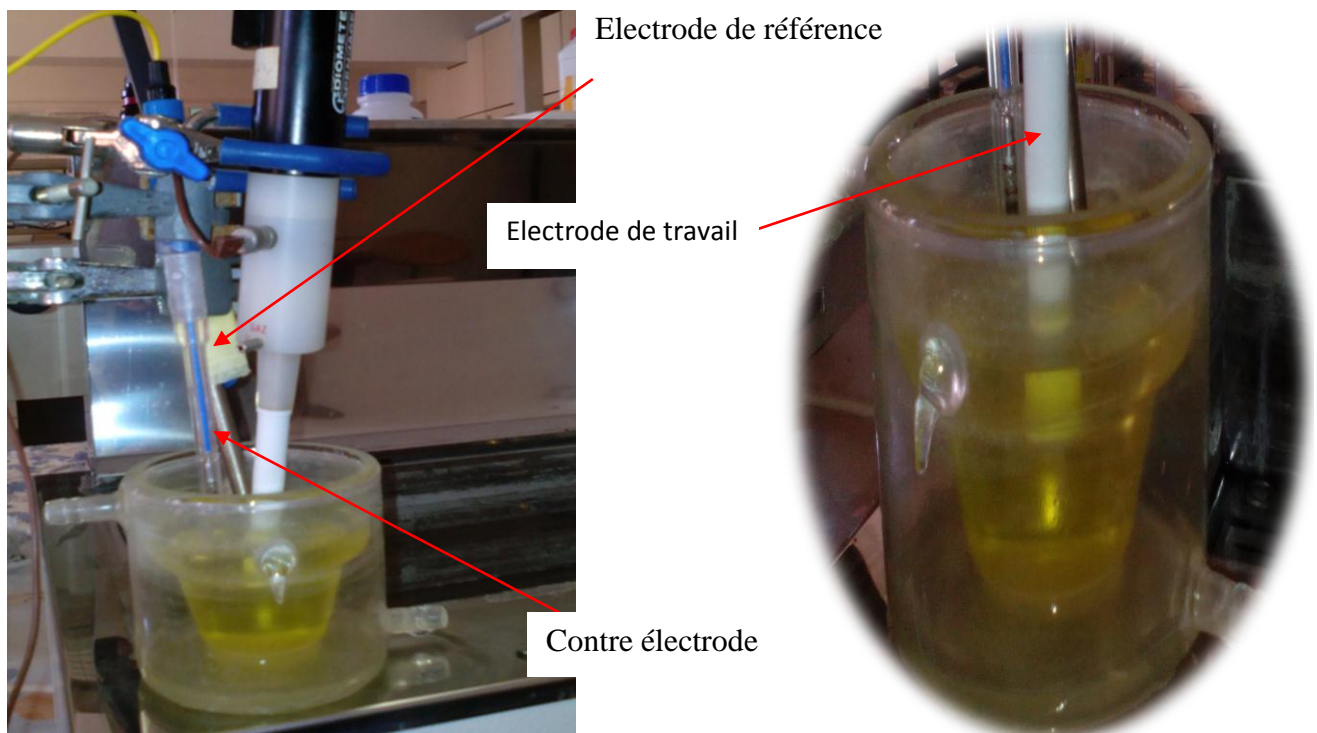
Ce chapitre a pour but de présenter :

- ✓ La cellule de mesure contenant les différentes électrodes, à savoir : une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une contre électrode CE)
- ✓ La solution électrolytique utilisée
- ✓ Dispositifs expérimentaux
- ✓ Les procédures expérimentales
- ✓ Les différentes techniques de mesure

## 2.1. Cellule de mesure

### 2.1.1. La cellule

La cellule de forme cylindrique (Fig.2.1), est en verre pyrex et à une contenance utile de 100 ml. Elle est munie d'une double enveloppe permettant la régulation de température. Le volume est suffisamment faible pour pouvoir considérer comme uniforme la concentration en espèces métallique dans le volume réactionnel à tout instant [1, 2].



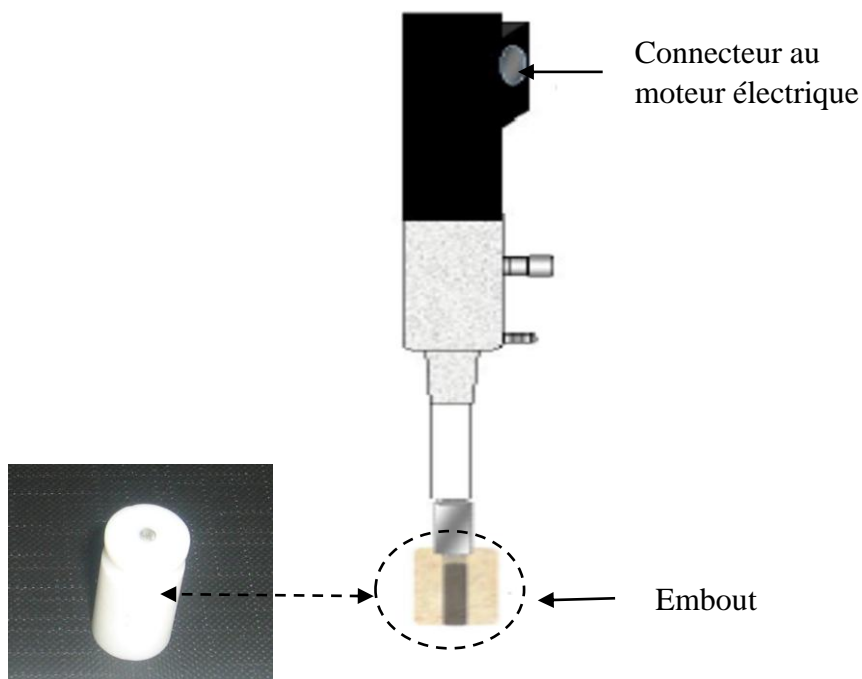
**Fig.2.1. Schéma de la cellule électrochimique**



2.1.2. Les électrodes

a. Electrode de travail (ET)

Pour nos expériences, une électrode à disque tournant (Tacussel) a été employée (Fig.2.2). Ce type d'électrode, au voisinage de laquelle le régime hydrodynamique est parfaitement défini, est formé par la section droite d'un cylindre métallique enrobé dans une matière isolante (Téflon) en rotation autour de son axe [25]. La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur son axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement (boîtier de vitesse Tacussel) permet de maintenir la vitesse de rotation de l'électrode constante. La vitesse de rotation de l'électrode tournante utilisée peut être fixée entre 0 à 5000 rpm. Pour nos expérimentations, une électrode d'or de 2 mm de diamètre a été utilisée.



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

**b. Electrode de référence (ER)**

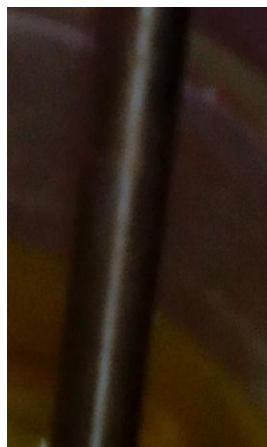
Nous avons utilisée l'électrode de référence (Ref) de type calomel saturé en KCl (ECS) Cette électrode possède un potentiel constant se situ à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).le potentiel de l'électrode de travail sera donc exprimé en V/ECS. L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte (Fig.2.3)



**Fig.2.3. Photographie de l'électrode de référence**

**c. Contre électrode(CE)**

C'est un disque en inox inoxydable de grande surface comparativement à l'électrode de travail, Son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule électrochimique sans limitation (Fig.2.4)



**Fig.2.4. Photographie de contre électrode**

## 2.2. Solution électrolytique

### 2.2.1. Produits chimiques utilisés

- ✓ Ferrocyanure de potassium tétra-hydraté  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
- ✓ Ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$ ,
- ✓ Sulfate de potassium  $K_2SO_4$ .

### 2.2.2. Préparation de la solution électrolytique

La solution étudiée est préparée par dissolution des sels métalliques dans de l'eau, en ce qui concerne les gammes de concentrations en espèces électroactives, ces dernières sont équimolaire pour le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, et elle est de valeur  $25 \text{ mol.m}^{-3}$ , et celle de sulfate de potassium est de  $300 \text{ mol.m}^{-3}$ . Pour préparer 1 litre de solution on suit les étapes suivantes :

- ✓ On verse ces trois sels dans une fiole de 1 litre et on verse l'eau distillé,
- ✓ On met un barreau magnétique dans la fiole et on fait l'agitation sur la plaque chauffante,
- ✓ Après la dissolution total, on ajuste avec l'eau distillé jusqu'à le traits de jauge, et on ferme avec le papier para-film.

## 2.3. Dispositifs expérimentaux

Le montage ayant servi pour la réalisation des expériences de la voltamétrie linéaire et la chronoampérométrie est schématisé sur la figure (2.5). Les différents compartiments sont énumérés ci-dessous :

- une cellule de mesures : décrite précédemment (§2.1), elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode à disque tournant, l'électrode de référence et la contre électrode
- un bain marie : c'est un petit réservoir de stockage d'eau, ayant un système de régulation de température. Cette eau nous servira du fluide thermostaté pour maintenir la température de l'électrolyte à une valeur voulue.
- un voltalab de type PGP 201, assisté par un micro-ordinateur : il permet la réalisation de plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc). Ce voltalab est piloté par un logiciel voltamaster permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.

- un moteur d'asservissement tacussel: il gouverne la vitesse de rotation de l'électrode tournante

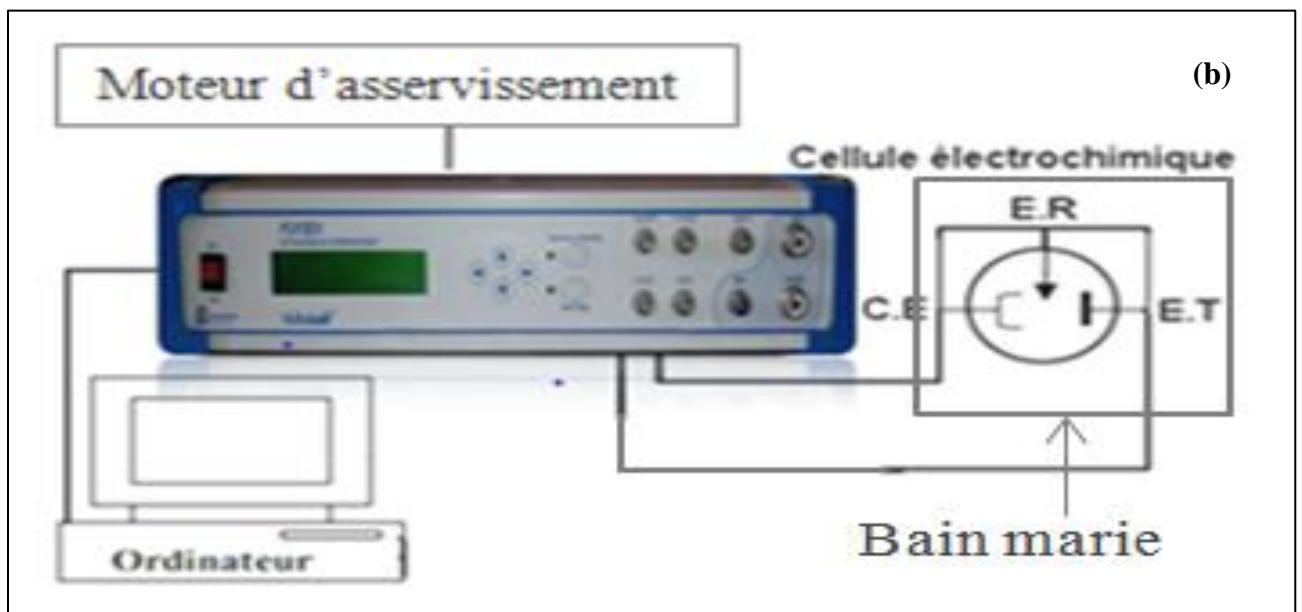


Fig.2.5. Montage expérimentale : (a) photographie, (b) schéma

## 2.4. Conditions de travail

### 2.4.1. Voltamétrie linéaire

- ✓ On verse de l'eau courante dans le bain marie. Cette eau constituera le fluide thermostaté,
- ✓ On fixe la température du fluide thermostaté à une valeur désirée,
- ✓ On verse ensuite la solution électrolytique dans la cellule de mesure et à l'aide d'un thermomètre on vérifie la stabilité de sa température,
- ✓ On plonge les trois électrodes dans la cellule contenant l'électrolyte en évitant la présence de bulles d'air sur la surface active de l'électrode du travail,
- ✓ Grâce au moteur d'asservissement, on varie la vitesse de rotation d'électrode tournante à des valeurs voulues,

### 2.4.2. Chronoampérométrie

- ✓ On verse de l'eau courante dans le bain marie. Cette eau constituera le fluide thermostaté,
- ✓ On varie la température du fluide thermostaté à des valeurs désirées,
- ✓ On verse ensuite la solution électrolytique dans la cellule de mesure et à l'aide d'un thermomètre on vérifie la stabilité de sa température,
- ✓ On plonge les trois électrodes dans la cellule contenant l'électrolyte en évitant la présence de bulles d'air sur la surface active de l'électrode du travail,
- ✓ Grâce au moteur d'asservissement, on fixe la vitesse de rotation d'électrode tournante à une valeur voulue,
- ✓ On procède ensuite aux mesures des courbes de saut de potentiel

## 2.5. Les techniques de mesures

### 2.5.1. Mesure de courant limite de diffusion

Les mesures du courant limite de diffusion des réactions d'oxydo-réduction des ions ferri/ferrocyanure sont basées sur les tracées intensité- potentiel en mode potentiostatiques. Les mesures ont été effectuée avec une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et à différentes vitesses de rotations. La gamme du potentiel parcourue va de  $-2$  à  $2 \text{ V}$  et la gamme des vitesses explorée va e de  $500$  jusqu'à  $3000 \text{ rpm}$ .

### 2.5.2. Mesure de courant transitoire

L'exploitation des diagrammes de Cottrel obtenus à différentes températures nous a permis de mesurer le courant transitoire. Pour ce faire des sauts de potentiel allant de 0 à 0.6 V ont été appliqués et les réponses temporelles en courant ont été enregistrées pour des durées ne dépassant 2 secondes environ. Le potentiel de 0.6 V est choisi de telle manière qu'à ce potentiel le courant faradique est nul et la réaction électrochimique a lieu sous un régime diffusionnel quasi-pure. La gamme des températures parcourue au cours de cette étude est comprise entre 25 et 60°C.

### 2.6. Système d'acquisition et de traitement de données

Pour les mesures intensité-potentiel, notre chaîne d'acquisition repose essentiellement sur le logiciel voltamaster 4 qui permet l'acquisition des signaux électriques des différentes expérimentations, notamment la voltamétrie linéaire et la chronoampérométrie utilisées dans la présente étude. Les résultats obtenus sont ensuite transférés et traités sous le logiciel Matlab.

### 2.7. Conditions standards ou de références

L'étude de l'influence de la vitesse de rotation et de la température nous amène à considérer les conditions expérimentales. Celles-ci sont précisées ci-dessous :

- ✓ Température de la solution électrolytique:  $T_{\text{ref}} = 25 \text{ C}$ ,
- ✓ Vitesse de rotation de l'électrode:  $w_{\text{ref}} = 1000 \text{ rpm}$
- ✓ Concentration de la solution électrolytique:  $C_{\text{ref}} = 25 \text{ mol.m}^{-3}$
- ✓ Diamètre de l'électrode:  $d = 2 \text{ mm}$ .

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

## **Chapitre 3 : Résultats et discussions**



Dans ce chapitre, nous présenterons et nous analyserons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, on y expose les courbes intensité-potentiel et les diagrammes de Levich qui en découlent. On exposera, dans un second temps, les diagrammes de Cottrel obtenus pour différentes températures. On utilisera cette technique pour déterminer la surface active de l'électrode et la loi de variation de la diffusivité moléculaire.

### 3.1. Courbe intensité-potentiel

La figure (3.1) ci-dessous présente les courbes intensité-potentiel obtenues pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode. Nous tenons à souligner que la température et la concentration sont maintenues respectivement à 25°C et 25M. Les résultats obtenus font apparaître des plateaux diffusionnels (cathodiques et anodiques) caractérisés par la constance du courant en fonction de la tension appliquée. Il s'agit évidemment des courants limites de diffusion traduisant une limitation du processus d'oxydo-réduction par une diffusion pure des ions  $Fe^{+3}$  et/ou  $Fe^{2+}$  vers la surface de l'électrode.

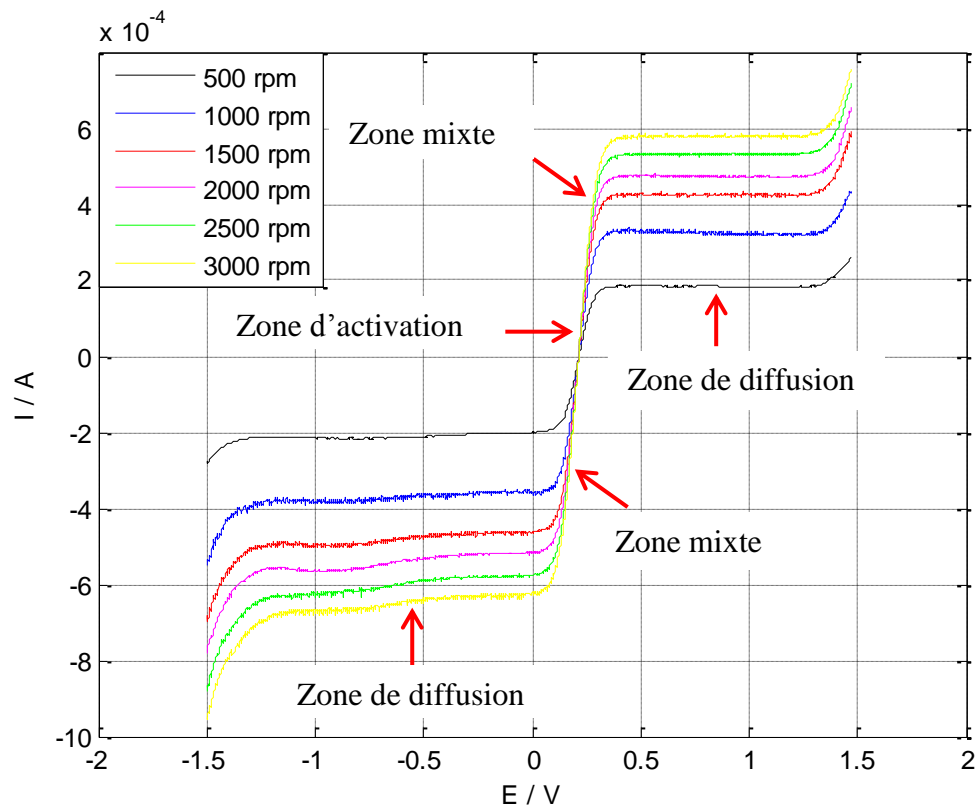
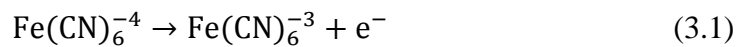


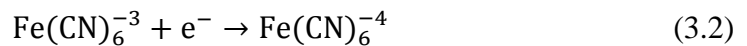
Fig.3.1. Courbe intensité-potentiel à différentes vitesse de rotation de l'électrode.

$$C_0 = 25 \text{ mol. m}^{-3}, T = 25^\circ C$$

La zone correspond aux surtensions situés entre 1,3 et 0V traduis l'oxydation du ferrocyanure selon la réaction suivante :



Par ailleurs, la zone traduisant la réduction du ferricyanure correspond aux surtensions comprises entre 0 et -1V selon la réaction qui suit :



Les plateaux diffusionnels sont séparés par des zones d'activation pure de transfert charge qui se distinguent clairement par une superposition des différentes courbes, suivies par des zones mixtes (activation et diffusion) caractérisées par une évolution du courant en fonction de la tension.

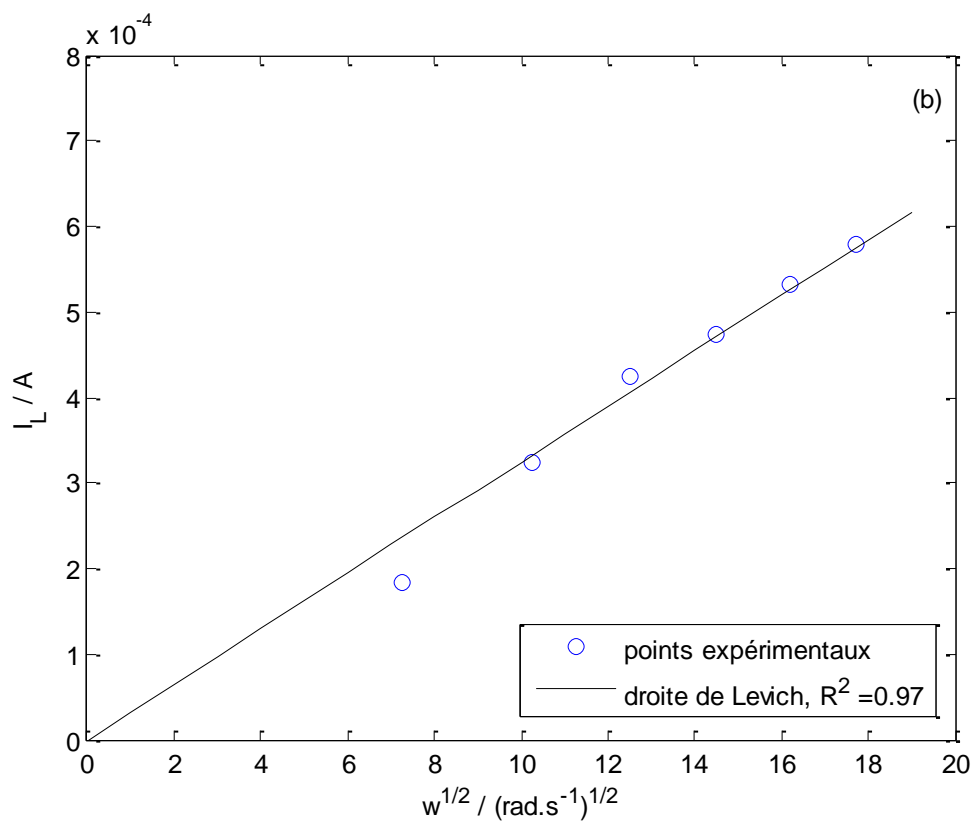
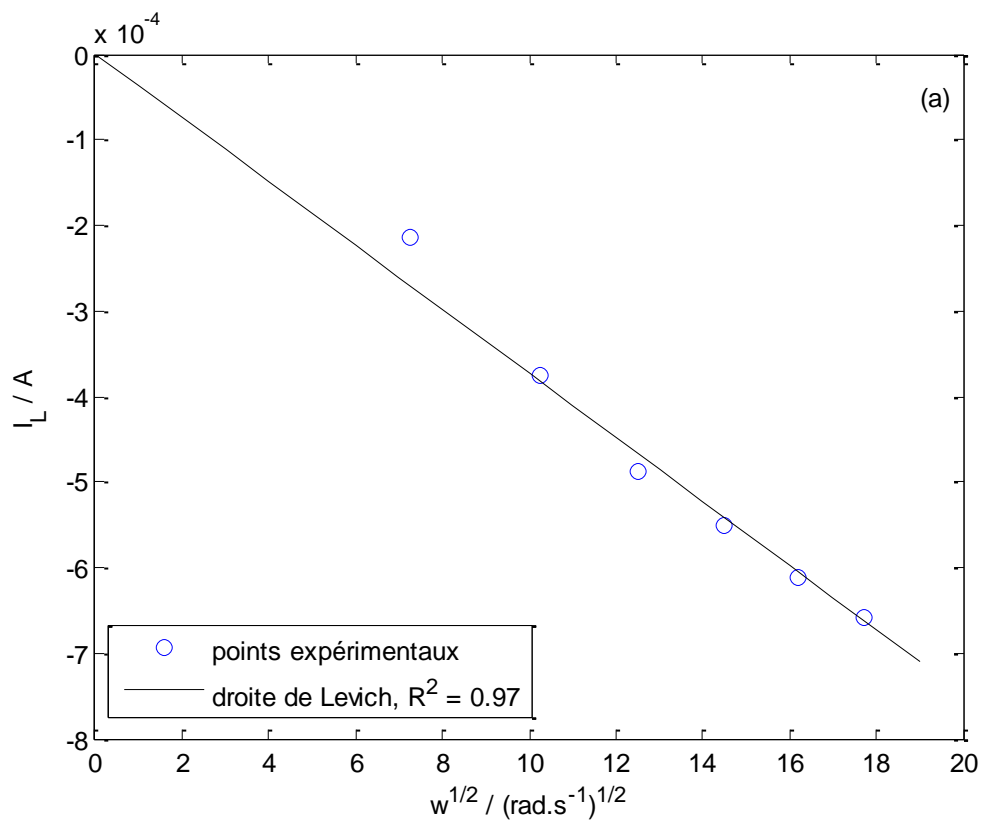
Nous constatons que la hauteur des plateaux diffusionnels est une fonction croissante de la vitesse d'agitation ce qui laisse apparaître une diminution de l'épaisseur de la couche limite de diffusion et des résistances au transfert [26].

### 3.2. Courbes de Levich

L'exploitation des courbes intensité-potentiel ci-dessus nous a permis de déterminer les gammes des potentiels d'oxydo-réduction correspondants aux paliers de diffusion. Au vu de ces résultats, le plateau diffusionnel en régime cathodique est compris entre 0 V et -1V et s'étend de 0,5 V à 1,3 en régime anodique [19].

Les valeurs du courant limite de diffusion qui en découlent des courbes de polarisation nous ont permis de tracer les diagrammes de Levich qu'on a représenté sur les figures (3.2a) et (3.2b). Nous constatons qu'au-delà d'une vitesse critique de rotation de l'électrode avoisinant 500 rpm environ, les valeurs du courant limite de diffusion, en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, se placent bien sur des droites qui passent par l'origine comme le laisse prévoir la loi de Levich. Cette augmentation systématique du courant limite de diffusion avec l'augmentation de la vitesse de rotation suggère un contrôle diffusionnel de la réaction d'oxydo-réduction du couple Ferri/Ferro.

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



**Fig.3.2. Courbe de Levich à différentes vitesses de rotation : réduction(a), oxydation(b)**

Les pentes  $\alpha_{\text{ox,red}}$  des droites d’ajustement des courbes de Levich, consignées dans le tableau (3.1), nous ont permis de déterminer les coefficients de diffusion des ions Ferri-Ferro en les confrontant à la l’équation de Levich, soit :

$$D_{\text{ox,red}}^L = \left( \frac{\alpha_{\text{ox,red}}}{0.62nFC_0\nu^{-1/6}} \right)^{3/2} \quad (3.3)$$

Nous tenons à signaler que la valeur de la viscosité  $\nu$  utilisée pour le calcul des coefficients de diffusion est tirée des travaux antérieurs effectués au laboratoire [27]. Elle est de l’ordre  $1.00326.10^{-6}.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\alpha_{\text{red}} \cdot 10^5$ A. $(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})^{-1/2}$	$D_{\text{red}}^L \cdot 10^{10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha_{\text{ox}} \cdot 10^5$ A. $(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})^{-1/2}$	$D_{\text{ox}}^L \cdot 10^{10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
3.734	7.0963	3.246	5.7517

**Tableau 3.1. Valeurs des coefficients de diffusion d’oxydo-réduction de Levich**

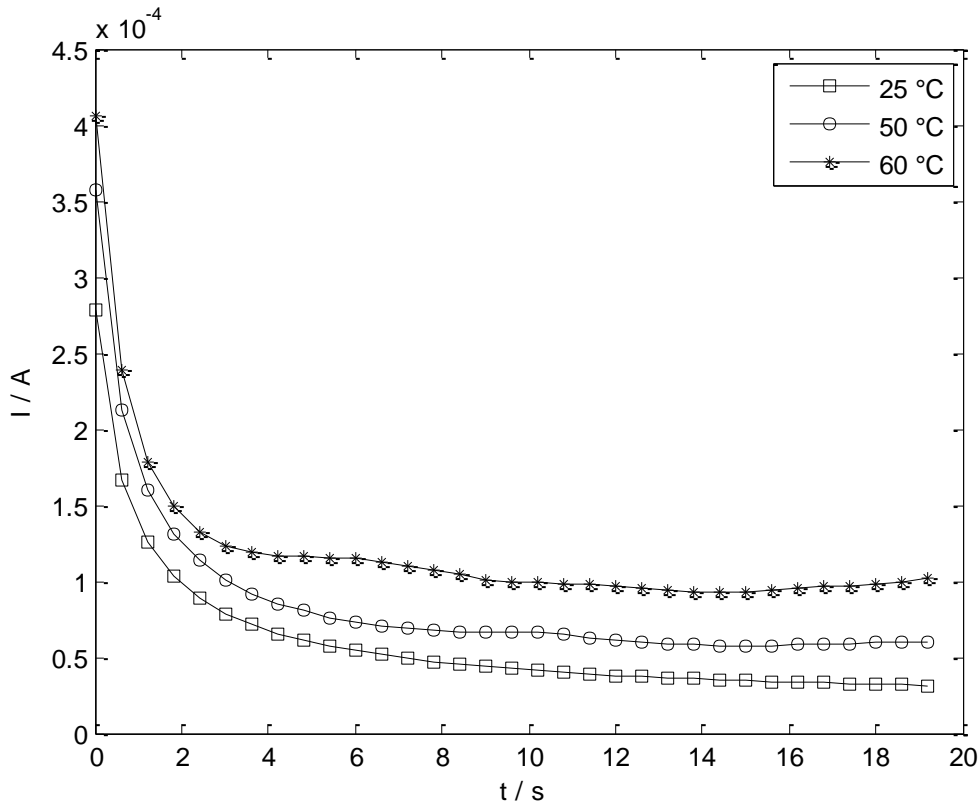
### 3.3. Courbes de Cottrel

La méthode de Cottrel appelée aussi méthode de saut de potentiel repose sur la mesure des réponses temporelle transitoires en courant consécutives à des perturbations de type échelon.

Le principe de cette technique consiste à imposer à l’électrode de travail un échelon de potentiel allant de zéro jusqu’à la valeur correspondant au courant limite de diffusion et à suivre l’évolution temporelle de la réponse en courant fournie par cette électrode (Fig.3.2). Dans ces conditions, la concentration des espèces électroactives à la surface de l’électrode est brutalement modifiée : elle passe de la concentration régnante au sein de la solution  $c_0$  à une valeur nulle [7, 19].

Pour un temps très court (inférieur à 0.5 second environ), le logiciel Voltmaster 4 déclenche un saut de potentiel allant de zéro à la valeur de 0.6 V et réalise l’acquisition des données à une fréquence d’échantillonnage de 2 Hz. Le courant transitoire suit alors une évolution caractérisée par l’asymptote de Cottrel dans la période précédant le régime stationnaire (Fig.3.2), et peut être ainsi confronté à la relation suivante :

$$I(t) = \beta t^{-1/2} ; \beta = nFAC_0(D/\pi)^{0.5} \quad (3.4)$$

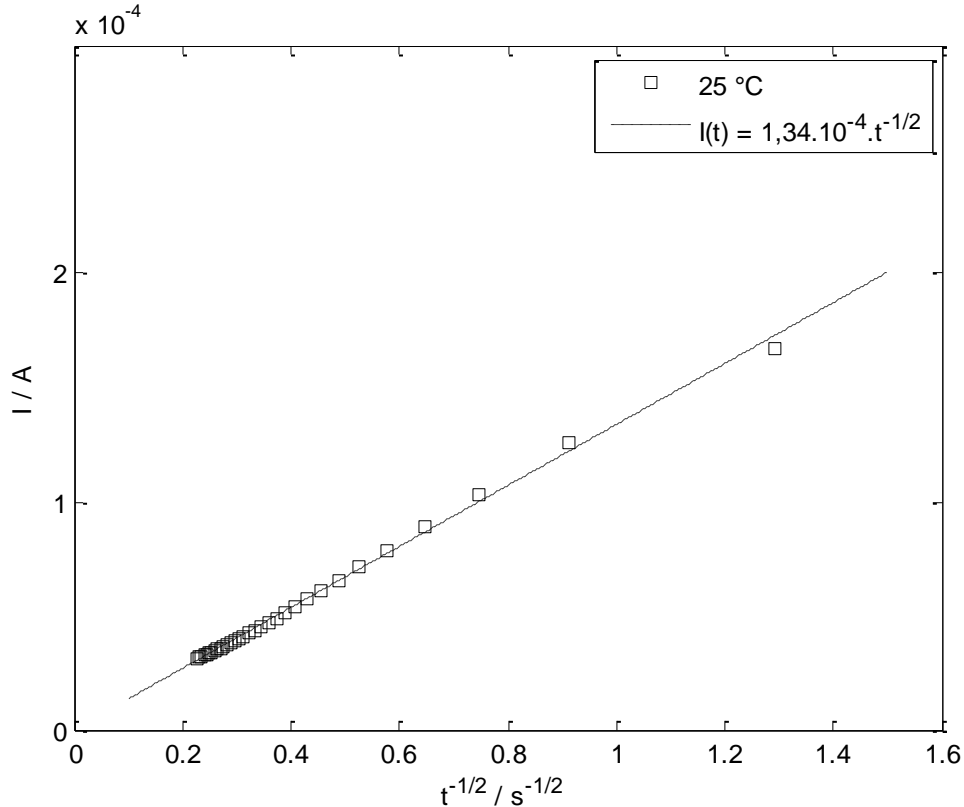


**Fig.3.3. Réponse de l'électrode tournant à un saut de potentiel à différentes températures.  $W = 1000rpm, C_0 = 25mol.m^{-3}$**

L'exploitation de ce courant transitoire permet alors de déterminer le coefficient  $\beta$  et d'en déduire, par la suite la surface active de l'électrode si les coefficients  $c_0$  et  $D$  sont connus. La concentration  $c_0$  est obtenue par la préparation de la solution et le coefficient de diffusion  $D$  sera calculé par la méthode de Levich. Toutefois, la méthode de saut de potentiel peut être aussi appliquée au calcul de  $D$  si  $A$  et  $c_0$  sont connus. Par ailleurs, il est important de souligner que l'application de la méthode de Cottrel pour la détermination des caractéristiques physiques s'affranchie de la viscosité cinématique de la solution et des conditions hydrodynamiques, comparativement à la méthode de Levich qui nécessite la connaissance des deux grandeurs.

### 3.3.1. Détermination de la surface active de l'électrode

Dans un premier temps, les tracés  $I = f(t^{-1/2})$  permet de cerner la zone d'étude pour laquelle l'intensité du courant est proportionnelle à  $t^{-1/2}$  (Fig.3.4).



**Fig.3.4. Asymptote de Cottrel. Conditions standards**

Dans un second temps, le calcul d'ajustement de l'équation (3.4) aux données expérimentales présentant une pente de  $-1/2$  permet de calculer la pente de Cottrel  $\beta$  et par la suite la surface active de l'électrode :

$$A_{Cot} = \frac{\beta}{nFC_0(D/\pi)^{0.5}} \quad (3.5)$$

Les résultats obtenus dans les conditions standards, montrent que la surface active estimée par la méthode de Cottrel  $A_{Cot}$  est supérieure à la surface géométrique  $A_{Géo}$ . L'écart est de 40% environ (table 2). Au vu de ces résultats nous pouvons dire que la méthode de Cottrel met en évidence une surface plus développée. Cette différence provient probablement en grande partie du polissage de la surface de l'électrode engendrant la présence de zones

actives, car la surface n'est jamais parfaitement lisse et uniforme. En effet, dans le cas où il est possible d'étaler cette surface «tridimensionnelle» et de la mesurer, la surface active apparaîtrait évidemment plus grande que la surface géométrique.

$A_{Cot} \cdot 10^6$ m <sup>2</sup>	$A_{Géo} \cdot 10^6$ m <sup>2</sup>
4.0965	3.14

**Tableau 3.2. Comparaison de la surface géométrique de l'électrode à la surface active de Cottrel**

### 3.3.2. Détermination de la diffusivité moléculaire

Connaissant la surface active de l'électrode en or  $A_{cot}$ , la méthode de saut de potentiel permet également de déterminer le coefficient de diffusion des ions ferreux à n'importe quelle température comme suit :

$$D_{ox,red}^{Cot} = \pi \left[ \frac{\beta}{nFAC_0} \right]^2 \tag{3.6}$$

La pente de Cottrel  $\beta$  est déterminée par un calcul d'ajustement de l'équation (3.4) aux données expérimentales présentant une pente de -1/2.

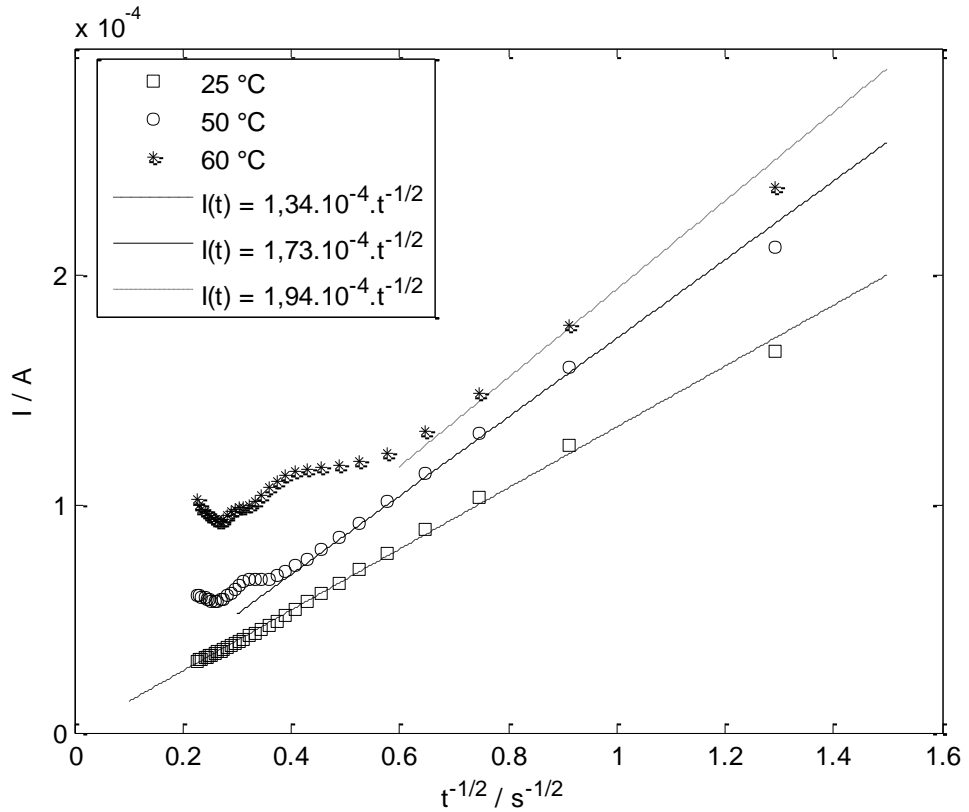
Les résultats expérimentaux représentés sur la figure (3.5) montrent que les valeurs du courant limite de diffusion en fonction de  $t^{-1/2}$  se placent bien sur des droites et suivent une évolution caractérisée par l'asymptote de Cottrel dans la période précédant le régime stationnaire. On confirme ainsi que la méthode électrochimique est en parfait accord avec les conditions du contrôle diffusionnel du milieu semi infini (concentration nulle à la surface de l'électrode) pour la plage des températures explorées.

La confirmation expérimentale des courbes de Cottrel rend compte, en fait, du bon fonctionnement de notre électrode. Par conséquent, cette méthode constitue un outil très efficace et fiable pour l'étalonnage, la calibration et le diagnostic des capteurs électrochimiques (passivation, vieillissement, etc).

L'exploitation de la courbe (3.5) nous a permis de déterminer les pentes de Cottrel et de dresser, par la suite, le tableau (3.3) présentant les valeurs des coefficients de diffusion à



différentes températures, calculées via l'équation (3.6) en utilisant les surfaces géométrique et de Cottrel. A titre de comparaison, ce tableau présente également les coefficients de diffusion déterminés par la méthode de Levich. Ces dernières ont été récupérées à partir d'une base de données concernant le système Ferri/Ferro sur électrode tournante.



**Fig.3.5. Asymptote de Cottrel à différentes températures.  
Conditions standards**

T °K	$\beta \cdot 10^6$ A. s <sup>1/2</sup>	$\alpha_{ox} \cdot 10^5$ A. (rad. s <sup>-1</sup> ) <sup>-1/2</sup>	$D_{ox}^L \cdot 10^{10}$ m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup>	$D_{ox}^{Cot} \cdot 10^{10}$ m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup>	$D_{ox}^{Cot} \cdot 10^{10}$ m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup>
			A <sub>Géo</sub>	A <sub>Géo</sub>	A <sub>Cot</sub>
298	133.7	3.25	5.75	5.75	5.75
303	139.9	10.0	8.56	10.72	6.29
313	153.0	8.90	10.24	12.82	7.53
323	172.5	7.40	13.64	16.29	9.57
333	194.0	5.60	18.12	20.61	12.11

**Tableau3.3. Confrontation des diffusivités moléculaires calculées par les méthodes de Cottrel et Levich**

Pour l'ensemble des températures explorées, l'analyse montre que la méthode du saut de potentiel et celle du disque tournant présentent des différences claires. Notant avec intérêt qu'une meilleure précision est obtenue en employant la méthode de Levich, où le coefficient de diffusion est proportionnel  $I^{3/2}$  alors que pour la méthode de Cottrel il varie en  $I^2$ . L'incertitude  $\Delta D$  provenant des erreurs expérimentales sur la mesure du courant limite se trouve par conséquent réduite en utilisant la méthode de Levich.

Néanmoins, les résultats expérimentaux certifient que les prévisions de Levich sont presque semblables aux prévisions de Cottrel, la différence maximale enregistrée est de 20% environ. Cet accord satisfaisant des résultats obtenus par les deux méthodes traduit en outre que les valeurs du coefficient de diffusion, issues de la méthode de Cottrel peuvent être considérées également comme des valeurs de référence.

Il est donc possible d'obtenir la dépendance du coefficient de la diffusion moléculaire en fonction de la température par la méthode de Cottrel qui présente l'avantage, par rapport à la méthode de Levich, de déterminer  $D$  en s'affranchissant des propriétés rhéologiques de la solution.

## **Conclusion**

## Conclusion

Le présent travail est consacré à la résolution analytique de l'équation de diffusion unidirectionnelle transitoire dans un milieu semi infini soumis à un échelon de concentration : une perturbation brutale de concentration (condition de Dirichlet) et une inertie chimique infinie. Pour ce faire, la méthode de la transformé de Laplace et le modèle de pénétration ont été appliqués.

Pour parvenir à son application expérimentale, la méthode de saut de potentiel appliquée au système classique Ferri/Ferro sur l'électrode à disque tournant a été utilisée. L'objectif est de réaliser, donc, expérimentalement un milieu semi-infini et de comprendre la réponse transitoire de ce système. A cet effet, des courbes de polarisation et des diagrammes de Cottrel ont été établis.

L'analyse des courbes intensité- potentiel nous a permis de mettre en évidence les plateaux diffusionnels cathodiques et anodiques, correspondant aux processus d'oxydo-réduction des ions ferreux  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{+3}$ , dont la hauteur est une fonction croissante de la vitesse d'agitation. L'exploitation des courbes intensité-potentiel, nous a permis par la suite de déterminer les valeurs du courant limite de diffusion et de tracer les diagrammes de Levich. Nos résultats expérimentaux ont montré qu'au-delà d'une certaine vitesse de rotation critique de l'électrode, les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation se placent bien sur des droites qui passent par l'origine, comme le laisse prévoir la loi de Levich. Cependant, des écarts ont été observés aux faibles vitesses de rotation de l'électrode en raison de la prépondérance des effets diffusifs sur les effets convectifs.

La méthode de saut de potentiel appliquée au système classique Ferri/Ferro sur une électrode à disque tournant nous a permis de réaliser le milieu semi infini soumis à un échelon de concentration. L'exploitation des réponses en courant nous a permis d'établir les diagrammes de Cottrel et d'en déduire la surface active de l'électrode dans les conditions standards. La confirmation expérimentale des courbes de Cottrel nous a servi de moyen pour diagnostiquer le bon fonctionnement de l'électrode à disque tournant et les conditions du contrôle diffusionnel de la réaction.

Par ailleurs, grâce aux diagrammes de Cottrel, il nous a été possible de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire des ions  $Fe^{2+}$  et d'obtenir sa corrélation avec la température. Pour l'ensemble des températures explorées, l'analyse montre que la méthode du

saut de potentiel et celle du disque tournant présentent des différences claires. Néanmoins, les résultats expérimentaux certifient que les prévisions de Levich sont presque semblables aux prévisions de Cottrel. Cet accord satisfaisant des résultats obtenus par les deux méthodes traduit en outre que les valeurs du coefficient de diffusion, issues de la méthode de Cottrel peuvent être considérées également comme des valeurs de référence.

## **Références bibliographiques**





- [1]. M. BECHKI  
« Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes ». Mémoire de magister; Université de Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie, (2012).
- [2]. 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).
- [3]. B. Tremillion.  
« Cours d'électrochimie analytique. » Faculté des Sciences, Paris, France, (1968).
- [4]. G. Charlot  
« Les réactions électrochimiques : les méthodes électrochimiques d'analyse». Edition Masson et Cie, Paris, France, (1959).
- [5]. 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).
- [6]. J.P. Pérez et A.M. Romulus  
« Thermodynamique. Fondements et applications ». Edition, Masson, Paris, France, (1993).
- [7]. S. Derbal  
« Electodéposition et caractérisation de couche minces métallique ternaires CuZnSn »  
Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algerie, (2014)
- [8]. J. Besson, J. Guitton  
« Manipulation d'électrochimie ». Edition Masson, France, (1975).
- [9]. J. Besson et J. Guitton  
« Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique »  
Edition, Masson et Cie, France, (1976).
- [10]. 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 Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie, (2010).
- [11]. D.Krulic  
Notes de cours : « Techniques électroanalytiques à potentiel imposé ». Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, (2005)
- [12] F. Coeuret, A. Stork  
« Eléments de génie électrochimique ». Edition Lavoisier, Paris, France, (1984)
- [13] 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).

[14] A. Frunkin, L. Nekrasov, B. Levich.

« Die anwendung der rotierndscheibbenlektrode mit einem ring zuruntersuchung von zwischenprodukten electrochemisher reaktionen ». J.Electroanalytical chem, (1959).

[15] J. Newman

« Electrochemical systems ». Edition, New Jersey: Prentice- Hall, (1991).

[16] V.Levich

« Physicochemical hydrodynamics ». Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1962).

[17] A. DIB

« Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe, corrélation de transfert de masse ». Mémoire de magister, Université de Bejaia, Algérie, (2001).

[18] J. Bouteillon, M. Barbier

« Réalisation d'une électrode à disque tournant utilisable à haute température: application à la détermination du coefficient de diffusion de l'espèce Ni(II) dans l'eutectique LiCl fondu à 450° ». Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, (56), 399-407, (1974)

[19] A. Dib

« Contribution à l'étude des phénomènes de transfert non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques ». Thèse de Doctorat, Université de Bejaia. Algérie, (2008)

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

« Diffusion-controlled electrode reactions ». Industrial and Engineering Chemistry, (43), 2136-2143, (1951).

[21] J. Besson.

« Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques ». Edition Marketing (ellipses), Paris, France, (1984).

[22] A. Dib

« Diffusion unidirectionnelle en régime transitoire ». Cours de transfert de Matière, Master 1, Université A. Mira Bejaia. Algérie (2013)

[23] A. Dib, S. Martemianov, L. Miakhlofi, B. Saidani

« Thermo-compensation of electrodiffusional wall velocity gradient measurements » International Journal of Heat and Fluid Flow, vol 29,219-228, (2008)

[24] C. Alemany

« Etude de l'influence du dépôt et de la surface active sur la cinétique de cémentation : d'une configuration hydrodynamique maîtrisée, l'électrode à disque tournant, à la poudre en réacteur agité ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1998)

[25] N. Cherchour

« Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de nanostructure applications au stockage d'énergie et comme capteur pH ». Thèse de Doctorat, Université A. Mira Bejaia, Algérie, (2012)

[26] 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).

# **Annexe**

$F(p) = L(f(t))$	$F(t)$
$\frac{1}{p}$	1
$\frac{1}{p^2}$	t
$\frac{1}{p^n}$	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$
$\frac{1}{\sqrt{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$
$\frac{1}{\sqrt{p-a}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{at}$
$\frac{1}{p-a}$	$e^{at}$
$\frac{1}{(p-a)^2}$	$te^{at}$
$\frac{1}{(p-a)^n}$	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{at}$
$\frac{1}{(p-a)(p-b)} \quad (a \neq b)$	$\frac{e^{at} - e^{bt}}{a-b}$
$\frac{p}{(p-a)(p-b)} \quad (a \neq b)$	$\frac{ae^{at} - be^{bt}}{a-b}$
$\frac{1}{p^2+a^2}$	$\frac{1}{a} \sin at$
$\frac{p}{p^2+a^2}$	$\cos at$
$\frac{1}{p^2-a^2}$	$\frac{1}{a} \operatorname{sh} at$
$\frac{p}{p^2-a^2}$	$\operatorname{Ch} at$
$\frac{1}{\sqrt{p^2+a^2}}$	$J_0(at)$
$\frac{1}{\sqrt{p^2-a^2}}$	$I_0(at)$ (fonction de Bessel modifiée)
$e^{-ap}$	$\delta(t-a)'$
$\frac{e^{-ap}}{p}$	$H(t-a)$
$\frac{e^{-a\sqrt{p}}}{p}$	$\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right)$
$\frac{e^{-a\sqrt{p}}}{p^2}$	$\left(t + \frac{a^2}{2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right) - a \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right)^2}$