



**HAL**  
open science

## Développement d'une technique de relaxation de température en électrochimie

Jean-François Lizee

► **To cite this version:**

Jean-François Lizee. Développement d'une technique de relaxation de température en électrochimie. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1983. Français. NNT: . tel-04554701

**HAL Id: tel-04554701**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04554701>**

Submitted on 22 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée  
pour l'obtention  
du  
DIPLOME DE DOCTEUR DE 3È CYCLE  
à  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
-Paris 6 -

spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

par M.onsieur *Jean-François LIZEE*

Sujet de la thèse : *DEVELOPPEMENT D'UNE TECHNIQUE DE RELAXATION DE  
TEMPERATURE EN ELECTROCHIMIE.*

soutenue le *27 Octobre 1983*

devant la Commission composée de :

Mr M. CHEMLA

Président

Mr R. PARSONS

Examineur

Mr J. MAX

"

Mr C. GABRIELLI

"



Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie et dirigé par Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli et pour m'avoir permis de mener ce travail.

Je remercie Monsieur M. CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. PARSONS, Directeur de Recherche, d'avoir accepté de faire partie de ce jury en qualité de rapporteur.

Je sais particulièrement gré à Monsieur J. MAX, adjoint scientifique au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble de participer à ce même jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. KEDDAM, Maître de Recherche, qui m'a constamment guidé et encouragé au long de cette thèse.

Je suis heureux de témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur C. GABRIELLI, Maître de Recherche, pour son aide constante et pour avoir suivi de près les étapes de ce travail.

Que Monsieur F. HUET, Attaché de Recherche, soit ici remercié pour la gentillesse qu'il m'a témoignée et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je tiens également à remercier Monsieur JP. TOQUE qui m'a toujours conseillé et sans qui je n'aurais pu mener à bien les réalisations électroniques qui m'étaient nécessaires.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à l'accomplissement des travaux exposés ici et tous ceux qui ont assuré la réalisation pratique de ce manuscrit.

## TABLE DES MATIERES

Introduction	p.	1
<u>BASES THEORIQUES DE LA METHODE</u>		
Introduction	p.	6
I - <u>L'interface électrochimique à température constante</u>	p.	7
1) Equations décrivant l'interface	p.	9
2) Modèles de la double couche diffuse	p.	13
3) Etude des processus cinétiques	p.	20
II - <u>Etude en régime de température non stationnaire</u>		
1) Cas général	p.	31
2) Réaction d'oxydo-réduction	p.	33
3) Réaction avec intermédiaire adsorbé	p.	35
4) Impédance thermo-électrochimique en régulation potentiostatique ou galvanostatique	p.	36
III - <u>Impédance thermo-électrochimique en présence de transport de matière</u>	p.	39
1) Impédance électrochimique de diffusion	p.	41
2) Contribution de la diffusion à l'impédance thermo-électrochimique	p.	44
Conclusion	p.	50
Références	p.	52
<u>TRAITEMENT DU SIGNAL</u>		
Introduction	p.	55
I - <u>Généralités sur la détermination des fonctions de transfert</u>		

1) Systèmes physiques	p. 57
2) Transformation de Laplace	p. 58
3) Fonction de transfert complexe	p. 59
4) Fonction de transfert opérationnelle	p. 61
5) Déterminations pratiques des fonctions de transfert	p. 62
6) Compléments	p. 64
II - <u>Application de la transformation de Fourier à la détermination des fonctions transfert à l'aide d'un échelon</u>	
1) Erreurs systématiques	p. 67
2) Optimisation du traitement	p. 72
3) Erreurs statistiques	p. 74
4) Cas de l'échelon réel	p. 76
III - <u>Détermination des fonctions de transfert opérationnelles à l'aide d'un échelon</u>	
1) Erreurs systématiques	p. 78
2) Optimisation du traitement	
3) Erreurs statistiques	p. 80
IV - <u>Performances comparées des méthodes d'éva- luation de la fonction de transfert d'un système</u>	
1) En absence de bruit parasite	p. 83
2) En présence de bruit	
3) Comparaison des précisions obtenues avec d'autres signaux	p. 84
Conclusion	p. 86
<u>Annexes :</u>	
I - Covariances des densités spectrales de bruits gaussiens en analyse par FFT	p. 87
II - Précision sur la fonction de transfert esti- mée à l'aide d'un bruit gaussien	p. 90

III - Précision de la fonction de transfert complexe estimée à l'aide d'un échelon	p. 93
IV - Précision de la fonction de transfert opérationnelle	p. 94
V - Précision de la fonction de transfert estimée par analyse harmonique	p. 95
Références	p. 99

### METHODES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAUX

Introduction	p. 102
I - <u>Chauffage et mesure de température</u>	
1) Chauffage de l'électrode	p. 103
2) Etablissement de la température	p. 104
3) Pente à l'origine	p. 109
4) Valeur stationnaire	p. 110
5) Mesure de la température de l'électrode	p. 111
6) Vérifications expérimentales	p. 114
II - <u>Dispositif expérimental</u>	
1) Mesures de grandeurs électriques	p. 116
2) Description du montage expérimental	p. 117
III - <u>Prise en compte des non-uniformités de densités de courant</u>	
1) Electrode assymétrique	p. 118
2) Electrode symétrique	p. 122
Conclusion	p. 126
Annexe	p. 127
Références	p. 129

### APPLICATIONS

Introduction	p. 132
--------------	--------

I - <u>Etude de la réduction de l'ion ferrique</u>	p. 133
1) Etude stationnaire	p. 134
2) Etude non-stationnaire	p. 136
II - <u>Electrocristallisation de l'argent</u>	
1). Etude stationnaire	p. 140
2) Etude non-stationnaire	p. 141
Conclusion	p. 142
Références	p. 144
Conclusion générale	p. 145

## INTRODUCTION

D'une manière générale, les techniques non stationnaires donnent les informations les plus riches sur les mécanismes de réactions. En cinétique électrochimique, elles consistent à étudier le couple courant-potentiel (I,E) ; ainsi les réponses à des impulsions galvanostatiques ou potentiostatiques, ou encore les cycles voltammétriques sont largement mis à profit dans l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrode-électrolyte. En régime de perturbation linéaire, l'étude de ces mécanismes dans le domaine fréquentiel au moyen de l'impédance faradique :  $Z_F(\omega) = \left( \frac{\delta E}{\delta I} \right)_T(\omega)$  est la plus fructueuse d'un point de vue aussi bien quantitatif que qualitatif.

Ces méthodes révèlent l'existence de phénomènes de relaxation à plusieurs fréquences caractéristiques, qui couvrent un domaine s'étendant du millihertz jusqu'au delà du kilohertz. Ces relations sont interprétables en terme de mécanismes de dissolution anodique, de formation de film, de germination, de croissance, de transport de matière.

Mais vu la complexité des modèles traités, il semble nécessaire d'obtenir des informations supplémentaires sous forme de grandeurs comparables à l'impédance faradique en recueillant la réponse du système à la perturbation d'un autre paramètre.

Des perturbations peuvent être introduites par un rayonnement (effets photo électrochimiques) ou en modulant le régime hydrodynamique (impédance électrohydrodynamique). Le paramètre température est celui qui présente les plus vastes possibilités d'application.

Les méthodes de perturbation de température ont été largement utilisées en chimie homogène, à la suite des travaux de l'école d'Eigen, ainsi qu'en catalyse hétérogène sous le nom de "Flash desorption". Elles permettent de préciser des cinétiques, ordres de réaction, de déterminer les constantes de vitesse, d'équilibre et les énergies d'activation.

En électrochimie, ces techniques n'ont été qu'effleurées, bien que leur intérêt ait été mentionné à plusieurs reprises (1); soit pour la mesure des constantes de vitesses des réactions (2) (3), soit pour l'étude de la double couche électrique (4). Les difficultés sont d'ordres techniques et d'interprétation. En particulier, on ne doit pas se limiter à des mesures de temps de relaxation global, pour en déduire des énergies d'activation apparentes. L'étude dans le domaine fréquence est donc primordiale, c'est pourquoi on déterminera des grandeurs équivalentes aux immitances faradiques soit l'"impédance thermo-électrochimique" :  $Z_T = \left( \frac{\delta T}{\delta I} \right)_E$ , soit l'"admittance thermo-électrochimique" :  $Y_T = \left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_I$

On rappellera dans une première partie certains résultats relatifs à la description de l'interface électrochimique et aux renseignements qu'apporte l'impédance faradique. On analysera de manière générale les contributions complémentaire et supplémentaire apportées par l'impédance thermo-électrochimique. On précisera de plus l'expression de cette impédance dans quelques cas particuliers fondamentaux en électrochimie.

Le mode de perturbation détermine le traitement numérique des données. Quand une analyse harmonique est possible le traitement par corrélation est le plus adéquat. Cependant, quand le paramètre d'excitation est la température, un échelon apparaît dans un premier temps comme le plus adapté, la détermination des impédances s'effectue au moyen d'une transformation de Fourier rapide (FFT). Aussi étudiera-t-on dans une

deuxième partie le traitement du signal préalable nécessaire pour le calcul des impédances au moyen d'un échelon comme signal d'excitation. On y envisagera les erreurs systématiques et statistiques inhérentes à cette méthode.

On décrira dans la troisième partie le dispositif expérimental utilisé pour tester cette méthode de perturbation de température, ainsi que les techniques mises en oeuvre pour s'assurer de la validité des mesures des paramètres nécessaires à la détermination de l'impédance thermo-électrochimique et tout particulièrement de la température de l'interface.

Enfin, dans la dernière partie, on rassemblera les résultats expérimentaux qui mettent en évidence l'intérêt et la cohérence de cette méthode nouvelle d'étude de l'interface électrochimique et qui fixent les limites du domaine d'investigations compte-tenu de la forme actuelle du dispositif expérimental.

\* B. MILLER a entrepris en même temps que nous un travail montrant, dans un article très récent (5), que l'intérêt des méthodes de perturbation de température à l'interface électrochimique reste entier.



REFERENCES

- (1) G.C. BARKER and A.W. GARDNER  
J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 95-100.
- (2) Y. HARIMA and S. AOYAGUI  
J. Electroanal. Chem. 69 (1976) 419-422.
- (3) Y. HARIMA and S. AOYAGUI  
J. Electroanal. Chem. 81 (1977) 47-52.
- (4) V.A. BENDERSKII and G.I. VELICHKO  
J. Electroanal. Chem. 140 (1982) 1-22.
- (5) B. MILLER  
J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 1639 - 1640.

BASES THEORIQUES DE LA  
METHODE

## INTRODUCTION

L'étude des relaxations de l'interface électrochimique après une perturbation de sa température, ne peut s'effectuer que si l'on connaît l'influence de la température en tant que paramètre stationnaire dans les lois d'évolution du courant faradique en fonction du potentiel. C'est pourquoi dans le Chapitre I, on rappelle les résultats obtenus à partir de la représentation classique de l'interface et du transfert de charges ; ceci permet d'établir comment l'impédance faradique rend compte des mécanismes des réactions siégeant à l'interface et également de montrer que ces mécanismes peuvent être analysés par l'interprétation de l'impédance thermo-électrochimique. On expose dans le Chapitre II les relations générales qui lient impédances faradique et thermo-électrochimique. On compare ces deux grandeurs dans les cas d'un transfert simple et d'une réaction faisant intervenir un intermédiaire adsorbé. Dans un grand nombre de cas, les réactions électrochimiques sont limitées par le transport des réactifs depuis le sein de la solution vers l'interface. Aussi est-il nécessaire de calculer l'impédance thermo-électrochimique dans le cas d'un contrôle diffusionnel, ce qui fait l'objet du Chapitre III.

CHAPITRE I

L'INTERFACE ELECTROCHIMIQUE A TEMPERATURE CONSTANTE

Les réactions électrochimiques se déroulant à l'interface entre une électrode (conducteur électronique) et une solution électrolytique (conducteur ionique), font intervenir des transferts de charges. De par leur aspect hétérogène, les vitesses de ces réactions dépendent de l'adsorption, c'est-à-dire de la "concentration de surface", des réactifs ; ces vitesses dépendent également de l'activité de la surface et en particulier de la présence d'intermédiaires ou de produits de réaction adsorbés. Mais ce qui distingue les réactions électrochimiques des autres processus hétérogènes est l'influence de la différence de potentiel, entre l'électrode et la solution, sur l'énergie d'activation de ces réactions ; de plus, cette différence de potentiel joue un rôle prépondérant dans les propriétés de la surface vis-à-vis de l'adsorption ; ainsi les concentrations de surface des réactifs et l'activité de la surface sont des fonctions du potentiel de l'électrode.

Si la réaction implique un transfert de  $nF$  charges par mole de réactif, sa vitesse va être caractérisée par la densité de courant faradique  $J_F$  qui parcourt le système électrochimique. On peut écrire [1] :

$$J_F = nF \left( \tau \frac{kT}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta G^{0+}}{RT} \right] c_R^s (1-\theta) \right) \quad (1)$$

$\tau$  est le coefficient de transmission (approximativement l'unité),  $k$ ,  $T$ ,  $h$  et  $R$  ont leur signification habituelle,  $\Delta G^{0+}$  est l'énergie libre d'activation électrochimique,  $c_R^s$  est la concentration

du réactif à l'interface et  $\theta$  est un coefficient géométrique de recouvrement de la surface par des intermédiaires ou des produits de réaction, qui rend compte de l'activité de la surface.

Si on étudie la réaction par des méthodes non stationnaires, on mesure les réponses  $\Delta J$  de la densité de courant global qui traverse l'interface à une variation du potentiel  $\Delta E$  de l'interface. La solution au voisinage de la surface est le siège d'une charge d'espace  $Q$  qui varie avec le potentiel appliqué. Donc la variation de densité courant va tenir compte des variations de la vitesse de réaction et de la charge avec le potentiel :

$$\Delta J = \left( \frac{\partial J_F}{\partial E} \right)_Q \Delta E + \frac{d\Delta Q}{dt} \quad (2)$$

Aussi introduit-on la notion de capacité différentielle  $C$  reliant une variation  $dQ$  de la charge avec une variation  $dE$  du potentiel :  $\frac{dQ}{dE} = C$ . On a alors :

$$\Delta J = \left( \frac{\partial J_F}{\partial E} \right)_Q \Delta E + C \frac{d\Delta E}{dt} \quad (3)$$

Dans les expressions précédentes  $Q$  et  $C$  sont respectivement la charge et la capacité par unité de surface de l'électrode.

La grandeur mesurable est le courant électrochimique  $I$  qui traverse l'interface, il est le flux de la densité  $J$  à travers la surface de l'électrode. On fait l'hypothèse, qui n'est qu'une approximation [2], que  $J$  est uniforme sur toute la surface de l'électrode, si  $A$  est sa section on a simplement

$$I = AJ \quad (4)$$

Les relations (1) et (3) montrent qu'il est nécessaire, avant l'étude d'une réaction électrochimique, de connaître les

variations avec le potentiel, des différents paramètres dont dépend le courant électrochimique. Dans une première étape, on pose les hypothèses admises pour le comportement des espèces ioniques dans la solution. La deuxième étape consiste en une modélisation mathématique du système qui permet d'estimer en particulier les profils du potentiel électrique et des concentrations ioniques dans la solution. Enfin, compte-tenu du modèle utilisé, on montre comment on peut mettre en évidence, par des méthodes électriques non stationnaires, les processus qui régissent une réaction électrochimique.

On ne prétend pas dans ce chapitre développer une description originale de l'interface électrochimique, cependant les rappels de ces résultats sont indispensables avant l'étude de l'impédance thermo-électrochimique proprement dite.

#### 1) Equations décrivant l'interface :

Une solution est l'ensemble d'un solvant et d'un soluté ionique. On considère le solvant comme un diélectrique et les espèces ioniques suffisamment peu concentrées pour admettre qu'il ne peut y avoir de conduction électronique dans la solution. L'existence d'un courant macroscopique implique donc la présence d'un flux des ions dans la solution.

Le transfert d'une particule chargée se décompose en plusieurs processus. L'action d'un champ électrique  $\vec{G}$  entre les deux électrodes sur les ions de la solution va se traduire par un flux de migration. Un gradient de concentration entraîne un flux de diffusion. S'il existe au sein de la solution un gradient de température, les particules vont se déplacer des régions chaudes vers les régions froides ; c'est l'effet Soret. De plus, si le fluide est animé d'une vitesse  $v$  non nulle, un flux de convection doit être pris en compte. Pour une espèce de particules  $i$  de concentration  $c_i$  de charge  $z_i$  on rassemble

l'effet de ces différents processus dans l'expression du flux total  $f_i$  de cette espèce [3] :

$$f_i = z_i \mu_i c_i F E - D_i \text{grad} c_i - \sigma_i D_i c_i \text{grad} T + c_i v \quad (5)$$

$\mu_i$  est la mobilité électrique,  $\sigma_i$  son coefficient Soret, et  $D_i$  son coefficient de diffusion.

La relation (5) précédente ne rend compte que de l'état stationnaire et on doit faire une description plus rigoureuse des phénomènes. On suppose chaque espèce ionique suffisamment peu concentrée, pour obéir à une statistique de Maxwell-Boltzmann indépendamment des autres espèces ; on admet de plus que cette hypothèse reste valable hors de l'équilibre thermo-dynamique [4]. On a alors en intégrant l'équation de Boltzmann [5] :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \xi_i - \text{div} f_i \quad (6)$$

$$f_i + \tau_i \frac{\partial f_i}{\partial t} = z_i \mu_i c_i F E - D_i \text{grad} c_i - \sigma_i D_i c_i \text{grad} T + c_i v \quad (7)$$

où  $\xi_i$  rend compte des créations et consommations de l'espèce  $i$  au sein de la solution et  $\tau_i$  est le temps de relaxation thermique.  $D_i$  et  $\mu_i$  sont reliés par l'équation d'Einstein :

$$D_i = RT \mu_i \quad (8)$$

Pour un ensemble de  $m$  espèces ioniques en solution, on doit rajouter les équations de conservation de la masse et de la charge électrique, soit :

$$\sum_{i=1}^m f_i = 0 \quad (9)$$

$$J = \sum_{i=1}^m z_i F f_i \quad (10)$$

Il s'agit à présent de montrer comment on peut simpli-

fier la relation (7) suivant le domaine où l'on restreint son emploi.

Si l'on impose de faibles gradients de température dans la solution au voisinage de l'électrode, compte-tenu de l'ordre de grandeur de  $\sigma_i$ , on néglige dans (7) le terme dû à l'effet Soret [6]. Les constantes de temps des processus électrochimiques étant de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs aux temps de relaxation thermique  $\tau_i$ , on néglige dans (7) le terme de relaxation. Ainsi (7) se simplifie par :

$$f_i = z_i \mu_i F c_i \mathcal{E} - D_i \text{grad} c_i + c_i v \quad (11)$$

Deux cas se présentent suivant que l'on est loin ou au voisinage de l'interface.

a) Loin de l'électrode

On admet que loin de l'interface, la neutralité électrique de la solution est assurée. Il ne demeure qu'un champ électrique constant  $\mathcal{E}_0$  qui rend compte de la chute ohmique dans la solution. La conductivité équivalente  $\delta$  de la solution est la somme des conductivités partielles de chaque espèce soit :

$$\delta = \sum_{i=1}^m z_i^2 \mu_i c_i F^2 \quad (12)$$

La fraction  $t_j$  de la composante de migration de la densité de courant globale due aux ions de l'espèce  $j$  (appelée encore nombre de transport) peut s'écrire :

$$t_j = \frac{z_j^2 \mu_j c_j}{\sum_{i=1}^m z_i^2 \mu_i c_i} \quad (13)$$

On voit qu'une espèce ionique en très faible concentration par rapport à d'autres espèces en solution ne parti-



cipera pas au transport par migration. On s'affranchit ainsi de la migration des réactifs en ajoutant à la solution un ensemble d'espèces ioniques appelé "électrolyte support" qui ne participent pas à la réaction dans le domaine de potentiel étudié. (11) se simplifie alors pour une espèce peu concentrée par :

$$f_i = -D_i \text{grad } c_i + c_i v \quad (14)$$

La relation (14) n'est valable qu'en dehors d'une zone au voisinage de l'interface où règne un champ électrique important. L'épaisseur de cette zone est très faible devant les longueurs de diffusion des espèces réagissantes. On admet alors, pour résoudre (14), que le plan extérieur de cette zone coïncide avec le plan de l'électrode [2]. On note  $c_i^d$  la concentration de l'espèce dans le plan extérieur de la zone où l'équation (4) cesse d'être utilisable car le terme de migration n'est plus négligeable.

b) Au voisinage de l'électrode :

Par continuité, au voisinage de la surface de l'électrode, la vitesse  $v$  du fluide s'annule. (11) s'écrit alors simplement :

$$f_i = z_i \mu_i F c_i E - D_i \text{grad } c_i \quad (15)$$

L'expression (15) ne sera utilisée que dans la couche où existe une charge d'espace et où le champ électrique est important. A la limite de cette couche, la condition de continuité s'écrit :  $c_i = c_i^d$ .

On vient de voir que les relations (14) et (15) n'ont de sens que si elles sont employées dans un domaine bien défini.

2) Modèle de la double couche diffuse [7] :

a) Description du modèle :

Ce modèle suggéré par Gouy et Chapman et repris par Stern constitue encore la base des descriptions classiques de la double couche électrochimique.

Quand on plonge une électrode métallique dans une solution ionique, il se forme à l'interface une zone de transition où réside une charge d'espace, c'est la double couche électrochimique.

La validité du modèle repose sur l'absence de courant électrochimique. Il semble donc devoir n'être appliqué qu'à l'équilibre ou pour des électrodes dites idéalement polarisables où l'existence d'une différence de potentiel mesurable n'implique pas le passage d'un courant ( $\frac{\Delta I}{\Delta E} = 0$ ). On remarque cependant que les résultats sont extrapolés aux électrodes plus ou moins réversibles ( $\frac{\Delta I}{\Delta E} \neq 0$ )

Les niveaux d'énergie électronique étant à priori différents dans le métal et dans la solution, leur mise en contact introduit un déséquilibre à l'interface. Soient  $W_m$  et  $W_e$  les niveaux d'énergies électroniques dans le métal et dans la solution et  $V_m$  et  $V_e$  les potentiels électrostatiques qui leur correspondent. Soient  $W_m^*$  et  $W_e^*$  les niveaux d'énergies à l'équilibre loin de l'interface. Comme  $W_m^*$  est différent de  $W_e^*$  (par exemple  $W_m^* > W_e^*$ ), la continuité du potentiel électrostatique au passage implique un excès d'électron dans le métal au voisinage de l'interface. De façon concomitante, on trouve un excès de cations dans la solution au voisinage de l'interface qui est donc le siège d'une charge d'espace égale à la charge dans le métal. Celui-ci étant beaucoup plus conducteur que la solution, on admet que sa charge se répartit sur une épaisseur suffisamment faible pour être considérée comme une charge de surface.

Ainsi, un champ électrique  $\mathcal{E}$  s'instaure dans la solution, proportionnel au gradient des niveaux d'énergie :  
 $\mathcal{E} = \frac{1}{q}$  grad  $W_e$ , on voit apparaître une différence de potentiel entre le métal et la solution égale à  $\frac{W_e^* - W_m^*}{q}$ .

On suppose désormais que la géométrie du système est plane et qu'il ne dépend que de la seule variable d'espace  $x$ . La surface de l'électrode est le plan  $x = 0$ . Dans ce modèle, on suppose qu'en allant de l'interface vers le sein de la solution on rencontre une première couche (appelée couche rigide de Helmholtz) d'épaisseur  $x_2$ , occupée uniquement par les molécules du solvant, puis une deuxième couche ( $x_2 < x < \infty$ ) appelée couche diffuse qui est le siège de la charge d'espace ionique. On désigne par  $\Psi(x)$  le potentiel électrique à l'abscisse  $x$  et par  $\Psi_m$  le potentiel dans le métal.

On suppose que le potentiel  $\Psi_S$  au sein de la solution ( $x = \infty$ ) est pris pour référence. Soient  $f_i(x)$  et  $c_i(x)$  le flux et la concentration de l'espèce  $i$  à l'abscisse  $x$ . Reprenons, grâce aux hypothèses simplificatrices du paragraphe précédent, les équations de comportement des espèces ioniques, on a :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \xi_i - \frac{\partial f_i}{\partial x} \quad (16)$$

$$f_i = z_i \mu_i F c_i \mathcal{E} - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (17)$$

et pour un ensemble de  $m$  espèces on a :

$$\sum_{i=1}^m f_i = 0 \quad (18)$$

$$J = \sum_{i=1}^m z_i F f_i \quad (19)$$

Soient  $\rho(x)$  la charge par unité de volume, on a :

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^m z_i F c_i(x) \quad (20)$$

L'équation de Poisson relie les variations de potentiel avec la charge :

$$\frac{d}{dx} \left( \epsilon \frac{d\psi}{dx} \right) = -\rho \quad (21)$$

On se propose de résoudre le système d'équations précédentes, en se plaçant à l'équilibre thermodynamique ( $f_i = 0$  et  $\xi_i = 0$ ) qui implique l'équilibre électrique ( $J = 0$ ).

On doit remarquer que la réciproque n'est pas toujours vraie. En effet, si le système comporte plus de deux espèces réagissantes, la nullité de  $J$  n'implique pas la nullité des  $f_i$ .

Par intégration de (17) avec  $D_i = RT\mu_i$  on obtient la concentration de l'espèce  $i$  :

$$c_i(x) = c_i^* \exp \left[ - \frac{z_i F}{RT} \psi(x) \right] \quad (22)$$

où  $c_i^*$  est la concentration de l'espèce  $i$  à l'équilibre, loin de l'interface.

Si on admet que dans la zone de variations des concentrations la permittivité diélectrique de la solution reste constante (21) s'écrit :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad (23)$$

Compte-tenu de (20) et (22) on intègre (23) par :

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{2RT}{\epsilon} \sum_{i=1}^m c_i^* \exp \left( - \frac{z_i F \psi(x)}{RT} \right) + \text{cste} \quad (24)$$

La constante s'élimine en écrivant que le champ électrique est nul à  $x = \infty$  où  $\psi(x) = \psi_s = 0$ . D'où :

$$-E(x) = \frac{d\psi}{dx} = \pm \left( \frac{2RT}{\epsilon} \right)^{1/2} \left( \sum_{i=1}^m c_i^* \left[ \exp \left( - \frac{z_i F \psi(x)}{RT} \right) - 1 \right] \right)^{1/2} \quad (25)$$

On explicite le signe de (25) en appliquant le théorème de Gauss à l'interface en supposant le champ électrique constant dans la couche rigide ( $0 < x < x_2$ ). On a la charge de surface  $\sigma_m$  sur le métal par :

$$\sigma_m = - \varepsilon \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x_2} \quad (26)$$

Dans le cas d'une solution à deux composants ioniques de charges  $+z$  et  $-z$  ( $z > 0$ ) et de concentration  $c^*$  à l'équilibre, on a d'après (25) :

$$\sigma_m = (8RTc^*\varepsilon)^{1/2} \operatorname{sh} \left( \frac{zF\psi(x_2)}{2RT} \right) \quad (27)$$

On peut vérifier par (20) que :

$$\sigma_m + \int_{x_2}^{\infty} \rho(x) dx = 0$$

qui établit la neutralité globale électrique du système. On peut de plus déterminer le profil du potentiel dans l'électrolyte en intégrant (14) il vient :

$$\psi(x) = \frac{4RT}{zF} \operatorname{Argth} \left[ \operatorname{th} \left( \frac{zF\psi_2}{4RT} \right) e^{-\frac{(x-x_2)}{L_d}} \right] \quad (28)$$

on a posé  $\psi_2 = \psi(x_2)$  et  $L_d = \left[ \frac{\varepsilon RT}{2z^2 F^2 c^*} \right]^{1/2}$  est la longueur de Debye.

Pour de faibles valeurs de  $\psi_2$ , on a :

$$\psi(x) = \psi_2 \exp \frac{-(x-x_2)}{L_d} \quad (29)$$

Le modèle proposé permet donc de déterminer les profils de potentiels et de concentrations dans la couche diffuse. Les relations (22) et (29) mettent en évidence que le potentiel et les concentrations ne présentent de variations sensibles que dans une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur

de Debye, longueur d'autant plus faible que l'électrolyte est concentré. Les gradients de concentration dans cette couche traduisent la compensation des flux de migration et de diffusion.

Il reste à déterminer la capacité différentielle de la double couche et le potentiel  $\Psi_2$  en fonction du potentiel  $\Psi_m$  de l'électrode.

b) Capacité différentielle de double couche :

Du point de vue des charges électriques, la double couche peut être modélisée par la mise en série de deux condensateurs, le premier aux bornes duquel on trouve la différence de potentiel  $\Psi_m - \Psi_2$  ( $\Psi_m$  est le potentiel de l'électrode) et le second avec  $\Psi_2 - \Psi_s$  ( $\Psi_s = 0$ ). On peut écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \quad (30)$$

$C_i$  est la capacité de la couche rigide  $0 < x < x_2$  et  $C_d$  de la couche diffuse  $x_2 < x < \text{quelques } L_d$ .

Par (27) on calcule simplement  $C_d$  il vient :

$$C_d = \frac{\partial \sigma_m}{\partial \Psi_2} = \frac{\epsilon}{L_d} \cosh\left(\frac{z_0 F \Psi_2}{2RT}\right) \quad (31)$$

Si le solvant dans la couche interne n'était pas polarisable constituant un diélectrique parfait de constante diélectrique  $\epsilon_i$  on aurait :

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{x_2} \quad (32)$$

Cependant, compte-tenu de la valeur importante du champ électrique dans la couche interne, on ne peut négliger les relaxations dipolaires du solvant. La capacité  $C_i$  dépend alors de la différence de potentiel  $\Psi_m - \Psi_2$ .

On appelle  $K_i$  la capacité intégrale de la couche rigide (soit  $Q$  la charge d'un condensateur soumis à une différence de potentiel  $V$ , la capacité différentielle est définie par  $C = \frac{dQ}{dV}$  tandis que la capacité intégrale est définie par  $K = \frac{Q}{V}$ . Il est clair que  $K$  et  $C$  sont reliés par  $C = K + V \frac{dK}{dV}$ ,  $C$  et  $K$  ne coïncide que si la charge varie linéairement avec le potentiel).

On peut calculer  $\Psi_2$  en fonction de  $\Psi_m$  par la relation de neutralité :

$$K_i (\Psi_m - \Psi_2) = \sigma_m \quad (33)$$

On sait [8] qu'à un potentiel  $E_{pzc}$  (potentiel de charge nulle) l'électrode ne présente pas de charge à sa surface. A ce potentiel la neutralité électrique est assurée dans la solution ( $\Psi_2 = 0$ ). Au voisinage de ce point on peut écrire en utilisant (27), en admettant que  $K_i$  varie peu avec le potentiel appliqué  $\Psi_m$  ( $K_i \approx C_i$ ) :

$$\Psi_2 = (\Psi_m - E_{pzc}) \frac{K_i}{K_i + \frac{\epsilon}{L_d}} \quad (34)$$

(on appelle  $\Psi_m - E_{pzc}$  le potentiel rationnel).

Ainsi au voisinage du potentiel de charge nulle  $\Psi_2$  va varier linéairement avec le potentiel appliqué, la pente va varier comme  $(c^*)^{-1/2}$ , compte-tenu de l'expression de  $L_d$ .

Loin du potentiel de charge nulle, on aura :

$$\sigma_m = (8RT\epsilon c^*)^{1/2} \exp\left(\frac{zF|\Psi_2|}{2RT}\right)$$

$$\text{d'où } |\Psi_2| = \frac{2RT}{zF} \text{Log} \left[ \frac{K_i |\Psi_m - E_{pzc}|}{(8RT\epsilon)^{1/2}} \right] - \frac{RT}{zF} \text{Log} c^* \quad (35)$$

$\Psi_2$  varie alors dans le même sens que  $\Psi_m - E_{pzc}$  mais décroît en amplitude comme le logarithme de la concentration

de l'électrolyte. D'une façon plus générale, on peut écrire en dérivant (33) par rapport à  $\Psi_m$  :

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial \Psi_m} = \frac{\partial \sigma_m}{\partial \Psi_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} = C_d \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} = \frac{\partial (k_i (\Psi_m - \Psi_2))}{\partial \Psi_m}$$

or 
$$\frac{\partial (k_i (\Psi_m - \Psi_2))}{\partial \Psi_m} = C_i \left( 1 - \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} \right)$$

D'où 
$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} = \frac{C_i}{C_d + C_i} = \frac{C}{C_d} \quad (36)$$

En rapprochant (36) de (34) et (35), on retrouve que  $\frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m}$  est constant au voisinage du point de charge nulle où d'après (31)  $C_d \sim \frac{\epsilon}{L_d}$  ; si  $\Psi_m$  s'écarte sensiblement de  $E_{pzc}$   $C_d$  devient très grande devant  $C$  et  $\frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m}$  devient faible.

Les calculs précédents reposent sur l'hypothèse que des ions ne peuvent s'adsorber dans la couche rigide de Helmholtz, on dit qu'on est en absence "d'adsorption spécifique". Ce n'est pas le cas en général, la présence d'ions dans la couche rigide modifie sensiblement le profil du potentiel et en particulier  $\Psi_2$  va présenter des variations en fonction de  $\Psi_m$ , très différentes de celles trouvées précédemment.

c) Adsorption spécifique :

Pratiquement on observe que les anions s'adsorbent préférentiellement dans la couche rigide. Dans cette couche il existe donc une charge ionique  $q_i \leq 0$ . Si on appelle  $q_d$  la charge dans la couche diffuse, l'équation de neutralité va s'écrire :

$$q_d = -\sigma_m - q_i \quad (37)$$

En absence d'adsorption spécifique, on avait trouvé (eq. (34) et (35)) que  $\Psi_2$  était une fonction impaire de  $\Psi_m - E_{pzc}$ .



En présence d'adsorption spécifique on peut seulement écrire :

$$(8RT\epsilon C^*)^{1/2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \left( \frac{zF\psi}{2RT} \right) = \sigma_m + q_i \quad (38)$$

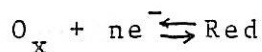
Quand  $\psi_m \ll E_{pzc}$ , il n'y a pas d'adsorption spécifique d'anion et si on néglige l'adsorption des cations on a  $q_i \approx 0$ .  $\psi_2$  va présenter une variation du type (35) en fonction de  $\psi_m$ . Cependant, quand  $\psi_m \gg E_{pzc}$  des anions vont s'adsorber ( $q_i < 0$ ) donc  $\psi_2$  va décroître avec  $\psi_m$ , en d'autres termes la présence d'anions dans la couche rigide va attirer plus de cations dans la couche diffuse.  $\psi_2$  présente donc un maximum à un potentiel  $\psi_m^0$  différent à priori de  $E_{pzc}$ . Une variation non impaire de  $\psi_2$  avec  $\psi_m$  permet ainsi de déceler la présence d'adsorption spécifique [9]. En fait  $\psi_2$  n'est pas mesurable expérimentalement, on mesure la charge à l'interface et on calcule  $\psi_2$  grâce à (38).

### 3) Etude des processus cinétiques :

On se place désormais dans le cas d'une électrode non idéalement polarisable. On étudie deux mécanismes élémentaires fondamentaux : celui d'une réaction d'oxydo-réduction simple et celui d'une réaction faisant intervenir un intermédiaire adsorbé. On suppose de plus que les réactions ne sont pas contrôlées par un mécanisme de diffusion ( $c_i^d = c_i^*$ ).

#### a) Réaction d'oxydo-réduction :

a.1) Considérons une réaction d'oxydo-réduction électrochimique simple :



où les concentrations  $c_O^*$  et  $c_R^*$  des réactifs au sein de la solu-

tion sont supposées faibles devant un électrolyte support. On peut écrire d'après (1) la densité de courant :

$$j = nF\tau(1-\theta) \frac{kT}{h} \left[ c_0^\Delta \exp\left(-\frac{\Delta G_R^{o+}}{RT}\right) - c_R^\Delta \exp\left(-\frac{\Delta G_0^{o+}}{RT}\right) \right] \quad (39)$$

$\Delta G_R^{o+}$  et  $\Delta G_0^{o+}$  sont les énergies libres électrochimiques des réactions de réduction et d'oxydation.  $\Delta G_R^{o+}$  est la somme de deux termes ; l'énergie libre d'activation chimique du réactif :  $\Delta G_R^0$  et la variation d'énergie électrique de la charge à transférer. Différentes représentations des effets électriques dans les transferts de charges sont possibles [1], [10]. Le transfert d'une charge depuis le plan où se trouvent les réactifs ( $\Psi = \Psi_2$ ) au métal ( $\Psi = \Psi_m$ ) nécessite une fraction  $\alpha$  de la différence d'énergie électrique entre les deux plans. Ainsi on a :

$$\Delta G_R^{o+} = \Delta G_R^0 + \alpha nF(\Psi_m - \Psi_2) \quad (40)$$

de même :

$$\Delta G_0^{o+} = \Delta G_0^0 - (1-\alpha)nF(\Psi_m - \Psi_2) \quad (41)$$

Notons que  $\alpha$  est le coefficient de transfert effectif quand le plan de réaction ne coïncide pas nécessairement avec le plan extérieur de la couche rigide de Helmholtz. En général  $\alpha = \alpha_0 - \lambda(\alpha_0 - \frac{z}{n})$  [1], où  $\alpha_0$  est le vrai coefficient de transfert et  $\lambda$  est une fraction qui dépend des distances entre le plan de l'électrode, le plan de réaction ( $x = x_1$ ) le plan  $x = x_2$  et du profil de la constante diélectrique. Par le théorème de Gauss, on aurait :

$$\lambda = \frac{\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\epsilon}}{\int_0^{x_2} \frac{dx}{\epsilon}} \quad (42)$$

Cela suppose que l'on peut accorder un sens à la notion de constante diélectrique dans une couche de quelques

distances atomiques d'épaisseur. Ainsi en admettant  $\xi$  constant à la valeur  $\xi_1$  dans la zone  $0 < x < x_1$  et à la valeur  $\xi_2$  dans la zone  $x_1 < x < x_2$  on trouve [12] :

$$\lambda = \frac{\epsilon_1 (x_2 - x_1)}{\epsilon_1 (x_2 - x_1) + \epsilon_2 x_1} \quad (43)$$

a.2) Concentrations de surface :

On a vu qu'à l'équilibre les composantes de diffusion  $D_i \frac{\partial c_i}{\partial z}$  et de migration  $z_i F \mu_i c_i \xi$  étaient égales. Hors de l'équilibre, l'existence d'un flux de l'espèce  $i$  résulte d'une très faible différence relative de ces deux composantes.

Avec le théorème de Gauss on peut calculer le champ électrique (relation 26). Pour une charge typique de quelques  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  on atteint des valeurs de  $\xi = 10^6 \text{V}/\text{cm}$ . La densité de courant de migration s'écrit :

$$z_i^2 F^2 \mu_i c_i \xi = z_i^2 F^2 \frac{D_i}{RT} c_i \xi$$

Pour  $z_i = 1$ ,  $T = 300 \text{K}$ ,  $D_i = 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$  et  $c_i = 10^{-3} \text{M}/\text{l}$  on trouve une densité de courant de plusieurs centaines d'am-pères par  $\text{cm}^2$ .

Donc il est tout à fait raisonnable de négliger la densité de courant électrochimique devant chacune de ces composantes et on peut encore écrire :

$$\hat{c}_i = c_i^* \exp\left(\frac{-z_i F \psi_2}{RT}\right)$$

a.3) Expression de la densité de courant stationnaire :

Ainsi peut-on réécrire (39) compte-tenu des relations précédentes :

$$J = nFz(1-\theta)\frac{kT}{h} \left\{ c_o^* \exp\left[-\frac{\Delta G_R^0}{RT} - (z_R - \alpha n)\frac{F\psi_2}{RT}\right] \exp\left[-\frac{n\alpha F\psi_m}{RT}\right] - c_R^* \exp\left[-\frac{\Delta G_O^0}{RT} - (z_O + n(1-\alpha))\frac{F\psi_2}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\psi_m}{RT}\right] \right\} \quad (44)$$

Pour une réaction réversible on définit le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  où le courant cathodique compense le courant anodique, d'où la densité de courant globale  $J = 0$ . Il vient :

$$E_{eq} = \frac{\Delta G_O^0 - \Delta G_R^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \log \frac{c_o^*}{c_R^*} \quad (45)$$

C'est la relation de Nerst où  $E^0 = \frac{\Delta G_O^0 - \Delta G_R^0}{nF}$  est le potentiel standard de la réaction. Si on pose  $\psi_m = E_{eq} + \eta$  où  $\eta$  est la surtension par rapport à l'équilibre on a l'écriture traditionnelle :

$$J = J_0 \left( \exp\left(-\frac{n\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (46)$$

où  $J_0$  est la densité de courant d'échange :

$$\begin{aligned} J_0 &= nFz(1-\theta)\frac{kT}{h} c_o^* \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT} - (z_R - \alpha n)\frac{F\psi_2}{RT} - \frac{n\alpha F E_{eq}}{RT}\right) \quad (47) \\ &= nFz(1-\theta)\frac{kT}{h} c_R^* \exp\left(-\frac{\Delta G_O^0}{RT} - (z_O + n(1-\alpha))\frac{F\psi_2}{RT} + \frac{(1-\alpha)nF E_{eq}}{RT}\right) \end{aligned}$$

Comme le mécanisme réactionnel ne met pas en jeu d'intermédiaires adsorbés on admet que  $\theta$  reste indépendant du potentiel. Cependant l'écriture du courant par (46) suppose implicitement que  $J_0$  ne dépend pas du potentiel, c'est admettre que l'on est dans une zone de potentiel où  $\psi_2$  varie peu avec  $\psi_m$ , c'est-à-dire par exemple que l'on est loin du potentiel de charge nulle en absence d'adsorption spécifique.

Une écriture de (44) peut se faire en introduisant les vitesses de réaction de chaque réaction élémentaire. On a :

$$J = nF \left[ k_R c_o^{\wedge} - k_O c_R^{\wedge} \right] (1-\theta) \quad (48)$$

$$\text{avec } k_R = k_R^0 e^{-\frac{n\alpha F\psi_m}{RT}} \quad \text{et } k_0 = k_0^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\psi_m}{RT}} \quad (49)$$

$$\text{avec } k_R^0 = \tau \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT} + \frac{n\alpha F\psi_2}{RT}\right) \quad \text{et } k_0^0 = \tau \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G_0^0}{RT} - \frac{(1-\alpha)nF\psi_2}{RT}} \quad (50)$$

$k_R^0$  et  $k_0^0$  ne peuvent être supposés indépendants de  $\psi_m$  que si on fait encore l'hypothèse que  $\psi_2$  varie peu avec  $\psi_m$ .

### a.3) Impédance Faradique :

Si on excite le système par une faible perturbation de potentiel  $\Delta\eta$ , on observe une variation du courant global  $I = AJ$  où A est la surface de l'électrode :

$$\Delta I = \Delta I_F + CA \frac{d}{dt} (\Delta\eta) \quad (51)$$

C est la capacité différentielle de la double couche électrique.

$I_F$  est la variation de courant faradique obtenu en différenciant l'équation (46) avec  $I_0 = AJ_0$  :

$$\Delta I_F = \left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right) I_F + I_0 \left(-\frac{nF}{RT} \exp\left(-\frac{nF}{RT} \eta\right) - (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right)\right) \Delta\eta \quad (52)$$

$\Delta I_0$  rend compte des variations avec le potentiel appliqué, des concentrations de surface des réactifs et du potentiel  $\psi_2$  du plan extérieur de la couche rigide de Helmholtz. Ces variations vont être ralenties par le transit des ions dans la couche diffuse. Il s'agit donc de déterminer le retard causé par ce transit.

Supposons que la solution comporte un électrolyte support binaire de concentration  $c^*$  au sein de la solution.

On peut estimer la réponse  $\Delta\psi_2$  à une variation  $\Delta\psi_m$  en prenant comme schéma électrique équivalent de la double couche les deux condensateurs  $C_i$  et  $C_d$  en série avec une conductance  $g$  qui rend compte de la chute de potentiel dans

la couche diffuse. En prenant un profil linéaire du potentiel dans cette couche, on a approximativement :  $g = \frac{zF(N_+ + \mu_-)c^*}{L_d}$  où  $\mu_+$  et  $\mu_-$  sont les mobilités électriques des composants de l'électrolyte.

Le schéma électrique est donc un diviseur de tension d'où :

$$\Delta\psi_2 = \frac{\frac{1}{g} + \frac{1}{j\omega C_d}}{\frac{1}{g} + \frac{1}{j\omega C_d} + \frac{1}{j\omega G_i}} \Delta\psi_m$$

ou encore : 
$$\Delta\psi_2 = \frac{(1 + j\omega\tau_2)C}{(1 + j\omega\tau_1)C_d} \Delta\psi_m \quad (53)$$

avec  $\tau_1 = \frac{C}{g}$  et  $\tau_2 = \frac{C_d}{g}$ . La variation de charge dans le métal s'écrit :

$$\Delta\sigma_m = G_i (\Delta\psi_m - \Delta\psi_2)$$

qui donne la variation de charge dans la couche diffuse :

$$\Delta q^d = \frac{-C_d \Delta\psi_2}{1 + j\omega\tau_2}$$

On fait l'hypothèse raisonnable que les variations de concentration de surface des réactifs présente la même constante de temps que  $q^d$  :

$$\Delta c_i^A = \frac{-z_i F C_i^A}{RT(1 + j\omega\tau_2)} \Delta\psi_2 \quad (54)$$

$\tau_2 = \frac{C_d}{g} \approx \frac{L_d^2}{D}$  est le temps de transit dans la couche diffuse. Pour un électrolyte 0,1 M/l on a  $L_d = 8,8 \cdot 10^{-7}$  cm avec D de l'ordre de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $\tau_2$  est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes et  $\Delta\psi_2$  présente une constante de temps  $\tau_1 = \frac{C}{g} \tau_2$  encore plus faible. On constate que les temps de relaxation de  $\Delta c_i^A$  et  $\Delta\psi_2$  sont sensiblement plus faibles que ceux de l'impédance électrochimique ; ainsi dans le domaine de fréquences étudié on admet que :

$$\Delta I_0 = - I_0 \left( \beta R - n\alpha \right) \frac{F}{RT} \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} \Delta \eta \quad (55)$$

La composante faradique du courant électrochimique présente alors des variations purement résistives avec le potentiel. On introduit une résistance différentielle de transfert  $R_t$  par :

$$R_t = - \frac{\Delta \eta}{\Delta I_F} \quad (56)$$

(Le signe - provient de la convention de signe utilisé par le courant dans (39)).

Au voisinage de l'équilibre ( $I \sim 0$ ) on trouve :

$$R_t^{eq} = \frac{RT}{nF I_0} \quad (57)$$

$R_t^{eq}$  est constant, la relation (57) permet de calculer  $I_0$ . Loin de l'équilibre, par exemple dans la zone cathodique, on a :

$$I_F \sim I_0 \exp\left(-\frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (58)$$

il vient :

$$R_t = \frac{RT}{nF \left( \alpha + \left( \frac{\beta R}{n} - \alpha \right) \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} \right)} \left( \frac{1}{I_F} \right) \quad (59)$$

On a :

$$R_t I_F = \frac{RT}{\alpha' nF} \quad (60)$$

où :

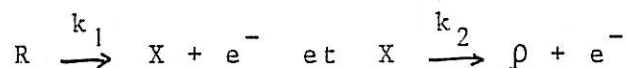
$$\alpha' = \alpha + \left( \frac{\beta R}{n} - \alpha \right) \frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m} \quad (60')$$

est le coefficient de transfert apparent.

Si  $\frac{\partial \Psi_2}{\partial \Psi_m}$  dépend peu du potentiel appliqué, on vérifie que  $R_t I_F$  ne varie pas avec le potentiel, résultat assez général [13] qui persiste même en présence de transport de matière (cf. Chapitre III).

b) Réaction avec intermédiaires adsorbés :

On suppose qu'un réactif R arrive à la surface de l'électrode, réagit pour donner un produit P, cela en deux étapes mettant en jeu un intermédiaire de réaction adsorbé X, suivant le modèle suivant [14] :



On suppose que le recouvrement  $\theta$  de la surface par l'intermédiaire adsorbé obéit à une isotherme de Langmuir, donc qu'il n'y a pas de site privilégié d'adsorption, ni interaction entre sites ; les énergies électrochimiques d'activation qui entrent en ligne de compte dans l'écriture des vitesses de réactions  $k_1$  et  $k_2$  sont donc supposées ne pas dépendre de  $\theta$  :

$$k_i = K_i \exp b_i \psi_m \quad \text{avec} \quad b_i = a_i / RT \quad (61)$$

où  $a_i$  tient compte du coefficient de transfert de charge et des variations du potentiel dans le plan d'adsorption du réactif avec le potentiel appliqué.

Les équations de conservation de la masse et de la charge s'écrivent :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 c_R (1-\theta) - k_2 \theta \quad (62)$$

$$I_F = FA [k_1 c_R (1-\theta) + k_2 \theta] \quad (63)$$

A est la surface de l'électrode et  $\beta$  est le nombre maximum de sites d'adsorption. A l'état stationnaire ( $\frac{d\theta}{dt}=0$ ) on a le recouvrement :

$$\theta = \frac{k_1 c_R}{k_1 c_R + k_2}$$



donc le courant stationnaire s'écrit :

$$I = \frac{2FA k_1 k_2 C_R}{k_1 C_R + k_2} \quad (64)$$

Si l'on superpose au potentiel de polarisation une perturbation  $E(t)$  on obtient par linéarisation de (62) et (63) :

$$j\omega\beta \Delta\theta = [b_1 k_1 C_R (1-\theta) - k_2 b_2 \theta] \Delta\psi_m - [k_1 C_R + k_2] \Delta\theta \quad (65)$$

$$\Delta I_F = FA \left\{ [b_1 k_1 C_R (1-\theta) + b_2 k_2 \theta] \Delta\psi_m + [k_2 - k_1 C_R] \Delta\theta \right\} \quad (66)$$

On a supposé l'apport diffusionnel suffisamment rapide pour négliger l'effet du transport de matière ( $\Delta c_R = 0$ ).

Par élimination de  $\Delta\theta$  entre (65) et (66) l'impédance Faradique  $Z_F = \frac{\Delta E}{\Delta I_F}$  va s'écrire :

$$Z_F = \frac{R_t}{1 + \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1\right)(1 + j\omega\tau_2)} \quad (67)$$

$$= R_t + \frac{R_t \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1\right)}{1 + j\omega\tau_1}$$

où  $R_t$  est la résistance de transfert  $\left(\frac{\partial \psi_m}{\partial I}\right)_\theta$  avec :

$$R_t = \frac{k_1 C_R + k_2}{FA k_1 k_2 C_R (b_1 + b_2)} \quad (68)$$

$$\tau_1 = \frac{\beta (b_1 + b_2)}{2 (b_1 k_2 + b_2 k_1 C_R)} \quad \text{et} \quad \tau_2 = \frac{\beta}{k_2 + k_1 C_R} \quad (69)$$

$$\text{On a de plus :} \quad R_t I_F = \frac{2}{b_1 + b_2} = \frac{2RT}{a_1 + a_2} \quad (70)$$

Notons que  $\tau_1$  n'est que la constante de temps de l'impédance Faradique alors que  $\tau_2$  correspond à la fréquence caractéristique du processus d'adsorption.

On ne mesure pas l'impédance faradique  $Z_F$  mais l'im-

pédance électrochimique  $Z$  avec :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + jCA\omega$$

Si  $\tau_1$  est suffisamment grand devant  $R_t CA$ ,  $Z$  va présenter une boucle capacitive de constante de temps  $R_t CA$  et une deuxième boucle, de constante de temps  $\tau_1$ , capacitive si  $\tau_1 > \tau_2$  ou inductive si  $\tau_1 < \tau_2$ . Cependant si  $\tau_1$  est de l'ordre de grandeur de  $R_t CA$  on n'observera plus dans le plan complexe qu'une seule boucle capacitive déformée.

De tels écarts du comportement hautes fréquences par rapport au schéma résistance-capacité parallèle sont très fréquents sur les électrodes solides. On en rend généralement compte de façon formelle par une dispersion de la capacité de double couche. L'intervention de processus de relaxation d'origine faradique dans ce domaine de fréquence a déjà été envisagé [15], elle remet en question l'interprétation des phénomènes à plus basses fréquences et la détermination expérimentale de la résistance de transfert.

Il apparaît donc primordial de trouver un mode de perturbation qui puisse mettre en évidence des processus dont les constantes de temps sont masquées par les effets de double couche.

c) Variations du produit  $R_t I_F$  avec la température :

Les relations (60) et (70) montrent que si les coefficients de transfert ne varient pas avec la température, le produit  $R_t I_F$  doit croître proportionnellement à la température dans la zone d'irréversibilité. Les résultats de mesure de  $R_t I_F$  dans la zone où il ne dépend pas du potentiel apparaissent surprenants. Des expériences réalisées au Laboratoire dans le domaine de l'électrocristallisation du cuivre montrent que le

produit  $R_t I_F$  varie peu avec la température, d'autres effectuées lors de la dissolution anodique du Fer, du dégagement d'hydrogène sur une électrode d'or ou de la polarisation de l'électrode positive d'un accumulateur à plomb [16] mettent même en évidence une diminution très nette de  $R_t I_F$  quand la température augmente. Lorbeer et Lorenz [17] ont montré la même évolution pour les cinétiques de dissolution et de passivation du fer. Pour expliquer une variation importante de  $\alpha$  avec la température ils invoquent une théorie quantique du transfert [10]. Cependant dans cette description le coefficient de transfert s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{2kT}{E_s}$$

où  $E_s$  est l'énergie de réorganisation du solvant de l'ordre de leV, n'impliquant que variation de 0,004 sur  $\alpha$  quand T varie de 0°C à l'ambiante, variation non suffisante pour expliquer les résultats précédents.

Reprenons l'expression (60') qui donne le coefficient de transfert apparent, si l'on ne suppose plus  $\frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m}$  négligeable et si l'on admet qu'il peut varier sensiblement avec la température, ou ne plus assurer que le produit,  $R_t I_F$  va rester proportionnel à la température. Il s'avère donc nécessaire de connaître les variations de  $\frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m}$  avec le potentiel et cela en fonction de la température. En particulier la variation de  $E_{eq} - E_{pzc}$  avec la température, doit s'avérer déterminante.

Grâce aux rappels des paragraphes précédents, on a pu montrer précisément quels sont les paramètres qui interviennent dans l'expression du courant faradique et en particulier le rôle de la température. Il s'agit à présent d'estimer quel genre de réponse on peut attendre d'un système électrochimique soumis à une perturbation de température.

CHAPITRE II

ETUDE EN REGIME DE TEMPERATURE NON-STATIONNAIRE

On a vu que les constantes de vitesse des réactions électrochimiques dépendent de la température du système au voisinage de l'électrode. On peut donc obtenir des variations de ces constantes de vitesse en perturbant la température de l'interface. Il reste à vérifier de quelle façon les variations de courant faradique consécutives à une perturbation de température mettent en évidence des processus réactionnels de façon comparable à l'impédance faradique.

1) Cas général :

Le courant est une fonction explicite du potentiel et de la température par l'intermédiaire de constantes de vitesse  $k_i$  et fonction implicite des mêmes grandeurs à travers les taux de recouvrement  $\theta_j$  d'intermédiaires adsorbés. Les lois de conservation de la masse s'écrivent :

$$I_F = I_F(k_1, \dots, k_i, \dots; \theta_1, \dots, \theta_l, \dots) \quad (1)$$

$$\beta_j \frac{d\theta_j}{dt} = F_j(k_1, \dots, k_i, \dots; \theta_1, \dots, \theta_m, \dots) \quad (2)$$

Supposons que l'on perturbe le système par une variation de température ou de potentiel, on englobe ces deux modes de perturbation en supposant que l'on considère des variations  $\Delta k_i(t)$  des constantes de vitesse. On linéarise les expressions (1) et (2) et par passage dans le domaine fréquence il vient :

$$\Delta I_F = \sum_i \frac{\partial I_F}{\partial k_i} \Delta k_i + \sum_\ell \frac{\partial I_F}{\partial \theta_\ell} \Delta \theta_\ell \quad (3)$$

$$j\beta_\ell \omega \Delta \theta_\ell = \sum_i \frac{\partial F_\ell}{\partial k_i} \Delta k_i + \sum_m \frac{\partial F_\ell}{\partial \theta_m} \Delta \theta_m \quad (4)$$

Si on utilise le formalisme de l'analyse des systèmes linéaires par les variables d'états (3) et (4) sont équivalentes à :

$$Y = CX + DU \quad (5)$$

$$j\omega X = AX + BU \quad (6)$$

où  $X = (\Delta \theta_1, \dots, \Delta \theta_\ell, \dots)$  est le vecteur des variables d'état,  $U = (\Delta k_1, \dots, \Delta k_i, \dots)$  est le vecteur des paramètres de commande et  $Y = I_F$  est l'observable.

En posant  $I_d$  la matrice identité, on a directement :

$$Y = [C (j\omega I_d - A)^{-1} B + D] U \quad (7)$$

Donc quel que soit le mode de perturbation des paramètres de commande, l'admittance :  $\frac{Y}{U}$  présente toujours les mêmes fréquences caractéristiques qui sont les valeurs propres de  $A$ .

Si on écrit de façon générale :

$$k_i = K_i^0 T \exp\left(-\frac{\omega_i + a_i \Psi_m}{RT}\right)$$

$$\text{on a : } \Delta k_i = \frac{a_i k_i}{RT} \Delta \Psi_m + k_i \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{R} \frac{\partial(\omega_i/T)}{\partial T} - \frac{a_i \Psi_m}{RT^2} + \frac{\Psi_m}{R} \frac{\partial(a_i/T)}{\partial T} \right) \Delta T \quad (8)$$

En utilisant la notation formelle (7) on trouve successivement :

$$\left( \frac{\Delta I_F}{\Delta \Psi_m} \right)_T = \frac{1}{RT} \sum_i \frac{dI_F}{dk_i} a_i k_i \quad (9)$$

$$\text{et } \left( \frac{\Delta I_F}{\Delta T} \right)_{\Psi_m} = - \frac{\Psi_m}{T} \left( \frac{\Delta I}{\Delta \Psi_m} \right)_T + \sum_i \frac{dI_F}{dk_i} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{R} \frac{\partial (W_i/T)}{\partial T} + \frac{\Psi_m}{R} \frac{\partial (a_i/T)}{\partial T} \right) \quad (10)$$

Ainsi l'impédance "thermo-électrochimique"  $\left( \frac{\Delta I_F}{\Delta T} \right)_{\Psi_m}^{-1}$  présente les mêmes fréquences caractéristiques que l'impédance faradique, fréquences qui caractérisent les équations d'évolution des taux de recouvrement. Mais leurs schémas équivalents ne comportent pas obligatoirement les mêmes éléments réactifs et les éléments résistifs sont de valeurs différentes. De plus, les paramètres  $a_i$  étant connus, on peut déterminer  $\frac{\partial (W_i/T)}{\partial T}$  à différentes températures. Les limites à basses fréquences des relations (9) et (10) donnent d'une part la résistance de polarisation et d'autre part la pente de la caractéristique courant-température à potentiel constant.

La présentation générale ci-dessus ne permet pas de faire facilement apparaître les relations entre les éléments des schémas équivalents des impédances thermo-électrochimique et électrochimique. Aussi allons-nous reprendre dans la suite les deux exemples simples de modèle de réactions électrochimiques étudiés en fin du chapitre précédent.

## 2) Réaction d'oxydation-réduction :

Reprenons l'exemple du paragraphe 3.a. du chapitre précédent. Si on admet que le potentiel  $\Psi_2$  dans le plan limite de la couche rigide de Helmholtz, est proche du potentiel au sein de la solution, on peut écrire :

$$q_R = - \alpha n F \quad \text{et} \quad a_0 = n(1-\alpha)F \quad (11)$$

$$\text{et :} \quad W_R = \Delta G_R^0 \quad \text{et} \quad W_0 = \Delta G_0^0 \quad (12)$$

Sinon, on doit tenir compte des variations de  $\Psi_2$  avec le potentiel appliqué et avec la température ; ainsi :

$$\left. \begin{aligned} a_R &= -n\alpha F - (z - n\alpha) \frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m} F \\ a_0 &= (1-\alpha)nF + (z + n(1-\alpha)) \frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m} F \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

et

$$\left. \begin{aligned} W_R &= \Delta G_R^0 + n\alpha F \frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m} E_{pzc} \\ W_D &= \Delta G_D^0 - n(1-\alpha)F \frac{\partial \psi_2}{\partial \psi_m} E_{pzc} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

On supposera que les relations (12) et (13) se réduisent à (11) et (12) d'où :

$$\frac{\partial (a_i/T)}{\partial T} \sim 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial (W_i/T)}{\partial T} = \frac{\partial (\Delta G_i^0/T)}{\partial T} = - \frac{\Delta H_i^0}{T^2}$$

L'écriture du courant électrochimique en fonction de la surtension  $\eta$  par rapport à un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  n'est pas souhaitable. En effet, on effectue un saut de température à potentiel constant, or  $E_{eq}$  varie avec la température donc  $\eta$  également.

On se place loin de l'équilibre dans la zone cathodique :

$$I_F = nFA K_R^0 T C_R \exp \frac{-\Delta G_R^0 - n\alpha F \psi_m}{RT} \quad (14)$$

D'où :

$$\Delta I_F = I_F \left( \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} + \frac{n\alpha F \psi_m}{RT^2} \right) \Delta T \quad (15)$$

L'admittance thermoélectrique  $\left( \frac{\Delta I_F}{\Delta T} \right)_{\psi_m}$  se réduit à un élément résistif qui varie linéairement avec le potentiel. On définit alors une résistance de transfert thermique par :

$$R_{tR} = \frac{R_t}{R/n\alpha F + \frac{\Delta H_R^0}{n\alpha F T} + \frac{E}{T}} \quad (16)$$

homogène à des Kelvin par Ampère.

On constate que si les tracés d'Arrhénus permettent

d'atteindre l'énergie libre de réduction :

$$\text{Log} ( I_F / T ) = \text{Log} ( nFAK_R^0 C_R ) - \frac{(\Delta G_R^0 + ndFE)}{RT} \quad (17)$$

la résistance de transfert thermique donne l'enthalpie de réduction.

3) Réaction avec intermédiaire adsorbé.

Le calcul est identique à celui effectué au I3.b, en reprenant les mêmes notations, on a :

$$k_i = K_i \exp b_i \Psi_m = K_i T \exp \left( -\frac{\Delta H_i^0}{RT} + b_i \Psi_m \right)$$

d'où 
$$\Delta k_i = k_i \left( \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_i^0}{RT^2} - \frac{b_i \Psi_m}{T} \right) \Delta T \quad (18)$$

On pose  $b'_i = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_i^0}{RT^2} - \frac{b_i}{T} \Psi_m$  par analogie avec le calcul de l'impédance, on obtient :

$$\begin{aligned} Z_{th} &= \left( \frac{\Delta T}{\Delta I_F} \right) \Psi_m = \frac{R_{th}}{1 + \left( \frac{\tau'_2}{\tau_1} - 1 \right) (1 + j\omega\tau'_2)^{-1}} \\ &= R_{th} + \frac{R_{th} \left( \frac{\tau'_1}{\tau_2} - 1 \right)}{1 + j\omega\tau'_1} \end{aligned} \quad (19)$$

avec : 
$$R_{th} = \frac{k_1 c_R + k_2}{FA k_1 k_2 c_R (b'_1 + b'_2)} \quad (20)$$

où : 
$$\tau'_1 = \frac{\beta (b'_1 + b'_2)}{2(b'_1 k_2 + b'_2 k_1 c_R)} \quad \text{et} \quad \tau'_2 = \frac{\beta}{k_2 + k_1 c_R} = \tau_2 \quad (21)$$

On retrouve la même fréquence caractéristique  $\frac{1}{2\pi\tau_2}$  pour les impédances faradique et thermo-électrochimique.

Cependant, suivant les valeurs relatives de  $\tau_1$  et  $\tau'_1$  relativement à  $\tau_2$ , les éléments réactifs du schéma électrique équivalent ne vont pas être les mêmes pour les deux impédances. Donc, on travaille à potentiel constant, la partie haute fréquence de l'impédance thermo-électrochimique ne sera pas



masquée par les effets de double couche (voir paragraphe 4) où des phénomènes rapides correspondant à de faibles valeurs de  $\tau_2$  pourraient être observés.

4) Impédance thermo-électrochimique en régulation potentiostatique ou galvanostatique.

On ne mesure jamais le potentiel de l'électrode  $m$  mais sa différence  $V$  avec le potentiel  $E_{ref}$  d'une électrode idéalement réversible appelée électrode de référence. Cette différence de potentiel tient compte de la chute ohmique dans l'électrolyte caractérisée par une résistance  $R_e$ . Soit  $V = E + R_e I$  où  $I$  est le courant total qui traverse le système et  $E$  le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à une origine supposée indépendante de la polarisation et de la température du système.

Si on effectue un déplacement élémentaire ( $dE(t), dT(t)$ ) du système et une transformation de Fourier des variations des paramètres, il vient :

$$dV = dE + R_e dI + I \frac{\partial R_e}{\partial T} dT \quad (22)$$

et

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_I dT + \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_T dI \quad (23)$$

on pose  $Z = \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_T$  l'impédance électrochimique.

Si l'on désire avoir les réponses de l'interface à une variation de température, on peut maintenir soit le potentiel  $V$  constant (régulation potentiostatique) soit le courant  $I$  constant (régulation galvanostatique).

a) Régulation potentiostatique : ( $dV = 0$ )

En éliminant  $dE$  entre (22) et (23), il vient :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V = - \frac{I \frac{\partial R_e}{\partial T} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I}{R_e + Z} \quad (24)$$

Des mesures effectuées à différentes températures permettent d'affirmer que :

$$I \frac{\partial R_e}{\partial T} \ll \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I$$

La grandeur que l'on désire mesurer est :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_E = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I}{Z} \quad (25)$$

il vient :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_V \frac{Z + R_e}{Z} \quad (26)$$

Le courant I est la somme du courant faradique  $I_F$  et du courant  $I_C$  de charge de la capacité C de double couche.

$$dI_C = j\omega CA dE + j\omega A \frac{\partial C}{\partial T} E dT \quad (27)$$

d'où

$$\left(\frac{\partial I_F}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_E - j\omega A \frac{\partial C}{\partial T} E \quad (28)$$

comme  $\frac{\partial C}{\partial T}$  reste faible, les effets de double couche sur l'admittance thermo-électrochimique vont être rejetés à très haute fréquence.

$\left(\frac{\partial I_F}{\partial T}\right)_E$  va donc permettre de mettre en évidence des processus électrochimiques éventuellement masqués par l'effet de double-couche dans le cas des relaxations purement électriques.

b) Régulation galvanostatique : ( $dI = 0$ )

La variation du courant I s'écrit :

$$dI = dI_F + j\omega CA dE + j\omega A \frac{\partial C}{\partial T} E dT \quad (29)$$

avec : 
$$dI_F = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_T dE + \left(\frac{\partial I_F}{\partial T}\right)_E dT \quad (30)$$

Par élimination de  $dI_F$  entre (29) et (30) il vient en négligeant le 3ème terme de droite de l'expression (29) :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{I_F} (1 + j\omega CA Z_f)^{-1} \quad (31)$$

La relation (31) montre que l'impédance thermo-électrochimique  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I$  va comporter une contribution importante de la capacité de double couche. Aussi la régulation galvanostatique se prête-t-elle mal à l'obtention des réponses électrochimiques à des perturbations de températures, dans le domaine des hautes fréquences.

Si l'on connaît l'impédance électrochimique  $Z$  et l'impédance thermo-électrochimique  $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_E$  la donnée de l'impédance thermo-électrochimique  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I$  n'apporte pas d'information supplémentaire, en effet, les paramètres  $E$ ,  $I$  et  $T$  sont reliés implicitement, la relation (25) peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I = -Z \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_E \quad (32)$$

Une relation implicite analogue a été mise en évidence dans le cas de l'impédance électro hydrodynamique [18] où le paramètre de commande est la vitesse de rotation de l'électrode.

CHAPITRE III

IMPEDANCE THERMO-ELECTROCHIMIQUE  
EN PRESENCE DE TRANSPORT DE MATIERE

L'existence d'un courant macroscopique implique la présence d'un flux des réactifs dans la solution. Quand la surtension par rapport à l'équilibre est importante, le courant va être limité par le transport des réactifs.

Considérons un des réactifs de concentration  $c_i$  supposée faible devant celle de l'électrolyte support. En reprenant les résultats du premier paragraphe du chapitre I, on a l'expression de son flux :

$$f_i = -D_i \text{grad } c_i + c_i v \quad (1)$$

à laquelle on doit adjoindre la relation de continuité, en absence de réaction en volume :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div } f_i \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) ne peuvent se résoudre que si l'on connaît la distribution de la vitesse  $v$  du fluide.

La connaissance de l'écoulement s'obtient par les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement (équations de Navier-Stokes) du fluide :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(pv) = 0 \quad (3)$$

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \text{grad})(v) \right) = -\Delta p + \mu \Delta v + \rho g \quad (4)$$

$\rho$  est la densité du fluide,  $\mu$  sa viscosité,  $p$  la pression et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Si l'on suppose le fluide incompressible, les équations précédentes se simplifient, en particulier (3) devient équivalente à  $\text{div}(v) = 0$ . De sorte qu'il existe au voisinage de la paroi de l'électrode une zone appelée couche hydrodynamique d'épaisseur  $\delta^0$  où la vitesse passe de 0 à sa valeur au sein de la solution. Dans le cas de géométrie simple (disque tournant, cylindre tournant...) une solution exacte de l'équation de Navier-Stokes peut être donnée. Nous rappellerons les résultats dans le cas du disque tournant [19]. On considère une épaisseur  $\delta_i$  fictive de la couche de diffusion ou couche de Nernst. Quand le courant n'est plus contrôlé que par la diffusion, le flux limite s'écrit :

$$f_i = -\frac{D_i c_i^*}{\delta_i} \quad (5)$$

avec :

$$\delta_i = 1,61 D_i^{1/3} \Omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (6)$$

où  $\Omega$  est la vitesse angulaire du disque et  $\nu$  le coefficient de viscosité cinématique :  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ .

En absence de réaction en volume, le flux de l'espèce reste constant dans la couche de Nernst et dans le cas d'un contrôle mixte diffusion-réaction électrochimique, on aura :

$$f_i = -D_i \frac{(c_i^* - c_i)}{\delta_i} \quad (7)$$

On rappellera au paragraphe 1), l'effet d'un contrôle diffusionnel sur le courant stationnaire et les modifications qu'il entraîne sur l'impédance électrochimique.

Dans les calculs précédents, on a admis que le coefficient  $D_i$  de diffusion des espèces restait constant. En général il dépend de la concentration et de la température. Dans le cas d'espèces peu diluées, cela entraîne des modifications du profil de concentration [13]. On étudiera au paragraphe 2) les profils de concentrations en présence d'un gradient de température et la composante de diffusion de l'impédance thermo-électrochimique.

1) Impédance électrochimique de diffusion :

On traitera le cas d'une réaction simple d'oxydo-réduction principalement dans le cas d'une géométrie plane (disque tournant) des calculs identiques donnent l'impédance de diffusion dans le cas d'une géométrie cylindrique.

a) Géométrie plane :

La variable d'espace sera notée  $z$ .

Considérons une réaction d'oxydo-réduction réversible :



Les équations de diffusion s'écrivent :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div } f_i = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (9)$$

Le courant faradique est donné par les lois de la cinétique :

$$I_F = nFA(k_R c_O^\delta - k_0 c_R^\delta) = -FA(z_{O|T}^p + z_{R|T}^p) = -nFA_{T|O}^p = nFA_{T|R}^p \quad (10)$$

Sous l'hypothèse de Nernst, les flux d'espèce sont constants à l'état stationnaire dans une zone d'épaisseur  $\delta_i$

d'où :

$$(11) \begin{cases} C_i(z) = C_i^{\wedge} + (C_i^* - C_i^{\wedge}) \frac{z}{\delta_i} \\ \text{et } C_i(z) = C_i^* \text{ pour } (z \geq \delta_N) \end{cases} \quad \text{pour } (z < \delta_i)$$

Opérons une perturbation de potentiel  $\Delta E$ , par transformation de Laplace (9) devient :

$$j\omega \Delta C_i = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i}{\partial z^2} \quad (12)$$

$$\text{d'où : } \Delta C_i = M_i \exp(z \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}) + N_i \exp(-z \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}) \quad (13)$$

Compte-tenu des conditions aux limites :

$$\Delta C_i(\delta_i) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta C_i}{\partial z}(0) = \pm \frac{\Delta I_F}{nFA}$$

il vient :

$$\Delta C_i^{\wedge} = \pm \frac{\Delta I_F \operatorname{th}(\delta_i \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}})}{nFA D_i \sqrt{j\omega/D_i}} \quad (14)$$

(on a le signe + pour  $c_R^S$  et - pour  $c_0^S$ )

$$\text{avec : } \Delta I_F = nFA (c_0^{\wedge} \Delta k_R - c_R^{\wedge} \Delta k_0) + nFA (k_R \Delta C_0^{\wedge} - k_0 \Delta C_R^{\wedge}) \quad (15)$$

on peut écrire en utilisant (14) :

$$\Delta I_F = \frac{\Delta E}{R_t} - \left( \frac{k_R}{\sqrt{D_0}} \operatorname{th}(\delta_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_0}}) + \frac{k_0}{\sqrt{D_R}} \operatorname{th}(\delta_R \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}) \right) \frac{\Delta I_F}{\sqrt{j\omega}} \quad (16)$$

L'impédance faradique s'écrira donc :

$$Z_F = R_t \left( 1 + \frac{k_R \operatorname{th}(\delta_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_0}})}{\sqrt{j\omega D_0}} + k_0 \frac{\operatorname{th}(\delta_R \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}})}{\sqrt{j\omega D_R}} \right) \quad (17)$$

que l'on notera  $Z_F = R_t W_b(\omega)$ .

Quand  $\omega$  tend vers 0 :

$$W_b \rightarrow \left( 1 + k_R \frac{\delta_0}{D_0} + k_0 \frac{\delta_R}{D_R} \right) \quad (18)$$

et pour  $\omega$  tendant vers  $\infty$  :

$$W_b \sim \left( 1 + \frac{k_R}{\sqrt{j\omega D_0}} + \frac{k_0}{\sqrt{j\omega D_R}} \right) \quad (19)$$

qui est l'expression de l'impédance de Warburg.

Plaçons nous loin de l'équilibre dans la zone cathodique, on a :  $I_F \sim nFA k_R C_0^\Delta$

d'où :

$$I_F = \frac{nFA k_R C_0^*}{1 + k_R \frac{\delta_0}{D_0}} \quad (20)$$

Pour les fortes surtensions ( $k_R \rightarrow \infty$ ) le courant atteint un palier dit de diffusion avec :

$$I_F = nFA \frac{D_0 C_0^*}{\delta_0} \quad (21)$$

Si  $k_R = K_R \exp\left(-\frac{n\Delta FE}{RT}\right)$  on a  $\Delta k_R = -\frac{n\Delta F}{RT} k_R \Delta E$ , d'où :

$$R_t = \frac{RT}{n\Delta F^2 A k_R C_0^\Delta} = \frac{RT (1 + k_R \delta_0 / D_0)}{n\Delta F^2 A k_R C_0^*} \quad (22)$$

On retrouve que  $R_t I_F = \frac{RT}{\alpha nF}$ . Donc le produit  $R_t I_F$  reste constant même en présence d'un contrôle diffusionnel.

#### b) Géométrie cylindrique :

On suppose qu'il existe autour de l'électrode de rayon  $r_i$  une couche cylindrique de rayon extérieur  $r_i + \delta_i$ , où le gradient de concentration reste constant, par symétrie le seul paramètre d'espace qui intervient est la distance radiale  $r$ . L'équation (15) devient :

$$j\omega \Delta c_i = D_i \left( \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c_i}{\partial r} \right) \quad (23)$$



L'équation (23) est du type Bessel, le détail du calcul est identique à celui développé au paragraphe suivant. On peut encore écrire :

$$Z_F = R_t W_b(\omega) \quad (24)$$

$$\text{avec quand } \omega \rightarrow \infty \quad W_b \sim 1 + \frac{k_R}{\sqrt{j\omega D_0}} + \frac{k_0}{\sqrt{j\omega D_R}} \quad (25)$$

$$\text{et } W_b(0) = 1 + k_R \frac{r_i}{D_0} \text{Log} \left( \frac{\delta_0 + r_i}{r_i} \right) + \frac{k_0 r_i}{D_R} \text{Log} \left( \frac{\delta_R + r_i}{r_i} \right) \quad (26)$$

(26) devient identique à l'expression (18) trouvée pour le disque si  $r_i \gg \delta_i$ .

On peut rapprocher les résultats précédents de ceux trouvés [20] pour les réponses temporelles du courant faradique en présence de diffusion dans le cas d'une géométrie cylindrique. Cependant, l'étude dans le domaine fréquentiel permet de mieux séparer les processus de transfert et de transport.

## 2) Contribution de la diffusion à l'impédance thermo-electro-chimique :

La diffusion intervient par le jeu des variations des coefficients de diffusion avec la température, dans la couche de diffusion de matière.

Dans le cas des solutions diluées et si le système n'est plus isotherme la distribution de température est donnée par une équation de diffusion analogue à celle du transport de matière. Cependant, l'approximation de la couche équivalente de Nernst n'est acceptable que pour de grandes valeurs de la constante  $\frac{\nu}{D_i}$  appelé nombre de Schmidt, ou encore que pour un faible rapport de  $\delta_i$  sur  $\delta^0$ . Le coefficient de diffusion de la température  $K_e$  dans le liquide est de deux ordres de grandeurs plus grand que celui des espèces ioniques. Le nombre de

Prandtl  $\frac{\nu}{\kappa_e}$ , analogue au nombre de Schmidt pour le transfert de chaleur, est alors trop faible pour que l'épaisseur  $\delta_T$  de la couche de diffusion thermique soit négligeable devant celle de la couche hydro-dynamique. On admettra cependant que dans la couche de diffusion de matière, le gradient de température peut être considéré constant.

On part d'un état stationnaire où le système est isotherme d'où :  $\frac{\partial T}{\partial z} \equiv 0$  et  $\frac{\partial D_i}{\partial z} \equiv 0$ , de plus sous l'hypothèse de Nernst :

$$\frac{\partial c_i}{\partial z^2} \equiv 0$$

a) Géométrie plane :

On perturbe la température de l'électrode de  $\Delta T(0)$ , la variation de température dans la solution sera donnée par une équation de diffusion :

$$j\omega \Delta T(z) = \kappa_e \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2} \quad (23)$$

on suppose que pour  $z \gg \delta_T$ ,  $\Delta T(z)$  reste identiquement nul.

Le coefficient de diffusion  $D_i$  de l'espèce  $i$  dépendant de la température va donc dépendre de la coordonnée d'espace  $z$ , ainsi :

$$\text{si } \Delta D_i = \frac{\partial D_i}{\partial T} \Delta T, \quad \frac{\partial \Delta D_i}{\partial z} = \frac{\partial D_i}{\partial T} \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \quad (24)$$

de même  $\frac{\partial^2 \Delta D_i}{\partial z^2} = \frac{\partial D_i}{\partial T} \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial z^2}$  (32). La variation du coefficient de diffusion va obéir à une loi de diffusion :

$$j\omega \Delta D_i = \kappa_e \frac{\partial^2 \Delta D_i}{\partial z^2} \quad (25)$$

compte-tenu des conditions aux limites on peut trouver :

$$\frac{\partial \Delta D_i}{\partial z}(0) = - \sqrt{\frac{j\omega}{\kappa_e}} \text{th} \left( \delta_T \sqrt{\frac{j\omega}{\kappa_e}} \right) \Delta D_i(0) \quad (26)$$

Réécrivons l'équation (15) en tenant compte des variations de  $D_i$ , il vient :

$$j\omega \Delta c_i = \Delta D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + D_i \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial \Delta D_i}{\partial z} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial \Delta c_i}{\partial z} \frac{\partial D_i}{\partial z}$$

donc :

$$j\omega \Delta c_i = D_i \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial \Delta D_i}{\partial z} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (27)$$

Les conditions aux limites s'écriront :

$$\Delta P_{f_i}(0) = -D_i \frac{\partial \Delta c_i}{\partial z}(0) - \Delta D_i(0) \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (28)$$

et

$$\Delta c_i(b_i + \Delta b_i) = 0 \quad (29)$$

En effet, il faut tenir compte des variations de la couche de Nernst avec la température. (29) est obtenu par différenciation de la relation implicite  $c_i(t, b_i) = c_i^*$  d'où :

$$\frac{db_i}{dt} = - \frac{\frac{\partial c_i}{\partial t}(t, b_i)}{\frac{\partial c_i}{\partial z}(t, b_i)}$$

si on effectue une faible perturbation. On obtient par transformation de Laplace :

$$\Delta b_i = - \frac{\Delta c_i(b_i)}{\frac{\partial c_i}{\partial z}(b_i)}$$

ainsi (29) est équivalente à :

$$\Delta c_i(b_i) = - \frac{\partial c_i}{\partial z} \Delta b_i \quad (30)$$

L'équation (27) peut se résoudre directement en faisant le changement de variable :

$$y = \Delta c_i - \left( \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \frac{\frac{\partial \Delta D_i}{\partial z}}{j\omega \left( 1 - \frac{D_i}{K_e} \right)}$$

cependant, nous supposons que  $\frac{\partial \Delta D_i}{\partial z}$  reste constant dans la

couche de Nernst, cette approximation ne modifie pas le résultat si  $\delta_i$  est faible devant  $\delta_T$ .

La solution générale de (35) s'écrit :

$$\Delta c_i = M_i e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} z} + N_i e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} z} + \frac{1}{j\omega} \frac{\partial \Delta D_i}{\partial z}(0) \frac{\partial u}{\partial z} \quad (31)$$

Les paramètres  $M_i$  et  $N_i$  sont déterminés par les conditions (28) et (30). On trouve alors la réponse  $\Delta I_F$  du courant à une variation  $\Delta T$  de la température de l'électrode similaire à (16) en posant :

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{nFA [C_R^A \Delta k_0 - C_0^A \Delta k_R]} \quad \text{il vient :}$$

$$\Delta I_F = W_b(\omega) \left[ \frac{\Delta T}{R_{th}} + \Delta I_D + \Delta I_\delta + \Delta I_T \right] \quad (32)$$

$$\Delta I_D = I_F \left[ k_0 \frac{\text{th}(\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}})}{D_R \sqrt{j\omega D_R}} \frac{\partial D_R}{\partial T} + k_R \frac{\text{th}(\sqrt{\frac{j\omega}{D_0}})}{D_0 \sqrt{j\omega D_0}} \frac{\partial D_0}{\partial T} \right] \Delta T \quad (33)$$

ce terme rend compte des variations du coefficient de diffusion dans la couche de Nernst.

$$\Delta I_\delta = - I_F \left[ \frac{k_0}{D_R \text{ch}(\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}} \delta_R)} \frac{\partial \delta_R}{\partial T} + \frac{k_R}{D_0 \text{ch}(\sqrt{\frac{j\omega}{D_0}} \delta_0)} \frac{\partial \delta_0}{\partial T} \right] \Delta T \quad (34)$$

Ce second terme représente l'influence de la variation d'épaisseur de la couche de Nernst. Notons que cet effet n'est sensible qu'en très basse fréquence.

Enfin,  $\Delta I_T$  va traduire l'effet sur les coefficients de diffusion de la propagation de la température dans la couche de Nernst, on a :

$$\Delta I_T = \frac{I_F}{j\omega} \left[ k_0 \frac{\partial \Delta D_R}{\partial z}(0) \left( 1 - \frac{1}{\text{ch}(\delta_R \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}})} \right) + k_R \frac{\partial \Delta D_0}{\partial z}(0) \left( 1 - \frac{1}{\text{ch}(\delta_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_0}})} \right) \right] \Delta T \quad (35)$$

on constate que  $\Delta I_T$  est nul à basse fréquence et à haute fréquence on a :

$$\Delta I_T = - \frac{I_F}{\sqrt{j\omega\kappa_e}} \left[ k_R \frac{\partial D_o}{\partial T} + \frac{k_o}{D_R} \frac{\partial D_e}{\partial T} \right] \Delta T \quad (36)$$

Compte-tenu des valeurs relatives de  $\kappa_e$  et  $D_i$  on constate que l'on peut toujours négliger  $\Delta I_T$  devant  $\Delta I_D$ . Tout se passe comme si les coefficients de diffusion avaient atteint leur valeur  $D_i + \Delta D_i$  dans toute la couche de diffusion de matière à des temps courts devant la constante de temps du contrôle diffusionnel. L'effet de la propagation de la variation de température dans la couche de Nernst est donc négligeable.

#### b) Géométrie cylindrique

Le déroulement du calcul est identique au précédent, l'équation de diffusion s'écrit :

$$j\omega \Delta c_i = D_i \left( \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial \Delta D_i}{\partial r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \quad (37)$$

On utilise les fonctions de Bessel pour résoudre (37). Soient  $J_0$ ,  $Y_0$ ,  $J_1$  et  $Y_1$  les fonctions de Bessel de première et deuxième espèces d'ordre 0 et 1, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta c_i(r_i) = & \frac{1}{j\omega} \frac{\partial \Delta D_i}{\partial r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \left[ 1 + \frac{J_1(\xi_i) Y_0(\xi_i) - J_0(\xi_i) Y_1(\xi_i)}{\Delta'} \right] \\ & + \frac{\partial c_i}{\partial r} \Delta \delta_i \left( \frac{J_1(\xi_i) Y_0(\xi_i) - J_0(\xi_i) Y_1(\xi_i)}{\Delta'} \right) \\ & + \left( \Delta P_{Ti} + \Delta D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \left( \frac{J_0(\xi'_i) Y_0(\xi_i) - J_0(\xi_i) Y_0(\xi'_i)}{\Delta' \sqrt{j\omega D_i}} \right) \end{aligned} \quad (38)$$

on a posé  $\xi_i = r_i \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}$  et  $\xi'_i = (r_i + \delta_i) \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}$  ( $r_i$  étant le rayon de l'électrode) et :

$$\Delta' = J_0(\xi'_i) Y_1(\xi_i) - J_1(\xi_i) Y_0(\xi'_i) \quad (39)$$

par (38) on peut écrire :

$$\frac{\Delta \bar{I}_F}{W_b} \sim \frac{\Delta T}{R_{th}} + \Delta I_D + \Delta I_\delta \quad (40)$$

Le comportement en haute fréquence est identique au cas de la géométrie plane. Cependant en basse fréquence, en utilisant les développements des fonctions de Bessel on aura :

$$\frac{\Delta I_D(0)}{\Delta T} = I_F \left[ k_o \frac{r_i}{D_R^2} \text{Log} \left( \frac{\delta_R + r_i}{r_i} \right) \frac{\partial D_R}{\partial T} + k_R \frac{r_i}{D_o^2} \text{Log} \left( \frac{\delta_o + r_i}{r_i} \right) \frac{\partial D_o}{\partial T} \right] \quad (41)$$

$$\Delta I_\delta(0) = -I_F \left[ \frac{k_R}{D_o} \frac{\partial \delta_o}{\partial T} + \frac{k_o}{D_R} \frac{\partial \delta_R}{\partial T} \right] \Delta T \quad (42)$$

et 
$$W_b(0) = 1 + \frac{k_R r_i}{D_o} \text{Log} \left( \frac{\delta_o + r_i}{r_i} \right) + \frac{k_o r_i}{D_R} \text{Log} \left( \frac{\delta_R + r_i}{r_i} \right) \quad (43)$$

L'impédance thermo-électrochimique présente une boucle de diffusion comme l'impédance électrochimique avec la même constante de temps.

Cette boucle possède en haute fréquence une pente à 45° comme l'impédance de diffusion de Warburg dans le cas de la géométrie plane. On vérifie en particulier que pour les très basses fréquences, si on se place dans la région cathodique en contrôle mixte que :

$$\Delta I_F = \left[ \frac{\Delta T}{R_{th}} - k_R \frac{\Delta \delta_o}{D_o} I_F + k_R \frac{\delta_o \Delta D_o}{D_o^2} \right] \left( 1 + k_R \frac{\delta_o}{D_o} \right)^{-1} \quad (44)$$

(44) n'est autre que la différenciation de l'expression du courant stationnaire donnée par l'équation (20).

## CONCLUSION

On a montré comment la température intervient dans l'expression des lois cinétiques en prenant en particulier en considération la variation des constantes de vitesses avec la température.

On peut ainsi établir que les temps de relaxation caractéristiques d'une réaction mettant en jeu plusieurs mécanismes ne dépendent pas du mode de perturbation du système mais seulement de son point de polarisation. Ainsi la confrontation des impédances faradique et thermo-électrochimique permet de tester la validité d'un modèle réactionnel. Cependant, les coefficients des termes de relaxation sont différents pour les deux modes de perturbation ; dans le cas d'une réaction à deux étapes intermédiaires, les schémas électriques équivalents présentent des éléments actifs et réactifs de valeurs différentes. Ces valeurs permettent de préciser les énergies d'activation des étapes intermédiaires.

En régulation potentiostatique on mesure l'impédance thermo-électrochimique  $(\frac{\partial I}{\partial E})_E$  et en régulation galvanostatique l'admittance  $(\frac{\partial E}{\partial I})_I$ . Cependant, ce dernier mode de régulation ne permet pas d'éliminer les effets de la capacité de double couche.

L'étude menée dans le cas d'un contrôle diffusionnel montre que la propagation de la perturbation dans la couche de diffusion se traduit par un effet négligeable sur l'impédance thermo-électrochimique qui présente une boucle de diffusion avec la même allure caractéristique que celle de l'impédance faradique.

L'impédance thermo-électrochimique, si elle n'apporte pas d'information supplémentaire sur les mécanismes de diffusion, peut apporter des renseignements nouveaux ou complémentaires sur les autres types de processus électro-chimiques ou chimiques participant à la vitesse globale de la réaction.



REFERENCES

- [1] B.E. Conway  
Theory and principles of electrode processes  
The Ronald Press Company, 1965.
- [2] J. Newman  
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1235-1241.
- [3] J. Newman  
Transport Processes in Electrolytic Solutions  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical  
Engineering 5, 87-135 (1967).
- [4] J.P. Badiali et C. Gabrielli  
J. Chim. Phys. 11 (1972) 1725.
- [5] J. Coat  
Physique électronique des solides  
Cours de l'Ecole Supérieure d'Electricité.
- [6] J.N. Agar  
Review of pure and applied chemistry 8 (1958) 2-32.
- [7] R. Reeves  
The Double layer  
J.O. Bockris, B.E. Conway & E. Yeager  
Comprehensive treatise of electrochemistry  
Plenum Press 1980.
- [8] A.N. Frumkin, A. Petrii and K.B. Damaskin  
Potentials of zero charge  
J.O. Bockris, B.E. Conway & E. Yeager  
Comprehensive treatise of electrochemistry  
Plenum Press 1980.

- [9] D.M. Mohilner  
The electrical Double Layer  
Electroanalytical chemistry (I)  
A.J. Bard ed. Marcel Dekker, New York 1966.
- [10] W. Schmickler. *Electrochimica Acta* 20 (1975) 137-141.
- [11] B.G. Chauhan, N.R. Fawcett and T.A. Mac. Carrick  
*J. Electroanal. Chem.* (54) (1975) 275-288.
- [12] W.R. Fawcett and S. Levine  
*J. Electroanal. Chem.* 49 (1973) 175.
- [13] M. Keddou, Thèse, Paris (1968)
- [14] C. Gabrielli  
Identification of Electrochemical  
Processes by frequency response analysis.
- [15] H. Schweikert and W.J. Lorenz  
*J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1693-1701.
- [16] C. Rakotomavo, Thèse, Paris (1983).
- [17] P. Lorbeer and W.J. Lorenz  
*Corro. Sci.* 20 (1980) 405.
- [18] C. Deslouis, I. Epeltoin, C. Gabrielli, Ph. Sainte-Rose  
Fanchine et B. Tribollet  
*J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 193-195.
- [19] C. Deslouis, Thèse, Paris (1975).
- [20] S. Barnartt & C.A. Johnson  
*Analytical chemistry* 43 (1971) 2-7.

TRAITEMENT DU SIGNAL

## INTRODUCTION

L'objet de cette partie est de déterminer, compte-tenu des impératifs expérimentaux, le traitement du signal le plus adéquat quant à l'estimation des grandeurs les plus susceptibles d'évaluer la réponse d'un système électrochimique à une variation rapide de sa température. La transformation dans le domaine fréquence de ses réponses temporelles, permet une détermination plus aisée des paramètres d'un système. Aussi parle-t-on d'impédance ou d'admittance électrochimique quand les excitations sont électriques et plus généralement de fonction de transfert. La notion de fonction de transfert et les moyens de sa détermination pratique seront rappelés dans le chapitre I.

Dans le cas qui nous intéresse, le signal d'excitation est la température du système électrochimique. Le mode d'excitation qui nous a semblé dans un premier temps le plus réalisable expérimentalement, était un échelon. Si les techniques appelées abusivement "impulsionnelles" sont d'un emploi courant (saut de courant, saut de potentiel), leurs précisions, surtout en présence de bruits parasites, n'avaient pas fait jusqu'à présent l'objet d'un calcul théorique. L'étude de la précision d'une technique de saut de température s'inscrit évidemment dans ce cadre général d'investigations.

Deux approches à l'étude d'un système électrochimique dans le domaine fréquence sont possibles. L'une donnant la fonction de transfert classique sur l'axe imaginaire, elle utilise la transformation de Laplace à argument imaginaire

pur, transformation qui coïncide avec la transformation de Fourier des signaux causaux. L'autre donnant la fonction de transfert opérationnelle sur l'axe réel, elle utilise la transformation de Laplace à argument réel. Celle-ci a été initialement suggérée par Wigner [12] quant à ses applications à l'électrochimie, puis développée par Pilla [13] qui proposait un emploi confronté de ces deux méthodes.

La fonction de transfert opérationnelle a surtout été utilisée quand une identification paramétrique était possible [15], [16], [21]. Comme l'ont démontré Levart et Schuhmann [14] sur la base des relations de Kramers-Krönig, les fonctions de transfert obtenues par ces deux méthodes sont équivalentes.

Aussi avons-nous développé ces méthodes dans les chapitres II et III et calculé leurs précisions respectives en présence de bruits parasites [20]. De plus, nous avons montré qu'un traitement sans précaution dans le cas de l'échelon pouvait introduire des erreurs très importantes, aussi avons-nous proposé un traitement des signaux plus approprié.<sup>1</sup> Nous avons rassemblé dans le chapitre IV les résultats des chapitres précédents ; nous avons également comparé la technique utilisant l'échelon avec des techniques utilisant d'autres signaux d'excitation afin de mettre en évidence les faiblesses des méthodes indicielles.

---

1. Ce traitement a été mis à profit dans l'étude des films passifs [17]. En effet, les processus régissant les phénomènes de croissance et de décroissance de films passifs n'étant pas identiques, une étude indicielle s'avérait très fructueuse.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA DETERMINATION DES FONCTIONS DE TRANSFERT :

1) Systèmes physiques :

Modéliser un système physique dans un domaine particulier, c'est se donner une fonctionnelle agissant sur des fonctions du temps, par exemple des signaux électriques. Si  $x(t)$  est un signal d'excitation du système (entrée) et si  $y(t)$  est la réponse du système (sortie) à cette excitation, il s'établit la relation :

$$y(t) = \mathcal{H}(x(t), t)$$

où  $\mathcal{H}$  est la fonctionnelle caractéristique du système. Si  $\mathcal{H}$  est linéaire par rapport à  $x$ , on dit que le système est linéaire. Ce n'est pas le cas en général des systèmes physiques. Cependant pour de faibles variations  $x(t)$  autour d'une valeur moyenne, on admet que  $\mathcal{H}$  est linéaire. L'utilisation des fonctions de transfert pour la caractérisation des systèmes en régime non linéaire est possible [1] mais ne peut être traitée dans le cadre de ce travail.

Un système linéaire est caractérisé par un noyau  $h$  qui permet d'écrire :

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t, t') x(t') dt'$$

Un système physique est dit "causal" car la réponse

ne peut précéder l'excitation, soit :  $h(t, t') = 0$  pour  $t' > t$ . La notion de fonction de transfert n'a de sens que pour les systèmes stationnaires ou invariants par translation dans le temps alors  $h(t, t') = h(t - t')$ . Les systèmes physiques et en particulier les systèmes électrochimiques ne sont pas stationnaires. Cependant, pour la durée des mesures on admet que le système est quasi stationnaire.

Ainsi un système linéaire, causal et stationnaire est caractérisé par une fonction  $h$  appelée "réponse impulsionnelle" avec :

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) x(t - \tau) d\tau = \int_0^{+\infty} h(\tau) x(t - \tau) d\tau \quad (1)$$

on note également  $y = h * x$  où  $*$  est le produit de convolution. Cependant, l'emploi des produits de convolution est peu commode, aussi l'étude du système dans le domaine fréquentiel s'impose-t-elle pour manipuler plus simplement les paramètres caractéristiques d'un système.

## 2) Transformation de Laplace :

On supposera désormais que  $x(t)$  est une perturbation autour d'une valeur moyenne  $\bar{x}_0$ ,  $x(t)$  est nulle pour  $t < 0$  ;  $y(t)$  est appelée "réponse forcée" du système, c'est une perturbation autour d'une valeur moyenne  $\bar{y}_0$  qui est la réponse libre du système.

Si  $x(t)$  est une fonction réelle qui croît moins vite qu'une exponentielle aux temps infinis, on peut lui associer son image de Laplace  $X(p) = L(x)$  par :

$$X(p) = \int_0^{+\infty} e^{-pt} x(t) dt \text{ où } p = \sigma + j\omega (j^2 = -1) \text{ est un}$$

nombre complexe à partie réelle  $\sigma$  positive.  $X(p)$  est une fonction holomorphe du demi-plan complexe  $\sigma > 0$ .

On peut démontrer que si les images de Laplace  $X_1$  et  $X_2$  de  $x_1$  et  $x_2$  existent, alors  $L(x_1 * x_2)$  existe avec :

$$L(x_1 * x_2) = X_1 X_2 = L(x_1) L(x_2)$$

C'est là que réside l'intérêt de la transformation de Laplace ; en particulier si  $Y(p)$  est l'image de Laplace de la réponse d'un système on a :

$$Y(p) = H(p)X(p) \quad (2)$$

où  $H(p)$  est l'image de Laplace de la réponse impulsionnelle du système étudié. Les relations (1) et (2) sont équivalentes ;  $H(p)$  est une caractéristique appelée "fonction de transfert" du système.

$$H(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-pt} dt$$

$H(p)$  étant une fonction holomorphe, est parfaitement déterminée par sa donnée sur une droite quelconque du plan complexe. En pratique, la fonction de transfert est étudiée soit sur l'axe imaginaire soit sur l'axe réel (si  $x$  est la tension et  $y$  le courant,  $H$  est l'admittance du système, si  $x$  est le courant et  $y$  la tension,  $H$  est l'impédance du système).

### 3) Fonction de transfert complexe :

Si l'on fait tendre  $\sigma$  vers zéro,  $H$  ne dépend plus que de la variable  $\omega$ . On définit donc la fonction de "transfert complexe"

$$H(\omega) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} h(t) e^{-pt} dt$$

si la fonction  $h(t)$  est causale ( $h(t)=0$  pour  $t < 0$ ) et sommable



on peut écrire :

$$H(\omega) = \int_0^{+\infty} h(t) e^{-j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-j\omega t} dt$$

Dans ce cas  $H(\omega)$  est la Transformée de Fourier de  $h$ .

Si  $h$  n'est pas sommable mais ne "croît" pas plus vite qu'un polynôme à l'infini, on peut définir une transformée de Fourier qui est alors une distribution.

Il faut remarquer alors que cette transformée de Fourier n'est pas la fonction de transfert complexe.

Supposons par exemple que  $h(t)$  soit l'échelon de Heavyside ( $h(t) = 0$  pour  $t < 0$  et  $h(t) = 1$  pour  $t \geq 0$ )

$$H(p) = \frac{1}{p} \quad \text{d'où} \quad H(\omega) = \frac{1}{j\omega}$$

$$\text{or} \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-j\omega t} dt = \text{Vp}\left(\frac{1}{j\omega}\right) + \frac{\delta(\omega)}{2} \neq H(\omega)$$

$\delta$  est la distribution de Dirac et  $\text{Vp}\left(\frac{1}{j\omega}\right)$  désigne la "valeur principale" de  $\frac{1}{j\omega}$  avec :

$$\left\langle \text{Vp}\left(\frac{1}{j\omega}\right), \varphi \right\rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\omega)}{j\omega} d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\omega) - \varphi(\omega)}{j\omega} d\omega$$

( $|z| > \varepsilon$ )

avec les notations du calcul distributionnel.

Cependant, en règle générale, la transformée de Fourier de  $h$  dégénère en la fonction  $H(\omega)$  pour  $\omega > 0$  ; ceci nous permet d'écrire :

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-j\omega t} dt$$

$\omega > 0$

en posant  $\omega = 2\pi f$  on écrit encore :  $H(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-2\pi j f t} dt$

où  $H(f)$  est la composante à la fréquence  $f$  de la fonction de transfert complexe du système.

La fonction de transfert complexe a l'avantage de permettre d'atteindre simplement la réponse impulsionnelle du système avec la formule d'inversion de Fourier :

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(f) e^{+2\pi j f t} df = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\omega) e^{j\omega t} d\omega$$

#### 4) Fonction de transfert réelle ou opérationnelle

Si  $\omega$  est nul,  $H$  est une fonction réelle de  $\sigma$ . En effet :

$$H(\sigma) = \int_0^{+\infty} h(t) e^{-\sigma t} dt \quad (\sigma > 0)$$

$H(\sigma)$  est appelée fonction de transfert opérationnelle du système.

Les données de  $H(\sigma)$  ou de  $H(f)$  sont théoriquement équivalentes ; on montre simplement [4] que pour un système causal on a :

$$H(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(f)}{\sigma - 2\pi j f} df$$

Ou encore, si l'on connaît de façon littérale l'expression de  $H(f)$  on peut passer soit à  $H(\sigma)$  soit à  $H(f)$  en faisant respectivement  $p = \sigma$  ou  $p = 2\pi j f$ . Cependant, la donnée de  $H(\sigma)$  même sur l'ensemble de la demi-droite réelle ne permet pas d'atteindre simplement  $H(f)$  ou  $h(t)$  ; l'unique solution est une identification paramétrique du système par la donnée de  $H(\sigma)$ .

On peut citer pour mémoire la transformation inverse [2] :

$$h(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(-1)^n}{n!} H^{(n)}(\sigma_n) \sigma_n^{n+1} \quad (3)$$

où  $H^{(n)}$  est la dérivée nième de  $H$  avec  $\sigma_n = \frac{n+\theta_n}{t}$  ( $0 \ll \theta_n \ll 1$ ).

La convergence uniforme de la suite n'étant pas garantie, la relation (3), mise à part sa relative complexité, est inapplicable numériquement.

### 5) Détermination pratique des fonctions de transfert

Désormais  $p$  désignera indifféremment  $\sigma$  ou  $j\omega$ , ce qui permettra de traiter en parallèle fonctions de transfert complexe et opérationnelle.

La fonction de transfert  $H$  d'un système, s'obtient en appliquant une perturbation  $x(t)$  à l'entrée, en mesurant la réponse  $y(t)$ , puis ayant calculé les transformées  $X(p)$  et  $Y(p)$  on a grâce à (2) :

$$H(p) = \frac{Y(p)}{X(p)} \quad (4)$$

en fait on ne mesure jamais exactement  $x(t)$  et  $y(t)$  car des bruits parasites générés par le système lui-même ou par les voies de mesures s'ajoutent aux signaux (voir fig. 1) ; de plus la méthode numérique utilisée pour calculer les transformées des signaux introduit inévitablement des erreurs systématiques. Aussi obtient-on les grandeurs  $\hat{X}(p)$ ,  $\hat{Y}(p)$  et  $\hat{H}$  estimations respectives de  $X(p)$ ,  $Y(p)$  et  $H(p)$  avec :

$$\hat{H}(p) = \frac{\hat{Y}(p)}{\hat{X}(p)} \quad (5)$$

Il s'agira dans les chapitres suivants de majorer les

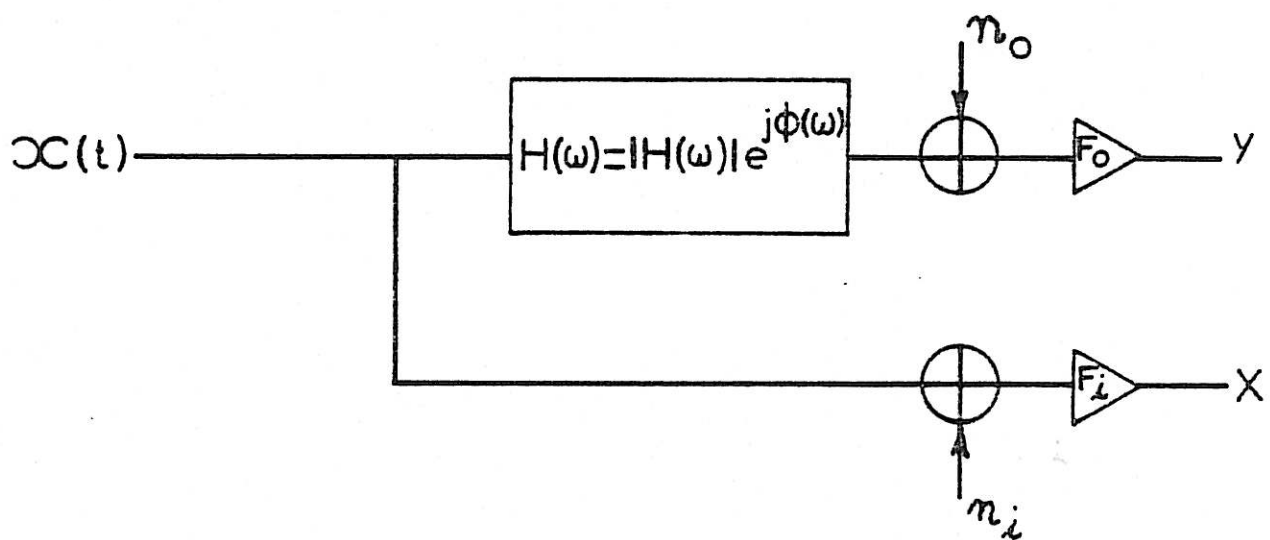


Figure 1 : Schéma de principe pour l'estimation de la fonction de transfert.

$x(t)$  : signal d'entrée

$n_i, n_o$  : sources de bruit parasite

$F_i, F_o$  : filtres amplificateurs.

écarts de  $\hat{H}$  avec  $H$  dûs soit aux erreurs systématiques de transformation, soit aux erreurs statistiques créées par la présence de bruits parasites.

On montre [3] qu'au sens des moindres carrés, la formulation (5) n'est pas optimale. Il lui sera préféré la formulation (6) suivante. Si l'on dispose de  $N_d$  échantillons  $(x^i(t), y^i(t))$  indépendants quant aux bruits parasites et réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, on estimera  $H$  par :

$$\hat{H}(p) = \frac{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{Y}^i \hat{X}^{i*}}{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{X}^i \hat{X}^{i*}} \quad (6)$$

$\hat{X}^{i*}$  et  $\hat{Y}^{i*}$  sont les conjugués respectifs de  $\hat{X}^i$  et  $\hat{Y}^i$ .  
(Pour la transformation opérationnelle  $\hat{X}^{i*} = \hat{X}^i$  et  $\hat{Y}^{i*} = \hat{Y}^i$ )

On remarquera que la relation (6) dégénère en la relation (5) en absence de bruits parasites.

#### a) Estimation des transformées complexes

L'estimation de  $H(j\omega)$  peut s'effectuer point par point ; c'est l'analyse harmonique. En utilisant des signaux  $x(t)$  à large spectre on peut également déterminer  $\hat{H}(j\omega)$  sur une bande de fréquences; cela analogiquement avec des méthodes de corrélation ou numériquement avec des algorithmes de transformation de Fourier rapide (FFT). Cette méthode sera étudiée dans la suite.

Les signaux sont échantillonnés par pas de durée  $\Delta t$ . Si l'on enregistre  $K$  points, la mesure durera un temps  $T = K\Delta t$ . On obtient ainsi l'estimation de  $X$  par :

$$\hat{X}(j\omega) = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} x(k\Delta t) e^{-k\Delta t j\omega} \quad (7)$$

Les signaux étant supposés par le calculateur, de période T, les spectres ne sont donnés que pour des multiples entiers de  $\frac{1}{T} = \Delta f$ , appelé résolution en fréquence. D'après le théorème d'échantillonnage [4] les spectres n'ont de sens que pour des fréquences inférieures à la moitié de la fréquence d'échantillonnage, soit :

$$F_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} = \frac{K}{2} f.$$

On disposera de valeurs discrètes  $\hat{X}_m$  par :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} x(k\Delta t) e^{-2\pi j \frac{mk}{K}} \quad (8)$$

avec  $\omega = 2\pi m \Delta f$

b) Estimation des transformées opérationnelles :

Généralement on utilise des calculateurs pour effectuer les intégrales de Laplace. Un algorithme similaire à celui de la FFT peut être employé, on disposera alors de :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} x(k\Delta t) e^{-2\pi j \frac{mk}{K}} \quad (9)$$

pour estimer  $X(\sigma)$  avec  $\sigma = 2\pi m \Delta f$ .

6) Compléments ; rapports signal sur bruits

a) Densités spectrales :

Pour des processus aléatoires stationnaires d'ordre 2, on définit les notions de densité spectrale et de densité spectrale croisée. Soient x et y deux processus aléatoires. On définit  $C_{xx}$  et  $C_{xy}$  les fonctions d'auto-corrélation et d'intercorrélacion par :

$$C_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) x(t-\tau) dt$$

et 
$$C_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) y(t-\tau) dt$$

Par ergodicité,  $C_{xx}$  et  $C_{yy}$  ne sont pas aléatoires, on a :

$$C_{xx}(\tau) = E(x(t)x(t-\tau)) \text{ et } C_{xy}(\tau) = E(x(t)y(t-\tau))$$

La densité spectrale de  $x$  est la transformée de Fourier de  $C_{xx}$  soit :

$$S_{xx}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{xx}(\tau) e^{-2\pi j f \tau} d\tau$$

de même pour la densité spectrale croisée de  $x$  et  $y$  on a :

$$S_{xy}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{xy}(\tau) e^{-2\pi j f \tau} d\tau$$

On peut estimer ces grandeurs grâce à un algorithme de FFT par :

$$\hat{S}_{xx} = \frac{1}{\Delta f} \hat{X}_m \hat{X}_m^* \quad \text{et} \quad \hat{S}_{xy} = \frac{1}{\Delta f} \hat{X}_m \hat{Y}_m^* = \hat{S}_{yx}$$

On généralise cette notion de densité spectrale à des signaux déterministes. La relation (6) s'écrit alors :

$$\hat{H} = \frac{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{yx}^i}{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{xx}^i} \quad (10)$$

L'expression précédente s'entend également pour la fonction de transfert opérationnelle ; dans ce cas on posera :

$$\hat{S}_{xx} = \frac{1}{\Delta f} \hat{X}_m^2 \quad \text{et} \quad \hat{S}_{xy} = \hat{S}_{yx} = \frac{1}{\Delta f} \hat{X}_m \hat{Y}_m$$

b) Rapport signal sur bruit :

Si l'on mesure un signal  $x(t)$  auquel s'ajoute un bruit

parasite  $n(t)$  on définit alors le rapport des puissances utile sur parasite appelé rapport signal sur bruit :

$$\eta = \frac{S_{xx}}{S_{nn}}$$

Si on excite un système avec un signal  $x(t)$  mais que l'on mesure  $x_n(t) = x(t) + n(t)$ ,  $n(t)$  étant le bruit rajouté par la voie de mesure indépendant de  $x$ , à valeur moyenne nulle dans le temps, on a :

$$S_{x_n x_n} = S_{xx} + S_{nn} = S_{xx} \left(1 + \frac{1}{\eta}\right)$$

Dans ces conditions on introduit un biais sur la mesure de  $H$  par :

$$\hat{H}_n = \frac{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{y x_n}^i}{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{x_n x_n}^i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\eta}} \frac{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{y x}^i}{\sum_{i=1}^{N_d} \hat{S}_{xx}^i} = \frac{\hat{H}}{1 + \frac{1}{\eta}}$$



CHAPITRE II

APPLICATION DE LA TRANSFORMATION DE FOURIER A LA DETERMINATION  
DES FONCTIONS DE TRANSFERT A L'AIDE D'UN ECHELON :

1) Erreurs systématiques

Il s'agit dans un premier temps d'estimer les erreurs systématiques que l'on commet en utilisant un échelon comme signal excitation du système, cela en absence de bruits parasites. Deux types d'erreur concourent à détériorer la précision de la transformation dans le domaine fréquence : une première erreur de biais qui rend compte de la limitation du temps d'intégration d'un échelon, et une deuxième erreur numérique et aléatoire due à la dynamique spectrale limitée du calculateur.

a) Erreur de biais

Soit  $x(t)$  le signal d'entrée d'amplitude  $x_0$  considéré comme un échelon parfait. On a :

$$X(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-2\pi j \nu t} dt = x_0 \left[ V_p \left( \frac{1}{2\pi j \nu} \right) + \frac{\delta(\nu)}{2} \right]$$

sa transformée de Fourier.

Cependant, si l'on suit le théorème d'échantillonnage pour ne pas commettre d'erreurs dites de repliement de spectre, on doit préalablement à l'analyse filtrer tout signal afin de supprimer ses composantes spectrales supérieures à  $F_{\max}$  moitié de la fréquence d'échantillonnage ; en fait :

$$X(\nu) = x_0 F(\nu) \left[ V_p \left( \frac{1}{2\pi j \nu} \right) + \frac{\delta(\nu)}{2} \right]$$

où  $F(\nu)$  est la fonction de transfert du filtre passe-bas utilisé. Inversement, on peut écrire :

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(\nu) e^{2\pi j \nu t} d\nu \quad (1)$$

Nous supposons plus généralement que  $x$  est déclenché au temps  $t_0 = k_0 \Delta t$  ( $0 \leq k_0 \leq K-1$ ) après le début de l'acquisition de mesure. Son spectre estimé s'écrit alors :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \sum_{k=k_0}^{K-1} x(k\Delta t - k_0\Delta t) e^{-2j\pi m \frac{k}{K}}$$

Le signal étant nul pour  $t < k_0 \Delta t$  on a également :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} x(k\Delta t - k_0\Delta t) e^{-2j\pi m \frac{k}{K}} \quad (2)$$

Utilisant (1), (2) s'écrit :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{+\infty} X(\nu) e^{2\pi j \nu (k-k_0)\Delta t} \sum_{k=0}^{K-1} e^{-2j\pi m \frac{k}{K}} d\nu$$

ou bien encore :

$$\hat{X}_m = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{+\infty} X(\nu) e^{-2\pi j k_0 \Delta t \nu} \frac{(1 - e^{2\pi j \nu T})}{(1 - e^{-\frac{2\pi j m}{K} + 2\pi j \nu \Delta t})} d\nu$$

Pour  $m = 0$  
$$\hat{X}_0 = x_0 \frac{(K - k_0)}{K}$$

Pour  $m \neq 0$  le produit distributionnel dégénère en :

$$\hat{X}_m = \frac{x_0}{K} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\nu)}{2\pi j \nu} e^{-2\pi j \nu k_0 \Delta t} \frac{(1 - e^{2\pi j \nu T})}{(1 - e^{-\frac{2\pi j m}{K} + 2\pi j \nu \Delta t})} d\nu \quad (3)$$

L'intégrande possède deux extrêma pour  $\nu = 0$  et  $\nu = \frac{m}{T}$ .

En supposant  $K$  suffisamment grand nous pouvons décomposer (3) en "éléments simples" :

$$\hat{X}_m = \frac{x_0}{K} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\nu) e^{-2\pi j k_0 \Delta t \nu} (1 - e^{2\pi j \nu T})}{2\pi j \nu (1 - e^{-2\pi j \frac{\nu}{K}})} d\nu}_{I_1} + \frac{x_0}{K} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\nu) e^{-2\pi j k_0 \Delta t \nu} (1 - e^{2\pi j \nu T})}{2\pi j \frac{\nu}{T} (1 - e^{-2\pi j \frac{\nu}{K} + 2\pi j \nu \Delta t})} d\nu}_{I_2}$$

Le premier terme se calcule aisément en utilisant la formule d'inversion de Fourier, soit :

$$I_1 = \frac{-x_0 F(0)}{K(1 - e^{-2\pi j \frac{m}{K}})} \quad (4)$$

Le second terme est le produit de convolution du spectre de la fenêtre temporelle  $W(t)$  ( $W(t) = 1$  pour  $0 \leq t \leq T$ , 0 ailleurs) par le spectre du signal, donc pour des valeurs suffisamment grandes de  $K$ , on peut écrire :

$$I_2 = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{-x_0 F(m+nK)}{2\pi j (m+nK)} e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}} \quad (5)$$

En fait, la relation (5) est approximative. Mais on considèrera que les erreurs introduites restent négligeables devant les autres erreurs commises [5].

Si on utilise un filtre passe-bas tel que  $|F(\nu)| = 0$  si  $|\nu| > F_{max}$  on aura :

$$I_2 = \frac{x_0 F(m) e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}}}{2\pi j m} \quad (6)$$

Si on n'utilise pas de filtre passe-bas ( $F(\nu) = 1$ ) (5) exprime les erreurs de repliement de spectre. Cependant, pour de très larges valeurs de  $K$  et pour  $m \ll K$  (basses fréquences) la formule (6) redevient correcte. Ainsi on a l'expression approchée de  $\hat{X}_m$  :

$$\hat{X}_m = \frac{-x_0 F(0)}{K(1 - e^{-2\pi j \frac{m}{K}})} + x_0 \frac{F(m) e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}}}{2\pi j m} \quad (7)$$

De la même façon pour la sortie du système  $y(t)$  on a :

$$\hat{Y}_m = \frac{-x_0 F(\omega) H(\omega)}{K(1 - e^{-2\pi j \frac{m}{K}})} + x_0 \frac{F(m) H(m) e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}}}{2\pi j m} \quad (8)$$

$H$  étant la fonction de transfert exacte du système.

On peut alors obtenir  $\hat{H} = \frac{\hat{Y}_m}{\hat{X}_m}$  en divisant (8) par (7).

Pour les basses fréquences on obtient la formule approchée suivante :

$$\hat{H}_m \sim \frac{H(m) F(m) e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}} - H(\omega) F(\omega)}{F(m) e^{-2\pi j m \frac{k_0}{K}} - F(\omega)} \quad (9)$$

Figure 2 on a représenté la fonction de transfert mesurée  $\hat{H}(m)$  et le résultat de la relation (9). Celle-ci rend donc bien compte de l'erreur commise durant le traitement. Les mesures ont été effectuées pour un circuit R-C avec un déclenchement synchronisé ( $k_0 = 0$ ).

A titre d'exemple on peut calculer l'erreur que l'on commet dans l'estimation de la fonction de transfert d'un circuit R-C (voir figure 3) aux très basses fréquences, c'est un quadripôle intégrateur de fréquence caractéristique 3,4 kHz soit une constante de temps  $\tau = 47 \mu s$ . Ainsi :

$$H(\nu) = \frac{1}{1 + 2\pi j \nu \tau}$$

La mesure et le calcul ont été effectués par l'analyseur de Fourier Hewlett-Packard 54/51C pour  $F_{\max} = 10$  kHz ( $\Delta t = 50 \mu s$ ) et  $K = 2048$  ( $T = 0,1s$ ,  $\Delta f = 9,8Hz$ ). Les signaux ont été filtrés par un filtre passe-bas de fréquence de coupure  $F_c = 8$  kHz.

Aux basses fréquences le filtre est équivalent à un intégrateur de constante de temps  $\tau_f$  avec :

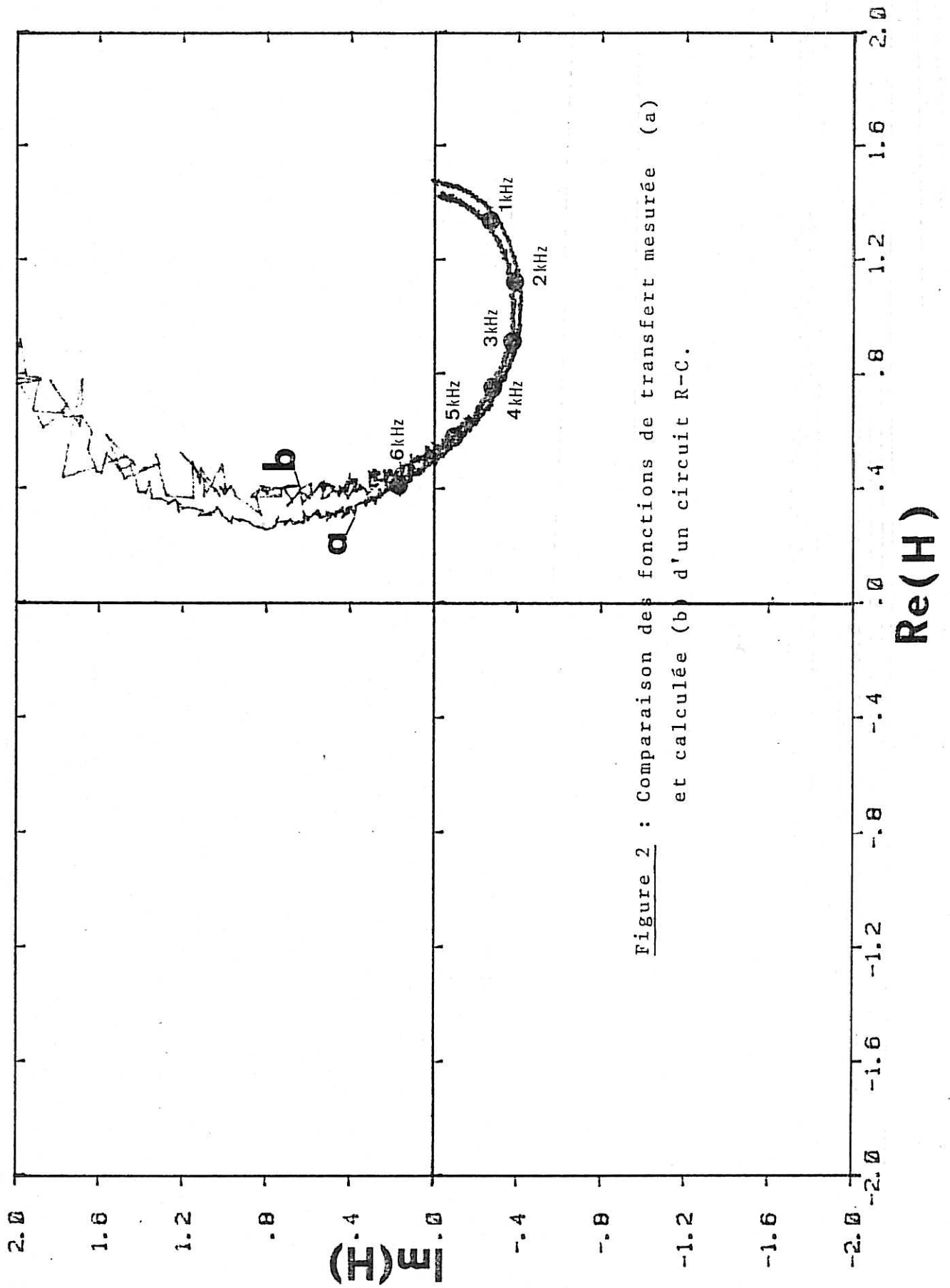


Figure 2 : Comparaison des fonctions de transfert mesurée (a) et calculée (b) d'un circuit R-C.

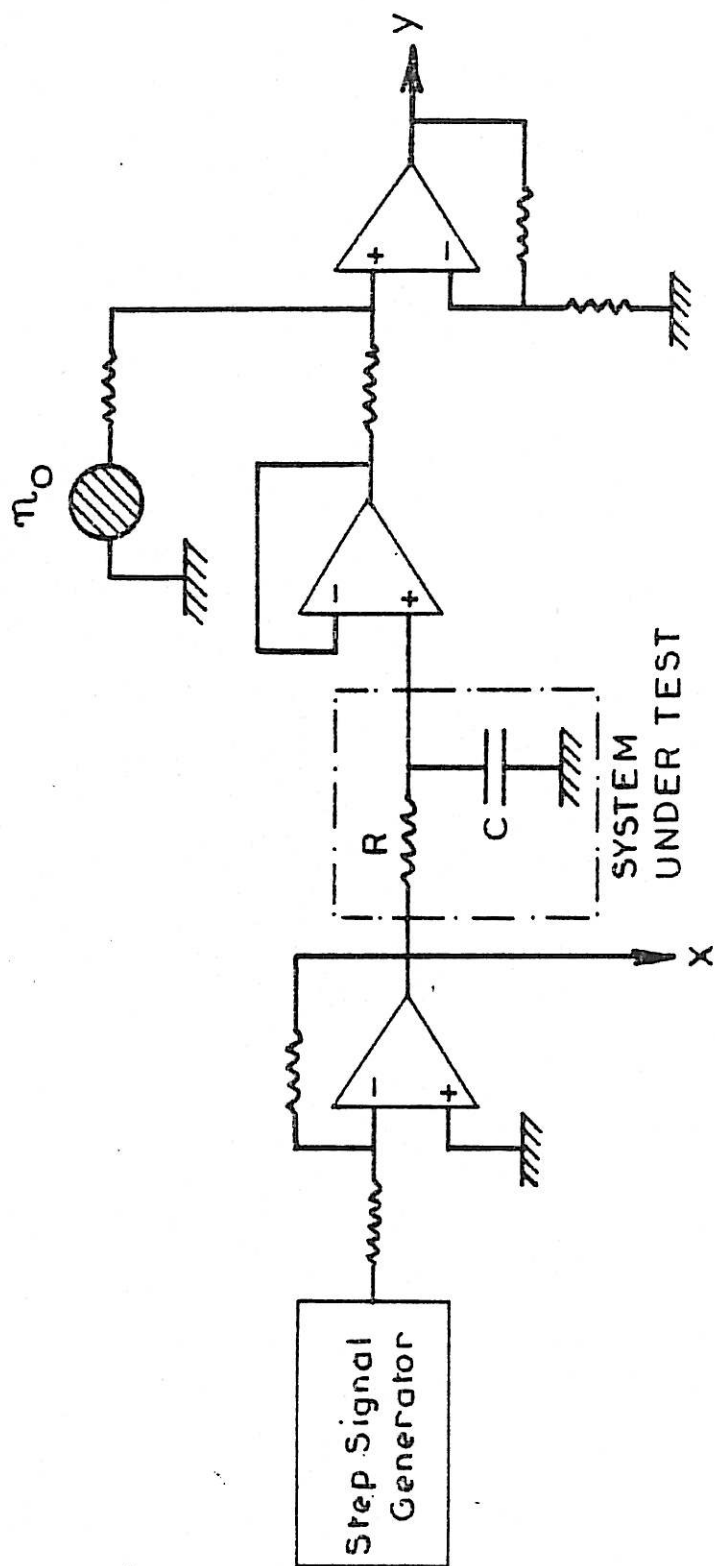


Figure 3 : Dispositif expérimental de mesure de  $H$ .

$$(R = 1k\Omega, C = 47nF, F_c = \frac{1}{2\pi RC} = 3,4 \text{ kHz})$$

Pour un filtre Butterworth d'ordre 8 on a :

$$\tau_f = \frac{0,816}{F_c} = 10^2 \mu s$$

Avec (7) et (8) on montre facilement que :

$$\hat{X}(m) \xrightarrow[m \neq 0]{m \rightarrow 0} x_0 \left( -\frac{1}{2K} - \frac{\tau_f}{T} \right) \quad (10)$$

et :

$$\hat{Y}(m) \xrightarrow[m \neq 0]{m \rightarrow 0} x_0 \left( -\frac{1}{2K} - \frac{(\tau_f + \tau)}{T} \right) \quad (11)$$

d'où  $\hat{H}(m) \xrightarrow[m \neq 0]{m \rightarrow 0} \left( \frac{1}{2} + \frac{\tau_f + \tau}{\Delta t} \right) / \left( \frac{1}{2} + \frac{\tau_f}{\Delta t} \right) = 1,4$  (1,43 expérimentalement)

$\frac{\tau_f}{\Delta t}$  devant rester constant, l'erreur varie comme  $\frac{\tau}{\Delta t}$  ; ainsi si l'on commet une erreur de 40 % pour  $F_{\max} = 10$  kHz, on obtiendra 80 % pour  $F_{\max} = 50$  kHz. On remarquera que pour des analyses à plus basses fréquences l'erreur s'annule, c'est le cas trivial de la mesure d'une résistance.

Si on prend le cas d'un dérivateur  $\left( H(\nu) = \frac{2\pi j \nu \tau}{1 + 2\pi j \nu \tau} \right)$  l'erreur devient plus catastrophique.

b) Erreur numérique aléatoire :

On a vu précédemment que les spectres estimés présentent une discontinuité à fréquence nulle.

$$\hat{X}_0 = x_0 \quad \text{et} \quad \lim_{m \rightarrow 0} \hat{X}_m = \left( -\frac{1}{2K} - \frac{\tau_f}{T} \right) x_0$$

plus généralement, on a :

$$\frac{|\hat{X}_m|}{|\hat{X}_0|} \leq \frac{1}{K}$$

ainsi pour une taille d'échantillonnage  $K = 2048$ , sachant que l'on digitalise les spectres avec une dynamique de 75dB, on peut commettre des imprécisions de plus de 18 % sur  $\hat{X}_m$  ( $m > 0$ ). Même si l'on admet que les fluctuations sur  $\hat{X}_m$  et  $\hat{Y}_m$  se compensent pour  $\hat{H}$  comme dans le cas des bruits parasites (voir annexe II) l'imprécision peut rester très importante.

La figure 4 illustre l'effet de cette erreur numérique.

Cette erreur aléatoire et celle-ci seulement peut être supprimée en soustrayant aux signaux après acquisition leur valeur limite. C'est de cette manière qu'a été obtenu  $\hat{H}$  dans le cas de la figure 2.

## 2) Optimisation du traitement

Au vu des relations (7) et (8), une amélioration possible du traitement consiste à utiliser un filtre passe-bande avec une fréquence de coupure haute  $F_{ch} < F_{max}$  et une fréquence de coupure basse  $F_{cb} \gg \Delta f$ . Effectivement on supprime les erreurs systématiques mentionnées ci-dessus. Toutefois, nous ne retiendrons pas ici cette méthode qui restreint la bande de fréquence d'étude à  $[F_{cb}, F_{ch}]$  et alourdit encore les chaînes de mesures.

On peut citer pour mémoire la méthode de Harrison [6]. Celui-ci préconise de ne pas filtrer les signaux, et de ne les déclencher qu'au milieu de la durée d'acquisition ( $k_0 = \frac{K}{2}$ ). Les relations (7) et (8) deviennent pour  $m \ll K$  :

$$\hat{X}_m = \frac{x_0}{2\pi j m} \left( (-1)^m - 1 \right)$$

$$\hat{Y}_m = \frac{x_0}{2\pi j m} \left( H(m) (-1)^m - H(c) \right)$$



-IM(Z) EN MILLIOHMS

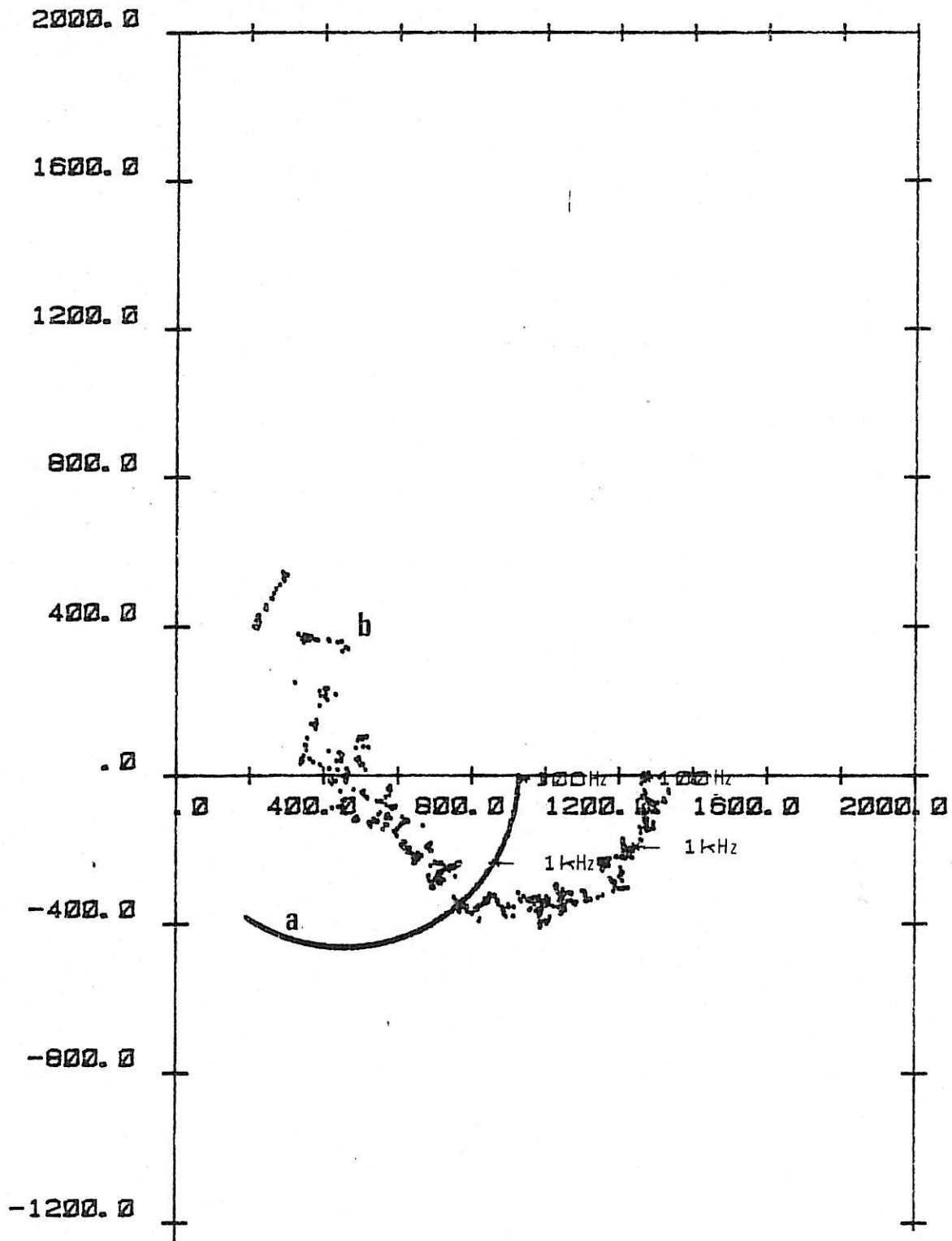


Figure 4 : Comparaison entre les fonctions de transfert mesurée avec dérivation (a) et sans dérivation (b) préalable d'un circuit R-C.

-1600.0

-2000.0

RE(Z) EN MILLIOHMS

Cette méthode présente plusieurs inconvénients. Elle n'est applicable que si  $H(0) = 0$  (cas des impédances de diffusion,  $H$  étant l'admittance de diffusion). Le résultat n'a de sens que sur la moitié du spectre (pour les valeurs impaires de  $m$ ).

On ne peut filtrer les signaux sous peine d'entraîner des erreurs en basse fréquence (cf. relation (9)) aussi s'expose-t-on à des erreurs de recouvrement de spectre à haute fréquence.

De plus, cette méthode ne permet pas de supprimer les erreurs numériques aléatoires.

Aussi avons-nous considéré un autre mode de traitement consistant à dériver les signaux afin d'élargir leur bande passante.

Cette opération s'effectue numériquement après acquisition. On obtient le signal "dérivé"  $x'$  avec :

$$\begin{aligned} x'(0) &= x(0) \\ x'(k\Delta t) &= x(k\Delta t) - x((k-1)\Delta t) \quad k \gg 1 \end{aligned}$$

Les signaux sont déclenchés en synchronisme avec l'acquisition ( $k_0 = 0$ ) donc :

$$\hat{X}'_m = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{X(\nu) F(\nu) (1 - e^{-2\pi j \nu \Delta t}) (e^{-2\pi j \frac{m}{K} + 2\pi j \nu \Delta t} - e^{2\pi j \nu T})}{(1 - e^{-2\pi j m/K + 2\pi j \nu \Delta t})} d\nu$$

l'intégrande étant nul pour  $m = 0$ , ne présente pas de singularité dans ce cas, il vient :

$$\hat{X}'_m = x_0 \frac{F(m) (1 - e^{-2j\pi \frac{m}{K}})}{2\pi j m}$$

$$\hat{Y}'_m = x_0 \frac{F(m) H(m) (1 - e^{-2j\pi \frac{m}{K}})}{2\pi j m}$$

ainsi  $\hat{H}'_m = H_m$

On retrouve le fait que la dérivation étant une opération linéaire, si H est la fonction de transfert entre x et y elle l'est aussi pour x' et y'.

Les spectres sont continus pour  $m = 0$  et varient peu dans un large domaine de fréquences, ainsi on supprime également les erreurs numériques aléatoires. On a représenté figure 4 les fonctions de transfert obtenues avec et sans dérivation.

Aussi dans toute la suite c'est ce mode de traitement qui sera considéré et appliqué en particulier pour les mesures expérimentales proprement dites.

### 3) Erreurs statistiques :

Considérons maintenant le cas où des bruits parasites perturbent les mesures des signaux x et y. Ces bruits sont considérés gaussiens indépendants entre eux et des signaux x et y.

Soient  $\eta_i$  et  $\eta_0$  les rapports signaux sur bruits à l'entrée et à la sortie. Nous avons montré (Cf. annexe II) que la fonction de transfert estimée  $\hat{H}$  présente des fluctuations introduisant une erreur statique sur le module  $\varepsilon(|\hat{H}|)$  avec :

$$\varepsilon^2(|\hat{H}|) = \frac{\text{Var}(|\hat{H}|)}{|\hat{H}|^2} \leq \frac{1}{2N_d} \left( \frac{1}{\eta_i} + \frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\eta_i \eta_0} \right) \quad (12)$$

( $N_d$  représente le nombre de mesures indépendantes effectuées).  
pour la phase, on obtient :

$$\text{Var}(\hat{\phi}) = \varepsilon^2(|\hat{H}|) \quad \text{car} \quad \hat{H} = |\hat{H}| e^{j\hat{\phi}}$$

De plus la présence d'un bruit parasite en entrée introduit un biais :

$$\hat{H} = \frac{H}{1 + \frac{1}{\gamma_i}}$$

Il reste à déterminer les rapports signaux sur bruit  $\gamma_i$  et  $\gamma_o$ .

On admet que dans le domaine de fréquence utile ( $[0, F_c \leq F_{\max}]$ ) la densité spectrale du signal reste constante :

$$\hat{S}_{x'x'} = \frac{x_0^2}{K^2 \Delta f} = \frac{x_0^2}{2K F_{\max}} \quad (13)$$

Considérons un bruit parasite  $n(t)$  gaussien, il vient :

$$\hat{N}_m^i = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^{K-1} [n(k\Delta t) - n((k-1)\Delta t)] e^{-2\pi j m k / K} + \frac{n(0)}{K}$$

La valeur moyenne de sa densité spectrale vaut donc :

$$\hat{S}_{n'n'} = 4 S_{nn} \sin^2 \frac{\pi m}{K} + \frac{S_{nn}}{K} \quad (14)$$

Si de plus on multiplie les signaux par une fenêtre temporelle rectangulaire  $W_0(t)$  ( $W_0(t) = 1$  pour  $0 \leq t \leq K_0 \Delta t$  et 0 ailleurs) et cela après dérivation des signaux, on diminue la puissance de bruit tout en gardant la même résolution en fréquence. L'application de cette fenêtre n'altère pas les signaux si  $K_0 \Delta t \gg \tau_f$  pour l'entrée et  $K_0 \Delta t \gg \text{Max}(\tau_f, \tau)$  pour la sortie ( $\tau$  étant la plus grande constante de temps du système).

De plus, une fenêtre très étroite peut être utilisée pour l'entrée indépendamment de celle de la sortie, ce qui permet d'éliminer sensiblement l'influence des bruits en entrée.

Si la fenêtre choisie est trop étroite, on commet une erreur sur l'estimation des spectres ; on a alors :

$$\hat{X}_m^{(k_0)} = \hat{X} * \frac{\sin(2\pi \frac{k_0}{K} m)}{2\pi \frac{k_0}{K} m}$$

Hormis ce cas, la densité spectrale de bruit est réduite à  $\hat{S}_{n'm'}^{(k_0)}$  avec :

$$\hat{S}_{n'm'}^{(k_0)} = \frac{1}{\Delta f} \int_{-F_{max}}^{F_{max}} S_{n'm'}(\nu) \left| \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} e^{j 2\pi k (\nu - m\Delta f) / 2F_{max}} \right|^2 d\nu$$

$$\hat{S}_{n'm'}^{(k_0)} \sim \frac{K_0}{K} \hat{S}_{n'm'} \quad \text{soit en utilisant (14) :}$$

$$\hat{S}_{n'm'}^{(k_0)} = \frac{K_0}{K} S_{nm} \left( 4 \sin^2 \frac{\pi m}{K} + \frac{1}{K} \right) \quad (15)$$

La figure 5 représente la confrontation de la densité spectrale de bruit mesurée et le résultat de la relation (15) : on peut ainsi calculer le rapport signal sur bruit par (13) et (15) :

$$\eta_i = \frac{\hat{S}_{x'x'}}{\hat{S}_{n_i n_i}} = \frac{x_0^2}{2 S_{n_i n_i} F_{max} K_0 \left( 4 \sin^2 \frac{\pi m}{K} + \frac{1}{K} \right)} \quad (16)$$

Le rapport signal sur bruit en sortie s'obtient à partir de (16) en remplaçant  $x_0^2$  et  $S_{n_i n_i}$  par  $x_0^2 |H|^2$  et  $S_{n_o n_o}$

Le montage décrit figure 3 a permis de tester la validité de la relation (12). On a représenté figure 6 les erreurs expérimentales et calculées. Leur bon accord confirme que la relation (12) est correcte pour estimer l'erreur statistique commise en présence de bruits parasites.

#### 4) Cas de l'échelon réel :

On a supposé jusqu'à présent que le signal d'entrée était un échelon parfait. En pratique, le signal présente un

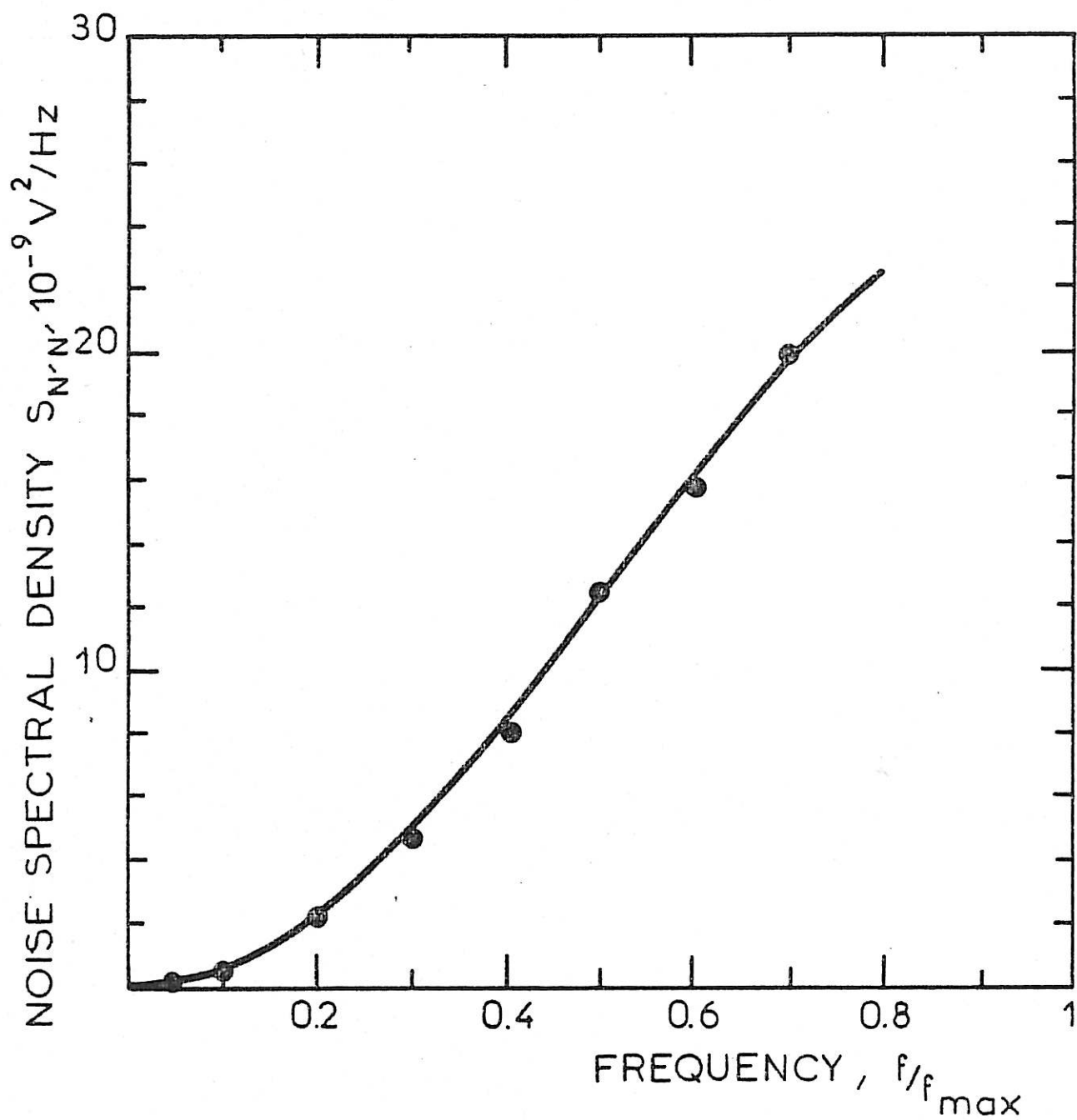


Figure 5 : Comparaison entre les densités spectrales de bruit expérimentale (o) et théorique (-).

( $S_{NN} = 130 \cdot 10^{-9} \text{ V}^2/\text{Hz}$ ,  $F_{\text{max}} = 10 \text{ kHz}$ ,  $K = 2048$ ,  $K_o = 100$ ,  $N_d = 100$ )

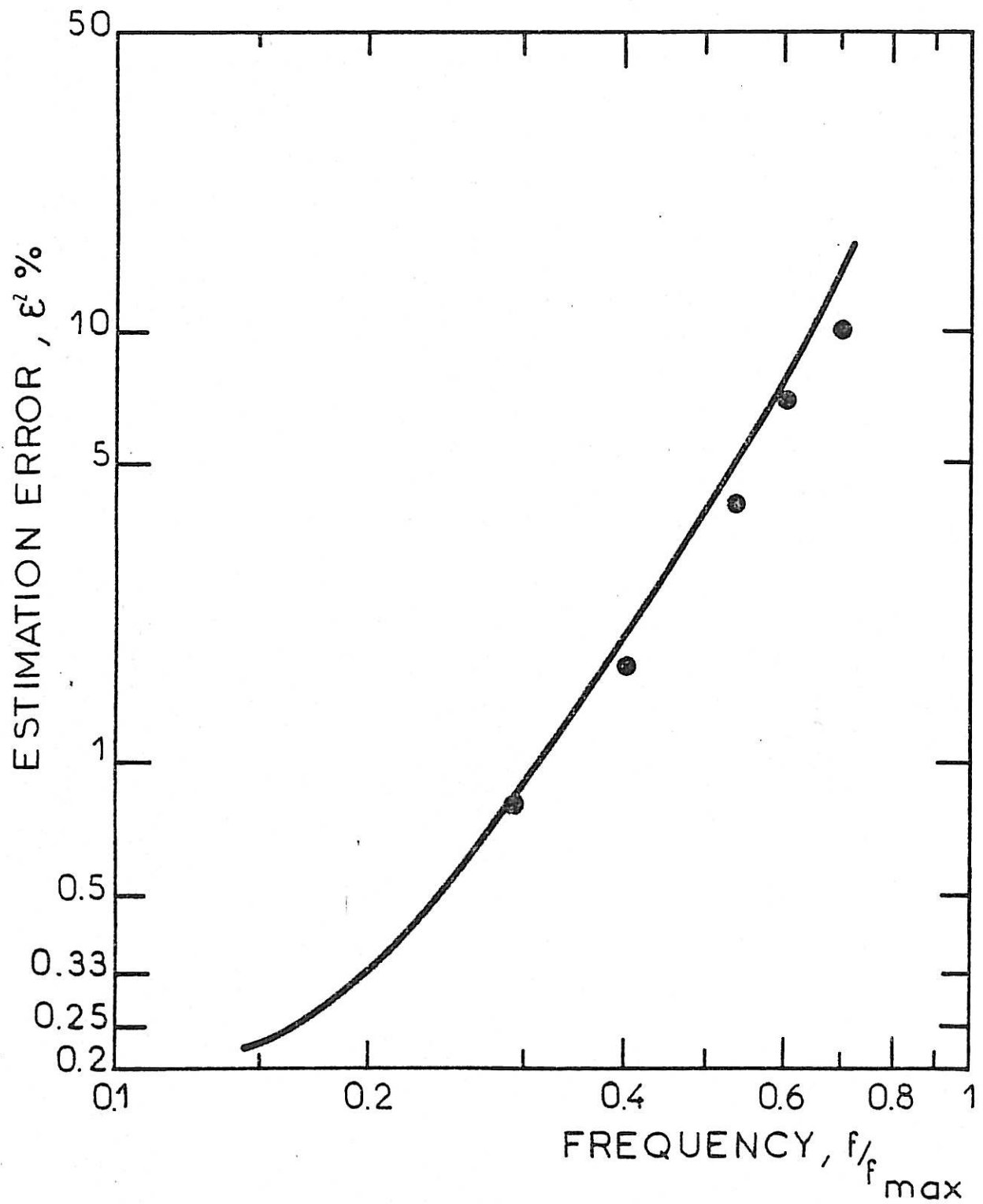


Figure 6 : Comparaison entre les erreurs théorique (-) et expérimentale (•) ( $N_d = 1$ ,  $S_{NN} = 50 \cdot 10^{-9} \text{V}^2/\text{Hz}$ )

temps de montée non nul ; c'est le cas en particulier pour les échelons de températures dont l'établissement est ralenti par la capacité thermique du matériau à chauffer.

Une bonne représentation d'un échelon réel est un signal exponentiel :

$$x(t) = x_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$$

où  $\tau_i$  est le temps de montée du signal. Les calculs des paragraphes 1 et 2 restent valables en remplaçant  $X(\nu)$  par :

$$\frac{X(\nu)}{1 + 2\pi j \nu \tau_i}$$

ce qui n'introduit pas d'erreur systématique supplémentaire avec le traitement optimisé choisi.

La densité spectrale d'un tel signal n'est plus constante mais décroît avec la fréquence :

$$\hat{S}_{x(x)} = \frac{x_0^2}{K^2 \Delta f \left( 1 + \lambda \sin^2 \frac{\pi m}{K} \right)} \quad (17)$$

avec  $\lambda = \frac{4 e^{-1/K_i}}{(1 - e^{-1/K_i})^2}$  et  $\tau_i = k_i \Delta t$

Sur la figure 7 on a représenté l'effet d'un temps de montée non nul du signal d'entrée.

On constate qu'en présence de bruit parasite, la précision se détériore en haute fréquence ; en effet, la formule (16) doit être remplacée par :

$$\eta_i = \frac{x_0^2}{2 S_{n_i} n_i F_{\max} K_0 \left( 4 \sin^2 \frac{\pi m}{K} + \frac{1}{K} \right) \left( 1 + \lambda \sin^2 \frac{\pi m}{K} \right)} \quad (18)$$

de même :

$$\eta_0 = \frac{x_0^2 |H|^2}{2 S_{n_0} n_0 F_{\max} K_0 \left( 4 \sin^2 \frac{\pi m}{K} + \frac{1}{K} \right) \left( 1 + \lambda \sin^2 \frac{\pi m}{K} \right)} \quad (19)$$



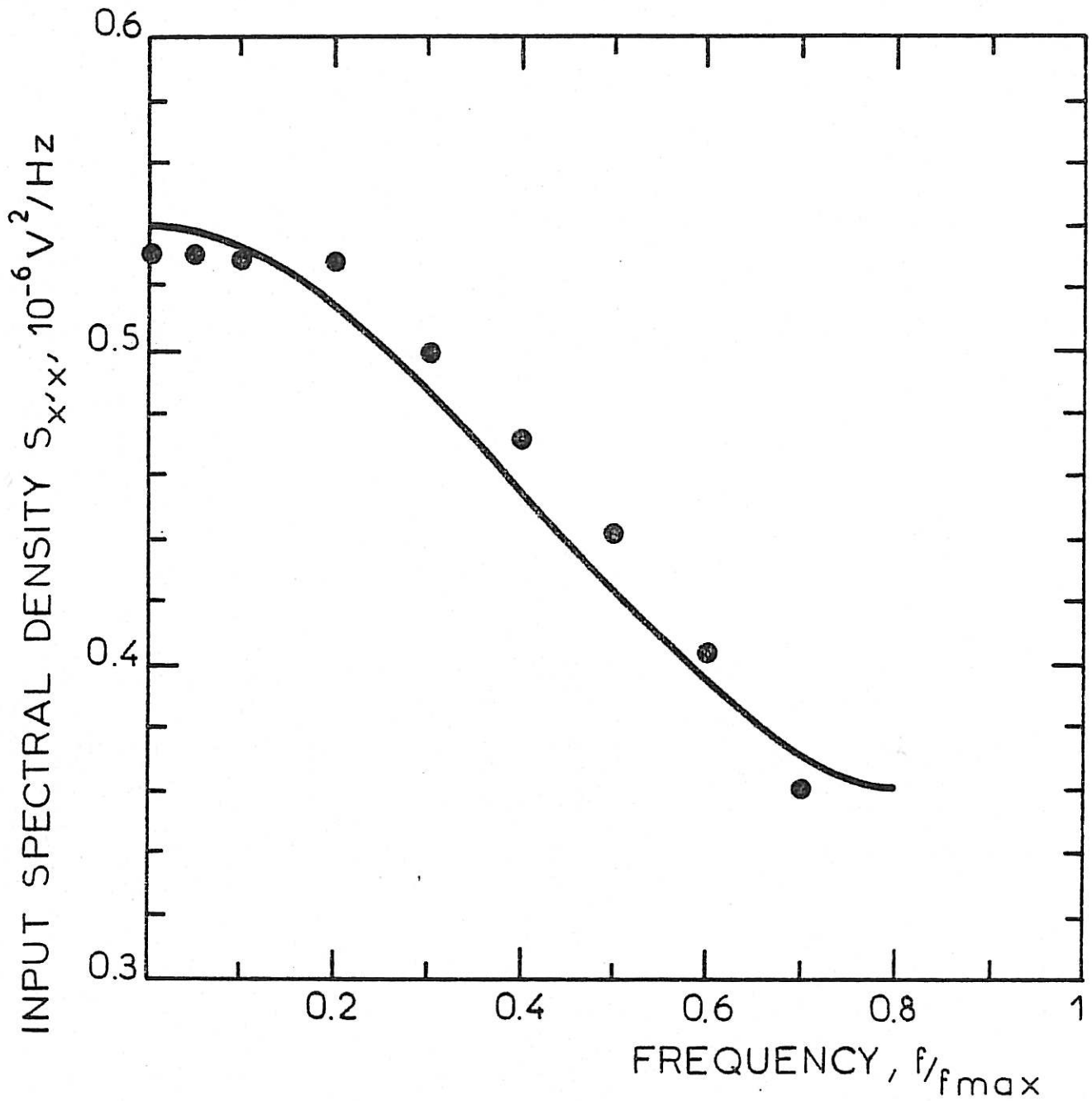


Figure 7 : Comparaison entre les densités spectrales d'entrée expérimentale (o) et théorique (-).

( $x_0 = 4,7$  V,  $F_{max} = 10$  kHz,  $K = 2048$ ,  $\lambda = 0,5$  soit  $\tau_i = 10$  s)

C H A P I T R E III

DETERMINATION DES FONCTIONS DE TRANSFERT OPERATIONNELLES A L'AIDE D'UN ECHELON :

1) Erreurs systématiques :

a) Biais systématique

Ne disposant pas de transformée inverse de Laplace à argument réel, il semble difficile d'estimer d'une façon générale les erreurs introduites pendant l'estimation d'une transformée de Laplace opérationnelle au moyen d'un calcul numérique. On peut cependant estimer les erreurs dans le cas simple de la fonction de transfert d'un circuit R-C intégrateur de constante de temps  $\tau$ ,  $H(f) = \frac{1}{1 + 2\pi f \tau}$

L'entrée  $x(t)$  est un échelon parfait d'amplitude  $x_0$  ainsi :

$$\hat{X}_m = \frac{x_0}{K} \sum_{k=0}^{K-1} e^{-\frac{2\pi m k}{K}} = \frac{x_0 (1 - e^{-\frac{2\pi m K}{K}})}{K(1 - e^{-\frac{2\pi m}{K}})} \quad (1) \quad \text{et} \quad \hat{X}_0 = x_0$$

La sortie  $y(t)$  est un signal exponentiel

$$y(t) = x_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

d'où

$$\hat{Y}_m = \hat{X}_m - \frac{x_0 (1 - e^{-\frac{T}{\tau}})}{K (1 - e^{-\frac{2\pi m}{K} - \frac{\Delta t}{\tau}})} \quad \text{et} \quad \hat{Y}_0 = x_0 \left( 1 - \frac{1}{K(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})} \right)$$

on se place toujours dans des cas où  $T \gg \tau$  d'où :

$$\hat{Y}_m = \hat{X}_m \left[ \frac{e^{-\frac{2\pi m}{K}} (1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})}{1 - e^{-\frac{2\pi m}{K} - \frac{\Delta t}{\tau}}} \right]$$

ainsi pour des grandes valeurs de K on a :

$$\hat{H}_m = \frac{\hat{Y}_m}{\hat{X}_m} \sim \frac{e^{-\frac{2\pi m}{K}}}{1 + 2\pi m \tau \Delta f}$$

$$\frac{\hat{H}_m}{H_m} \underset{m \rightarrow 0}{\sim} e^{-\frac{2\pi m}{K}} \quad (m \neq 0) \quad (2)$$

et

$$\frac{\hat{H}_0}{H_0} = 1 - \frac{1}{K(1 - e^{-\frac{\Delta f}{T}})} \approx 1 - \frac{\tau}{T} \quad (3)$$

Les relations (2) et (3) expriment qu'une faible erreur est introduite dans l'estimation de H. Ce résultat comparé à celui obtenu par la transformation de Fourier n'est pas surprenant. En effet, le caractère rapidement décroissant des fonctions exponentielles utilisées pour effectuer la transformation de Laplace d'un signal non nul à l'infini comme l'échelon, estompe les erreurs dues à la troncation du temps d'intégration.

Cependant, il est nécessaire de filtrer les signaux pour éviter des repliements de spectre. Néanmoins, l'utilisation de filtres passe bas classiques présente l'inconvénient de réduire la bande de fréquence utile et d'introduire des erreurs dans la zone des hautes fréquences. On a représenté figure 8 la fonction de transfert opérationnelle du système étudié au chapitre précédent. On y a représenté également les fonctions de transfert estimées avec et sans filtrage des signaux.

b) Erreur numérique aléatoire :

La transformée de Laplace opérationnelle présente également une discontinuité à fréquence nulle dans le cas de l'échelon pour  $m \ll K$  on peut admettre que (1) s'écrit

$$\hat{X}_m \sim \frac{x_0}{2\pi m}$$

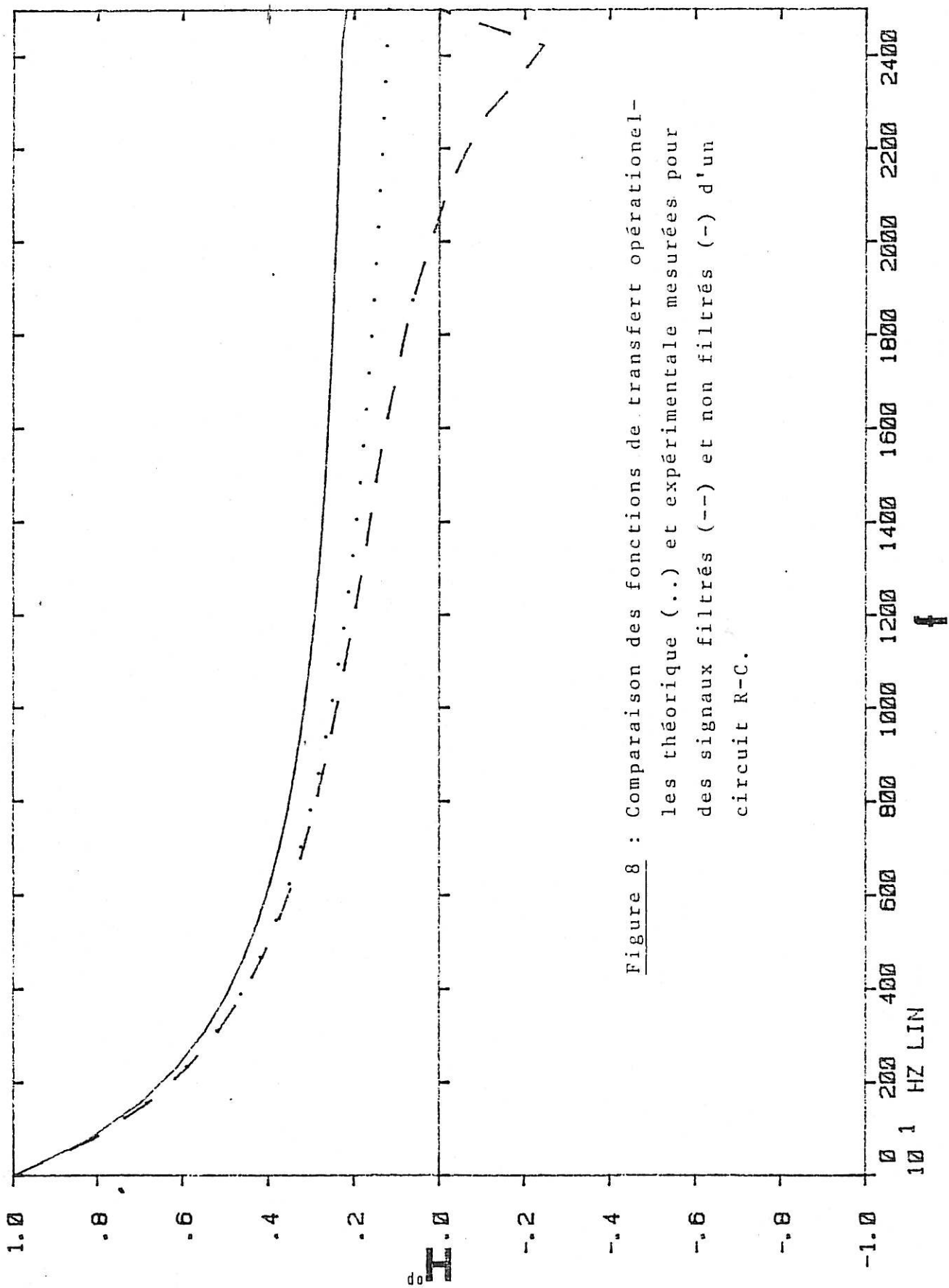


Figure 8 : Comparaison des fonctions de transfert opérationnel-  
 les théorique (..) et expérimentale mesurées pour  
 des signaux filtrés (--) et non filtrés (-) d'un  
 circuit R-C.

Le rapport  $\frac{\hat{X}_m}{\hat{X}_0}$  n'est que de  $\frac{1}{2\pi}$  à basse fréquence. Les erreurs aléatoires à basse fréquence seront donc plus faibles que par l'estimation de la fonction de transfert complexe. Cependant, vers les fréquences moyennes on a :  $\hat{X}_m \sim \frac{X_0}{K}$ , des erreurs numériques vont donc apparaître.

2) Optimisation du traitement :

De façon similaire à la transformation de Fourier, la dérivation préalable des signaux permet d'éliminer les erreurs numériques aléatoires ; les spectres ne présentent plus de variations importantes dans la bande fréquence étudiée. On peut montrer que pour un échelon dérivé le spectre devient :

$$\hat{X}_m = \frac{x_0}{K} e^{-2\pi \frac{m}{K}} \quad (4)$$

3) Erreurs statistiques :

En présence de bruits parasites, la fonction de transfert opérationnelle estimée va présenter des fluctuations. Une erreur de précision statistique entache donc la détermination de la fonction de transfert du système étudié. Soient  $\eta_i$  et  $\eta_0$  les rapports signaux sur bruits en entrée et en sortie. On peut montrer (Cf. annexe IV) que l'on obtient une évaluation similaire à la formule (II.12) de l'erreur statistique commise :

$$\varepsilon^2(\hat{H}) = \frac{\text{Var}(\hat{H})}{\hat{H}^2} = \frac{1}{Nd} \left( \frac{1}{\eta_i} + \frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\eta_i \eta_0} \right) \quad (5)$$

De plus, un biais s'introduit sur l'estimation de H :

$$\hat{H} = \frac{H}{1 + \frac{1}{\eta_i}} \quad (6)$$

Là encore il reste à évaluer les rapports signaux sur bruit.

Par (4) on a la densité spectrale opérationnelle du signal d'entrée :

$$S_{x/x'} = \frac{x_0^2}{2KF_{max}} e^{-\frac{4\pi m}{K}} \quad (7)$$

Pour calculer la densité spectrale opérationnelle d'un bruit blanc gaussien  $n(t)$  il faut introduire la transformée de Laplace bilatère.

$$S_{nn}^{op}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{nn}(\tau) e^{-2\pi i f \tau} d\tau$$

Si le bruit est blanc dans une bande de fréquence  $[-B, B]$  avec un écart type  $\sigma$  on a :

$$C_{nn}(\tau) = \sigma^2 \frac{\sin 2\pi B \tau}{2\pi B \tau}$$

Sa densité spectrale vaut :  $S_{nn} = \frac{\sigma^2}{2B}$

La grandeur qui va caractériser les perturbations dues au bruit dans l'estimation de  $H$  n'est pas  $S_{nn}^{op}$  mais son estimée :

$$\hat{S}_{nn} = \frac{1}{\Delta_f} E(\hat{N}_m^2)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \hat{N}_m &= \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} n(k\Delta t) e^{-\frac{2\pi m k}{K}} \\ E(\hat{N}_m^2) &= \frac{1}{K^2} \sum_{k_1=1}^{K-1} \sum_{k_2=1}^{K-1} E(n(k_1\Delta t)n(k_2\Delta t)) e^{-\frac{2\pi(k_1+k_2)m}{K}} \\ &= \frac{1}{K^2} \sum_{k_1=1}^{K-1} \sum_{k_2=1}^{K-1} C_{nn}((k_1-k_2)\Delta t) e^{-\frac{2\pi(k_1+k_2)m}{K}} \end{aligned}$$

Si on fait l'hypothèse raisonnable que la fréquence maximum d'étude  $F_{\max}$  reste faible devant la fréquence de coupure B du bruit, la fonction de corrélation apparaît comme un pic de Dirac d'amplitude  $\sigma^2$  ainsi :

$$E(\hat{N}_{nm}^2) = \frac{\sigma^2}{K^2} \sum_{k_1=k_2} e^{-2\pi(k_1+k_2)\frac{m}{K}} = \frac{\sigma^2}{K^2} \frac{1 - e^{-4\pi m}}{1 - e^{-\frac{4\pi m}{K}}}$$

soit encore :

$$\hat{S}_{nm} = \frac{S_{nn}}{K} \frac{1 - e^{-4\pi m}}{1 - e^{-\frac{4\pi m}{K}}} \quad (8)$$

La densité spectrale opérationnelle s'obtient simplement, on trouve :

$$\hat{S}_{m'm'} = \frac{S_{nn}}{K} \left[ \text{th} \left( \frac{\pi m}{K} \right) + e^{-\frac{4\pi m}{K}} \right] \quad (9)$$

Notons que l'emploi d'une fenêtre temporelle supplémentaire est inutile ; en effet, la multiplication des signaux par des exponentielles décroissantes, intervenant dans le calcul des transformées, élimine l'influence des bruits parasites dans la partie non significative des signaux dérivés.

(7) et (9) permettent d'obtenir le rapport signal sur bruit en entrée :

$$\eta_i = \frac{\hat{S}_{x'x'}}{\hat{S}_{n'in'}} = \frac{x_0^2 e^{-\frac{4\pi m}{K}}}{2F_{\max} S_{n'in'} \left( \text{th} \left( \frac{\pi m}{K} \right) + e^{-\frac{4\pi m}{K}} \right)}$$

$\eta_0$  s'obtient en remplaçant  $x_0^2$  et  $S_{n'in'}$  par  $x_0^2 H^2$  et  $S_{n_0 n_0}$ .

Notons que l'utilisation d'un échelon réel ne détériore pas sensiblement la précision en présence de bruit parasite.

## C H A P I T R E    I V

### PERFORMANCES COMPAREES DES METHODES D'EVALUATION DE LA FONCTION DE TRANSFERT D'UN SYSTEME :

Il s'agit à présent de déterminer la méthode à employer pour estimer la fonction de transfert d'un système quand on dispose d'un échelon comme signal d'entrée.

#### 1) En absence de bruits parasites :

Bien qu'équivalente théoriquement à la fonction de transfert opérationnelle, la fonction de transfert complexe présente plus de souplesse d'emploi. Elle permet une représentation dans le plan complexe de Nyquist, où les différentes composantes se détachent plus nettement. Les phénomènes capacitifs, inductifs ou de type diffusionnels sont plus facilement mis en évidence. Les fonctions de transfert complexes étant d'un emploi plus traditionnel, l'impédance complexe thermo-électrique sera mieux adaptée pour être comparée avec l'impédance électro-chimique mesurée avec un autre appareil, ainsi un analyseur de fonction de transfert classique.

D'autre part, nous disposons d'un analyseur de Fourier où l'algorithme de FFT est câblé ; donc les temps de calcul des transformées de Fourier sont rapides, Des temps de calcul sensiblement plus longs sont nécessaires pour calculer les transformées de Laplace par programme informatique.

De plus, la précision de calcul en haute fréquence des transformées de Laplace n'est pas assurée, vu la décroissance



des fonctions exponentielles utilisées par le calculateur.

2) En présence de bruit :

On peut comparer théoriquement les erreurs statistiques pour les deux méthodes dans les mêmes conditions de bruits parasites. Sur la figure 9 on a représenté les erreurs obtenues par les formules II.12 et III.5.

On constate que l'emploi d'une fenêtre temporelle est primordial pour la fonction de transfert complexe. Si l'on peut choisir une fenêtre suffisamment étroite, la fonction de transfert complexe est estimée avec une meilleure précision. C'est le cas en général sauf si l'on veut étudier sur une seule bande de fréquence, un système dont les constantes de temps sont de plusieurs ordres de grandeur différentes.

3) Comparaison des précisions obtenues avec d'autres signaux d'entrée :

La meilleure méthode pour estimer des fonctions de transferts avec un analyseur de Fourier consiste à utiliser un bruit blanc comme signal d'excitation.

On peut comparer, figure 9, la précision obtenue sur la détermination des fonctions de transfert d'un même réseau R-C par bruit blanc et échelon avec transformée de Fourier ou transformée de Laplace opérationnelle (l'amplitude de l'échelon étant égale à la valeur de deux écarts-type du bruit blanc). Quand on a le choix du signal d'entrée, l'emploi d'un échelon se révèle très médiocre en présence de bruits parasites.

On a étudié [7], [8] de façon plus générale, les performances comparées en temps d'acquisition et en précision,

des déterminations de l'impédance d'un même système avec un bruit blanc, un échelon et un signal sinusoïdal. (Cf. Annexe II et V). La figure 10 rapporte ces résultats, elle montre plus généralement la mauvaise précision que l'on peut attendre d'une mesure de l'impédance avec un échelon.

Nous avons calculé (Cf. Annexe) les moments du 1er et 2ème ordre de la fonction de transfert estimée en présence de bruits parasites supposés gaussiens. Les résultats théoriques obtenus s'accordent bien aux données expérimentales établies par D.E. Smith [11]. La connaissance théorique de la précision de la mesure d'impédance s'avère indispensable. Elle permet un contrôle à priori de la validité et de la limite en précision des résultats obtenus [9]. Elle s'avère nécessaire pour optimiser les coefficients de pondération des algorithmes (simplexe) de paramétrisation des impédances [10].

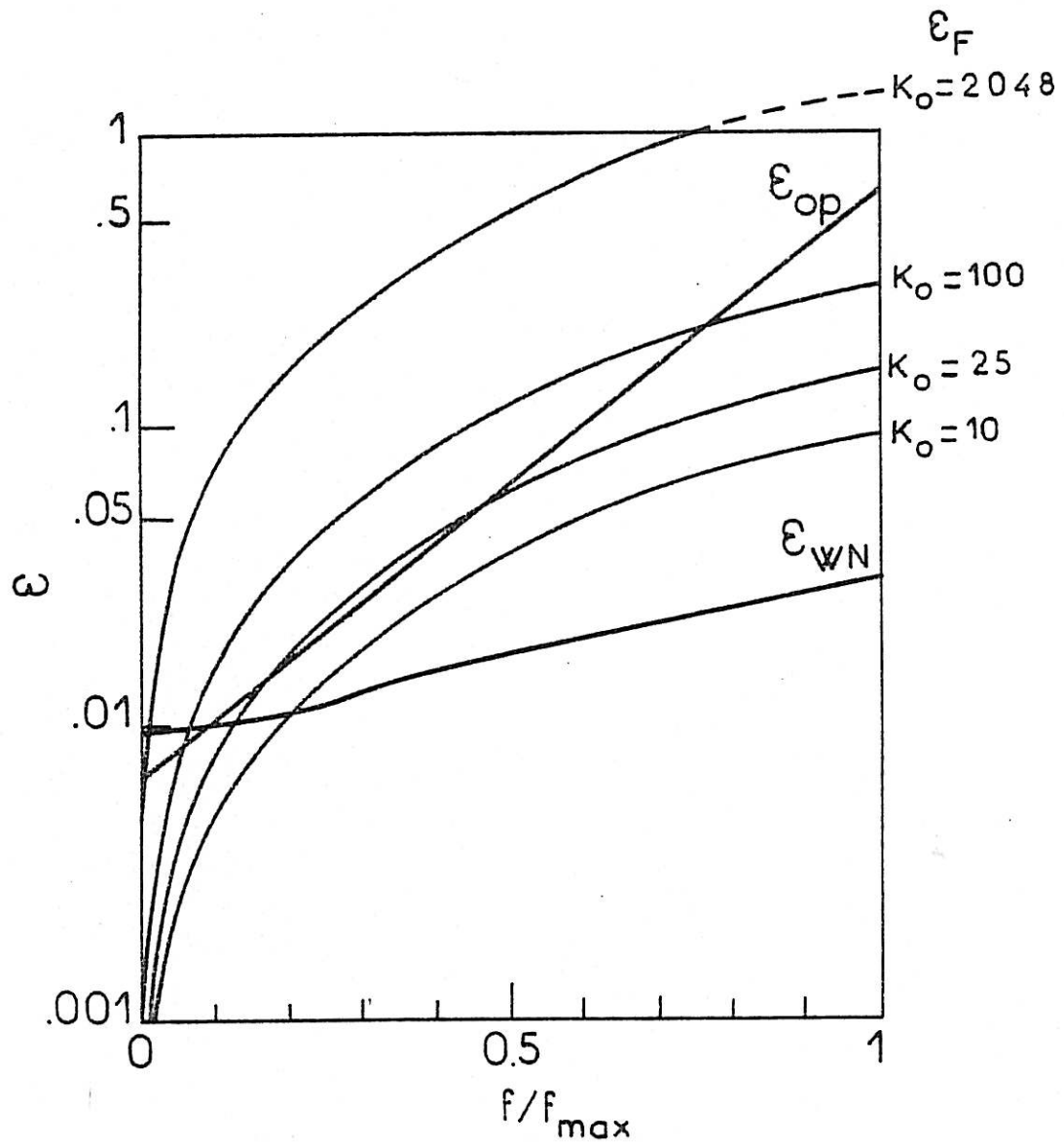
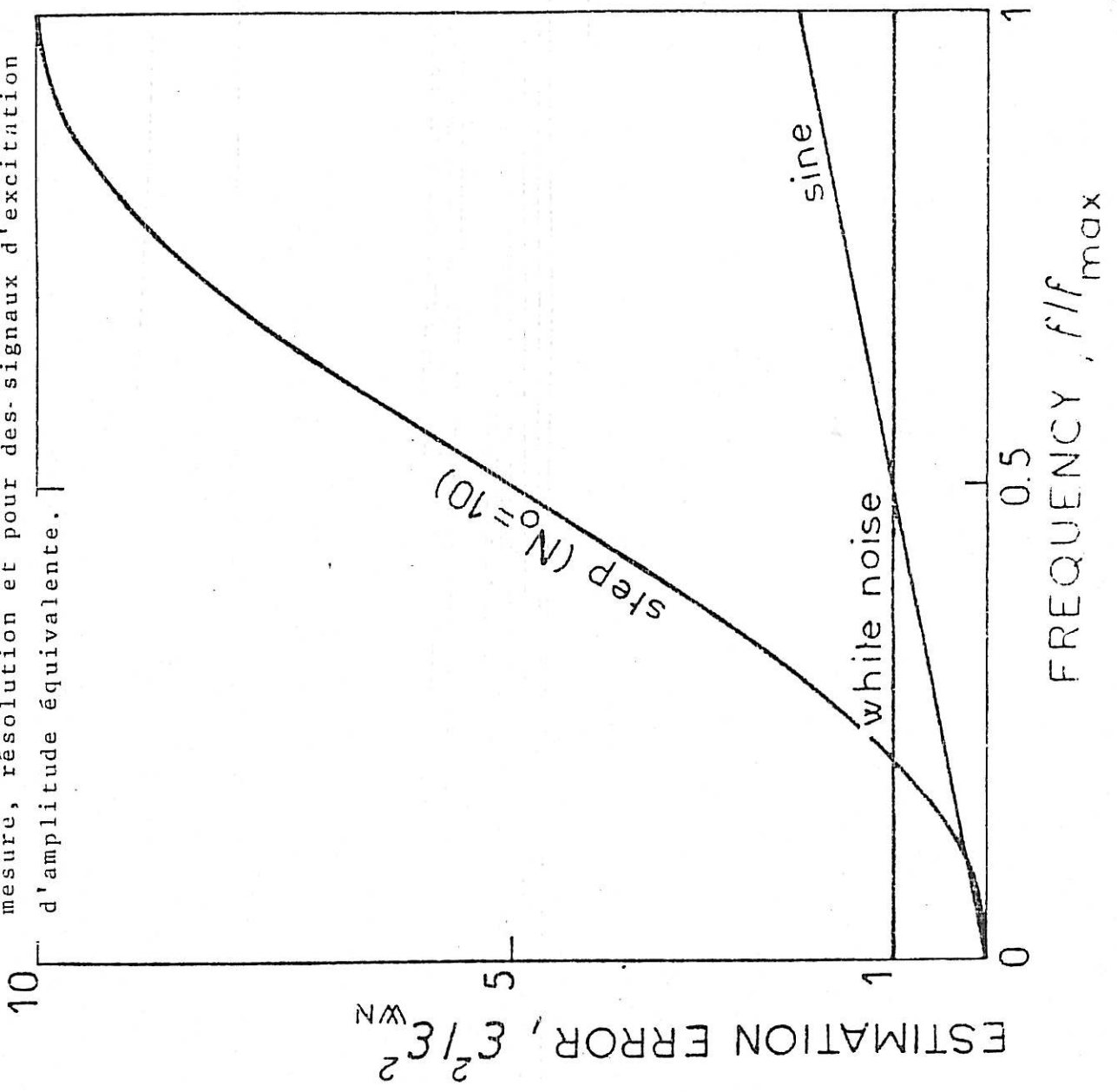


Figure 9 : Comparaison des erreurs d'estimation, en présence de bruit parasite, de la fonction de transfert déterminée avec un bruit blanc ( $\epsilon_{WN}$ ), un échelon par transformation de Laplace ( $\epsilon_{OP}$ ) et par transformation de Fourier ( $\epsilon_F$ ) avec différentes largeurs de la fenêtre  $W_o$ , pour un même circuit R-C.

Figure 10 : Erreur d'estimation de la fonction de transfert déterminée par analyse harmonique et analyse spectrale au moyen d'un bruit blanc ou d'un échelon pour les mêmes domaines de fréquence, temps de mesure, résolution et pour des signaux d'excitation d'amplitude équivalente.



## C O N C L U S I O N

Quand on dispose d'un échelon comme signal d'excitation d'un système dont on veut déterminer la fonction de transfert, une méthode utilisant la transformation de Fourier et une autre la transformation de Laplace opérationnelle sont envisageables.

Ces méthodes ne sont pas applicables à priori et nécessitent un traitement du signal préalable.

Des points de vue de la théorie et de la précision de mesure, aucune de ces deux méthodes n'est sensiblement meilleure. Cependant, d'un point de vue pratique, la méthode utilisant la transformation de Fourier a été choisie. Les temps de calculs sont très sensiblement accrus et les résultats obtenus sont plus facilement comparables avec les impédances électrochimiques classiques.

Il faut noter toutefois que l'emploi d'un échelon pour la détermination des fonctions de transfert n'est pas souhaitable du point de vue de la précision ; quand l'emploi en est rendu nécessaire, il s'agit de tenir compte des erreurs d'estimation en particulier dans la zone des hautes fréquences de la bande d'investigation.

A N N E X E

Dans la partie exposée ci-dessous, nous reprendrons certains calculs développés dans le rapport de DEA de "Sciences des Matériaux" [5]. Du calcul des covariances de densités spectrales de bruit gaussiens (paragraphe I) par une analyse FFT, seront déduites les précisions sur la mesure des fonctions de transfert dans le cas du bruit blanc (paragraphe II), et dans le cas de l'échelon (paragraphe III). Un calcul identique peut être mené pour la précision dans le cas de la transformation de Laplace opérationnelle (paragraphe IV).

On rappelle (paragraphe V) les résultats obtenus dans le cas de l'analyse harmonique.

I - COVARIANCES DES DENSITES SPECTRALES DE BRUITS GAUSSIENS EN ANALYSE PAR FFT.

1) Moment du 1er ordre.

On rappelle que la densité spectrale croisée de deux signaux x et y est estimée à la fréquence  $f_m$ , en analyse par FFT par :

$$\hat{S}_{xy}(f_m) = \frac{1}{N_d \Delta f} \sum_{r=1}^{N_d} \hat{X}_r(f_m) \hat{Y}_r^*(f_m) \quad (1)$$

$N_d$  est le nombre d'expériences réalisées, soit :

$$\hat{S}_{xy}(f_m) = \frac{1}{N_d \Delta f k^2} \sum_{r=1}^{N_d} \sum_{n=0}^{k-1} \sum_{p=0}^{k-1} x_r(n\Delta t) y_r(n\Delta t) e^{-2j\pi(n-p) \frac{f_m}{2f_{max}}} \quad (2)$$

Supposons les signaux x et y, aléatoires et stationnaires à l'ordre 2, on définit leur fonction d'intercorrélacion par :

$$C_{xy}(\tau) = E(x(t)y(t-\tau))$$

et leur densité spectrale par :

$$S_{xy}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{xy}(\tau) e^{-2j\pi f \tau} d\tau$$

$\hat{S}_{xy}$  est une fonction aléatoire estimant  $S_{xy}$ .

de (2) il vient :

$$E(\hat{S}_{xy}(f_m)) = \frac{1}{2F_{\max}K} \sum_{n=0}^{K-1} \sum_{p=0}^{K-1} C_{xy}((n-p)\Delta t) e^{-2j\pi \frac{(n-p)}{2F_{\max}} f_m} \quad (3)$$

posons  $W(f) = \sum_{n=0}^{K-1} e^{-2j\pi n f / 2F_{\max}}$

Si de plus les signaux sont filtrés par un filtre passe-bas ( $F_C \leq F_{\max}$ ) ce qui évite les erreurs de repliement de spectre, on a :

$$E(\hat{S}_{xy}(f_m)) = \frac{1}{2F_{\max}K} \int_{-F_{\max}}^{F_{\max}} |W(f_m - f)|^2 S_{xy}(f) df \quad (4)$$

Si  $x$  est un bruit blanc (4) donne exactement :

$$E(\hat{S}_{xx}(f_m)) = S_{xx}$$

Dans le cas général, si  $S_{xy}$  varie faiblement avec la fréquence et si  $K$  est suffisamment grand, on peut admettre que (4) est équivalente à :

$$E(\hat{S}_{xy}(f_m)) = S_{xy}(f_m) \quad (5)$$

## 2) Covariance :

Considérons quatre signaux aléatoires  $x, y, z, \zeta$ . On désire calculer

$$\text{Cov}(\hat{S}_{xy}(f_m), \hat{S}_{z\zeta}(f_m'))$$

On a réalisé  $N_d$  expériences indépendantes :

$$\begin{aligned} \bar{E}(\hat{S}_{xy}(f_m) \hat{S}_{z\zeta}(f_{m'})) &= \frac{N_d - 1}{N_d} E(\hat{S}_{xy}(f_m)) E(\hat{S}_{z\zeta}(f_{m'})) \\ &+ \frac{1}{4N_d K^2 F_{\max}^2} \sum_{n, n', p, p'} E(x(n\Delta t) y(p\Delta t) z(n'\Delta t) \zeta(p'\Delta t)) e^{\frac{-2j\pi}{F_{\max}} [(n-p)f_m + (n'-p')f_{m'}]} \end{aligned} \quad (6)$$

Si les processus sont gaussiens et centrés, on peut calculer leur moment du quatrième ordre :

$$E(x y z \zeta) = E(x y) E(z \zeta) + E(x z) E(y \zeta) + E(x \zeta) E(y z)$$

ainsi :

$$\begin{aligned} E(x(n\Delta t) y(p\Delta t) z(n'\Delta t) \zeta(p'\Delta t)) &= C_{xy}((n-p)\Delta t) C_{z\zeta}((n'-p')\Delta t) \\ &+ C_{xz}((n-n')\Delta t) C_{y\zeta}((p-p')\Delta t) \\ &+ C_{x\zeta}((n-p')\Delta t) C_{yz}((p-n')\Delta t) \end{aligned}$$

(6) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\text{Cov}(\hat{S}_{xy}(f_m), \hat{S}_{z\zeta}(f_{m'})) = \frac{1}{4N_d K^2 F_{\max}^2} [I_1 I_2 + I_3 I_4] \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{où } I_1 &= \int_{-F_{\max}}^{F_{\max}} S_{xz}(f) W(f_m - f) W(f_{m'} + f) df \\ I_2 &= \int_{-F_{\max}}^{F_{\max}} S_{y\zeta}(f) W(-(f_m + f)) W(f - f_{m'}) df \\ I_3 &= \int_{-F_{\max}}^{F_{\max}} S_{xz}(f) W(f_m - f) W(f - f_{m'}) df \\ I_4 &= \int_{-F_{\max}}^{F_{\max}} S_{y\zeta}(f) W(-(f_m + f)) W(f + f_{m'}) df \end{aligned}$$

Le calcul des intégrales, ci-dessus, se mène en mettant en évidence dans les intégrandes un terme de la forme  $|W(f - f_m)|^2$  ainsi :

$$I_1 = 2K F_{\max} \left[ S_{xz}(f_m) \frac{\sin\left[\frac{\pi K}{2F_{\max}} (f_{m'} + f_m)\right]}{K \sin\left[\frac{\pi}{2F_{\max}} (f_{m'} + f_m)\right]} \right]$$



Il vient en définitive :

$$\begin{aligned} \text{Cov}(\hat{S}_{xy}(f_m), \hat{S}_{zy}(f_m)) &= \frac{1}{N_d} \left[ S_{xz}(f_m) S_{yz}(-f_m) \left[ \frac{\sin \frac{2\pi K (f_m' + f_m)}{2F_{\max}}}{K^2 \sin^2 \frac{\pi}{2F_{\max}} (f_m' + f_m)} \right] \right] \\ &+ \frac{1}{N_d} \left[ \hat{S}_{xz}(f_m) S_{yz}(-f_m) \left[ \frac{\sin \frac{\pi K (f_m' - f_m)}{2F_{\max}}}{K \sin \frac{\pi}{2F_{\max}} (f_m' - f_m)} \right]^2 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Le résultat (8) est comparable à celui trouvé par Jarkins [18] dans le cas des transformations de Fourier non discrètes.

Quand  $f_m$  est différent de  $f_m'$  (et  $-f_m'$ ) les fluctuations des densités spectrales sont indépendantes.

Quand  $f_m'$  est égal à  $f_m$  ( $f_m \neq 0$ ) on trouve :

$$\text{Cov}(\hat{S}_{xy}(f_m), \hat{S}_{zy}(f_m)) = \frac{1}{N_d} S_{xz}(f_m) S_{zy}(f_m) \quad (9)$$

Ainsi pour un bruit blanc  $x$ , l'estimée de sa densité spectrale possède la variance :

$$\text{Var}(\hat{S}_{xx}) = \frac{S_{xx}^2}{N_d} \quad (10)$$

On a rassemblé dans le tableau I, le résultat de (9) appliqué aux différents cas particuliers utiles au calcul de la précision de la fonction de transfert.

## II - PRECISION SUR LA FONCTION DE TRANSFERT ESTIMÉE A L'AIDE D'UN BRUIT GAUSSIEN.

### 1) Définitions :

Si l'on excite un système avec un bruit gaussien  $x$ , sa réponse est  $y$ . Des bruits parasites gaussiens  $n_x$  et  $n_y$  se

rajoutent en entrée et en sortie. On mesure effectivement :  
 $x_n = x + n_x$  et  $y_n = y + n_y$ .

On estime la fonction de transfert H par  $E(\hat{H})$  avec

$$\hat{H} = \frac{\hat{S}_{y_n x_n}}{\hat{S}_{x_n x_n}} = \frac{\hat{L}_{y_n x_n}}{\hat{S}_{x_n x_n}} + j \frac{\hat{Q}_{y_n x_n}}{\hat{S}_{x_n x_n}} \quad (11)$$

on a :

$$E(\hat{S}_{y_n x_n}) = S_{yx}$$

$$E(\hat{S}_{x_n x_n}) = S_{xx} + S_{n_x n_x} \quad \text{et} \quad E(\hat{S}_{y_n y_n}) = S_{yy} + S_{n_y n_y}$$

On définit traditionnellement les rapports signaux sur bruits par :

$$\eta_i = \frac{S_{xx}}{S_{n_x n_x}} \quad \text{et} \quad \eta_o = \frac{S_{yy}}{S_{n_y n_y}}$$

et la fonction de cohérence de la mesure par :

$$\Gamma = \frac{|S_{x_n y_n}|^2}{S_{x_n x_n} S_{y_n y_n}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\eta_i} + \frac{1}{\eta_o} + \frac{1}{\eta_i \eta_o}} \quad (12)$$

(on rappelle que  $S_{yy} = |H|^2 S_{xx}$ )

## 2) Moments du 1er et 2ème ordre et erreur de précision

Pour calculer les moments d'une variable aléatoire, fonction composée de plusieurs variables aléatoires, on supposera ses fluctuations suffisamment faibles pour permettre un développement au deuxième ordre. Ainsi, soient  $\hat{X}_1, \hat{X} \dots \hat{X}_n, Y, n+1$  variables aléatoires avec  $\hat{Y} = f(\hat{X}_1, \dots, \hat{X}_n)$ . Si  $X_i = E(\hat{X}_i)$  et  $Y = f(X_1, \dots, X_n)$  on a, si f est deux fois continûment différentiable au point  $X = (X_1, \dots, X_n)$  :

$$\hat{Y} = Y + \sum_{i=1}^n (\hat{X}_i - X_i) \frac{\partial f}{\partial X_i}(x) + \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^n (\hat{X}_i - X_i)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2}(x) + 2 \sum_{i < j} (\hat{X}_i - X_i)(\hat{X}_j - X_j) \frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j}(x) \right]$$

soit :

$$E(\hat{Y}) = Y + \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^n \text{Var}(\hat{X}_i) \frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2}(x) + 2 \sum_{i < j} \text{Cov}(\hat{X}_i, \hat{X}_j) \frac{\partial^2 f}{\partial X_i \partial X_j}(x) \right] \quad (13)$$

La relation précédente est très utile pour estimer les moments des 1er et 2ème ordre des fonctions de transfert.

On pose  $\hat{H} = \hat{H}_r + j \hat{H}_i$  et  $\gamma = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma_i}}$

Calculons à titre d'exemple les moments de  $\hat{H}_r$  :

$$\hat{H}_r = \frac{\hat{L}_{y_n x_n}}{S_{x_n x_n}}$$

en utilisant (13) il vient :

$$E(\hat{H}_r) = \gamma H_r + \frac{1}{2} \left[ \text{Var}(\hat{S}_{x_n x_n}) \left( \frac{2L_{yx}}{S_{x_n x_n}} \right) - 2 \frac{\text{Cov}(\hat{S}_{x_n x_n}, \hat{L}_{y_n x_n})}{S_{x_n x_n}^2} \right]$$

d'où  $E(\hat{H}_r) = \gamma H_r$

de même on trouverait [5] :

$$E(|\hat{H}|) = \gamma |H| \left( 1 + \frac{1}{4N_d} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) \right) \quad (14)$$

et  $E(|\hat{H}|^2) = \gamma^2 |H|^2 \left( 1 + \frac{1}{N_d} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) \right) \quad (15)$

de (15) et (16) on peut alors estimer l'erreur statistique commise sur le module par :

$$\varepsilon^2(|\hat{H}|) = \frac{\text{Var}(|\hat{H}|)}{[E(|\hat{H}|)]^2} = \frac{1}{2N_d} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = \frac{1}{2N_d} \left( \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_c} + \frac{1}{\gamma_i \gamma_c} \right) \quad (16)$$

pour la phase, on trouve :

$$\text{Var}(\hat{\phi}) = \varepsilon^2(|\hat{H}|) \quad (17)$$

Le résultat de la relation (16) est identique à celui qu'avait trouvé G.M. JENKINS [19] sous des hypothèses plus restrictives.

TABLEAU I : Covariance des spectres et interspectres estimés par un calculateur de F.F.T. pour des signaux aléatoires gaussiens.

Cov( , )	$\hat{S}_x$	$\hat{S}_y$	$\hat{S}_{xy}$	$\hat{L}_{xy}$	$\hat{Q}_{xy}$	$\hat{S}_{yx}$
$\hat{S}_x$	$\frac{S_x^2}{n}$	$\frac{ S_{xy} ^2}{n}$	$\frac{S_x S_{xy}}{n}$	$\frac{S_x L_{xy}}{n}$	$\frac{S_x Q_{xy}}{n}$	$\frac{S_x S_{yx}}{n}$
$\hat{S}_y$	-	$\frac{S_y^2}{n}$	$\frac{S_y S_{xy}}{n}$	$\frac{S_y L_{xy}}{n}$	$\frac{S_y Q_{xy}}{n}$	$\frac{S_y S_{yx}}{n}$
$\hat{S}_{xy}$	-	-	$\frac{S_{xy}^2}{n}$	$\frac{1}{2n} (S_{xy}^2 + S_x S_y)$	$\frac{1}{2ni} (S_{xy}^2 + S_x S_y)$	$\frac{S_x S_y}{n}$
$\hat{L}_{xy}$	-	-	-	$\frac{1}{n} (L_{xy}^2 + S_x S_y \frac{ S_{xy} ^2}{2})$	$\frac{L_{xy} Q_{xy}}{n}$	-
$\hat{Q}_{xy}$	-	-	-	-	$\frac{1}{n} (Q_{xy}^2 + S_x S_y \frac{ S_{xy} ^2}{2})$	-

$\hat{S}_x$  est l'estimé de  $S_x$

$L_{xy}$  et  $Q_{xy}$  sont respectivement le cospectre et le spectre en quadrature de x et y

soit:  $S_{xy} = L_{xy} + iQ_{xy}$  ou bien encore:  $L_{xy} = \frac{1}{2}(S_{xy} + S_{yx}^*)$  et  $Q_{xy} = \frac{1}{2i}(S_{xy} - S_{yx}^*)$

n est le nombre de moyennes effectuées

III - PRECISION DE LA FONCTION DE TRANSFERT COMPLEXE ESTIMEE  
A L'AIDE D'UN ECHELON :

La méthode de détermination des covariances des densités spectrales peut être étendue au cas des signaux déterministes. Soient  $x, y, z, \zeta$  quatre signaux déterministes et  $n_x, n_y, n_z$  et  $n_\zeta$  quatre bruits parasites gaussiens, avec les notations du paragraphe II on a :

$$E(\hat{S}_{x_n y_n}) = S_{xy} + S_{n_x n_y}$$

Le calcul de la covariance ne présente pas de difficulté, il est similaire à celui exposé au paragraphe I on trouve :

$$\text{Cov}(\hat{S}_{x_n y_n}, \hat{S}_{z_n \zeta_n}) = \frac{1}{N_d} [S_{x_n \zeta_n} S_{z_n y_n} - S_{x \zeta} S_{z y}] \quad (18)$$

La relation (18) permet de calculer les moments du 1er et du 2ème ordre de  $|\hat{H}|$ , on trouve encore :

$$\varepsilon^2(|\hat{H}|) = \frac{1}{2N_d} \left( \frac{1}{r} - 1 \right) \quad (19)$$

et 
$$\sigma_{\text{an}}(\hat{\Phi}) = \varepsilon^2(|\hat{H}|) \quad (20)$$

Notons que les résultats (19) et (20) sont utilisables quelle que soit la forme des signaux déterministes utilisés, en particulier un échelon et la réponse d'un système à un échelon.

IV - PRECISION DE LA FONCTION DE TRANSFERT OPERATIONNELLE :

La densité spectrale opérationnelle de deux signaux x et y est estimée par :

$$\hat{S}_{xy}(f) = \frac{1}{N_d \Delta f} \sum_{r=1}^{N_d} \hat{X}^r \hat{Y}^r = \frac{1}{N_d K \Delta f} \sum_{r=1}^{N_d} \sum_{n=0}^{K-1} \sum_{p=0}^{K-1} x(n\Delta t) y(p\Delta t) e^{-2i\pi(n+p)\frac{f}{2f_{max}}} \quad (21)$$

$\hat{S}_{xy}$  est l'estimée de  $S_{xy}^{op}$

Il serait fastidieux de rappeler ici un calcul identique à celui effectué dans les paragraphes précédents, nous n'indiquerons seulement que les résultats importants.

1) Excitation par un bruit blanc :

On a pour quatre signaux aléatoires gaussiens x, y, z,  $\xi$  :

$$\text{Cov}(\hat{S}_{xy}(f), \hat{S}_{z\xi}(f)) = \frac{1}{N_d} S_{z\xi}^{op}(f) S_{zy}^{op}(f) + \frac{1}{N_d} S_{xz}^{op}(f) S_{y\xi}^{op}(f) \quad (22)$$

on remarque que la covariance est dans ce cas plus forte que dans le cas de la transformation de Fourier (relation (7)).

En particulier

$$\text{Var}(\hat{S}_{xx}) = \frac{2}{N_d} (S_{xx}^{op})^2, \quad \text{Cov}(\hat{S}_{xx}, \hat{S}_{xy}) = 2 S_{xx}^{op} S_{xy}^{op}$$

et 
$$\text{Var}(\hat{S}_{xy}) = 4 \frac{S_{xy}^{op2}}{N_d} + \frac{S_{xz}^{op2}}{N_d}$$

on pose également

$$\Gamma = \frac{S_{xy}^{op2}}{S_{xx}^{op} S_{yy}^{op}}$$

ainsi :

$$(23) \quad E(\hat{H}) = \frac{H}{1 + \frac{1}{\gamma_i}}$$

$$(24) \quad E^2(\hat{H}) = \frac{1}{N_d} \left( \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_i \gamma_0} \right)$$

2) Excitation par un signal déterministe :

On trouve des résultats comparables à ceux du paragraphe III :

$$(25) \text{Var}(\hat{S}_{x_n y_n}) = \frac{1}{N_d} [S_{xx}^{op} S_{n_z n_y}^{op} + S_{yy}^{op} S_{n_y n_z}^{op} + S_{n_x n_x}^{op} S_{n_y n_y}^{op}]$$

$$(26) \text{Var}(\hat{S}_{x_n x_n}) = \frac{1}{N_d} [4 S_{xx}^{op} S_{n_x n_x}^{op} + 2 S_{n_x n_x}^{op 2}]$$

$$(27) \text{Cov}(\hat{S}_{x_n x_n}, \hat{S}_{x_n y_n}) = \frac{2}{N_d} S_{xy}^{op} S_{n_x n_z}^{op}$$

Les relations (25) à (27) permettent de calculer les moments du 1er et 2ème ordre de  $\hat{H}$  ainsi :

$$E^2(\hat{H}) = \frac{1}{N_d} \left( \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_i \gamma_0} \right) (28) \text{ et } E(\hat{H}) = \frac{H}{1 + \frac{1}{\gamma_i}} \quad (29)$$

V - PRECISION DE LA FONCTION DE TRANSFERT ESTIMÉE PAR ANALYSE HARMONIQUE

Déterminer, la fonction de transfert d'un système par analyse harmonique, consiste à exciter ce système avec un signal sinusoïdal et recueillir en sortie un signal synchrone. Le rapport des amplitudes et le déphasage de ces deux signaux donnent respectivement le module et la phase de la fonction de transfert du système, à la fréquence du signal d'excitation.

Pratiquement, pour mesurer par exemple l'impédance d'un système électrochimique, on superpose au signal de régulation une faible perturbation sinusoïdale d'entrée e, on mesure les perturbations résultantes de potentiel : y et de courant : x (voir figure 11b). Si les fonctions de transfert sont  $H_1$  pour le couple entrée-potentiel et  $H_2$  pour le couple entrée-

courant, l'impédance du système est  $Z = R \frac{H_1}{H_2}$  où R est la résistance aux bornes de laquelle le courant est mesuré.

$H_1$  et  $H_2$  sont déterminées par intercorrélation de l'entrée avec y et x (voir figure 11a). On note que des bruits parasites  $b_x$  et  $b_y$  viennent perturber les voies de mesure.

1) Principe de la corrélation :

Soit un système de fonction de transfert  $|H| = H e^{j\phi}$ , si le système est excité par le signal  $x = a \sin \omega t$ , on mesure en sortie  $y = a |H(\omega)| \sin(\omega t + \phi(\omega))$

Corrélons le signal y avec un signal synchrone avec x :  $e = a \sin(\omega t + \psi)$  ( $\psi = 0$  ou  $\psi = \frac{\pi}{2}$ )

il vient :

$$C_{ye}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T y(t)e(t-\tau) dt \quad \text{avec } T = \frac{2\pi N_d}{\omega}$$

$$C_{ye}(\tau) = \frac{a^2}{2} |H|^2 \cos(\omega\tau + \psi - \phi) \quad (30)$$

Pour  $\tau = 0$ ,  $C_{ye}(0)$  est proportionnel à la partie réelle de H pour  $\psi = 0$  soit à sa partie imaginaire pour  $\psi = \frac{\pi}{2}$ .

Ainsi la fonction de transfert H est estimée par :

$$\hat{H} = \frac{C_{ye}(\psi=0) + j C_{ye}(\psi=\frac{\pi}{2})}{C_{xe}(\psi=0) + j C_{xe}(\psi=\frac{\pi}{2})} = \frac{\hat{C}_{ye}}{\hat{C}_{xe}}$$

où  $\hat{C}_{ye}$  et  $\hat{C}_{xe}$  sont deux grandeurs complexes.

Supposons que y soit la somme de la sortie S du système augmentée du bruit parasite  $b_y$ . On désire déterminer  $C_{Se}$  et l'on mesure  $C_{ye}$ .



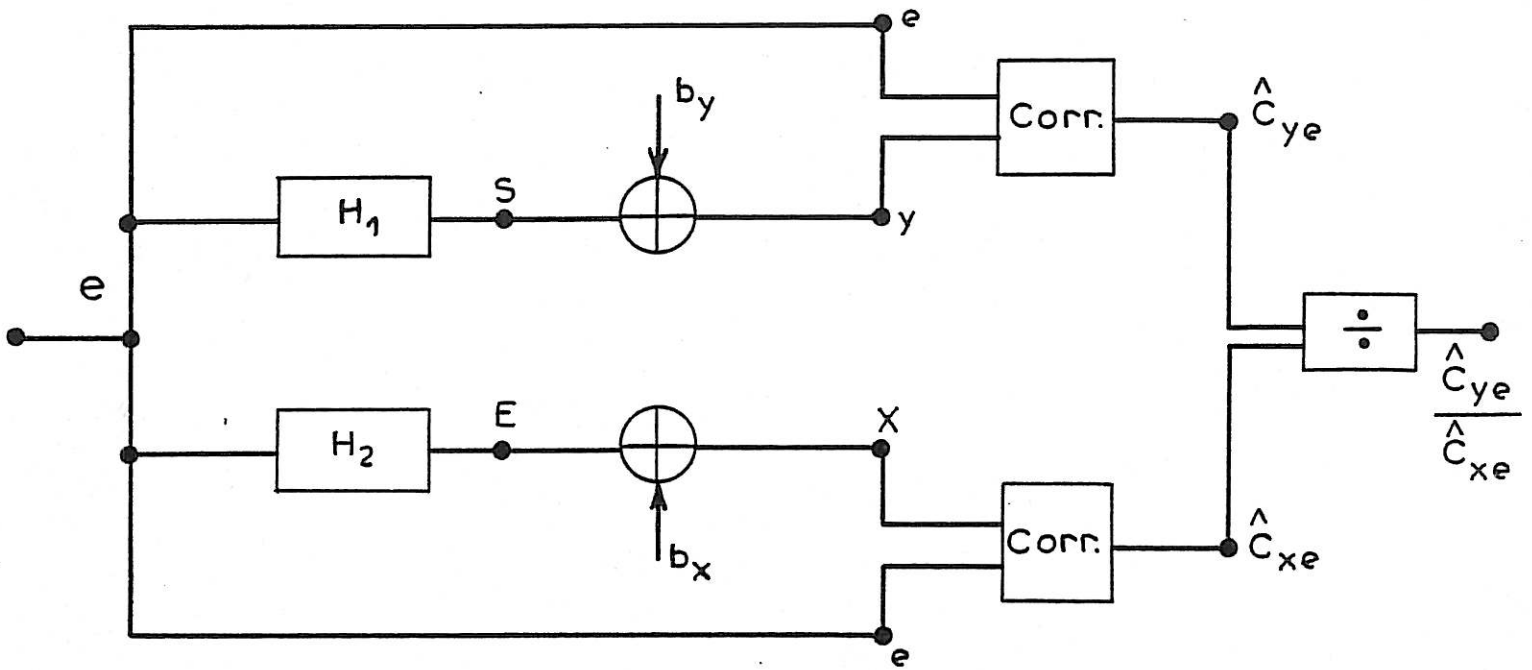


Fig.11-a Schéma de principe d'un intercorrelateur

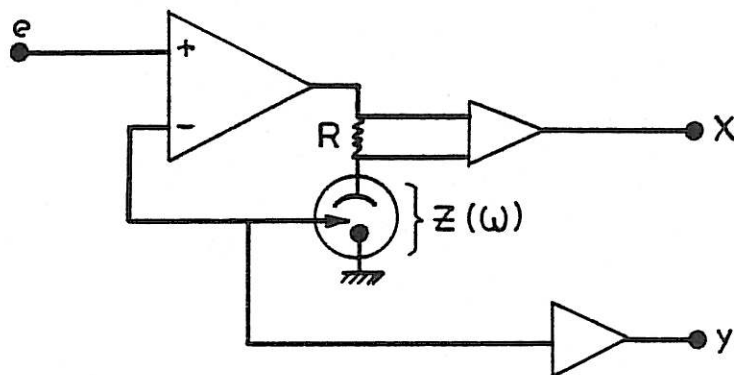


Fig.11-b Potentiostat

Si  $b_y$  est de moyenne nulle, on a :

$$E(\hat{C}_{ye}) = C_{se} \quad (31)$$

et

$$\text{Var}(\hat{C}_{ye}) = \text{Var}(\hat{C}_{bye}) \quad (32)$$

En utilisant une méthode développée par J. MAX [21] on trouve quand  $b_y$  est un bruit blanc gaussien :

$$\text{Var}(\hat{C}_{bye}) = \frac{a^2 S_{b_y b_y}}{2T} \quad (33)$$

$S_{b_y b_y}$  est la densité spectrale du bruit.

## 2) Précision sur la détermination de la fonction de transfert :

En utilisant (33) et une méthode similaire à celle du paragraphe II.2 on trouve [5] :

$$E(|\hat{H}|) = H \quad (34)$$

et

$$\text{Var}(|\hat{H}|) = \frac{a^2 S_{b_x b_x}}{2T |\hat{C}_{xe}|^4} |\hat{C}_{ye}|^2 + \frac{a^2 S_{b_y b_y}}{2T |\hat{C}_{xe}|^2} \quad (35)$$

Définissons maintenant les rapports signaux sur bruits.

Les puissances de signal sur les voies x et y sont :

$$\frac{a^2}{2} |H_2|^2 \text{ et } \frac{a^2}{2} |H_1|^2 \text{ soit encore } \frac{|\hat{C}_{xe}|^2}{\frac{a^2}{2}} \text{ et } \frac{|\hat{C}_{ye}|^2}{\frac{a^2}{2}}$$

Les puissances de bruit sur les voies x et y sont :

$$2BS_{b_x b_x} \text{ et } 2BS_{b_y b_y} \text{ où } [-B, B] \text{ est la bande équiva-}$$

lente de bruit supposée identique pour les deux bruits parasites.

Ainsi on a les rapports signaux sur bruits en entrée et en sortie :

$$\gamma_i = \frac{|\hat{C}_{xe}|^2}{a^2 B S_{b_x b_x}} \quad (36) \quad \text{et} \quad \gamma_c = \frac{|\hat{C}_{ye}|^2}{a^2 B S_{b_y b_y}} \quad (37)$$

On peut alors réécrire (35) en utilisant (36) et (37) soit :

$$\text{Var}(|\hat{H}|) = \frac{|\hat{H}|^2}{2BT} \left( \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_c} \right) \quad (38)$$

Si l'on intègre les signaux sur  $N_d$  périodes avec  $t = \frac{2\pi}{\omega}$  on a :

$$\varepsilon^2(|\hat{H}|) = \frac{1}{2BN_d t} \left( \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_c} \right) \quad (39)$$

avec :

$$\text{Var}(\hat{\Phi}) = \varepsilon^2(|\hat{H}|) \quad (40)$$

REFERENCES

- [1] M. LIMAGE  
Une description des systèmes non linéaires analytiques. Rapport de la Faculté des Sciences Appliquées.
- [2] D.V. WIDDER  
The Laplace Transform. Princeton University Press 1946, Chap. VII, 296.
- [3] J.S. BENDAT and A.G. PIERSOL  
Engineering applications of correlation and spectral analysis. J. Wiley, 1980.
- [4] E. ROUBINE  
Introduction à la théorie de la communication. Tome I, Masson 1970.
- [5] J.F. LIZEE  
Rapport de DEA Sciences des Matériaux, Paris 1981.
- [6] H.B. SIERRA ALCAZAR, A.N. FLEMING and J.A. HARRISON.  
J. Electroanal. Chem. 87 (1978) 339-345.
- [7] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM et J.F. LIZEE  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 201-208.
- [8] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM et J.F. LIZEE  
33e Réunion de la SIE, Lyon, septembre 1982.
- [9] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM and J.F. LIZEE  
Proceedings of the 160th Meeting of the Electrochemical Society, Denver, 1981, 339-341.
- [10] Ph. ALLONGUE  
Thèse, Paris 1983.
- [11] S.C. CREASON, J.W. HAYES and D.E. SMITH  
J. Electroanal. Chem. 47 (1973) 9-46.
- [12] M.D. WIJNEN  
Rec. Trav. Chim. 79 (1960) 1203.
- [13] A.A. PILLA  
J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 467.
- [14] E. LEVART et D. SCHUHMAN  
J. Electroanal. Chem. 31 (1971) 129-136.
- [15] E. POIRIER D'ANGE D'ORSAY  
Thèse, Paris 1966.
- [16] M. KEDDAM  
Thèse, Paris 1968.

- [17] M. KEDDAM, J.F. LIZEE, C. PALLOTTA et J.F. LIZEE  
5e Symposium International sur la Passivité, Bombannes, juin 1983.
- [18] G.M. JENKINS and D.G. WATTS  
Spectral analysis and its applications. Chap. 6. Holden Day .  
San Francisco, 1968.
- [19] G.M. JENKINS  
Time Series, Chap. 18. M. Rosenblatt, ed. J. Wiley, New York, 1963.
- [20] C. GABRIELLI, M. KEDDAM and J.F. LIZEE  
To be published.
- [21] M. GUENOD et A. DURLING  
A discrete time approach for system analysis. Academic Press (1969).

METHODES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAUX

## I N T R O D U C T I O N

Dans cette partie, nous nous efforcerons de décrire les méthodes utilisées pour mesurer les réponses électriques d'un système électrochimique à un saut de température, ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre.

Dans le chapitre I seront expliquées les raisons du choix d'une méthode de chauffage de l'électrode par effet Joule et de mesure de sa température par une technique de "fil chaud". Dans ce chapitre on développera de plus les calculs théoriques permettant de déterminer la température en tout point du système et à chaque instant. La confrontation de ces résultats théoriques avec ceux de l'expérience s'avère indispensable pour s'assurer de la validité de la méthode de mesure.

Au chapitre II, on s'intéressera plus particulièrement au dispositif expérimental lui-même ; seront également exposés les aménagements expérimentaux nécessaires pour rendre cohérent le montage électrique complet qui assure à la fois le chauffage et la régulation du système électrochimique.

Enfin, le chapitre III rendra compte des erreurs éventuelles, du point de vue électrochimique, introduites par la géométrie du dispositif choisi.

## C H A P I T R E I

### CHAUFFAGE ET MESURE DE TEMPERATURE

#### 1) Chauffage de l'électrode :

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour élever la température de l'électrode, et en particulier l'interface électrode-électrolyte. On peut chauffer indirectement une électrode plane de faible épaisseur, en plaçant immédiatement derrière un élément chauffant [1],[2]. Si l'on désire diminuer les constantes de temps d'établissement de la température de l'électrode, on peut préférer la chauffer directement. Certains [3],[4] proposent d'éclairer l'électrode avec une lumière Laser modulée ; cependant cette méthode ne s'affranchit pas des phénomènes photo-électrochimiques parasites.

Dans un premier temps, afin de simplifier le montage expérimental, nous avons préféré un chauffage direct de l'électrode par effet Joule [5]. Le courant de chauffage est un courant alternatif dont la fréquence est suffisamment élevée pour ne pas provoquer des perturbations électrochimiques. Afin d'obtenir des variations de température de quelques degrés, il était nécessaire de disposer d'un élément chauffant de résistance électrique de l'ordre de l'Ohm. Aussi la géométrie cylindrique s'imposait-elle. Une électrode filiforme d'un dixième de mm de diamètre étant simple à réaliser, présente sur une longueur de quelques décimètres une résistance électrique suffisante.

Cependant, un phénomène supplémentaire peut intervenir



à haute fréquence pour des matériaux possédant une permittivité importante (matériaux ferro-magnétiques). Le courant se répartit dans une couche superficielle, c'est l'effet de peau. Un fil ferromagnétique considéré comme un cylindre de longueur infinie et soumis à une différence de potentiel alternative haute fréquence, possède une impédance  $Z$  non purement résistive. Sa réactance se traduit comme une inductance de beaucoup supérieure à la self-inductance du fil. On trouve [6] :

$$Z = \frac{h}{2\pi\sqrt{2} r_i} \sqrt{\frac{\omega_0 \mu}{\gamma}} (1+j) = \frac{r_i}{2\delta} R_0 (1+j) \quad (j^2 = -1) \quad (1)$$

où  $\gamma$  est la conductivité du fil,  $\mu$  sa permittivité,  $\omega_0$  est la pulsation du courant alternatif qui traverse le fil,  $h$  et  $r_i$  sont la longueur et le rayon du fil.

Si  $R_0$  est la résistance du fil à basse fréquence

$$R_0 = \frac{h}{\gamma \pi r_i^2}$$

la relation (1) met en évidence l'effet de peau où  $\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega_0 \mu \gamma}}$  est l'épaisseur de peau. Le courant haute fréquence circule sensiblement dans un cylindre creux de rayon  $r_i - \delta$  et  $r_i$ .

Par exemple pour le fer ( $\gamma^{-1} = 9,71 \mu\Omega \text{ cm}$  et  $\mu \sim 900\mu_0$  à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\mu_0$  étant la permittivité du vide) on trouve  $\delta = 10 \mu\text{m}$  à une fréquence de 250 kHz. Si on utilise un fil de rayon  $50 \mu\text{m}$ , l'effet de peau ne va pas être négligeable à cette fréquence. Par contre, pour un matériau diamagnétique comme le platine ( $\gamma^{-1} \sim 10 \mu\Omega \text{ cm}$  et  $\mu = \mu_0$ ) on trouve :

$$\delta = 310 \mu\text{m} \quad \text{à} \quad 250 \text{ kHz}$$

L'effet de peau ne sera sensible dans un fil de platine que si son rayon est de l'ordre de quelques millimètres.

## 2) Etablissement de la température :

L'étude de l'établissement de la température dans un

fil soumis à un chauffage par effet Joule, sera effectuée suivant qu'un effet de peau intervient ou non.

a) Sans effet de peau :

On a à résoudre un problème de transfert de chaleur dans un système comportant deux milieux : l'électrode considérée comme un cylindre de longueur infinie et de rayon  $r_i$ , et la solution électrolytique prise comme un cylindre de longueur infinie et de rayon  $r_o$  (voir figure 1). Initialement la cellule est maintenue à une température constante  $T_o$ , par un thermostat ; on suppose donc que la limite  $r = r_o$  du système reste à la température  $T_o$  durant le chauffage.

Si on impose au temps  $t = 0$  un courant électrique de haute fréquence (250 kHz) d'amplitude  $I$ , il s'établit dans le fil une source de chaleur de puissance  $P = R_o I^2 / 2$  ( $R_o$  étant la résistance du fil) soit une puissance par unité de volume

$$\mathcal{P} = \frac{P}{h \pi r_i^2} \quad (h \text{ étant la longueur du fil}).$$

Compte-tenu des valeurs relatives des constantes de temps d'établissement du courant de haute fréquence et de la température, on peut admettre que la source de chaleur s'installe instantanément. La résistance du fil étant faible devant celle du milieu environnant, on supposera que l'effet Joule dans l'électrolyte est nul.

Pour  $t > 0$ , la température  $T(r, t)$  en tout point du système va être gouvernée par les équations suivantes [7], [8] [14] :

Dans le fil :  $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + \mathcal{P}$  (2)

Dans le liquide :  $\rho_e c_e \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \Delta T - \rho_e c_e \vec{q} \cdot \vec{\nabla} T$  (3)

$(\rho, c, \lambda)$  et  $(\rho_e, c_e, \lambda_e)$  sont respectivement la masse volumique, la capacité calorifique et la conductivité thermique pour le fil et pour le liquide.  $\Delta$  est l'opérateur Laplacien et  $\vec{v}$  est la vitesse du fluide au point considéré.

On admettra que le fluide est au repos et que les phénomènes de convection naturelle n'entrent pas en ligne de compte. Dans ce cas, étant donnée la géométrie du système, la seule coordonnée d'espace qui intervient est la distance  $r$  du point à l'axe du cylindre. Si  $\theta = T - T_0$  est la variation (on note  $\theta_e$  la température dans le liquide) de température :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \left[ \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] + \mathcal{P}(t) \quad (4)$$

$$\rho_e c_e \frac{\partial \theta_e}{\partial t} = \lambda_e \left[ \frac{\partial^2 \theta_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta_e}{\partial r} \right] \quad (5)$$

avec les conditions limites suivantes :

$$t=0 \quad \begin{cases} \theta = \theta_e = 0 \\ \mathcal{P}(t) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$t > 0 \quad \begin{cases} \mathcal{P}(t) \neq 0 \\ \theta_e(r_0) = 0 \end{cases} \quad (7)$$

$$\theta_e(r_i) = \theta(r_i) \quad (8)$$

$$-\lambda_e \frac{\partial \theta_e}{\partial r}(r_i) = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial r}(r_i) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r}(0) = 0 \quad (9')$$

Les conditions (8) et (9) traduisent la continuité de la température et du flux de chaleur à l'interface métal-liquide ; la condition (9') est d'ordre purement géométrique.

Le système d'équations (4) et (5) ne peut se résoudre simplement dans le domaine temporel ; aussi va-t-on effectuer une transformation de Laplace [9]. Soient  $\bar{\theta}$ ,  $\bar{\theta}_e$  et  $\bar{\mathcal{P}}$  les transformées de Laplace de  $\theta$ ,  $\theta_e$  et  $\mathcal{P}$ , il vient avec  $p = j\omega$  :

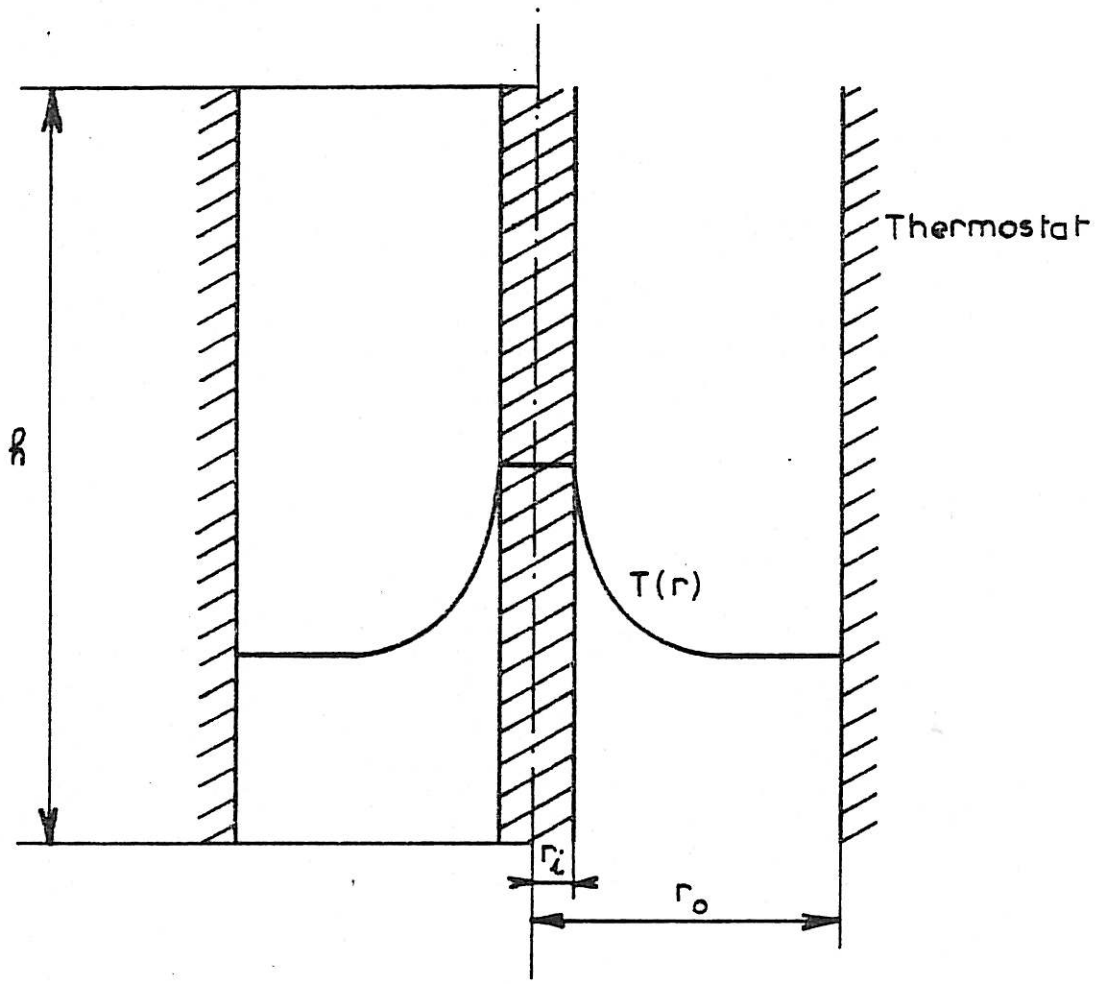


Figure 1 : Schéma de principe du transfert de chaleur.

$$\lambda \left[ \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r} \right] + \bar{P} = \rho c \tau \bar{\theta} \quad (10)$$

$$\lambda_e \left[ \frac{\partial^2 \bar{\theta}_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\theta}_e}{\partial r} \right] = \rho_e c_e \tau \bar{\theta}_e \quad (11)$$

La source de chaleur étant instantanée on a :  $\bar{P} = \frac{\mathcal{P}}{r}$   
 Posons  $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c}$  et  $\kappa_e = \frac{\lambda_e}{\rho_e c_e}$  les coefficients de diffusion thermique dans le fil et dans le liquide. Les équations (10) et (11) sont des équations de Bessel d'ordre 0. Leurs solutions générales sont :

$$\bar{\theta} = A J_0(kr) + B Y_0(kr) + \frac{\mathcal{P}}{\rho c \tau r^2} \quad (12)$$

$$\bar{\theta}_e = A_e J_0(k_e r) + B_e Y_0(k_e r) \quad (13)$$

$J_0$  et  $Y_0$  sont les fonctions de Bessel de première et de deuxième espèces d'ordre 0. On a posé  $k = \sqrt{\frac{-r}{\kappa}}$  et  $k_e = \sqrt{\frac{-r}{\kappa_e}}$

En utilisant les propriétés des fonctions de Bessel [10], les conditions limites (6 à 9) s'écrivent sous la forme :

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} A_e J_0(k_e r_0) + B_e Y_0(k_e r_0) = 0 \quad (14) \\ A_0 J_0(k r_i) + B Y_0(k r_i) = A_e J_0(k_e r_i) + B_e Y_0(k_e r_i) - \frac{\mathcal{P}}{\rho c \tau r^2} \quad (15) \\ k \lambda (A J_1(k r_i) + B Y_1(k r_i)) = k_e \lambda_e (A_e J_1(k_e r_i) + B_e Y_1(k_e r_i)) \quad (16) \\ B = 0 \text{ (qui traduit que } \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r}(0) = 0) \quad (17) \end{array} \right.$$

où  $J_1$  et  $Y_1$  sont les fonctions de Bessel du premier ordre.

La résolution du système linéaire (I) et le calcul de  $\bar{\theta}$  et  $\bar{\theta}_e$  ne peut se faire que numériquement. Nous avons donc mis au point un programme informatique qui calcule les

grandeurs  $\bar{\theta}$  et  $\bar{\theta}_e$  en tout point du système et à toute fréquence. On peut alors atteindre les grandeurs  $\theta(r, t)$  et  $\theta_e(r, t)$  grâce au même calculateur (HP 54/51 C) à l'aide d'un algorithme de FFT. On peut voir figure 2, la variation de température à la surface d'un fil de platine de 100 micromètres de diamètre et de 20 centimètres de longueur qui reçoit une puissance électrique de 1 W.

b) Avec effet de peau :

Le calcul précédent peut être utilisé sous réserve de quelques modifications. Si l'épaisseur de peau  $\delta$  est faible devant le rayon  $r_i$  du fil, on peut admettre que la puissance Joule n'est dissipée que dans un cylindre creux de rayons  $r_i - \delta$  et  $r_i$ , on a alors :

$$q(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq r \leq r_i - \delta \\ \frac{P}{h\pi(r_i^2 - (r_i - \delta)^2)} \approx \frac{P}{2h\pi r_i \delta} & \text{si } r_i - \delta \leq r \leq r_i \end{cases}$$

Le système va donc comporter 3 zones quant aux phénomènes de transfert de chaleur. Premièrement un cylindre central dans le métal où l'on écrira :

$$\lambda \Delta \bar{\theta} = \rho c p \bar{\theta} \quad (18)$$

un cylindre creux qui reçoit la puissance Joule avec :

$$\lambda \Delta \bar{\theta} + \frac{P}{\pi} = \rho c p \bar{\theta} \quad (19)$$

enfin le liquide autour du fil :

$$\lambda_e \Delta \bar{\theta}_e = \rho_e c_e p \bar{\theta}_e \quad (20)$$

Il faut évidemment ajouter les relations de continuité de la température et du flux de chaleur aux interfaces des

$\Phi$  °C

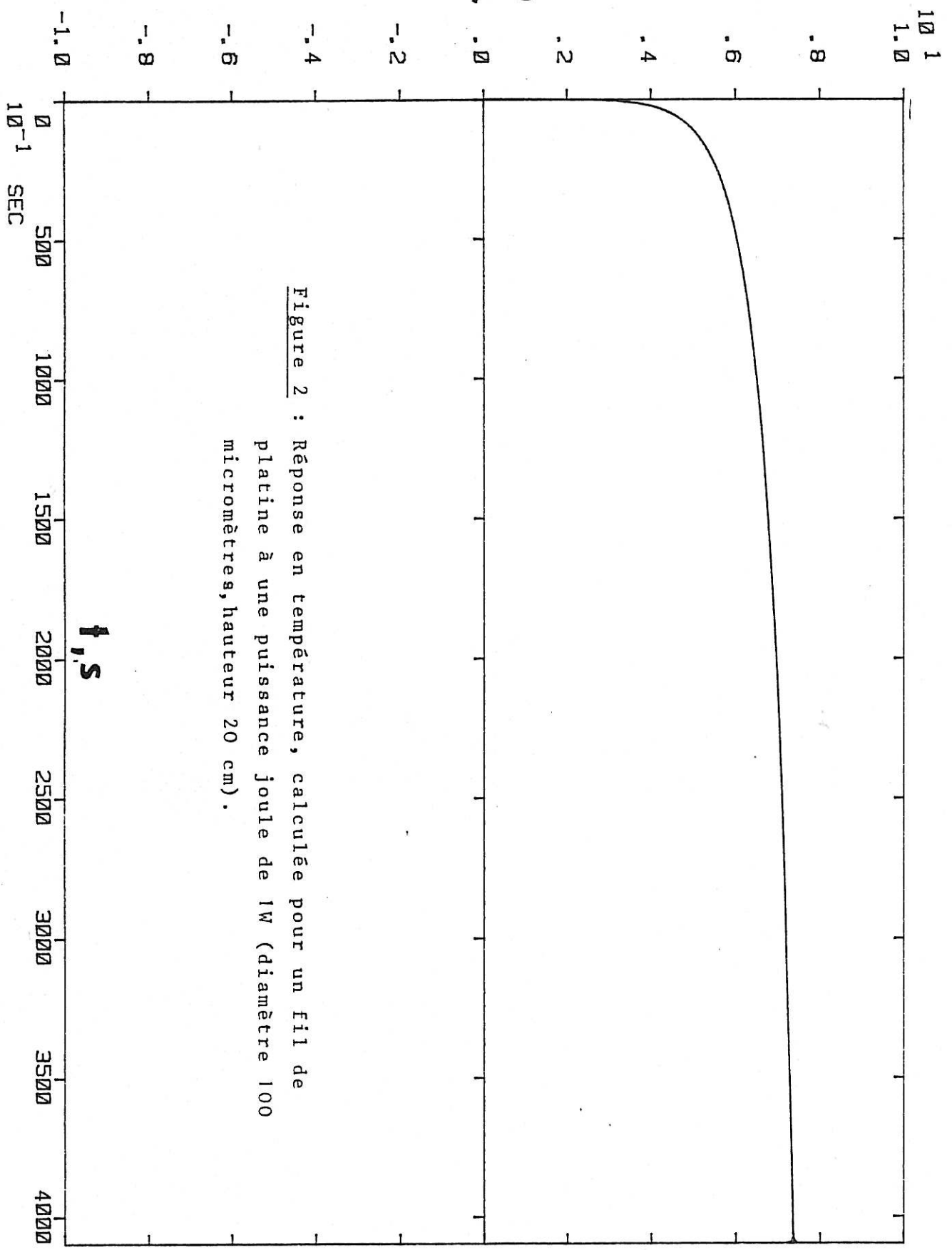


Figure 2 : Réponse en température, calculée pour un fil de platine à une puissance joule de 1W (diamètre 100 micromètres, hauteur 20 cm).

$t, s$

$10^{-1}$  SEC

différentes zones. On peut montrer numériquement qu'en présence d'effet de peau, la température devient rapidement uniforme dans le fil.

On peut cependant calculer analytiquement deux grandeurs qui sont la pente à l'origine et la valeur stationnaire de la température.

### 3) Pente à l'origine

a) La diffusion thermique n'est pas encore sensible, l'équation de comportement s'écrit pour le métal :

$$\rho c \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_0 = \mathcal{P} \quad (21)$$

Ainsi pour un fil de platine de diamètre  $100 \mu\text{m}$  et de longueur 20 cm soumis à une puissance Joule de 1W ( $\mathcal{P} = 160 \text{ W cm}^{-3}$ ) on a :

$$\left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_0 = 222^\circ\text{C/s} \quad (\rho = 21,45 \text{ g/cm}^3, c = 0,032 \text{ cal/g}^\circ\text{C}, h = 20 \text{ cm})$$

Mais cette grandeur ne permet pas de calculer une constante de temps de montée, la réponse temporelle ne pouvant être assimilée même grossièrement à une exponentielle. Soit  $\theta_e$  la valeur stationnaire de la température ; au bout du temps

$\tau = \theta_e / \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_0$ , la température n'a atteint qu'une faible fraction de sa valeur limite.

### b) Limitation en haute fréquence :

Il faut noter que compte-tenu de la capacité thermique du fil à chauffer et des échanges thermiques avec le milieu environnant, l'établissement de la température à sa valeur stationnaire n'est pas instantané. Le paramètre qui caractérise



le mieux les variations de température du système est sa fonction de transfert thermique. Supposons que l'on excite à  $t=0$ , l'électrode par une puissance électrique Joule  $\mathcal{P}(t)$ , on détecte la variation de température  $\theta(t)$ . On peut alors déterminer la fonction de transfert :  $H_T = \frac{\bar{\theta}}{\bar{\mathcal{P}}}$

Sur la figure 12, on a représenté  $H_T$  calculée au moyen du programme informatique cité ci-dessus. On constate qu'aux temps courts (fréquences supérieures à quelques centaines de Hertz), la variation de température n'aura pas atteint de valeur importante. Aussi la mesure de l'impédance thermo-électrochimique s'avère difficile à haute fréquence, la précision des mesures s'en trouve réduite par la présence de bruits parasites inhérents au système et aux chaînes de mesures.

4) Valeur stationnaire :

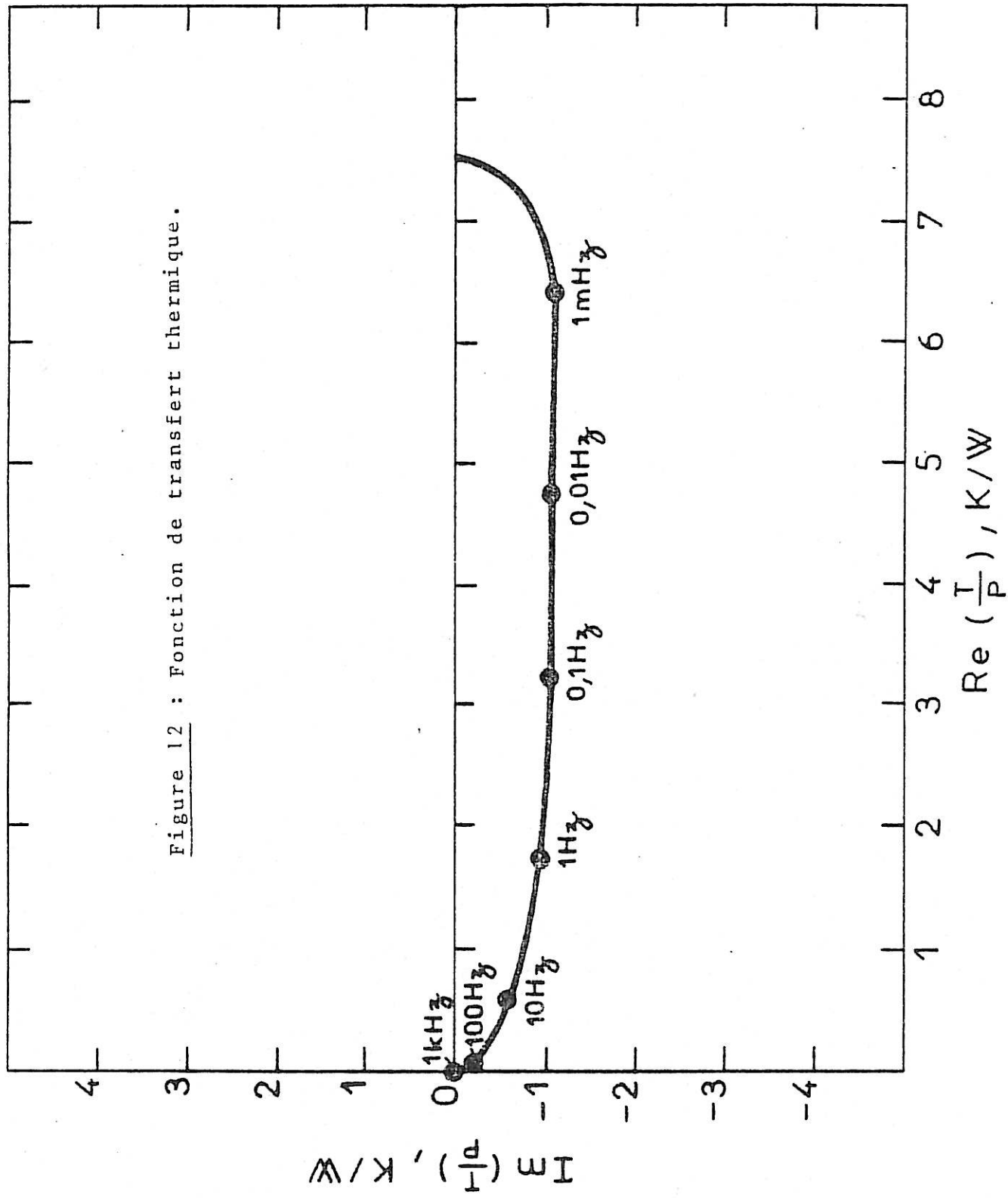
On réécrit les équations (4) et (5) avec  $\frac{\partial}{\partial t} \equiv 0$ , il vient :

$$(II) \left\{ \begin{array}{l} \lambda \left[ \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] + \mathcal{P} = 0 \\ \lambda_e \left[ \frac{\partial^2 \theta_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta_e}{\partial r} \right] = 0 \\ \lambda \frac{\partial \theta}{\partial r}(r_i) = \lambda_e \frac{\partial \theta_e}{\partial r}(r_i) \\ \theta(r_i) = \theta_e(r_i) \\ \theta_e(r_o) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \theta}{\partial r}(0) = 0 \end{array} \right.$$

La résolution du système (II) ne présente pas de difficultés, on trouve alors :

$$\theta_e(r) = -\frac{\mathcal{P} r_i^2}{2\lambda_e} \text{Log}\left(\frac{r}{r_o}\right) \quad (22) \quad \text{et} \quad \theta(r) = -\frac{\mathcal{P} r^2}{4\lambda} + \frac{\mathcal{P} r_i^2}{4\lambda} + \theta_e(r_i) \quad (23)$$

Figure 12 : Fonction de transfert thermique.



Compte-tenu des valeurs relatives de  $\lambda$  et  $\lambda_e$  ( $\lambda \gg \lambda_e$ ) la température dans le fil est uniforme à la valeur  $\theta_e(r_i)$ . Si on prend pour le liquide les caractéristiques de l'eau, on trouve une élévation de température du fil dans les conditions précitées de :

$$\theta_e(r_i) = \theta(r_i) = 7,4^\circ\text{C}$$

( $\rho_e = 1\text{g/cm}^3$ ,  $c_e = 1\text{ cal/g/}^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_e = 1,42 \cdot 10^{-3}\text{ cal/s/}^\circ\text{C/cm}$ ,  $r_e = 1,25\text{ cm}$   
et  $\lambda = 0,2\text{ cal/s/}^\circ\text{C/cm}$ )

La répartition de la température stationnaire dans le système a été représentée sur la figure 3.

On admettra dans la suite que le profil de température reste uniforme dans le fil durant l'établissement de l'état stationnaire. Les résultats sur la température du système calculée à différents instants justifient cette hypothèse (voir figure 4).

## 5) Mesure de la température de l'électrode :

### a) Principe :

De nombreuses méthodes sont préconisées pour mesurer les variations de température de la surface d'une électrode. On peut effectuer une mesure directement par contact d'un capteur sur la surface de l'électrode [11]. En présence d'un gradient de température au voisinage de l'électrode, et en envoyant un faisceau laser tangentiellement à sa surface, on peut déterminer sa température par "effet mirage" [4]. Si l'électrode ferme une chambre à une extrémité, l'autre étant occupée par un microphone, la température sera déterminée par une méthode de spectroscopie photo-acoustique [12], [13]. On peut également placer une thermistance derrière une électrode plane de faible épaisseur [15], [16]. Compte-tenu de la géométrie de l'électrode, nous avons préféré appliquer la

technique du fil chaud [17], [18] en mesurant les variations de sa résistance électrique. Cette mesure de résistance est traditionnellement effectuée par la mesure de la tension de déséquilibre d'un pont, permettant d'obtenir ainsi une grande sensibilité [19]. Dans notre cas, on utilise le courant de chauffage comme courant de mesure.

Remarque : Cette méthode n'est pas applicable pour une électrode en métal très ferromagnétique comme le fer ; son impédance à haute fréquence dépend de la permittivité du matériau (cf. I.1) ; or celle-ci varie rapidement avec le champ magnétique induit. Donc le passage d'un courant de forte amplitude dans un fil de fer, provoquera une variation de résistance de beaucoup supérieure à sa variation par effet purement thermique.

b) Méthode :

La tension de déséquilibre du pont est une tension sinusoïdale de haute fréquence (250 KHz) modulée en amplitude par une grandeur proportionnelle à la variation de résistance du fil. On démodule par détection synchrone avec un signal de référence en phase avec le signal de mesure.

La figure 5 représente le schéma de principe de mesure de la température de l'électrode. Pour le détail du schéma électronique on pourra se reporter à l'annexe. Le circuit de chauffage peut délivrer deux niveaux. Un niveau haut fournit le courant de chauffage et de mesure ; un niveau bas sert au réglage de l'équilibre du pont, il est suffisamment faible pour ne pas échauffer le fil.

On a utilisé un pont de mesure classique, l'Impédance  $Z_0$  est un assemblage de résistances à fort pouvoir dissipatif,

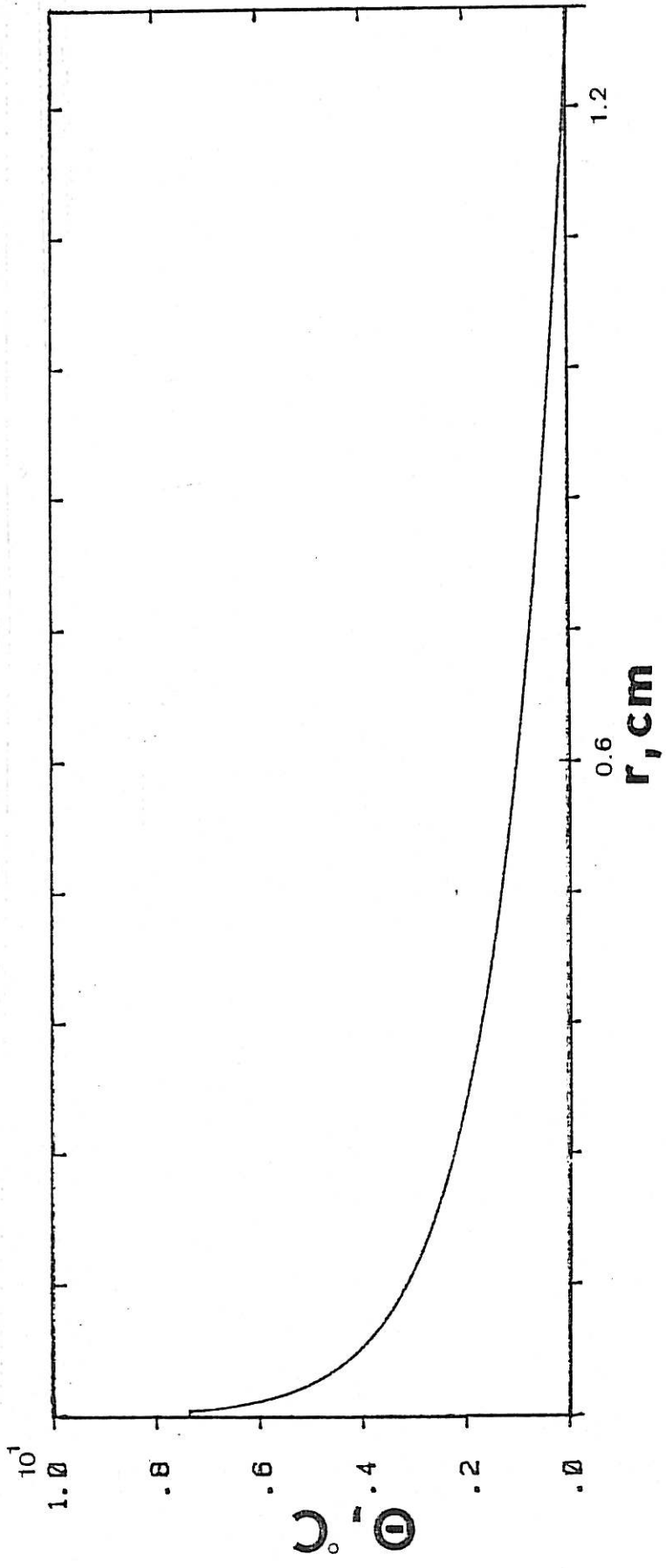


Figure 3 : Profil de la température stationnaire dans le système.

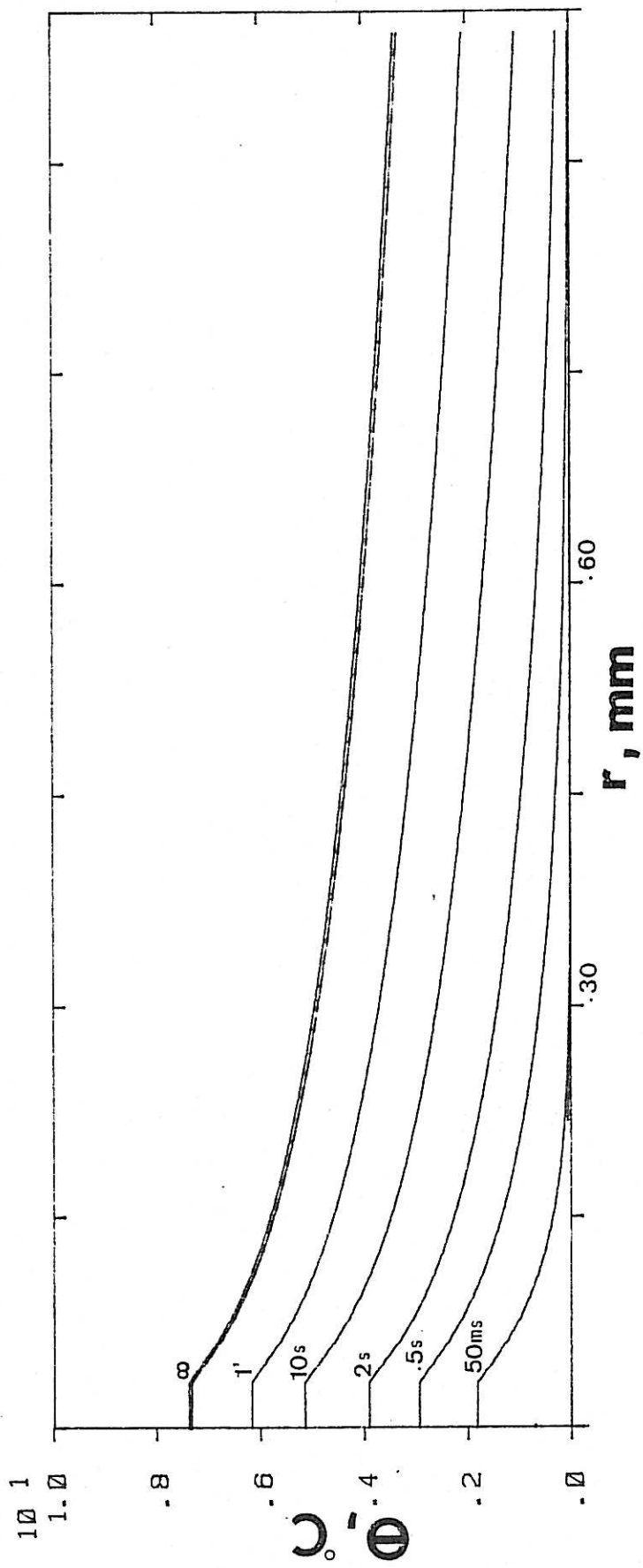


Figure 4 : Profils de température à différents instants.

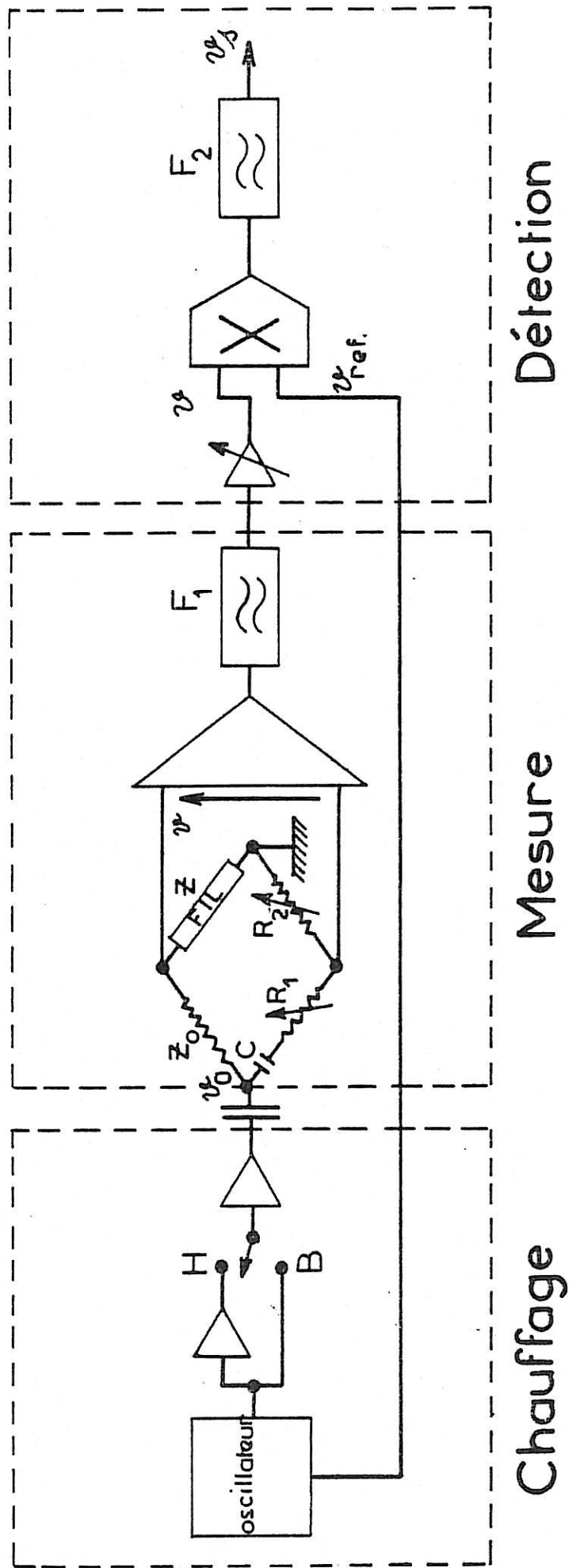


Figure 5 : Schéma de principe de mesure de la température de l'électrode.

de cette façon la branche du pont en série avec le fil va présenter des variations de résistance négligeables quand le courant de chauffage la traversera. Deux potentiomètres constituent la branche haute impédance du pont. Le condensateur C a été nécessaire pour équilibrer la self-inductance du fil et les capacités parasites des câbles.

A l'équilibre, la différence de potentiel des points milieux du pont possède des composantes harmoniques du signal de réglage, dues aux faibles non-linéarités de l'amplificateur de puissance situé en sortie du dispositif de chauffage. Pour augmenter la sensibilité de l'étage de détection il est nécessaire de filtrer le signal de déséquilibre (filtre passif  $F_1$ ). Ce signal filtré et amplifié est multiplié par un signal de référence de même fréquence. Le multiplicateur délivre donc un signal comportant une composante basse fréquence proportionnelle à la variation de résistance du fil et une composante à fréquence double de celle du signal de référence, qu'il s'agit de filtrer (filtre actif  $F_2$ ).

On admet que la résistance du fil varie linéairement avec la température pour de faibles variations. Pour une variation de température  $\theta$ , la résistance  $Z$  du fil va varier de :

$$\delta Z = \alpha \theta Z$$

La tension de déséquilibre du pont est :

$$V = \frac{Z_1(Z + \delta Z) - Z_0 Z_2}{(Z_1 + Z_2)(Z + Z_0)} V_0 \quad (V_0 = \text{tension de sortie du générateur})$$

Si le pont est réglé avec  $Z_1 Z_2 = Z_0 Z$  on aura :

$$V = \frac{Z_1 \delta Z V_0}{(Z_1 + Z_2)(Z + Z_0)}$$

Soit  $G$  le gain total de la chaîne de mesure on pose :

$$\delta = \frac{Z_1 Z}{(Z_1 + Z_2)(Z + Z_0)}$$



Avant détection on dispose du signal  $v_1 = \alpha G z v_0 \theta$   
ainsi la composante basse fréquence détectée vaut :

$$v_s = \frac{\alpha}{2} |z| v_0 v_{ref} G \theta \cos \varphi = \xi \theta \quad (24)$$

où  $\varphi$  est le déphasage entre  $v_1$  et  $v_{ref}$ .

## 6) Vérifications expérimentales :

### a) Etalonnage :

L'équation (24) permet de calculer  $\xi$  qui relie la variation de température et la tension de sortie de l'étage de détection ; on peut en vérifier la valeur expérimentalement. Une thermistance est placée à proximité du fil et on fait varier sa température au moyen d'un thermostat qui régule la température de la cellule électrochimique, et on attend l'établissement d'un régime stationnaire. On a représenté sur la figure 6,  $v_s$  en fonction de la tension de sortie  $v_{th}$  du dispositif de mesure de température avec thermistance (médaillon). ( $\theta = -68,6v_{th} + 99,6$ ) On observe une bonne linéarité pour une variation d'une dizaine de degrés.

Dans les conditions de l'étalonnage on avait :

$$v_{ref} = 4,2 \text{ V}_{pp}, Z = 4,4 \Omega, Z_0 = 1 \Omega, Z_2 = 1,32 \text{ k}\Omega, R_1 = 244 \Omega, C = 6 \text{ nF}$$

$$\omega_0 = 2\pi \times 250 \text{ kHz}, \alpha = 3 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}, v_0 = 37 \text{ mV}_{pp}, G = 6250$$

le déphasage étant négligeable ( $\cos \varphi = 1$ ) on trouve par (24) :

$$\xi = 49,4 \text{ mV}/^\circ\text{C}$$

Par le résultat de la figure 6 on a expérimentalement :  
 $\xi = 48,6 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ , résultat en bon accord avec le précédent.

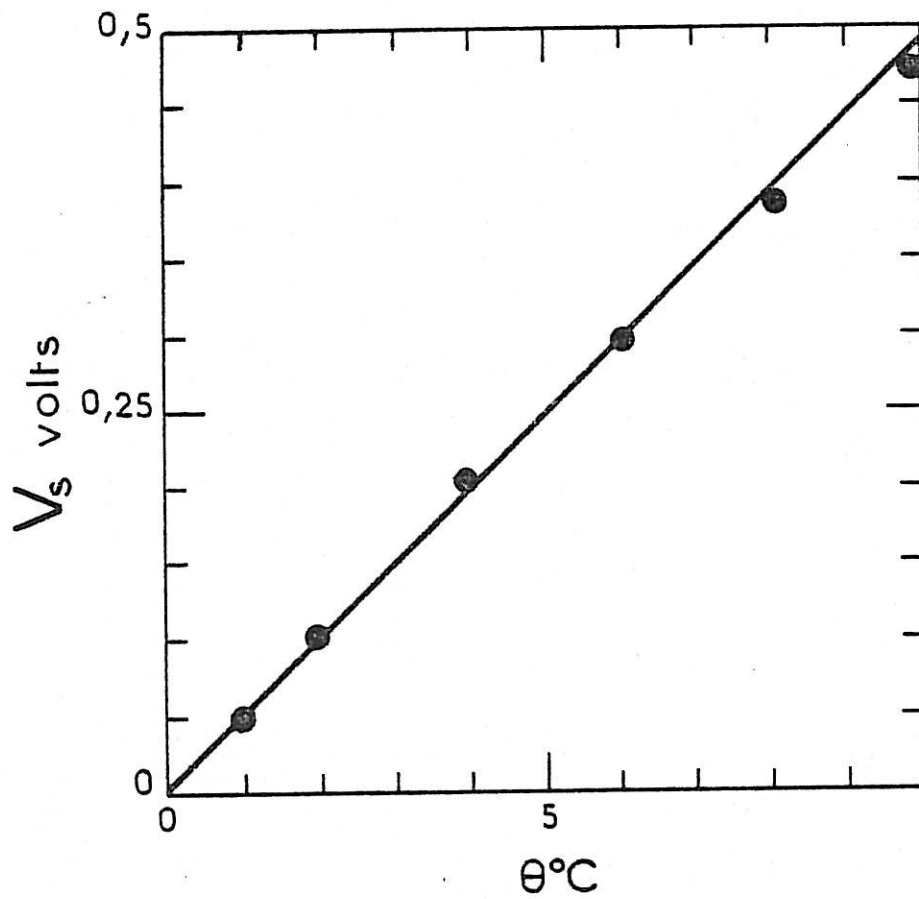
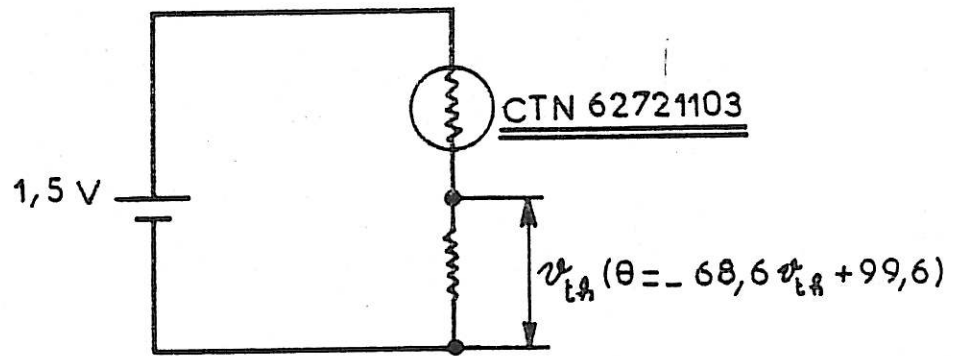


Figure 6 : Etalonnage de la mesure de température au moyen d'une thermistance.

Utiliser le signal de chauffage comme signal de mesure ne permet pas d'évaluer la variation de température du fil après suppression du courant de chauffage ; cependant cela permet d'accroître la précision de la mesure de la température durant son établissement.

b) Vérification :

Une fois étalonnée la chaîne de mesure, il reste à comparer les variations de température mesurées et les variations calculées au paragraphe 2. On a pu ainsi constater que pour un fil de fer, les mesures effectuées n'étant pas en accord avec le calcul théorique, les variations détectées étaient dues à des modifications des caractéristiques magnétiques du matériau. On a représenté sur la figure 7, une comparaison des variations de température théorique et expérimentale d'un fil de platine chauffé avec une puissance de 1W. Les résultats sont en bon accord ; cependant pour les temps longs des différences apparaissent, sans doute dues aux mouvements de convection qui s'instaurent au sein du liquide.

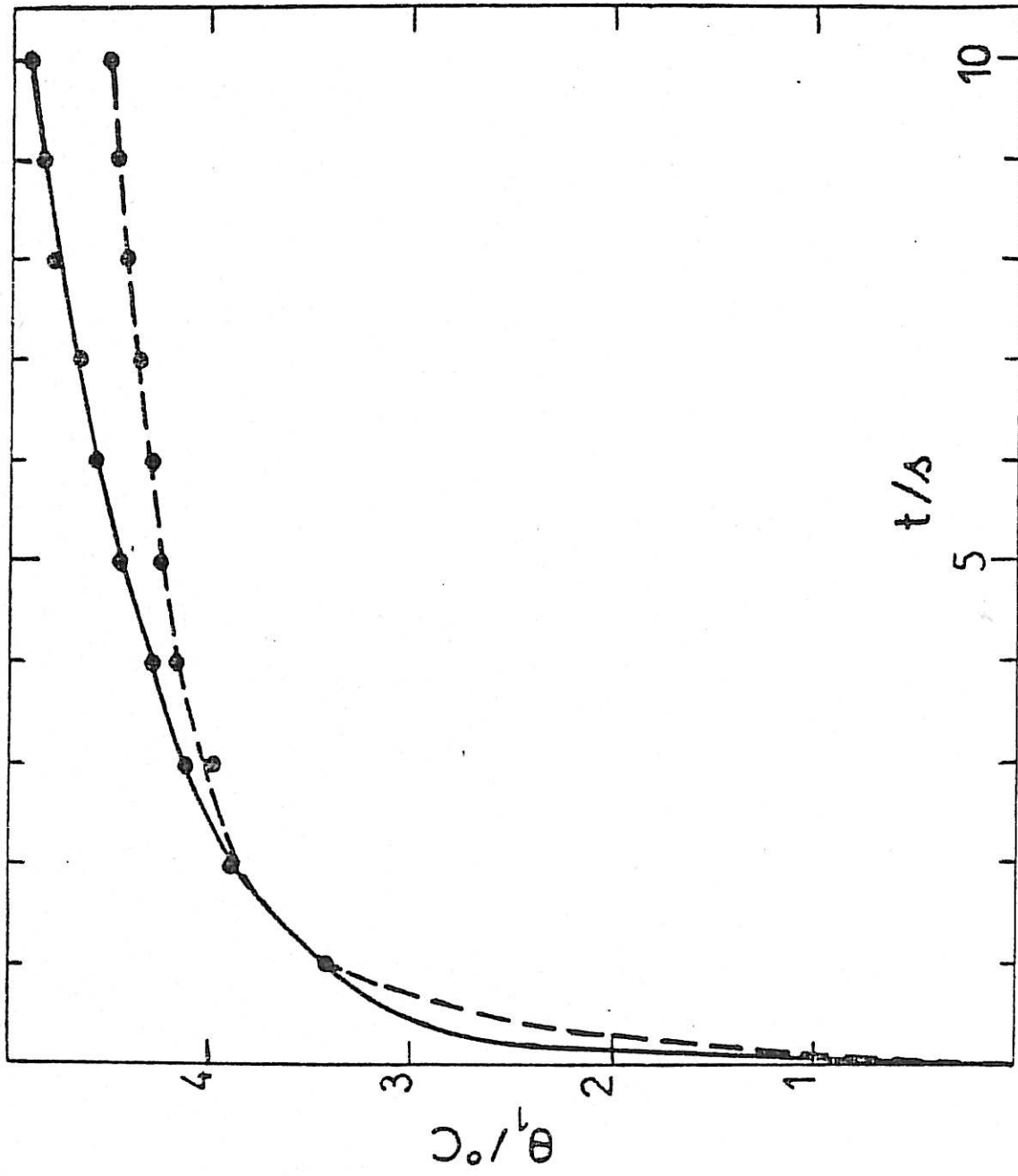


Figure 7 : Comparaison des réponses théoriques (-) et expérimentales (---) à une puissance de 1W.

## C H A P I T R E    I I

### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### 1) Mesure des grandeurs électriques :

Le dispositif de mesure est schématisé sur la figure 8. On a représenté le montage dans le cas d'une régulation potentiostatique. L'électrode n'est rendue active que sur une partie (quelques centimètres) de sa longueur, située au milieu. La partie inactive est isolée par un vernis, qui permet de plus d'éviter les fuites du courant de chauffage dans la solution au voisinage du fil.

Cependant la liaison directe d'une extrémité du fil avec le potentiostat n'est pas possible. En effet, la tension de chauffage appliquée aux bornes du fil est de quelques volts ; ainsi la partie active électrochimiquement présente-t-elle une différence de potentiel importante avec le dispositif de régulation. Nous avons donc interposé un pont électrique entre les deux extrémités du fil et le potentiostat ; cette liaison s'effectue au point milieu de la branche de plus grande impédance du pont. Le schéma en est représenté sur la figure 9. Le condensateur C' est nécessaire pour équilibrer le pont compte-tenu des capacités parasites du circuit de régulation. Notons qu'avec cette configuration, l'alimentation du potentiostat doit être indépendante de celle du circuit de chauffage, sa masse restant flottante.

Par équilibrage de ce dernier pont, on élimine presque complètement les composantes haute fréquence des signaux élec-

trochimiques (dans la mesure où l'électrode de référence ne déphase pas trop en haute fréquence).

2) Description du montage expérimental :

La figure 10 décrit le montage expérimental utilisé. La cellule est en verre et à double paroi. Un cylindre intérieur constitue la cellule électrochimique proprement dite ; le cylindre extérieur est le compartiment qui régule la température de la cellule. Une ouverture à l'extrémité basse de la cellule permet une désoxygénation de l'électrolyte. Une extrémité du fil étant relié au bâti, l'autre est reliée par un fil de cuivre à une partie mobile qui assure au fil un meilleur centrage et une tension mécanique reproductible. Les parties hors cellule sont gainées pour éviter les pertes thermiques et les erreurs de mesures de température.

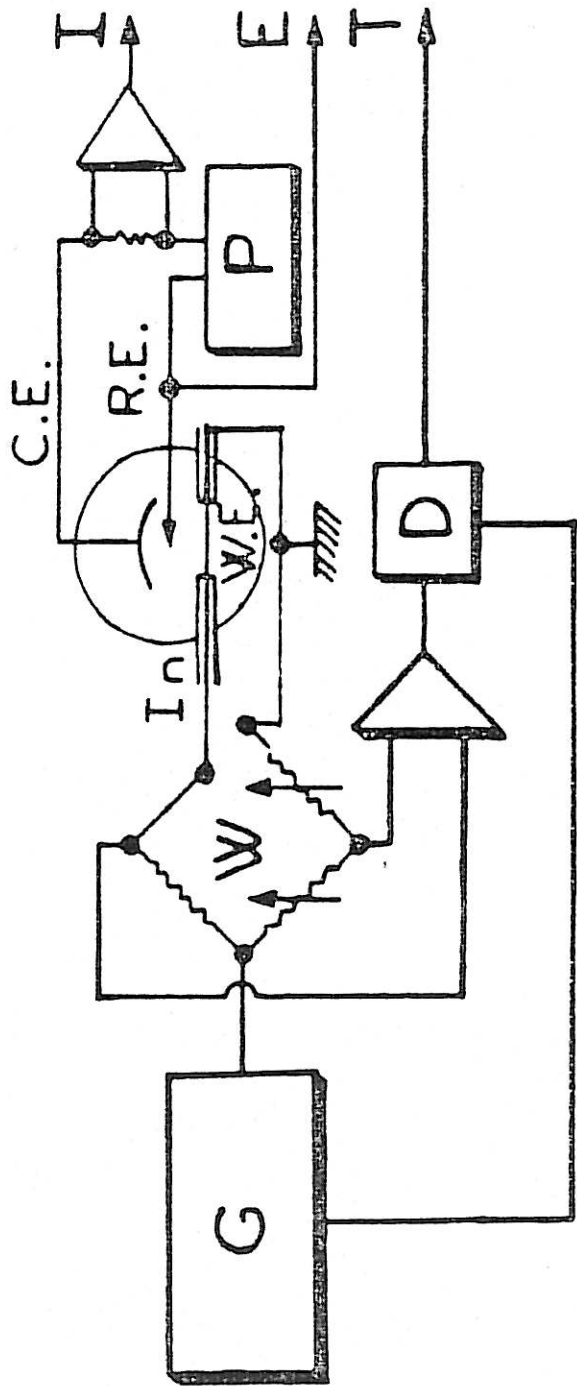


Figure 8 : Schéma global de mesure.

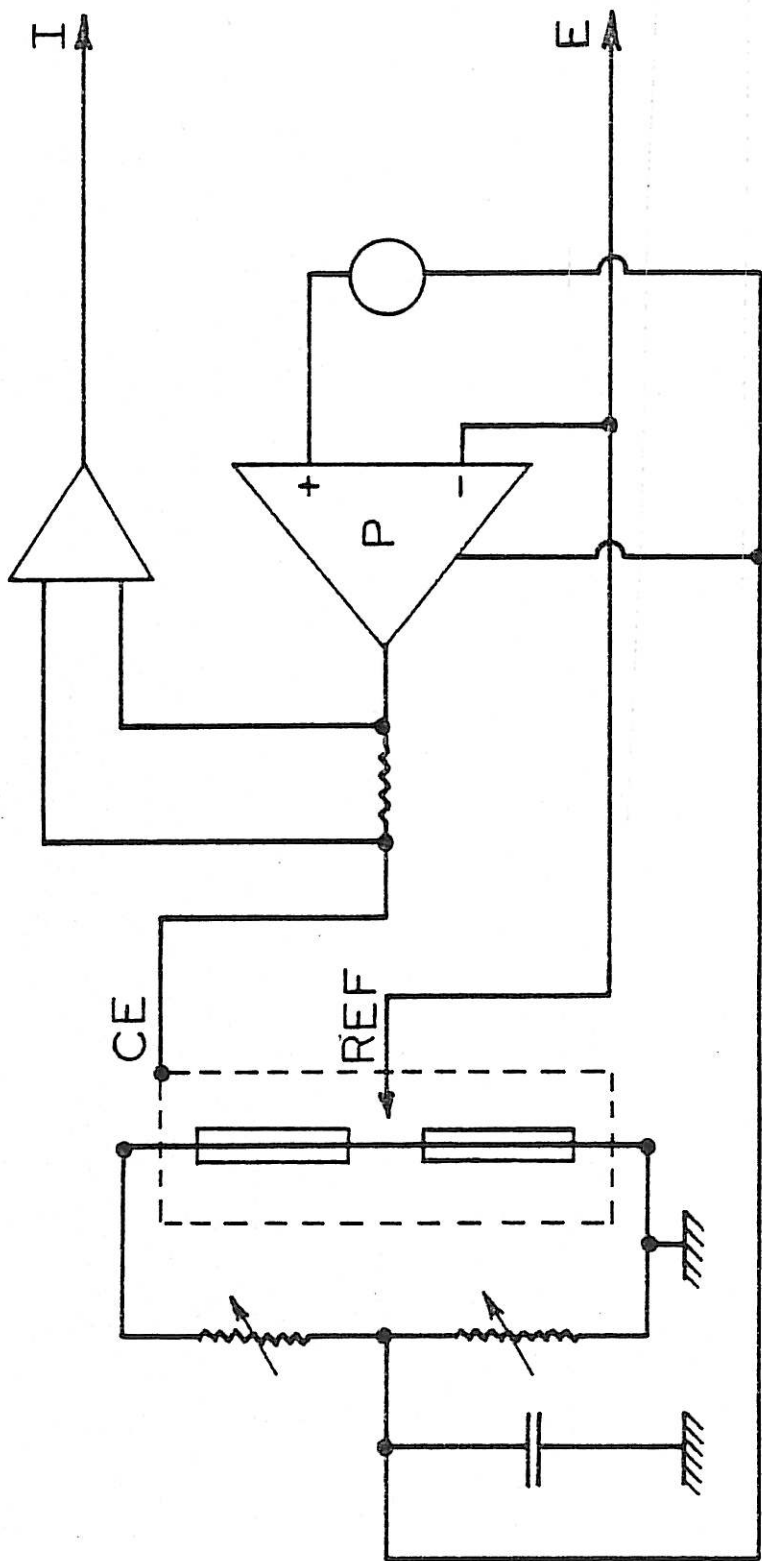


Figure 9 : Principe de régulation en mode potentiostatique.



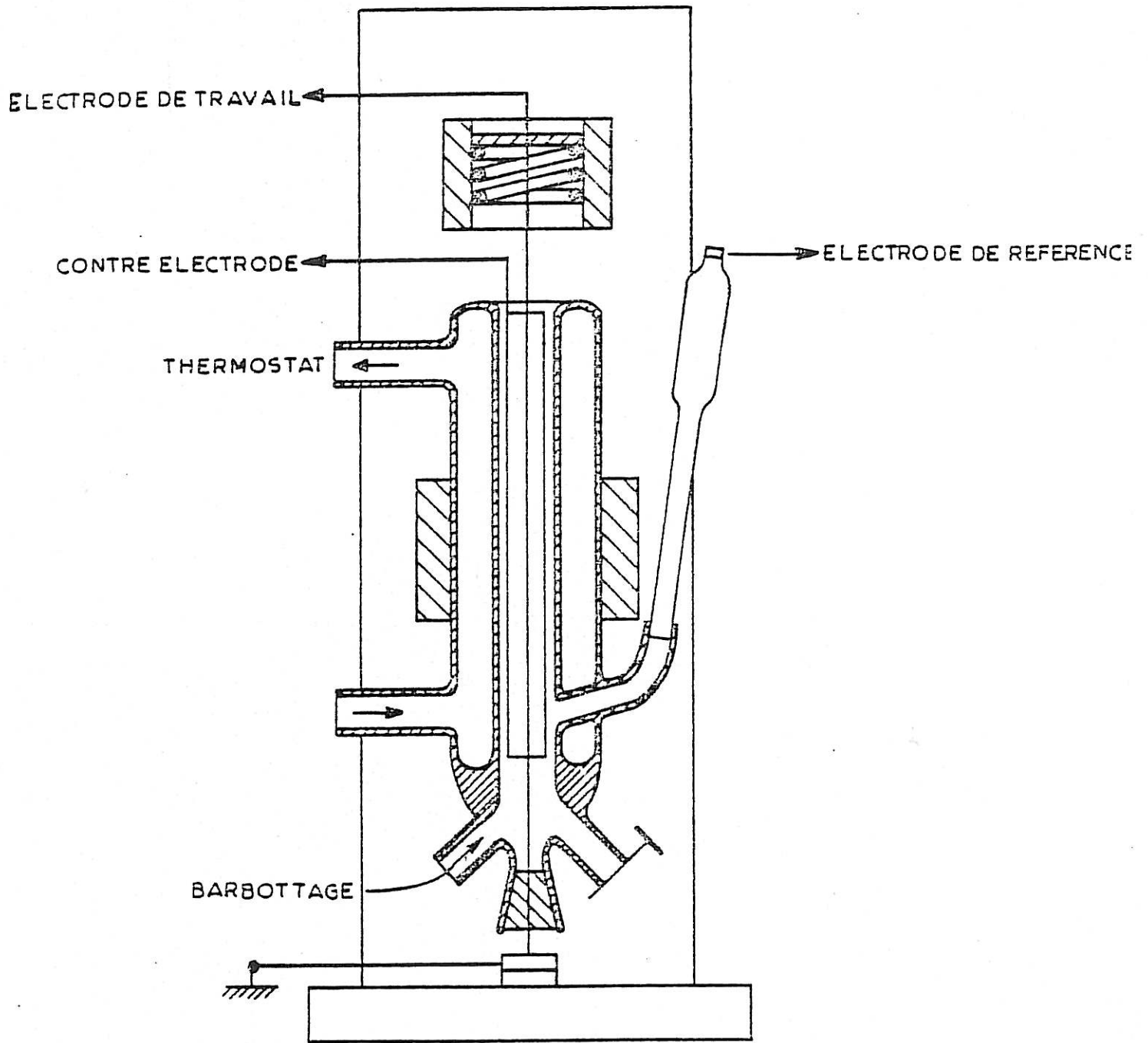


Figure 10 : Schéma d'ensemble du bâti et vue en coupe de la cellule électrochimique.

C H A P I T R E III

PRISE EN COMPTE DES NON-UNIFORMITES DE DENSITE DE COURANT

La géométrie cylindrique de l'électrode implique qu'elle n'est pas équipotentielle quand elle est parcourue par le courant d'électrolyse (loi d'Ohm). Il s'agit donc d'estimer l'écart maximum entre les différentes densités de courant électrochimique atteignant la surface de l'électrode. Nous avons utilisé une méthode proposée par R. Alkire et R. Varjian [20]. Les calculs ont été effectués dans un premier temps quand le fil n'est relié que par une de ses extrémités au dispositif de régulation ; enfin dans un deuxième temps a été traité le cas décrit au II 1) où l'électrode est reliée au système de régulation au moyen d'un pont.

1) Electrode assymétrique :

L'électrode est un cylindre de rayon  $r_i$  dont l'extrémité ( $z = -L_0$ ) est portée au potentiel zéro, sa partie active s'étend de la côte  $z=0$  à la côte  $z=L$  ; la partie supérieure est en circuit ouvert. La contre-électrode est un cylindre de rayon intérieur  $r_o$  portée au potentiel  $\phi_A$  (voir figure 11.a). On suppose que le fil et l'électrolyte ont les conductivités électriques  $\gamma$  et  $\gamma_e$ .

Posons  $\phi_m(z)$  le potentiel dans l'électrode à la côte  $z$ . Il circule dans le métal un courant  $i_m(z)$ , flux d'une densité  $j_m(z)$ . On a alors :

$$-\gamma \frac{d\phi_m}{dz} = j_m(z) \quad (1) \quad \text{et} \quad i_m = \pi r_i^2 j_m \quad (2)$$

avec les conditions limites :

$$\phi_m(-L_0) = 0 \quad (3) \quad \text{et} \quad \phi_m(L) = 0 \quad (4)$$

Soit  $\phi(r, z)$  le potentiel en tout point de l'électrolyte (par symétrie cylindrique,  $\phi$  ne dépend pas de la coordonnée angulaire). Au voisinage de l'interface on posera  $\phi_s(z) = \phi(r_i, z)$ , si la densité de courant  $j_e$  circule dans l'électrolyte, on aura :

$$j_e = -\sigma_e \text{grad}(\phi) \quad (5)$$

(on ne tient pas compte du transport de matière).

On suppose établi le régime stationnaire ( $\text{div}(j_e) = 0$ ), ainsi l'équation de Laplace s'écrit-elle :

$$\Delta\phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (6)$$

Si on suppose les flux radiaux  $\left( \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \right)$ , (6) devient :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = 0 \quad (6')$$

La condition limite est :

$$\phi(r_0, z) = \phi_A \quad (7)$$

$$\text{Soit } j(z) = j_e(r_i, z) \quad (8)$$

la densité de courant à l'interface, en intégrant (6') avec la condition (7), on a la valeur approchée du potentiel :

$$\phi(r, z) = \frac{r_i}{\sigma_e} j(z) \text{Log} \left( \frac{r_0}{r} \right) + \phi_A \quad (9)$$

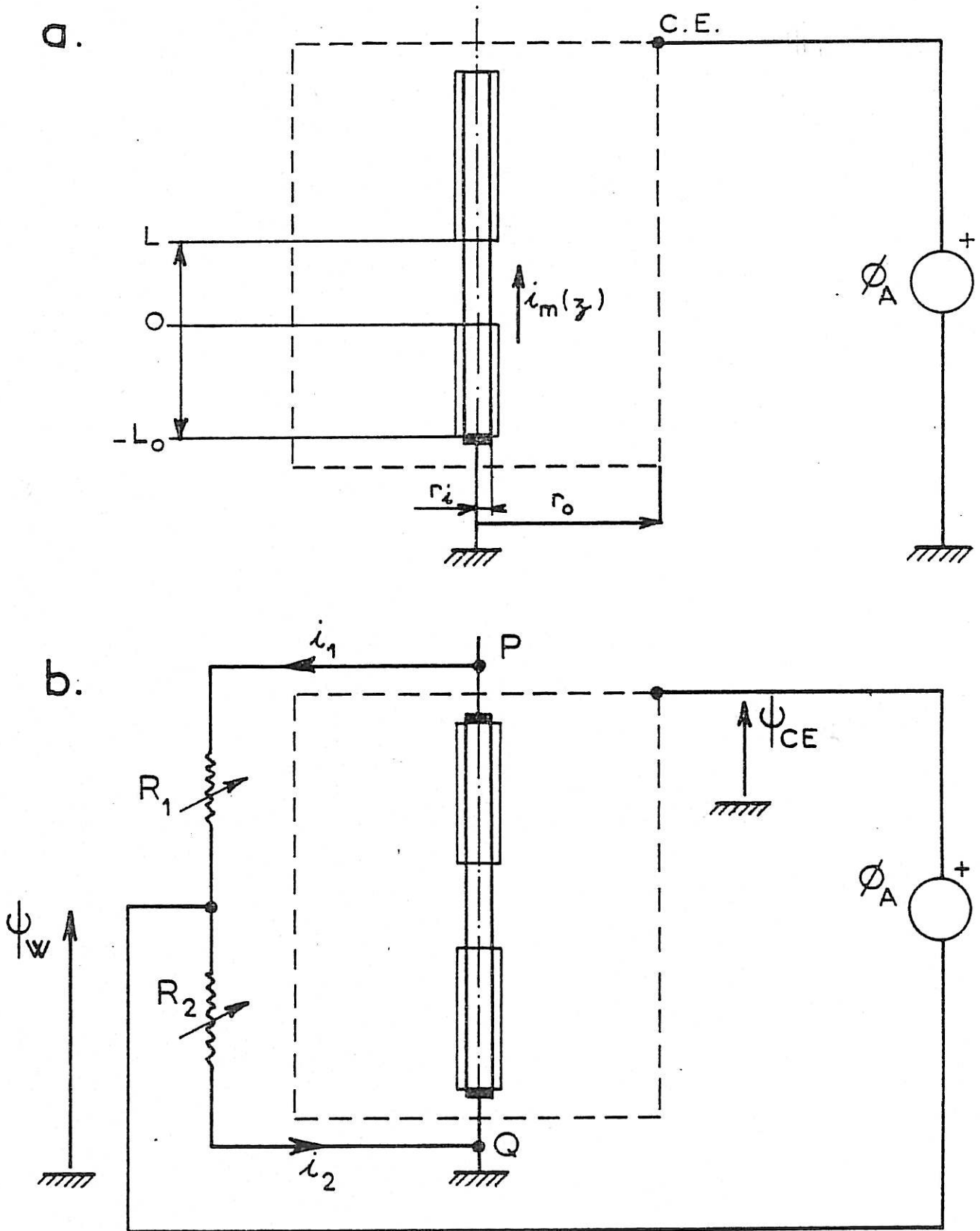


Figure 11 : Représentation schématique de l'électrode  
 a) prise asymétrique  
 b) prise symétrique.

On suppose que le courant  $j(z)$  traverse la couche limite sans altération d'où :

$$(10) \begin{cases} di_m = -2\pi r_i j(z) dz & \text{si } 0 \leq z \leq L \\ di_m = 0 & \text{si } z < 0 \text{ et } z > L \end{cases}$$

Ainsi aura-t-on dans la zone active du fil :

$$\frac{d^2\phi_m}{dz^2} = -\frac{2}{r_i\delta} j(z) \quad (11)$$

et  $\frac{d^2\phi_m}{dz^2} = 0$  dans la zone isolée.

Si on admet que la densité de courant à l'interface suit la loi de Tafel on peut écrire :

$$j(z) = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (\phi_m - \phi_s)\right) - \exp\left(\frac{(\alpha-1)n F}{RT} (\phi_m - \phi_s)\right) \right] \quad (12)$$

On va supposer que  $j(z)$  varie peu autour de la valeur moyenne :

$$\bar{j} = j_0 \left[ \exp\left(-\frac{\alpha n F \phi_A}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F \phi_A}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

Cette approximation nous permet de calculer  $\phi_m$ , utilisant (11), (11') et les conditions aux limites (3) et (4) il vient :

$$(14) \begin{cases} \phi_m(z) = \frac{\bar{j}L}{r_i\delta} (2L_0 + L) & \text{si } z > L \\ \phi_m(z) = -\frac{\bar{j}}{r_i\delta} (z-L)^2 + \frac{\bar{j}L}{r_i\delta} (2L_0 + L) & \text{si } 0 \leq z \leq L \\ \phi_m(z) = \frac{2\bar{j}L}{r_i\delta} (z+L_0) & \text{si } -L_0 \leq z \leq 0 \end{cases}$$

On constate que le potentiel de l'électrode décroît en valeur absolue d'une extrémité à l'autre du fil ; le long de la partie active la plus grande différence de potentiel est :

$$\phi_m(L) - \phi_m(0) = \frac{\bar{j} L^2}{r_i \gamma}$$

Cette différence va introduire des non-uniformités de la densité de courant  $j(z)$  qu'il convient d'estimer. On pose  $\varphi_s = \phi_s - \phi_A$  une application numérique des relations (9) et (14) permet d'écrire que  $|\phi_m - \varphi_s| \ll \phi_A$ , on développe alors l'expression (12) au premier ordre, il vient :

$$j(z) = \bar{j} + \bar{j}' (\phi_m - \varphi_s) \quad (16)$$

avec 
$$\bar{j}' = j_0 \frac{nF}{RT} \left[ \alpha \exp\left(-\frac{\alpha nF \phi_A}{RT}\right) + (1-\alpha) \exp\left(\frac{(1-\alpha) nF \phi_A}{RT}\right) \right] \quad (17)$$

Deux cas se présentent suivant les valeurs de  $\phi_A$ .

a) Transfert réversible (près de l'équilibre) :

On assimile les exponentielles à leur développement au premier ordre :

$$\bar{j}' = j_0 \frac{nF}{RT} \left[ 1 + (1-2\alpha) \frac{\phi_A nF}{RT} \right] \approx j_0 \frac{nF}{RT} \quad (18)$$

Appelons le plus grand écart de densité de courant le long de l'électrode ; il vient par (15) et (18) :

$$\frac{\delta j}{\bar{j}} = \frac{j_0 nF L^2}{RT \gamma r_i} \quad (19)$$

b) Transfert irréversible :

On prendra par exemple  $\phi_A > 0$ , la première exponen-

tielle est négligeable devant la seconde dans les expressions (13) et (17) d'où :

$$j = \bar{j} \left( 1 + (1-\alpha) \frac{nF}{RT} (\phi_m - \psi_s) \right) \quad (20)$$

$$\text{et} \quad \frac{\delta j}{\bar{j}} = (1-\alpha) \frac{nF L^2}{RT r_i \delta} \bar{j} \quad (21)$$

## 2) Electrode symétrique

L'électrode est reliée au système de régulation par un pont (voir figure 11.b). On pose  $r_1$  et  $r_2$  les résistances des parties isolées de l'électrode supérieure et inférieure, et  $i_1$  et  $i_2$  les courants qui les parcourent. Les calculs sont identiques à ceux du paragraphe précédent, seules les conditions aux limites changent par :

$$i_m(0) = i_2, \quad i_m(L) = i_1, \quad \phi_m(L) = (r_1 + R_1) i_1 \text{ et } \phi_m(0) = -(r_2 + R_2) i_2$$

### a) Equilibrage du pont :

On applique au point P un potentiel haute fréquence  $\psi_e$ . Soient  $\psi_{CE}$  et  $\psi_W$  les potentiels de la contre-électrode et du point milieu de la branche haute impédance du pont, il y a équilibre quand  $\psi_{CE} = \psi_W$ . On suppose qu'à cette fréquence (250 kHz) le système électrochimique se comporte comme une résistance ; il n'y a pas de discontinuité de potentiel à l'électrode :  $\psi_m = \psi_s$  où  $\psi_m$  est le potentiel dans le fil et  $\psi_s$  dans l'électrolyte à l'interface. Soit  $\hat{j}$  la densité de courant alternative traversant l'électrolyte, par (11) et (9) on a :

$$\frac{r_i}{\delta e} \left( \text{Log} \frac{r_0}{r_i} \right) \frac{d^2 \hat{j}}{dz^2} = - \frac{2}{r_i \delta} \hat{j} \quad (22)$$

$$\text{on pose : } \lambda^2 = \frac{2 \delta e}{r_i \delta \text{Log} \frac{r_0}{r_i}} = \frac{r'}{L^2 r_e} \quad (23)$$

où  $r_e$  est la résistance de l'électrolyte et  $r'$  la résistance de la partie active du fil.

Soient  $\hat{i}_1$  et  $\hat{i}_2$  les courants alternatifs circulant dans les parties isolées du fil, supérieure et inférieure, en intégrant (22) on trouve :

$$\Psi_m(z) = \frac{\lambda}{2\pi\delta_e} \log \frac{r_0}{r_i} \left[ \frac{\hat{i}_1 \cos \lambda z - \hat{i}_2 \cos \lambda(L-z)}{\lambda \sin \lambda L} \right] + \Psi_{CE} \quad (24)$$

avec les conditions limitées :

$$\Psi_m(0) = -r_2 \hat{i}_2 \quad \text{et} \quad \Psi_m(L) = \Psi_0 + r_1 \hat{i}_1 \quad (25)$$

On suppose que le pont est équilibré d'où  $\hat{i}_1 = \hat{i}_2$ , on a alors par (24) et (25) :

$$\Psi_{CE} = \frac{(1 - \cos \lambda L + r_2 \lambda \pi r_i^2 \delta \sin \lambda L)}{(2 - 2 \cos \lambda L + (r_1 + r_2) \lambda \pi r_i^2 \delta \sin \lambda L)} \Psi_0$$

qui compte-tenu de (23) s'écrit :

$$\Psi_{CE} = \frac{\left(\frac{r'}{2}\right) \operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}}\right) / \frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}} + r_2}{r' \operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}}\right) / \frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}} + r_1 + r_2} \Psi_0 \quad (26)$$

Tout se passe comme si la résistance  $r'$  de la partie active du fil était remplacée par une résistance  $r''$  avec :

$$r'' = r' \left( \frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}}\right)}{\frac{\sqrt{r'}}{2\sqrt{r_e}}} \right) \quad (27)$$

On posera naturellement  $r'_1 = r_1 + r''/2$  et  $r'_2 = r_2 + \frac{r''}{2}$ .

Avec  $\Psi_W = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \Psi_0$  (à l'équilibre), la condition d'équilibre du

pont  $\Psi_W = \Psi_{CE}$  s'écrit :  $R_1 r'_2 = R_2 r'_1$  (28)



Notons que la relation (27) n'a de sens que si l'électrolyte a une faible conductivité devant celle de l'électrode; en effet dans le calcul précédent on a supposé encore que les flux étaient radiaux dans l'électrolyte.

Avec  $\gamma_e^{-1} = 1 \Omega \text{ cm}$ ,  $\delta^{-1} = 10 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $r_i = 50 \mu\text{m}$  et  $r_o = 1,25 \text{ cm}$  on trouve :  $r''/r' = 1,01$

Le pont est supposé équilibré pour le courant haute fréquence le parcourant du point P au point Q, d'où  $R_1 r'_2 = r'_1 R_2$ , si de plus la partie active du fil est centrée ( $r'_1 \approx r'_2$ ), on montre simplement que  $\Phi_m(L) = \Phi_m(0)$  et que la plus grande différence de potentiel est atteinte au centre  $z = L/2$ , on trouve alors que :

$$\Phi_m(L) - \Phi_m(0) = \frac{\bar{j} L^2}{4 r_i \delta} \quad (29)$$

Transposons ce résultat pour le calcul des écarts de densité de courant il vient :

b) Transfert réversible :

Pour  $\delta^{-1} = 10 \mu\Omega \text{ cm}$ ,  $r_i = 50 \mu\text{m}$  et  $n = 1$  et une valeur typique  $j_o = 10 \text{ mA/cm}^2$

$$\frac{\delta j}{\bar{j}} = \frac{n F L^2}{4 R T r_i \delta} j_o = 8 \cdot 10^{-4} \quad (30)$$

c) Transfert irréversible :

avec les valeurs précédentes et  $\alpha = 1/2$  et avec  $\bar{j} = 100 \text{ mA/cm}^2$  on a :

$$\frac{\delta j}{\bar{j}} = (1 - \alpha) \frac{n F L^2}{4 R T r_i \delta} \bar{j} = 4 \cdot 10^{-3} \quad (31)$$

On vient de voir que le coefficient géométrique important dans le calcul des non uniformités de densité de courant électrochimique est :  $L^2/r_i$ .

Le rayon du fil étant fixé afin d'atteindre une résistance électrique de chauffage convenable, la réduction de la partie active du fil à quelques centimètres permet de réduire sensiblement les non uniformités de courant.

Cependant, cette réduction ne doit pas être trop importante si l'on ne veut pas être gêné par les effets de bords, dont on n'a pas tenu compte dans les calculs précédents.

C O N C L U S I O N

Une fois déterminées les méthodes de chauffage et de mesure de la température de l'électrode, la forme et la géométrie du dispositif expérimental de mesure se sont imposées. La réalisation des dispositifs électriques d'excitation et de mesure a demandé une mise au point délicate. La validité des résultats de mesure de température n'a pu être acquise qu'au prix de vérifications théoriques utilisant des calculs informatiques élaborés. De plus, par leur recherche scrupuleuse, les erreurs provenant soit d'interférences entre les différents signaux de mesure, soit de la géométrie elle-même du dispositif, ont pu être contrôlées ou supprimées.

A N N E X E

Description du montage électronique de chauffage et de mesure de la température.

Le schéma électronique est représenté sur la figure 13.

1) Montage de chauffage :

Il comporte trois étages. Un premier étage permet de délivrer un signal de réglage de faible amplitude (B) et un signal, de grande amplitude, de chauffage (H). Il comporte un oscillateur haute fréquence suivi d'adaptateurs d'impédances. On a prévu de plus un multiplicateur ( $M_1$ ) afin de pouvoir moduler en amplitude le signal de chauffage. Le deuxième étage constitue un commutateur logique entre les deux niveaux H et B. Il ne permet la commutation du niveau H qu'au passage à zéro du signal généré par l'oscillateur et commande alors l'interrupteur de sortie ( $C_1$ ). Le signal ne va donc pas présenter de rebonds ni de transitoires parasites. On a disposé en sortie un étage de puissance comportant un amplificateur "push-pull" basse impédance, indispensable pour la faible charge de l'électrode.

De plus, le circuit délivre un signal de référence d'amplitude constante utilisé par le circuit de détection et un signal logique de commutation permettant le déclenchement de l'appareil d'analyse.

2) Montage de détection :

La tension de déséquilibre du pont, amplifiée est filtrée au moyen d'un filtre passif passe-bande, elliptique d'ordre 3. Il passe  $250 \text{ kHz} \pm 50 \text{ kHz}$  avec une atténuation de 45dB par octave, éliminant ainsi les premiers harmoniques du signal de déséquilibre. Le signal filtré est amplifié par un étage de gain 100 ou 1, suivant que l'on est en réglage ou en mesure. Le signal est alors multiplié par le signal de référence de l'oscillateur. Le signal de sortie du multiplieur ( $M_2$ ) est filtré par un filtre passe-bas actif ; on obtient alors en sortie un signal proportionnel à la variation de température du fil.

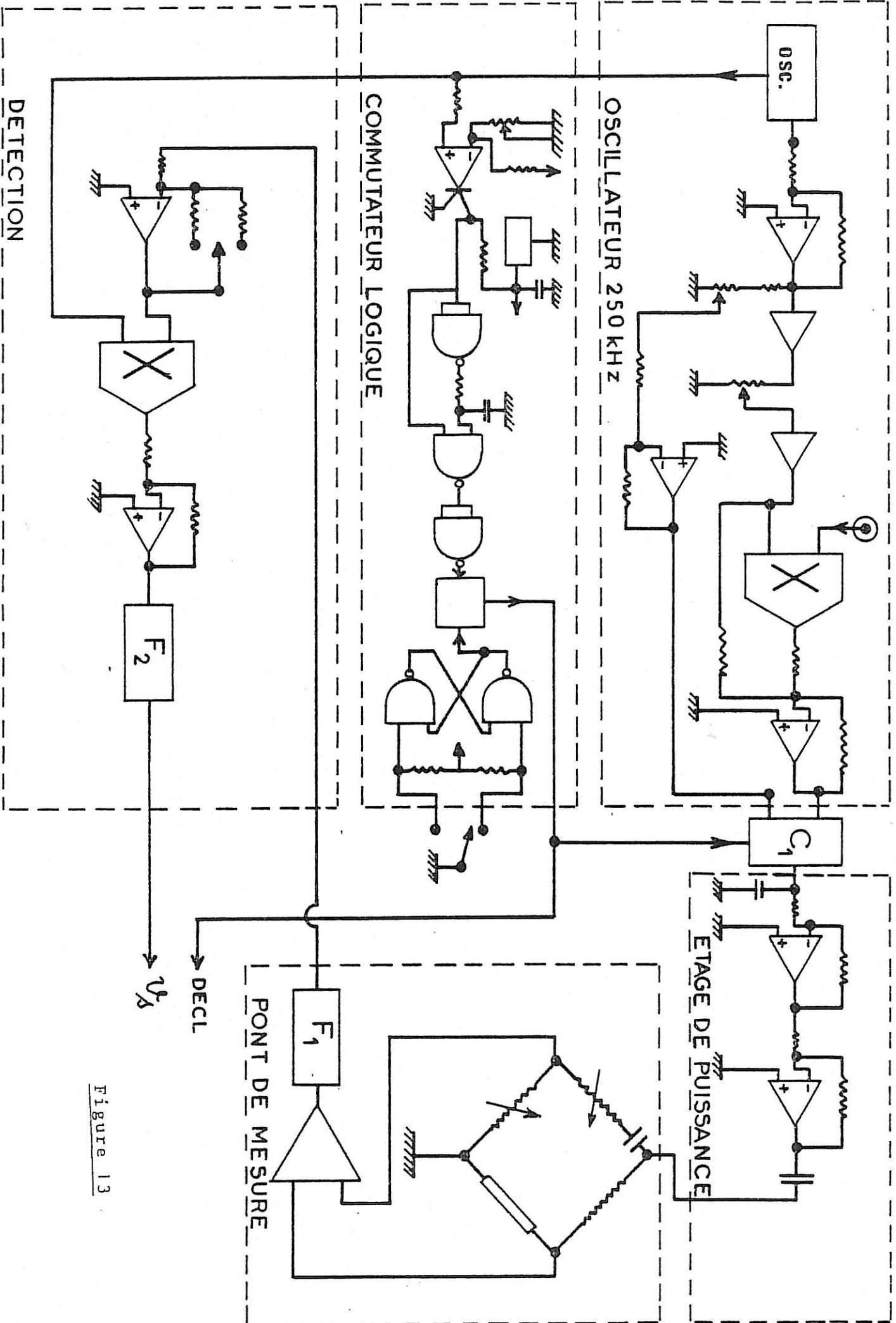


Figure 13

REFERENCES

- 1 A.G. PARSHIN, V.S. PAKHOMOV and Y.A. KOLOTYRKIN  
Corrosion Science 22 (1982) 845-855.
- 2 Y. HARIMA and S. AOYAGUI  
J. electroanal. chem. 69 (1976) 419-422.
- 3 C.C. BARKER and A.W. GARDNER  
J. electroanal. chem. 65 (1975) 95-100.
- 4 J.P. ROGER, D. FOURNIER et A.C. BOCCARA  
33ème réunion de la SIE Septembre 1982.
- 5 C. GABRIELLI, M. KEDDAM and J.F. LIZEE  
published à J. electroanal. chem. 148 (1983) 293-297.
- 6 G. FOURNET  
Electromagnétisme à partir des équations locales  
Chapitre V - Masson 1979.
- 7 H.S. CARSLAW & J.C. JAEGER  
Conduction of heat in solids  
Oxford at the Clarendon Press, 1948.
- 8 R. SIEGEL, E.M. SPARROW  
J. Heat. Transfer, 81 C (1959) 2936
- 9 H.S. CARSLAW & J.C. JAEGER  
Operational methods in Applied Mathematics
- 10 A. ANGOT  
Compléments de Mathématiques, Chap. 7 (1961).  
Editions de la revue d'optique.
- 11 B. CASSAGNE et G. LEROY  
Revue Phys. Appl. 17 (1982) 153 - 161.

- 12 R.E. MALPAS and A.J. BARD  
Anal. Chem. 52 (1980) 109-112.
- 13 H. MASUDA, A. FUJISHIMA and K. HONDA  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 1542-1546.
- 14 T.R. GOODMAN  
Advances in Heat Transfer  
Academic Press, New York (1964).
- 15 A. FUJISHIMA et al, G.H. BRILMYER et A.J. BARD  
J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 840-846.
- 16 A. FUJISHIMA et al, A.J. BARD  
Analytical Chemistry 52 (1980) 682-691.
- 17 C. BORY  
Echanges thermiques par convection naturelle entre l'air  
et les fils  
Publications scientifiques et techniques de la direction  
des industries aéronautiques (1943).
- 18 Y. NAGASAKA and A. NAGASHIMA  
J. Phys. E. Sci. Instrum., 14 (1981) 1435-1440.
- 19 E.B. SMITH, C.S. BARNES et P.W. CARR  
Analytical chemistry, 44 (1972) 1663-1669.
- 20 R. ALKIRE et R. VARJIAN  
Resistive wire electrodes  
43rd meeting of the Electrochemical Society, Chicago, (USA)  
Mai 1973.



- APPLICATIONS -

## INTRODUCTION

L'objet de cette partie n'est pas de présenter un relevé exhaustif des premiers résultats obtenus par cette nouvelle méthode d'étude de la cinétique des processus des réactions électrochimiques. Il semblait préférable de mettre en évidence les résultats qui d'une part prouvent la validité de la méthode et d'autre part ceux qui montrent les précautions et les aménagements à envisager, dans la perspective d'une étude systématique des réactions à l'interface électrochimique.

Afin de conserver une surface active constante, on a utilisé une électrode inattaquable en platine. Une électrode cylindrique se prête mal à l'étude de la corrosion ou de réactions de dissolution. Le premier système utilisé pour tester la méthode est le couple ferreux-ferrique en milieu acide. Dans un deuxième temps, on a appliqué la méthode à l'étude de l'électrocristallisation de l'argent ; on en présentera les résultats de manière plus qualitative. En effet, l'étude de systèmes complexes nécessitera l'aménagement préalable de dispositifs expérimentaux.

Dans tous les cas, on aura utilisé le dispositif expérimental et les méthodes de mesures et de calcul décrits dans les parties II et III précédentes. L'excitation du système était effectué au moyen d'un saut de température de quelques degrés. L'amplitude de la perturbation a été déterminée compte-tenu de l'ordre de grandeur des énergies d'activation des réactions, afin de rester dans un domaine de linéarité, dans des conditions équivalentes à une perturbation de potentiel d'une dizaine de millivolts utilisée pour la détermination des impédances faradiques.

CHAPITRE I

---

ETUDE DE LA REDUCTION DE L'ION FERRIQUE

L'oxydo-réduction du couple ferreux-ferrique en milieu acide est une réaction de transfert de charge simple. Cependant, dans la zone de potentiels anodiques, on décèle un phénomène supplémentaire de blocage de l'électrode que l'on peut attribuer à l'adsorption d'oxygène ; aussi ne nous sommes-nous intéressé qu'à la vague cathodique.

Le système ion ferreux - ion ferrique est moyennement rapide (le courant d'échange pour des concentrations quart-molaire est d'une dizaine de milliampères par centimètre carré [1]). Il n'existe donc pas de zone de potentiel où la réaction de réduction soit irréversible en dehors du palier de diffusion. Aussi a-t-on choisi de travailler avec une faible concentration en ion réducteur pour éliminer les effets de la réaction anodique inverse. Cependant, afin de fixer la valeur du potentiel d'équilibre dans une zone de potentiel raisonnable et de façon reproductible, nous avons choisi un rapport 100 entre les concentrations en ions ferriques et ferreux.

Enfin, on a choisi comme électrolyte support, de l'acide perchlorique molaire, milieu qui assure une bonne reproductibilité des résultats.

Dans le cas d'une électrode à disque, on s'affranchit du contrôle diffusionnel en augmentant la valeur du courant limite de diffusion par une rotation rapide de l'électrode. Cependant pour une géométrie cylindrique, une circulation de l'électrolyte ne permet pas une augmentation sensible du courant de diffusion et entraîne des fluctuations d'ampli-

tude supérieure à celle des réponses thermiques du système. C'est pourquoi nous avons utilisé une solution peu diluée en ions ferriques (0,25M).

Une première étude de la réduction de l'ion ferrique a été effectuée avec une électrode à disque au platine de diamètre 3mm. Le dispositif à disque tournant permet, grâce à une bonne reproductibilité des mesures, de déterminer avec précision les paramètres caractéristiques de la réaction. Cette étude était donc indispensable avant le passage à la géométrie cylindrique.

#### 1) Etude stationnaire

On a relevé sur la figure 1, les courbes courant-tension de la réduction de l'ion ferrique en milieu perchlorique normal à différentes températures. L'électrode de référence était une électrode au sulfate saturée et la contre-électrode une grille de platine de 100 cm<sup>2</sup>. La cellule électrochimique a été portée à différentes températures de façon isotherme. Ces courbes mettent en évidence le processus d'activation thermique de la réaction de transfert et également l'influence de la température sur les paramètres de diffusion : coefficient de diffusion et viscosité cinématique du fluide par l'intermédiaire de l'épaisseur de la couche de Nernst.

On a représenté sur la figure 2, les caractéristiques courant-tension dans le cas de la géométrie cylindrique. La hauteur du palier de diffusion n'étant fixée que par la convection naturelle dans le fluide, des phénomènes plus complexes entrent en ligne de compte quand on élève la température de la cellule ; ainsi est-il difficile d'évaluer les paramètres d'activation thermiques avec cette géométrie, sans perdre de vue également la faible reproductibilité des résultats.

Des mesures effectuées sur l'électrode à disque tournant à différentes vitesses de rotation, ont permis de mettre en évidence que la zone de potentiels où l'on a un contrôle purement de transfert de charges, s'étendait peu au-delà du potentiel d'équilibre. Aussi le tracé des droites de Tafel (figure 3) n'a pu s'effectuer en reportant directement le logarithme du courant en fonction du potentiel, mais en soustrayant la partie due au courant ou de diffusion. Soit respectivement  $I_t$ ,  $I$ ,  $I_{lim}$  le courant total et ses composantes de transfert et de diffusion, on a :

$$\frac{1}{I_t} = \frac{1}{I} + \frac{1}{I_{lim}}$$

On peut observer sur les courbes de la figure 3 une bonne concordance sur plusieurs décades avec des lois d'activation de type Tafel.

On obtient un coefficient d'activation de 120 mV, soit un coefficient de transfert apparent de 1/3.

Le tracé des droites d'Arrhénius (figure 4) permet de conclure que l'énergie libre d'activation de la réduction de l'ion ferrique est de kcal.

On a également observé une variation du potentiel d'équilibre de réaction de 1,7 mV/K, valeur un peu inférieure à celle prévue théoriquement [2].

La variation attendue du potentiel standard de la réduction de l'ion ferrique est de 1,2 mV/°C ; le potentiel d'équilibre est mesuré par rapport à une électrode de référence au sulfate saturée dont la variation standard du potentiel est de -0,8 mV/°C. De plus, compte-tenu du rapport 100 de concentrations en ions ferreux et ferriques, on doit s'attendre à une variation du potentiel d'équilibre de 2,4 mV/°C. En fait, durant ces mesures, on ne peut s'assurer des

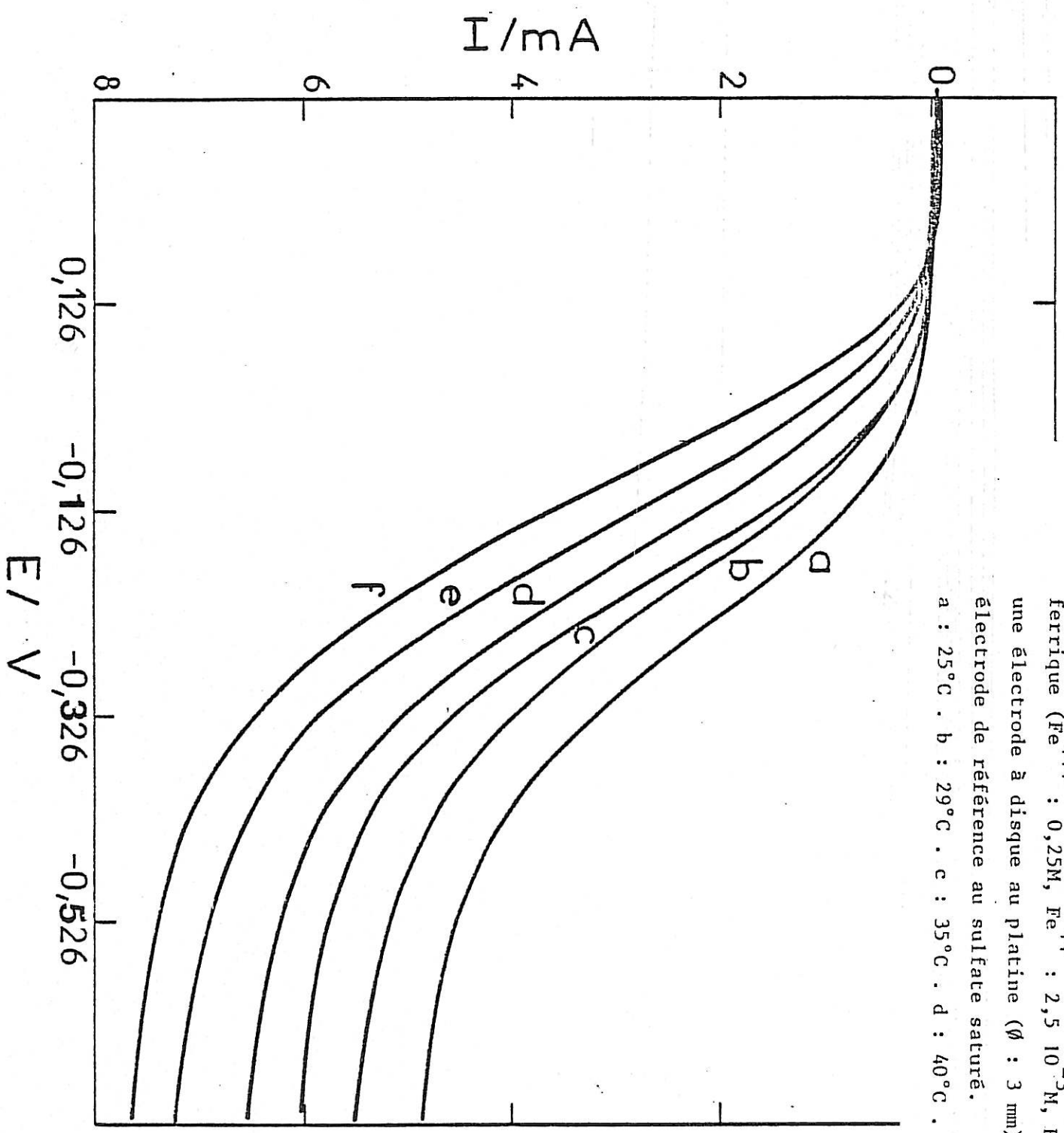


Figure 1 : Caractéristiques courant-tension de la réduction de l'ion ferrique ( $\text{Fe}^{+++}$  : 0,25M,  $\text{Fe}^{++}$  :  $2,5 \cdot 10^{-3}$ M,  $\text{HClO}_4$  : 1M) sur une électrode à disque au platine ( $\varnothing$  : 3 mm), avec une électrode de référence au sulfate saturé.

a : 25°C . b : 29°C . c : 35°C . d : 40°C . e : 45°C . f : 50°C.

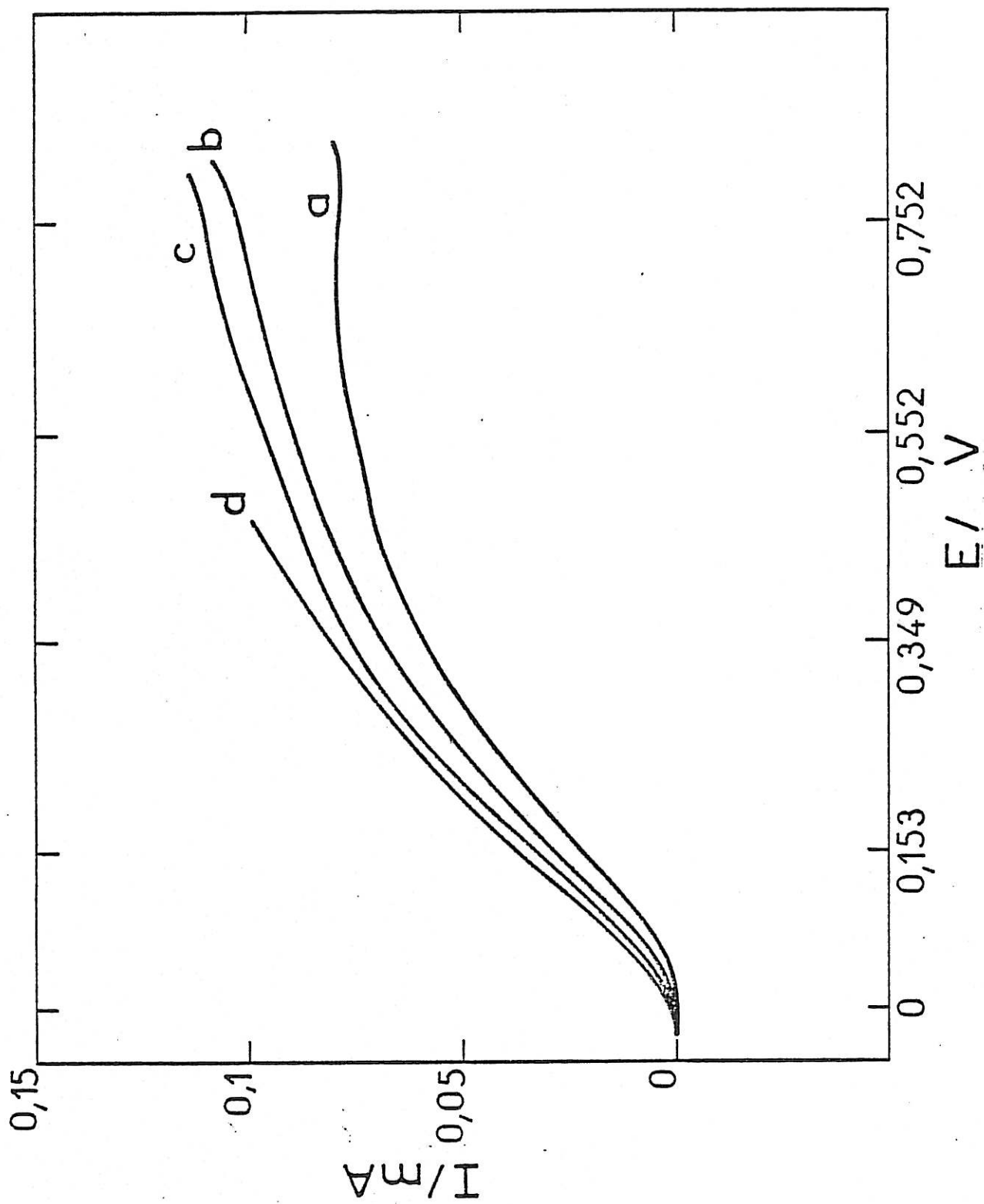


Figure 2 : Caractéristiques courant-tension ( $Fe^{+++}/Fe^{++}$ ) sur une électrode en fil de platine (Référence au platine).  
 a : 25°C . b : 30°C . c : 35°C . d : 40°C.

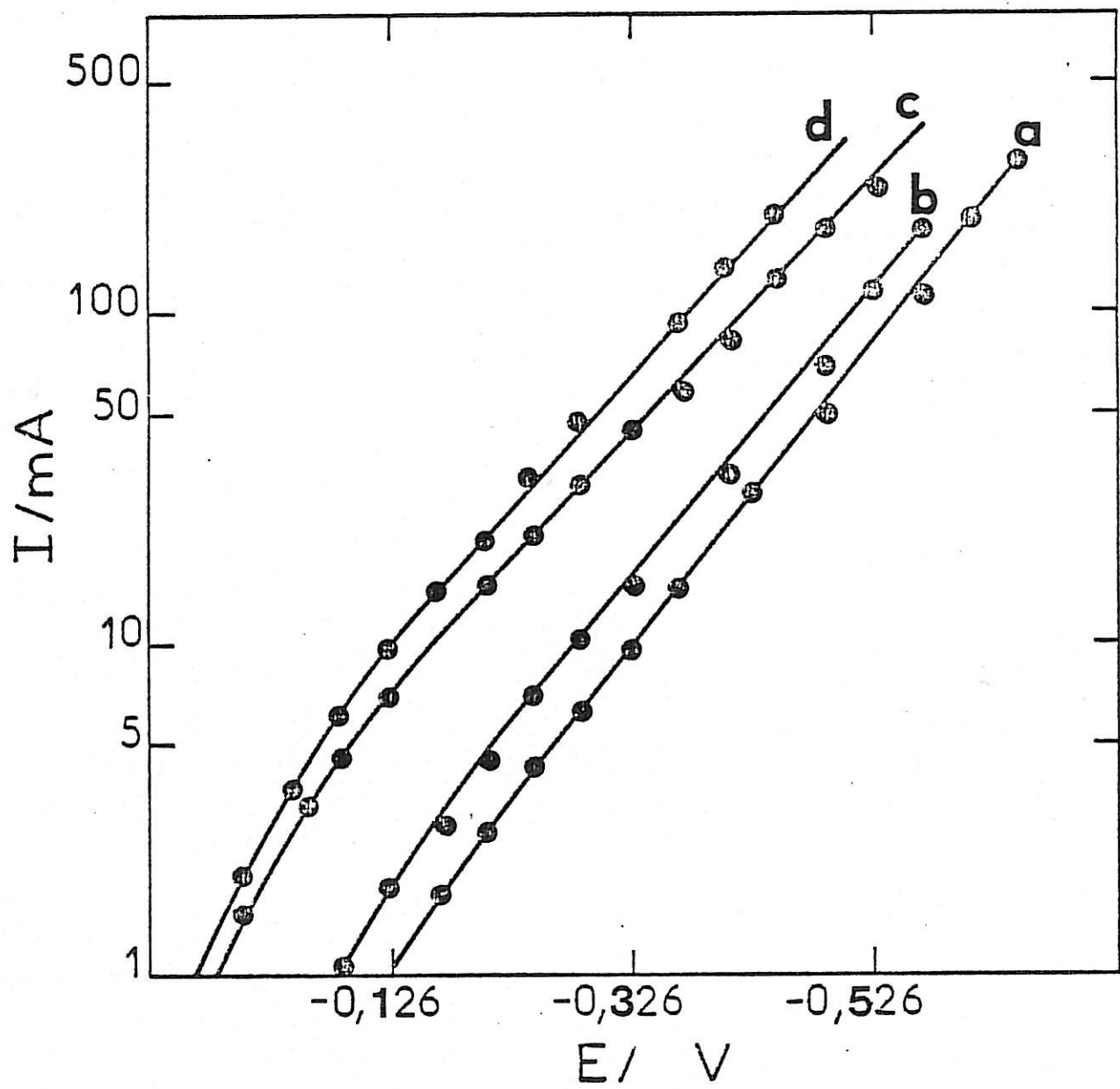


Figure 3 : Droites de Tafel ( $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  électrode à disque)  
 a : 25°C . b : 29°C . c : 50°C . d : 57°C.



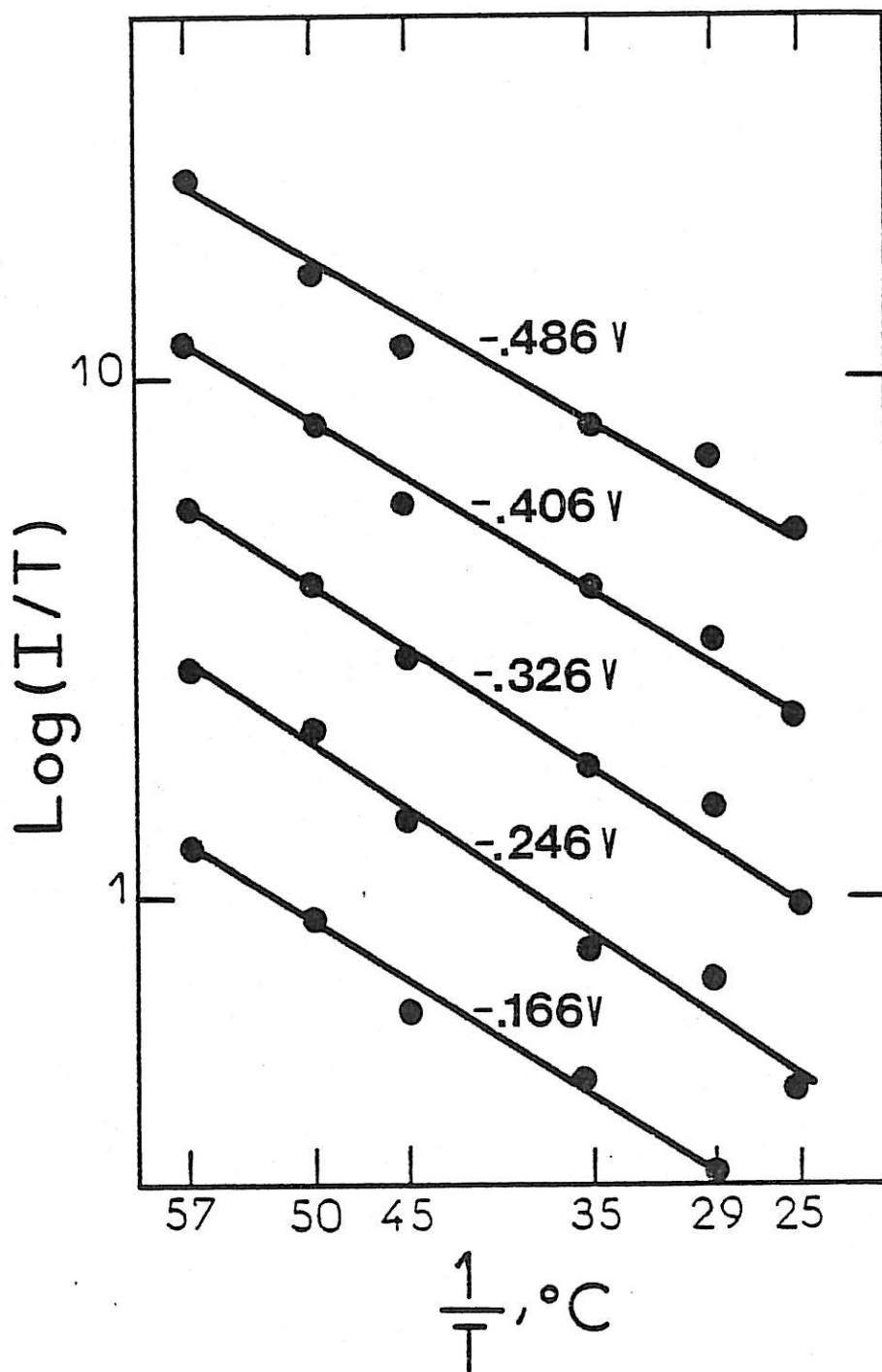


Figure 4 : Droites d'Arrhénus ( $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  électrode à disque).

variations de solubilité du sulfate de mercure au sein de l'électrode de référence ainsi que des pertes thermiques dans cette électrode à plus haute température.

## 2) Etude non stationnaire

### a) Impédance électrochimique

Au moyen d'une régulation potentiostatique, on a effectué des perturbations sinusoïdales de potentiel d'une dizaine de millivolts d'amplitude, afin de rester dans un domaine de linéarité tout en conservant un bon rapport signal sur bruit. On a représenté sur la figure 5 un exemple de l'impédance du système mesurée dans une zone de potentiels de contrôle mixte transfert-diffusion dans le cas du disque tournant. Le tracé de l'impédance dans le plan de Nyquist met bien en évidence le processus de transfert et le processus de diffusion avec la pente caractéristique à  $45^\circ$  en moyenne fréquence.

Des mesures d'impédances effectuées à différentes températures indiquent qu'aux faibles surtensions, la résistance de transfert décroît avec la température. Ces résultats corroborent le fait que le courant d'échange croît avec la température. Aux plus fortes surtensions où le produit  $R_t I$  demeure constant avec le potentiel, on ne peut rien affirmer sur la dépendance de ce produit avec la température et cela compte-tenu de la relative étroitesse du champ d'investigation en température.

### b) Impédances thermo-électrochimiques

On a effectué des sauts de températures en régulation galvanostatique dans un premier temps et en régulation potentiostatique dans un deuxième temps.

b.1) Régulation galvanostatique

Dans ce cas, au voisinage de l'équilibre électrochimique, compte-tenu des faibles densités de courant mises en jeu, on a utilisé un fil de platine comme électrode de référence ; de plus, afin d'avoir une meilleure résolution de potentiel, on a réduit la longueur active de l'électrode de travail.

Des perturbations de températures effectuées à l'équilibre électrochimique montrent le faible déphasage en basse fréquence de la réponse en potentiel. Plus quantitativement, on a relevé l'impédance thermoélectrochimique

$\left( \frac{\Delta E_{eq}}{\Delta T} \right)_{I=0}$  sur la figure 6. Elle montre qu'en deçà d'une fréquence où des phénomènes capacitifs interviennent, cette impédance se comporte comme un élément résistif dans un large domaine de fréquence. Ce résultat est très important car il confirme que la température de l'électrode mesurée directement par résistimétrie selon le principe mis en oeuvre dans notre dispositif, est bien le paramètre qui intervient dans les lois d'activation électrochimique ; en d'autres termes, on mesure effectivement la température au niveau de l'interface réactionnel. Cependant, la valeur trouvée de la variation du potentiel d'équilibre avec la température dans ce cas où l'électrode de référence est maintenue à température constante, reste inférieure à la valeur théorique attendue [2].

On a déterminé les impédances thermo-électrochimiques à différents courants au voisinage de l'équilibre, de façon à ne pas être gêné par les phénomènes de transport de matière. La mesure de la limite basse fréquence de ces impédances permet d'atteindre l'enthalpie de réaction et le coefficient d'activation ; cependant, vu l'étroitesse du domaine de potentiels étudié et la mauvaise précision des mesures, on ne peut raisonnablement qu'estimer l'enthalpie de réaction, soit :

kcal.

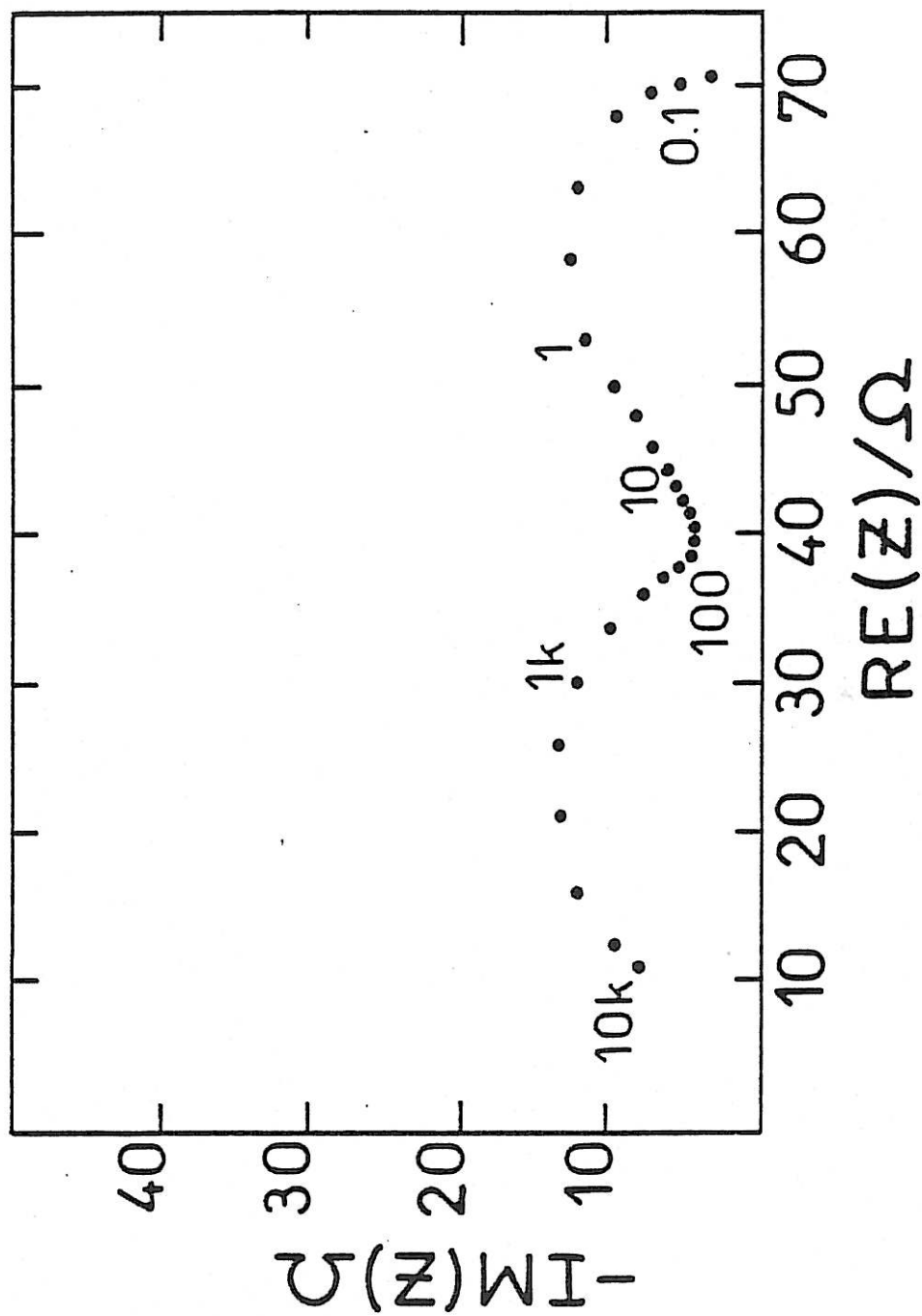


Figure 5 : Impédance électrochimique ( $Fe^{+++}/Fe^{++}$  électrode à disque)

$T = 25^{\circ}C$ .

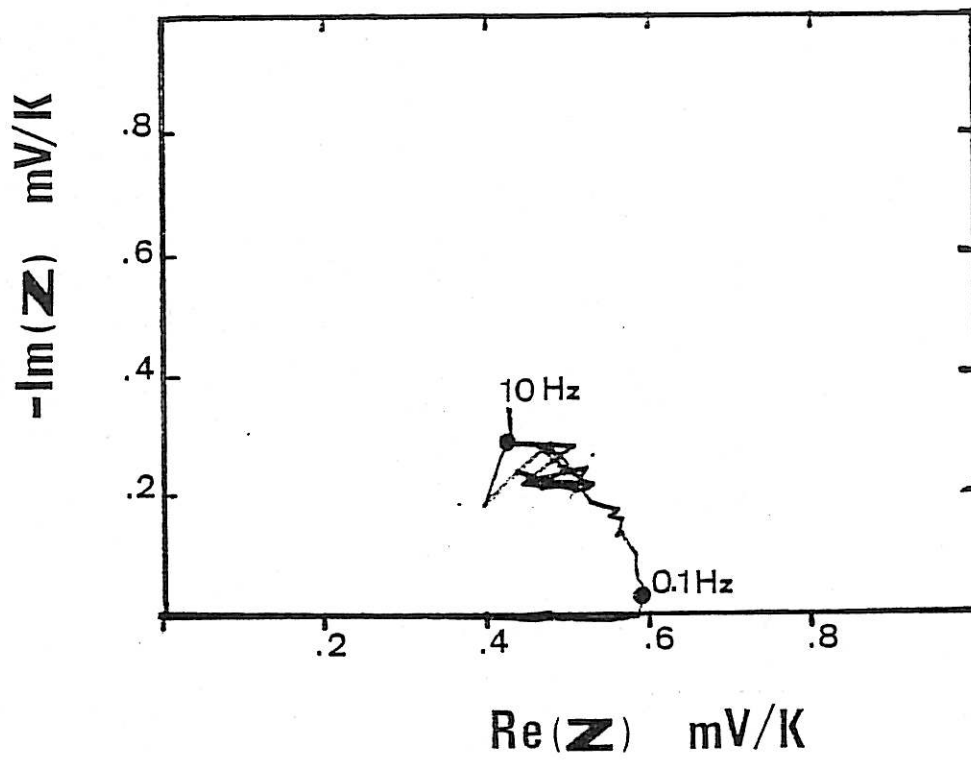


Figure 6 : Impédance thermo-électrochimique ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) au potentiel d'équilibre.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### b.2) Régulation potentiostatique

Afin de s'affranchir des effets de la réaction anodique inverse, on s'est placé dans une zone de potentiel, de contrôle mixte transfert-diffusion. Des mesures d'impédance thermo-électrochimique  $(\frac{\Delta T}{\Delta I})_E$  ont été effectués entre 10 Hz et quelques millihertz. Pour les fréquences supérieures à ce domaine, les rapports signaux sur bruits étaient trop médiocres pour accorder un sens aux mesures.

Ce résultat était prévisible grâce à l'examen de la figure 42 de la partie précédente. L'application d'un signal électrique de chauffage de faible densité de puissance en haute fréquence ne permet pas des excitations rapides de température compte-tenu des constantes de temps thermiques de l'électrode à chauffer. La forme du signal électrique de chauffage est à adapter pour une investigation en plus haute fréquence.

On a représenté sur la figure 7 un exemple d'impédance effectué à un potentiel de -300mV par rapport à une électrode de référence au sulfate saturée. La fréquence maximum de l'échantillonnage était de 1 Hz, cependant, la partie haute fréquence n'est pas représentée car compte-tenu du type du signal d'excitation, le rapport signal sur bruit est trop faible [3]. La limitation ici n'est pas d'ordre technique comme dans le cas précédent mais liée au traitement des signaux. La validité de la mesure dans la partie basse fréquence est assurée par la valeur proche de l'unité de la fonction de cohérence des signaux d'entrée et de sortie.

Le tracé dans le plan de Nyquist met en évidence une boucle capacitive en moyenne fréquence et une boucle inductive en très basse fréquence. Ce phénomène inductif peut être également observable sur la réponse temporelle du courant électrochimique.

La limite basse fréquence ne correspond pas à la pente de la courbe courant-température stationnaire. Afin de s'assurer que ce résultat n'est pas imputable à un phénomène purement diffusionnel apparaissant dans le cas de la géométrie cylindrique en absence de convection forcée de l'électrolyte, on a mesuré la partie basse fréquence de l'impédance faradique au même point de régulation. Pour cela, on a utilisé le calculateur à transformée de Fourier et un bruit blanc comme signal d'excitation. On a reporté sur la figure 8 cette impédance tracée dans le plan de Nyquist. Ce résultat ne fait pas apparaître de phénomène inductif à très basse fréquence ; son comportement à plus haute fréquence est en bon accord avec les impédances mesurées au moyen de l'électrode à disque tournant en mode d'excitation sinusoïdal.

Ainsi le comportement observé sur l'impédance thermo-électrochimique est plus vraisemblablement interprétable en termes de convection naturelle.

En effet, le gradient de température imposé entre l'électrode et le sein de la solution entraîne des mouvements convectifs à grande constante de temps d'établissement dans le fluide, augmentant sensiblement le courant limite de diffusion [4]. Aussi la partie diffusion de l'impédance thermo-électrochimique est-elle modifiée par l'apparition de ce phénomène que l'on doit considérer comme parasite puisqu'il n'est pas pris en compte dans la description théorique de l'impédance thermo-électrochimique en présence d'un contrôle par le transport de matière.

L'étude de système électrochimique dans la zone de contrôle partiel par transport de matière est donc difficile en moyenne et basse fréquence, au moyen d'une électrode cylindrique immobile. Il serait alors souhaitable d'adapter le dispositif de perturbation de température à une électrode à disque tournant ; dans ce cas, la convection forcée imposée au fluide permettrait de s'affranchir de l'effet introduit par le gradient de température.

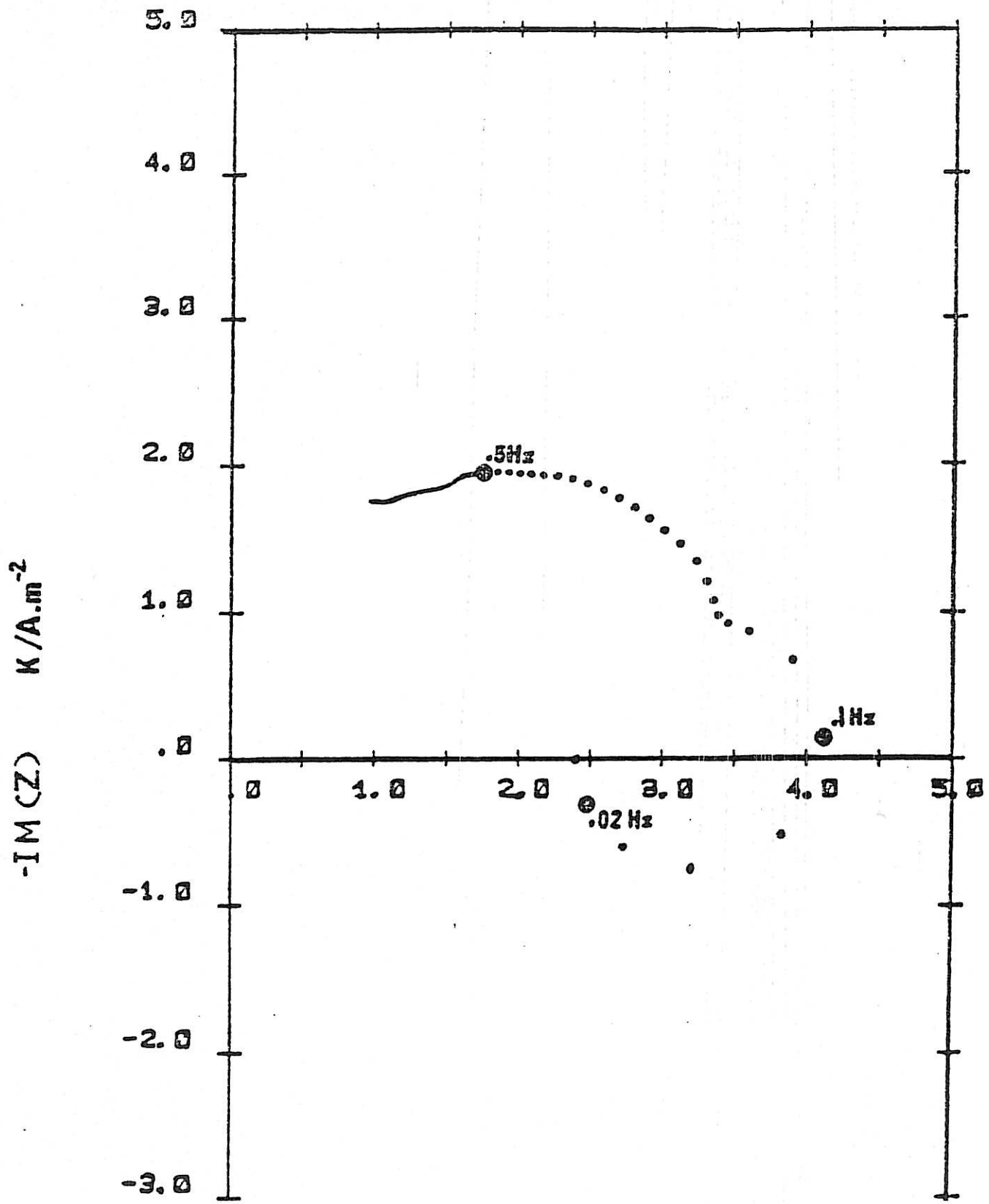
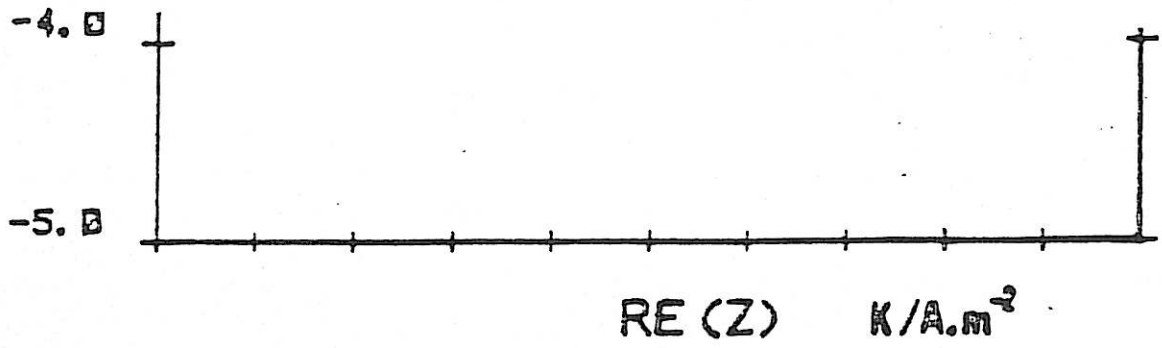


Figure 7 : Impédance thermo-électrochimique ( $Fe^{+++}/Fe^{++}$ ) en régulation potentiostatique.  $E = -300$  mV/SSE et  $T = 25^{\circ}C$ .





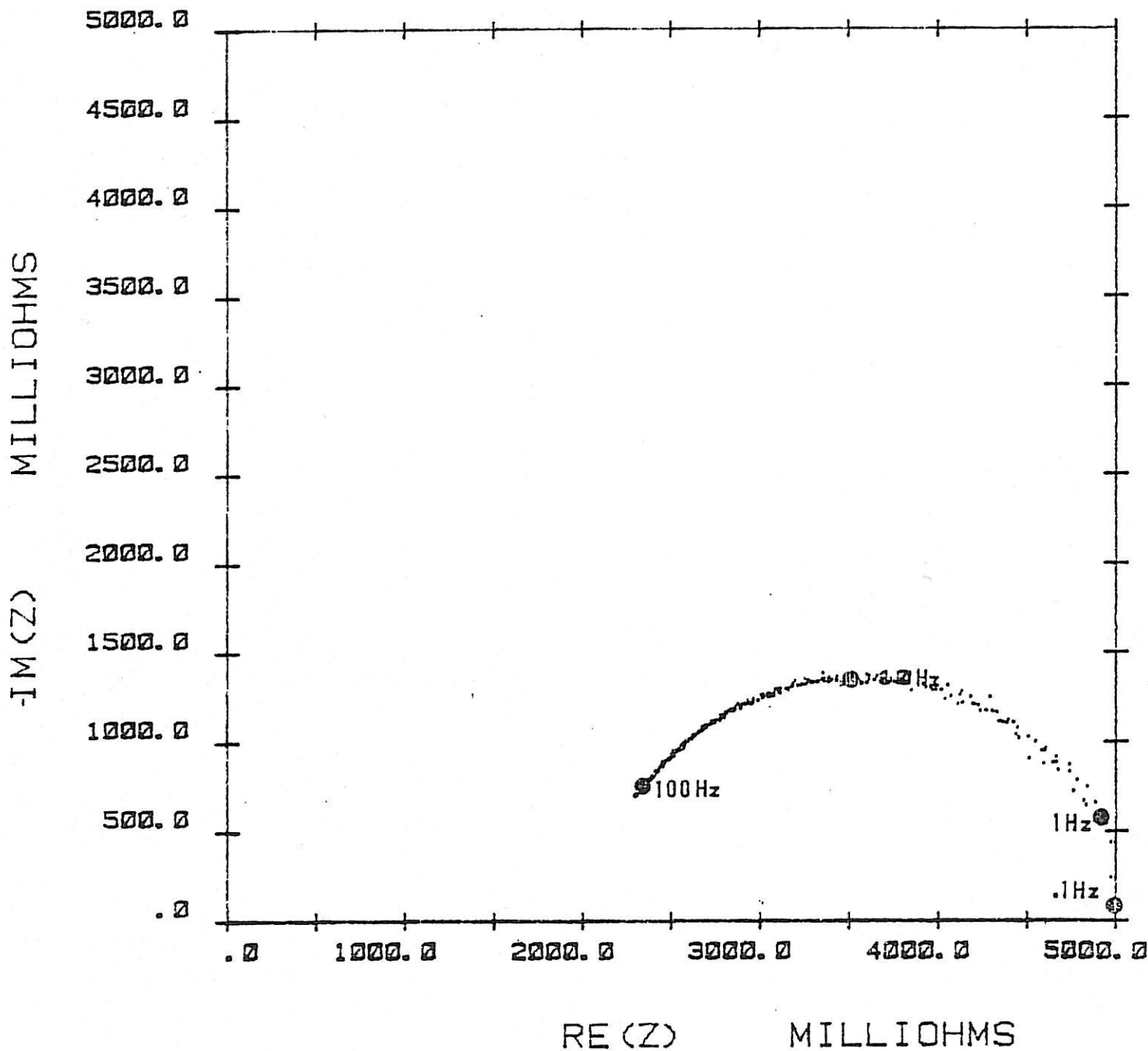


Figure 8 : Impédance électrochimique ( $Fe^{+++}/Fe^{++}$  électrode en fil de platine).  
 $E = -300$  mV/SSE et  $T = 25^{\circ}C$ .

## CHAPITRE II

---

### ELECTROCRISTALLISATION DE L'ARGENT

L'étude de l'électrocrystallisation de l'argent a été effectuée en milieu acide (acide perchlorique 0,7M) avec une concentration 0,6 molaire de perchlorate d'argent. On adjoint à la solution une faible proportion de sel de Seignette (acide tartrique 50mM/l) afin d'obtenir un dépôt coalescent.

On a effectué un prédépôt d'argent d'une dizaine de micromètres d'épaisseur sur un fil de platine, pour l'étude en géométrie cylindrique.

Bien que l'interprétation des phénomènes intervenant durant l'électrocrystallisation de l'argent mette en jeu des processus assez complexes [7], ce système a été choisi car il présente une grande plage de densités de courants où la réaction n'est pas contrôlée par la diffusion.

#### 1) Etude stationnaire

On rappelle sur la figure 9 les caractéristiques courant-tension obtenues au moyen d'un disque tournant [6]. Ces mesures relevées à différentes vitesses de rotation permettent de situer la zone exempte de contrôle diffusionnel. La confrontation de ces résultats avec ceux de la figure 10, obtenus dans le cas de la géométrie cylindrique assure la validité des résultats obtenus après dépôt ; en effet une observation optique du dépôt est rendue difficile par la géométrie même de l'électrode. Le relevé des courbes courant-tension a été effectué au moyen d'une électrode de référence en argent.

## 2) Etude non stationnaire

### a) Impédance électrochimique

On a représenté sur la figure 11 deux exemples d'impédances électrochimiques obtenues au moyen d'un disque tournant [6]. Les points de polarisation choisis correspondent à ceux indiqués sur la figure 9. Dans des conditions de potentiel et de température équivalents on a relevé l'impédance électrochimique dans le cas de la géométrie cylindrique (figure 12). Là encore les résultats restent cohérents et mettent en évidence les processus basse fréquence caractérisés par la boucle selfique. Cependant dans le cas de la géométrie cylindrique, la constante de temps de ces processus apparaît plus faible que dans le cas du disque.

### b) Impédance thermo-électrochimique

Dans des conditions identiques aux précédentes, en régulation potentiostatique, on a effectué une perturbation de température de l'électrode de quelques degrés. On a relevé sur la figure 13 l'impédance thermo-électrochimique  $(\frac{\Delta T}{\Delta I_E})$ . Cette impédance fait apparaître une boucle selfique basse fréquence. Cependant, la constante de temps du phénomène basse fréquence est supérieure à celle trouvée pour l'impédance électrochimique. Même si les réactions électrochimiques, siégeant à l'interface, sont peu contrôlées par le transport de matière dans la zone de potentiel étudiée, il reste cependant à s'assurer que les résultats ne sont pas faussés par les mouvements convectifs du fluide lors de l'établissement de la température.

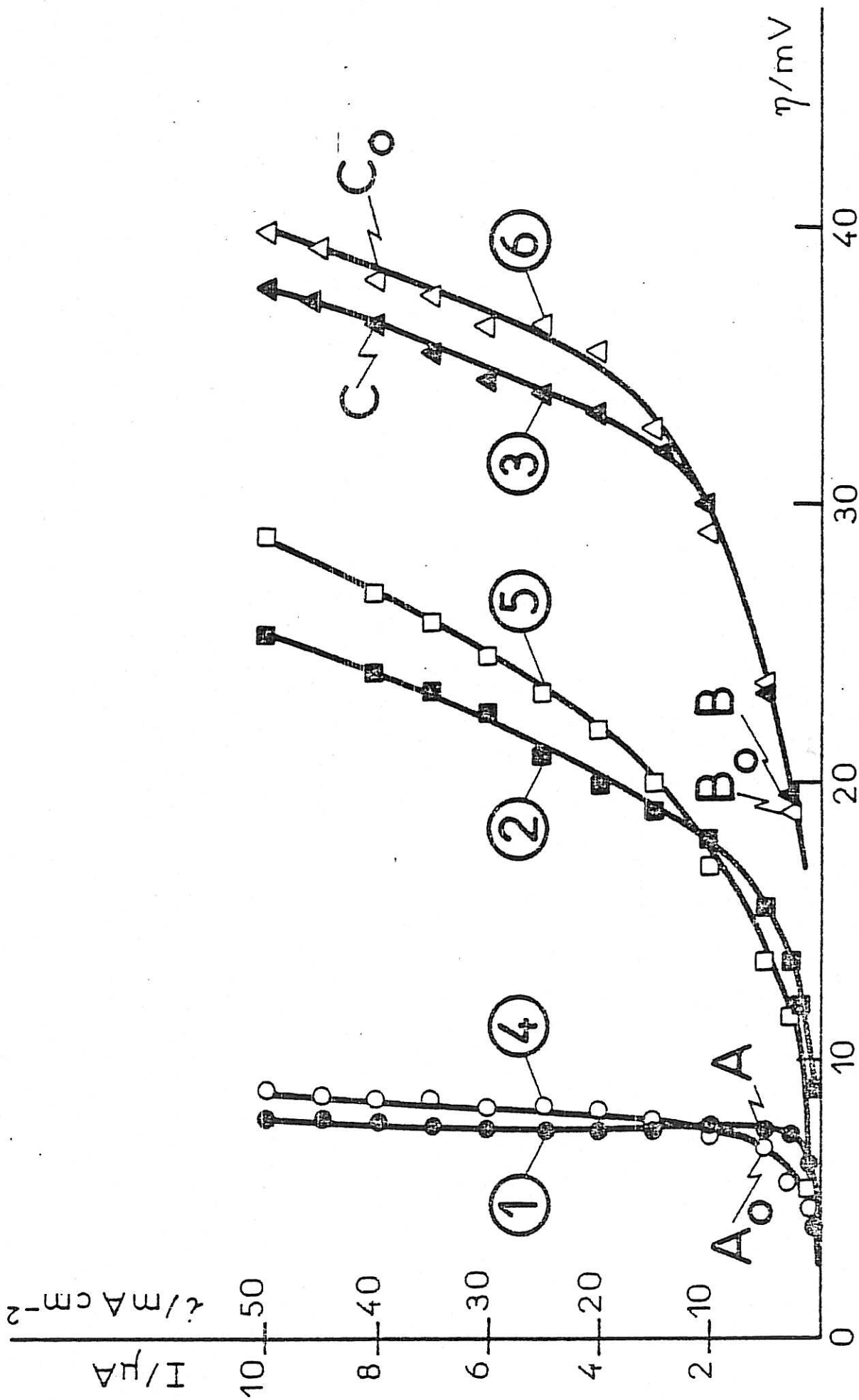


Figure 9 : Courbes de polarisation obtenues durant l'électrocrystallisation

de l'argent pour différentes concentrations d'acide tartrique :

0 mM (1 et 4), 10 mM (2 et 5), 50 mM (3 et 6).

L'électrode tourne à 1500 tr/mn (1 - 3) ou bien immobile (4 - 6) [6].

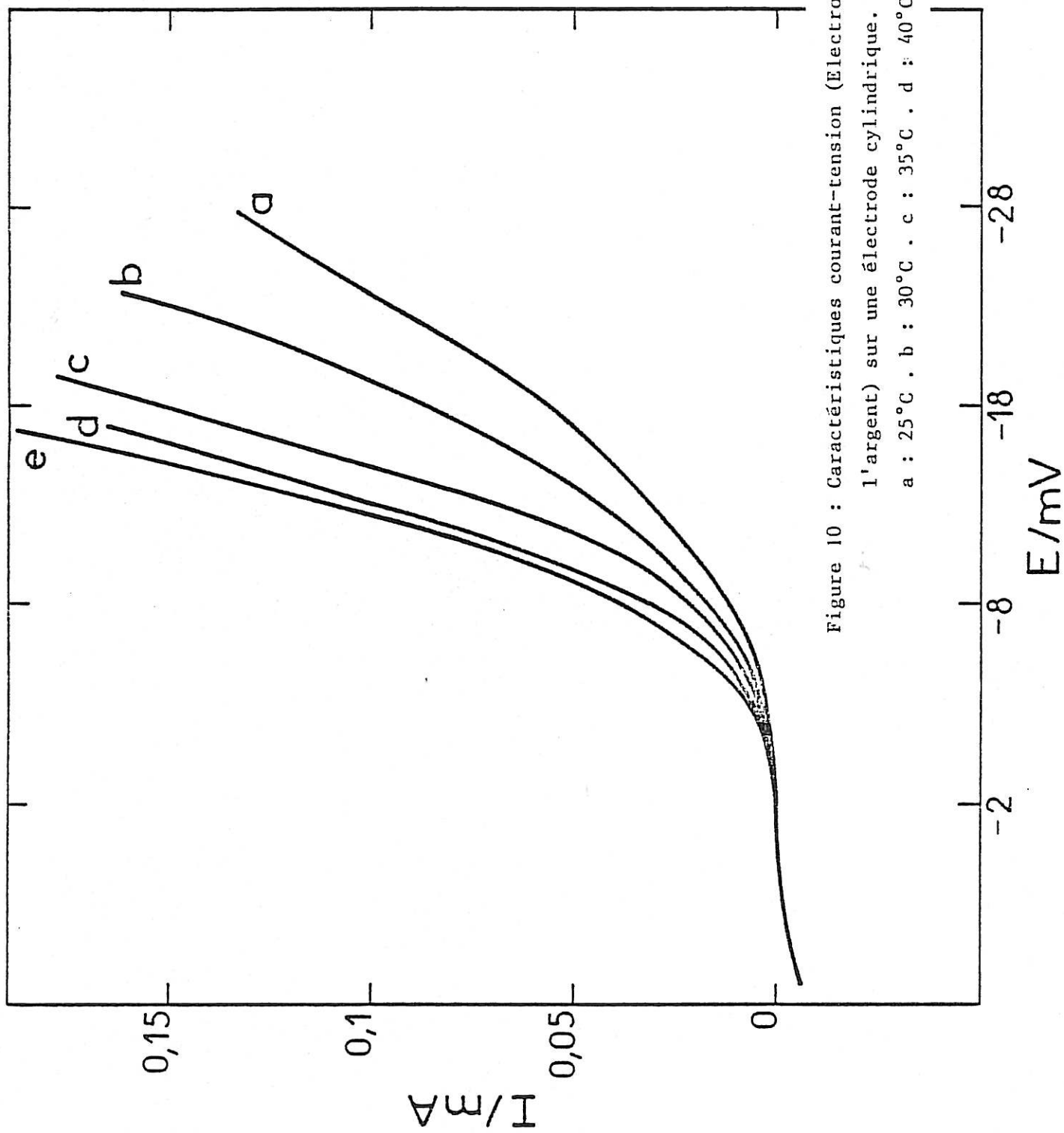


Figure 10 : Caractéristiques courant-tension (Electrocrystallisation de l'argent) sur une électrode cylindrique. (Référence en argent).  
 a : 25°C . b : 30°C . c : 35°C . d : 40°C . e : 45°C.

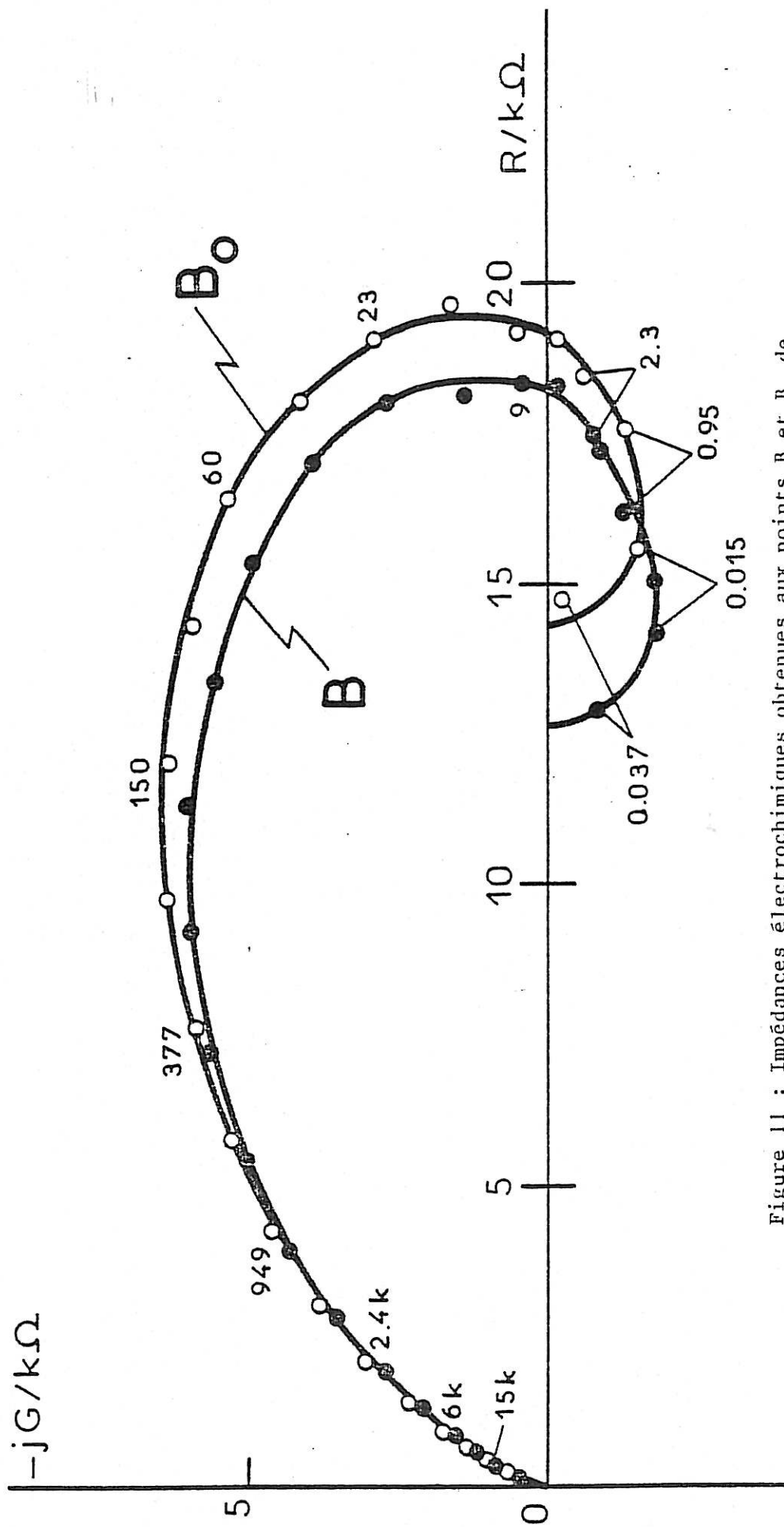


Figure 11 : Impédances électrochimiques obtenues aux points B et  $B_0$  de la figure 9 (fréquences en Hz) [6].

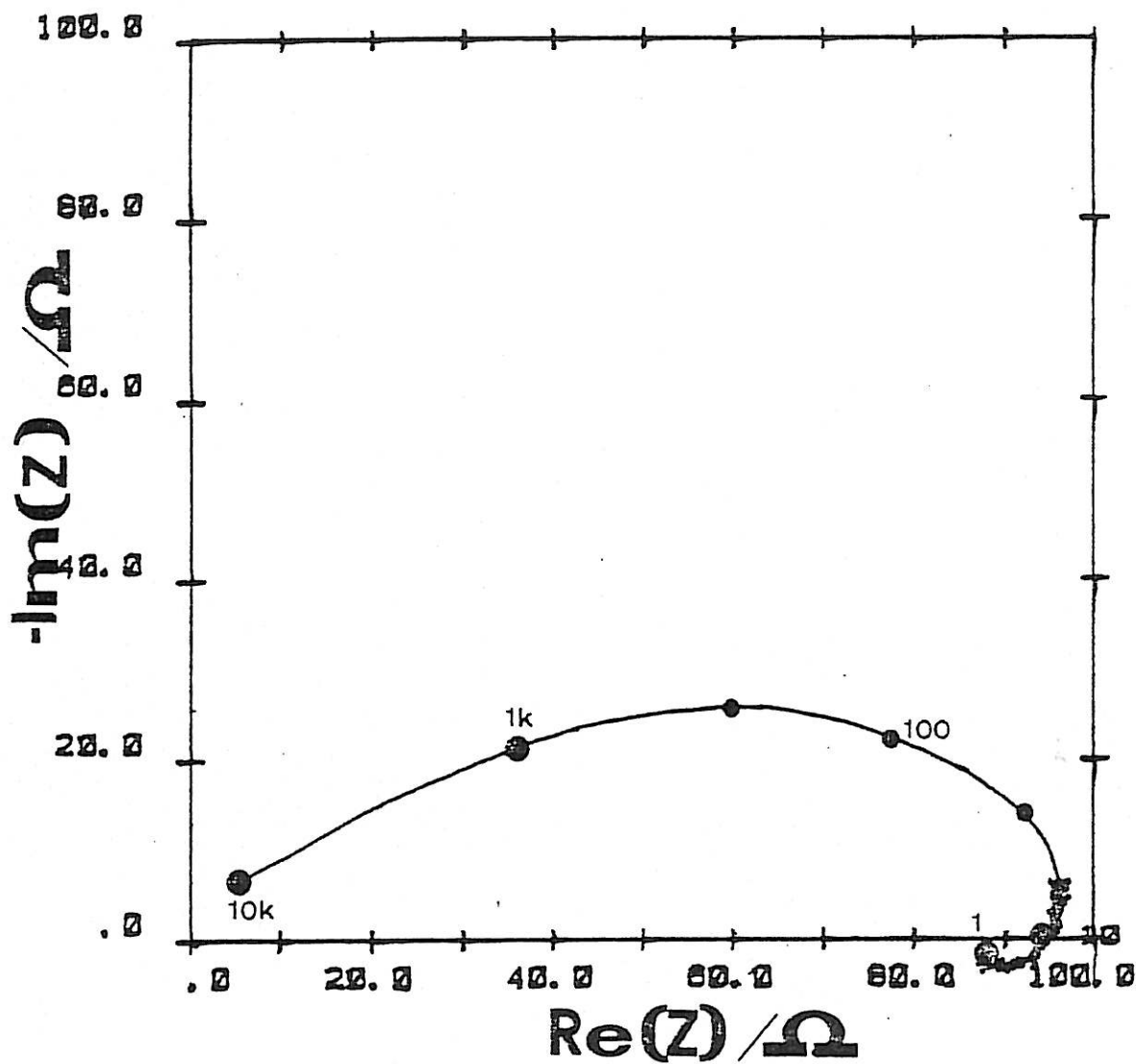


Figure 12 : Impédance électrochimique (Electrocristallisation de l'argent, électrode cylindrique)  $E = -13$  mV/ag et  $T = 25^{\circ}\text{C}$  (fréquences en Hz).

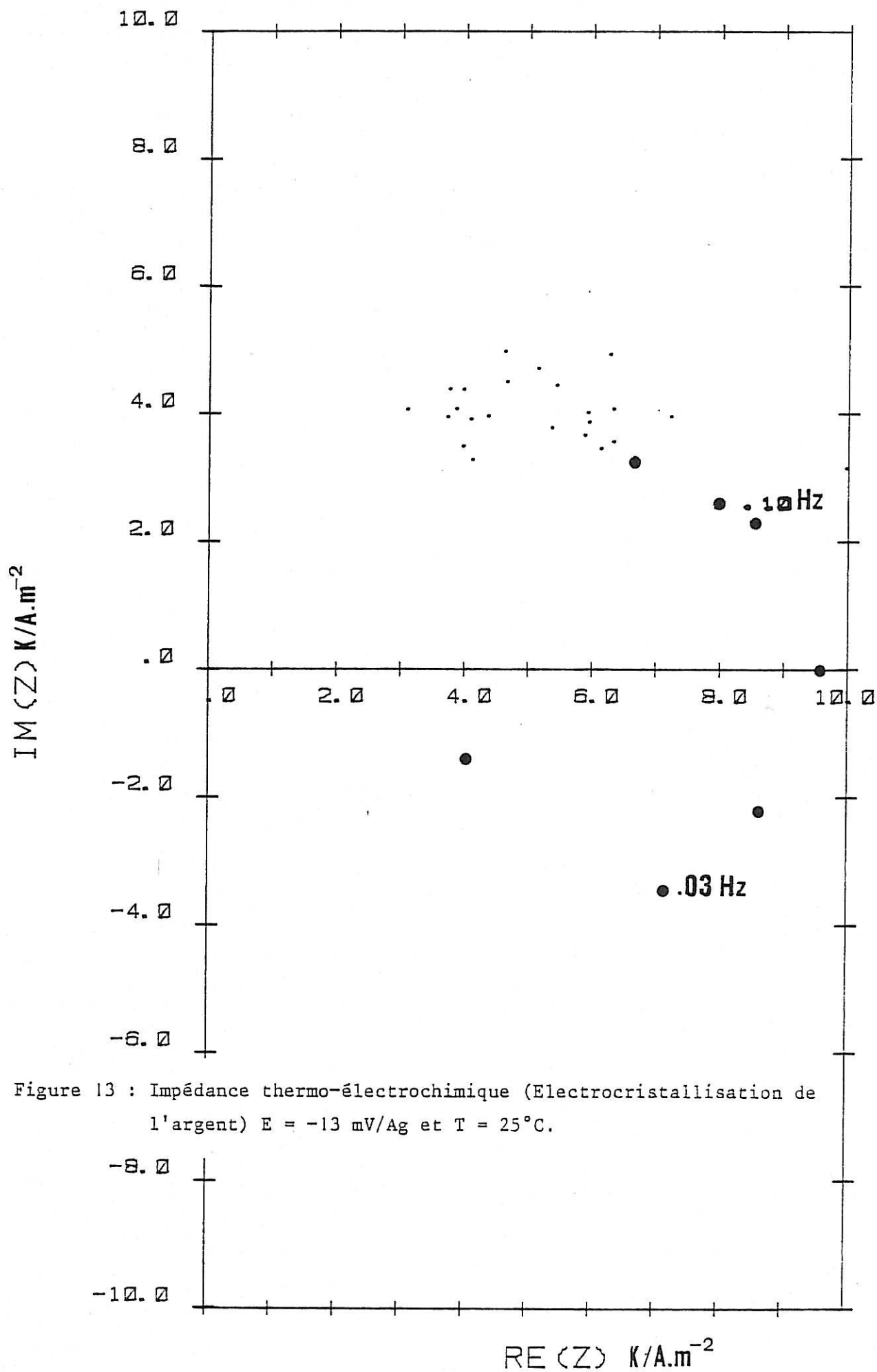


Figure 13 : Impédance thermo-électrochimique (Electrocristallisation de l'argent)  $E = -13$  mV/Ag et  $T = 25^{\circ}C$ .



## CONCLUSION

---

Les premiers résultats expérimentaux ont permis avant tout d'établir la faisabilité et la validité de cette méthode de perturbation de l'interface électrochimique, en second lieu de mettre en relief les difficultés de sa mise en oeuvre.

On constate que le mode de chauffage direct de l'électrode par effet Joule à puissance électrique constante entraîne une constante de temps d'établissement de la température à l'interface non négligeable, interdisant de couvrir tout le spectre utile à l'étude des mécanismes des réactions électrochimiques. De plus, compte tenu du mode de traitement choisi, la forme du signal d'excitation (échelon) ne permet pas d'exploiter complètement dans leur partie haute fréquence les spectres des signaux de mesure. On doit donc envisager d'adapter un autre type de signal d'excitation et éventuellement de modifier le mode de chauffage.

D'autre part le passage du courant de chauffage dans l'électrode de travail peut provoquer dans certains cas, et en particulier, en mode de régulation potentiostatique, des perturbations des signaux de mesures. On a dû pour minimiser ces effets parasites modifier le montage électrique initial ; on observe encore cependant un léger redressement du signal haute fréquence par les composants électroniques du potentiostat et des perturbations à la mise sous tension du signal de chauffage.

La géométrie du dispositif ne permet pas de maîtriser les mouvements de la solution électrolytique, aussi s'affranchit-on mal du transport de matière ; on a remarqué alors que les résultats en basse fréquence étaient perturbés probablement par l'apparition de mouvements de convection naturelle lors de l'établissement de la température dans le système. De plus le contrôle de l'état de surface active de l'électrode est rendu difficile de par sa géométrie ; l'étude de l'électrodéposition ou de l'électrodissolution d'un métal à la surface de l'électrode est délicate compte tenu de son faible rayon car l'aire utile varie avec le temps. On doit prendre en compte la possibilité d'utiliser une autre géométrie pour l'électrode de travail, par exemple envisager l'adaptation d'une électrode à disque tournant.

Cependant on a vu que cette méthode de perturbation était réalisable expérimentalement. On a pu obtenir des impédances reliant les réponses électrochimiques du système aux excitations thermiques. Ces résultats sont directement exploitables, au même titre que les impédances électrochimiques classiques et interprétables à l'aide du même type de modèle. La difficulté expérimentale a priori était la mesure correcte de la température au niveau de l'interface électrochimique. On a vu dans la partie précédente que notre dispositif mettait en évidence des variations de températures en bon accord avec les prévisions théoriques ; mais on a surtout établi dans le cadre de l'étude de la réponse du potentiel d'équilibre à un saut de température que l'on peut accorder un sens physique à la mesure effectuée de la variation de température au niveau de l'interface réactionnel.

Prenant en compte les difficultés expérimentales soulevées par cette première mise en application et grâce à ces tous premiers résultats très prometteurs, on doit envisager, dans un dernier temps, les aménagements expérimentaux de notre méthode et les résultats que l'on pourra en attendre dans l'optique d'une étude systématique des systèmes électrochimiques.

REFERENCES

- [1] S. BARNARTT  
Canadian Journal of Chemistry. Vol. 47 (1969) 1661
- [2] A.J. de BETHUNE, J.S. LICHT and N. SWENDEMAN  
J. Electro. Chem. Soc. 106-7 (1959) 616
- [3] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM and J.F. LIZEE  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 201-208
- [4] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT  
Transport Phenomena John WILEY (1960)
- [5] C. GABRIELLI, M. KEDDAM and J.F. LIZEE  
Journées d'Electrochimie, Paris Juin 1983
- [6] C. CACHET, C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM and R. WIART  
Electrochimica Acta 28, 7 (1983) 899-908.
- [7] C. CACHET, I. EPELBOIN, M. KEDDAM and R. WIART  
J. Electroanal. Chem. 100 (1979) 745-757.

## CONCLUSION GENERALE

---

Nous venons de décrire une méthode nouvelle d'étude non stationnaire de l'interface électrochimique. Elle consiste à utiliser la température du système comme paramètre d'excitation. Recueillant les réponses électriques, on peut alors déterminer une grandeur, équivalente à l'impédance faradique que nous avons dénommée impédance thermo-électrochimique.

En s'appuyant sur l'expression classique des constantes de vitesse, on a montré comment la température intervient dans l'expression des lois cinétiques décrivant des mécanismes de réactions plus complexes et en particulier que les temps caractéristiques de relaxation des réactions ne dépendent pas du mode de perturbation. On a pu ainsi relier simplement impédance faradique et impédance thermo-électrochimique.

La mise en application du principe de cette méthode est cependant soumise à différentes contraintes, de traitement des données et de réalisation expérimentale.

Le choix du mode de perturbation s'étant porté sur une excitation indicielle on a montré que le traitement par transformation de Fourier rapide semblait le mieux approprié sous réserve, toutefois, d'effectuer un conditionnement préalable des signaux. On a pu ainsi supprimer les erreurs systématiques et évaluer les erreurs statistiques, concluant qu'une méthode indicielle est peu adaptée à la détermination des impédances et doit autant que possible être évitée.

La réalisation pratique d'un premier dispositif et la vérification a priori de la validité des mesures a permis de mettre en évidence les difficultés et les avantages de cette première conception de montage. En particulier s'il est délicat de chauffer directement l'électrode car cela impose une géométrie cylindrique et une complication du montage électrique, en revanche l'utilisation de l'électrode comme capteur de température s'est avéré très profitable, éliminant ainsi les temps de réponses inhérents à toute mesure indirecte à l'aide de capteurs.

Enfin dans le cas d'un système électrochimique simple, on s'est assuré du sens que l'on pouvait accorder à la mesure d'une température au voisinage de l'interface et on a pu évaluer les limites expérimentales de ce premier montage.

Le premier aménagement aurait pour objectif d'atteindre les limites basses fréquences des spectres de mesure. Pour cela on doit pouvoir s'affranchir du transport de matière et en particulier des mouvements convectifs de la solution électrolytique. On pense donc utiliser une électrode à disque tournant permettant de maîtriser la convection forcée du liquide. Du même coup, on contrôle mieux le transfert de chaleur entre l'électrode et l'électrolyte car dans cette géométrie il peut être analysé quantitativement de la même manière que le transport de matière. On peut par ailleurs étalonner plus facilement et plus précisément la chaîne de mesure de température, en plaçant des capteurs thermiques au sein de la solution. La géométrie de l'électrode à disque permet de retrouver les conditions habituelles de détermination des impédances électrochimiques classiques ainsi qu'un meilleur contrôle de la surface active.

Un deuxième aménagement devrait permettre d'élargir en haute fréquence les spectres d'étude. On peut envisager dans un premier temps une modification du profil du signal d'excitation ; par exemple utiliser des impulsions dont la puissance spectrale en haute fréquence est plus élevée ; le traitement du signal consécutif s'en trouverait de plus facilité.

Dans un deuxième temps un autre mode de chauffage pourrait être utilisé, par exemple un éclairage laser pulsé de la face externe de l'électrode. On peut également chauffer indirectement l'électrode, par effet Joule, en plaçant sur la face interne un film métallique chauffant. Ces deux modes de chauffage ont l'avantage de ne pas interférer avec le courant électrochimique traversant l'électrode de travail.

On retiendra cependant qu'il est primordial de continuer comme nous l'avons fait à utiliser l'électrode de travail comme capteur de température, déterminée par la mesure de sa variation de résistivité électrique au moyen d'un courant alternatif de très haute fréquence et de faible amplitude. On obtient ainsi une mesure directe sans temps de retard de la température au niveau de l'interface.

Au prix de ces aménagements on obtient alors un dispositif expérimental qui nous permettra des investigations systématiques à la fois qualitative et quantitative. D'une manière générale on pourra mettre en évidence éventuellement des étapes réactionnelles et dans tous les cas déterminer leurs énergies d'activation.

On pourra étudier les systèmes électrochimiques dans les domaines de fréquences où les phénomènes faradiques sont masqués par les effets de double couche. La confrontation des impédances faradiques et thermo-électrochimique apportera les informations les plus riches dans le cas de processus complexes tels que la passivation ou l'électro-cristallisation où les influences relatives du potentiel électrochimique et du courant d'électrolyse sont mal définies. De plus une ouverture est envisageable dans le cadre de la photoélectrochimie et de l'étude des semi-conducteurs, où l'on pourra séparer d'une part les effets photo-électriques d'éventuels effets thermiques associés, d'autre part comme le propose B. MILLER les réponses propres au semi-conducteurs des comportements d'origine électrochimique.

ERRATA

page 28, ligne 3, lire:  $\Delta \Psi_m(t)$ , ligne 8, lire:  $Z_F = \frac{\Delta \Psi_m}{\Delta I_F}$

page 36, ligne 6, lire:  $\Psi_m$

page 47, relation (32), lire:  $W_b^{-1}(\omega)$

relation (35), lire: 
$$\Delta I_T = \frac{I_F}{j\omega} \left[ \frac{k_0}{D_R} \frac{\partial \Delta D_R(0)}{\partial \beta} \left( 1 - \frac{1}{\text{ch}(\beta_R \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}})} \right) \right.$$

page 48, relation (36), lire:

$$\Delta I_T = -\frac{I_F}{j\omega k_e} \left[ \frac{k_R}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial T} + \frac{k_0}{D_R} \frac{\partial D_R}{\partial T} \right] \Delta T$$

$$+ \frac{k_R}{D_0} \frac{\partial \Delta D_0(0)}{\partial \beta} \left( 1 - \frac{1}{\text{ch}(\beta_0 \sqrt{\frac{j\omega}{D_0}})} \right)$$

page 49, relation (40), lire:  $W_b^{-1}$

page 60, lignes 2 et 3, lire:  $H(\omega)$

page 64, relation 9, lire:  $k=0$

page 65, ligne 11, lire:  $\hat{S}_{xx} = \frac{1}{\Delta f} \hat{\chi}_m \hat{\chi}_m^*$  et  $\hat{S}_{xy} = \frac{1}{\Delta f} \hat{\chi}_m \hat{\chi}_m^* = \hat{S}_{yz}^*$

page 71, lire en entête:

$$F(\nu) \underset{\nu \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{1 + 2\pi j \nu Z_f}$$

page 90, ligne 3, lire: Jenkins

page 121, ligne 15, lire:  $\delta_j$

page 135, ligne 19, lire: 3,5 kcal

page 137, dernière ligne, lire: 6,8 kcal

:::