



HAL
open science

Contribution à la mesure de l'impédance des cellules électrolytiques

Marcel-Louis Boyer

► **To cite this version:**

Marcel-Louis Boyer. Contribution à la mesure de l'impédance des cellules électrolytiques. Chimie. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1963. Français. NNT: . tel-04635095

HAL Id: tel-04635095

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04635095v1>

Submitted on 4 Jul 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

T H E S E S

présentées

A la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE

de P A R I S

Pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

par

Marcel-Louis BOYER

1ère THESE: CONTRIBUTION A LA MESURE DE L'IMPEDANCE DES CELLULES
ELECTROLYTIQUES.

2ème THESE: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11/12/1963 devant la Commission d'Examen

Président - M. DUBOIS

Examineurs { MM. FREYMAN
 { EPELBOIN

I N T R O D U C T I O N

L'emploi du courant alternatif pour l'étude des phénomènes aux électrodes présente un grand intérêt mais l'on sait que de nombreuses difficultés en limitent l'application!

Aussi, dans le cadre de notre travail, avons nous étudié le principe des mesures d'impédance sur différents types d'électrodes et conçu des appareils de mesure adaptés à la résolution de ces problèmes!

Dans le premier chapitre, nous étudions la cellule d'électrolyse pour mesure d'impédance et les tracés des courbes courant-tension!

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'impédance due aux réactions électrochimiques, ainsi qu'à l'influence de l'amplitude du courant alternatif de mesure! Nous en déduisons des conditions de mesure à remplir!

Dans le troisième chapitre, nous décrivons un impédancemètre à lecture directe que nous avons réalisé et adapté aux mesures sur les cellules électrochimiques! Cet appareil permet l'enregistrement simultané du module et de l'argument de l'impédance en fonction du temps! Certains aspects de l'enregistrement sont étudiés!

Dans le quatrième chapitre, nous nous attachons à traiter le problème des mesures d'impédance avec les électrodes polarographiques à goutte de mercure! D'une part, nous étudions l'électrode à goutte suspendue du type Kemula qui permet une première application de notre impédancemètre! D'autre part, nous étudions l'électrode classique à goutte tombante du type Heyrovsky!

Mais dans ce cas des difficultés supplémentaires interviennent. Aussi pour y remédier, avons-nous étudié un générateur à tension asservie pour alimenter la cellule. Pour illustrer l'emploi de nos dispositifs, nous donnons quelques résultats expérimentaux.

Dans le cinquième chapitre, nous abordons les problèmes relatifs aux électrodes solides et aux potentiostats. Nous décrivons un potentiostat pour mesures en courant alternatif spécialement adapté aux mesures d'impédances en relation avec notre impédancemètre. Nous terminons par quelques applications de nos méthodes à l'étude du nickel et de quelques aciers inoxydables dans l'acide sulfurique, ainsi que de la dissolution anodique de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'alcool éthylique.

C H A P I T R E I

I - CELLULE ET TRACE DES COURBES COURANT-TENSION -

Pour étudier l'impédance d'une électrode polarisée placée au sein d'un électrolyte, on utilise fréquemment une cellule électrolytique dissymétrique.

La cellule constituée par un bécber comprend trois électrodes (voir fig. 1) :

- l'électrode de travail
- la contre-électrode inattaquable, de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail
- l'électrode de référence!

On sait (1) que l'emploi d'une telle cellule est basé sur le fait qu'elle permet de négliger l'impédance de la contre-électrode!

Mais deux cas distincts sont à mentionner. Le premier intéresse la polarographie classique où la cellule se réduit à deux électrodes seulement si l'on désire uniquement tracer la courbe courant-tension! La contre électrode ne sert que pour les mesures d'impédance!

Le deuxième cas est celui des électrodes solides en général. La cellule comporte alors trois électrodes aussi bien pour les mesures d'impédance que pour les tracés des courbes courant-tension!

Toutefois, quelque soit le cas, il est important de rattacher les mesures d'impédance aux courbes courant-tension!

En effet, en ce qui concerne les phénomènes électrochimiques, les résultats les plus nombreux déjà obtenus dérivent de l'étude des courbes courant-tension dont

le tracé peut d'ailleurs être réalisé de plusieurs manières. Ainsi, les résultats déduits des mesures d'impédance peuvent apporter, sans complications accrues, soit une confirmation, soit des éléments nouveaux dans l'étude des cellules électrolytiques.

En polarographie, le tracé des courbes courant-tension s'effectue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La contre-électrode devient alors inutile ou même nuisible si elle se trouve réunie à un circuit continu extérieur relié à une quelconque des électrodes. Ainsi la cellule se comporte comme un dipôle dont l'étude est simple.

Pour tracer ces courbes courant-tension, on utilise un polarographe dont le schéma de principe est donné sur la figure 2.

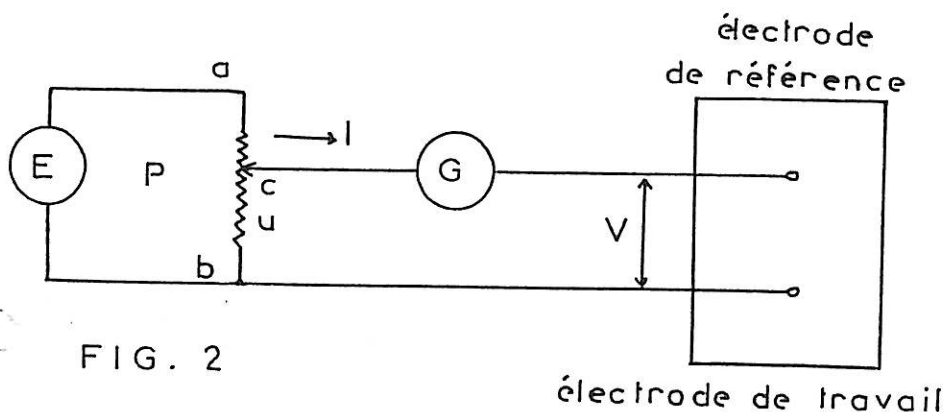
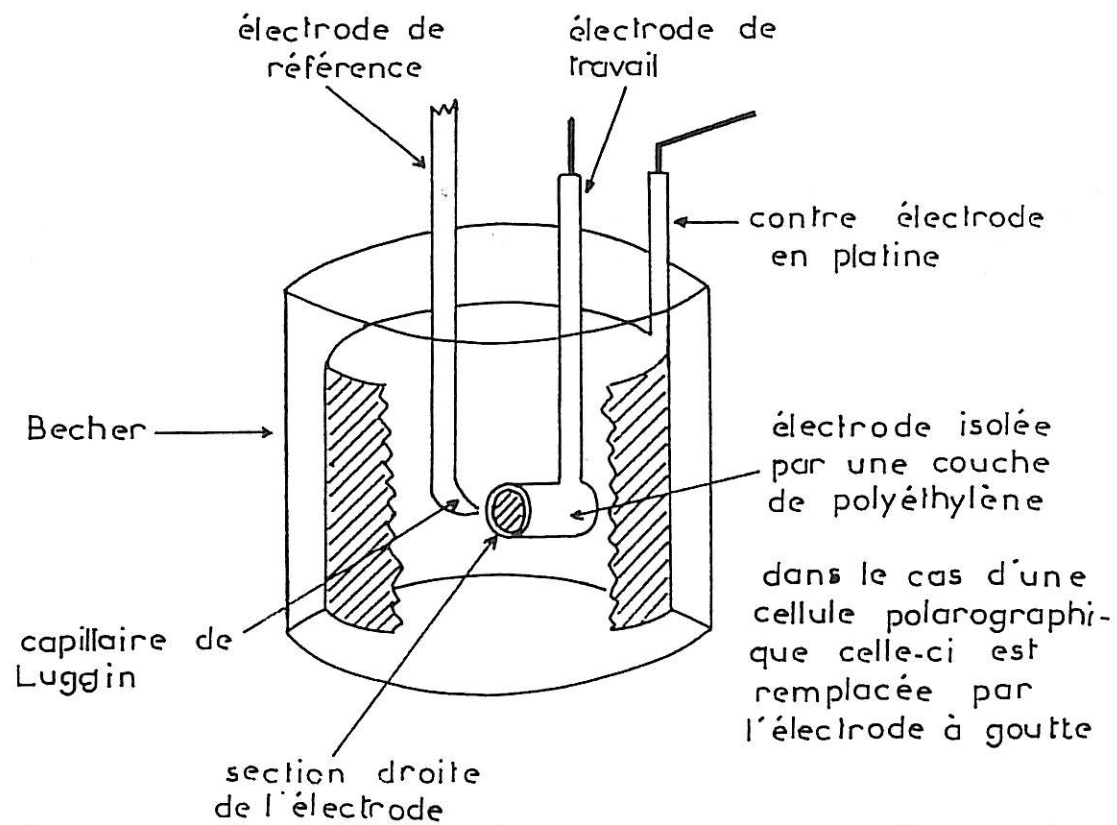


FIG. 2

Un potentiomètre P, alimenté entre a et b par une tension E, délivre entre son curseur c et le point b une tension u qui est appliquée à la cellule par l'intermédiaire d'un galvanomètre enregistreur G. Si la résistance interne de G est très faible et le courant I dans la cellule très petit, et si, par ailleurs, le potentiomètre P



exemple d'une

FIG.1

Cellule d'électrolyse

a une faible résistance, la tension u est très sensiblement égale à V et est indépendante de I . Pour une tension E constante, la tension V ne dépend donc que de la position du curseur du potentiomètre P . Si le curseur est solidaire du système de déplacement du papier de l'enregistreur G , on peut obtenir directement le tracé de la courbe courant-tension.

Suivant que l'on opère manuellement ou avec un dispositif mécanique de déroulement continu à vitesse constante, on trace la courbe courant-tension $I = f(V)$ soit point par point, soit par enregistrement continu avec diverses vitesses de polarisation.

Mais, comme la plupart des électrodes employées sont à gouttes tombantes du type Heyrovsky, le galvanomètre enregistreur comporte un circuit d'amortissement variable qui se traduit par l'introduction d'une constante de temps.

Ce circuit d'amortissement permet de minimiser ou d'éliminer l'effet des variations du courant dues à la chute des gouttes. Cependant, la présence de cette constante de temps, comme par ailleurs, la vitesse des réactions électrochimiques, introduit des déformations de la courbe $I = f(V)$ suivant la vitesse de polarisation. On constate ainsi qu'il peut en résulter des translations de la courbe et même des variations de pente. Ce phénomène est général et nous étudierons l'effet d'une telle constante de temps au chapitre 3 consacré aux enregistrements d'impédance. En effet cette question est, à notre avis, importante, car l'évolution des valeurs d'impédance, à certains points caractéristiques de la courbe $I = f(V)$ tels que point d'inflexion maximum ou minimum, ne peut être bien déterminée que si toutes les mesures sont effectuées dans des conditions compatibles. L'appareillage peut donc avoir une influence sur les résultats.

Certes, dans les réalisations pratiques, le polarographe comprend aussi d'autres circuits additionnels (compensateur de courant de diffusion, dérivateur), mais ceux-ci ne nous intéressent pas essentiellement ici.

De toute manière, il est facile de constater que du point de vue technique de mesure avec les faibles courants polarographiques et avec les vitesses de polarisation généralement employées, le tracé des courbes $I = f(V)$ ne pose pas de problème très délicat. En particulier, on peut considérer que le très faible courant traversant l'électrode de référence ne réagit que d'une façon négligeable sur la tension de celle-ci. Par contre, pour les électrodes solides, le problème se complique par suite des valeurs et des variations importantes du courant dans la cellule ; on opère alors en polarisant l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un circuit extérieur relié à la contre-électrode. La mesure de la tension de l'électrode de travail s'opère, sans consommation de courant, entre cette dernière électrode et l'électrode de référence - fig. 3

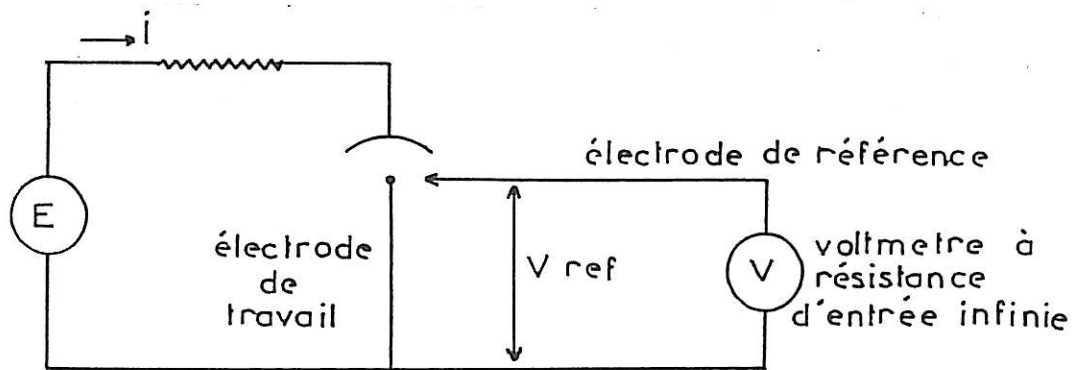


FIG. 3

Comme la courbe du courant I , en fonction de la tension V_{ref} , peut présenter des parties à pente négative, il en résulte quelques difficultés. On peut les expliciter en reprenant l'étude d'un dipôle (fig. 4)!

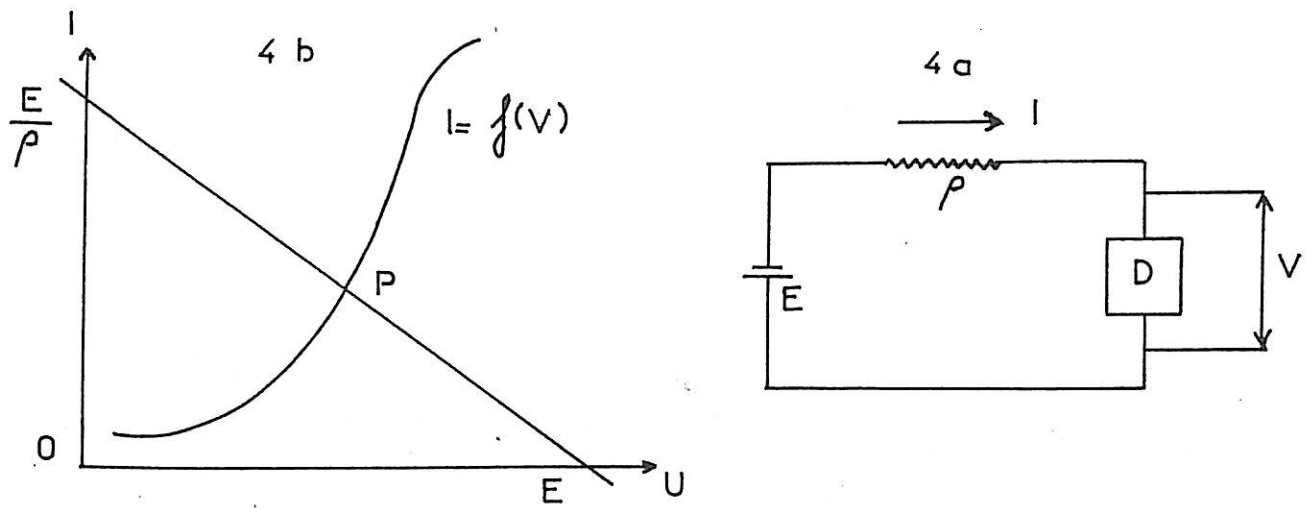


FIG. 4

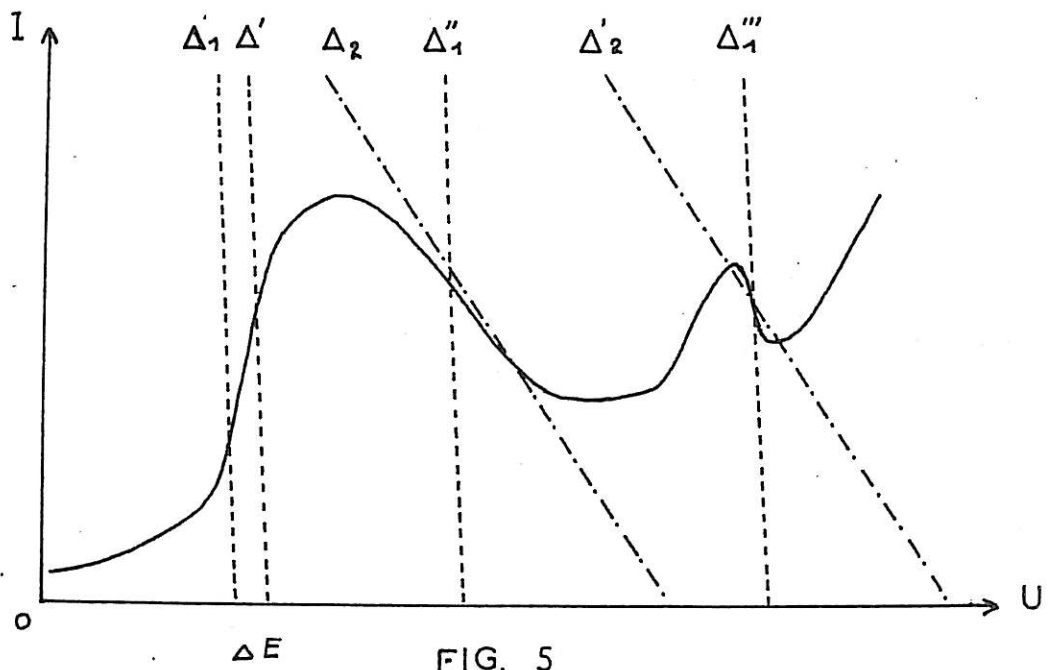


FIG. 5

En effet, comme la tension V aux bornes du dipôle (fig. 4 a) est obtenue par l'intermédiaire d'une source possédant à la fois une force électromotrice E et une résistance interne ρ , en appliquant la loi d'Ohm on obtient :

$$V + \rho I = E \quad \text{ou encore} \quad I = \frac{E - V}{\rho}$$

Comme V et I sont liés aussi par l'équation de la courbe courant-tension soit : $I = f(V)$, on a ainsi 2 équations qui permettent de résoudre le problème. Pour le résoudre, la méthode la plus simple consiste à opérer graphiquement. Dans ce cas, la solution est représentée fig. 4 b. En effet on sait que la droite représentative de la fonction $I = \frac{E - V}{\rho}$ s'appelle droite de charge du circuit, et que son point d'intersection P avec la droite $I = f(V)$ donne la solution cherchée.

Toutefois, dans le cas où la courbe $I = f(V)$ présente au moins une partie à pente négative, il peut y avoir plusieurs points d'intersection entre la droite de charge et la courbe $I = f(V)$. Dans ce cas, on sait que la partie à pente négative ne peut plus être déterminée. Cependant si la pente de la droite de charge est plus grande que la plus grande des pentes négatives de la courbe $I = f(V)$, il n'y a qu'un seul point d'intersection. La relation suivante est alors satisfaite :

$$-\rho > \frac{d u}{d I}$$

Bien entendu cette inégalité n'est valable que pour les parties à pente négative de $I = f(V)$. En effet, il en est autrement pour les parties à pente positive ; car dans ce cas il peut être nécessaire d'augmenter ρ principalement lorsque les pentes positives sont importantes. Pour ces grandes pentes, il est facile de remarquer que la moindre variation de E du potentiel E

du générateur (fig. 4 b), ou une petite perturbation dans les caractéristiques du dipôle (donc réaction sur la courbe $I = f(V)$), entraîne une grande variation du courant I , si ρ est de faible valeur. Cela se voit facilement sur la fig. 5.

Ainsi, une méthode à courant constant (dite aussi galvanostatique) correspondant à une droite de charge parallèle à l'axe des tensions, ne peut pas être utilisée pour tracer $I = f(V)$ dans ses parties à caractéristiques négatives. De plus, la résistance interne ρ du générateur alimentant le dipôle ne peut pas être quelconque.

Ces considérations impliquent des difficultés qui sont à l'origine d'anomalies rencontrées lors du tracé d'une courbe $I = f(V)$. Mais, dans le cas de la cellule à trois électrodes, la complication est encore un peu plus grande. La fig. (6 a) montre le schéma de la cellule que l'on peut adopter en courant continu. E_1 , E_2 et E_3 sont les forces électromotrices liées aux jonctions contre-électrode, électrolyte, électrode de travail-électrolyte et électrode de référence-électrolyte. R_1 , R_2 et R_3 sont des résistances liées aux jonctions précédentes mais où intervient la résistance de l'électrolyte. La fig. (6 b) donne le schéma représentatif valable en courant alternatif. Z_1 correspond à l'impédance de la contre-électrode. R_e correspond à la résistance de l'électrolyte et αR_e à une fraction de la résistance de l'électrolyte. Quant à Z_e et Z_r , elles sont respectivement celles de l'électrode à étudier et de l'électrode de référence. De plus, sur ce schéma, on a représenté les capacités parasites γ et C_p dont les valeurs sont liées à la forme et à la géométrie de la cellule ainsi qu'aux connexions. Le dipôle à étudier correspond à celui

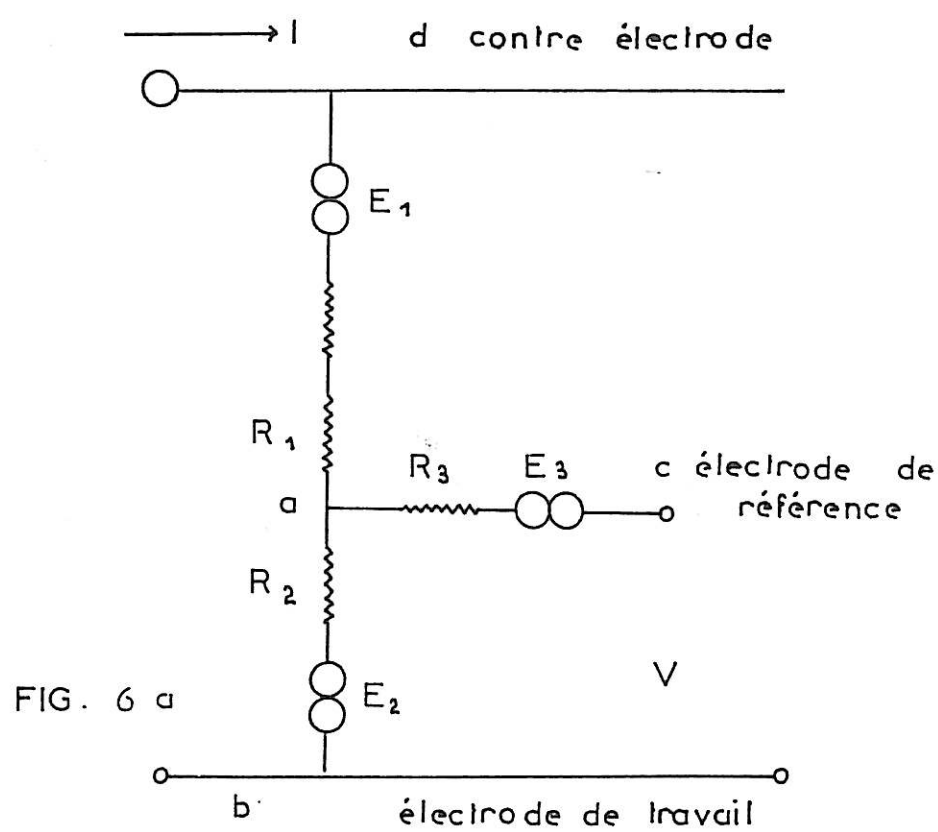


FIG. 6 a

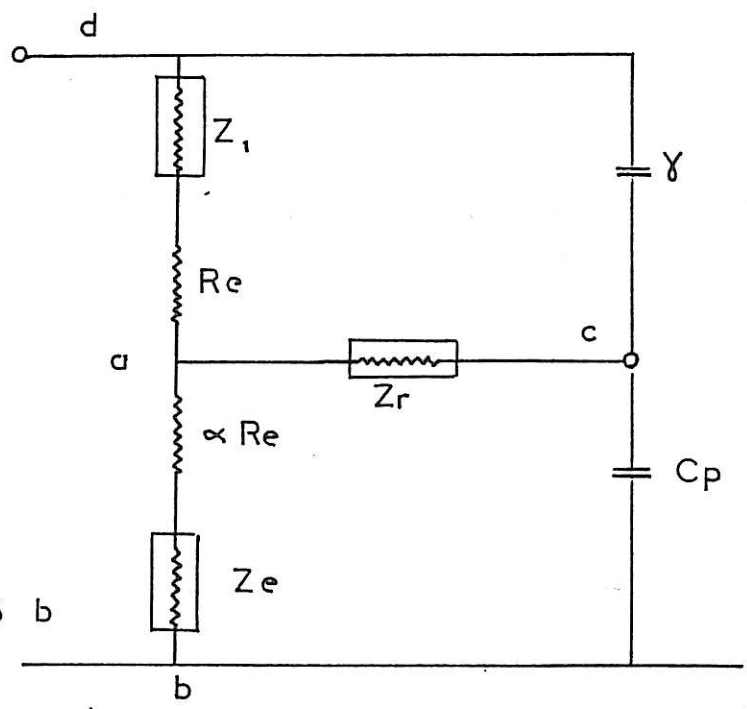


FIG. 6 b

défini entre les bornes a et b de la figure 6. La résistance R_1 et la force électromotrice E_1 s'ajoutant à celles du générateur alimentant le dipôle (a-b), aussi les conditions énoncées pour un simple dipôle peuvent ne pas toujours être satisfaites. C'est pourquoi, pour étudier dans de bonnes conditions la tension d'une électrode, fait-on appel à un dispositif qui compense la résistance interne du générateur, y compris R_1 . Cet appareil qui produit une résistance négative de compensation a été appelé potentiostat. Toutefois, on trouve dans la littérature ce terme appliqué à de simples générateurs potentiométriques (2).

Avec le potentiostat on peut tracer la courbe $I = f(V)$ soit point par point, soit par enregistrement continu comme dans le cas de la polarographie. Cependant, pour une même cellule, lorsque les tracés sont effectués point par point, des différences assez sensibles peuvent apparaître d'un tracé à l'autre. Ceci est dû au fait bien connu que le courant n'atteint une valeur stable qu'après un temps souvent assez long et variable d'une tension à l'autre. De plus, quand on opère dans une plage de tension où l'électrode se corrode vite (zone d'activité), il n'y a pratiquement pas de régime stationnaire bien déterminé.

Pour effectuer des mesures reproductibles, il devient nécessaire d'opérer dans des conditions très rigoureuses. Aussi, l'emploi d'un simple galvanomètre s'avère-t-il insuffisant pour suivre l'évolution du courant. Nous l'avons donc remplacé par un galvanomètre enregistreur, à l'aide duquel on peut facilement suivre l'évolution du courant. Ce mode opératoire améliore très sensiblement la reproductibilité des mesures. Il permet dans certains cas, où la stabilité du courant en fonction du temps est suffisante, d'effectuer aussi des me-

mesures d'impédance dans de bonnes conditions! Ces mesures d'impédance peuvent alors être comparées aux courbes $I = f(V)$. Cependant, il reste nécessaire d'effectuer, en s'assurant de la reproductibilité, des mesures dans un très large domaine de tension!

Il devient alors indispensable, si l'on désire déterminer tous les accidents de la courbe d'impédance en fonction de la tension de polarisation, de réaliser des enregistrements simultanés des courbes $I = f(V)$ et $Z = g(V)$, pour une fréquence donnée, sous la forme $|Z| \varphi$ en fonction du temps!

En choisissant pour V une variation linéaire en fonction du temps, il devient alors commode d'enregistrer I et $|Z| \varphi$ en fonction de V .

Toutefois, même dans ce cas, l'on sait qu'il est souvent nécessaire d'effectuer plusieurs cycles préliminaires et chaque fois travailler avec les mêmes variations de potentiel et en partant toujours du même potentiel d'origine! De plus, d'une manipulation à l'autre, il est indispensable d'opérer, même pour une électrode donnée, dans des conditions de surface d'électrode bien définie et reproductible!

C H A P I T R E I I

II - 1 -

SUR LA THEORIE DE L'IMPEDANCE D'UNE CELLULE
D'ELECTROLYSE -

Beaucoup de chercheurs ont examiné et apporté une contribution à l'étude de l'impédance d'une cellule d'électrolyse. La plupart des théories actuelles s'inspirent des travaux de GRAHAME [3-4] et impliquent l'existence de 2 modes de passage du courant à l'interface électrode solution.

1°/ Un premier courant serait dû à la charge et à la décharge de la double couche formée par les ions adsorbés.

2°/ Un deuxième courant résulterait de la traversée de la couche par des porteurs de charge dus à une réaction électrochimique.

Comme ces 2 courants s'additionnent, cela signifie que dans le schéma représentatif, on trouvera deux impédances en parallèles pour traduire l'impédance à l'interface métal-électrolyte.

Si la cellule d'électrolyse employée présente un très grand rapport de surface entre les électrodes, on peut démontrer que l'impédance de la cellule se trouve localisée au niveau de la plus petite électrode et dans un volume d'électrolyte limité à son voisinage.

Alors, le schéma représentatif de la cellule se réduit à celui de la figure (7)!

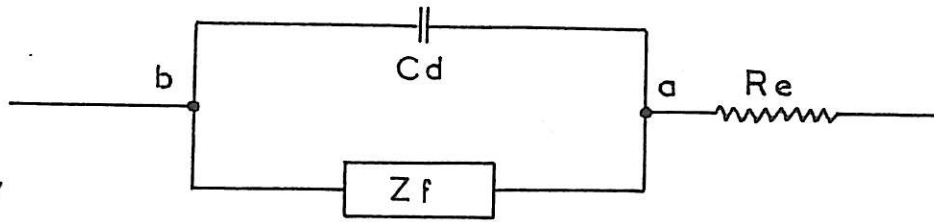


FIG. 7

où C_d représente la capacité de la double couche caractéristique du 1er courant, Z_f l'impédance dite faradique liée à la réaction électrochimique et R_e la résistance de l'électrolyte!

Dans ces conditions, on déduit que si plusieurs réactions interviennent simultanément, au niveau de l'électrode, Z_f est constituée d'impédances en parallèle, chacune reflétant une réaction électrochimique!

Avec cette représentation, Z_f peut être déterminée à partir des valeurs de C_d , R_e et Z , Z étant l'impédance totale de la cellule! Cette détermination s'effectue soit par un calcul algébrique, soit par une méthode graphique!

Si nous admettons que Z_f se décompose en deux éléments en série R_f et C_f et si le courant faradique est i , la tension aux bornes de Z_f est :

$$(1) \quad E = Ri + \frac{1}{C_f} \int i dt$$

Mais E peut aussi s'exprimer en fonction des concentrations à la surface des substances oxydées C_o^0 et réduite C_r^0 et du courant faradique I_f , soit

$$(2) \quad E = f(I_f, C_o^0, C_r^0)$$

d'où l'on tire

$$(3) \quad \frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial I_f} \right) \frac{d I_f}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_o^0} \right) \frac{d C_o^0}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_r^0} \right) \frac{d C_r^0}{dt}$$

mais si le courant i est alternatif sinusoïdal

$$i = I \sin \omega t$$

on déduit de (1)

$$\frac{dE}{dt} = R_f I \omega \cos \omega t + \frac{I}{C_f} \sin \omega t$$

En combinant (1) et (3) on obtient

$$(4) \quad R_f \omega I \cos \omega t + \frac{I}{C_f} \sin \omega t = \left(\frac{\partial E}{\partial I_f} \right) \omega I \cos \omega t + \left(\frac{\partial E}{\partial C_o^0} \right) \frac{dC_o^0}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_r^0} \right) \frac{dC_r^0}{dt}$$

Pour exprimer $\frac{\partial E}{\partial C_o^0}$, $\frac{\partial E}{\partial C_r^0}$ et les concentrations

à la surface en fonction du temps, on s'aide :

- 1°/ de la relation reliant le courant I_f et la tension U soit :

$$(5) \quad I_f = n F A \left[C_o^0 k_f \exp - \frac{\alpha n F}{R T} U - C_r^0 k_b \exp \frac{1 - \alpha}{R T} n F U \right]$$

où n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction F le Faraday, A l'aire de l'électrode, α le coefficient de transfert de la réaction, k_f et k_b les constantes des 2 processus direct et inverse, avec :

$$(6) \quad k_f = \frac{k_h}{T} \exp - \frac{W_o}{R T}$$

$$(7) \quad k_b = \frac{k_h}{T} \exp - \frac{W_R}{R T}$$

avec W_o et W_R les énergies d'activation propres à chaque réaction ;

- 2°/ des équations de la diffusion

$$(8) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\text{et (9)} \quad n F A D_o \left(\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = I_o(t) + I_o \sin \omega t$$

$$(10) \quad n F A D_r \left(\frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = I_r(t) + I_r \sin \omega t$$

La solution de (9) peut se mettre sous la forme :

$$(11) \quad C_o(x,t) = f(x,t) + \frac{I}{nFA} \frac{1}{(2D_o \omega)^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{\omega}{2D_o} x\right] \times \sin\left[\omega t - \frac{\omega}{2D_o} x\right] - \cos\left[\omega t - \frac{\omega}{2D_o} x\right]$$

En dérivant (11) par rapport au temps t et en posant $x = 0$, on obtient, en ne conservant que les termes relatifs au courant sinusoïdal :

$$(12) \quad \frac{dC_o(0,t)}{dt} = \frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_o}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t)$$

de même on aurait :

$$(13) \quad \frac{dC_r(0,t)}{dt} = \frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_r}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t)$$

d'où en combinant (4) (12) (13) et en identifiant les termes en \cos et \sin , on tire l'expression des composantes R_f et C_f soit :

$$(14) \quad R_f = \frac{1}{nFA} \frac{1}{2 \omega^{\frac{1}{2}}} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial C_o}\right) \frac{1}{D_o^{\frac{1}{2}}} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_r}\right) \frac{1}{D_r^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{\partial E}{\partial I_f}$$

$$(15) \quad C_f = \frac{2nFA}{\omega^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial C_o}\right) \frac{1}{D_o^{\frac{1}{2}}} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_r}\right) \frac{1}{D_r^{\frac{1}{2}}}}$$

Ces expressions prennent la forme simple suivante :

$$(16) \quad R_f = \theta + h \omega^{-\frac{1}{2}}$$

$$(17) \quad C_f = h^{-1} \omega^{-\frac{1}{2}}$$

en posant $\theta = \frac{\partial E}{\partial I_f}$

$$\text{et } h = \frac{1}{2^{\frac{1}{2}} nFA} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial C_o}\right) \frac{1}{D_o^{\frac{1}{2}}} + \left(\frac{\partial E}{\partial C_r}\right) \frac{1}{D_r^{\frac{1}{2}}} \right]$$

en rapportant (16) (17) à la constante de vitesse k_s reliée au potentiel standard, et en supposant que $C_o = C_r$ on obtient

les expressions :

$$(18) \quad R_f = \frac{RT}{n^2 F^2 A C_o} \left[\frac{1}{k_s} + \frac{1}{(2w)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1}{D_o^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{D_r^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$$

$$(19) \quad C_f = \frac{n^2 F^2 A C_o}{RT} \left[\left(\frac{2}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\frac{1}{D_o^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{D_r^{\frac{1}{2}}}} \right]$$

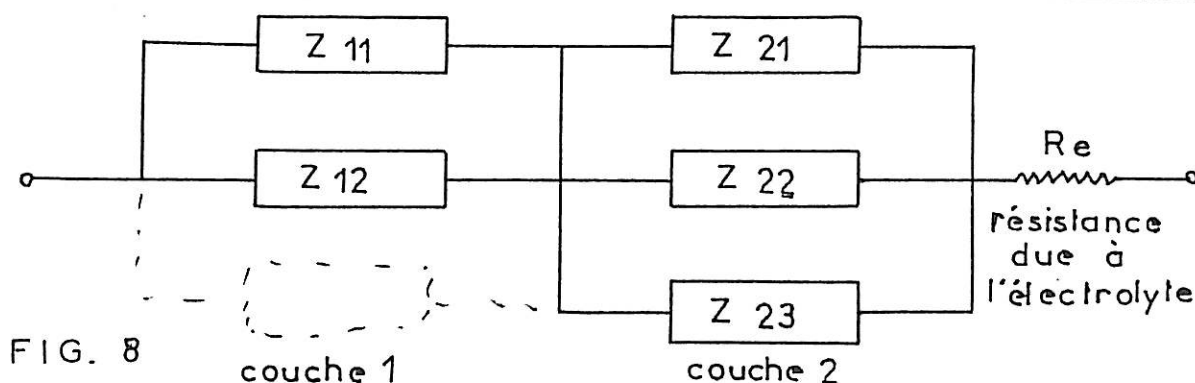
Ces équations (16-17) permettent d'étudier la cinétique des réactions. Pour cela il faut déterminer Z_f en ses deux composants R_f et C_f . Par ailleurs en effectuant des mesures à différentes températures, on peut aussi en déduire l'énergie d'activation W du processus. Toutefois, les cas, où l'on peut trouver pour Z_f des composantes R_f et C_f répondant bien à ces équations, sont ceux où les substances réagissantes n'atteignent l'électrode que par diffusion sans aucune autre réaction.

En général, pour les électrodes solubles des réactions multiples interviennent. En fait si l'on étudie l'impédance d'une cellule dans un très large domaine de fréquence et de potentiel de polarisation, on constate qu'il peut se produire des variations bien différentes de celles déduites ci-dessus. En particulier, l'impédance peut devenir selfique, dans un domaine de fréquence bien défini, mais variable pour une même cellule, avec la température, et la polarisation continue [5 6]. Par ailleurs, la solution (11) de l'équation de la diffusion montre que le temps t a une influence non négligeable sur les variations des concentrations des différentes espèces au voisinage de l'électrode.

Ceci implique donc une évolution de l'impédance avec le temps. Comme conséquence, la reproductibilité des mesures, et le sens qu'on peut leur attribuer, dépend de la rapidité avec laquelle on peut effectuer des mesures précises d'impédance ; ce fait est capital dans le cas des électrodes solides!

En fait de nombreux phénomènes, que nous aurons l'occasion d'examiner, ne correspondent pas aux conditions de la théorie de GRAHAME.

Il en est ainsi dans le cas où il se forme des couches au voisinage de l'électrode et où plusieurs réactions simultanées se produisent. On peut alors montrer que l'impédance de la cellule peut se traduire par une somme d'impédances en série parallèle associée à une résistance en série. Ainsi le schéma représentatif pourrait se mettre sous la forme de la figure (8) :



La complexité du schéma explique aussi pourquoi il est nécessaire d'effectuer des mesures d'impédances dans un très large domaine de fréquence.

Par ailleurs, il devient tout aussi nécessaire d'étudier les modifications du schéma en fonction des différents paramètres, tels que température, viscosité, concentration de l'électrolyte, polarisation continue. Non seulement la rapidité des mesures doit être grande mais il faut toujours opérer suivant une méthode bien définie. Les remarques du Chapitre I s'appliquent à coup sûr, car elles prennent ici beaucoup d'importance.

Quant à la grande rapidité des mesures, elle implique que l'appareillage de mesure ait une faible constante de temps, donc une largeur de bande très grande (ceci dans le but de ne pas introduire d'erreurs supplémen-

taires). De plus, pour conserver un bon rapport

$\frac{\text{signal de mesure}}{\text{signaux parasites}}$ soit l'équivalent du rapport signal/bruit, il faut autant que possible travailler avec des amplitudes de tension et de courants alternatifs pas trop faibles. Bien entendu, cela peut constituer une gêne et montre qu'il existe un compromis à trouver pour chaque cellule.

En effet, les relations (18) (19) qui s'appliquent pour des tensions et des courants sinusoïdaux, se trouvent modifiées par la présence d'harmoniques et du bruit de fond. Par ailleurs, ces harmoniques peuvent influencer aussi sur la précision des mesures et croissent avec l'amplitude de la tension et du courant alternatif.

Il faut donc aussi considérer l'influence du courant alternatif et de la tension alternative de mesure.

II - 2

INFLUENCE DU COURANT ET DE LA TENSION DE MESURE

Comme l'indique l'équation (5) les phénomènes électrochimiques ne sont généralement pas linéaires.

On peut expliciter ces non linéarités en développant en série de Taylor l'équation du courant (5) qui s'écrit : $I = F(U)$. On a alors, en appelant ΔI la variation du courant et $v = V \sin \omega t$ la tension superposée à la tension continue U_0 de polarisation :

$$(20) \quad \Delta I = V \sin \omega t F'(U_0) + \frac{V^2 \sin^2 \omega t}{2!} F''(U_0) + \frac{V^3 \sin^3 \omega t}{3!} F'''(U_0) + \dots$$

En posant :

$$K_1 = nFA C_0^o k_f$$

et

$$K_2 = nFA C_x^o k_b$$

$$i_1 = K_1 \exp(-\alpha n U_0)$$

$$i_2 = K_2 \exp(1-\alpha) n U_0$$

avec $N = \frac{nF}{RT}$ $i_1 = \beta i_2$

et en admettant que K_1 et K_2 soient à la fois à peu près indépendants du temps et de U pendant le temps de mesure, on obtient :

$$(21) \quad I = -i_2 \left[V(\beta \alpha N + (1-\alpha)N) + \frac{V^2}{2!} \left[-\beta \alpha^2 N^2 + (1-\alpha)^2 N^2 \right] + \frac{V^3}{3!} \left[\beta \alpha^3 N^3 + (1-\alpha)^3 N^3 \right] + \dots \right]$$

De (21) on déduit que l'impédance $Z = \frac{V}{\Delta I}$ est :

$$(22) \quad Z = \frac{1}{-i_2 \left[(\beta \alpha N + (1-\alpha)N) + \frac{V}{2} \left[-\beta \alpha^2 N^2 + (1-\alpha)^2 N^2 \right] + \dots \right]}$$

ou en faisant intervenir le courant i :

$$i = i_1 - i_2 = i_2 (\beta - 1)$$

$$(23) \quad Z = \frac{1 - \beta}{i \left[(\beta \alpha N + (1-\alpha)N) + \frac{V}{2} \left[-\beta \alpha^2 N^2 + (1-\alpha)^2 N^2 \right] + \dots \right]}$$

Les expressions (21)(22) valables en termes complexes montrent que courant i et impédance varient avec la tension de mesure. C'est pourquoi la relation $V = Z \Delta I$ ne peut être considérée comme linéaire que pour de faibles valeurs de U et de ΔI .

De plus (23) indique qu'il peut exister sous certaines conditions une relation entre le courant continu dans la cellule et l'impédance.

II - 3 -

CONDITIONS DE MESURE---

Les formules précédentes montrent que le courant dépend de la surface utile de l'électrode et de coefficients inhérents aux réactions électrochimiques.

Il en résulte qu'il est préférable de s'en référer aux densités de courant, aussi bien pour le courant continu que pour le courant alternatif. En particulier dans le cas

d'une électrode à goutte de mercure renouvelée, les perturbations apportées par un courant alternatif d'amplitude constante s'expliquent par le fait que le volume et la surface de la goutte variant, la densité du courant varie énormément avec le temps.

En résumé, la théorie et l'expérience montrent que l'influence du courant alternatif de mesure et du temps est très importante. En réalité, c'est la densité de courant qui importe et c'est un point capital dans l'étude des impédances des cellules électrolytiques.

En particulier :

- l'amplitude du courant alternatif doit être très faible (donc densité de courant faible) pour ne pas modifier la courbe courant-tension ;
- les mesures doivent être effectuées très rapidement!

Ces deux conditions, ainsi que la pureté, l'identité des solutions et de la surface et même, position de l'électrode sont essentielles pour la reproductibilité des mesures!

D'une façon générale, les résultats ne peuvent être tenus pour valables que si les dispersions entre les mesures sont faibles. Dans de nombreux cas, les dispersions sont importantes et fréquemment, elles atteignent 15 à 20 %, bien qu'un pont de mesure soit employé pour étudier les impédances! Certes, la précision du pont n'est pas en cause, car théoriquement pour une impédance constante, la précision est la meilleure que l'on puisse obtenir! Par exemple, des précisions de 1 pour 1.000 en basse fréquence sont désormais courantes! Mais l'équilibrage du pont n'est pas rapide, et de plus, suivant la nature de l'impédance à mesurer (termes réactifs selfiques ou capacitifs, facteurs de pertes) il faut modifier les bras de pont!

Si la bande de fréquence à explorer est large et les variations de Z grandes, la méthode du pont n'est pas assez souple.

Pour remédier à ces défauts, des chercheurs ont déjà utilisé dans notre laboratoire divers dispositifs de substitution. [7] [8] pour améliorer la reproductibilité. Toutefois, la rapidité obtenue avec ces dispositifs n'était pas encore assez grande et ils ne permettaient pas la mesure continue d'une impédance dont le terme réactif peut s'inverser.

Aussi, pour satisfaire aux conditions exigées avons-nous étudié et réalisé un impédancemètre électronique que nous allons décrire.

C H A P I T R E I I I

III - 1 -

IMPEDANCEMETRE A LECTURE DIRECTE--

III - 1 - 1°/ - Principe :

Son principe repose sur le montage de comparaison des tensions apparaissant aux bornes de 2 impédances [9], l'une étalon (R), l'autre à mesurer Z !

Bien que le montage de la fig. (9) soit utilisable, celui-ci présente de nombreux inconvénients . Nous

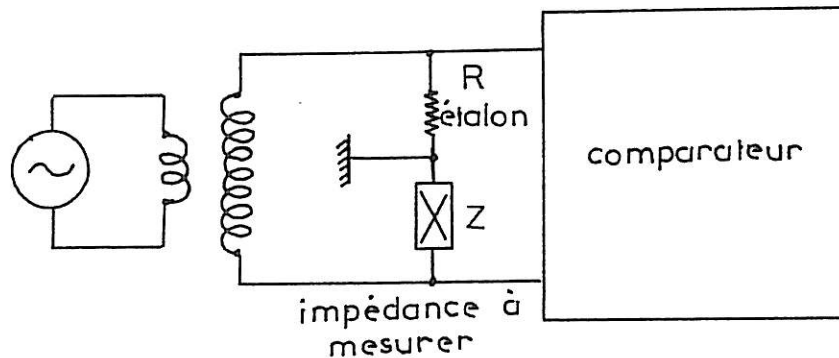


FIG. 9

préférons nous servir de la comparaison des tensions apparaissant aux bornes de deux diviseurs montés en parallèle sur la sortie d'un générateur basse fréquence fig. (10) ! Le premier diviseur est constitué de 2 résistances étalonnées R_1 et R_2 et le second d'une résistance étalon R_3 et de l'impédance inconnue Z à mesurer. Si $R_3 \gg Z$, le rapport des tensions apparaissant aux bornes de Z et de R_2 est uniquement fonction de Z et d'un coefficient dépendant de R_1 , R_2 et R_3 , donc

$$(24) \quad \frac{UR_2}{VZ} = \frac{R_1 + R_2}{R_1} \cdot \frac{Z}{R_3} = \beta Z$$

La comparaison en amplitude et en phase de ces deux tensions, nous donnera donc la valeur de Z sous la forme $|Z| \angle \varphi$ à un coefficient près, que nous choisirons de préférence multiple de 10.

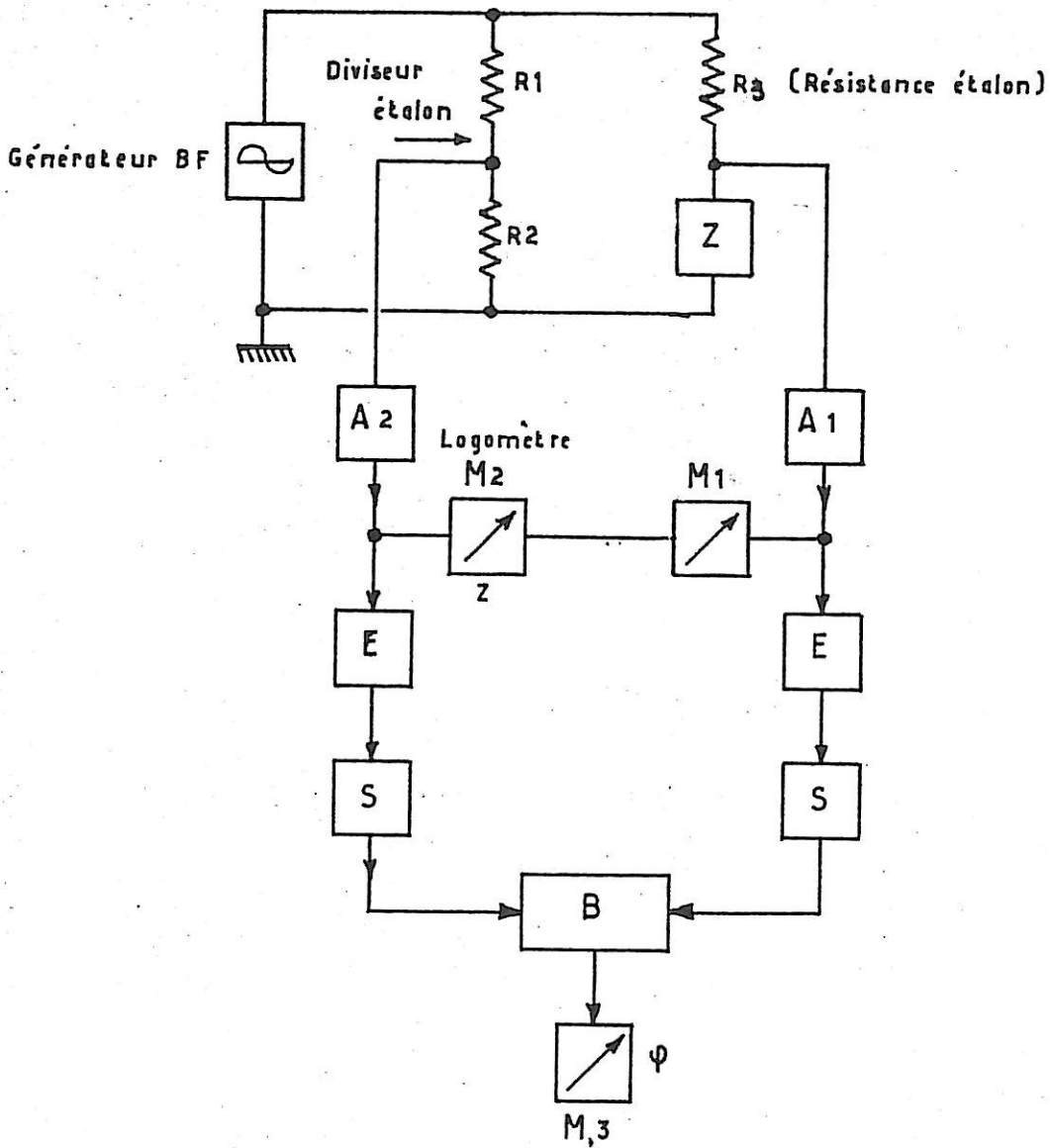
Pour effectuer ce rapport complexe, on utilise un comparateur composé essentiellement de deux voies identiques. Chaque voie comprend un amplificateur A_1 (ou A_2) à contre réaction suivi de circuits écrivains E et d'une bascule de Schmitt S qui déclenche un bistable d'Eccles-Jordan B dont les anodes des tubes sont reliées à un galvanomètre M_3 .

La comparaison en amplitude s'effectue à l'aide des amplificateurs A_1 et A_2 à grande impédance d'entrée et large bande, dont les sorties sont reliées aux enroulements d'un logomètre M_2 . Comme chaque voie délivre au logomètre un courant continu directement proportionnel à la valeur moyenne de la tension à l'entrée, on peut obtenir facilement le rapport recherché et la valeur de la tension d'entrée. L'appareil de mesure M_1 en série avec M_2 indique la tension aux bornes de l'impédance à mesurer.

La comparaison en phase s'effectue à l'aide des 2 voies complètes. L'ensemble constitue un phasemètre du type à signaux carrés, mais dont la particularité est de pouvoir mesurer des déphasages compris entre -90° et $+90^\circ$ en passant par 0. La figure (11) indique pour chaque voie l'allure des signaux à la sortie des différents étages. Elle résume le fonctionnement d'ensemble.

Du fait de son principe, les possibilités de cet impédancemètre sont assez nombreuses en électrochimie. En plus des mesures d'impédance que nous allons examiner dans les chapitres suivants, il faut signaler, en parti-

FIG. 10



SCHEMA DE PRINCIPE DE L'IMPEDANCEMETRE

A1 A2 : Ampli à contre réaction

M2 : Logomètre

B : Bascule d'Ecclès Jordan

M3 : Indicateur de déphasage

E : Ecréteur

S : Bascule de Schmitt

M1 : Indicateur de niveau

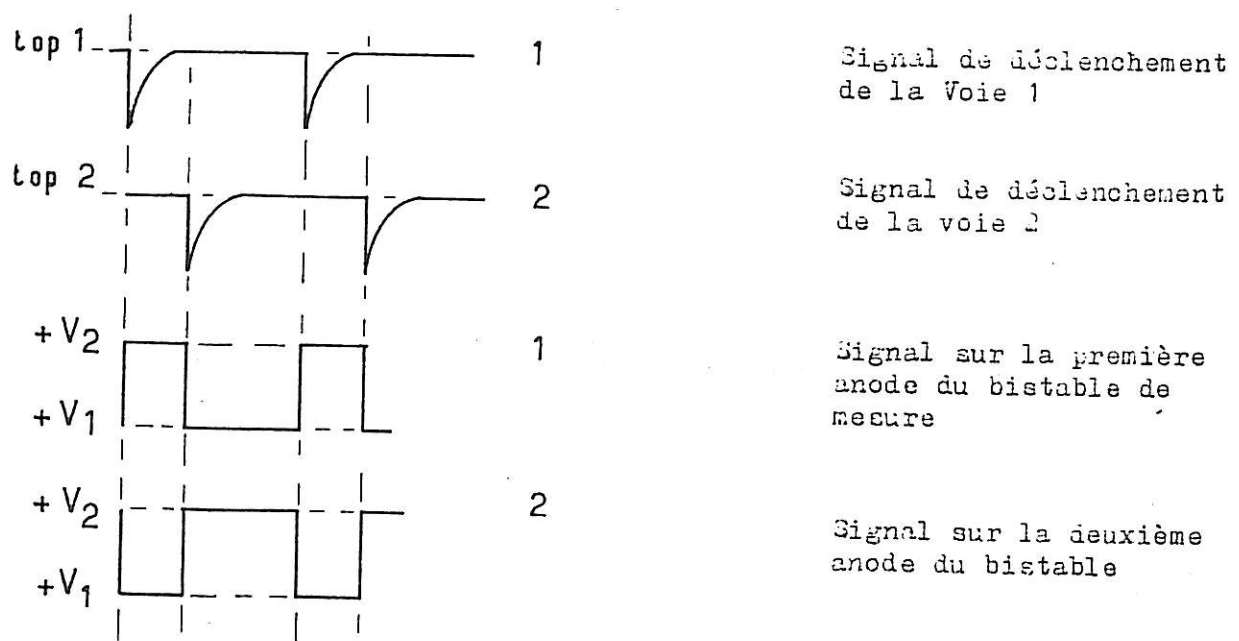
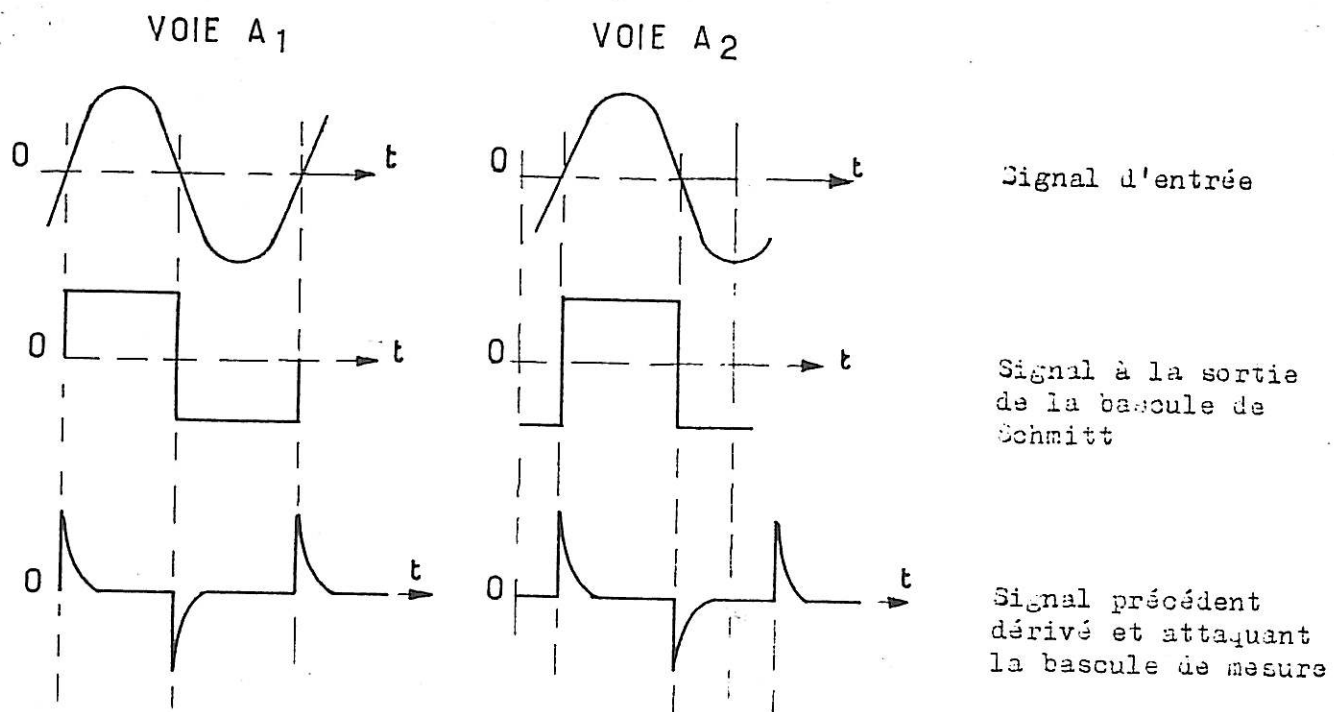


Figure 11.

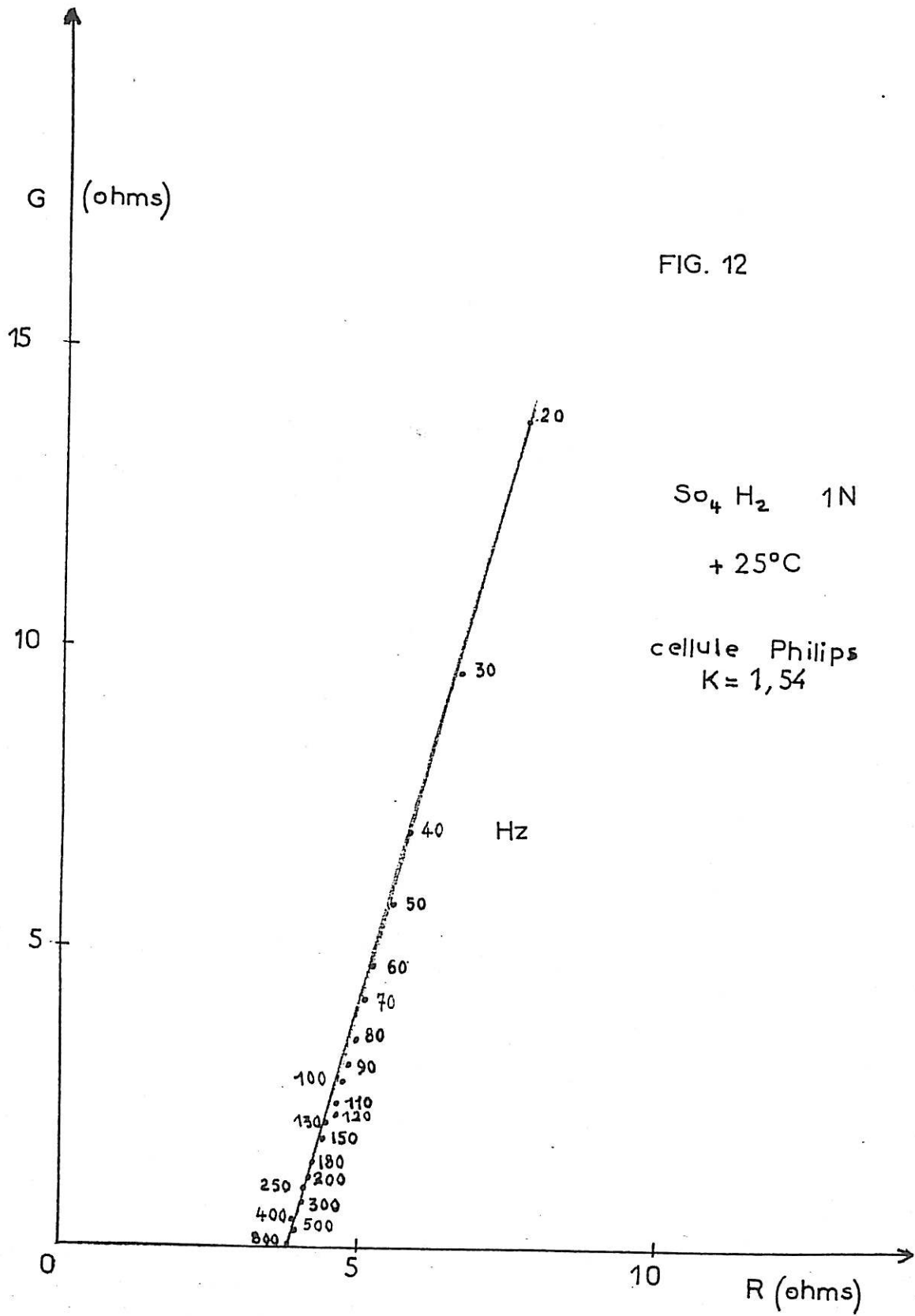


FIG. 12

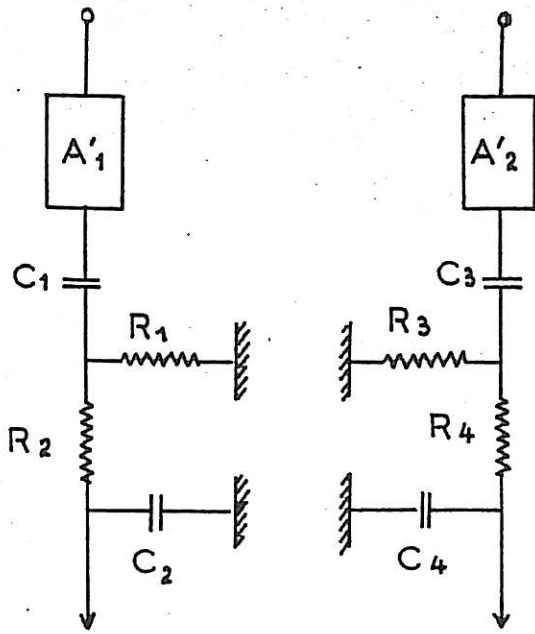
culier, la possibilité de mesurer très facilement et très rapidement la conductibilité des électrolytes. Par exemple, on peut même déterminer la courbe d'impédance $Z = R - j G$ dans le plan complexe de la cellule de conductibilité. La figure (12) donne les résultats de la mesure de l'impédance d'une cellule de conductibilité Philips de constante $K = 1,54$ immergée dans une solution d'acide sulfurique normal à $+ 25^{\circ}\text{C}$. On remarque dans ce cas, qu'à la fréquence de 800 Hz, on obtient à 0,5 % près la même valeur pour le module de l'impédance de la cellule et pour la résistivité de l'électrolyte.

Pour la mesure des conductibilités, ainsi que pour la plupart des mesures d'impédance, la grande largeur de bande des voies de comparaison, n'apporte aucune gêne. Par contre, dans les cas où l'on se trouve en présence de signaux parasites importants, il peut être nécessaire d'employer des préamplificateurs sélectifs, à l'entrée de chacune des voies ; mais cela au détriment de la commodité et de la souplesse d'emploi de l'appareil.

III - 1 - 2^o / - Détermination des erreurs de mesure :

Lorsque l'impédancemètre est utilisé sans préamplificateurs sélectifs permettant de s'affranchir des harmoniques et des signaux parasites, on se trouve dans le cas d'utilisation à large bande conduisant à la plus grande rapidité de mesure. Mais il en résulte des erreurs qu'il est très important d'évaluer.

L'ensemble de mesure peut être représenté approximativement par le schéma de la fig. (13).



vers comparaison
amplitude et phase

les circuits $C_1R_1 - C_3R_3$
et C_2R_2 et C_4R_4
sont à considérer comme
indépendants

A'_1 et A'_2 représentent
2 amplificateurs de même
gain que A_1 et A_2 mais de
largeur de bande infinie
 0 à ∞

FIG. 13

Un schéma plus exact pourrait comporter plusieurs circuits RC, passe-bas et passe-haut en cascade ; chaque circuit pouvant toujours être considéré comme indépendant (séparation due aux tubes amplificateurs). Toutefois, avec l'emploi de la contre réaction et pour une réalisation commode et reproductible, l'on impose pratiquement une seule constante de temps aussi bien du côté fréquences basses que fréquences élevées. On peut donc admettre que le schéma précédent correspond bien au cas qui nous intéresse!

III - 1 - 2° / - 1 - Erreurs sur φ :

Les erreurs dépendent de plusieurs facteurs. Le premier est lié à la précision de la mesure par disposi-

tif à signaux carrés et à la linéarité de l'indicateur de mesure.

Le deuxième résulte des différences de phase entre les 2 voies; c'est-à-dire de la dissymétrie, qui peut elle-même varier avec la fréquence.

Le troisième est dû aux capacités parasites en parallèle sur l'impédance à mesurer et sur la résistance étalon!

III - 1 - 2° / - 1 - 1 - Précision du phasemètre à signaux carrés (à large bande) :

Elle dépend :

a) du réglage des écréteurs et des variations de tension à l'entrée des voies. Ce cas a déjà été étudié! Cette erreur peut être nettement inférieure à 0,5° pour la bande de fréquence explorée ;

b) par ailleurs, la précision est influencée par la distorsion du signal d'entrée! L'importance de cette distorsion a, elle aussi, été étudiée ; on peut, dans le cas le plus défavorable (correspondant aussi à la mesure du déphasage avec indication du signe) représenter cette erreur par

(25)
$$\Delta\varphi \text{ (= degré)} \leq d \text{ distorsion totale en \%}$$

pour $d < 10 \%$!

Mais généralement l'erreur est nettement inférieure, car le déphasage des harmoniques, et le rang des harmoniques ne correspondent pratiquement pas avec le cas le plus défavorable envisagé précédemment!

Quant à la linéarité de l'indicateur de phase (galvanomètre ou enregistreur) elle peut facilement atteindre 0,5 % (classe 0,5)!

Ainsi pour un signal pur, la précision φ_0 peut donc être de l'ordre de 1°. Toutefois, il faut souligner que le prin-

Le principe utilisé permet de compenser les erreurs aux extrémités d'échelle. Un premier étalonnage du phasemètre consiste à réunir en parallèle les voies A_1 et A_2 ; on obtient un angle de phase nul.

Par ailleurs, en étalonnant le phasemètre à l'aide d'un réseau RC connu (déphasage 45° ou 90°) on élimine l'erreur pour cet angle de phase. Par conséquent l'on peut minimiser les erreurs dans une plage de déphasage déterminée, choisie en fonction des mesures à effectuer.

Dans l'ensemble la précision est définie par :

(26)

$$\varphi_0 + d \geq \Delta \varphi$$

avec $d =$ distorsion en %.

III - 1 - 2° / - 1 - 2 - Imprécision due à la dissymétrie des voies.

Les voies sont légèrement dissymétriques pour les fréquences basses et les fréquences élevées.

Cette dissymétrie est due essentiellement aux différences de déphasages introduites par les circuits de liaison.

En adoptant le schéma de la fig. 13 on peut calculer les déphasages parasites apportés par les différences entre les constantes de temps des réseaux.

a) Cas des fréquences basses -

Les réseaux responsables sont $R_1 C_1$ et $C_3 R_3$. Mais c'est principalement les différences entre les valeurs des capacités C_1 et C_3 qui pratiquement occasionnent les déphasages parasites. Cependant en toute rigueur nous calculerons les déphasages par rapport aux

constantes de temps θ_1 et θ_2 avec

$$\theta_1 = C_1 R_1 \quad \text{et} \quad \theta_2 = C_2 R_2$$

Pour chaque circuit le déphasage est

$$(27) \quad \varphi = \arctg \frac{1}{CR\omega} := \arctg \frac{1}{x} \quad x \sim \omega$$

donc

$$(28) \quad \delta\varphi = - \frac{x}{1+x^2} \frac{d\theta}{\theta} = - \frac{x}{1+x^2} \frac{dx}{x}$$

Comme $\theta_1 \sim \theta_2$ par construction, l'erreur de phase est donnée par :

$$(29) \quad \delta\varphi_B = + \frac{x}{1+x^2} \cdot \frac{2 d\theta}{\theta}$$

expression qui peut se mettre sous la forme

$$(30) \quad \delta\varphi_B = \frac{m}{\frac{K_B}{F} + \frac{F}{K_B}} \quad \text{avec} \quad m = \frac{2 d\theta}{\theta} \quad x = \frac{F}{K_3}$$

K_B , coefficient que l'on peut facilement calculer d'après l'expression précédente. Pour les faibles valeurs de x l'erreur est assez bien traduite par une expression de la forme

$$(31) \quad \delta\varphi_B \sim \frac{K_1}{F} \quad K_1 = m K_3$$

b) Cas des fréquences élevées -

On calcule l'erreur de la même manière que pour les fréquences basses.

$$\text{Avec } \theta^w = C_2 R_2 \omega = C_4 R_4 \omega$$

on trouve

$$\delta\varphi_H = + \frac{1}{\frac{1}{\theta^w} + \theta^w} \cdot \frac{2d\theta}{\theta}$$

expression qui peut se mettre sous la forme

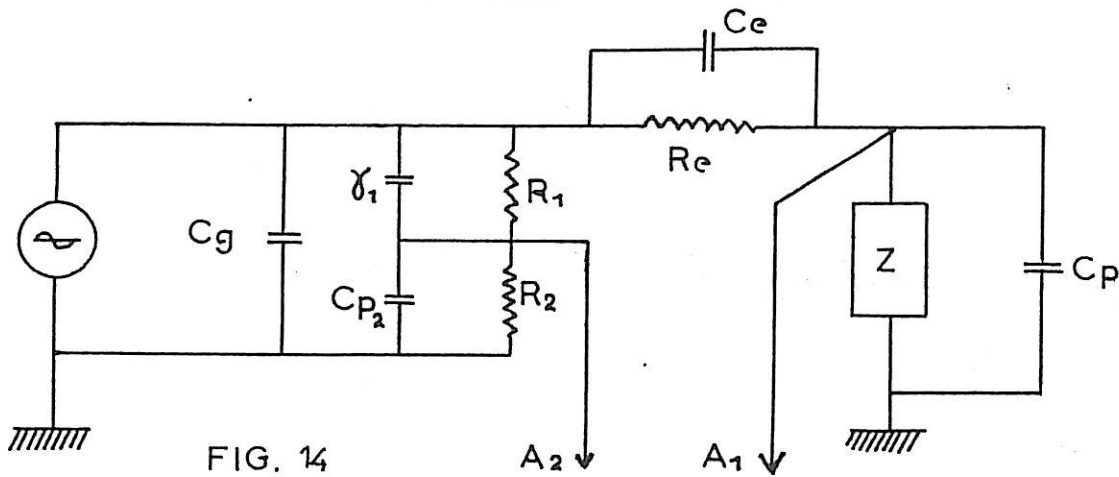
$$(33) \quad \delta\varphi_H = + \frac{n}{\frac{K_H}{F} + \frac{F}{K_H}} \quad n = \frac{2 \delta\theta}{\theta}$$

Pour les faibles valeurs de θ l'erreur est encore bien traduite par l'expression de la forme

$$(34) \quad \delta\varphi_H = + \frac{F}{K_2}$$

III - 1 - 2° / - 1 - 3 - Erreur de phase due aux capacités parasites en parallèle sur l'impédance à mesurer et la résistance étalon.

Le schéma équivalent des diviseurs et circuits d'entrée des voies, avec les capacités parasites, est montré fig. 14



Le diviseur fixe, composé de R_1 , R_2 peut être compensé, une fois pour toutes, d'une façon pratiquement parfaite en ajustant χ_1 . Il ne reste donc que les erreurs dues à C_e et C_p puisque C_g en parallèle sur le générateur n'intervient pas.

On notera aussi que l'impédance d'entrée des voies A_1 et A_2 se résume à très peu près (pour les impédances mesurées) à celle de la capacité parasite! En effet comme on utilise pour fuite de grille les résistances R_e , R_1 et R_2 , il ne reste que l'impédance résultant du courant grille! Celui-ci est très faible en raison de l'emploi d'une très forte contre réaction et peut être négligé!

Comme en principe, on travaille à courant constant dans l'impédance à mesurer, l'erreur est pratiquement celle commise sur V mais

$$(35) \quad V = \frac{E}{Z R_e} \cdot Z_{eq}$$

avec

$$(36) \quad Z R_e \text{ l'impédance de } R_e \text{ en parallèle sur } C_e \text{ soit}$$

$$Z R_e = \frac{R_e}{1 + j C_e R_e \omega}$$

Z_{eq} est l'impédance équivalente à la mise en parallèle de $Z R_e$, de Z et de l'impédance de la capacité C_p .

En décomposant l'impédance Z en deux éléments parallèles R_p et X_p , représentant une résistance et une réactance, on trouve

$$(37) \quad V = \frac{E}{R_e} (1 + j C_e R_e \omega) \cdot \frac{1}{\frac{1}{R'} + j \left(\frac{1}{Z'_p} + \frac{1}{X_p} \right)}$$

avec

$$R' = \frac{R_e R_p}{R_c + R_p} \quad Z'_p = \frac{1}{(C_e + C_p)\omega}$$

L'expression (37) peut aussi s'écrire:

$$(38) \quad V = \frac{E}{R_e} \cdot \frac{R_p R_c}{R_e + R_p} \cdot \frac{1 + j C_e R_e \omega}{1 + j \frac{R_p}{X_p} \cdot \frac{R_e}{R_e + R_p} \left(1 + \frac{X_p}{Z'_p} \right)}$$

Or l'on devrait obtenir en l'absence d'impédance parasite

$$(39) \quad V = \frac{E}{R_e} \cdot \frac{R_p}{1 + j \frac{R_p}{X_p}} \cdot \frac{R_e}{R_e + R_p}$$

Les expressions (38) et (39) peuvent s'écrire

$$(40) \quad V = \frac{E}{R_e} \cdot \frac{R_e}{R_e + R_p} \cdot \frac{R_p}{1 + j \operatorname{tg} \varphi} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{R_p}{X_p}$$

et

$$(41) \quad V = \frac{E}{R_e} \cdot \frac{R_e}{R_e + R_p} \cdot \frac{R_p (1 + j C_e R_e \omega)}{1 + j x \operatorname{tg} \varphi}$$

avec

$$x = \frac{R_e}{R_e + R_p} \left(1 + \frac{X_p}{Z_p} \right)$$

L'erreur est donc

$$\Delta \varphi_e = \operatorname{arctg} C_e R_e \omega - \operatorname{arctg} x \operatorname{tg} \varphi + \operatorname{arctg} (\operatorname{tg} \varphi)$$

qui peut s'écrire :

$$\Delta \varphi_e = \operatorname{arctg} C_e R_e \omega - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{1 + M^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} \quad (1-M)$$

$$\text{avec} \quad M = \frac{R_e}{R_e + R_p} \left(1 + \frac{X_p}{Z_p} \right)$$

Comme $R_p = Z \cos \varphi$ et $X_p = \frac{Z}{\sin \varphi}$

on peut aussi écrire

$$M = \frac{R_e}{R_e + Z \cos \varphi} \left(1 + \frac{Z}{\sin \varphi Z_p} \right)$$

Ainsi dans le cas de nos mesures, l'erreur de phase maximum

$\Delta \varphi_m$ sera donnée par la formule générale ci-dessous

$$\Delta \varphi_m \leq \varphi_0 + d + \frac{KB}{F} + \frac{F}{K_H} + \operatorname{arctg} C_e R_e \omega - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{1 + M^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} \quad (1-M)$$

en reprenant les notations employées.

Cependant, en tenant compte des considérations précédentes, l'erreur peut être beaucoup plus faible. En réétalonnant fréquemment le phasemètre en fonction de la fréquence on peut éliminer les termes en $\frac{KB}{F}$ et $\frac{F}{KH}$

Par ailleurs, on peut toujours se placer dans des conditions telles que les erreurs dues aux capacités parasites soient négligeables. C'est en principe le cas dans nos mesures, car généralement les impédances électrochimiques diminuent lorsque la fréquence croît.

III - 1 - 2°/ - 2 - Erreurs sur le module de l'impédance.

Les erreurs de mesure sur le module de l'impédance dépendent aussi de plusieurs facteurs.

III - 1 - 2°/ - 2 - 1 - Influence de la dissymétrie des voies.

Lorsque les voies ont été équilibrées, (mise en parallèle et ajustage sur le rapport 1), la dissymétrie en fonction de la fréquence ne dépend plus que des constantes de temps dont on a déjà envisagé l'influence pour la phase. Si l'erreur commise sur la phase est très faible $< 1^\circ$, on trouve, comme cela est connu, que les différences en amplitude sont extrêmement faibles et même négligeables. Cela est d'autant plus négligeable que nous avons encore la possibilité de rééquilibrer les voies. En fait, dans la plage où le déphasage est $< 1^\circ$ entre les voies sans équilibrage, il n'y a pas de variations sensibles. La vérification est très facile.

III - 1 - 2°/ - 2 - 2 - Influence du logomètre.

... La précision du logomètre peut être très

bonne. Avec un étalonnage point par point, on peut atteindre une précision meilleure que 1 % avec pratiquement annulation de l'erreur au rapport 1. Ce point, est très important car en choisissant des résistances étalons permettant un bon recouvrement entre les gammes, on peut obtenir une précision meilleure que 0,5 %.

III - 1 - 2° / - 2 - 3 - Influence de la distorsion.

Comme dans toutes les mesures en courant alternatif, l'influence de la distorsion est loin d'être négligeable. Comme les amplificateurs de mesures délivrent au logomètre des courants proportionnels à la valeur moyenne de la tension alternative à l'entrée, l'erreur pourra être déterminée par une formule connue. Celle-ci exprime qu'on peut calculer généralement l'erreur en % par la formule :

$$\Delta_e = \frac{d}{2}$$

où d est la distorsion totale en %.

En fait dans ce cas, cela n'est pas tout à fait rigoureux puisqu'avec la contre réaction le courant de sortie est plus exactement :

$$I = K \int_0^T |y| dt$$

où y est la tension alternative d'entrée.

Cette expression indique l'influence du redressement.

Par ailleurs, comme l'amplificateur ne passe pas la composante continue y doit être déterminée par son développement en série, dans lequel on a supprimé la composante moyenne ($C_0 = \frac{1}{T} \int_0^T y dt$), il ne reste donc que les termes en sinus et cosinus soit :

$$A_1 \sin wt + A_2 \sin 2 wt + \dots + B \cos wt + B_2 \cos 2 wt + \dots$$

De toute façon on a toujours :

$$100 d = \frac{\sqrt{A^2 + B^2 + \dots A_2^2 + B_2^2 + \dots}}{\sqrt{A^2 + B^2}}$$

avec d = distorsion en %.

Heureusement, pour les faibles taux de distorsion, il n'y a pas de différence notable. De plus, comme l'influence des déphasages des harmoniques reste aussi sensible, l'on peut admettre que la formule précédente est assez bonne. De toute façon, elle est suffisante, puisque les mesures d'impédance n'ont de sens que si d est petit.

Si l'on note, par ailleurs, que la voie A_2 est reliée directement au générateur par un diviseur à résistances et qu'elle n'est pas sensible à la distorsion (le générateur a une distorsion très faible $< 0,15\%$) on voit que l'erreur est due uniquement à la distorsion apportée par l'impédance à mesurer. L'erreur est très sensiblement

$$(50) \quad \Delta \leq \frac{d}{2} \quad \Delta \text{ et } d \text{ en } \%$$

III - 1 - 2° / - 2 - 4 - Influence de la fréquence

Les amplificateurs ayant une bande de fréquence limitée, tout ce que nous venons d'établir n'est valable que si le signal après amplification reste bien l'image du signal d'entrée.

Lorsque la fréquence s'élève, les capacités parasites ne sont plus négligeables (en particulier celles des cadres et intercadres du logomètre). La conséquence est que le courant redressé ne suit plus la loi moyenne indiquée formule (48). Donc si l'on veut une bonne précision, la bande de fréquence doit être limitée côté fréquences élevées.

Dans le cadre de nos essais une fréquence de 200 KHz s'est encore avérée compatible avec une bonne précision (meilleure que 2 %) (cette fréquence varie avec les réalisations et les performances envisagées). Par ail-

leurs, l'influence de la fréquence s'ajoute à celle de l'impédance mesurée (voir III - 1 - 2°/ - 2 - 6 -).

III - 1 - 2°/ - 2 - 5 - Influence des étalons.

Dans notre cas les étalons sont uniquement des résistances. Par conséquent, des précisions de 0,2 ou 0,1 % ne posent pas de problème dans la bande de fréquence envisagée.

III - 1 - 2°/ - 2 - 6 - Influence de l'impédance mesurée.

Comme pour la phase, les capacités parasites prennent une importance considérable. Le schéma fig.(14) et les formules établies restent valables. En combinant (39) et (41) on trouve que le rapport entre l'impédance mesurée avec les capacités parasites, et l'impédance que l'on devrait mesurer sans ces capacités est :

$$(51) \quad \beta = \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi} \cdot \sqrt{1 + C_e^2 R_e^2 w^2}}{\sqrt{1 + x^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}}$$

L'erreur dépend donc à la fois de la fréquence et de l'argument de l'impédance ainsi que de la valeur de l'impédance. Heureusement dans notre cas, les impédances sont en général assez petites lorsque la fréquence croît. En somme, les erreurs commises sur le module de l'impédance sont assez difficiles à exprimer par une formule générale. Cependant la formule ci-dessous s'applique bien dans la bande de fréquence explorée

$$\text{erreur en } \% \Delta = \Delta_0 + \frac{d}{2} + 100 \left(1 - \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi} \cdot \sqrt{1 + C_e^2 R_e^2 w^2}}{\sqrt{1 + x^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}} \right)$$

avec Δ_0 = erreur dépendant des résistances étalons et éventuellement de la dissymétrie.

On notera que le diviseur $R_1 - R_2$ n'intervient pas, car il peut être réglé une fois pour toutes à la valeur désirée avec une précision bien supérieure à toutes les autres. Ainsi pour notre impédancemètre, les formules (46) et (52) définissent la précision sur φ et $|Z|$. Ces formules sont tout à fait valables lorsque l'impédance Z est stable et bien déterminée dans le temps. Toutefois, dans le cas où Z varie en fonction du temps, il devient nécessaire de recourir à un enregistrement. Dans ce cas, la précision globale est différente de celle indiquée par les formules (46) et (52). Il se pose en plus une autre question importante : celle de la précision de l'enregistrement.

III - 2 -

PRECISION DES MESURES D'IMPEDANCES LORS D'UN ENREGISTREMENT -

Les très nombreux cas possibles ne permettent pas de traiter ici cette question de façon absolument générale. En fait, il s'agit souvent de cas particuliers qu'il faut étudier spécialement. Mais, dans chaque cas, il convient de noter l'influence des régimes transitoires et il faut déterminer par le calcul si l'on peut donner un sens aux mesures. Il convient de bien considérer les réponses particulières à la cellule proprement dite, à l'impédancemètre seul et à l'enregistreur associé à l'impédancemètre.

Comme les amplificateurs et circuits de chaque voie de l'impédancemètre sont à très large bande, l'influence de leur réponse transitoire peut être négligée dans le cas des mesures qui nous intéressent ici. Mais les constantes de temps des enregistreurs ou d'intégration sont en général assez grandes et imposent les variations en sortie,

III - 2° / - 1 - Enregistrement de φ

Pour étudier les possibilités de l'impédance-
mètre dans ce domaine, il est utile de se reporter au sché-
ma de principe de l'étage de sortie du phasemètre (figure 15
ci-dessous) :

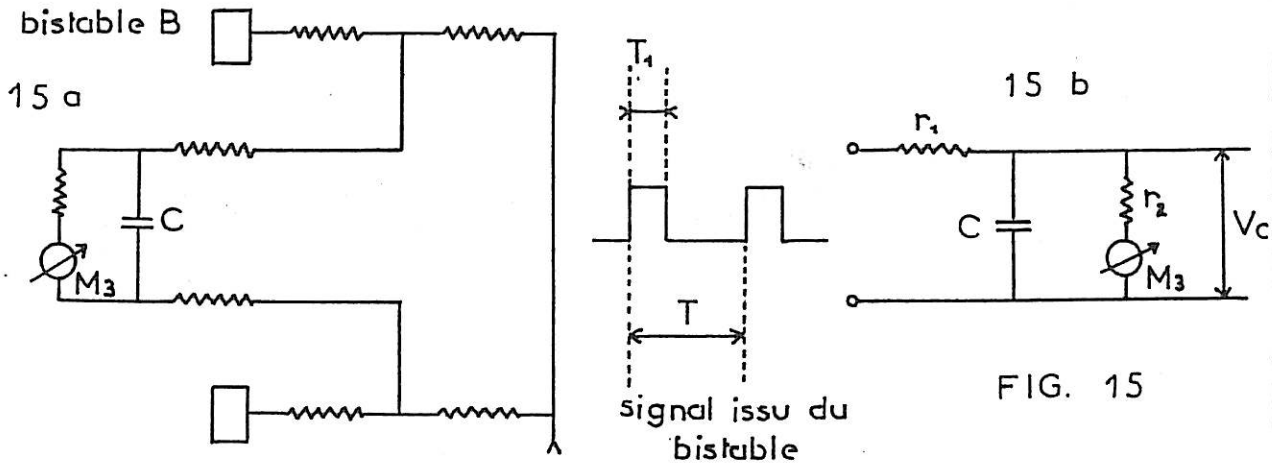


FIG. 15

Sur cette figure, il n'est reproduit que le circuit d'inté-
gration (a) dont le schéma équivalent (b) permet le calcul
de la réponse, soit sur le galvanomètre M_3 (fig. 15), soit
sur un enregistreur. Lorsque la phase varie, T_1 varie puis-
que le déphasage est donné par [9]

$$(53) \quad \varphi \text{ (degré)} = \frac{T_1}{T} 360$$

Aussi, la valeur de la constante de temps

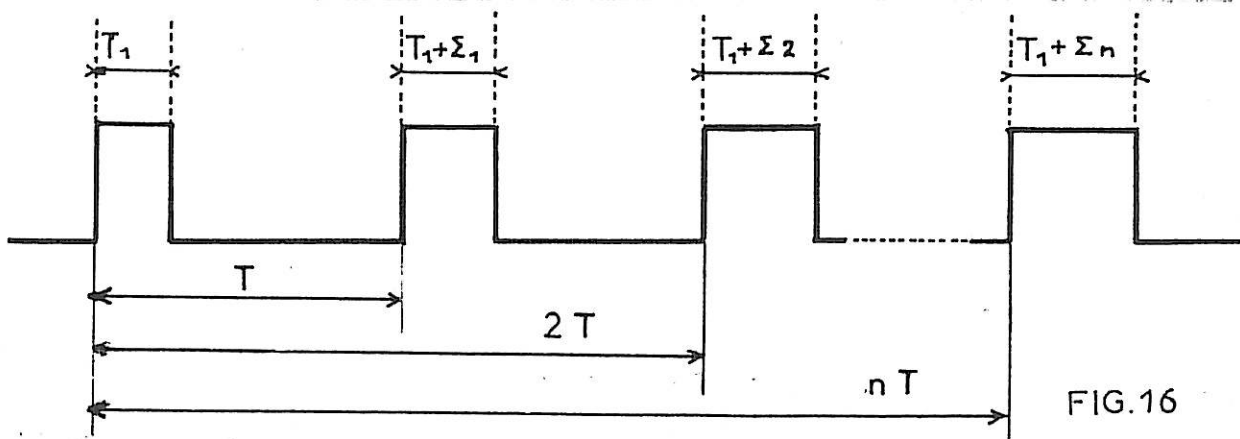
$$\theta = r'c \quad \text{avec} \quad r' = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$$

est-elle choisie de manière que pour la fréquence de mesure
la plus basse il ne se produise pas d'oscillations impor-
tantes sur un indicateur peu amorti. Ainsi pour un impédan-
cemètre susceptible d'effectuer des mesures à la fréquence
de 3 Hz, cela conduit à des valeurs de constante de temps
qui sont bien supérieures à celle de l'enregistreur clas-
sique (graphispot) que nous utilisons!

Dans ce cas la réponse observée sur l'enregistreur est proportionnelle à la tension V_c apparaissant aux bornes de C. V_c est la solution de l'équation qui régit l'état électrique du circuit équivalent (b) :

$$(54) \quad V_c + \theta \frac{d V_c}{dt} = e$$

Mais le signal e n'est pas simple, quand la différence de phase entre les voies A_1 et A_2 (donc l'argument de l'impédance) varie. La solution de (54) peut être obtenue par la méthode opérationnelle, si l'on connaît la loi de variations en fonction du temps. Mais d'une façon générale la tension e est toujours de la forme indiquée fig. 16.



$\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_n$, déterminent la loi de variation de φ en fonction du temps. En appliquant le théorème du retard au signal e ci-dessus, on obtient en notation de Laplace :

$$(55) \quad e(p) = \frac{1}{p} \left\{ (1 - e^{-pT_1}) + e^{-pT} [1 - e^{-p(T_1 + \Sigma_1)}] + \dots + e^{-pnT} [1 - e^{-p(T_1 + \Sigma_n)}] + \dots \right\}$$

d'où la solution de l'équation (54) V_c qui est une fonction du temps $F(t)$ telle que :

$$(56) \quad F(t) = \frac{e(p)}{1 + \theta p}$$

Compte tenu de (55), (56), on peut montrer que la solution de (54) n'est pas toujours commode à étudier. Toutefois,

sous certaines conditions le résultat se simplifie. C'est ainsi, lorsque le signal de mesure est déjà établi depuis un certain temps (élimination du terme transitoire) et que la fréquence $f = \frac{1}{T}$ est beaucoup plus grande que la fréquence la plus élevée du développement en série limitée du signal représentant pratiquement la variation de phase. La solution de (54) se réduit alors à une somme de deux termes l'un constant C_0 , l'autre fonction du temps $y(t)$ représentant la variation de phase

$$(57) \quad C_0 = \frac{1}{T} \int_0^T e(t)_0 dt$$

avec $e(t)_0$ déterminé par le signal e quand $\sum_1, \sum_2, \sum_n = 0$

$$C_0 = \frac{A T_1}{T}$$

Ainsi la solution de (54) quand e se réduit à $y(t)$ traduit les seules variations de phase enregistrées. Sous cette dernière forme, l'équation (54) est générale, elle nous intéresse dans tous les cas d'enregistrements où se manifeste une constante de temps prédominante.

III - 2° / - 1 - 1 - Cas d'une simple constante de temps.

Il est intéressant d'étudier l'équation (54) quand $y(t)$ se réduit à deux formes simples :

- la première correspondant à une variation proportionnelle au temps :

$$(58) \quad y(t) = e = at = \frac{E t}{T}$$

on trouve facilement la solution :

$$(59) \quad V_c = \theta a e^{-t/\theta} + at - \theta a$$

La forme de la courbe de V_c en fonction du temps est représentée fig. (17). On voit qu'il y a un retard permanent égal

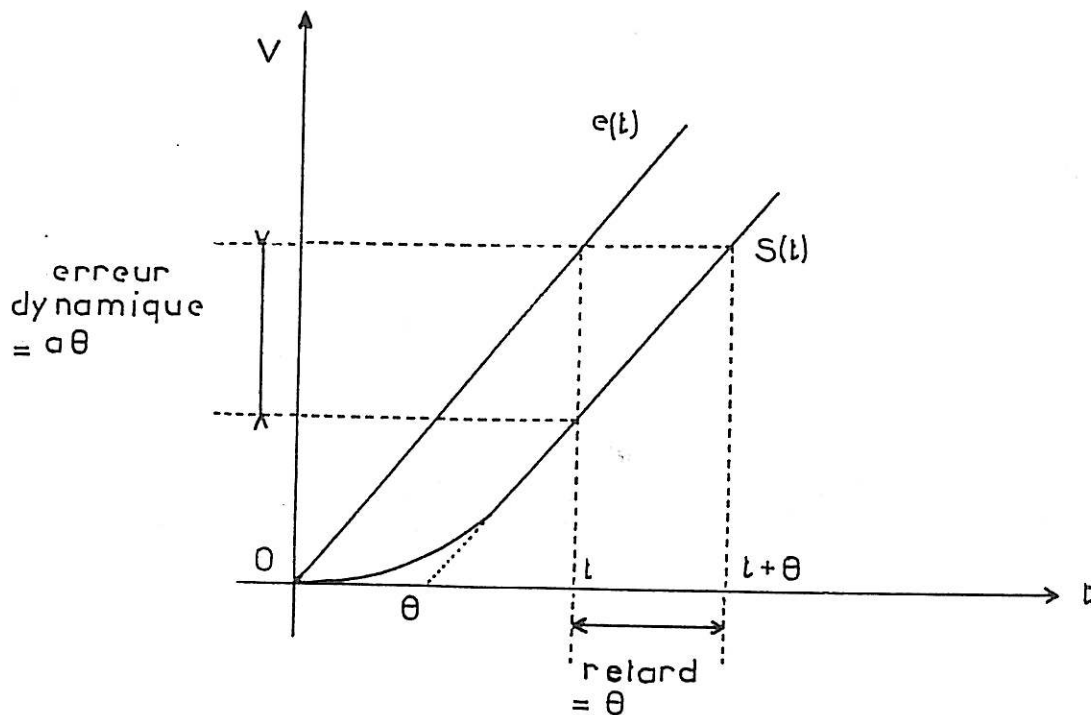


FIG. 17

à θ et une erreur dynamique égale à θa ;

- la deuxième forme est celle correspondant à une fonction sinusoïdale du temps soit :

$$(60) \quad y(t) = e = A \sin wt$$

La solution de l'équation est alors en régime permanent

$$(61) \quad V_c = \frac{A}{\sqrt{1 + \theta^2 w^2}} \sin (wt - \psi)$$

avec $\psi = \text{artg } \theta w$

Il y a encore un retard qui se caractérise par un déphasage ψ ! Tant que θw est assez petit, l'amplitude est peu modifiée et l'on a : $\psi \text{ (radian)} \approx \theta w$

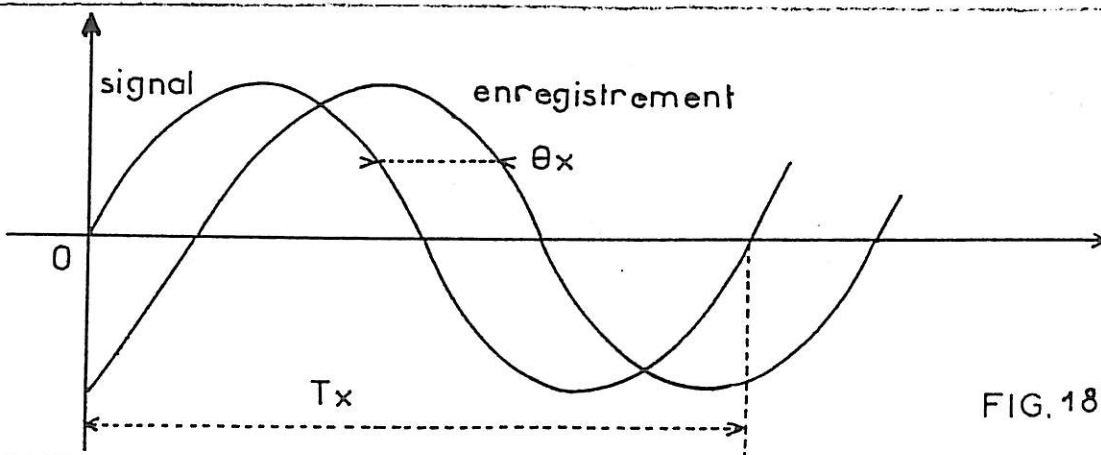


FIG. 18

Sur l'enregistrement (fig. 18) la trace se trouve décalée par rapport au signal que l'on voudrait enregistrer d'une quantité θx ; on a évidemment :

$$(62) \quad \frac{\theta x}{T_x} = \frac{\varphi}{2\pi} = \frac{\theta \omega}{2\pi} = \theta F$$

$$\text{mais } T_x = VT = \frac{V2\pi}{\omega} = \frac{V}{F}$$

où V est la vitesse de défilement de l'enregistreur donc

$$(63) \quad \theta x = V \theta$$

Le retard est constant et égal à θ :

Lorsque $\theta \omega$ devient grand, l'amplitude varie et diminue de plus en plus alors que le déphasage tend vers 90° .

Cela indique qu'il peut y avoir des déformations notables des courbes enregistrées, même dans le cas d'une simple constante de temps.

III - 2°/ - 1 - 2 - Cas de plusieurs constantes de temps.

Dans le cas général, l'analyse harmonique permet de bien comprendre la déformation des courbes enregistrées. On sait en effet, que pour un signal quelconque représenté par une fonction $F(t)$, on peut déterminer son spectre de composantes sinusoïdales [11] : Celui-ci est :

$$(64) \quad G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-j \omega t} dt$$

Comme conséquence pour un circuit linéaire, la réponse finale r est la somme des réponses pour chaque composante du spectre du signal incident (théorème de superposition). Si notre appareil possède une fonction de transfert $M(w)$ la réponse est :

$$(65) \quad r = \int_{-\infty}^{+\infty} G(w) \cdot M(w) \cdot e^{j w t} d w$$

dans le cas d'une simple constante de temps on a alors :

$$(66) \quad r = \int_{-\infty}^{+\infty} G(w) \frac{1}{1 + j \theta w} e^{j w t} d w$$

L'équation (65) montre que la réponse correcte ne sera obtenue que si, pour tout le spectre de composantes sinusoïdales du signal, $M(w)$ est égal à 1 (ou une constante dans un cas très général).

Ainsi pour un enregistrement quelconque, il peut en résulter des déformations des phénomènes enregistrés même dans le cas d'une simple intégration. Toutefois, il faut bien remarquer que les déformations que nous étudions sont indépendantes des saturations instantanées de l'enregistreur ainsi que de sa précision statique.

Pour étudier la réponse dans un cas quelconque (plusieurs constantes de temps successives par exemple), il suffit de remplacer dans (65) $M(w)$ par son équation réelle.

En résumé, les équations précédentes montrent que les déformations et décalages des courbes enregistrées doivent toujours être envisagés. Il importe d'en tenir compte aussi bien dans le cas du tracé des courbes courant-tension que dans les enregistrements d'impédance. Cela est d'autant plus nécessaire que l'on désire relier entre elles une série de mesures.

Pour déterminer la précision des enregistrements, il faut connaître la réponse de toute la chaîne d'enregistrement. La connaissance de la réponse harmonique suffit, mais il peut être intéressant de connaître la réponse à quelques fonctions types : telle que fonction unité ou fonction en dent de scie.

III - 2°/ - 2 - Enregistrement du module de l'impédance!

Comme pour l'enregistrement de ψ , la grande largeur de bande des amplis des voies A_1 et A_2 permet de négliger leur réponse transitoire dans les cas qui nous intéressent. La précision de l'enregistrement dépend alors pratiquement de l'enregistreur utilisé. Ce que nous venons de voir s'applique donc ici!

CHAPITRE IV

ETUDES DES ELECTRODES A GOUTTES DE MERCURE--

Nous nous sommes attachés à étudier l'impédance de deux électrodes à gouttes de mercure :

-l'une où la goutte est maintenue suspendue (électrode de Kemula)

-l'autre où la goutte est constamment renouvelée (électrode d'Heyrovsky).

Ces deux électrodes sont utilisées en analyse polarographique ; méthode basée sur l'interprétation des courbes courant-tension obtenue avec une micro-électrode polarisable, immergée dans une solution contenant différents ions en très faibles concentrations dans un électrolyte de base relativement concentré [15]. La décharge des ions est alors contrôlée par la diffusion.

IV - 1 -

ELECTRODE A GOUTTE PENDANTE DE KEMULA (ELECTRODE K)--

Bien que peu employée pour les mesures d'impédance [17], cette électrode nous apparaît d'un très gros intérêt. Elle constitue, en effet, un intermédiaire important entre l'électrode à goutte renouvelée et les électrodes métalliques solides. Cependant, comme pour ces dernières électrodes, l'amplitude et la fréquence du courant alternatif de mesures, le potentiel appliqué, ainsi que le temps influent sur l'impédance, la méthode du pont est trop lente pour être utilisée. En effet, avec cette électrode, on n'atteint pas en général un régime stationnaire!

Aussi est-il indispensable de mesurer l'impédance dans des conditions dynamiques parfaitement définies! L'impédancemètre que nous venons de décrire est bien adapté à ces mesures!

IV - 1 - 1°/ - Description du montage de mesure!

La figure (19) indique le montage que nous avons mis au point!

- L. Inductance
- Z_m. Impédancemètre
- Z et φ . Enregistreurs graphispot

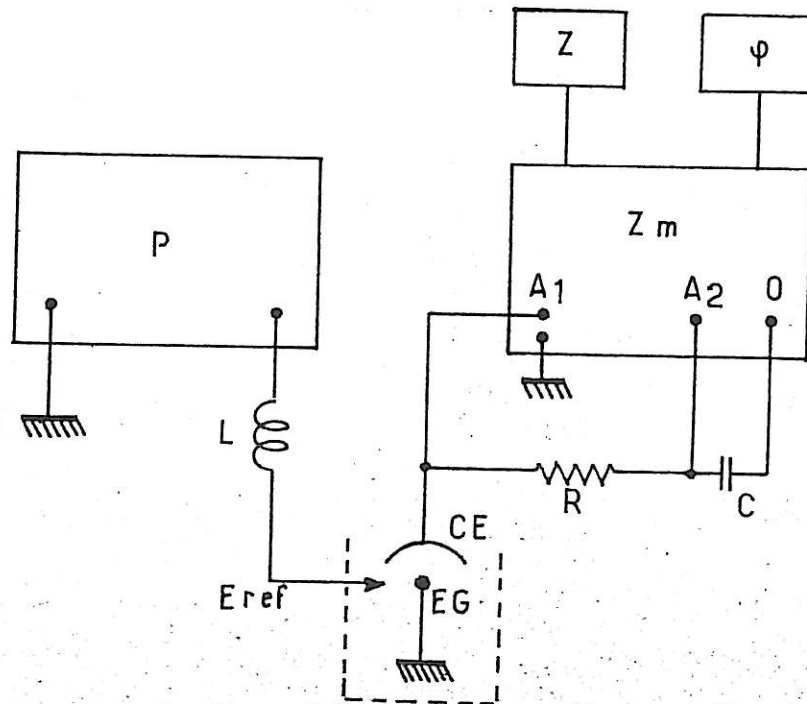


FIG. 19

On enregistre avec un polarographe P (Radiometer PO₄) le courant de diffusion de la décharge et on mesure l'impédance de la cellule entre l'électrode à goutte de mercure EG et une contre électrode de platine CE de quelques cm²! Cette surface est telle que l'impédance est localisée au niveau de la microélectrode EG!

Pour éviter les perturbations réciproques des deux circuits, continu et alternatif, on insère une inductance L dans le circuit de l'électrode de référence et une capacité C au polystyrène à très faibles fuites dans le circuit alternatif.

Le générateur BF de l'impédancemètre Z_m est relié par l'intermédiaire de C , à un diviseur constitué d'une résistance élevée R et de l'impédance de la cellule. Les entrées A_1 et A_2 de l'impédancemètre sont réunies respectivement aux bornes de la cellule et de l'ensemble du diviseur. Puisque l'impédancemètre compare en phase et en amplitude les tensions appliquées en A_1 et A_2 , on mesure directement le module $|Z|$ et l'argument φ de l'impédance de la cellule, à condition que R soit grand devant $|Z|$.

En modifiant soit R , soit la tension de sortie du générateur, on peut régler l'amplitude du courant alternatif, pour que le polarogramme ne soit pas perturbé. Pour suivre l'évolution de $|Z|$ et de φ , on enregistre les courants qui traversent le logomètre M_2 et le galvanomètre M_3 avec deux appareils Graphispot Sefram GR_4 VAD.

IV - 1 - 2°/ - Influence de l'inductance de blocage du courant alternatif.

Le montage à intensité constante, comporte une inductance dans le circuit du polarographe. Comme sa présence est gênante, il faut donc vérifier, qu'en ce qui concerne la courbe courant-tension, son influence est négligeable.

En effet, si la tension issue du polarographe est : $V = a t = \frac{E t}{T}$ et si le circuit de blocage se comporte comme une résistance R en série avec une self L , on peut écrire :

(67)

$$L \frac{di}{dt} + Ri + u = a t$$

ou $i = f(u, t)$

Ce système d'équations régit l'état électrique du circuit.

Puisque l'on cherche la caractéristique

$$(68) \quad I = f(U, t) \text{ quand } U = at,$$

cela signifie que la chute de tension, due au circuit de blocage, doit être négligeable devant U , donc

$$(69) \quad L \frac{di}{dt} + Ri \ll U$$

Mais, pour les mesures d'impédance, on doit satisfaire aussi l'inégalité ci-après :

$$(70) \quad \sqrt{(L_w + X)^2 + (R + r)^2} \gg Z_0$$

Z_0 étant l'impédance à mesurer, X et r les termes réactifs et résistifs de l'impédance de l'électrode de référence.

En général, Ri est négligeable devant U et R devant L_w . Si l'on considère l'impédance de l'électrode de référence comme très faible devant L_w on peut écrire :

$$(71) \quad L_w \gg Z_e$$

$$(72) \quad L \frac{di}{dt} \ll U$$

Connaissant la courbe réelle $I = f(U, t)$ de la cellule, on peut en déduire L pour avoir un décalage donné et par voie de conséquence la fréquence minimum à laquelle on peut opérer avec une précision déterminée.

Toutes ces relations montrent bien l'influence d'une impédance quelconque, soit réactive, soit résistive, insérée dans le circuit de l'électrode de référence.

Ainsi avec ce procédé, il devient impossible de descendre beaucoup en fréquence et de travailler avec de grandes vitesses de polarisation. Pour cette électrode, on peut alors préférer un montage à tension alternative constante dérivé du potentiostat à courant alternatif que nous décrirons au

chapitre V. Nous avons prévu ce potentiostat pour qu'il puisse fonctionner avec une cellule polarographique. Mais le tube T doit alors être de préférence de faible puissance et à grande pente, et le générateur à courant constant G doit avoir une très grande impédance interne et débiter un courant faible. Dans ce cas, l'inductance disparaît de même que les difficultés qui y sont associées.

IV - 2 -

ELECTRODE DE HEYROVSKY (ELECTRODE H) --

Les courbes courant-tension obtenues avec cette électrode sont parfaitement reproductibles et l'équation théorique en est connue, du moins dans le cas où seule la diffusion intervient pour contrôler le phénomène [15]. Aussi, beaucoup d'auteurs ont essayé de vérifier expérimentalement la théorie de Grahame avec cette électrode. Mais la principale difficulté, à laquelle les expérimentateurs se heurtent, résulte du renouvellement périodique des gouttes. L'impédance de la cellule évolue avec le temps et passe par des valeurs extrêmement grandes quand la goutte se détache. Pour ces études, de nombreux montages ont été proposés.

Dès 1946, BREYER et GUTMANN [12] ont publié des mesures quantitatives en courant alternatif obtenues avec un montage à voltmètre de crête. En mesurant à la fréquence de 60 Hz, le courant alternatif traversant la cellule, ils ont constaté que celui-ci passe par un maximum au voisinage du potentiel du demi-palier de la vague polarographique. Au laboratoire, leur dispositif a été repris et modifié par L. VIET de façon à pouvoir mesurer le module de l'impédance de la cellule et étudier l'influence du courant alternatif [8]. Certains auteurs, comme RANDLES [13] ont construit des ponts d'impédance avec une alimentation obtenue par un dispositif électronique dont le rôle était d'assurer le contrôle de l'équilibrage du pont sur un tube cathodique.

Bien qu'avec toutes ces méthodes le courant alternatif soit maintenu à de faibles valeurs, la chute périodique des gouttes de mercure introduit des perturbations notables! En effet, même si le courant alternatif superposé est très faible, la tension alternative aux bornes de la cellule subit des fluctuations très importantes susceptibles de modifier le régime des gouttes et de perturber les mesures! Comme il est aussi préférable au moment de la mesure d'opérer avec un courant alternatif d'amplitude imposée [8] [14], nous avons, pour ces raisons, étudié et mis au point un générateur à tension asservie. Celui-ci agit comme un limiteur de tension à seuil ajustable tant en fixant l'amplitude du courant alternatif superposé.

IV - 2 - 1°/ - Principe du générateur à tension asservie.

Pendant l'intervalle de temps Δt nécessaire pour la mesure de l'impédance, on maintient constant le courant alternatif I_A qui traverse la résistance R . La tension alternative aux bornes de la cellule est alors directement proportionnelle à I_A et à $|Z|$. Si I_A est fixé, on peut mesurer le module de Z à un coefficient près, avec un voltmètre enregistreur étalonné V . Pour cela, le générateur BF est relié à un amplificateur A_3 dont le gain reste constant pendant le temps Δt puis diminue au moment de la chute de la goutte.

Pour faire varier le gain de A_3 , on amplifie la tension V_A à l'aide d'une chaîne composée d'un étage séparateur AS à très grande impédance d'entrée suivi d'un réglage de gain AT et d'un amplificateur de tension AG. La tension amplifiée est appliquée à un détecteur à seuil réglable qui fournit une tension continue variable commandant le gain de l'amplificateur A_3 .

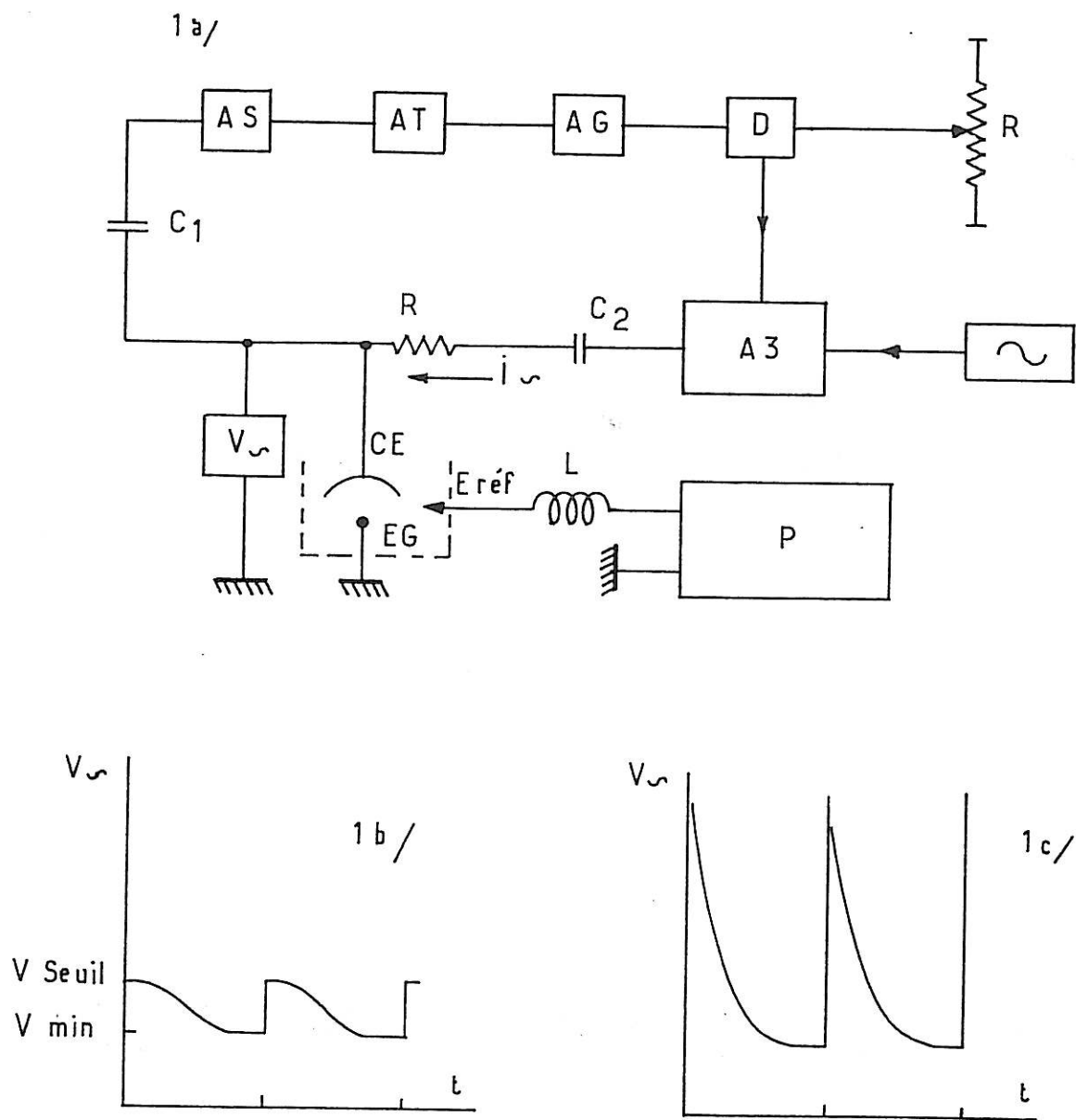
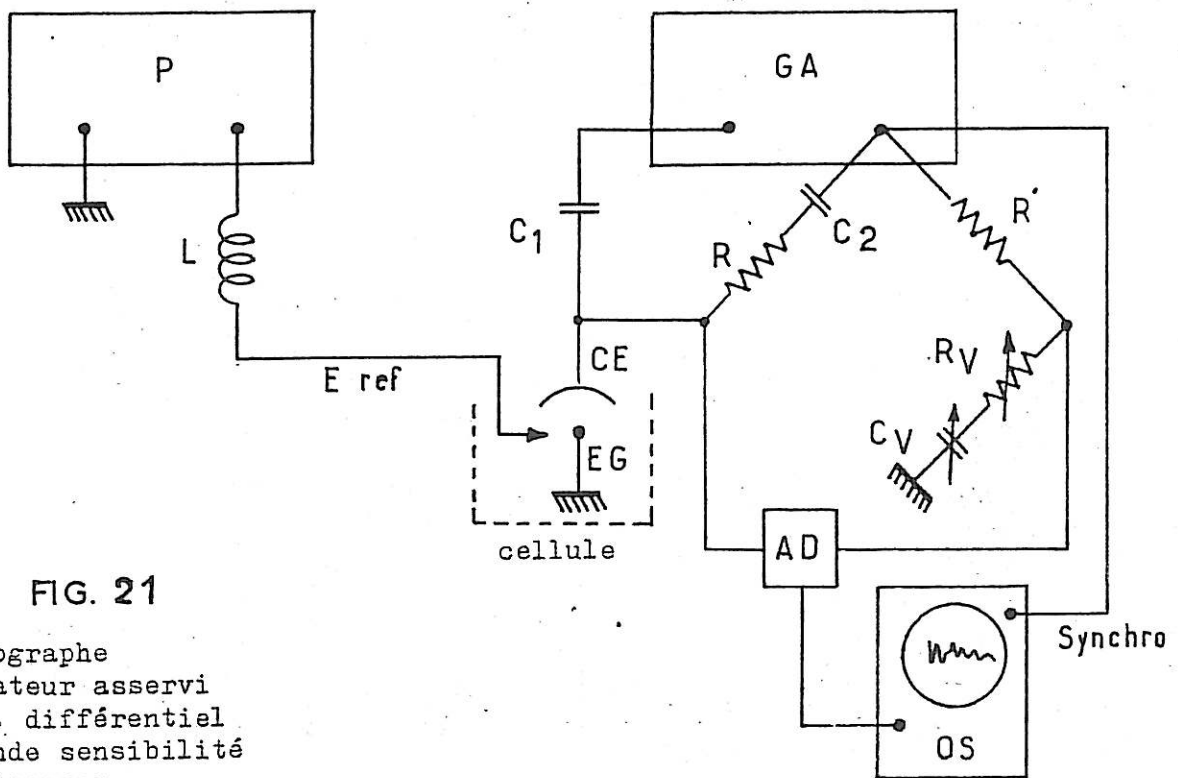


FIG. 20

Les courbes de la fig. (20) montrent l'allure de la variation en fonction du temps de la tension V_A aux bornes de la cellule à électrode à goutte, quand l'amplitude I_A est maintenue constante, avec (20 1.b) et sans générateur (20 1.c) à tension asservie. Pratiquement, avec ce dispositif, la précision des mesures du module de Z dépend de celle du voltmètre V_A . Elle atteint facilement 1,5 %, si la tension de seuil est choisie légèrement supérieure à la tension aux bornes de la cellule à l'instant où se détache la goutte. Utilisé seul, ce montage ne permet de déterminer que le module de Z ; mais on peut l'associer avec un pont d'impédance, s'il est nécessaire de séparer les composantes réelle et imaginaire de Z - fig. (21)!



Avec ce dispositif, on pourrait aussi alimenter l'impédancemètre que nous avons décrit, en associant celui-ci à des enregistreurs. Toutefois, comme avec cette électrode, le temps a beaucoup moins d'importance en raison du renouvellement périodique de la goutte, cette association ne présente aucun avantage par rapport à celle du pont (hormis celui de pouvoir comparer avec le même appareillage les deux électrodes K et H).

Comme pour l'électrode de Kemula, le montage comporte une inductance dans le circuit de l'électrode de référence, cette inductance est encore plus gênante à cause des coupures périodiques du courant.

Les formules établies (67 à 72) pour l'électrode de Kemula restent valables, mais il faut souligner que i représente le courant dans l'électrode à goutte et non pas le courant intégré qu'on lit sur le polarogramme. La différence est importante ; pour déterminer les limites de mesure, il devient nécessaire de connaître la courbe du courant instantané dans la cellule.

Cependant, les mesures en basse fréquence sont limitées aussi par la période de chute des gouttes de mercure. Compte tenu de la forme de la courbe du courant, goutte par goutte [15], on voit qu'il faut un nombre déjà appréciable de périodes du courant alternatif pendant la vie de la goutte pour effectuer la mesure. On peut déterminer par le calcul cette fréquence minimum limite pour que l'impédance mesurée, soit non seulement reproductible mais corresponde toujours à une goutte sensiblement de même surface. A la fin de la vie de la goutte plusieurs sinusoïdes sont nécessaires (ceci est lié à la réponse transitoire de l'indicateur de mesure et de tout le système).

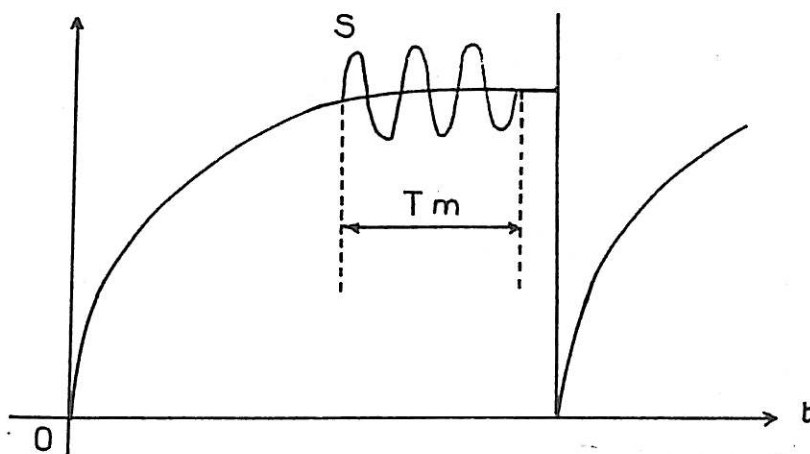
Pour descendre en fréquence il faut alors augmenter la période de chute des gouttes. Ce qui nous rapproche des

conditions de travail avec l'électrode à goutte suspendue de Kemula. Quant à la validité des mesures d'impédances, elle dépend des conditions de distorsion du signal alternatif de mesure, ainsi que du décalage du potentiel de polarisation lié au redressement faradique. Dans le cas de l'électrode Heyrowsky, une mention particulière s'impose. La densité de courant varie énormément en fonction du temps. Or, pour une réaction électrochimique, c'est la densité de courant qui importe plus que le courant. Il n'est donc pas étonnant de constater des différences de résultats notables suivant les montages de mesure. En particulier, l'influence du signal alternatif de mesure dépend du montage.

Bien que le générateur à tension asservie élimine en grande partie les variations de densité de courant au début de la vie de la goutte, ces variations sont encore sensibles.

Pour étudier, dans des conditions plus rigoureuses cette électrode à goutte de mercure, nous pensons que le signal alternatif devrait être appliqué en train d'ondes comme indiqué sur la figure 22.

FIG. 22



Le signal alternatif S a une valeur moyenne nulle pendant le temps de mesure T_m .

Par ailleurs, une méthode à tension alternative constante peut se révéler intéressante. Le potentiostat, que

nous décrirons chapitre V, convient; à condition de tenir compte des indications déjà données à propos de l'électrode de Kemula.

IV - 2 - 2°/ - Mesure de la période de chute des gouttes de mercure.

La mesure de la période de chute des gouttes à l'électrode H peut être intéressante pour au moins deux raisons :

1°/ - en première approximation cette période appelée aussi temps de chute est proportionnelle à la tension électrocapillaire [15]. Celle-ci peut être reliée à la capacité de l'électrode. Sa mesure constitue une méthode importante d'étude des phénomènes se produisant à l'interface mercure solution (39);

2°/ - la connaissance de la période de chute t_g des gouttes de mercure permet de déterminer la surface de l'électrode à chaque potentiel (15). D'après Kolthoff (15), on peut déduire la surface S de la goutte supposée sphérique; on trouve :

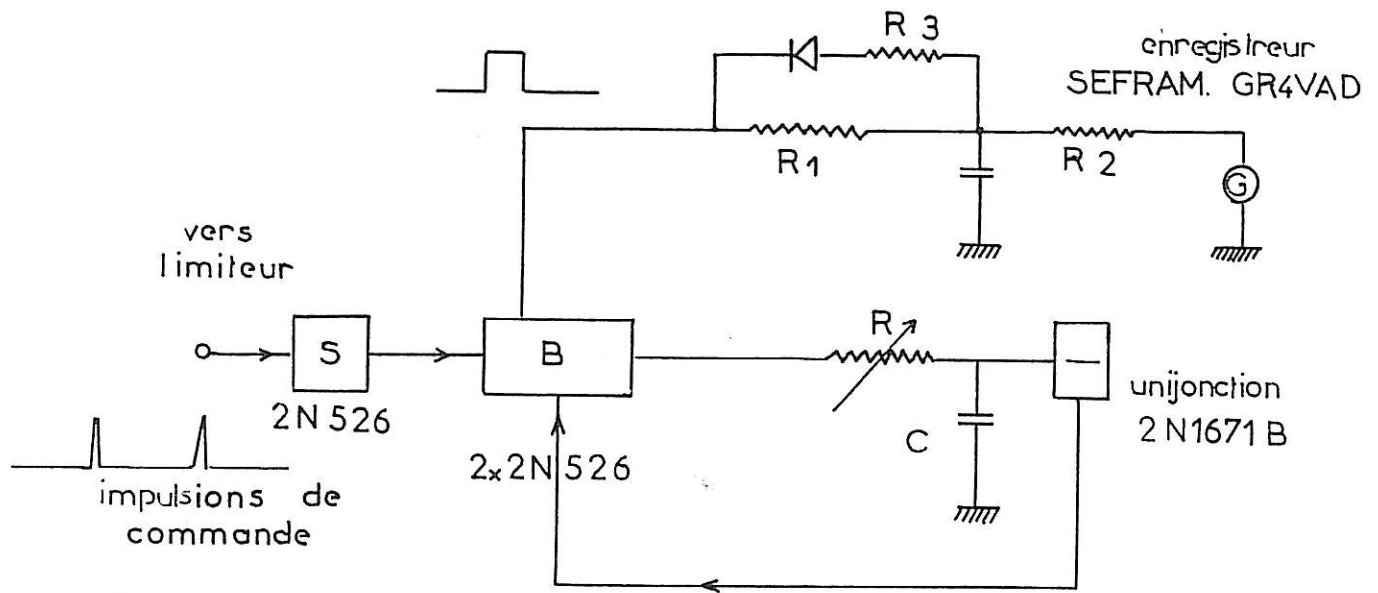
$$(73) \quad S = 4 \pi^{1/3} (3 \alpha)^{2/3} t_g^{2/3}$$

avec α = tension interfaciale.

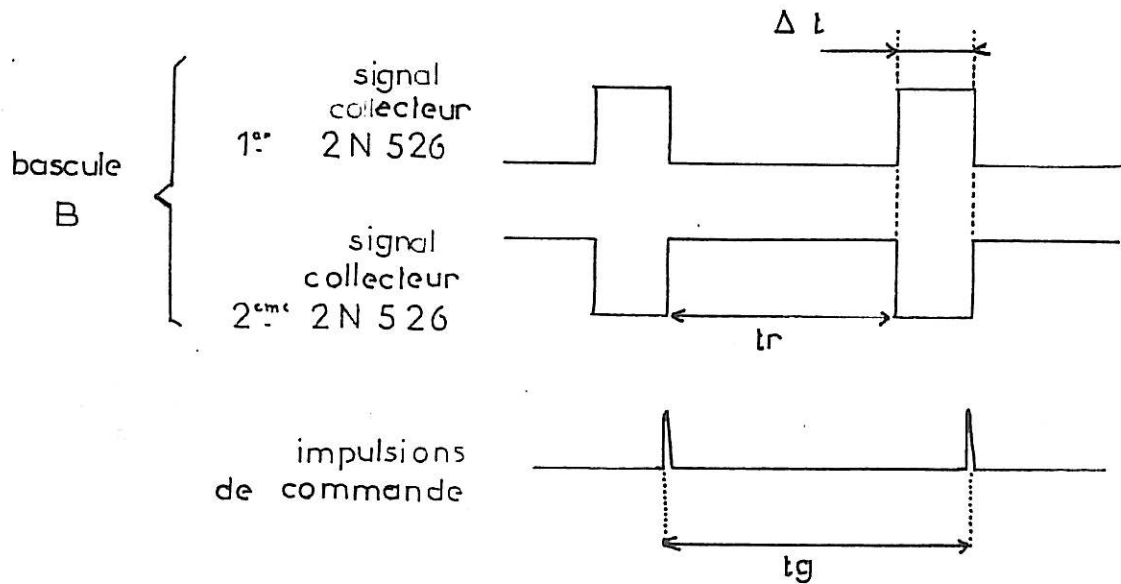
Comme la tension interfaciale varie avec la tension de polarisation; la surface de la goutte varie aussi en fonction de cette tension. Aussi la connaissance de la surface de l'électrode est donc très utile; même pour les mesures d'impédance. En effet, la correction due à la variation relative de surface :

$$(74) \quad \frac{dS}{S} = \frac{2}{3} \frac{dt_g}{t_g} \quad \text{n'est pas négligeable!}$$

Comme t_g dépend aussi de la présence et de la concentration de substances étrangères; il est bon de mesurer simultanément Z et t_g .



a/



b/

FIG. 23

schéma diagramme du mesureur de période de chute des gouttes de mercure

Puisque notre générateur à tension asservie délivre une impulsion à chaque chute de goutte de mercure, on peut utiliser notre appareil pour mesurer tg .

Cette mesure peut s'effectuer de plusieurs manières :

- a) une méthode consiste à appliquer ces impulsions par l'intermédiaire d'un amplificateur séparateur à un chronomètre électronique classique ;
- b) la seconde méthode consiste à mesurer le temps séparant deux impulsions consécutives à l'aide d'un oscilloscope de précision à double balayage (par exemple Tektronix 535 A)!

La première méthode, plus précise, nécessite un certain temps d'affichage ou d'impression qui empêche la mesure goutte par goutte!

Dans la seconde méthode, il faut attendre le retour à zéro du 1er balayage, ce qui implique le même inconvénient que pour la 1ère méthode. Comme il est important d'effectuer les mesures avec le minimum de gouttes de mercure, nous avons imaginé un circuit simple, qui permet la mesure goutte par goutte avec une précision intermédiaire à celles des deux méthodes précédentes. La mesure s'effectue par enregistrement. Le dispositif employé est montré fig (23) et la réalisation correspondante a été entièrement transistorisée.

Les impulsions issues du limiteur sont appliquées à un étage séparateur S qui délivre les signaux de commande à un circuit monostable à très faible temps de récupération. Ce dernier circuit, équivalent à un retardateur, est composé d'une bascule d'Eccles Jordan B suivie d'une constante de temps RC reliée à un circuit qui décharge la capacité C lorsque la différence de potentiel aux bornes de C a atteint une valeur déterminée. L'impulsion produite par la décharge de C est appliquée à la bascule B qui revient ainsi à son état initial.

En réglant convenablement la constante de temps R_c , on obtient sur une des électrodes de sortie de la bascule B une tension

rectangulaire comme indiquée fig. (23 b) ! Cette tension appliquée à un circuit R'C' permet d'obtenir dans un galvanomètre enregistreur G un courant proportionnel au temps Δt ! Comme tR est connu, l'enregistrement permet de calculer très simplement le temps t_g !

IV - 3 -

RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Nous donnerons ici quelques résultats expérimentaux obtenus avec les différents dispositifs que nous venons de décrire dans l'étude de l'impédance des électrodes à goutte de mercure H et K.

L'électrode à goutte de mercure pendante (électrode K) est constituée d'un réservoir de mercure relié à un capillaire de 5,5 cm de longueur et de $8,35 \cdot 10^{-3}$ cm de diamètre. La goutte de mercure se forme à l'extrémité du capillaire en tournant une vis micrométrique munie d'un piston plongeant dans le réservoir. La résistance du mercure contenu dans le capillaire et le réservoir, dont on tient compte comme correction dans les calculs, atteint $22 \pm 0,5$ ohms.

La cellule dont tous les éléments sont en verre pyrex et munis de rodage, est immergée dans un thermostat fixant la température à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$! L'électrode de référence au calomel saturée communique avec la solution par un double passage poreux. Les solutions sont préparées à partir d'une eau permutée puis distillée deux fois, tout d'abord en présence de permanganate alcalin et d'acide sulfurique puis ensuite de baryte. La solution d'électrolyte de base est ensuite préélectrolysée 24 h. sur mercure et un barbotage prolongé d'azote "R" est effectué dans la cellule avant les mesures.

Avec l'électrode K, il faut également pouvoir reproduire, avec une grande précision, des gouttes de même surface.

Avec notre appareillage, nous estimons (16) qu'une méthode pratique et rapide consiste à contrôler directement la surface de la goutte en mesurant son impédance à une fréquence assez élevée et à un potentiel fixé. Nous avons choisi une fréquence de 10 KHz et un potentiel de 0 volt/ECS. On peut ainsi reproduire la goutte avant chaque polarogramme avec une précision supérieure à 0,5 % sur le module et 30' sur l'argument de l'impédance. Dans ces conditions, on retrouve une précision du même ordre sur les valeurs du courant maximal de diffusion et de l'impédance de demi-palier. Par une méthode optique, il a été constaté qu'en solution KCl $\frac{N}{10}$, en absence d'oxygène, une impédance $|Z| = 350$ ohms, $\psi = 3^\circ$ correspondait à une superficie de la goutte de 10^{-2} cm². Toutes les mesures ont été effectuées avec des gouttes de cette superficie et avec une vitesse de polarisation de 0,4 volt/minute.

a) Etude en absence de décharge.

En solution KCl N/10 l'impédance de l'électrode à goutte de mercure pendante peut être représentée par le schéma de la fig. (24) où R_c est la résistance du mercure dans le capillaire et le réservoir, R_e la résistance de l'électrolyte, C_p et R_p les composantes parallèles de l'impédance de la double couche.

Les mesures s'effectuent de deux façons différentes:

a) étude à fréquence constante.

On fixe la fréquence à une valeur déterminée et on enregistre à la fois la courbe courant tension $i = f(E)$ et les courbes $|Z| = f(E)$ et $\psi = g(E)$.

Tous calculs faits, on trouve que les courbes représentant les variations en fonction du potentiel de R_p et C_p présentent deux paliers; l'un très étroit entre -0,2 et -0,3V, le second très large entre -0,8 et -1,3V. A titre d'exemple, la figure 16 présente des valeurs de R_p et C_p à 800 Hz à 25°C!

b) Etude en fonction de la fréquence.

On opère comme en a) mais en renouvelant toujours la goutte avant chaque polarogramme.

Avec ce procédé, nous avons trouvé que C_p était indépendant de la fréquence au-dessous de 2000 Hz tandis que le logarithme de R_p était une fonction linéaire décroissante du logarithme de la fréquence, au-dessous de 10.000 Hz fig. (25) (16-18).

Signalons toutefois, qu'il s'agit de résultats obtenus avec un capillaire cylindrique dont les dimensions sont indiquées sur la fig. (25). On peut remarquer en effet, qu'il semble qu'en remplaçant ce capillaire cylindrique, par un capillaire conique, la capacité C_p reste constante dans un domaine de fréquence plus large du côté des fréquences élevées tandis que l'allure de la courbe $\text{Log } R_p$ fonction de $\text{Log } F$ n'apparaît pas modifiée.

Si la goutte n'est pas renouvelée à chaque fréquence, l'impédance de la double couche augmente, comme le montre la comparaison des courbes 26 A et 26 C de la figure 26, C_p diminue, tandis que R_p est peu affecté. En outre C_p n'est plus indépendant de la fréquence au-dessous de 2000 Hz.

Il est à noter que l'impédance de la double couche diminue considérablement quand augmente la résistivité de l'eau distillée utilisée pour la préparations des solutions. Les courbes 26 A et 26 C montrent cette influence sur la variation de $|Z|$ avec la fréquence quand la résistivité diminue de $8,4 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ à $1,5 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ [16].

Avec l'électrode H, après déduction de la résistance du capillaire ($R_c = 33 \pm 0,5$ ohms) nous avons constaté qu'entre 90 Hz et 20.000 Hz le carré du module de l'impédance Z_o , est en première approximation une fonction linéaire en ω^{-2} . Cela conduit à mettre Z_o^2 sous la forme:

$$Z_o^2 = R_o^2 + \frac{1}{C_d^2 \omega^2}$$

ce qui exprime que Z_o est formé par une résistance R_o et une capacité C_d indépendante de la fréquence. Les valeurs de C_d obtenues par cette méthode sont en bon accord avec les données de la littérature sur la capacité de la double couche en solution KCl N/10.

b) Étude en présence d'une décharge.

Le mode opératoire est le même qu'en l'absence de décharge.

Dans les conditions de nos expériences, on trouve que pour les deux électrodes, l'impédance de la cellule présente un minimum au potentiel de demi palier. La théorie de l'impédance faradique Z_f explique ce minimum. Mais pour calculer Z_f , il faut supposer que l'impédance de la double couche n'est pas affectée par la décharge.

Or, avec l'électrode K, il n'en est pas ainsi, car il se produit une modification de l'impédance de la cellule de part et d'autre de $E_{1/2}$. En conséquence, les composantes $C_p - R_p$ déterminées avec le seul électrolyte de base ne sont pas utilisables directement.

Pour calculer les composantes de Z_f avec l'électrode K, nous déterminons l'impédance de la double couche par une méthode graphique (16-18). L'expérience montre alors, que les composantes $\frac{1}{C_f \omega}$ et R_f de Z_f sont des fonctions linéaires en $\omega^{-\frac{1}{2}}$. La fig. (27) donne les résultats obtenus pour la décharge du cadmium (solution 3 Cd SO₄, 8H₂O, 5 10⁻⁴ N, KCl N/10, 25°C, vitesse de polarisation 0,4 V/mn). On voit que les deux droites représentent:

$$\frac{1}{C_f \omega} = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$$

et $R_f = g(\omega^{-\frac{1}{2}})$ sont parallèles en bon accord avec la théorie de Grahame.

Cependant, si la résistivité de l'eau distillée, employée pour les solutions, diminue et si la goutte de mercure n'est pas renouvelée à chaque mesure, on constate que les droites $\frac{1}{C_f \omega} = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$ et $R_f = g(\omega^{-\frac{1}{2}})$ divergent quand la fréquence diminue.

Ce fait montre les difficultés d'application de la théorie de Grahame à la détermination des vitesses de réactions électrochimiques, même dans le cas d'une surface de mercure.

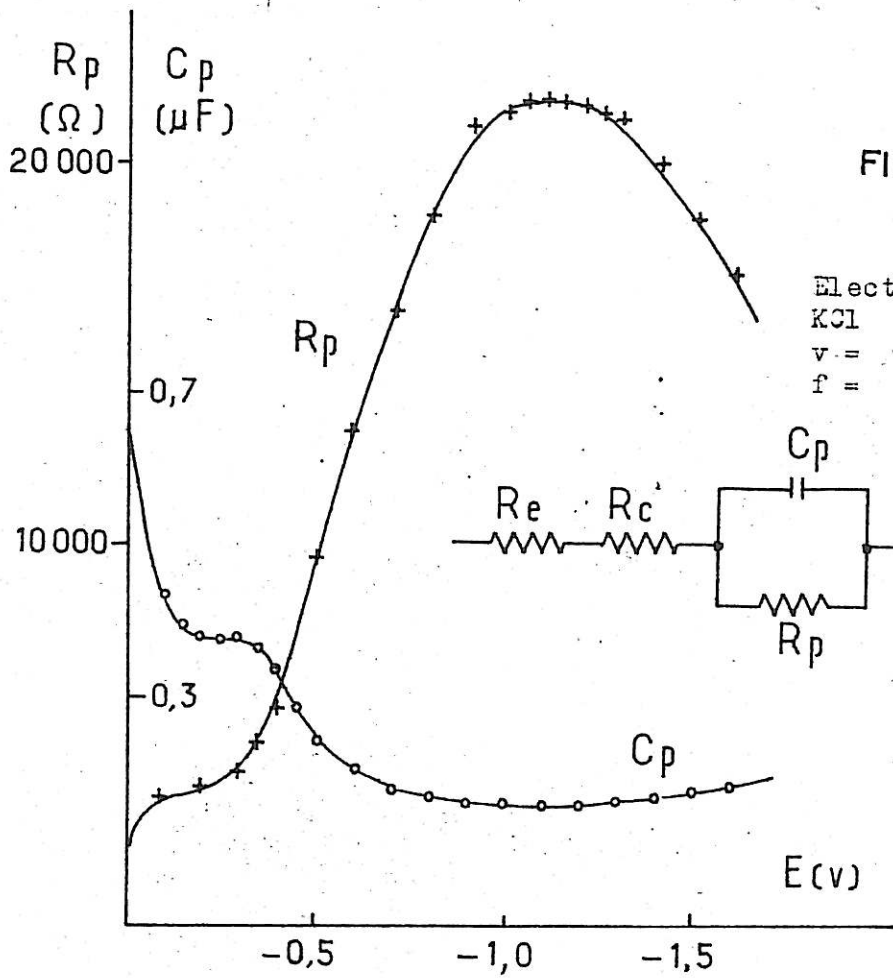


FIG. 24

Electrode à goutte suspendue
 KCl 0,1 N, 25° C
 $v = 0,4$ V/mn.
 $f = 800$ Hz

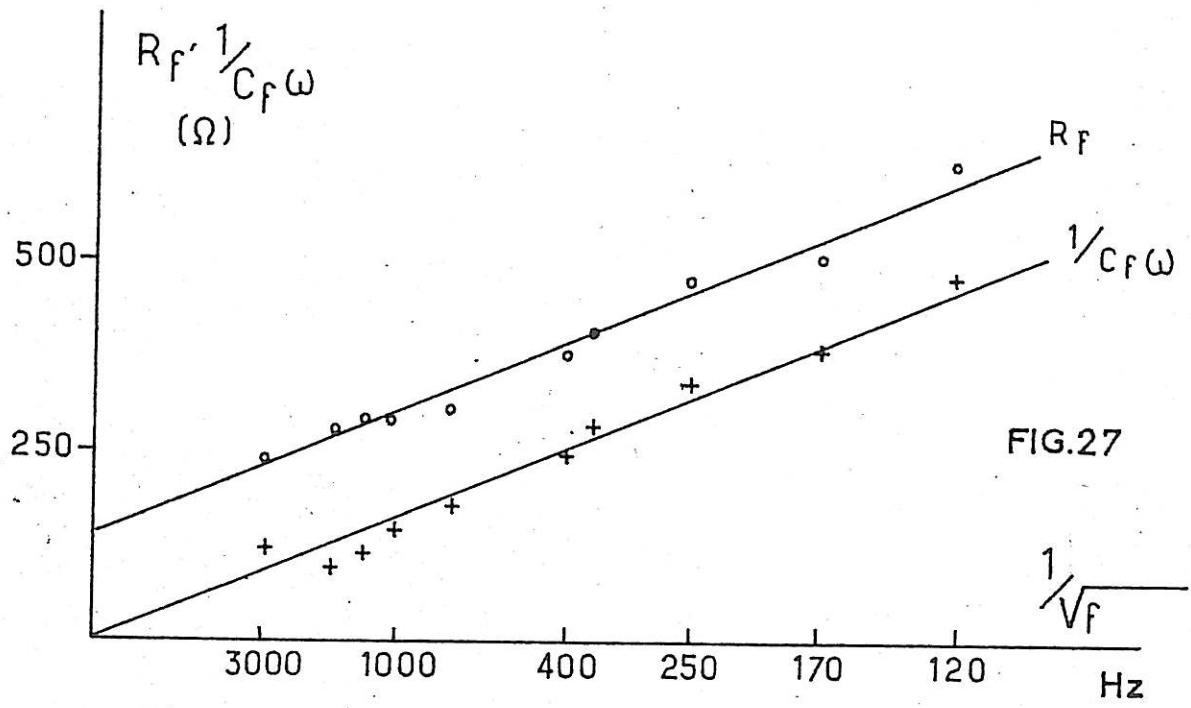
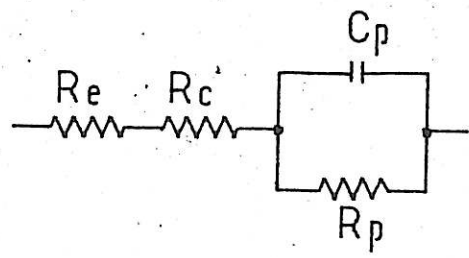


FIG. 27

Electrode à goutte de mercure suspendue, renouvelée à chaque fréquence.
 $\Delta Ca SO_4 \cdot 8 H_2 O$ N/2000, KCl 0,1 N. 25° C., $v = 0,4$ V/mn.,
 $E_{1/2} = -0,63$ V.

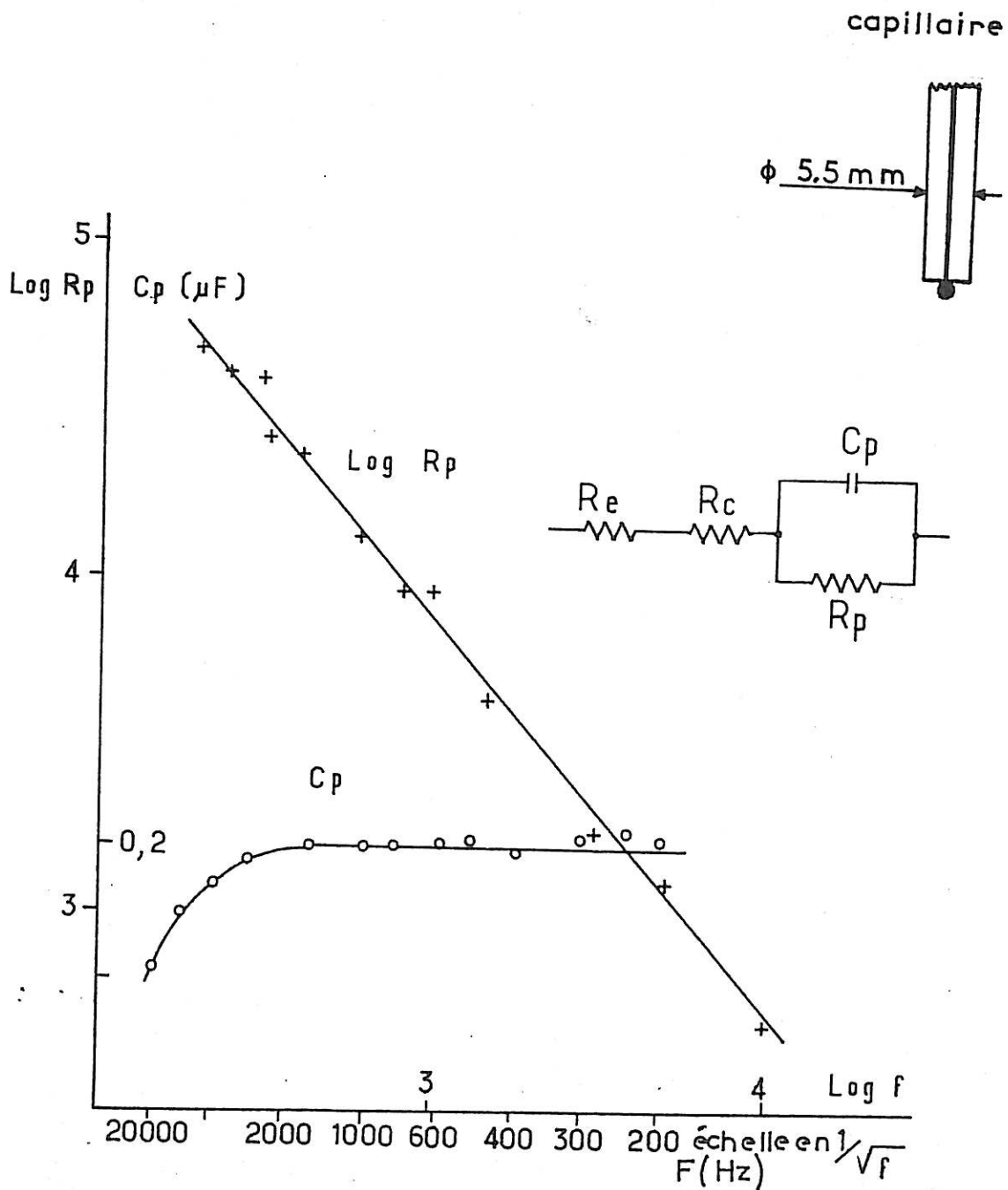


FIG. 25

Electrode à goutte de mercure suspendue, renouvelée à chaque fréquence.

KCl 0,1 N., 25° C, E = - 0,6 V., v = 0,4 V./mn.

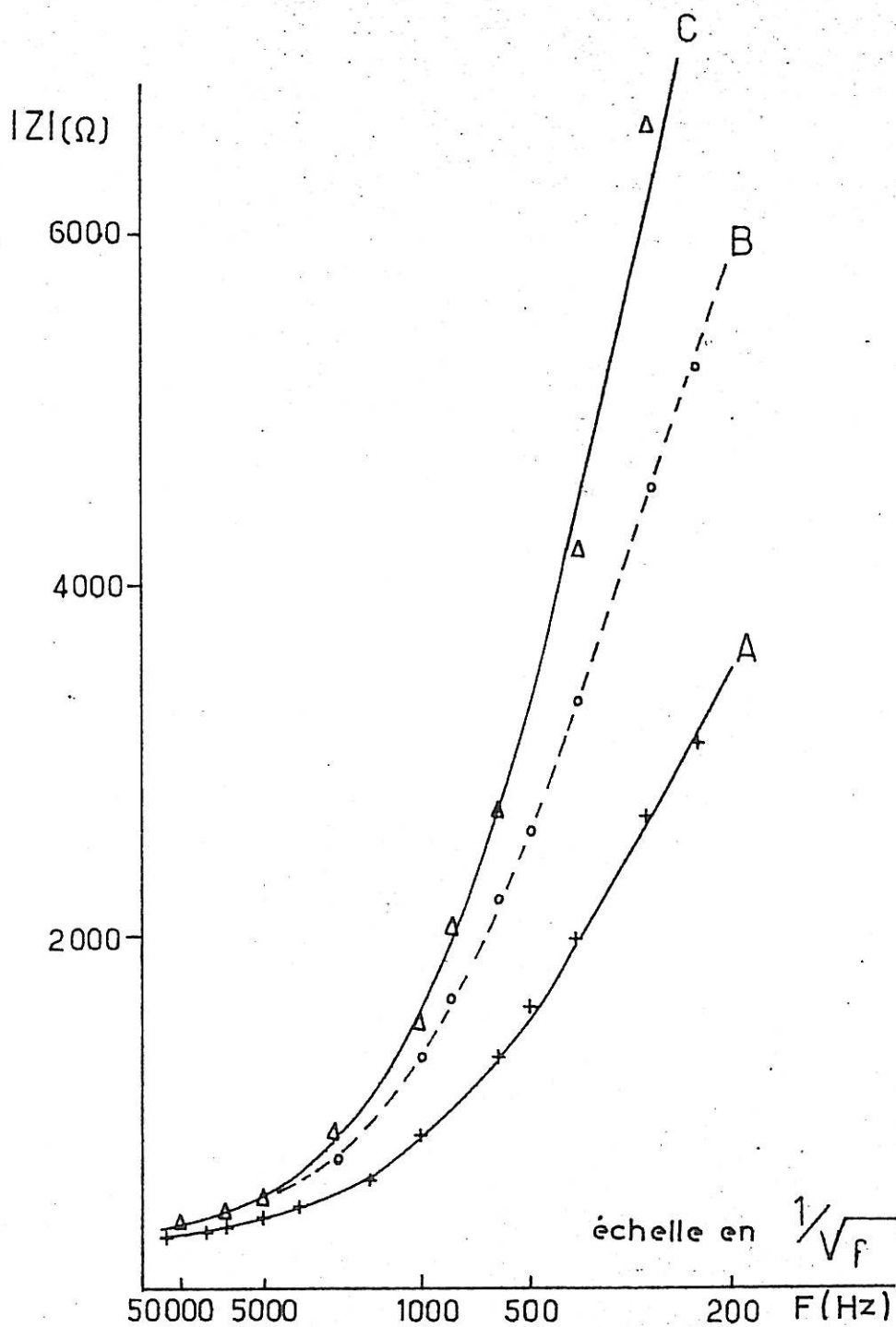


FIG. 26

Module de l'impédance de l'électrode à goutte de mercure suspendue. KCl 0,1 N., 25° C.

$E = -0,6$ V., $v = 0,4$ V./mn,

Goutte renouvelée : A. eau tridistillée,

B. eau monodistillée,

Goutte non renouvelée, eau tridistillée C.

CHAPITRE V

-ELECTRODES SOLIDES-

Nous avons vu au chapitre I que nous avons besoin, dans bien des cas, d'une alimentation potentiostatique pour tracer la courbe courant tension ou étudier l'impédance d'une cellule électrolytique. L'expérience montre que l'emploi d'un potentiostat présente toutefois des difficultés. Ainsi, des résultats différents ont été observés en utilisant divers potentiostats pour une même cellule d'électrolyse [22] !

Lorsqu'on superpose un courant alternatif au courant continu pour les mesures de l'impédance beaucoup d'autres difficultés surviennent. Il faut alors pouvoir séparer complètement les circuits alternatif et continu en éliminant les inductances qui empêchent les mesures aux très basses fréquences. Il faut aussi diminuer au maximum les signaux parasites et les instabilités du circuit global qui sont particulièrement nuisibles.

Pour effectuer dans de bonnes conditions les mesures en courant alternatif, nous avons donc été conduits à étudier le fonctionnement des potentiostats et leur adaptation aux mesures d'impédance.

V - 1

FACTEURS INTERVENANT DANS L'ETUDE ET LE FONCTIONNEMENT DES POTENTIOSTATS

Comme nous désirons superposer un courant alternatif I_A au courant d'électrolyse, nous n'examinerons que les facteurs relatifs aux potentiostats linéaires, qui se prêtent

bien à cette superposition!

En adoptant les conventions habituelles, le schéma de principe d'un potentiostat est celui de la figure (28):

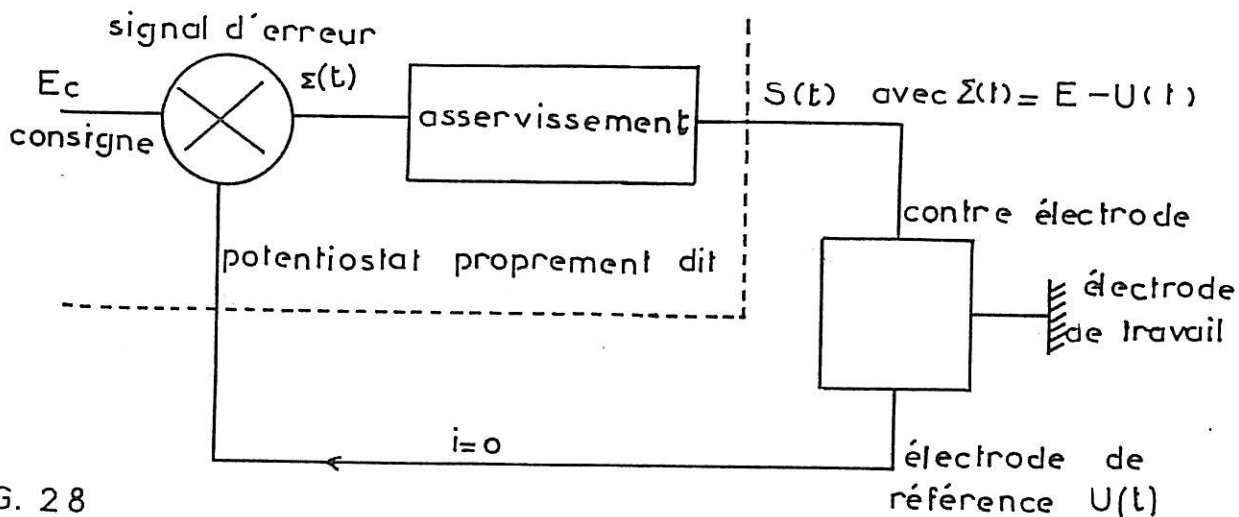


FIG. 28

Si l'on désigne par $F(t)$ la fonction de transfert de l'asservissement et par $C(t)$ celle de la cellule on a par définition pour un système linéaire, la fonction de transfert globale en boucle ouverte :

$$(75) \quad \frac{V(t)}{\Sigma(t)} = F(t) \times C(t) \text{ ou encore en notation de Laplace}$$

$$(76) \quad \frac{V(p)}{\Sigma(p)} = F(p) \cdot C(p)$$

et la tension d'erreur $\Sigma(p)$ est égale à :

$$(77) \quad \Sigma(p) = \frac{E_p}{1 + F(p) \cdot C(p)}$$

Il apparaît que la cellule ne peut être dissociée du régulateur! Elle se comporte comme un tripôle, et la grandeur à réguler est la tension entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, soit $U(t)$ sur la fig. 28! En conséquence, on voit que les caractéristiques du potentiostat seul

peuvent être insuffisantes pour caractériser la stabilité et la précision de l'asservissement réel.

V - 1 - 1°/ - Stabilité -

Pour un montage potentiostatique la stabilité est une qualité impérative.

On sait qu'un système asservi du type de la figure (28) sera stable si toutes les racines de son équation caractéristique :

$$(78) \quad 1 + F(p) \cdot C(p) = 0$$

sont à partie réelle négative [23-24]. Si l'on connaît l'expression mathématique de l'équation, on peut résoudre le problème en appliquant le critère de Routh. Toutefois cette méthode ne saurait être appliquée dans le cas où au moins un élément du système asservi est donné matériellement et caractérisé uniquement par des résultats expérimentaux.

La cellule à étudier faisant partie de l'asservissement, on voit les difficultés apparaître.

Mais l'application du critère de Nyquist précise qu'un asservissement sera stable si le lieu dans le plan complexe de $K G(j\omega)$ défini dans notre cas par :

$$(79) \quad K G(j\omega) = F(j\omega) \cdot C(j\omega) \quad \text{avec } p = j\omega$$

n'entoure pas le point critique -1.

On distingue alors 3 sortes de lieux intéressants tels que ceux représentés sur la figure (29)

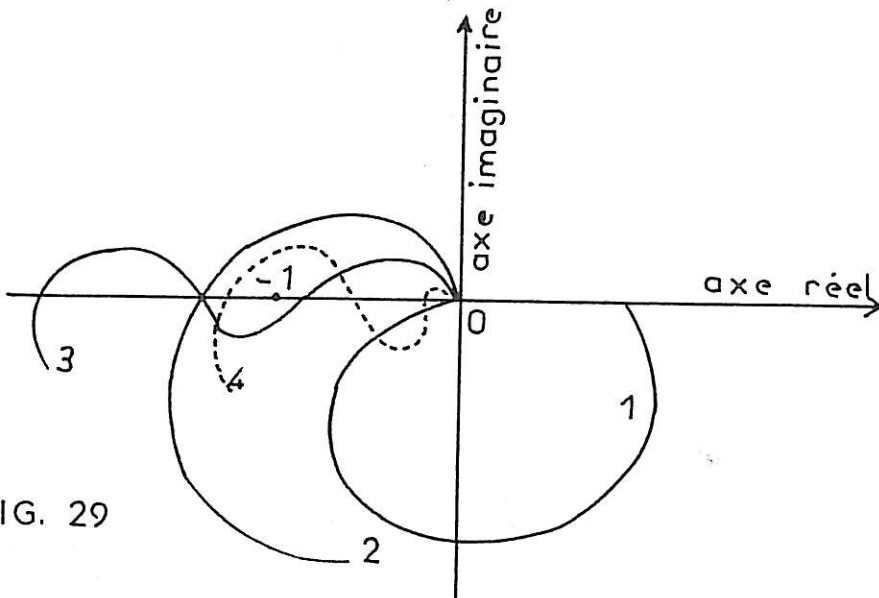


FIG. 29

La courbe 1	correspond à un asservissement stable
" 2 "	" instable
" 3 "	" stable

Entre les 2 courbes 1 et 3 il existe cependant une différence notable.

L'asservissement correspondant à la courbe 1 est dit inconditionnellement stable, alors que celui correspondant à la courbe 3 est conditionnellement stable. On voit en effet que si le module de $K G(j\omega)$ diminue, l'asservissement correspondant à la courbe 3 deviendra instable (courbe 4).

Ainsi dans le cas d'un montage potentiostatique, puisqu'il est évident que la stabilité du module de $K G(j\omega)$ ne peut être assurée, LE MONTAGE DOIT TOUJOURS ETRE INCONDITIONNELLEMENT STABLE. Cette condition apparaît comme essentielle. En effet comme la cellule d'électrolyse évolue avec le temps, il en résulte inévitablement des variations du module de son impédance et par voie de conséquence de sa fonction de transfert.

On peut alors rechercher quelle fonction de transfert on doit imposer au potentiostat pour obtenir un montage inconditionnellement stable. Bien que l'expérience montre qu'il est impossible de répondre d'une façon définitive, on peut toutefois déterminer les limites approximatives entre lesquelles une courbe convenable de la fonction de transfert a le plus de chance de s'inscrire.

Les nombreuses mesures d'impédance que nous avons effectuées, nous apprennent que l'impédance de la cellule ($\alpha R_c + Z_e$) fig. (6) peut varier considérablement depuis une valeur très capacitive, où Z_e est pratiquement une capacité pure, à une valeur purement résistive. En outre, ces impédances évoluent avec la fréquence, mais il est raisonnable de considérer que la fonction de transfert de la cellule fig. (6) prise entre les bornes a et b, donc sans électrode de référence, est celle équivalente dans le cas le plus défavorable à celui d'un circuit R_c .

Cette fonction est alors :

(80)

$$\frac{1}{1 + C R_p} = C(p)$$

En admettant que l'électrode de référence n'apporte aucune modification à cette fonction, il devient évident que la fonction de transfert du potentiostat seul, doit être telle qu'il n'y ait pas de déphasage supérieur ou tout au plus égal à 90° entre $\Sigma(t)$ et $S(t)$.

On impose donc le plus souvent au potentiostat une seule constante de temps et la fonction de transfert

$\frac{S(t)}{\Sigma(t)}$ est généralement de la forme :

$$\frac{1}{1 + T_p p}$$

Or, ce point de vue est un peu restrictif! En effet, dans le cas envisagé il n'y a pas de marge de sécurité, puisque le moindre déphasage parasite dans le sens capacitif peut entraîner une oscillation. Or, nous avons négligé l'influence de l'électrode de référence.

Comme son impédance interne est loin d'être négligeable et que les capacités parasites d'entrée du potentiostat (côté comparateur) sont également notables, des instabilités peuvent se produire. Ajoutons qu'un dispositif intégrateur (à une seule constante de temps) ne peut pas être réalisé dans une très large bande de fréquences. En effet, les capacités parasites des nombreux étages constitutifs produisent également des constantes de temps supplémentaires. Aussi la fonction de transfert écrite sous la forme

$$\frac{1}{1 + T_p}$$

pour tout le potentiostat n'a qu'un très faible intérêt, aussi bien sur le plan théorique que sur le plan pratique. Ainsi puisque même dans le cas d'un système à une seule constante de temps, des oscillations peuvent se produire par suite d'un déphasage dû à l'électrode de référence, l'appareillage doit être prévu pour une utilisation déterminée, de façon que l'ensemble potentiostat et cellule remplisse la condition de stabilité de Nyquist. La constante de temps imposée ne peut pas être quelconque et indépendante des cellules électrolytiques étudiées. Par conséquent, il est donc indispensable dans chaque cas d'utilisation, de vérifier avec un oscilloscope à très large bande (plusieurs MHz) et à très grande sensibilité, qu'il n'y a pas d'oscillations ou de tendance à l'oscillation. Si cette vérification n'est faite qu'avec un galvanomètre ou un enregistreur graphique, des oscillations peuvent passer inaperçues et provoquer un décalage et une déformation de la courbe $I = f(U)$. Cela peut être relié

à un redressement faradique, lequel dépend pour une cellule déterminée du point de polarisation de la cellule. De toute évidence, il en résulte, par rapport à la tension imposée, une variation de précision pour la tension d'électrode.

VI - 2

-PRECISION-

Un potentiostat doit être capable d'imposer, avec une grande précision, et de maintenir constante la tension d'une électrode. Mais des causes diverses limitent la précision et la stabilité de cette tension. Nous savons que pour atteindre la tension d'une électrode, nous avons besoin de faire appel à une électrode auxiliaire, dite de référence. Or, cette disposition crée des difficultés nombreuses. Par ailleurs, dans les potentiostats, comme dans tous les systèmes comportant des circuits électroniques, le bruit de fond joue un rôle important. Aussi des variations sensibles de précision peuvent être mises en évidence ; elles sont dues principalement :

1°/ à la dérive et à l'imprécision de la tension de consigne;

2°/ au gain et variation de gain de l'amplificateur de régulation ainsi qu'aux dérives de l'amplificateur et du comparateur;

3°/ au fait que le potentiostat ne réagit pas suffisamment vite (largeur de bande limitée);

4°/ au bruit de fond produit par l'impédance du circuit électrode de référence et électrode à étudier;

5°/ au fait que la différence de potentiel entre l'électrode à étudier et l'électrode de référence associée à un capillaire de Luggin est une grandeur locale.

V - 1 - 2) - 1 -

1) Dérives et fluctuations de la tension de consigne

On peut considérer que la tension de consigne doit être, avant tout autre élément influent, d'une très grande stabilité et d'une très grande précision.

En reprenant les notations de la fig. (28) on trouve que la tension asservie entre l'électrode de référence et l'électrode étudiée est donnée par

$$(81) \quad U(p) = E(p) \frac{F(p) \cdot C(p)}{1 + F(p) \cdot C(p)}$$

$$(82) \quad U(p) = E(p) \cdot H(p)$$

On a le résultat bien connu en technique des asservissements que l'information de sortie est égale à l'information d'entrée multipliée par la fonction de transfert de l'asservissement en boucle fermée $H(p)$. Dans le cas d'un système à très large bande et pour les fréquences basses, la valeur de cette fonction de transfert est d'autant plus voisine de 1 que le gain pour ces fréquences est élevé. Par voie de conséquence, si l'information d'entrée est $E_{\omega} + \sum_B$, \sum_B représentant les dérivées lentes et les fluctuations dans cette bande de fréquence, la grandeur de sortie suivra pratiquement toutes les dérivées. Dans le cas de fluctuations rapides \sum_R correspondant à des fréquences élevées telles que la fonction de transfert H dans ce domaine ne peut plus être voisine de 1, les fluctuations à la sortie ne suivent plus exactement celles d'entrée. Leur spectre de fréquences peut être complètement modifié suivant les variations de H qui peut devenir >1 . Pour leur étude, il apparaît donc souhaitable de séparer les dérivées lentes \sum_B des fluctuations rapides \sum_R . La délimitation entre les deux, dépendant dans notre cas de la largeur de bande du système.

Dans bien des cas, il paraît possible d'améliorer notablement certains montages potentiostatiques, en utilisant une tension de consigne extérieure très stable. Le circuit interne doit alors être totalement supprimé (ou débranché). Il semble que la grande influence de la tension de consigne n'a pas échappé à certains constructeurs qui ont supprimé probablement pour cette raison, la tension de consigne intérieure. Certes, ces potentiostats deviennent moins commodes d'emploi, mais ils assurent plus de sûreté pour le constructeur.

En effet une source très stable est assez difficile à réaliser et dans la majorité des cas la tension de consigne fluctue et dérive. C'est ainsi que quelques mesures sur différents appareils ont permis de constater pour un débit constant des dérives de plusieurs mV pour une tension de consigne de l'ordre de 1 volt. Certes, l'étude des dérives des appareils commercialisés n'offre pas d'intérêt particulier pour nous ; mais ces quelques mesures nous conduisent à souligner l'étroite relation qui doit exister entre l'instabilité de la tension de consigne et la précision de la tension d'électrode ; elle doit être également déterminée en fonction du tracé des courbes $I = f(V)$ comportant des parties à pente négative.

La tension de consigne est généralement obtenue à l'aide de tensions régulées alimentant soit des tubes à gaz (néon) de références, soit des diodes (zener), reliés à un circuit résistant comportant un potentiomètre de réglage, voir fig. 35 b.

Pour ce montage, la précision et la dérive dépendent pour une part du coefficient de température des éléments utilisés, et de la stabilité de la température au voisinage de ces éléments. De plus, le degré de vieillissement des éléments intervient, ainsi que le temps de fonctionnement en continu avant l'utilisation.

Toutefois, la présence du potentiomètre de réglage apporte des instabilités supplémentaires, spécialement lorsqu'il s'agit d'obtenir une tension variable en fonction du temps (exemple de tracé potentiocinétique). Ces fluctuations de tension dépendent de plusieurs facteurs. Entre autres, pour le potentiomètre bobine classique, du type hélicoïdal, à chaque changement de spires on provoque des variations brutales de tension. Lorsque la rotation est assez rapide, il en résulte aussi des fluctuations supplémentaires dues aux mauvais contacts et aux forces électromotrices d'induction prenant naissance dans les spires commutées. Par exemple, la fig. 30 montre les variations approximatives de la tension $E(t)$ à la sortie d'un potentiomètre bobine lorsque le curseur est déplacé à vitesse constante. La tension $E(t)$ désirée devrait varier linéairement en fonction du temps ; or, elle varie suivant une loi en escalier. Aussi la tension réelle peut se mettre sous la forme $E(t) + e$, somme de la tension recherchée et d'une tension parasite e .

D'une façon générale, la tension de consigne n'est jamais rigoureusement celle souhaitée. Aussi, pour se rapprocher autant que possible des meilleures conditions réalisables, faut-il prendre de grandes précautions. En particulier, pour les précisions élevées et les grandes stabilités, une enceinte thermostatée s'impose, même si les éléments du système ont des coefficients de température très faibles. Cependant dans beaucoup de cas, il est inutile de rechercher une extrême précision pour la tension de consigne, d'autant plus que d'autres éléments interviennent aussi pour limiter la stabilité.

V - 1 - 2° - 2 - Influence du gain de l'ampli de régulation

La formule (81) montre aussi que le gain de l'amplificateur a une grosse influence sur la précision, puisqu'il intervient directement dans l'expression de la fonction de transfert.

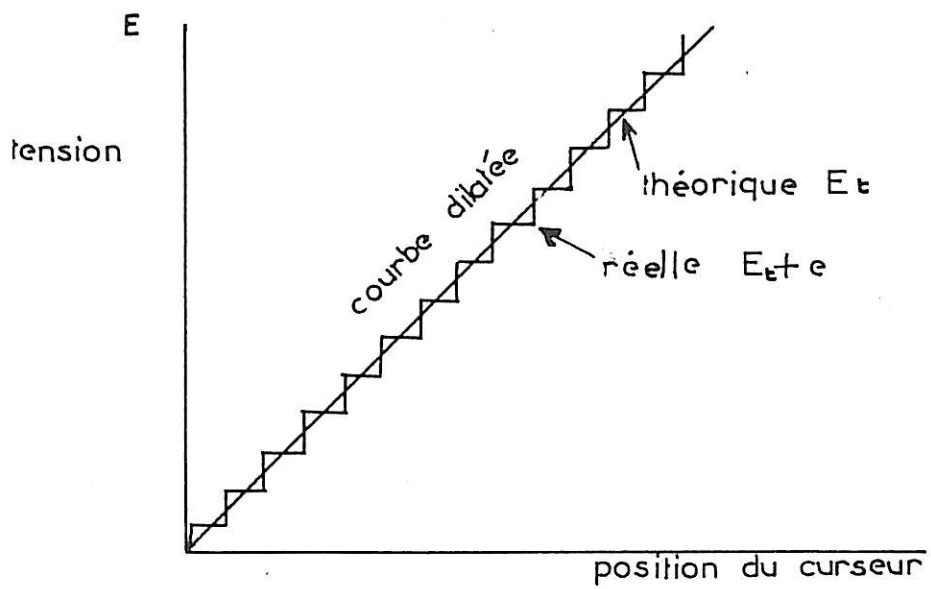


FIG. 30

Généralement, les constructeurs ne sont pas trop explicites. Ils définissent simplement les performances soit par la stabilité de la tension à asservir (par exemple 3 mV sans autre précision, soit par le gain A_0 égal au rapport de la tension variable de sortie ΔU_s à celle ΔE à l'entrée pour les fréquences basses. En fait, ces indications sommaires, sont très insuffisantes ; et nous verrons qu'il est nécessaire de connaître d'autres caractéristiques.

Toujours d'après la formule (81) on voit que la tension à asservir sera d'autant plus voisine de la tension de consigne que $F(p) \cdot C(p)$, et par conséquent $F(p)$ seront élevés. Pour que la tension à asservir soit rigoureusement égale à la tension de consigne, il faudrait que $F(p) \cdot C(p)$ soit infini. Cette condition est impossible à réaliser d'autant plus que $C(p)$, fonction de transfert de la cellule, est variable et que les conditions de stabilité doivent être satisfaites. Mais plus le gain statique A_0 (fréquence 0) sera élevé, plus l'erreur statique $\sum(t)$ sera petite. En effet, nous avons déjà vu que la tension d'erreur $\sum(t)$ est égale à

$$(83) \quad \sum(t) = \frac{E(t)}{1 + F(t) \cdot C t}$$

Si l'on désigne par A_0 la valeur de $F(t)$ depuis la fréquence 0 jusqu'aux basses fréquences pour lesquelles A_0 reste constant et C_0 la valeur de $C(t)$ pour ces mêmes fréquences, on a évidemment

$$(84) \quad \sum(t) = \frac{E(t)}{1 + A_0 C_0}$$

expression dans laquelle le produit $A_{\text{eff}} = A_0 \cdot C_0$ est le gain effectif défini par Clerbois, Neelemans et Massart 28. Donc plus A_0 sera grand, plus l'erreur $\sum(t)$ sera petite à condition que $C_0 \neq 0$.

En différentiant (84) on obtient

$$(85) \quad \frac{\delta \Sigma(t)}{\Sigma(t)} = \left(\frac{C_0}{1+A_0 C_0} dA_0 + \frac{A_0}{1+A_0 C_0} dC_0 \right)$$

expression qui détermine les variations de la tension d'erreur en fonction du gain de l'amplificateur et de la fonction de transfert de la cellule.

On voit qu'il faut que le gain du potentiostat soit stable, sinon il en résulterait des variations de la tension asservie.

Influence des variations de la fonction de transfert de la cellule -

Comme nous venons de le voir l'erreur $\Sigma(t)$ dépend aussi de la fonction de transfert de la cellule. Il semble donc apparemment logique de l'associer à celle du potentiostat lui-même. Comme pour le gain de l'amplificateur, on remarque l'avantage qu'il y a à avoir $C(t)$ aussi grand que possible, donc voisin de 1.

Il faut alors que $Z_c + R_e$ soit très petit devant $\alpha R_e + Z_e$ fig. (6).

Comme il faut aussi remarquer que les variations de de la tension asservie sont dues en réalité aux modifications de la fonction de transfert, on s'aperçoit que la notion de gain effectif du potentiostat n'a pas de sens précis puisqu'elle reflète l'influence d'une cellule!

Par ailleurs, ces variations de la fonction de transfert de la cellule $C(t)$ indiquent aussi qu'il est incorrect de considérer les équations du système global potentiostatique comme linéaires. Par voie de conséquence, il peut être imprudent d'établir les conditions de stabilité (oscillations) par les moyens habituels de systèmes linéaires!

En particulier, la relation de Bayard-Bode 24 n'est pas applicable de façon systématique, car l'on n'est jamais sûr que tout le système puisse être à déphasage minimum principalement au voisinage des caractéristiques à pente négative!

V - 1 - 2°/ - 3 - Influence du temps de réponse du potentiostat-

Lorsqu'une perturbation brusque se manifeste aux entrées du comparateur du potentiostat, par exemple, à la suite d'une modification de la tension de consigne, la tension de sortie ne suit pas immédiatement celle d'entrée! Il est connu que le temps que met un asservissement à réagir est lié à la bande passante de toute la boucle d'asservissement! Ce temps est appelé "temps de réponse"! Comme nous le verrons plus loin, certains spécialistes des potentiostats définissent une vitesse de réponse! Mais, cette dernière expression est à notre avis à éviter! Le temps de réponse est une caractéristique importante car elle détermine l'erreur dynamique du système! Sa détermination est en principe rattachée à la réponse transitoire qui permet une définition sûre! Pour une excitation à un échelon unitaire, la figure 31 donne l'allure de la réponse transitoire, pour deux circuits, l'un à déphasage non minimum (31 a), l'autre à déphasage minimum (31 b)!

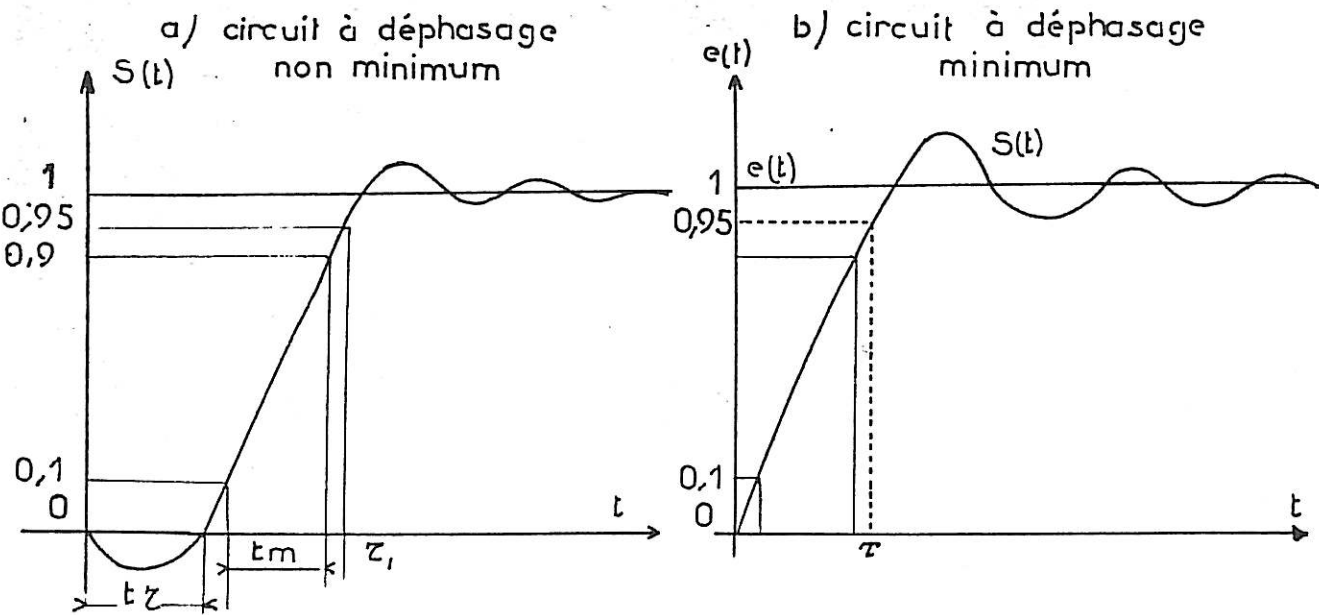


FIG. 31 Réponse transitoire d'un circuit à un échelon unitaire

On constate que pour le circuit à déphasage non minimum, le signe de la réponse est inversé au début du phénomène transitoire. Par rapport au temps de réponse obtenu avec un circuit à déphasage minimum, cela donne un retard t_r supplémentaire, bien que le temps d'établissement t_m des signaux soit le même. Or le temps d'établissement d'un signal est défini par le temps que met ce signal pour passer du niveau 0,1 au niveau 0,9 lorsque le signal d'excitation est un échelon unitaire fig. (31 a) 27 ce temps d'établissement caractérise la largeur de bande du circuit. Dans le cas des systèmes asservis on définit le temps de réponse comme le temps au bout duquel, pour une entrée en

échelon unitaire, la sortie a atteint la valeur,

$1 - \frac{1}{e^3} \approx 0,95$ et resté ensuite compri-

se entre cette valeur et 1 (temps de réponse à 5 % près)!

Bien que dans notre cas, on puisse préférer une réponse avec une tolérance inférieure à 5 %, la définition précédente a, à notre avis, une valeur certaine. Elle permet de s'affranchir éventuellement des retards dus à des circuits à déphasage non minimum. De plus, elle conduit à une mesure précise en éliminant ou diminuant l'influence d'une réponse transitoire oscillatoire ou exponentielle.

Comme on classe les systèmes asservis suivant l'ordre de l'équation différentielle qui en régit l'état, il peut y avoir soit un régime transitoire exponentiel (cas du premier ordre - une constante de temps), soit un régime transitoire oscillatoire. Mais habituellement le régime transitoire est compliqué, car il n'y a jamais une seule constante de temps. De nombreux cas sont possibles suivant le facteur d'amortissement et la répartition des constantes de temps. Il peut être alors souhaitable d'ajouter pour bien caractériser l'asservissement une indication quant à la durée de la réponse oscillatoire et si nécessaire sa pseudo-période ainsi que l'amplitude du dépassement!

Dans ce cas, il n'y a plus d'ambiguïté. Et si, par exemple, il n'y avait qu'une constante de temps apparente, le temps de réponse correspondrait à environ 3 fois cette constante de temps. Par contre, dans ce dernier cas, il subsisterait une erreur dynamique, appelée aussi : écart en vitesse - voir fig. (17)!

D'après cette fig. (17) il est facile de voir que la notion de vitesse de réponse n'est pas rigoureuse ; il en est de même de la définition indiquée par Massart, ce est

Clerbois et Neelmans 28 et utilisée par certains constructeurs. Cette vitesse de réponse serait l'inverse du temps T nécessaire pour provoquer à la sortie de l'appareil une variation de tension égale à celle imposée à l'entrée, donc

$$(86) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{\Delta E} \frac{\Delta V_s}{\Delta t}$$

en appelant : (voir fig. 32)

- V_s la tension de sortie du potentiostat.
 - E " " de l'électrode sous contrôle.
 - E_0 " " de consigne
- $$\Delta E = E - E_0$$

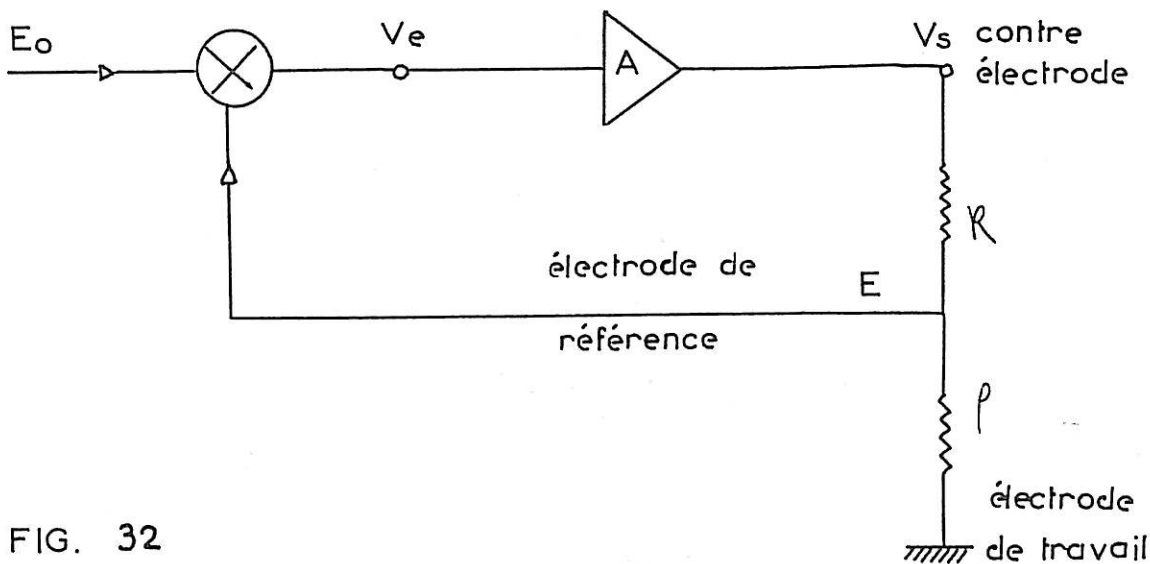


FIG. 32

Ces auteurs définissent aussi une vitesse de réponse effective telle que :

$$(87) \quad \frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{\tau}{\tau + R} \cdot \frac{1}{T}$$

De plus, ils définissent une vitesse limite de réponse en tensions du potentiostat

$$(88) \quad \left(\frac{dV_s}{dt} \right)_r = \text{en V/S}$$

La figure (77) montre clairement dans le cas d'une simple constante de temps et d'une variation linéaire de tension à l'entrée que la vitesse de variation $\frac{dV}{dt}$ est après un certain temps la même à l'entrée et à la sortie. Ainsi, comme on le voit, ces définitions n'apparaissent pas suffisantes. En effet comme R peut être élevée, ΔV_s peut atteindre des valeurs nettement plus grandes que celles de ΔE et ainsi modifier apparemment le temps de réponse. Par ailleurs, la réponse transitoire souvent oscillatoire empêche de donner une valeur bien définie pour la vitesse de réponse. Evidemment ces formules ne faisant pas intervenir effectivement la bande passante du système, ne traduisent pas la véritable performance de rapidité de l'asservissement. Il faut noter que la bande passante globale traduit bien la rapidité de réponse. En effet, elle correspond au nombre de fois par seconde que le système est capable de transmettre à la sortie une indication de l'entrée non entachée d'erreur.

V - 1 - 2°/ - 4 - Influence du bruit de fond produit par l'impédance du circuit électrode de référence, électrode étudiée et du comparateur du potentiostat -

Nous n'avons pas trouvé d'étude concernant ces paramètres, bien que leur importance soit grande, spécialement pour les mesures d'impédance. C'est en étudiant les potentiostats

tats et leur adaptation aux mesures d'impédance ainsi que leur précision que nous avons été conduits à étudier l'influence de ces bruits de fond.

Ces bruits de fond ont deux origines principales. La première résulte de l'agitation thermodynamique. L'amplitude de cette composante de bruit se calcule aisément par l'application de la formule de Nyquist :

$$(89) \quad V^2 = 4 RKT \Delta F$$

avec : V : tension efficace de bruit en volt pour la bande de fréquence ΔF

R : la résistance en ohms dans la bande de fréquence ΔF

K : constante de Boltzmann

T : la température absolue

ΔF : la bande de fréquence en Hz,

R ayant pour valeur celle de la résistance série de l'impédance équivalente à l'impédance considérée dans la bande de fréquence ΔF .

D'où l'intérêt d'utiliser une électrode de référence à basse impédance pour avoir un bruit de fond thermodynamique de faible amplitude. A ce bruit on doit ajouter aussi celui dû à l'effet de scintillation.

La seconde origine de bruit de fond est liée aux couplages électrostatique et électromagnétique, entre le circuit de l'électrode de référence et les circuits extérieurs en particulier le réseau d'alimentation à 50 Hz. Ces couplages sont d'autant plus importants que l'impédance du circuit de l'électrode de référence est plus élevée et que le circuit est plus développé (grande longueur de connexions). Il y a donc encore intérêt à diminuer l'impédance de l'électrode de référence et en plus à réduire les longueurs des connexions. A ce point de vue il serait souhaitable

d'associer, directement à l'électrode de référence, un pré-amplificateur séparateur à grande impédance d'entrée et à basse impédance de sortie de manière :

- 1°/ à "ramasser" le circuit sensible d'entrée ;
- 2°/ à minimiser l'influence des connexions de liaisons avec le potentiostat proprement dit ;
- 3°/ à diminuer la capacité parasite d'entrée (ampli et électrode de référence)!

Cette disposition est spécialement recommandable pour les études en impulsions rapides.

Quant à l'amplitude de ces bruits de fond, elle peut être extrêmement grande et perturber considérablement les résultats de mesure même pour la courbe courant - tension $I = f(U)$. L'importance des perturbations dépend à la fois des cellules électrochimiques étudiées, du montage, ainsi que de la tension d'électrode. Pour cette raison encore, un contrôle à l'oscilloscope du fonctionnement du potentiostat s'impose. Cela est au moins nécessaire avant chaque série de manipulations.

V - 1 - 2°/ - 5 - La différence de potentiel entre l'électrode de référence associée à un capillaire de Luggin et l'électrode étudiée est une grandeur locale -

Il est important de mentionner que la tension "de prélèvement" de l'électrode à étudier est une grandeur locale. En effet, l'électrode de référence est reliée à un capillaire de Luggin dont le rôle est tout d'abord de diminuer la chute de tension ohmique due à l'électrolyte. Pour ce faire, le capillaire est approché aussi près que possible de la surface réactionnelle de l'électrode à étudier ; ainsi le prélèvement de tension s'effectue en un seul point. Cependant, comme toute la surface de l'électrode à étudier n'est pas le siège de

réactions régulièrement réparties, surtout dans le cas d'une électrode soluble, il en résulte que la tension de référence n'est pas vraiment représentative de la tension globale de l'électrode. Il est, certes, très difficile de chiffrer les erreurs commises. Elles dépendent évidemment des réactions étudiées ainsi que de la cellule (formes, surface et positions respectives des électrodes).

Par contre, l'importance extrêmement grande de la chute de tension ohmique due à l'électrolyte, que l'on rattache aussi à la position du capillaire, a été maintes fois signalées [22 - 29]. En se reportant à la fig. (6) on observe facilement que cette résistance est particulièrement indésirable. Pour le potentiostat, la tension stabilisée est évidemment celle comprise entre les points (a et b). Il en résulte que la chute de tension $I \propto R_e$ impose une erreur qui peut être importante puisqu'en principe on voudrait stabiliser la tension électrode-électrolyte. Dans ce cas, encore, il est difficile de donner des valeurs précises. Les erreurs dépendent de la résistance de l'électrolyte, de la position et de la forme du capillaire ainsi que de la forme de la cellule (dissymétrie).

Par ailleurs, la présence de cette chute de tension ohmique peut masquer certaines déficiences du potentiostat; par exemple, dans le cas de couches devenant très capacitives, elle change le déphasage à l'électrode et accroît artificiellement la marge de phase. Suivant le rapprochement du capillaire vers l'électrode étudiée, il peut en résulter non seulement un décalage de tension mais aussi l'apparition d'instabilités (au sens déjà mentionné). Pour remédier à cet inconvénient, on peut envisager de compenser cette chute de tension (il faut alors créer une résistance négative supplémentaire) en agissant sur la tension de consigne. Ce mode opératoire n'est cependant pas sans inconvénients. La conductibilité de l'électrolyte, tout au moins au voisinage

de l'électrode varie avec le temps. Elle est sous la dépendance des produits de réactions qui diffusent dans la solution ainsi que des perturbations créées par la présence du capillaire. Pour remédier à cet inconvénient, certains auteurs [29] ont proposé une compensation par transformateur, pour l'étude des réactions électrochimiques rapides par la méthode "d'impulsion potentiostatique" fig. (33). Toutefois, cette méthode présente des limitations qu'il est bon de mettre en évidence.

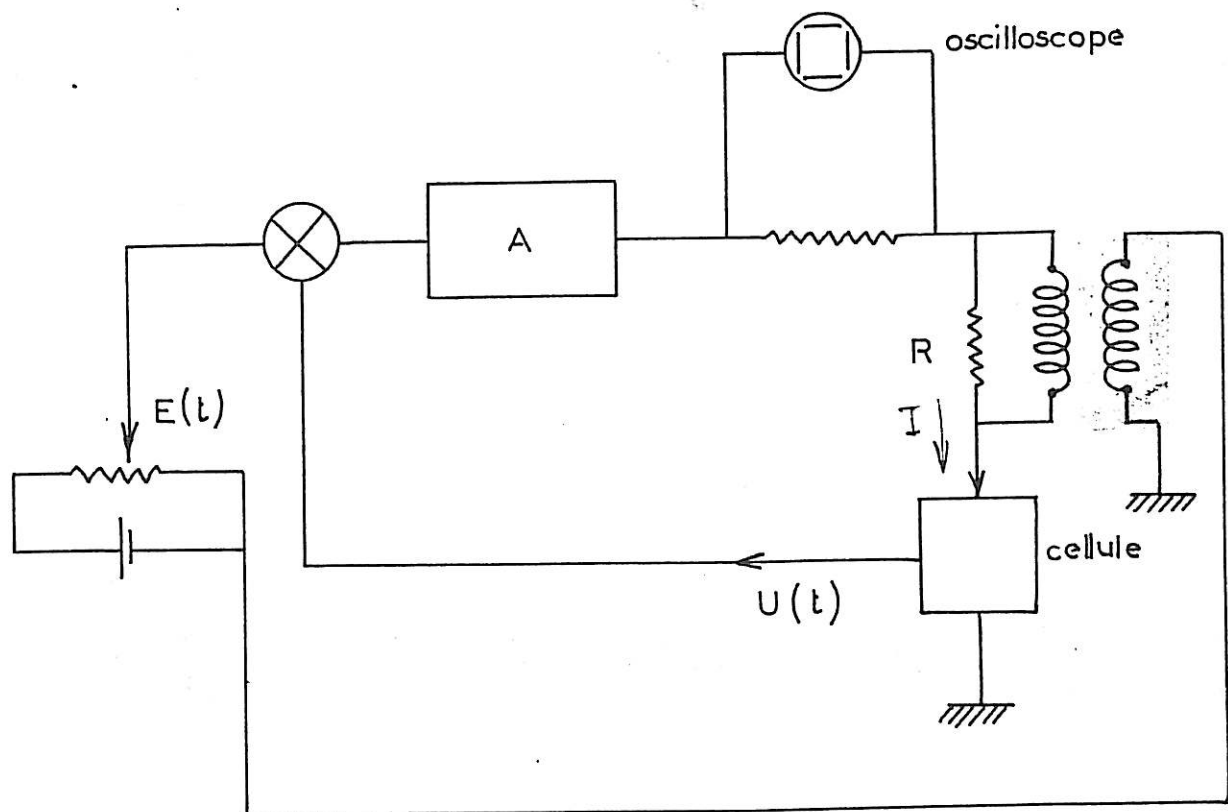


FIG. 33

La présence d'un circuit supplémentaire modifie l'équation de la fonction de transfert globale de l'ensemble potentiostat-cellule.

On peut écrire en effet:

$$u(t) = \left[E(t) + A(t) I \right] \frac{F(t) \cdot C(t)}{1 + F(t) \cdot C(t)} \quad (90)$$

en appelant $A(t)$ la fonction de transfert entre le circuit de tension de consigne et le circuit de courant dans la cellule.

Si l'on admet en première approximation que le courant dans le circuit de l'électrode de référence est nul à toutes les fréquences, on trouve que:

$$I = \frac{u(t)}{\alpha R_e + Z_e} \quad (91)$$

En remplaçant dans (91) $u(t)$ par sa valeur tirée de (90), on obtient:

$$I = E(t) \frac{F(t) \cdot C(t)}{1 + F(t) \cdot C(t)} \cdot \frac{1}{\alpha R_e + Z_e - A(t) \cdot \frac{F(t) \cdot C(t)}{1 + F(t) \cdot C(t)}} \quad (92)$$

Notre calcul montre que le cas où la fonction de transfert globale du potentiostat associée à la cellule, mais sans compensation est égale à 1, et où la fonction de transfert $A(t)$ est égale à αR_e , pour toutes les fréquences du spectre de l'impulsion, est un cas limite. Ce cas ne peut être atteint qu'aux deux conditions suivantes:

a) la réponse en transitoire du potentiostat associé à la cellule est pratiquement parfaite dans la bande de fréquence correspondant au spectre de l'impulsion d'essai.

b) la fonction de transfert $A(t)$ du circuit et du transformateur employés pour la compensation doit être pratiquement égale à αR_e dans les mêmes conditions que précédemment. A cela, on doit même ajouter que la présence du circuit de compensation modifie la fonction de transfert de la cellule (vue du potentiostat) et qu'il y a intérêt à minimiser son influence. Dans les formules (90-92) on devrait écrire $C'(t)$

au lieu de $C(t)$ pour noter cette influence. Par voie de conséquence la réponse en transitoire potentiostat + cellule citée en a) doit d'abord être étudiée avec le circuit de correction en service dans le circuit de la contre électrode, mais sans être reliée au courant de consigne.

C'est ainsi que l'étude des réactions très rapides peut se révéler très difficile, par le procédé de l'impulsion potentiostatique. La grande importance de la réponse transitoire signifie aussi que tous les potentiostats ne peuvent être utilisés. Par ailleurs, cette méthode utilisant un transformateur est inapplicable pour une compensation permanente de la chute de tension ohmique. Cela, parce que le transformateur ne transmet ni la composante continue ni les variations très lentes.

De plus, la chute de tension due à la résistance de l'électrolyte $\propto R_e$ est souvent gênante et délicate à déterminer, car Z_e peut contenir un terme de résistance série. D'une façon générale, on ne peut pas définir avec précision la position du capillaire par rapport à l'électrode étudiée. Il convient donc de bien préciser toutes les conditions expérimentales pour pouvoir comparer les résultats. Dans bien des cas, cette chute de tension masque une instabilité possible.

V - 1 - 3 - Influence de la cellule d'électrolyse et discussion.

Il est impossible de définir son influence d'une façon formelle. Mais pour exprimer le comportement de la cellule, dans la boucle de l'asservissement, il est intéressant de se reporter à son schéma représentatif fig. (6).

Comme les impédances (Z_e et Z_r) peuvent être quelconques et dépendre de la fréquence, on voit que le comportement de la cellule peut être complexe à l'image même des phénomènes électrochimiques.

Si les équations du potentiostat seul se réduisent généralement à des équations linéaires, cela dans un très large domaine, il n'en est pas de même pour la cellule. Le comportement peut varier d'une cellule à l'autre suivant la nature des électrodes et des solutions. Aussi un grand nombre de facteurs interviennent dans le fonctionnement d'un potentiostat. Pour les étudier assez facilement, nous avons repris la notion d'asservissement linéaire, comme l'avaient déjà fait FLEISCHMAN [26], CLERBOIS, NEELEMANS et MASSART [28]. Toutefois l'ensemble potentiostat-cellule n'est pas du type linéaire.

La cellule dont on veut connaître les caractéristiques peut être équivalente à un réseau non linéaire, présentant à la fois, un seuil, un hystérésis et très fréquemment une courbe courant-tension non indépendante de la fréquence. Malheureusement dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut pas considérer, comme pour les systèmes à relais, qu'elle est équivalente à un réseau non linéaire indépendante de la fréquence associé à un retard T [30].

Aussi en considérant tout le système comme linéaire, ne peut on déterminer qu'à une très grosse approximation près les phénomènes d'oscillation et de stabilité. Tel qu'il est actuellement, on peut même dire que le potentiostat peut avoir un mauvais fonctionnement, lorsqu'il est associé à une cellule d'électrolyse. Dans chaque cas particulier, il devient nécessaire d'en étudier de très près le fonctionnement.

Toutefois, dans bien des cas, cet asservissement rend beaucoup de services et améliore nettement la reproductibilité des mesures.

Mais, comme le montrent les équations du potentiostat, il ne faut pas croire qu'un appareil prévu pour un débit maximum important soit toujours préférable. Fréquemment la valeur maximum de la tension de sortie V_s (fig. (32)) a plus d'importance.

Certes, des problèmes subsistent, et il faudra encore de nombreux travaux pour accéder à une très bonne connaissance du fonctionnement global des potentiostats et des phénomènes aux électrodes. Cependant, il paraît très peu probable de pouvoir réaliser un potentiostat universel convenant à tous les problèmes. Aussi, compte tenu des considérations précédentes, nous avons été conduits à créer un potentiostat adapté aux mesures en courant alternatif et tout particulièrement aux mesures d'impédances.

V - 2 - ETUDE ET REALISATION D'UN POTENTIOSTAT POUR MESURE EN COURANT ALTERNATIF.

Partant des problèmes que posent les mesures d'impédance, nous avons tout de suite considéré qu'il était bon d'étudier un appareillage qui puisse associer les possibilités de l'impédancemètre déjà décrit à celles de travail à potentiel contrôlé d'électrode, aussi bien pour les fréquences élevées que pour les fréquences plus basses. L'appareil que nous avons réalisé [31] correspond au schéma de principe indiqué sur la fig. (34).

En ce qui concerne le circuit à courant continu, il n'y a pas de remarque importante à faire; si ce n'est que toutes les précautions ont été prises pour satisfaire les conditions de faible dérive et de niveau de bruit réduit. Le courant fourni à la cellule d'électrolyse est obtenu par addition de deux courants de signes opposés dont l'un est variable. Ce dernier courant est délivré par un tube triode T (relié à l'amplificateur de régulation). Le rôle du tube est de rendre possible:

la superposition du courant \mathcal{A}

la séparation des circuits continu et de mesure en \mathcal{A} , en supprimant l'inductance ou le transformateur généralement nécessaire.

A cet effet, ce tube triode T débite côté cathode sur la cellule d'électrolyse et côté anode sur une résistance R_c étalonnée.

Quant au courant fixe, il est fourni par un générateur à courant constant G dont l'impédance interne, même en courant alternatif, est extrêmement grande et toujours bien supérieure à l'impédance de la cellule étudiée.

L'addition d'une tension alternative est réalisée au niveau de la tension de consigne par l'intermédiaire d'un potentiomètre à prise médiane dont le rôle sera précisé plus loin.

Le courant total dans la cellule d'électrolyse est donc la somme algébrique des courants fournis par le générateur à courant constant G et le tube triode T, soit:

$$I + (-IG) = I_c \quad (93)$$

Le courant variable est uniquement délivré par le tube triode dont les caractéristiques électriques sont choisies pour répondre aux conditions ci-après:

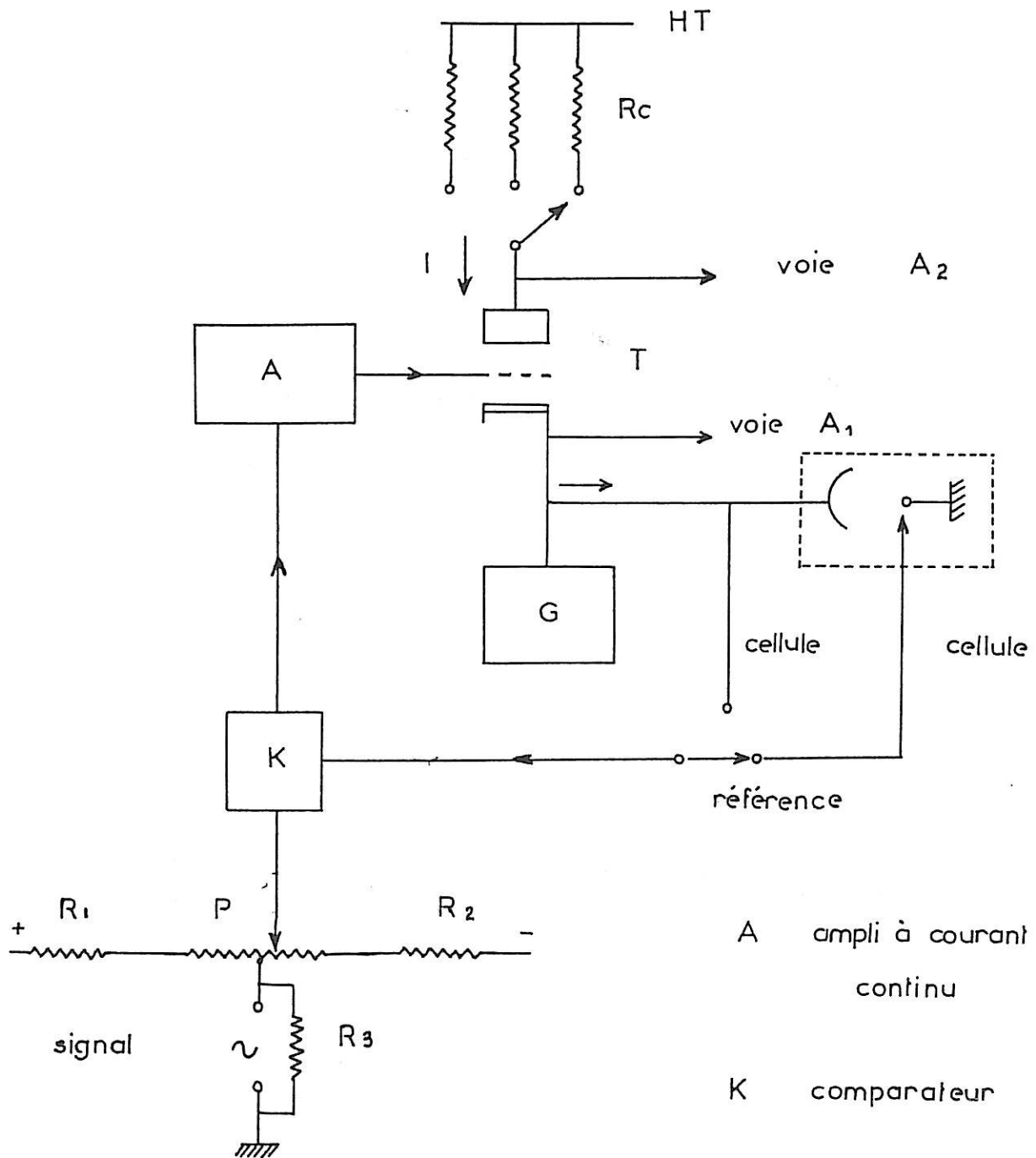
- débit anodique élevé, même sous de faibles tensions anode-cathode,
- dissipation anodique importante
- capacités parasites aussi réduites que possible.

De l'égalité (93) on peut tirer les valeurs du courant maximum dans la triode, ou réciproquement celles dans la cellule connaissant I et la valeur maximum du courant dans T. On voit aussi qu'il est possible de modifier l'intensité I_G du générateur à courant constant suivant les conditions d'emploi.

Le courant dans la triode T comprend donc, le courant sensiblement constant dont le rôle est d'assurer la stabilité en continu du potentiel d'électrode, et le courant alternatif nécessaire aux mesures.

Comme le courant d'anode I de T est une fonction de la tension grille-cathode, V_g et de la tension d'anode U_a soit:

POTENTIOSTAT POUR MESURES D'IMPEDANCE



A ampli à courant continu

K comparateur

G générateur à courant constant

FIG.34

$$I = f(V_g, U_a) \quad (94)$$

on peut écrire pour le courant variable

$$\delta I = \frac{\partial f}{\partial V_g} d V_g + \frac{\partial f}{\partial U_a} d U_a \quad (95)$$

Si ce courant δI est très petit devant I , l'équation se réduit à l'équation linéaire généralement utilisée pour les courants de faible amplitude.

$$\delta I = S V_g - \frac{U_a}{\rho} \quad \text{avec } S \text{ pente du tube} \quad (96)$$

et ρ sa résistance interne

(valeurs prises aux points de fonctionnement considérés).

Pour avoir $\delta I = I_m \sin wt = i$, il faudra que la tension alternative de grille ΔV_g soit sinusoïdale.

En appliquant cette relation au montage et en remarquant que la tension alternative appliquée au tube T par l'intermédiaire de l'amplificateur de régulation est U, on trouve pour la valeur commune des courants alternatifs cathodique et anodique de T

$$I = I_e = \frac{\mu U}{Z_c(1 + \mu) + \rho + R_c} \quad (97)$$

avec $\mu = \rho S$ et Z_c (impédance de la cellule).

Ainsi la tension alternative U_c aux bornes de la cellule est:

$$U_c = \frac{\mu U Z_c}{Z_c(1 + \mu) + \rho + R_c} \quad (98)$$

et celle U_R aux bornes de la résistance d'anode:

$$U_R = \frac{\mu U R_c}{Z_c(1 + \mu) + \rho + R_c} \quad (99)$$

Ces deux relations montrent que le rapport des tensions alternatives U_c et U_R est égal au rapport de l'impédance de la cellule Z_c et de la résistance R_c , donc indépendant des caractéristiques du tube T, soit:

$$\frac{U_c}{U_R} = \frac{Z_e}{R_c} \quad (100)$$

d'où (101)

$$Z_e = R_c \cdot \frac{U_c}{U_R} = R_c \alpha \text{ en appelant } \alpha \text{ le rapport des tensions.}$$

On voit ainsi que l'impédancemètre précédemment décrit au chapitre 3 pourra donner pratiquement en lecture directe la valeur de l'impédance de la cellule, si la voie A_1 est connectée à la cellule et la voie A_2 à la résistance R_c .

On voit également que dans ces conditions, il n'est plus nécessaire de séparer les circuits alternatif et continu par un circuit comportant une inductance et un condensateur comme il est nécessaire de le faire dans les montages usuels

. La mesure de Z_c est donc possible même à très basse fréquence et jusqu'à la fréquence limite inférieure de l'impédancemètre. Au-dessous de cette fréquence l'absence d'inductance nous permettra aussi de faire des mesures en observant sur un enregistreur à deux voies, les variations de U_c et U_R .

Cependant, comme pour toutes les méthodes, il existe des limitations d'emploi:

- Aux très hautes fréquences les capacités anode grille et grille cathode de T dont les valeurs sont voisines de 15 à 20 pF, ainsi que les capacités d'entrée des voies A_1 et A_2 de l'impédancemètre introduisent des déphasages parasites. Heureusement, à ces fréquences, les impédances à mesurer sont très basses et l'importance de ces capacités est très diminuée. En soignant les connexions et en choisissant les dimensions de la cellule d'étude on peut travailler pratiquement avec la précision de l'impédancemètre jusqu'à 100 KHz.

- En outre, il faut toujours que la résistance interne r_i du générateur à courant constant G (associé éventuellement à celle de l'enregistreur ou de l'impédancemètre mise en

parallèle), soit très supérieur à l'impédance mesurée. La précision des mesures s'étudie alors en fonction de r_i et elle est facile à déterminer. Pour les fréquences très basses r_i est pratiquement une résistance pure très élevée, mais peut devenir réactive aux hautes fréquences. Des valeurs supérieures à 300.000 ohms sont obtenus commodément en réalisant le générateur G à l'aide d'un tube pentode de puissance monté en contre réaction d'intensité avec un amplificateur, à courant continu et à large bande à transistors [32].

- D'autre part, l'impédance d'anode du tube T n'est pas uniquement constituée par la résistance R_c . Dans la formule (101) il faut remplacer R_c par Z_a , Z_a étant composée de la résistance R_c en série avec l'impédance interne de la source d'alimentation HT_1 qui alimente le tube. On voit donc qu'il y a intérêt à utiliser une alimentation HT_1 à très faible impédance interne et à très haute stabilisation. Pour une tension de 200 volts une résistance interne inférieure à 0,5 ohms est assez facile à obtenir. Mais comme en basse fréquence, cette valeur est sensiblement constante et résistive, on peut en tenir compte dans l'étalonnage de R_c . Dans ce cas, Z_a peut être considéré comme égal à une résistance pure si l'impédance d'anode est au minimum de 5 ohms. Cela signifie qu'avec l'impédancemètre; nous pourrons mesurer des impédances de cellule à partir de 2,5 ohms. Cette valeur est convenable, compte tenu de l'ordre de grandeur des impédances parasites, des connexions et des contacts.

Le dispositif proposé favorise et simplifie grandement les mesures. Les formules (98) (99) montrent que l'utilisation de l'appareil n'est pas restreinte au courant alternatif sinusoïdal. La tension aux bornes de la cellule peut être quelconque. D'après les équations (81) et (83) du potentiostat, on voit que si la tension de consigne suit une loi quelconque en fonction du temps, la tension d'électrode suit cette loi avec une précision qui dépend de la fonction de

transfert globale $F(t) \cdot C(t)$ comme l'indiquent les équations (81-83). Dans le domaine des basses fréquences, et pour $C(t)$ assez voisin de 1, la forme du signal est pratiquement celle de la tension de consigne aux fluctuations près (qui ont été minimisées) déjà envisagées. Cela nous indique qu'une bonne méthode de superposition de la tension alternative consiste dans l'addition des tensions, dès le circuit de consigne.

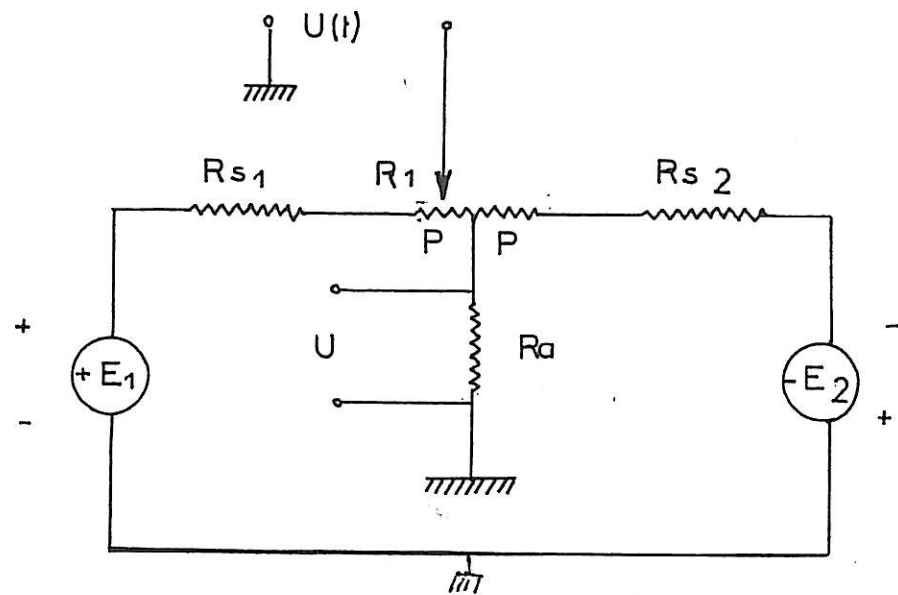
Ce dispositif convient aux fréquences basses pour lesquelles $F(t) \cdot C(t)$ est encore supérieur à 1. Pour les fréquences très élevées, donc en dehors de la bande passante du potentiostat ($F(t) \cdot C(t) \ll 1$) la méthode de superposition des tensions au niveau de l'étage final (grille de T) reste parfaitement applicable.

Le circuit de tension de consigne que nous proposons correspond à celui de la fig. (35a). Deux générateurs de tension continue très stable de force électromotrice $+ E_1$ et $- E_2$ fournissent les tensions nécessaires au passage progressif du $+$ au $-$ de la tension d'électrode. Ces deux générateurs débitent sur des résistances $R S_1$ et $R S_2$ placées de part et d'autre d'un potentiomètre de précision (héliçoïdal à plusieurs tours). Celui-ci possède une prise médiane reliée au point commun des générateurs (masse) par l'intermédiaire d'une résistance R_a .

Si nous appliquons aux bornes de la résistance R_a une tension U , la tension entre le curseur et la masse du potentiomètre sera la composition de trois tensions fonctions de $+ E_1 - E_2$ et U .

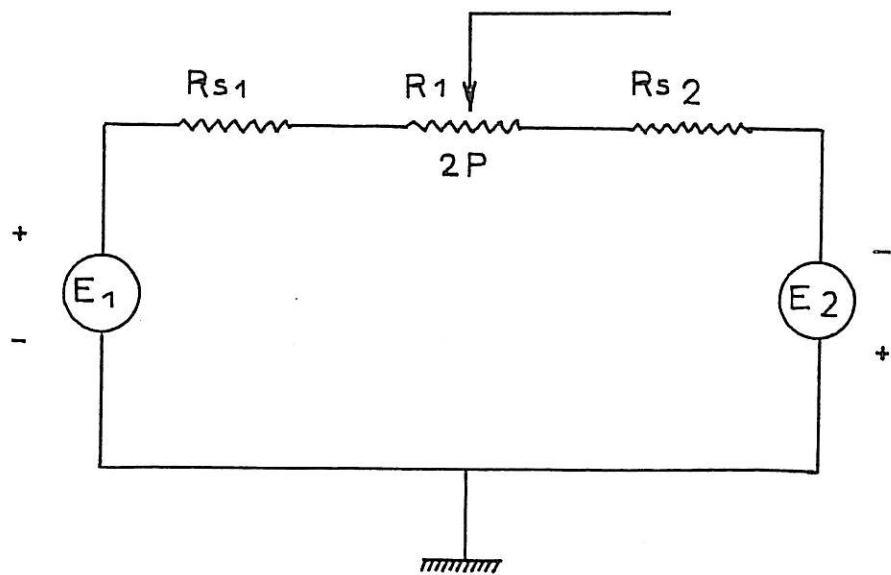
L'application des théorèmes de Thévenin et de superposition des états d'équilibre à ce circuit linéaire, ne comportant que des résistances, nous donne:

$$U(t) = +E_1 \frac{P - R_1 + R'}{RS_1 + P + R'} - E_2 \frac{R_a}{R_a + P + RS_2} \cdot \frac{RS_1 + R_1}{R_1 + P + RS_1} + U \frac{RS_1 + R_1}{RS_1 + P} \quad (102)$$



(a)

circuit de consigne pour potentiostat à superposition de courant \mathcal{A}



(b)

circuit équivalent, des potentiostats courants, permettant le passage continu d'une tension positive à une tension négative

FIG. 35

avec
$$R' = \frac{R_a (P + R S_2)}{R_a + P + R S_2}$$

Cette équation nous indique que la tension $U(t)$ dépend à la fois des fluctuations des sources $+E_1$ et $-E_2$ et U , ce qui est évident ainsi que des variations des diverses résistances (celles-ci doivent donc être très stables). On voit également, en ce qui concerne la composante variable superposée (due à U) que si $R S_1 \gg P$ la tension superposée restera sensiblement constante, quelle que soit la position du curseur du potentiomètre. Cette tension sera égale à :

$$U \frac{R S_1 + R_1}{P + R S_1} \sim U \quad (103)$$

Par ailleurs, si le générateur fournissant le signal U est à très basse impédance interne, R_a pourra être très petit. Il en résulte que la fluctuation de la tension $U(t)$ (qui passe par un minimum (qui deviendrait nul pour $R_a = 0$) quand le curseur est au milieu du potentiomètre) sera d'autant plus faible. Si l'on considère que cette fluctuation est due uniquement aux sources $+E_1$ et $-E_2$, elle a pour valeur :

$$\pm \Delta U(t) = \pm \sum_1 \frac{P - R_1 + R'}{R S_1 + P + R'} \pm \sum_2 \frac{R_a}{R_a + P + R S_2} \cdot \frac{R S_1 + R_1}{R' + P + R S_1} \quad (104)$$

Par rapport au schéma habituellement adopté fig.(35b) l'amélioration devient notable principalement pour les très faibles tensions (voisines de 0). En effet, dans le cas du circuit de la fig. (35b) on aurait :

$$U(t) = E_1 \frac{R S_2 + 2P - R_1}{2P + R S_1 + R S_2} - E_2 \frac{R S_1 + R_1}{2P + R S_1 + R S_2} \quad (105)$$

$$\text{et } \pm \Delta U(t) = \pm \sum_1 \frac{R_2 + 2P + R_1}{2P + R S_1 + R S_2} \pm \sum_2 \frac{R S_1 + R_1}{2P + R S_1 + R S_2} \quad (106)$$

donc quand $R_1 = P$ (curseur au milieu).

$$\pm \sum U(t) = \pm \sum_1 \frac{RS_2 + P}{2P + RS_1 + R_2} \pm \sum_2 \frac{RS_1 + P}{2P + RS_1 + RS_2} \quad (107)$$

Ainsi, avec les circuits décrits ci-dessus, nous pouvons obtenir un potentiostat bien adapté aux mesures en courant alternatif ou impulsionnelles, si l'on prend la précaution de réaliser un amplificateur d'asservissement à très large bande. Quant aux conditions de stabilité étudiées au chapitre 1 elles sont assez facilement remplies. Pour que la stabilité soit bonne nous avons utilisé le circuit de correction de la fig. (36) et le tableau 36 bis. Ce circuit est plus intéressant dans notre cas que le circuit à avance de phase, couramment employé en technique des asservissements. D'une façon plus générale, c'est la cellule électrolytique qui impose la fréquence de coupure si Z_e est uniquement capacitive.

Un autre point intéressant à souligner tient à la position de la résistance R_c dans le circuit de mesure.

Sa présence dans le circuit d'anode diminue notablement l'effet de réaction sur la fonction de transfert et par conséquent sur la stabilité. Si l'on considère les deux montages de la fig. (37) l'un correspondant à notre système 37a, l'autre au montage plus classique 37b, on peut en faisant appel aux lois d'association, des fonctions de transfert d'un asservissement, montrer les avantages de notre solution.

Dans le cas de notre montage, la fonction de transfert de l'étage final comprenant le tube T est:

$$F_S(t) = \frac{S(t)}{u} = \frac{\mu Z_c}{Z(\mu+1) + \rho + R_c} \quad (108)$$

et la fonction de transfert globale en boucle fermée du potentiostat est:

$$\frac{A(t) \cdot F_S(t) \cdot C(t)}{1 + A(t) \cdot F_S(t) \cdot C(t)} \quad (109)$$

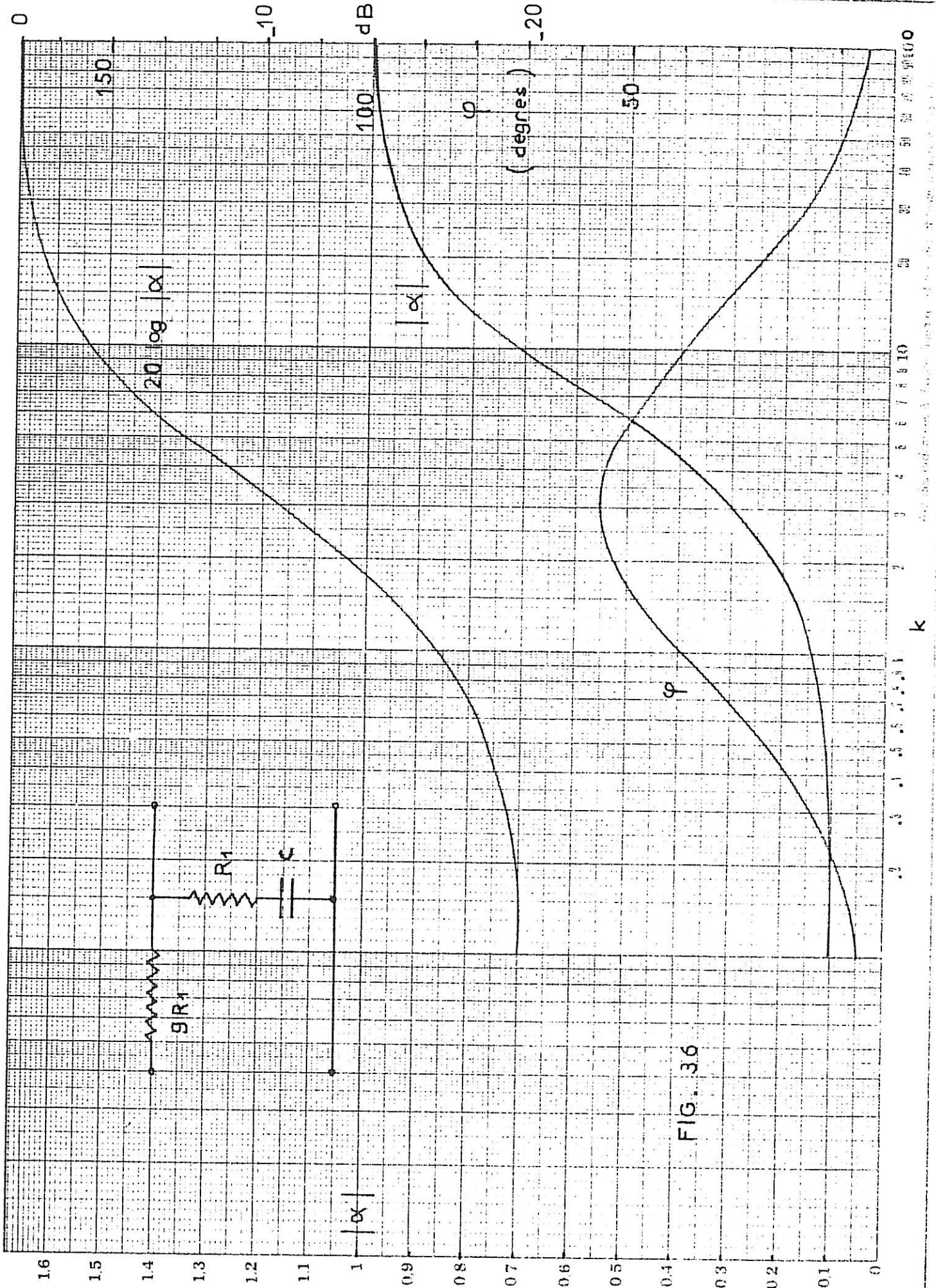
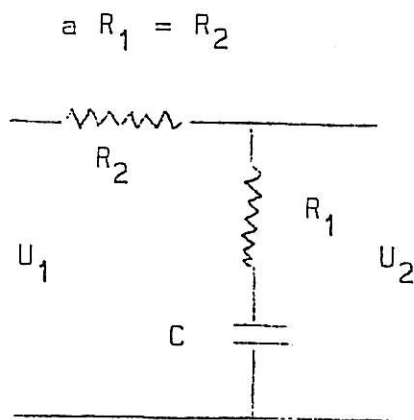


FIG. 3.6

CALCUL D'UN CORRECTEUR.



$$\frac{U_2}{U_1} = |\alpha| = \sqrt{\frac{R_1^2 + \frac{1}{C^2 \omega^2}}{(R_1 + R_2)^2 + \frac{1}{C^2 \omega^2}}}$$

déphasage φ entre U_1 et U_2

$$\varphi = \text{arc tg} \frac{1}{C \omega (R_1 + R_2)}$$

$$- \text{arc tg} \frac{1}{C \omega R_1}$$

en posant $\frac{Z_c}{R_1} = k$ et en dérivant, il vient:

$$\text{déphasage max } \varphi (\text{max}) = \text{arc tg} \frac{1}{\sqrt{1+a}} - \text{arc tg} \sqrt{1+a}$$

$$\varphi = \text{arc tg} \frac{k}{1+a} - \text{arc tg} k$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1 + k^2}{(1+a)^2 + k^2}}$$

fréquence correspondant au déphasage maximum

$$f (\varphi \text{ max}) = \frac{1}{2 \pi C R_1 \sqrt{1+a}}$$

pour cette fréquence on a:

$$Z_c = R_1 \sqrt{1+a} \quad \text{soit } k = \sqrt{1+a} \text{ (pour cette fréquence)}$$

L'affaiblissement $|\alpha|$ max est:

$$\frac{R_1}{R_1 + R_2} = \frac{1}{1+a} \quad \text{quand } f \nearrow \infty$$

tableau (36 bis)

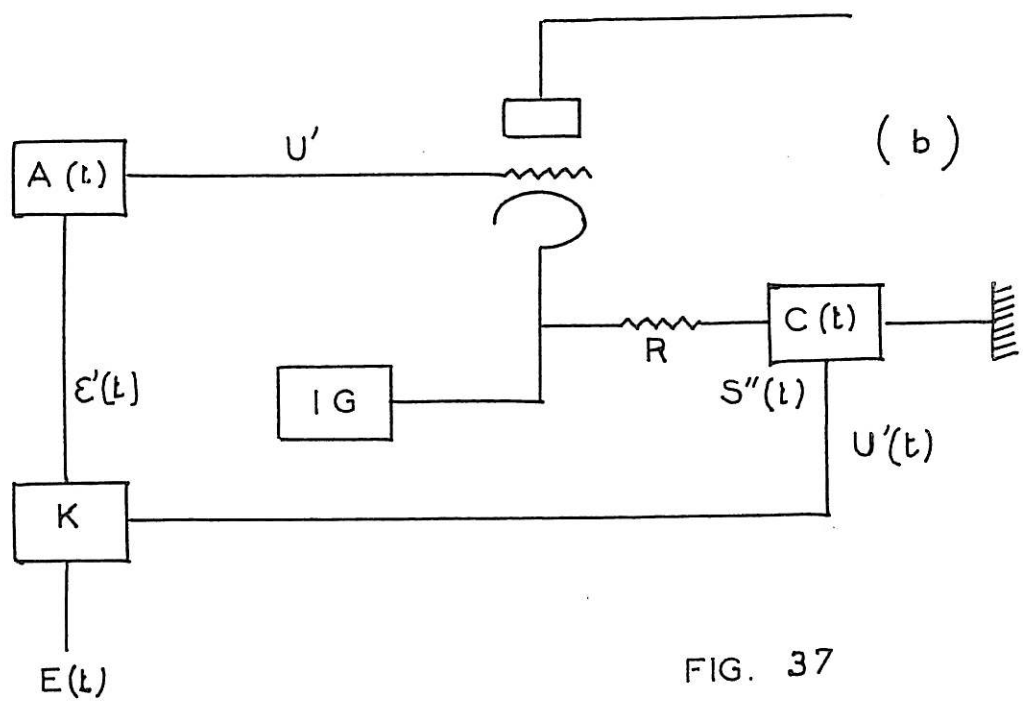
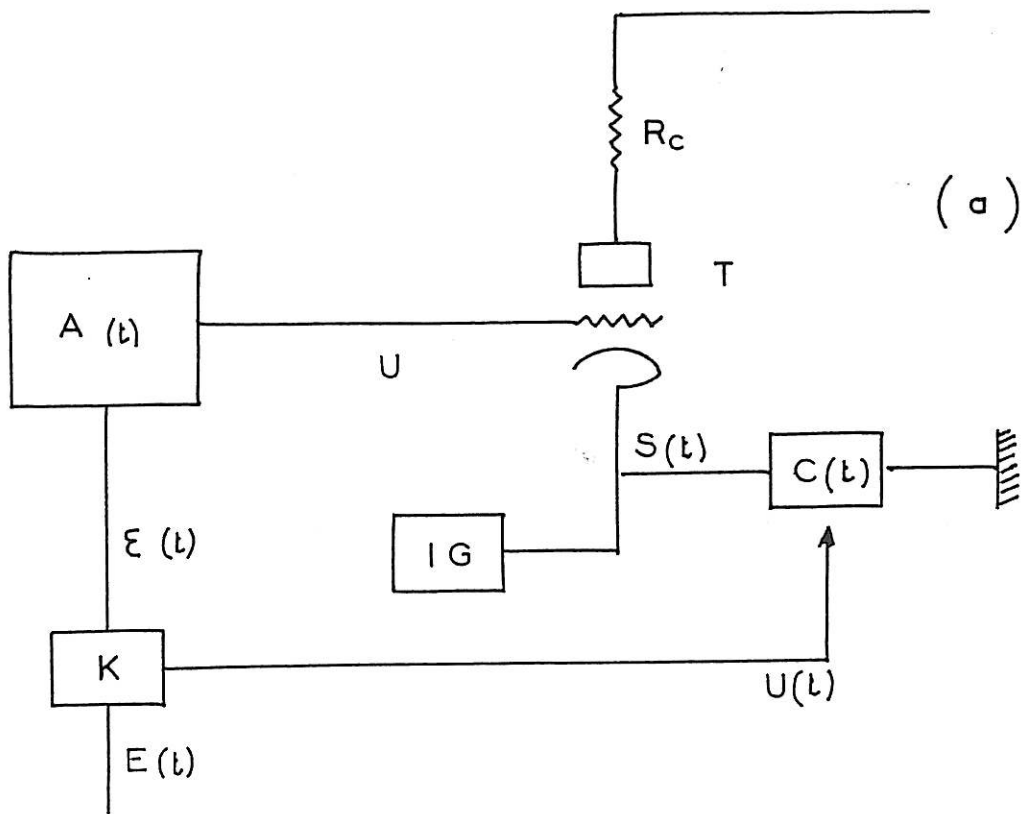


FIG. 37

Dans le cas du montage classique, nous aurons pour l'étage final:

$$F'_S(t) \frac{S'(t)}{u'} = \frac{\mu (Z_c + R)}{(1+\mu)(Z_c + R) + \rho} \quad (110)$$

mais par rapport à la cellule, la fonction de transfert est:

$$F''S(t) = \frac{S''(t)}{u'} = \frac{\mu (Z_c + R)}{(\mu+1)(Z_c + R) + \rho} \cdot \frac{Z_c}{Z_c + R} \quad (111)$$

soit:

$$\frac{\mu Z_c}{(\mu+1) Z_c + \rho + R(\mu+1)} = F''S(t) \quad (112)$$

donc la fonction de transfert global du potentiostat est

$$\frac{A(t) \cdot F''S(t) \cdot C(t)}{1+A(t) \cdot F''S(t) \cdot C(t)} \quad (113)$$

D'une façon plus générale, cette comparaison reste encore valable même entre deux potentiostats linéaires de réalisation très différente (semi-conducteurs, tubes électroniques); cela lorsque l'on considère des appareils aux fonctions de transfert initiales identiques (sans la résistance R de mesure). Les formules sont encore valables mais μ et ρ désignent alors des coefficients apparents des étages de sortie. (f.e.m. équivalente de la source de sortie $\frac{\mu u'}{\mu+1}$ et de la résistance interne équivalente $\frac{\rho}{\mu+1}$).

Ces expressions montrent que dans notre montage, l'insertion d'une résistance de mesure est nettement moins gênante. Sa valeur équivalente par rapport à celle du montage classique est divisée par $(\mu+1)$.

Donc pour une même réaction (même effet sur la stabilité) la valeur de la résistance R_c sera $(\mu+1)$ fois plus grande. Toutefois, cela peut être modifié par la valeur du courant I dans le tube T. En effet, il faut toujours que

$R_c I$ soit compatible avec le régime linéaire du potentiostat. Dans notre cas, l'effet limite dépend donc du signe de la tension aux bornes de la cellule (prédominance ou non du courant I_c). Mais l'amélioration est toujours nette.

Pour concrétiser les principes précédents, nous avons réalisé un potentiostat [32] dont les caractéristiques principales sont les suivantes:

- courant maximum utilisable dans la cellule ± 135 mA (courant I_c compris)
- tension d'électrode réglable entre + 50 et -50 volts ou - 5 et + 5 volts, avec réglage par potentiomètre hélicoïdal 10 tours
- tension aux bornes de la cellule pouvant atteindre ± 100 volts pour une résistance de mesure nulle.
- variation du courant dans la cellule en fonction de la tension d'erreur 20 A/V
- bande passante ≥ 200 KHz correspondant à un temps de montée inférieur à $2/\mu S$ pour une réponse à un échelon unité.
- mesure des impédances de 2,5 ohms à 700 ohms pour le courant continu maximum.

Par l'utilisation de résistances étalonnées extérieures mais pour des courants continus plus faibles, les impédances mesurées peuvent atteindre 3000 ohms avec une erreur supplémentaire de 1% et 15000 ohms à 5%.

Bien entendu ces valeurs ne constituent pas des maxima pour un potentiostat réalisé suivant les principes énoncés. Elles correspondent à une réalisation effectivement construite au laboratoire. Elles n'ont donc qu'une valeur indicative, l'application des principes étudiés pouvant être très variable. En utilisant les deux appareils, impédancemètre et potentiostat, que nous avons décrits et réalisés, nous avons mis au point un montage permettant d'étudier l'influence du courant alternatif et de mesurer l'impédance d'une cellule d'électrolyse.

V - 3 - DISPOSITIF D'ETUDE DE LA DISTORSION DU COURANT ALTERNATIF DANS LES CELLULES ELECTROLYTIQUES.

L'influence des phénomènes non linéaires étant très importante, il est souhaitable d'effectuer des mesures de distorsion. Ces mesures permettent de déterminer avec précision les limites de validité des mesures d'impédance. Par extension, elles nous renseignent sur certains caractères des réactions électrochimiques (étude du redressement faradique).

Le montage que nous avons utilisé fig (38) dérive des deux dispositifs précédents. Il comprend l'impédancemètre et le potentiostat pour courant alternatif auxquels nous avons adjoint un oscilloscope (Tektronix 535A), et un analyseur d'onde (General Radio). En suivant l'évolution du courant continu dans la cellule sur un enregistreur du type graphis-pot (Sbfram GR 4VAD) on peut repérer les perturbations apportées par la présence du courant alternatif.

D'après les équations du potentiostat linéaire, nous savons que la tension d'électrode contrôlée aura sensiblement la même distorsion que celle issue du générateur à basse fréquence. Nous l'avons vérifié pour notre montage. Nous avons également contrôlé qu'il est possible d'employer l'amplificateur vertical de l'oscilloscope Tektronix 535 A et son préamplificateur à entrée différentielle type D, comme séparateur entre le circuit de cellule et l'analyseur d'onde. En même temps, nous pouvons observer la forme du courant (ou de la tension) dans la cellule.

Avec ce montage on peut tracer un tableau des valeurs de la tension appliquée, du courant fondamental correspondant, ainsi que de celles des harmoniques. On peut aussi noter l'amplitude du bruit de fond (en courant) dans la cellule, la valeur du courant continu et ses perturbations ainsi que l'impédance pour chaque valeur de la tension alternative et de la tension continue de polarisation. Toutefois, il n'est pas possible d'effectuer toutes les

mesures simultanément. Mais les résultats sont cependant intéressants, même lorsque les études de distorsion ne sont faites qu'à quelques fréquences.

V - 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A titre d'exemple nous indiquerons ici des résultats obtenus à l'aide des différents montages décrits, dans les cas d'une cellule très dissymétrique. Nous nous limiterons toutefois à deux cas aussi différents que:

- l'étude de la corrosion du nickel et de quelques aciers inoxydables austénitiques immergés dans une solution aqueuse d'acide sulfurique,

- et la dissolution anodique de l'aluminium dans un mélange de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique.

Cependant, pour mettre en évidence les possibilités de notre appareillage, nous donnons figures (39 à 41) des courbes d'impédance déterminées sur des circuits simples et connus substitués à la cellule d'électrolyse. Des résistances très stables à couche de carbone et des condensateurs à diélectriques mylar constituaient des circuits à résistance capacité dont les schémas sont donnés sur chaque figure correspondante. Tous ces diagrammes montrent la bonne correspondance entre les points expérimentaux indiqués par des croix et les courbes théoriques tracées en trait pointillé. Ces diagrammes confirment aussi la précision indiquée chapitre III.

V - 4 - 1 - Etude d'aciers inoxydables et du nickel Johnson dans l'acide sulfurique.

Une des bases expérimentales de l'étude de la corrosion des métaux immergés dans des milieux agressifs est le tracé des courbes courant-tension. Pour de nombreux métaux et alliages immergés dans une solution aqueuse d'acide sulfu-

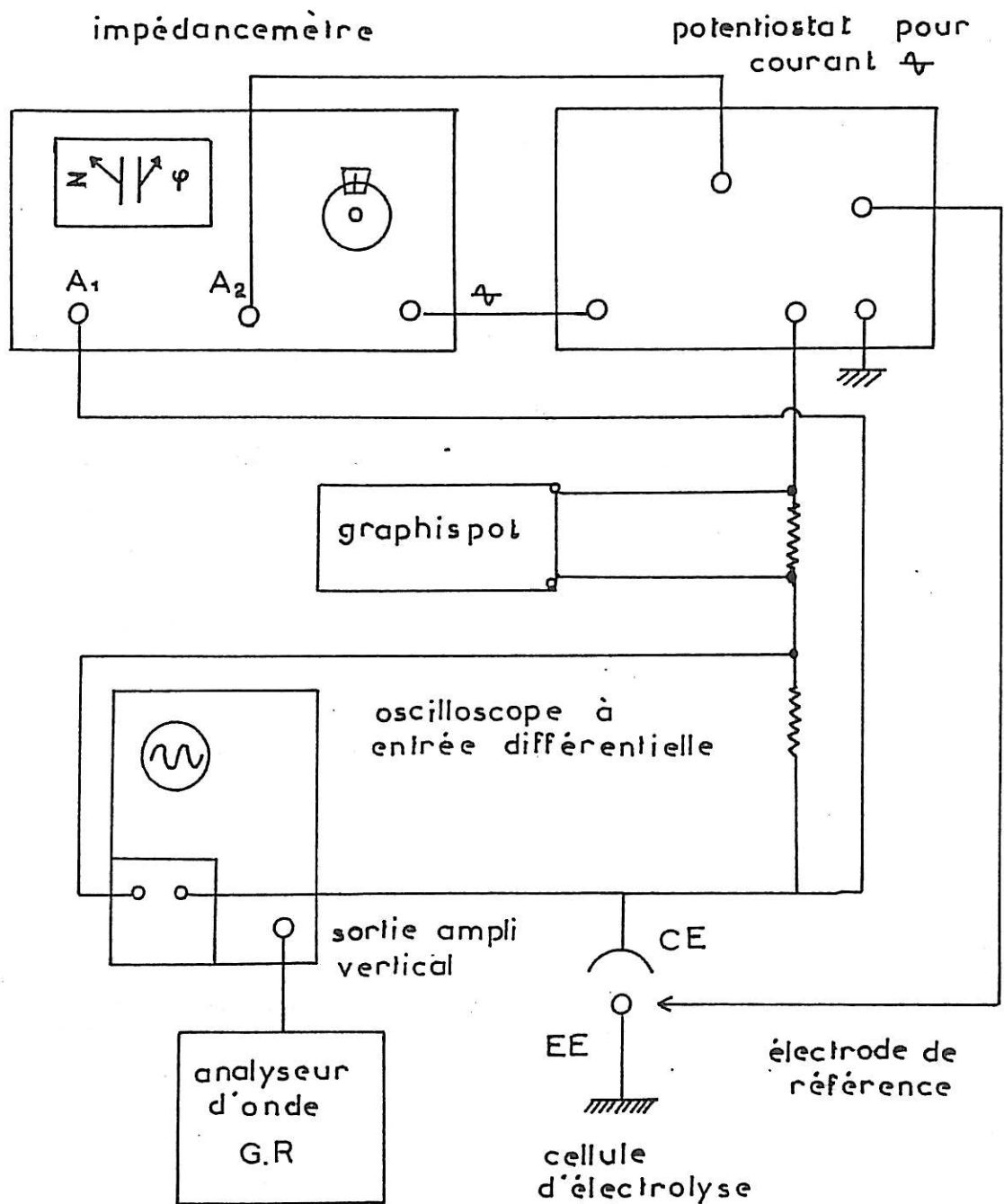


FIG. 38

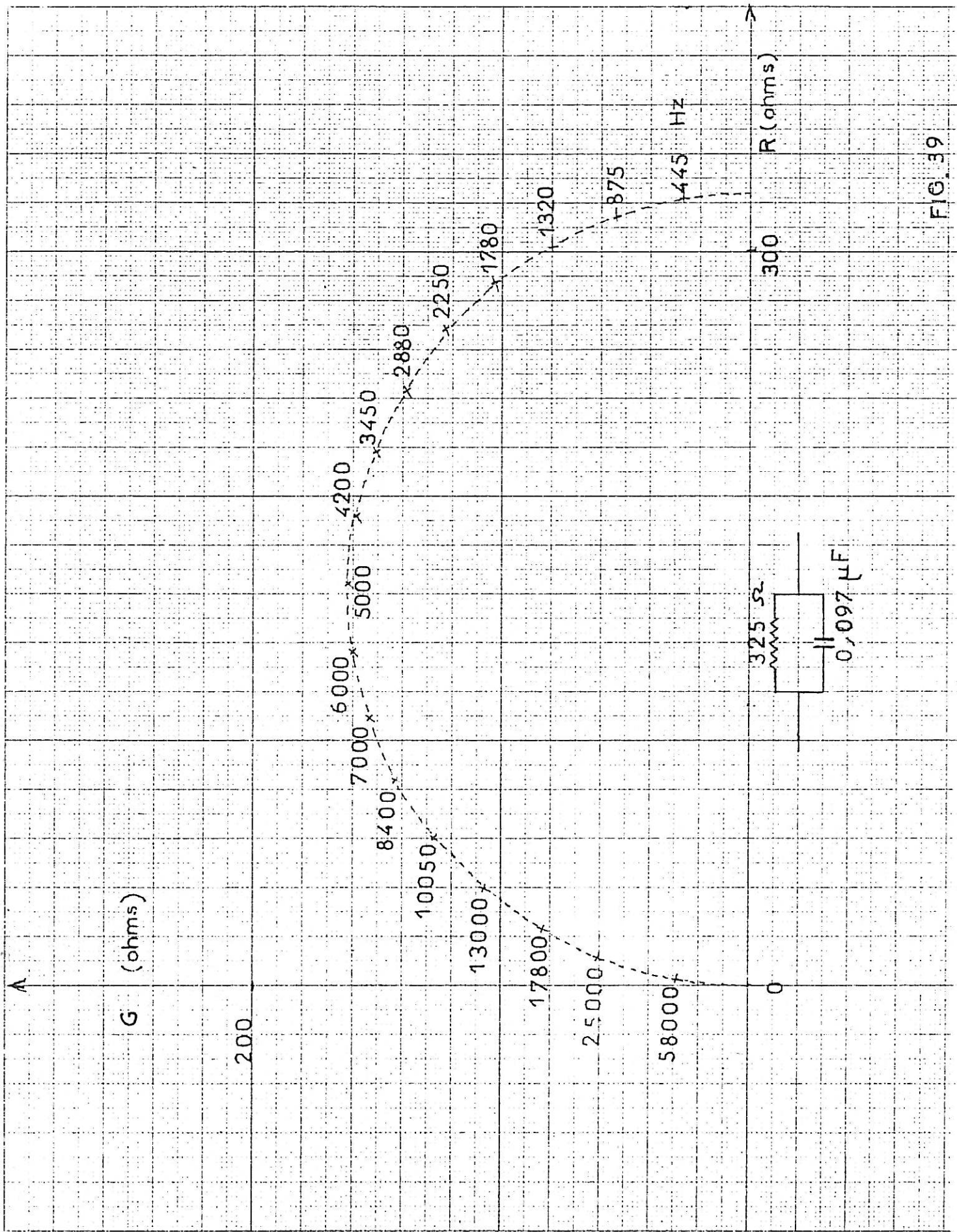


FIG. 39

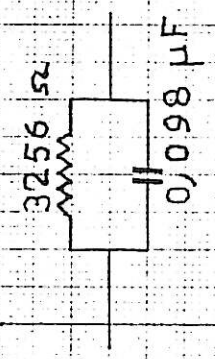
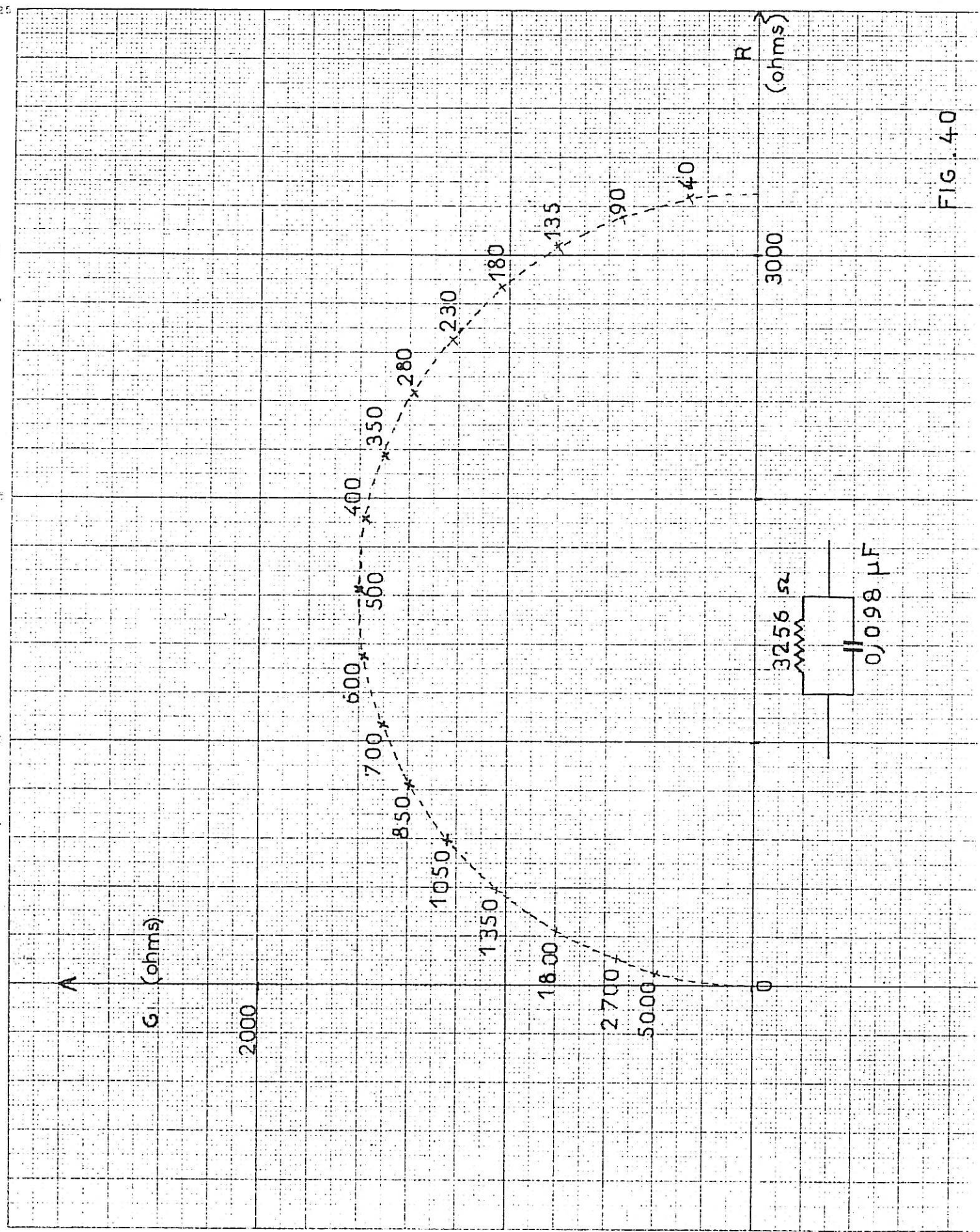


FIG. 40

A
G (ohms)

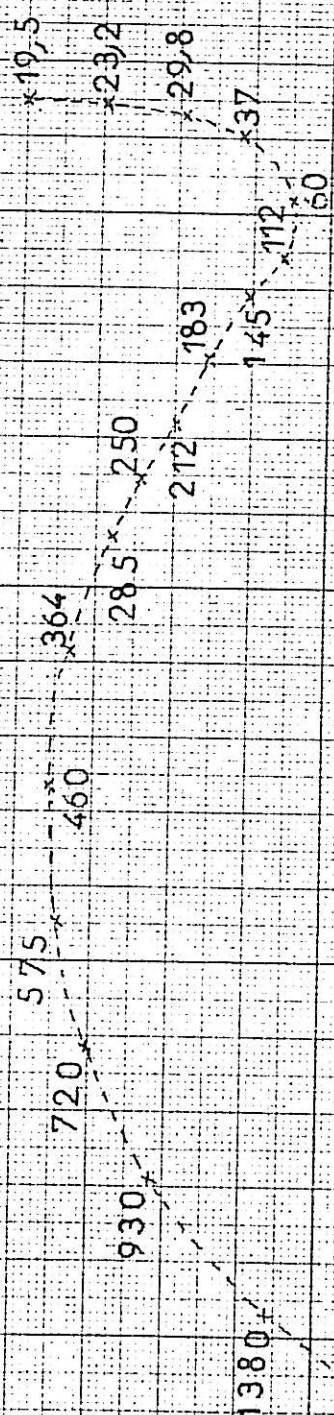
2000

9000 +5800

+15300

29300

0



R
(ohms)

1000

327

3256

325

8 μ F

0,098

0,097

4,7 μ F

FIG. 41

-rique, la courbe du courant I traversant l'interface métal-électrolyte en fonction de la tension V de l'électrode présente l'allure générale de la figure (42).

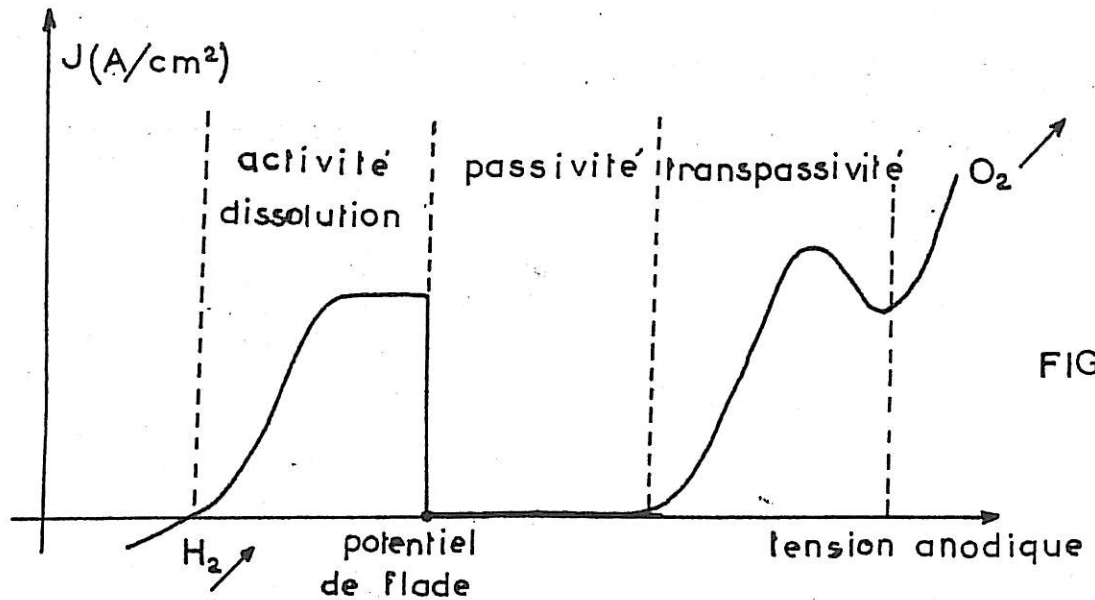


FIG.42

Partant des tensions d'électrode négatives mesurées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, ($V/E.C.S.$) on trouve une zone d'activité qui suit le dégagement d'hydrogène. Après une chute rapide du courant qui correspond au potentiel de Flade, le métal devient passif puis il peut être de nouveau actif dans la zone dite de transpassivité.

Parfois, avant le dégagement d'oxygène, un phénomène de passivité secondaire se produit et se traduit par une nouvelle diminution du courant. Toutefois la forme de la courbe courant-tension ainsi que les valeurs des tensions délimitant les différentes régions de la courbe dépendent de nombreux facteurs. Les plus importants sont la composition de l'électrode et la manière dont on trace la courbe $I = f(V)$. Au laboratoire (36) il a été montré que le phénomène de passivité secondaire est lié à la présence d'éléments tel

que le carbone dans la composition de l'électrode. On a également étudié l'influence de la vitesse de tracé sur la forme des courbes $I = f(V)$. C'est ainsi que dans certains cas la passivité secondaire peut exister lors des tracés points par points, ou très lents; alors que dans d'autres cas, elle ne prend naissance que pour des vitesses de tracé bien définies.

Les deux échantillons d'aciers inoxydables austénitiques que nous avons étudiés présentent un comportement très différent même pour des tracés point par point.

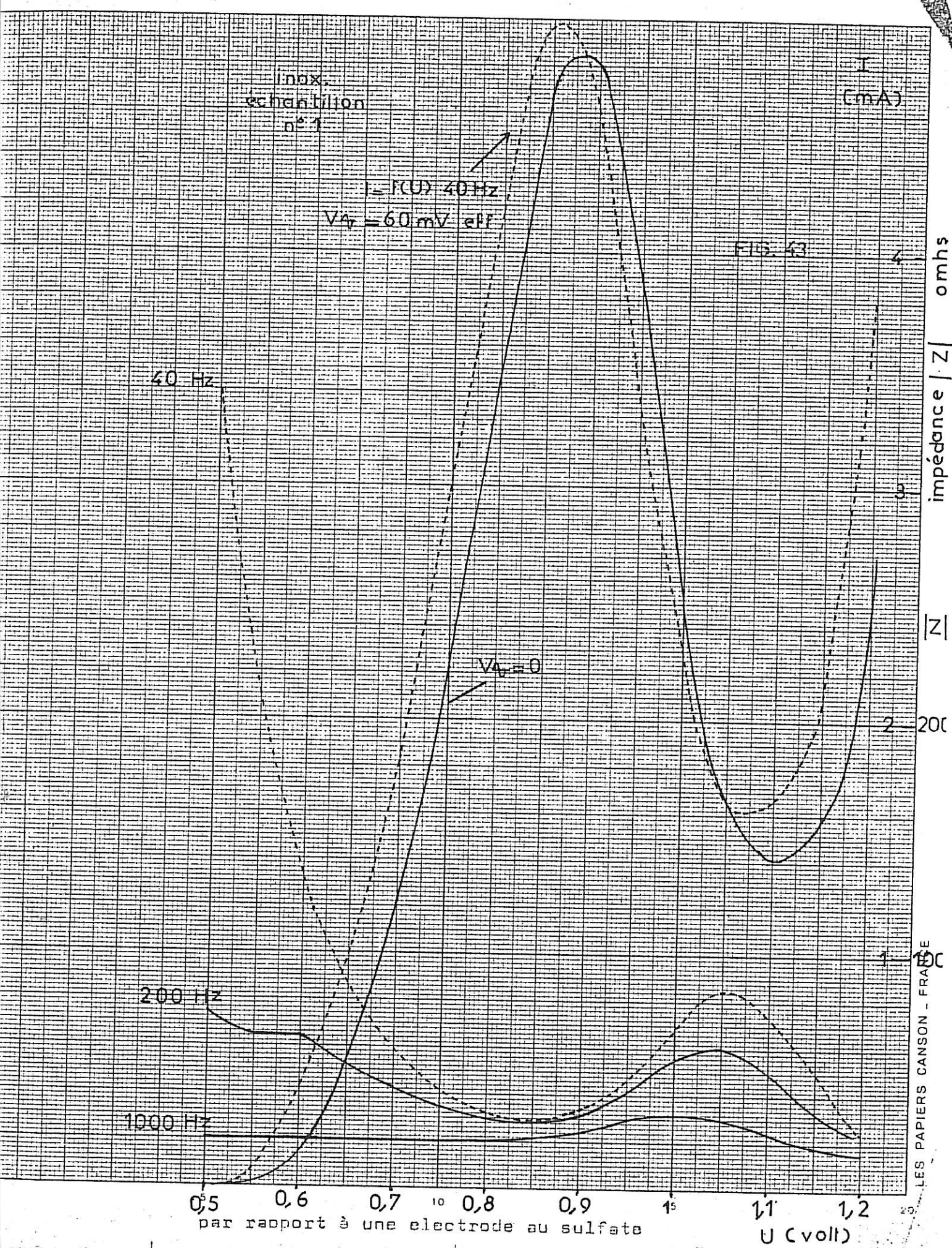
Ces deux échantillons ont la composition indiquée dans le tableau ci-dessous:

Composition des échantillons teneur en %						
	C	Cr	Mo	Mn	Si	Ni
n°1	0,23	19,1		0,51	0,46	8,8
n°2	0,016	17,7		0,6	0,48	10,8

En outre, ils ont subi un traitement thermique constitué par un chauffage de 5 minutes à 1150° suivi d'une hypertrempe à l'eau.

L'échantillon N°1 manifeste un phénomène de passivité secondaire tandis que l'échantillon N°2 de plus faible teneur en carbone n'en présente pas dans les mêmes conditions. En se plaçant toujours dans des conditions reproductibles de surface d'électrode (polissage de la surface avant chaque mesure), l'étude de ces deux aciers avec le dispositif de la fig. (38) a montré la grande influence du courant alternatif sur la courbe $I = f(V)$ et sur la valeur de l'impédance Z . Cette influence est particulièrement marquée en basse fréquence.


Pour l'échantillon N°1, la figure (43) et le tableau (43 bis) montrent la déformation de la courbe $I = f(V)$ pour



- TABLEAU DE MESURE - k² Q

Cellule dissymétrique électrode - Acier INOX N°1.

Contre électrode en platine - Electrolyte SO₄H₂ N - T° 24,5°C

Polarisation continue	I continu A	I  mA c à c	Z ohms
<u>0,5 volt</u>	4	0	
++ 40 Hz	8,5	0,5	340
+ 200 -	7,4	2,3	74
+ 1000 -	5,9	8,3	20,5
<u>0,55 volt</u>	18,4	0	
+ 40 Hz	92	0,83	205
+ 200 -	74	2,65	64
+ 1000 -	48	8,3	20,5
<u>0,6 volt</u>	146	0	
+ 40 Hz	480	1,33	128
+ 200 -	450	2,65	64
+ 1000 -	360	8,3	20,5
<u>0,65 volt</u>	560	0	
+ 40 Hz	1090	2	85
+ 200 -	1080	3,33	51
+ 1000 -	950	8,3	20,5
<u>0,7 volt</u>	1250	0	
+ 40 Hz	1930	3	56,8
+ 200 -	1910	4	42,5
+ 1000 -	1780	8,7	19,6
<u>0,75 volt</u>	2220	0	
+ 40 Hz	3060	4,07	41,6
+ 200 -	3060	4,66	36,4
+ 1000 -	2920	8	21,25
<u>0,8 volt</u>	3500	0	
+ 40 Hz	4290	5,32	31,8
+ 200 -	4300	5,5	31
+ 1000 -	4250	8	21,25
<u>0,85 volt</u>	4700	0	
+ 40 Hz	5050	5,65	30
+ 200 -	5050	5,83	26,6
+ 1000 -		7,7	22,1

Suite du TABLEAU DE MESURE

Polarisation continue	I continu μA	I_{\sim} c à c mA	Z ohms
<u>0,9 volt</u>	4850	0	
+ 40 Hz	4600	5,2	32,7
+ 200 -		5,32	31,9
+ 1000 -		7	24,2
<u>0,95 volt</u>	3750	0	
+ 40 Hz	3200	3,66	46,5
+ 200 -		4	42,5
+ 1000 -		5,65	30
<u>1 volt</u>	2500	0	
+ 40 Hz	2200	2,5	68
+ 200 -		3	57
+ 1000 -		5,33	31,8
<u>1,05 volt</u>	1660	0	
+ 40 Hz	1620	2	85
+ 200 -	1680	2,71	62,5
+ 1000 -	1680	5,65	30
<u>1,1 volt</u>	1400	0	
+ 40 Hz	1680	2,32	73,5
+ 200 -		3,56	47,8
+ 1000 -		7,18	23,7
<u>1,15 volt</u>	1600	0	
+ 40 Hz	2320	3,66	46,4
+ 200 -	2160	5,32	32
+ 1000 -		9,35	18,2
<u>1,2 volt</u>	2720	0	
+ 40 Hz	3850	6,32	23,7
+ 200 -		7,65	22,2
+ 1000 -		10,6	16

Remarque: Ces mesures ont été effectuées à tension alternative constante de 60 mV eff.

une tension alternative (V_A) superposée de 60 mV eff = cte. Pour la bande de fréquence explorée, la courbe $I = f(V)$ se modifie mais reste comprise entre les deux courbes courant-tension correspondant l'une à $V_A = 0$ (trait continu) et l'autre à $V_A = 60$ mV eff pour la fréquence 40 Hz (trait pointillé). On constate que l'influence du courant alternatif est d'autant plus grande que la fréquence est plus basse. On note également que la courbe $I = f(V)$ se déplace vers les tensions négatives. De plus, la valeur du courant au maximum et au minimum de la passivité secondaire est augmentée. Par ailleurs, on décèle un décalage, vers les tensions négatives du maximum du module de Z (correspondant au minimum du courant continu) lorsque la fréquence augmente.

Pour définir la plage des niveaux de tensions alternatives compatibles avec une bonne précision de mesure, nous avons étudié pour chaque échantillon, l'amplitude de la fondamentale et des harmoniques du courant en fonction de la tension alternative de mesure.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à la bande de fréquence comprise entre 40 Hz et 15KHz, car cette bande est celle de l'analyseur d'onde dont nous disposons.

A titre d'exemple, les figures (44) et (45) donnent l'amplitude des harmoniques et de la fondamentale du courant alternatif en fonction de la tension alternative de mesure pour la fréquence de 85 Hz..

Pour les deux échantillons, cette étude nous a permis d'établir que la tension alternative de mesure devait toujours être inférieure à 25 mV eff. dans la plage de tension et de fréquence explorée. On constate alors que les valeurs du module de l'impédance Z obtenues soit avec l'impédancemètre, soit en effectuant le rapport V_A / I_A ne diffèrent pas de plus de 5%. Compte tenu des différentes erreurs des appareils de mesures ces résultats sont comparables.

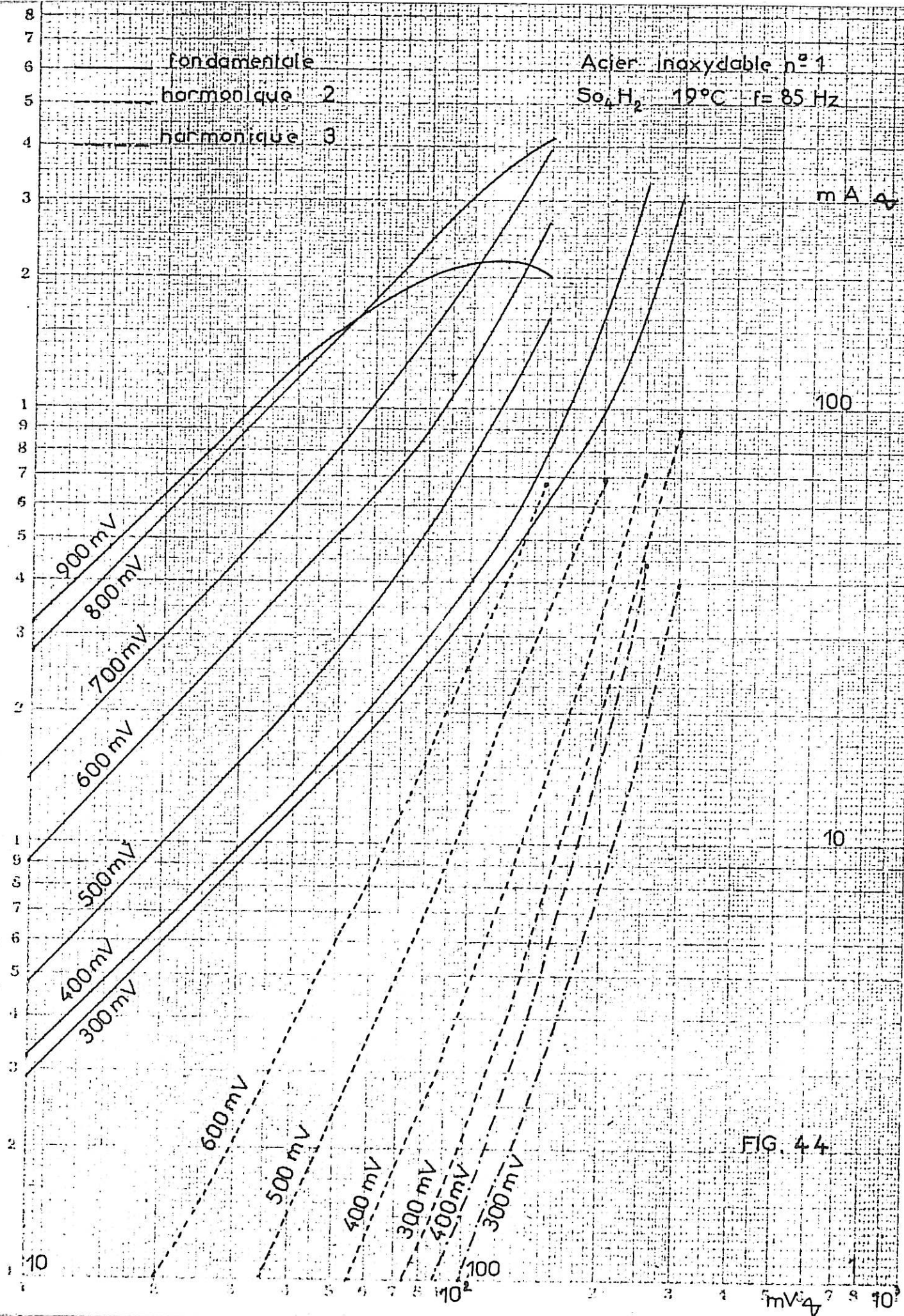
Avec une tension alternative de 20 mV eff., nous avons tracé la courbe du module de $|Z|$ point par point en fonction de la polarisation V de l'électrode, sans observer de modification de la courbe courant-tension. Les valeurs de $|Z|$ pour différentes fréquences sont présentées par les deux aciers fig (46) et (47). Sur ces deux figures on aperçoit des différences notables entre les deux échantillons.

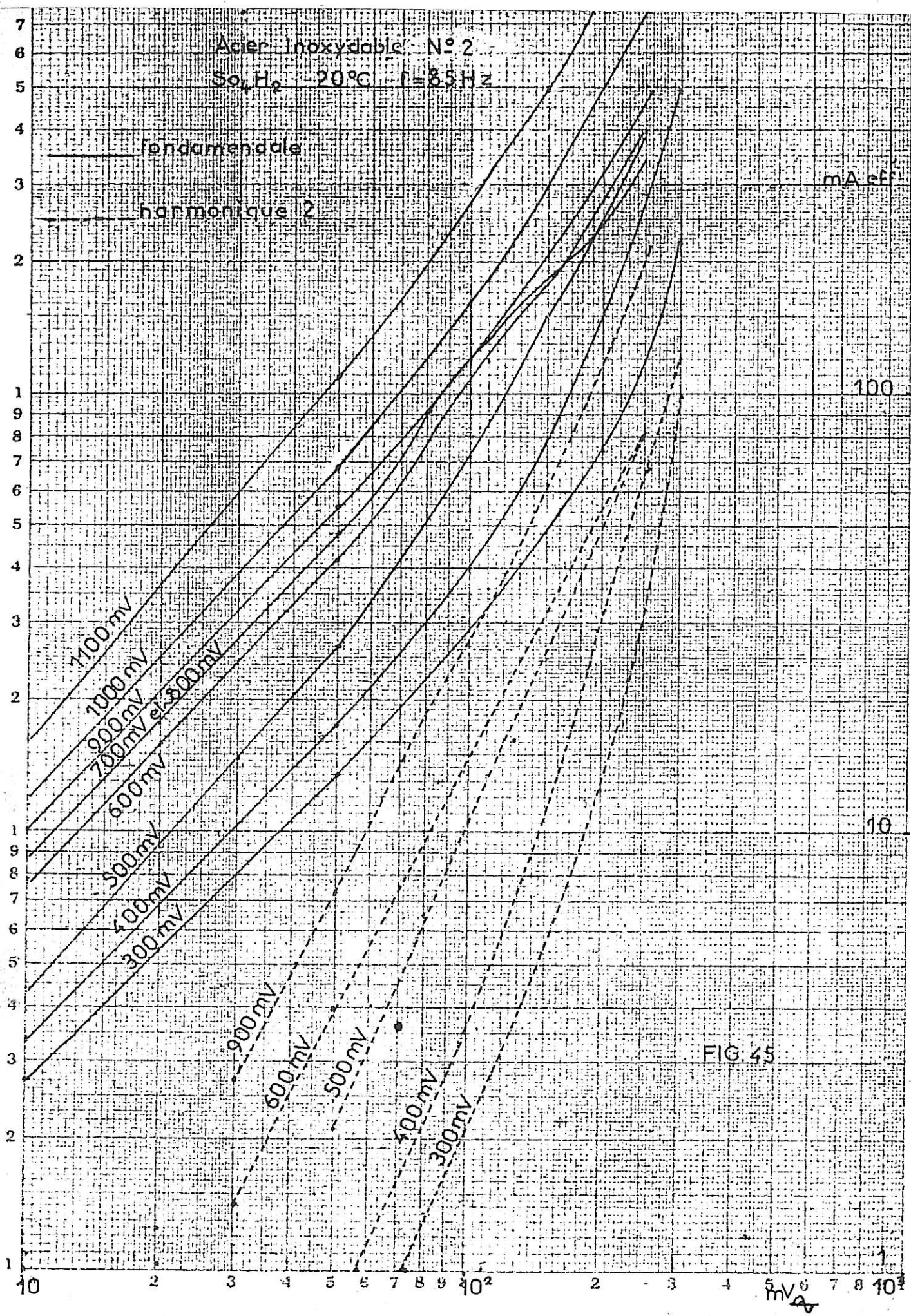
- Pour l'échantillon N°1, riche en carbone, on observe en basse fréquence un maximum de $|Z|$ vers 1050 mV soit sensiblement au minimum de courant de la passivité secondaire. Ce maximum se déplace vers les tensions plus faibles et devient plus flou lorsque la fréquence croît. A 15 KHz $|Z|$ reste à peu près constant quel que soit le potentiel V . Pour le minimum de $|Z|$ correspondant au courant continu maximum on fait les mêmes remarques.

- Avec l'échantillon N°2, de plus faible teneur en carbone, on repère, dans une zone correspondant à une inflexion de la courbe $I = f(V)$, au voisinage de $V = 850$ mV, un maximum d'impédance visible à des fréquences pas trop basses. Le déplacement de ce maximum avec la fréquence ne semble pas très marqué. Il en est de même pour le minimum qui se produit vers $V = 650$ mV tandis qu'aux fréquences élevées les variations de l'impédance en fonction de V sont très faibles.

Par ailleurs, dans le domaine de la transpassivité, on remarque la grande influence de la fréquence. En particulier, on voit, pour l'échantillon N°2, que pour des fréquences moyennes, on obtient des variations d'impédance beaucoup plus nettes qu'aux basses fréquences. Cela n'est pas le cas pour l'échantillon N°1.

Ces exemples montrent du point de vue impédance des différences très sensibles entre les deux échantillons d'aciers inoxydables étudiés.





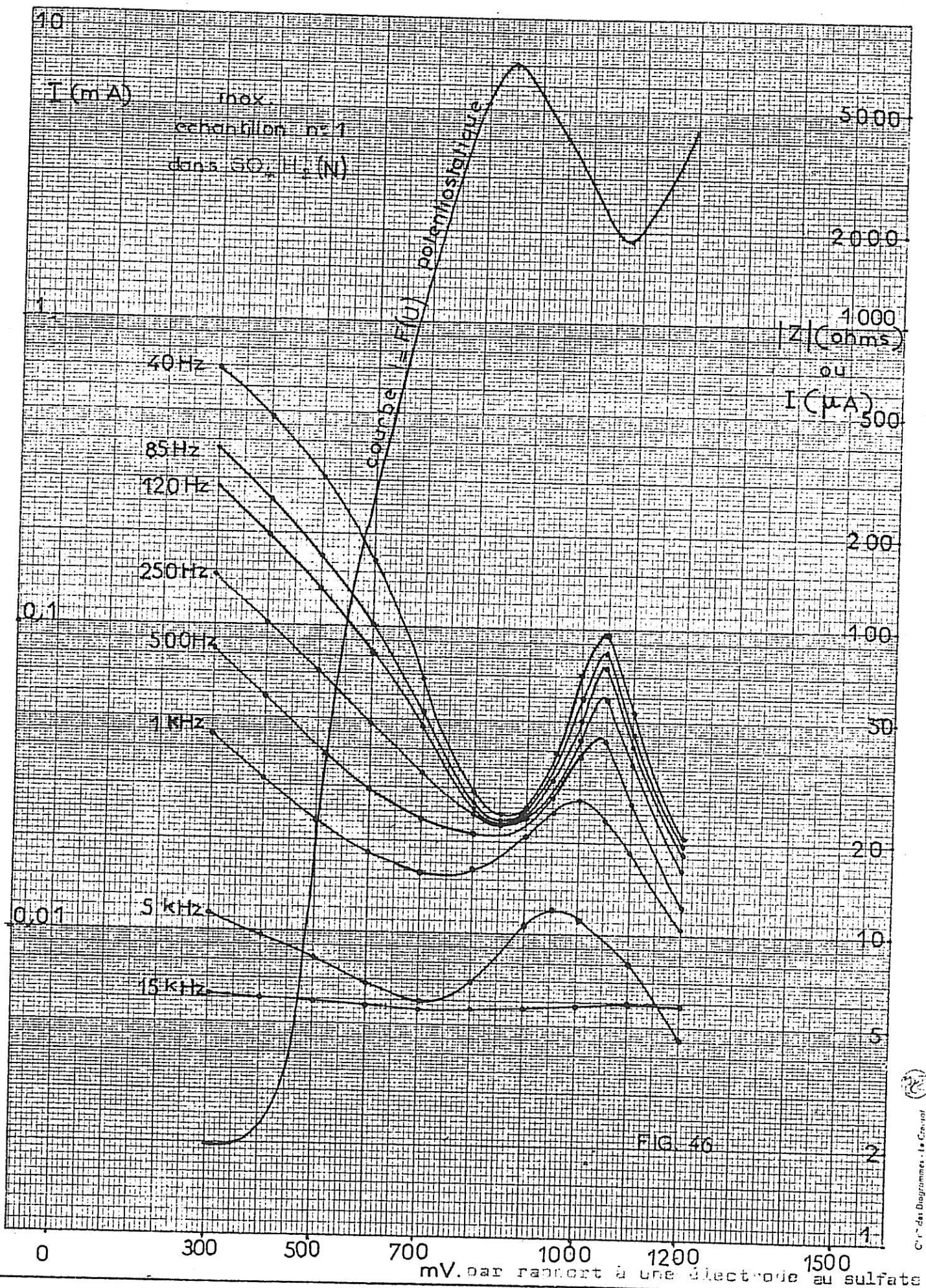


FIG. 46

ETUDE DU NICKEL.

Pour mieux préciser les possibilités de nos méthodes, nous avons étudié le comportement d'un nickel particulièrement pur, d'origine Johnson qui contient 0,015% de carbone et 0,0015% seulement d'autres impuretés. Malgré la très faible teneur en carbone de ce nickel, on observe un phénomène de passivité secondaire pour des tracés point par point, ainsi qu'une assez faible influence du courant alternatif de mesure. Pour des niveaux de tension alternative inférieure à 50 mV. eff, la courbe courant-tension n'est pas perturbée entre 20 Hz et 30 KHz et pour des tensions continues entre -200 et 1600 mV/E.C.S.

Nous donnons fig. (48) et (49) les variations du module de $|Z|$ en fonction de la tension d'électrode pour différentes fréquences dans deux régions aussi différentes que celle de l'activité entre -200 et +200 mV (E.C.S.) et celle de la passivité et de la transpassivité de +500 à + 1550 mV.

De plus, nous donnons fig. (50) et (51), pour les deux tensions -100 mV E.C.S. et 200 mV E.C.S., deux courbes types d'impédance tracées dans le plan complexe en utilisant la notation $Z = R - jG$. On remarque l'allure très différente de ces courbes. Pour une tension de - 100 mV (E.C.S.) on trouve que les points se placent sur une courbe à peu près circulaire, alors que pour + 200 mV on trouve très approximativement une droite. Dans ce dernier cas, l'argument de l'impédance est sensiblement constant dans une plage étendue de fréquences.

Toutefois pour d'autres tensions de polarisation, on observe que les courbes d'impédance dans le plan complexe sont loin de se présenter sous des formes aussi simples; c'est ce que montrent les fig. (52) et (53). Comme nous le verrons plus loin ces allures se retrouvent même dans d'autres cas.

Par ailleurs l'influence de la concentration de l'électrolyte en SO_4H_2 sur la stabilité des potentiostats et sur l'importance de la passivité secondaire étant connue, nous avons tracé la courbe d'impédance de la cellule d'électrolyse pour d'autres concentrations en SO_4H_2 . Nous donnons fig. (54) la courbe obtenue à + 1300 mV (E.C.S.) pour une concentration en SO_4H_2 4N. La courbe courant-tension potentiostatique, point par point est alors celle de la fig. (55).

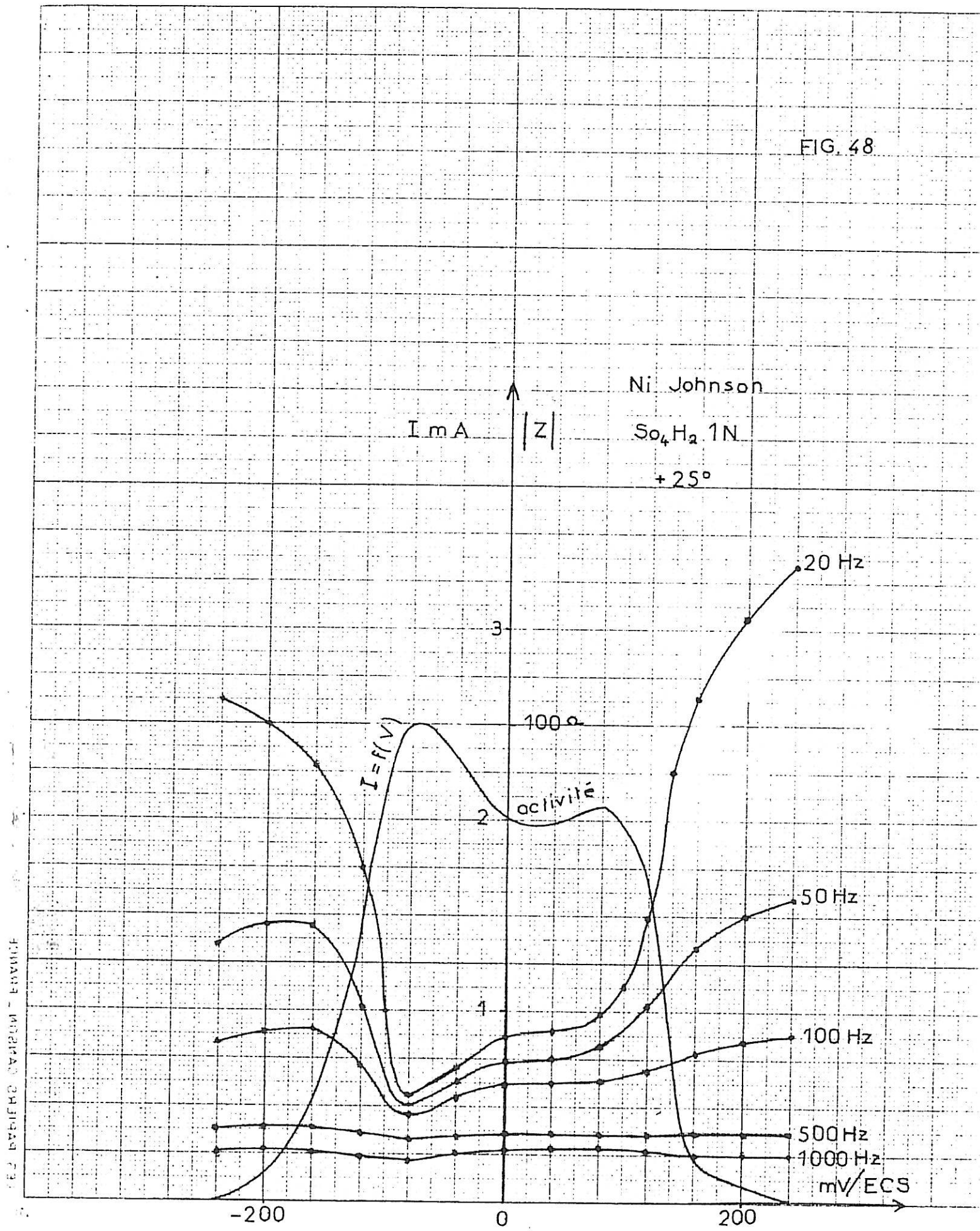
Dans les conditions de mesure ci-dessus définies, les deux exemples présentés ne nous ont pratiquement donné que des arguments G positifs (effet de capacité). Or, avec notre appareillage, nous avons aussi la possibilité de mesurer commodément des arguments G négatifs (effet de self) et des impédances dont l'argument passe d'une valeur positive à une valeur négative. Pour préciser cette possibilité, nous avons étudié le cas intéressant suivant:

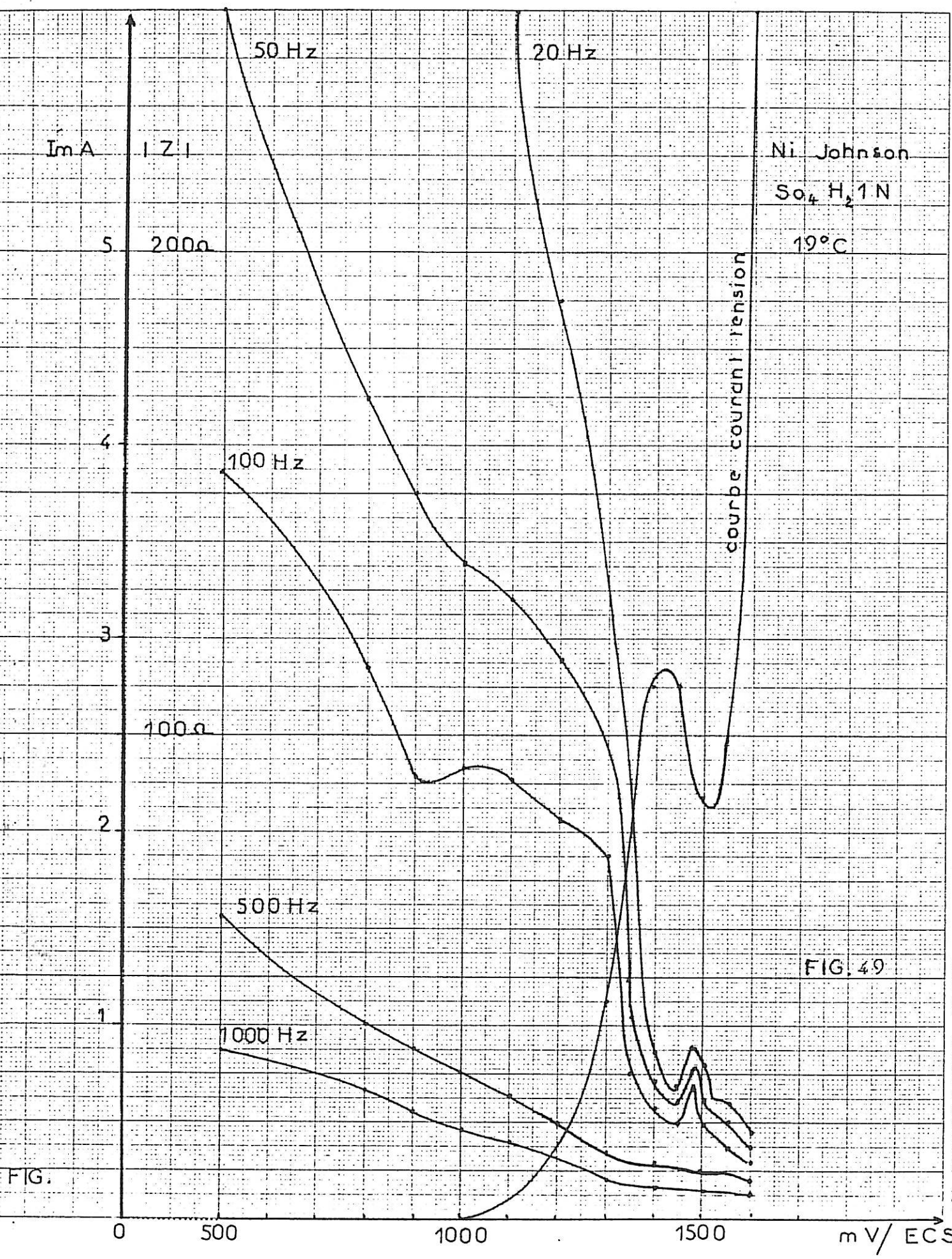
V - 4 - 2 - Dissolution anodique de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'alcool éthylique à 100 g/l.

Ce cas se distingue des précédents non seulement par le signe et les variations de l'argument de l'impédance mesurée, mais aussi par la valeur plus élevée de la tension de polarisation de la cellule.

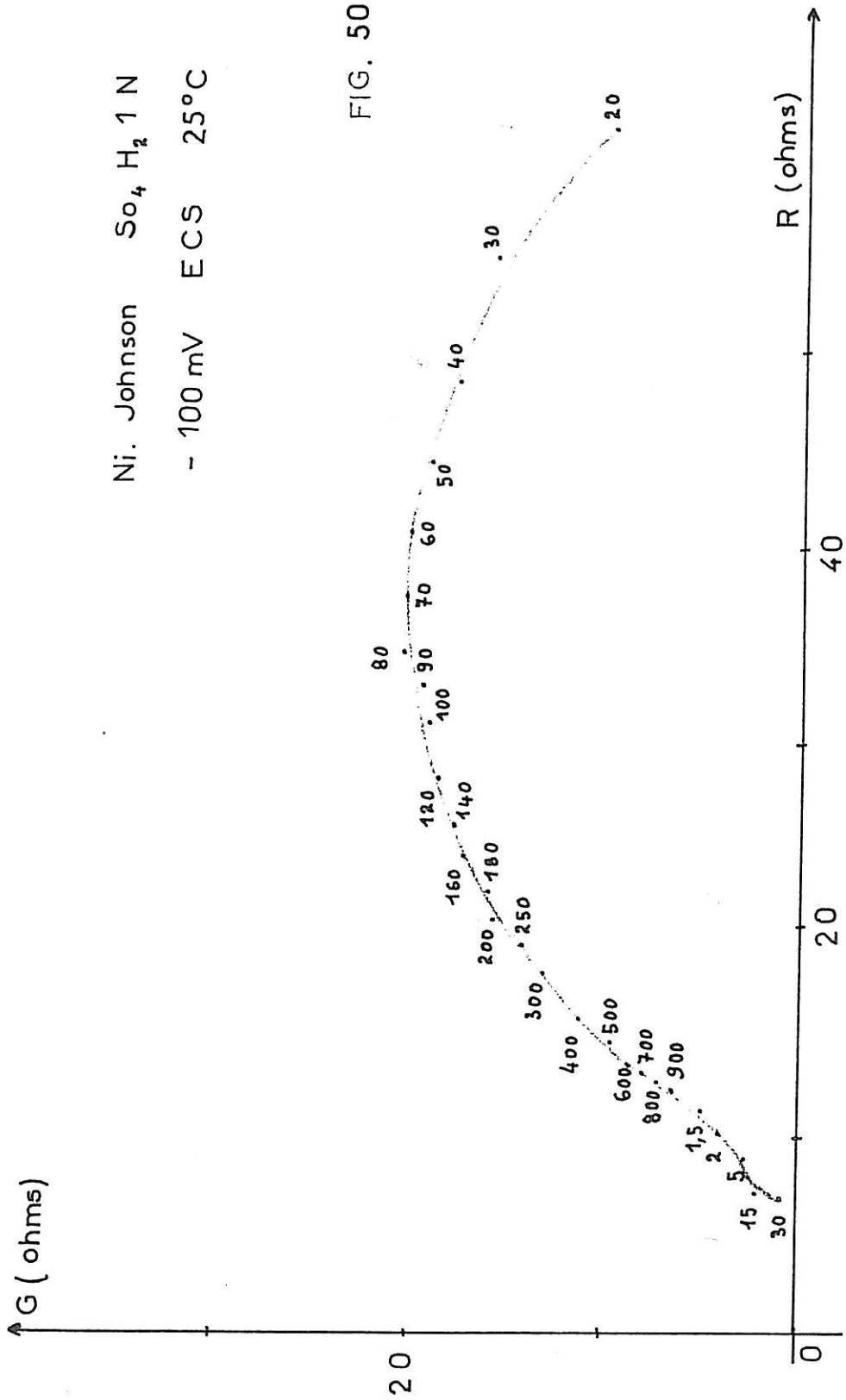
Avec cet électrolyte, l'aluminium se polit facilement. La dissolution anodique se produit pour des tensions d'électrode assez importantes et le palier de la courbe courant-tension caractéristique de ce phénomène s'étend sur une grande plage de tension. De plus, l'aluminium se polit dans un large domaine de température où l'impédance de la cellule peut être selfique sous certaines conditions. C'est ce que montre la fig. (56) qui représente des courbes d'impédance dans le plan complexe d'une cellule d'électrolyse maintenue

FIG. 48





Ni. Johnson $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 1 N
- 100 mV ECS 25°C



G (ohms)

100

70

50

10

0_s

10 Ω

10

SO₄ H₂ 1N 25°C

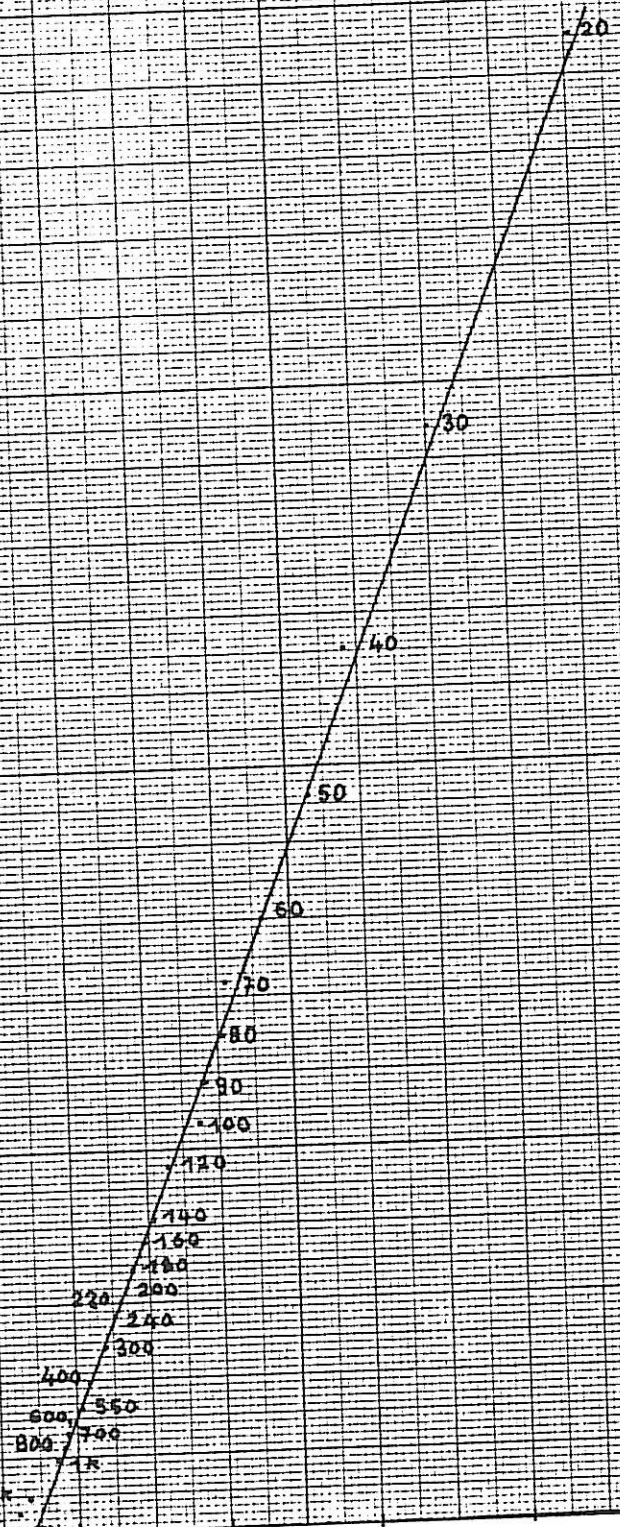
Ni Johnson

200 mV/ECS

FIG. 51

R (ohms)

50



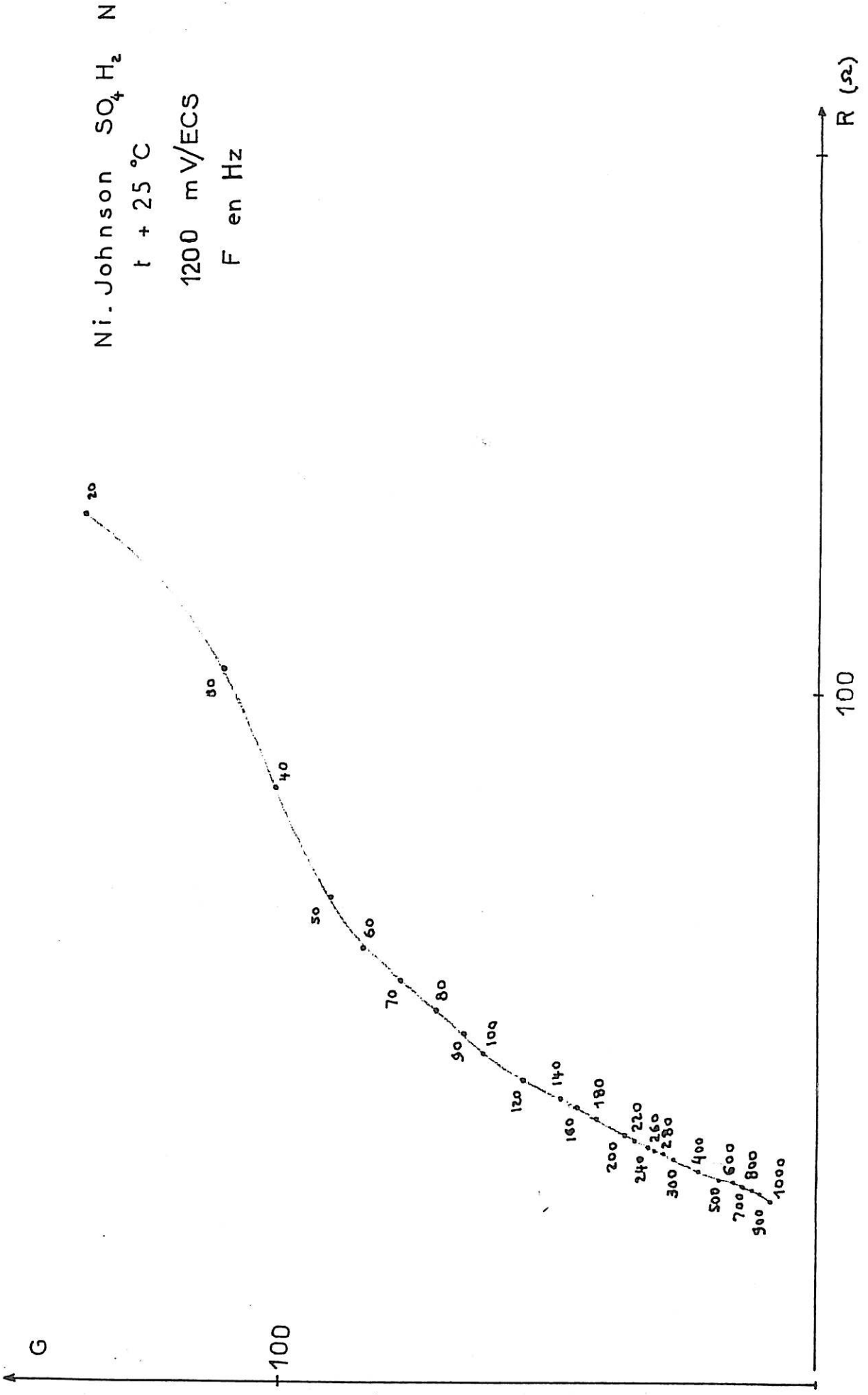


FIG. 52

Ni. Johnson $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$
 $t + 25^\circ\text{C}$
1450 mV/ECS

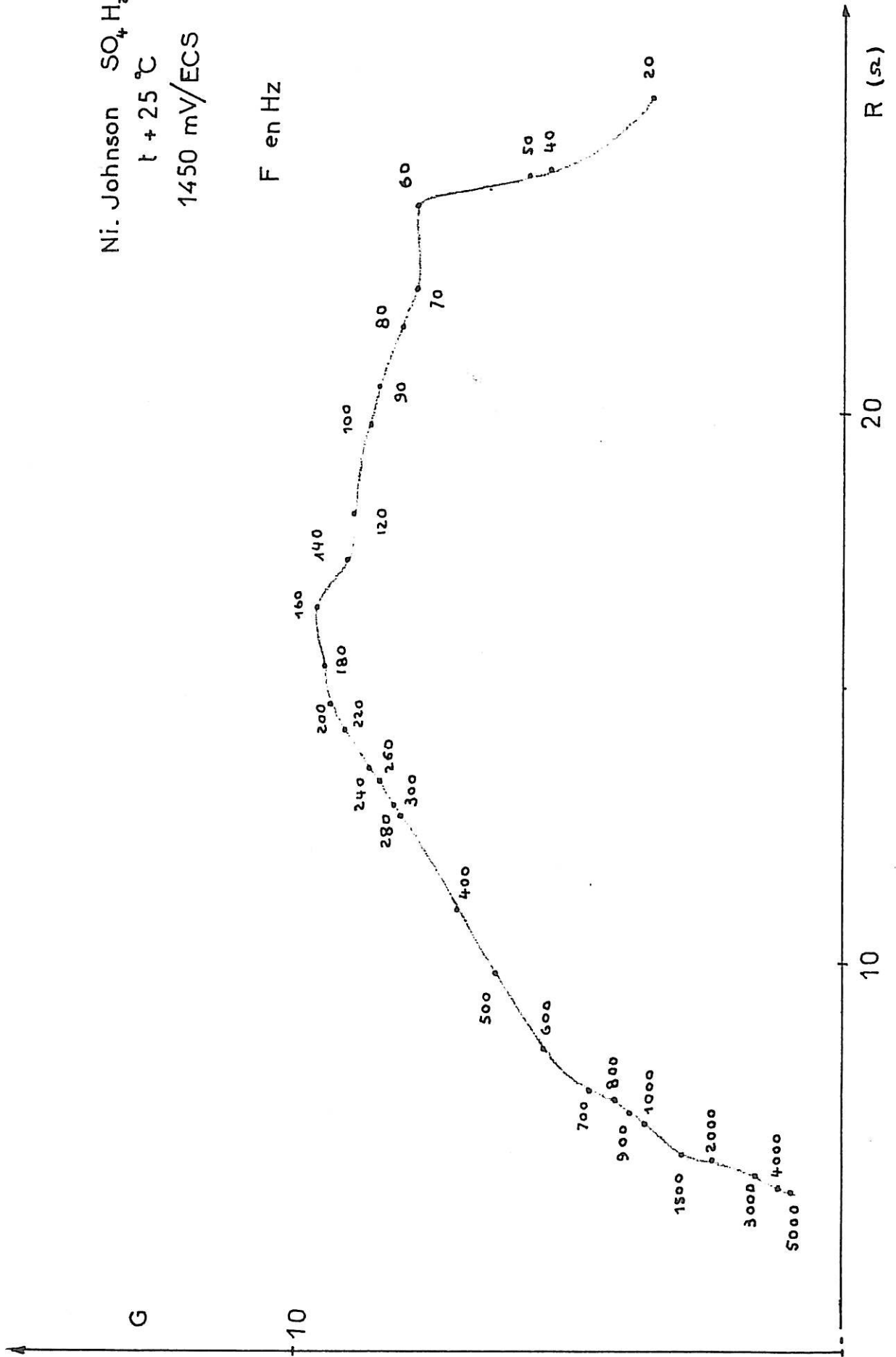


FIG. 53

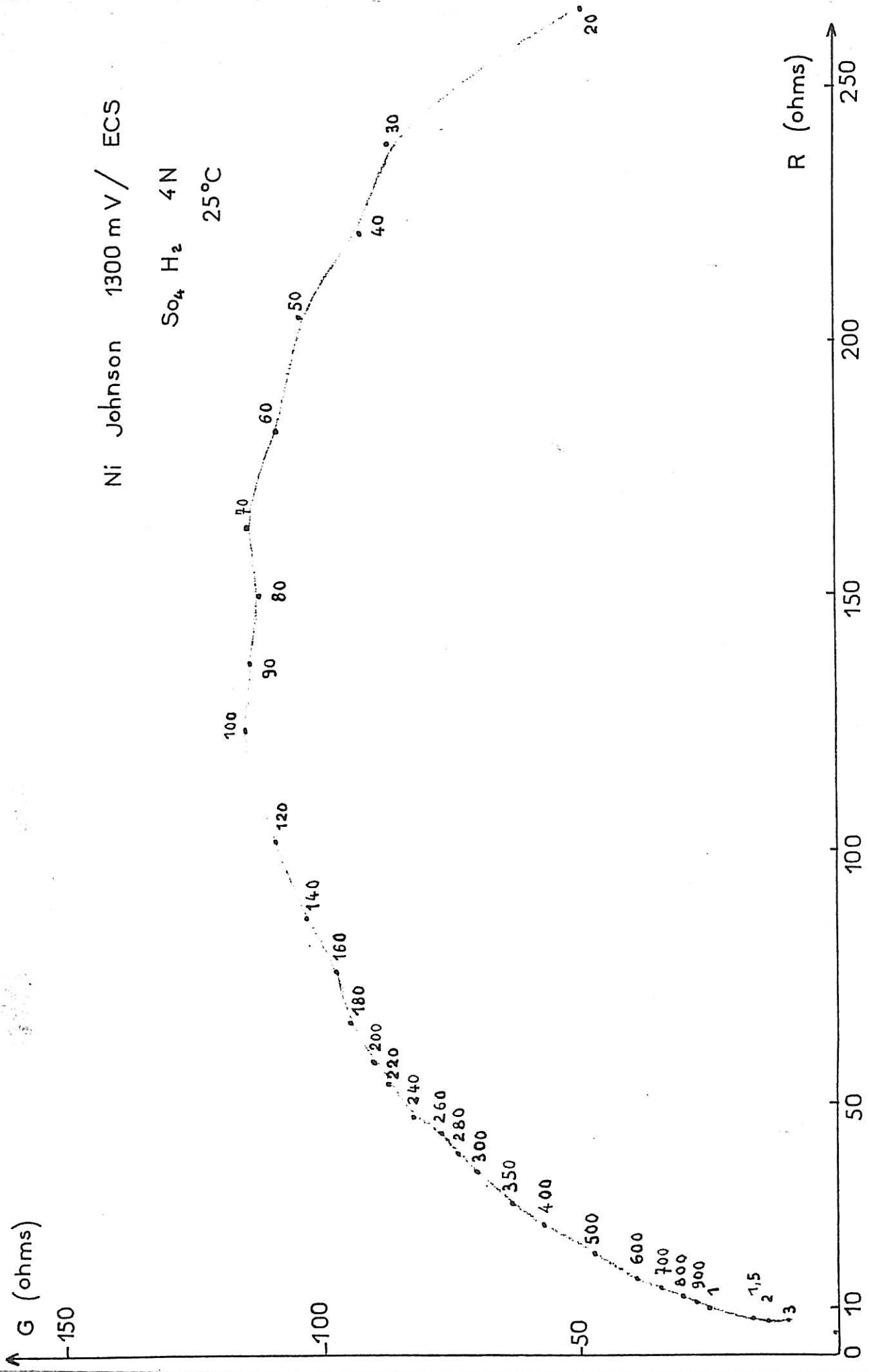
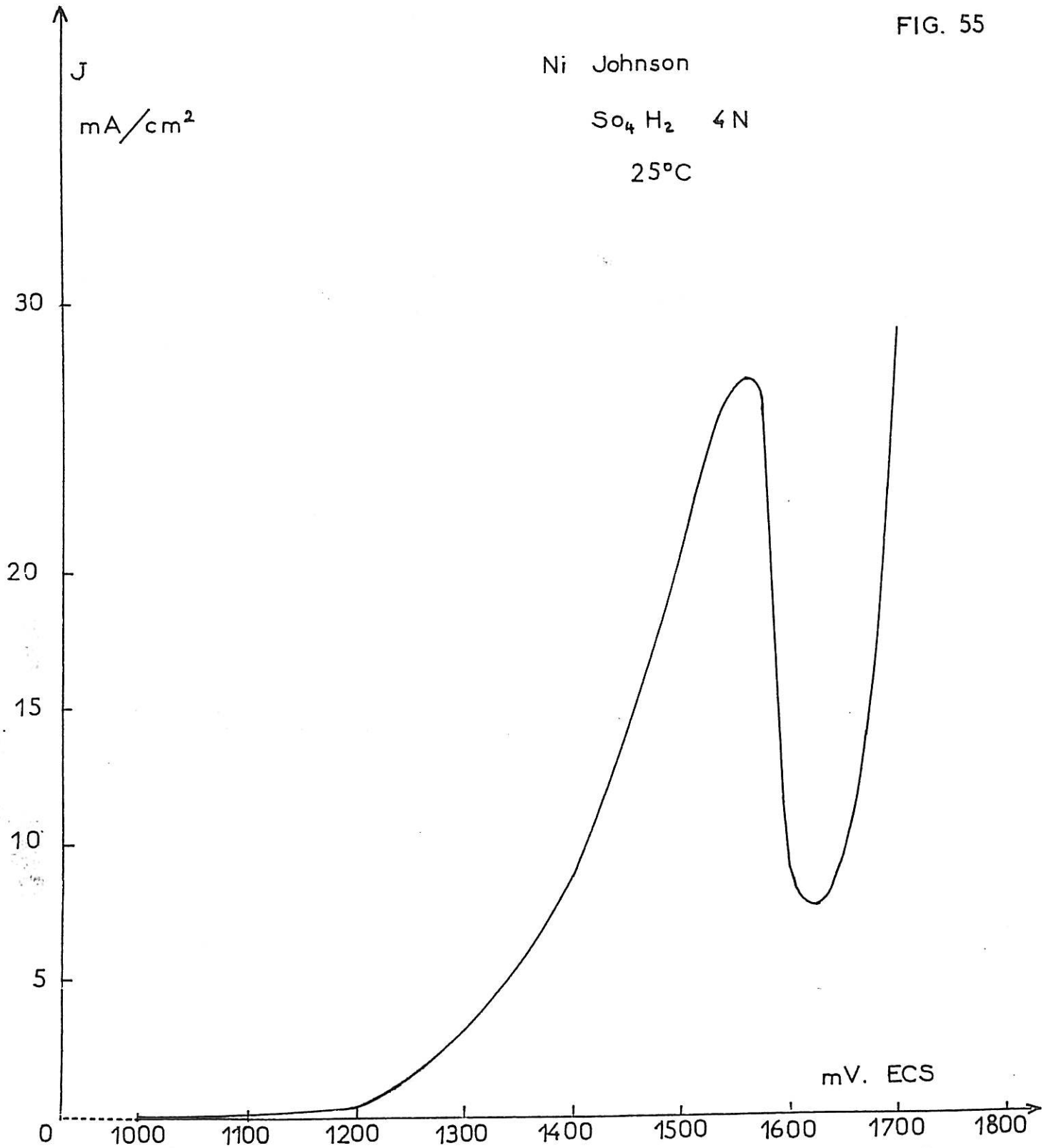


FIG. 54

courbe potentiostatique $J = f(V)$

FIG. 55



à la température + 5°C et comportant une électrode tournante en aluminium pur à 99,99%, de diamètre utile 4mm.

Lorsque l'électrode ne tourne pas, on obtient pour une tension anodique de 20 V/E.C.S. un courant continu dans la cellule de 6,6 mA. Sur la courbe d'impédance correspondante obtenue avec une tension alternative de 20mV eff., on observe une boucle analogue à un cercle de Kennely dégénéré traduisant une résonance. On repère un maximum du terme réel vers 5 KHz et un maximum du terme réactif vers 22 KHz. Ce terme réactif s'annule pour les deux fréquences de 2500 Hz et de 200 Hz. Entre ces deux fréquences le signe du terme réactif s'inverse: l'impédance devient selfique. Mais lorsque la fréquence diminue encore, il se produit une remontée capacitive.

Si l'électrode tourne, on observe pour une même tension anodique une augmentation du courant continu, s'accompagnant d'une diminution de la surface de la boucle du diagramme d'impédance. Par exemple, à la vitesse de 1500tours/minuto, le courant continu dans la cellule atteint 25 mA et la boucle a notablement diminué. Le maximum du terme réel a lieu pour des fréquences plus élevées, tandis que le terme réactif, correspondant aux mêmes fréquences que dans le cas de l'électrode immobile, a considérablement diminué. Par contre, pour les fréquences basses, la remontée capacitive subsiste et les valeurs du terme réactif pour des fréquences inférieures à 30 Hz ne sont pas sensiblement modifiées.

Mais si l'on se place dans la condition de tension anodique, telle que le courant continu dans la cellule soit nul, la courbe d'impédance devient très sensiblement une portion de cercle de grand diamètre et reste indépendante de la vitesse de rotation fig. (56).

Ainsi lors de cette dissolution anodique on a la preuve de l'existence de plusieurs phénomènes qui sont différemment affectés par la rotation de l'électrode; rotation

qui entraîne principalement une modification des conditions de diffusion. La couche visqueuse qui s'étale sur l'électrode se trouve donc modifiée. En fait, cette perturbation se manifeste aussi de façon semblable lorsque l'électrode change de position.

Avec une cellule d'électrolyse thermostatée à + 25°C et avec une électrode cylindrique de diamètre utile 6mm, on observe des modifications très importantes à la fois, du courant continu dans la cellule, et des termes réel et réactif de l'impédance suivant la position de l'électrode. La figure (57) donne les résultats obtenus pour trois positions de l'électrode et pour une tension anodique de 20 V/E.C.S.

Dans la position I correspondant à une surface active verticale (comme sur la figure 1) on note un courant continu dans la cellule de 8,4 mA, et la présence d'une boucle dans le diagramme de l'impédance tracé dans le plan complexe. En outre, le terme réactif est selfique pour les fréquences comprises entre 150 Hz et 1500 Hz. On observe aussi que la fréquence correspondant au maximum du terme réel (résonance) est voisin de 3000 Hz. Quant au terme réactif, il passe par un maximum vers 12500 Hz. Pour voir une nette remontée capacitive il faut descendre en fréquence au-dessous de 10 Hz.

Dans la position II correspondant à une surface utile d'électrode tournée vers le sol, le courant continu atteint la valeur de 16,1 mA alors que la boucle du diagramme d'impédance a considérablement diminuée. Pour une même fréquence l'impédance est toujours plus faible que dans la position I. Le terme réactif ne devient plus selfique et son maximum a lieu pour une fréquence de 25 KHz. Quant au terme réel, il passe toujours par un maximum pour la fréquence de 3000 Hz, mais ce maximum a une valeur plus faible.

Pour la position III correspondant à une surface

Al Φ 4 mm (ClO₄)₂ Mg 100 g/l

C₂H₅OH

V = 20V/ECS t = 25°C

F en KHz

25 mA
 $\Omega = 1500$ t/min

136 mA
 $\Omega = 500$ t/min

6,6 mA
 $\Omega = 0$

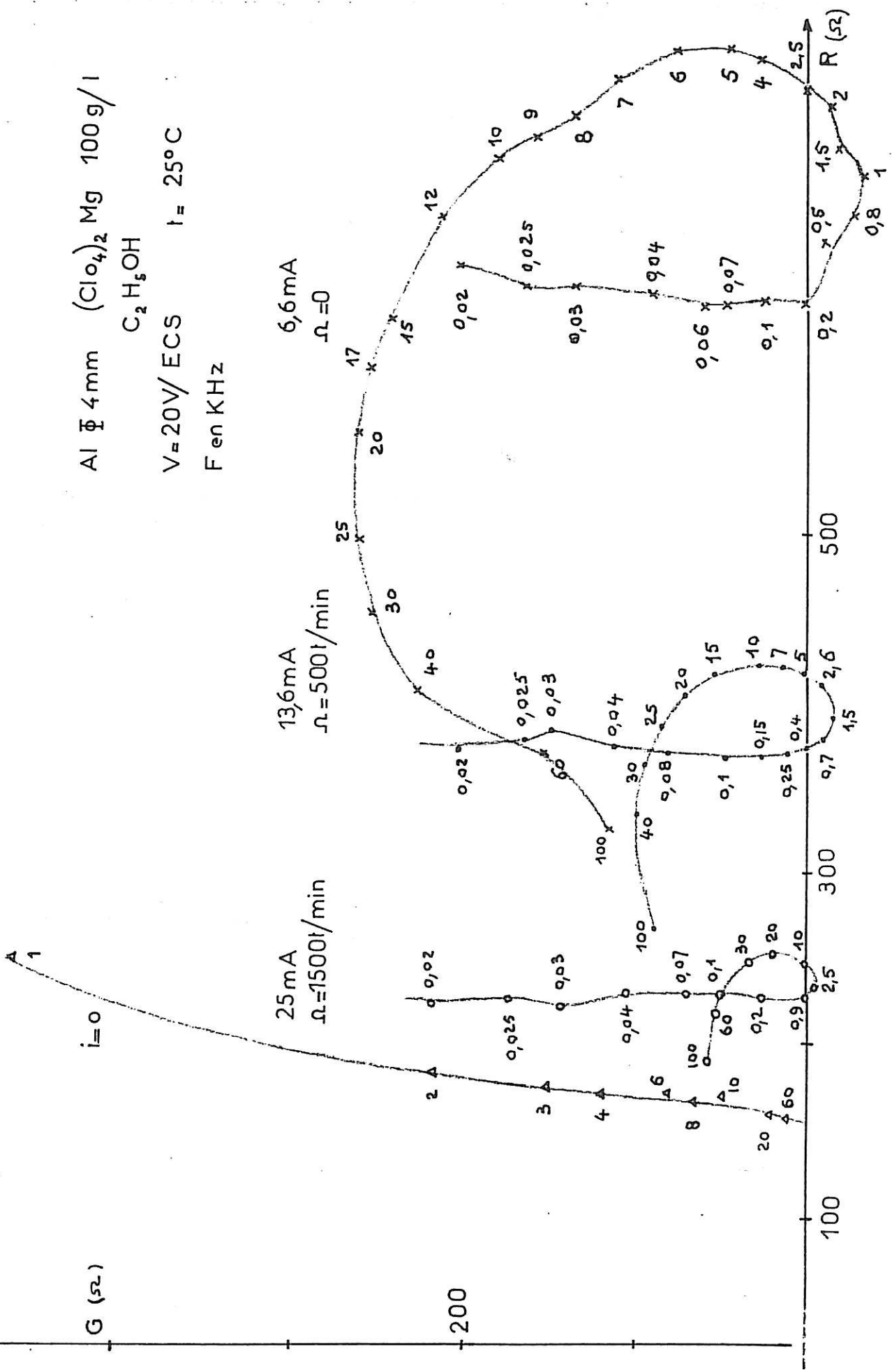


FIG. 56

AlI 4 mm (ClO₄)₂ Mg 100g/l C₂H₅OH
 t = +25°

V = 20V/ECS
 F en KHz

i = 6 mA
 III

i = 8,4 mA
 I

i = 16,1 mA
 II

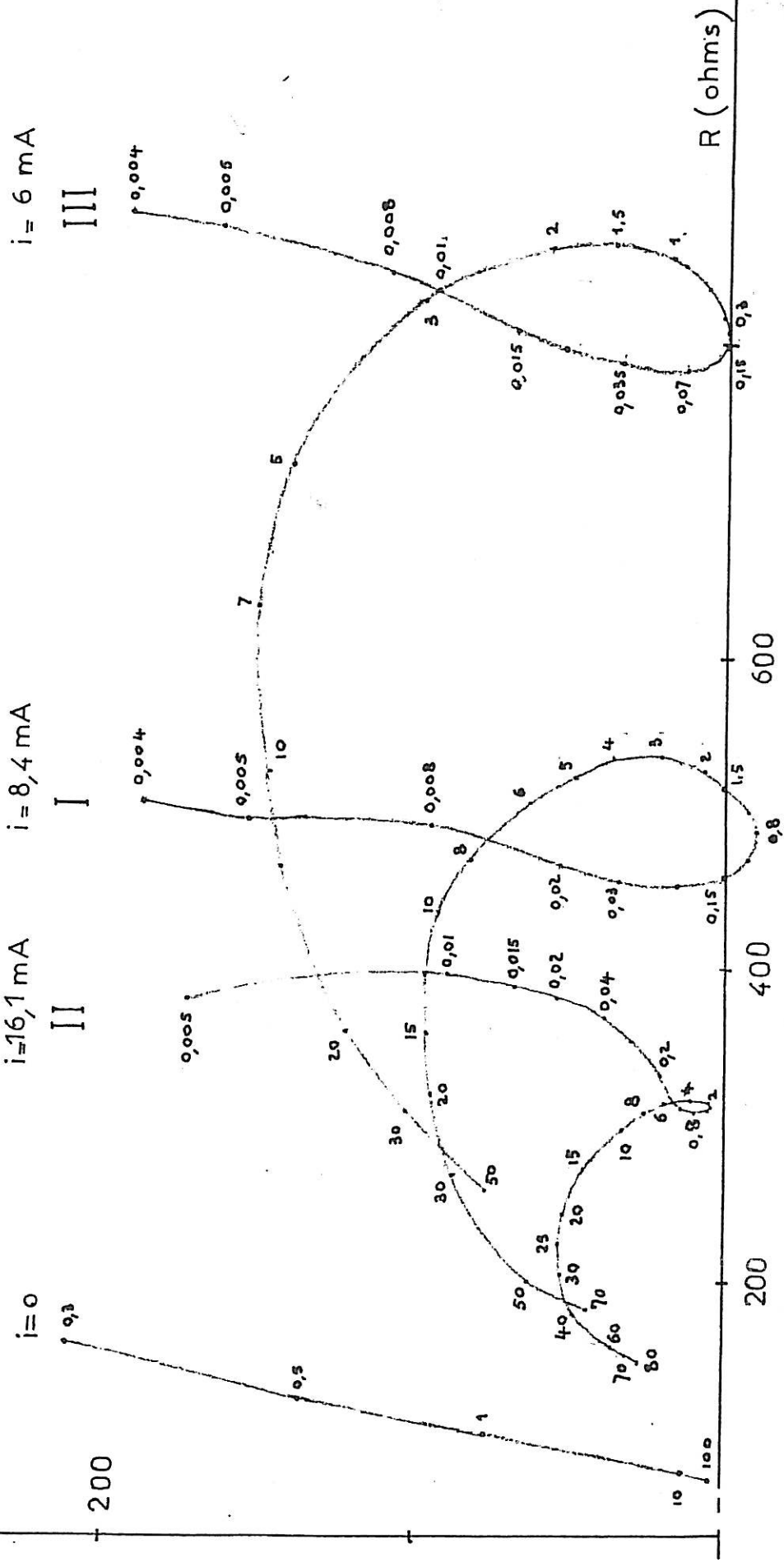
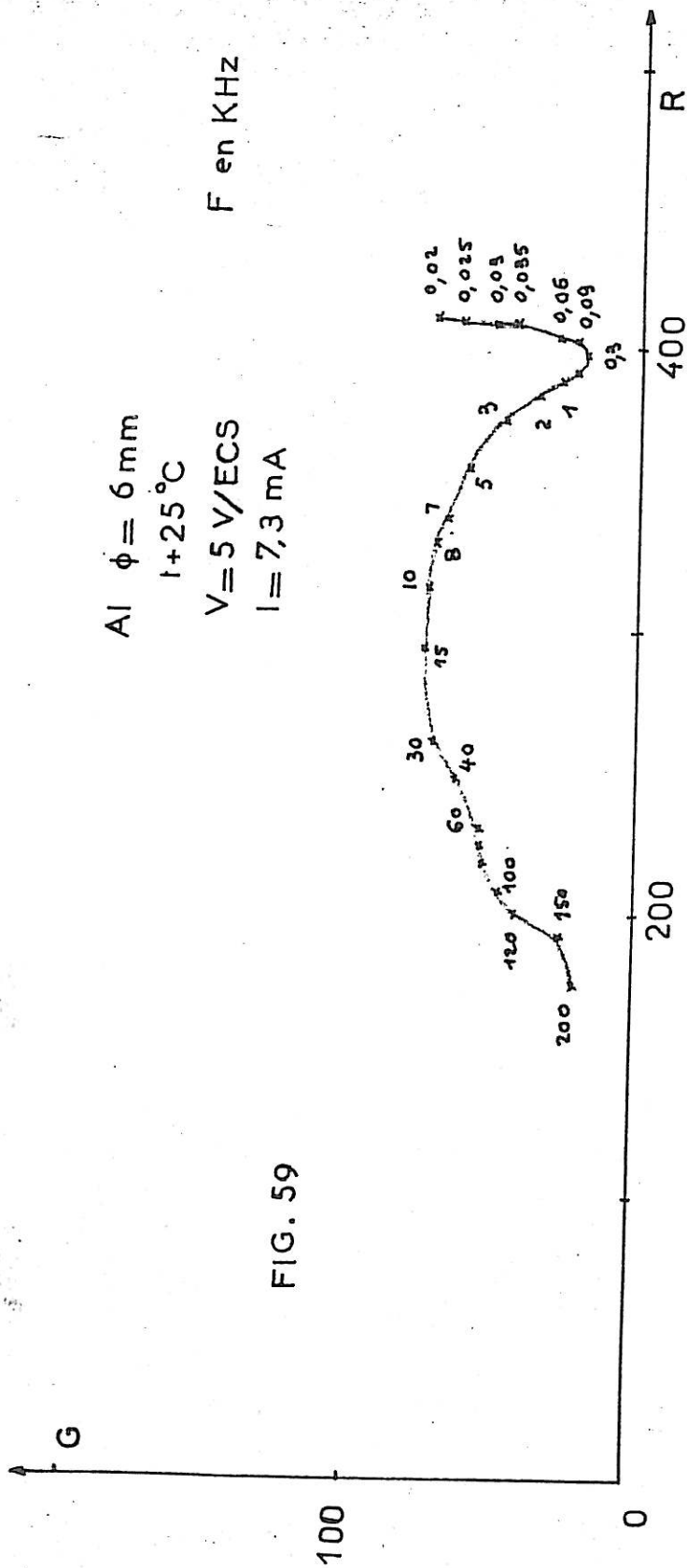


FIG. 57

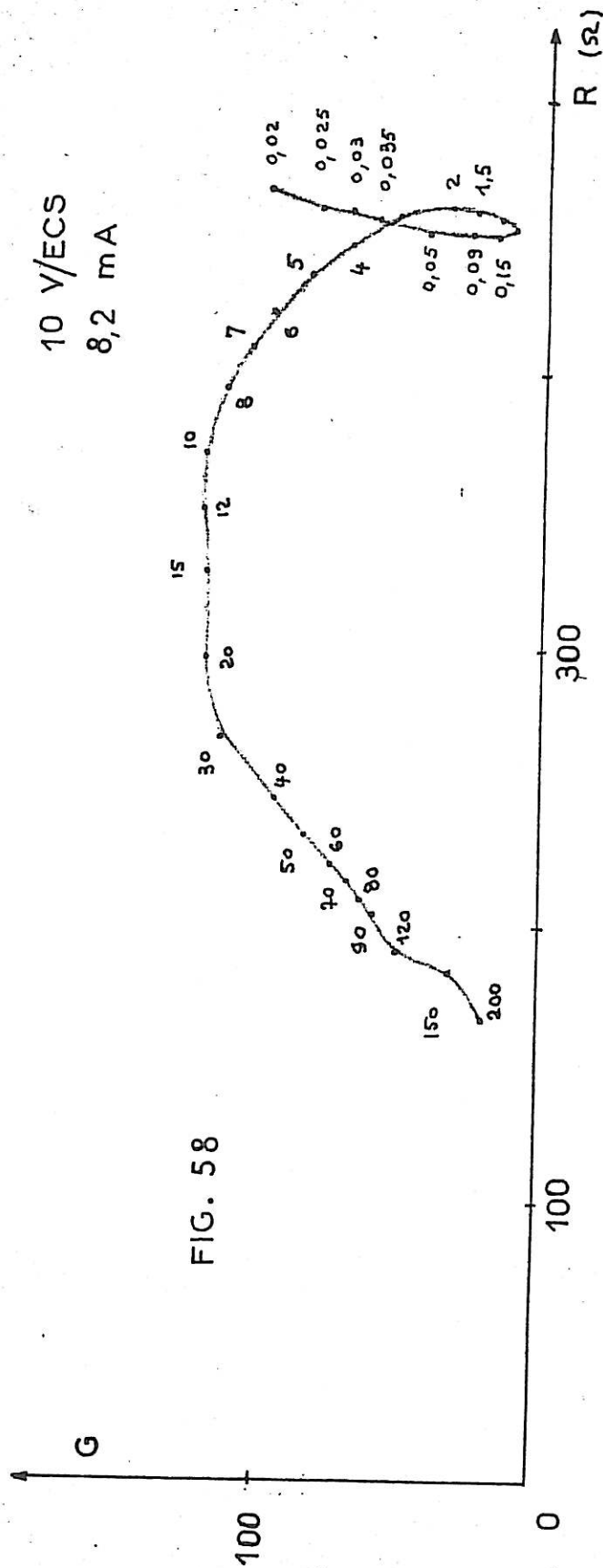
Al $\phi = 6 \text{ mm}$
 $t = 25^\circ \text{C}$
 $V = 5 \text{ V/ECS}$
 $I = 7,3 \text{ mA}$
 $F \text{ en KHz}$

FIG. 59



10 V/ECS
 $8,2 \text{ mA}$

FIG. 58



active tournée vers le haut (sens inverse de la position II) le courant a sensiblement diminué. Sa valeur est seulement de 6 mA. Par contre pour les mêmes fréquences que dans les deux autres positions, l'impédance est augmentée. On constate aussi que la surface de la boucle du diagramme est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans la position I. Cependant la fréquence correspondant au maximum du terme réel est plus basse et située vers 1500 Hz, alors que le terme réactif ne s'inverse plus. Il s'annule pourtant pour les fréquences comprises entre 200 et 300 Hz. Quant au maximum du terme réactif, il a lieu vers 7000 Hz. A cela on peut même ajouter que dans l'ensemble, pour les fréquences de 80 KHz à 150 Hz, il se produit un glissement vers les fréquences basses pour tous les points caractéristiques de la courbe d'impédance.

Mais, comme dans le cas de l'électrode tournante si l'on se place dans la condition de tension anodique pour laquelle le courant dans la cellule s'annule, le diagramme se réduit à une portion de cercle de très grand diamètre. fig. (57). Ici encore, la courbe d'impédance est stable et reste indépendante de la position de l'électrode.

D'autre part, on observe pour une position définie de l'électrode, des modifications considérables de la forme des diagrammes d'impédance quand la tension anodique varie. Les figures (58-59) montrent quelques diagrammes obtenus pour différentes tensions anodiques lorsque la surface active de l'électrode est verticale (position I). Comme nous l'avons déjà noté pour le nickel Johnson, les diagrammes d'impédance sont loin de se présenter sous des formes simples. On peut remarquer que même dans une bande de fréquences limitées, les composantes de l'impédance évoluent plus vite à certaines tensions anodiques qu'à d'autres. En outre, cette évolution peut même être plus rapide que celle du courant continu.

Nous voyons donc dans l'ensemble, que bien des facteurs peuvent intervenir pour modifier le fonctionnement de la cellule d'électrolyse. En conséquence, certaines précautions doivent être prises lors des différentes mesures. C'est ainsi que pour obtenir des diagrammes d'impédance reproductibles, il convient de respecter les diverses conditions que nous avons énoncées. De cette manière, l'étude de ces diagrammes est particulièrement intéressante et de précieux renseignements sur les processus électrochimiques s'en déduisent [37-38]. Par exemple D. SCHUHMANN a pu ainsi établir une théorie de l'impédance des anodes solubles et en tirer une explication du caractère inductif que manifeste certaines cellules d'électrolyse [33-38].

- C O N C L U S I O N -

Dans ce travail, nous avons traité de différentes méthodes propres à améliorer la précision des mesures de l'impédance des cellules électrochimiques.

A partir de l'étude de la cellule et du tracé des courbes courant-tension, nous avons déduit qu'il est préférable de déterminer par enregistrement, simultanément, la courbe courant-tension et les termes réels et imaginaires de l'impédance de la cellule.

De plus, pour la reproductibilité des mesures, nous avons montré l'importance que revêt la rapidité des mesures et les conditions annexes telles que la pureté des solutions, la position et l'état de surface de l'électrode, la stabilité et la précision de la température, la présence de signaux parasites, ainsi que les conditions initiales.

L'impédancemètre que nous avons réalisé nous a permis d'étudier commodément l'électrode à goutte de mercure suspendue de Kemula ainsi que les électrodes solides.

Dans le cas de la polarographie, nous avons pu montrer que l'électrode de Kemula est très sensible. En particulier, la grande influence de la pureté de l'eau distillée servant à la préparation des solutions est bien mise en évidence; celle-ci peut même rendre difficile l'application de la théorie de Grahame pour l'étude des vitesses de réactions.

Pour l'électrode à goutte renouvelée de Heyrovsky, notre générateur à tension asservie associé au mesureur de la période de chute des gouttes de mercure permet un accroissement considérable des possibilités de mesures. Avec ces dispositifs, nous avons confirmé les valeurs de la

capacité de la double couche, indiquées dans la littérature.

Pour les électrodes solides nous avons expliqué qu'il est nécessaire d'utiliser une alimentation potentiostatique répondant à certaines caractéristiques que nous avons définies. L'appareillage que nous avons réalisé s'applique convenablement à des études très diverses. A titre d'exemples, nous nous sommes attachés à montrer la sensibilité et les possibilités que présente l'emploi du courant alternatif pour l'étude de la passivité secondaire. Dans le cas de l'acier inoxydable à faible teneur en carbone, que nous avons étudié, nous avons constaté qu'en choisissant la fréquence de mesure, nous obtenions une meilleure sensibilité en courant alternatif qu'en courant continu. De plus, nous avons confirmé le caractère selfique que présentent certaines cellules d'électrolyse.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] I. EPELBOIN - Bulletin de la S.F.E. 1955
- [2] N.D. GREEN - Le potentiostat classique son application à l'étude de la passivité. Corrosion U.S.A. (1959) 15 N°7.
- [3] D.C. GRAHAME - Chemical Reviews 41 441 (1947).
- [4] D.C. GRAHAME - Journal of Electrochem. Soc. USA 99, N° 12370 C (1952).
- [5] I. EPELBOIN et G. LORIC - J. de Physique Rad. 1960 21 1 74.
- [6] M. DAGUENET - D.E.S. PARIS 1961.
- [7] Melle M. BOUGON - D.E.S. PARIS 1955.
- [8] L. VIET - Thèse PARIS 1958.
- [9] M.L. BOYER - Thèse CNAM 1958.
- [10] E. FROMY - Mesures en radiotechnique
- [11] A. ANGOT - Compléments de mathématiques à l'usage des Ingénieurs - Edition de la Revue Optique 1949.
- [12] B. BREYER et F. GUTMANN - Transactions of the Faraday Society 1946.
- [13] J.E.B. RANGLES - Discussions of the Faraday Society 1947.
- [14] Mme J. ROBERT - Thèse 3ème Cycle PARIS 1962.
- [15] I.M. KOLTHOFF - Polarography inter publish (New-York 1952).
- [16] M.L. BOYER et L. VIET - Communication à la 13ème réunion du CITCE, Rome 1962 - Electrochimica Acta sous presse.
- [17] J. BOURZEIX - D.E.S. PARIS 1961.
- [18] I. EPELBOIN et L. VIET - Communication au 1er Congrès australien d'Electrochimie 1963.

- [20] Melle C. LEMAIRE - D.E.S en cours.
- [21] Mme RAJEVA-PAVLOVA - Rapport de stage au Groupe de Recherche de I. EPELBOIN, 1962.
- [22] I. EPELBOIN, Melle FELLONI, CORIOU, A. PILLA, M. FLEISCHMANN, M.L. BOYER - Discussion sur les potentiostats CITCE, Rome 1962.
- [23] JAMES, NICHOLLS, PHILLIPS - Theory of servo mechanisms G. Graw Hill, 1947.
- [24] F. JOB - Les oscillations électriques, Cours de l'Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications (1952).
- [25] H.W. BODE - Network Analysis and Feedback amplifier design Van Nostrand, New York (1947).
- [26] A. BEWICK, A. BEWICK, M. FLEISCHMANN and M. LILER - Some factors in potentiostat design, Electrochimica Acta, 1 83 (1959).
- [27] R. LEGROS - Cours d'électronique - Circuits et amplificateurs linéaires.
- [28] MASART, CLERBOIS, NEELMANS - Etude du fonctionnement des potentiostats - Communication à la 13ème Réunion du CITCE, Rome 1962.
- [29] M. BONNEMAY, E. LEWATORWICZ, A.A. PILLA, E. POIRIER D'ANGE D'ORSAY - Note aux C.R. Acad. Sci. Juillet 1962.
- [30] J. CYPKIN - Théorie des asservissements par plus ou moins - Dunod 1962.
- [31] M.L. BOYER, G. GUESNIER, I. EPELBOIN - Communication à la S.F.E., Avril 1961.
- [32] M.L. BOYER - Dossier technique du laboratoire.
- [33] D. SCHUHMAN - Thèse en cours.
- [34] M. KEDDAM - Thèse en cours.
- [35] U. FRANK - Corrosion - Anti Corrosion 7 N°3 (1959).
- [36] M. FROMENT, Ph. MOREL, I. EPELBOIN - Mémoires scientifiques, rev. métallurg. LIX N°3 (1962).

- [37] M.L. BOYER, M. DAGUENET, D. SCHUHMANN, I. EPELBOIN -
Communication à la 13ème Réunion du CITCE,
Rome (1962).
- [38] D. SCHUHMANN - Etude d'impédances d'anodes solubles.
Influence des réactions intermédiaires sur
le caractère capacitif et inductif des
impédances faradiques. J. de Chimie Physique
1963 p. 359.
- [39] J.O.M. BOCKRIS - Modern aspects of electrochemistry.
Butterworths Scientific. Publ. Londres 1954.
-

Ce travail a été effectué dans le groupe de recherche de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur Scientifique au C.N.R.S.

Monsieur I. EPELBOIN m'a proposé ce sujet; il m'a toujours dirigé avec bienveillance et je tiens à l'en remercier vivement et lui exprimer toute ma gratitude.

La plupart des mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Supérieure de Chimie et de Physique de la Ville de Paris. Que Monsieur LUCAS, Directeur de l'Ecole, et Monsieur EMSCHWILLER, Directeur du Laboratoire, trouvent ici l'expression de mes respectueux remerciements.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur L. VIET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour son aide amicale et ses conseils éclairés.

Je n'aurai garde d'omettre, Monsieur KEDDAM, Attaché de Recherche au C.N.R.S., qui m'a apporté une aide précieuse au cours des mesures sur le nickel et l'aluminium.

Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs du groupe qui ont facilité mon travail et m'ont entouré de leur sympathie.

La Direction de l'ELECTRONIQUE APPLIQUEE a fait preuve de beaucoup de compréhension à mon égard et je l'en remercie très sincèrement. Elle m'a permis de mener ce travail à son terme, sans interrompre mon activité professionnelle.