



**HAL**  
open science

# Contribution à l'identification paramétrique du processus d'oxydation anodique du zinc en milieux basiques

Jean-Paul Diard

► **To cite this version:**

Jean-Paul Diard. Contribution à l'identification paramétrique du processus d'oxydation anodique du zinc en milieux basiques. Chimie. INPG, 1977. Français. NNT: . tel-04523896

**HAL Id: tel-04523896**

**<https://theses.hal.science/tel-04523896>**

Submitted on 27 Mar 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 4.0 International License

Thèse présentée à l'Université  
Scientifique et Médicale et à  
l'Institut National Polytechnique  
de GRENOBLE par

**Jean-Paul DIARD**

Assistant à l'U.S.M.G.  
Pour obtenir le grade de  
Docteur ès Sciences Physiques

**Contribution à l'identification  
paramétrique du processus d'oxydation  
anodique du zinc en milieux basiques**

Soutenue le 9 novembre 1977

Devant la Commission d'Examen :

Président : J.P. GABANO

Examineurs : C. DEPORTES  
J. GUITTON  
M. KEDDAM  
I. LANDAU

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULIEN : Vice-Président

## MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

## PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ARNAUD Paul	Chimie	MM.	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	AUBERT Guy	Physique		GERBER Robert	Mathématiques Pures
	AYANT Yves	Physique approfondie		GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie		GIRAUD Pierre	Géologie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale		JANIN Bernard	Géographie
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée		KAHANE André	Physique générale
	BARJON Robert	Physique nucléaire		KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose		KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	BARRA Jean-René	Statistiques		KRAVTCHEKOV Julien	Mécanique
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale		KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture		LACAZE Albert	Thermodynamique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures		LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures	Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures	MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	BIZES Henri	Pathologie chirurgicale		LATREILLE René	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures		LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)		LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	BONNET Georges	Electrotechnique		LEDRU Jean	Clinique médicale B
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique		LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique		LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie Générale		LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie		LOUP Jean	Géographie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire	Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées	MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques pures		MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	BRAVARD Yves	Géographie		MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique		MAZARE Yves	Clinique médicale A
	CALAS François	Anatomie		MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	CARRIER Georges	Biologie végétale		MIGAUD Max	Clinique maladies infectieuses
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie		MOURQUAND Claude	Histologie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie		MOUSSA André	Chimie nucléaire
	CAUQUIS Georges	Chimie organique		MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures		NEEL Louis	Physique du Solide
	CHARACHON Robert	Clinique oto-rhino-laryngologique		CZENDA Paul	Botanique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie		PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	CHIBON Pierre	Biologie animale		PEBAY-PEYROUA Jean-Claude	Physique
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique		RASSAT André	Chimie systématique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique		RENARD Michel	Thermodynamique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique		REVOL Michel	Urologie
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale		RINALDI Renaud	Physique
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale		DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	DEGRANGE Charles	Zoologie		SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie		SENGEL Philippe	Zoologie
	DESPORTES Charles	Chimie minérale		SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
	DESRE Pierre	Métallurgie		SOUTIF Michel	Physique générale
	DESSAUX Georges	Physiologie animale		TANCHE Maurice	Physiologie
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)		TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas		VAILLANT François	Zoologie
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique		VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	DUCROS Pierre	Cristallographie		VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie	Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique	MM.	VERAIN André	Physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures		VEYRET Paul	Géographie
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures		VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	GASTINEL Noël	Analyse numérique		YOCOCZ Jean	Physique nucléaire théorique
	GAVEND Michel	Pharmacologie			

## PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CLARK Gilbert	Spectrométrie physique	MM.	HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
	CRABBE Pierre	CERMO		DEMBICKI Eugénius	Mécanique
	ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique		MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques pures

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique	M.	JULIEN Pierre	Mathématiques appliquées
	ALARY Josette	Chimie analytique	Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie	MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
	BELORIZKY Elie	Physique		KUHN Gérard	Physique (IUT A)
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées		LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique		LIU DUC Cuong	Chimie organique
	BILLET Jean	Géographie		MAYNARD Roger	Physique du solide
	BOUCHET Yves	Anatomie	Mme	MINIER Colette	Physique (IUT A)
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)	MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	BUISSON René	Physique (IUT A)		PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	BUTEL Jean	Orthopédie		PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique	Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
	COLOMB Maurice	Biochimie	MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	CONTE René	Physique (IUT A)		REBEQO Jacques	Biologie (CUS)
	DEPASSSEL Roger	Mécanique des fluides		REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures		RICHARD Lucien	Biologie végétale
	GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques	Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
	GAUTRON René	Chimie	MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie		SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	GLENAT René	Chimie organique		SARROT-REYNAUD Jean	Géologie
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale		SIROT Louis	Chirurgie générale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique	Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
	HOLLARD Daniel	Hématologie	MM.	STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive		VIALON Pierre	Géologie
	IDELMAN Simon	Physiologie animale		VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures			





Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Energétique Electrochimique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble.

Que Monsieur GABANO, Chef du Service Recherche du Département piles à la S.A.F.T., trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur KEDDAM, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui m'a apporté ses conseils les plus précieux. Sa présence seule constitue la récompense de ce travail.

Que Monsieur DEPORTES, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Directeur du laboratoire d'Energétique Electrochimique, et Monsieur LANDAU, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui ont bien voulu participer à ce Jury, acceptent mes remerciements les plus sincères.

Que Monsieur GUITTON, Maître de Conférences, Responsable du groupe de recherches PILES et ACCUMULATEURS, grâce à qui j'ai pu effectuer ce travail, reçoive ici toute ma reconnaissance.

Je remercie en outre :

- Daniel DEROO qui m'a aidé à effectuer les premiers pas, les plus difficiles, en électronique,

- les enseignants et chercheurs qui, bien que n'étant pas eux-mêmes électrochimistes, ont su, ne serait-ce qu'une heure, s'intéresser à mes problèmes : Messieurs LE FAOU, HEYRAUD, BAUDOIS, POUPOT, BRINI, BERNARD, LEPELTIER, GINOUX,

- le personnel technique qui m'a aidé dans mon travail, en particulier Madame LANDAUD qui a réalisé les différents dispositifs électroniques, et qui a su toujours avec gentillesse, débusquer les parasites, pannes et canulars électroniques divers qui font tout le sel des expériences en électrochimie,

- Mesdames FABRY, VERNEY,

- Messieurs BORDON, RAPPAPORT qui ont assuré la réalisation pratique de ce texte.

Je ne remercierai pas Bernard LE GORREC, Maître Assistant à l'Institut Universitaire de Technologie. La plus grande part de ce travail constitue le premier résultat de notre collaboration des trois dernières années. J'espère que son mémoire de thèse en sera prochainement le second.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<i>PREMIERE PARTIE : INTRODUCTION A LA THEORIE DES SYSTEMES</i> .....	2
<u>CHAPITRE 1 - REPRESENTATION D'UN SYSTEME</u> .....	2
1.1 - Représentation d'un système à l'aide de fonction de transfert .....	3
1.2 - Représentation d'un système à l'aide de variables d'état.....	3
1.2.1 - Interprétation graphique des équations d'état .....	4
1.2.2 - Vecteurs d'état, de commande .....	7
<u>CHAPITRE 2 - METHODE D'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE D'UN SYSTEME</u> .....	9
2.1 - Principe de la méthode du modèle .....	9
2.2 - Etapes de l'élaboration d'un modèle .....	10
2.2.1 - Caractérisation .....	10
2.2.2 - Identification .....	10
2.2.3 - Réification .....	11
2.2.4 - Vérification .....	11
2.2.5 - Conclusion .....	12
<u>CHAPITRE 3 - APPLICATION EN CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE</u> .....	13
3.1 - Caractérisation des modèles électrochimiques .....	13
3.1.1 - Modèles de représentation .....	13
3.1.2 - Modèles de connaissance .....	13
3.2 - Identification potentiostatique .....	15
3.3 - Identification harmonique .....	20
<u>CHAPITRE 4 - CONCLUSION</u> .....	22
<i>DEUXIEME PARTIE : CARACTERISATION PREALABLE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU ZINC EN MILIEUX BASIQUES</i> .....	24
<u>CHAPITRE 1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u> .....	24
<u>CHAPITRE 2 - ETUDE VOLTAMMETRIQUE DU ZINC DANS LES MILIEUX BASIQUES</u> .....	27
2.1 - Conditions opératoires.....	27

2.2 - Allure générale des courbes de voltammétrie cyclique.....	27
2.3 - Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la caractéristique $i = f(V)$ .....	30
2.4 - Identification des pics de voltammétrie cyclique .....	31
2.5 - Conclusion de l'étude voltammétrique .....	32
 <i>TROISIEME PARTIE : FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE DE ZINC EN SECONDE ESPECE</i> .....	 34
 <u>CHAPITRE 1 - CARACTERISATION DU MODELE D'OXYDATION DU ZINC EN MILIEUX FAIBLEMENT BASIQUES</u> .....	 34
1.1 - Analyse des résultats expérimentaux obtenus en voltammétrie cyclique. ....	34
1.2 - Proposition d'un modèle électrochimique .....	35
1.3 - Etablissement du modèle mathématique .....	35
1.4 - Choix d'un mode de commande .....	36
1.5 - Détermination de la réponse du modèle d'oxydation du zinc à l'entrée intensiostatique .....	36
1.5.1 - $i < k\sigma$ : Etablissement d'un régime stationnaire.....	37
1.5.2 - $i > k\sigma$ : Etude du régime transitoire d'oxydation.....	39
1.6 - Méthode d'identification paramétrique en mode intensiostatique.....	40
1.6.1 - Etude des fonctions de sensibilité relative des paramètres de structure .....	40
 <u>CHAPITRE 2 - ETUDE INTENSIOSTATIQUE DU COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE DE ZINC</u> .....	 42
2.1 - Mode opératoire .....	42
2.2 - Résultats expérimentaux .....	42
 <u>CHAPITRE 3 - IDENTIFICATION PARAMETRIQUE PARTIELLE EN MODE INTENSIOSTATIQUE</u> .....	 45
3.1 - Détermination des paramètres $\sigma$ et $k$ .....	45
3.2 - Lois de variation des paramètres $\sigma$ et $k$ .....	47
3.2.1 - Variation de $\sigma$ avec la concentration en $\text{OH}^-$ .....	47
3.2.2 - Variation de $k$ avec la concentration en $\text{OH}^-$ .....	47
3.3 - Conclusion de l'étude intensiostatique .....	48
 <i>QUATRIEME PARTIE : FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE DE ZINC EN PREMIERE ESPECE</i> .....	 49
 <u>CHAPITRE 1 - CARACTERISATION PREALABLE EN MILIEUX FORTEMENT BASIQUES</u> .....	 49
 <u>CHAPITRE 2 - ETUDE DU TRACE DES CARACTERISTIQUES STATIQUES INTENSITE-POTENTIEL</u> .....	 51
2.1 - Etude des différents modes de commande stationnaires .....	51
2.1.1 - Points de fonctionnement statique, droite de charge d'une électrode .....	51
2.1.2 - Modes de commande d'une électrode .....	52
2.1.3 - Choix des lois de commande .....	53
2.1.3.1 - Etude de la stabilité des points de fonctionnement des caractéristiques statiques .....	54
2.1.4 - Les limites d'application de la méthode cinématique .....	59
2.2 - Etude des modèles électrochimiques à caractéristiques stationnaires en $Z$ .....	61
2.2.1 - Multivocité de la courbe courant-potentiel induite par chute ohmique .....	61
2.2.2 - Multivocité de la courbe courant-potentiel induite par la diffusion en solution .....	66
2.2.2.1 - Etude de la limite du palier de diffusion .....	67
2.2.2.2 - Evolution des courbes intensité-potentiel avec la vitesse de rotation de l'électrode.....	71
2.3 - Etude expérimentale des caractéristiques multivoques en forme de $Z$ ... ..	72
2.3.1 - Les régulations électrochimiques classiques.....	72
2.3.2 - Les régulations à résistance interne négative .....	73

2.3.2.1 - Utilisation d'un convertisseur d'impédance négative.	74
2.3.2.2 - Variateur de pente de droite de charge (V.P.D.C.)...	75
2.3.3 - Synthèse analogique d'une courbe intensité-potential en Z.....	76
2.3.3.1 - Utilisation du V.P.D.C. en régulation à résistance interne négative .....	78
2.3.3.2 - Utilisation du V.P.D.C. en régulation à résistance interne positive .....	78
<b>CHAPITRE 3 - COMPORTEMENT DU ZINC EN MILIEUX TRES ALCALINS .....</b>	<b>80</b>
3.1 - Régulation potentiostatique .....	80
3.2 - Régulation à résistance interne positive .....	81
3.3 - Régulation à résistance interne négative .....	82
3.4 - Mesure de la chute ohmique .....	83
<b>CHAPITRE 4 - COMPARAISON DES MODELES PROPOSES EN MILIEU FAIBLEMENT ET FORTEMENT BASIQUE..</b>	<b>86</b>
<b>RESUME et CONCLUSION .....</b>	<b>88</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>89</b>
<b>ANNEXE 2 .....</b>	<b>91</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>92</b>

Établir un schéma réactionnel qui "explique" le comportement d'une électrode, tel est l'un des buts que l'on peut se fixer en étudiant électrochimiquement. Ce schéma peut être déduit d'un bilan réactionnel et d'un certain nombre de relations expérimentales entre les variables électrochimiques. Il explique, comme en chimie générale, les réactions susceptibles d'intervenir dans le processus électrochimique global et précède la nature des espèces intervenant aux électrodes. En général, il n'est possible, ni de mettre au jour les espèces intermédiaires, ni, a fortiori, de suivre l'évolution spatiale et temporelle de leurs concentrations et la confirmation directe de ce schéma réactionnel n'est donc pas possible.

Il est donc nécessaire, pour prouver la validité d'un schéma réactionnel, de comparer les réponses expérimentales de l'électrode étudiée et celles, théoriques du modèle proposé. Cette dernière peut se réaliser dans le cadre de la théorie des systèmes et sera montrée dans la première partie de ce mémoire que l'élaboration d'un schéma réactionnel en cinétique électrochimique comprend les étapes de reconnaissance, d'identification et de vérification.

Nous appliquerons surtout ces notions à l'étude du comportement électrochimique du zinc en milieux basiques. Les caractéristiques électrochimiques de ce métal sont bien connues, en fonction du pH de l'électrolyte, son comportement différentiel du zinc. Nous discuterons un modèle décrivant le processus électrochimique du zinc en milieu faiblement basique. Une identification paramétrique partielle sera effectuée en mode intensité-potential.

Nous étudierons ensuite le fonctionnement de l'électrode de zinc en présence de persulfate. L'application du concept de gouvernabilité des systèmes paramétriques permet d'un certain type d'explicitation des processus de "oxydation-réduction" du zinc dans les milieux très basiques. L'utilisation d'une nouvelle régulation à résistance interne négative permet en évidence l'existence d'états stationnaires multiples de dissolution anodique de zinc et un mécanisme tenant compte de l'influence de la chute ohmique sera proposé.

INTRODUCTION

Etablir un schéma réactionnel qui "explique" le comportement d'une électrode, tel est l'un des buts que l'on peut se fixer en cinétique électrochimique. Ce schéma peut être déduit d'un bilan réactionnel et d'un certain nombre de relations expérimentales entre des variables électriques. Il explicite, comme en cinétique chimique, les réactions susceptibles d'intervenir dans le processus électrochimique global et précise la nature des espèces participant aux réactions. En général, il n'est possible, ni de mettre en évidence ces espèces intermédiaires, ni, a fortiori, de suivre l'évolution spatiale et temporelle de leurs concentrations et la confirmation directe de ce schéma réactionnel n'est donc pas possible.

Il est donc nécessaire, pour prouver la validité d'un schéma réactionnel, de comparer les réponses expérimentales de l'objet étudié et celles, théoriques du modèle supposé le représenter. Cette procédure peut se replacer dans le cadre de la théorie des systèmes et nous montrerons dans la première partie de ce mémoire que l'élaboration d'un schéma réactionnel en cinétique électrochimique comprend les étapes de caractérisation, d'identification et de vérification.

Nous appliquerons ensuite ces notions à l'étude du comportement électrochimique du zinc en milieux basiques. Une caractérisation expérimentale préalable nous permettra de distinguer, en fonction du pH de l'électrolyte, deux comportements différents du zinc. Nous élaborerons un modèle décrivant le processus d'oxydation du zinc en milieu faiblement basique. Son identification paramétrique partielle sera effectuée en mode intensiostatique.

Nous étudierons ensuite le fonctionnement de l'électrode de zinc en première espèce. L'application du concept de gouvernabilité des systèmes permettra le rejet d'un certain type d'explication des processus de "passivation-réactivation" du zinc dans les milieux très basiques. L'utilisation d'une nouvelle régulation à résistance interne négative mettra en évidence l'existence d'états stationnaires multiples de dissolution anodique du zinc et un mécanisme tenant compte de l'influence de la chute ohmique sera caractérisé.

CHAPITRE 1

REPRESENTATION D'UN SYSTEME

D'une façon très générale, un système est un objet physique susceptible de faire correspondre une grandeur de sortie  $s$  à une grandeur d'entrée  $e$  <sup>(1-4)</sup>. Le signal d'entrée est produit par des sources extérieures au système, le signal de sortie apporte au milieu extérieur la "réponse" du système qui se caractérise par la relation qu'il établit entre ces deux signaux :  $s(t) = f\{e(t)\}$ .

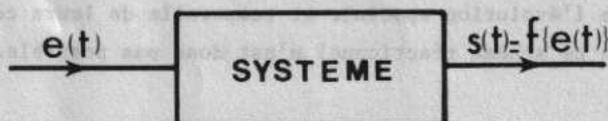


Fig. 1.1 - Représentation symbolique d'un système

En cinétique électrochimique, le système envisagé est constitué d'une électrode plongée dans un électrolyte. Pour étudier son comportement on lui impose une contrainte qui l'écarte de son état de repos et l'on observe la variation de la grandeur de sortie. L'ensemble électrode de travail-électrolyte peut donc être symbolisé par un diagramme fonctionnel qui fait apparaître à gauche la grandeur d'entrée appelée grandeur de commande de l'électrode et à droite la grandeur de sortie, c'est la quantité accessible à la mesure ou observable (Fig. 1.1). Ces grandeurs peuvent être scalaires ou vectorielles. Par exemple, lors de l'étude du comportement électrochimique d'une électrode par voltammétrie cyclique la grandeur de commande, scalaire, est constituée du potentiel  $V$  de l'électrode :

$$(1.1) \quad e(t) = V(t) = V_0 + vt$$

Dans cette expression,  $V_0$  est le potentiel initial de l'électrode,  $v$  la vitesse de balayage en potentiel et  $t$  le temps. La grandeur de sortie, scalaire, est le courant  $i(t)$  qui traverse l'électrode ; c'est la réponse de l'électrode :

$$s(t) = i(t)$$

1.1 - REPRESENTATION D'UN SYSTEME A L'AIDE D'UNE FONCTION DE TRANSFERT

En régime dynamique, l'entrée et la sortie sont des fonctions variables dans le temps et le modèle mathématique du système étudié peut s'exprimer le plus souvent par une équation différentielle de la forme :

$$(1.2) \quad f(s^{(n)}, s^{(n-1)}, \dots, \dot{s}, e^{(m)}, e^{(m-1)}, e) = 0$$

dans laquelle  $s^{(n)}$  est la dérivée nième par rapport au temps de la sortie. Les systèmes dynamiques linéaires sont décrits par une équation différentielle linéaire à coefficient constants. On peut alors les représenter par une fraction rationnelle  $H(p)$  appelée fonction de transfert, où  $p$  est l'opérateur de dérivation.

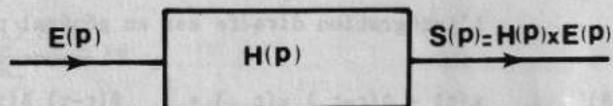
La sortie s'exprime alors dans le plan de Laplace par :

$$(1.3) \quad S(p) = H(p) \times E(p)$$

où  $S(p)$  est la transformée de Laplace de  $s(t)$  :  $S(p) = Ls(t)$ ,  $E(p)$  celle de  $e(t)$  :  $E(p) = Le(t)$ .

Le système peut être symbolisé par un diagramme fonctionnel dans lequel on fait apparaître l'expression de la fonction de transfert (Fig. 1.2).

Fig. 1.2 - Représentation symbolique d'un système dans le plan de Laplace.



Elle permet de "prévoir" le comportement d'un système puisqu'il est possible de calculer la sortie  $s(t)$  quelle que soit l'entrée  $e(t)$  utilisée à l'aide de la transformation inverse de Laplace du produit  $H(p) \times E(p)$  :

$$s(t) = L^{-1} S(p) = L^{-1} \{H(p) \times E(p)\}$$

La fonction de transfert d'un système peut être déterminée par analyse harmonique. Les systèmes électrochimiques n'étant pas linéaires, leur comportement pourra se caractériser par leur fonction de transfert en tout point de fonctionnement de leur caractéristique statique courant-potentiel.

1.2 - REPRESENTATION D'UN SYSTEME A L'AIDE DE VARIABLES D'ETAT

La théorie des systèmes fait jouer un rôle prépondérant aux représentations d'état. La connaissance du vecteur d'état permet en effet de déterminer la réponse d'un système, d'étudier sa stabilité, sa gouvernabilité, etc...

Le système étudié est caractérisé dans ce mode de représentation par un vecteur  $\vec{x}$  appelé vecteur d'état qui évolue au cours du temps sous l'action d'un vecteur de commande  $\vec{u}$ .

La connaissance du système s'effectue par l'observation de grandeurs qui constituent le vecteur de sortie  $\vec{y}$ .

Les équations différentielles qui décrivent les systèmes électrochimiques ne sont généralement pas linéaires, elles se mettent alors sous la forme :

$$(1.5) \quad \begin{aligned} \dot{\vec{x}} &= \vec{f}[\vec{x}, \vec{u}, t] \\ \vec{s} &= \vec{g}[\vec{x}, \vec{u}, t] \end{aligned}$$

qui permet après transformation des équations d'état en équations discrètes :

$$(1.6) \quad \vec{x}(k+1)\Delta t = \vec{x}(k\Delta t) + f[\vec{x}(k\Delta t), \vec{u}(k\Delta t), t] \Delta t$$

leurs résolution numérique à l'aide d'une méthode de RUNGE-KUTTA par exemple.

Si le système est linéaire, les équations d'état prennent la forme matricielle :

$$(1.7) \quad \begin{aligned} \dot{\vec{x}} &= A\vec{x} + B\vec{u} \\ \vec{s} &= C\vec{x} + D\vec{u} \end{aligned}$$

dans laquelle A, B, C et D sont des matrices de dimensions appropriées.

L'intégration directe est en général possible, et :

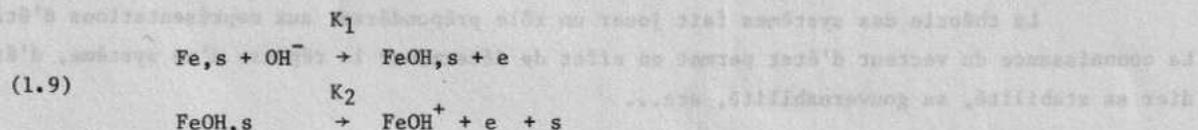
$$(1.8) \quad \vec{x}(t) = \Phi(t-t_0) \vec{x}(t_0) + \int_{t_0}^t \Phi(t-\tau) B(\tau) \vec{u}(\tau) d\tau$$

où  $\Phi(t)$  est la matrice de transition  $\Phi(t) = e^{At}$ .

La représentation en variables d'état est, a priori, applicable à un système électrochimique soumis à une méthode dite de petits signaux telle que l'analyse harmonique. Récemment, KEDDAM et Col. (5-8) ont introduit ce mode de représentation en électrochimie. Nous reprenons un des exemples étudiés par BLANC (8) en nous limitant aux processus déterministes et nous montrerons l'intérêt de l'interprétation graphique des équations d'état de l'électrode. Un nouvel exemple montrera que le concept de variables d'état peut s'utiliser dans des cas électrochimiques linéaires particuliers.

### 1.2.1 - Interprétation graphique des équations d'état

A titre d'exemple, nous considérerons tout d'abord un modèle de dissolution à faible courant du fer dans l'acide sulfurique (9). Il s'écrit :



La diffusion est supposée suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas appauvrissement interfacial en anions hydroxyde. Alors :

$[OH^-]_{interface} = [OH^-]_{solution} = \text{constante que nous prendrons arbitrairement égale à 1}$

Les équations décrivant l'évolution du système électrochimique, s'écrivent :

$$(1.10) \quad \begin{cases} \beta \dot{\theta} = K_1(1-\theta) - K_2\theta = K_1 - (K_1+K_2)\theta \\ i = F \{K_1(1-\theta) + K_2\theta\} \end{cases}$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement en adsorbat FeOH et  $\beta$  la concentration maximum de sites libres ou occupés.

Lorsque le potentiel imposé  $V$  est constant, il s'établit un état stationnaire défini par  $\dot{\theta}=0$  :

$$(1.11) \quad \begin{cases} \theta = \frac{K_1}{K_1+K_2} \\ i = 2F \frac{K_1 K_2}{K_1+K_2} \end{cases}$$

Si on impose une variation très faible de la tension  $V$  autour d'un point de fonctionnement statique, on obtient, par différenciation du système d'équations (1.10)

$$(1.12) \quad \begin{cases} \Delta \dot{\theta} = -\frac{(K_1+K_2)}{\beta} \Delta \theta + \frac{(b_1-b_2) K_1 K_2}{\beta(K_1+K_2)} \Delta V \\ \Delta i = F (K_2-K_1) \Delta \theta + \frac{F (b_1+b_2) K_1 K_2}{K_1+K_2} \Delta V \end{cases}$$

Le système d'équations (1.12) se présente alors sous la forme standard (1.7) :

$$\begin{aligned} \dot{\vec{x}} &= A\vec{x} + B\vec{u} \\ \vec{s} &= C\vec{x} + D\vec{u} \end{aligned}$$

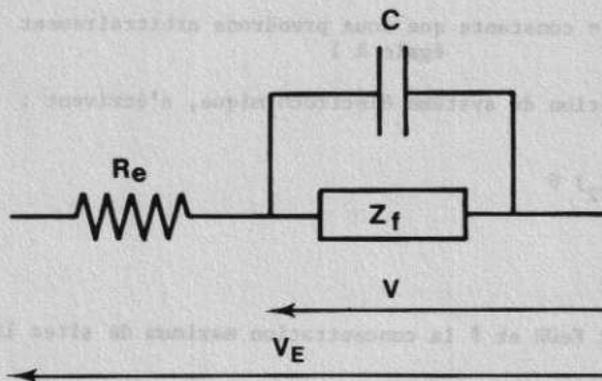
dans laquelle  $A$  est la matrice caractéristique du système,

$$\begin{aligned} \vec{x} &= \Delta \theta \text{ le vecteur d'état,} \\ \vec{u} &= \Delta V \text{ le vecteur de commande,} \\ \vec{s} &= \Delta i \text{ le vecteur de sortie.} \end{aligned}$$

Si l'on connaît le vecteur  $\vec{x}$ , l'état de l'électrode est entièrement défini par le système d'équations qui lie son évolution aux valeurs instantanées des concentrations superficielles.

Dans l'exemple présenté, le vecteur d'état se réduit au scalaire  $\Delta \theta$  qui caractérise complètement l'électrode. La commande est constituée de la variation  $\Delta V$  de potentiel autour du point de fonctionnement  $V$ .

BLANC<sup>(8)</sup> a caractérisé le système plus complètement en faisant apparaître la capacité de double couche et la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Fig. 1.3). La commande expérimentale de l'électrode



est alors constituée par la variation  $\Delta V_E$  de potentiel aux bornes du circuit équivalent de l'électrode de travail, le vecteur d'état est donné par :

$$\vec{x} = \begin{vmatrix} \Delta \theta \\ \Delta V \end{vmatrix}$$

Fig. 1.3 - Circuit équivalent du système électrode-électrolyte.

$C$  = capacité de double couche  
 $Z_f$  = impédance faradique  
 $R_e$  = résistance d'électrolyte

Il nous a semblé intéressant d'interpréter graphiquement le système d'équations (1.12) au moyen d'un diagramme de fluence dans lequel les noeuds représentent les transformées de Laplace des variables correspondantes (Fig. 1.4).

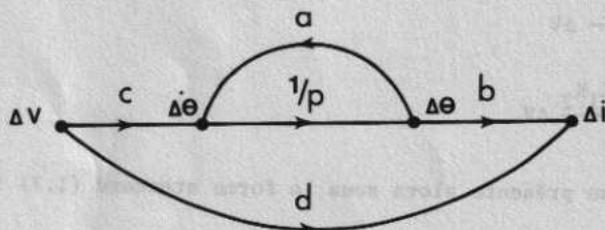


Fig. 1.4 - Graphe de fluence du système d'équations (1.12).

$$a = - \frac{(K_1 + K_2)}{\beta}$$

$$b = F (K_2 - K_1)$$

$$c = \frac{(b_1 - b_2) K_1 K_2}{\beta (K_1 + K_2)}$$

$$d = \frac{F(b_1 + b_2) K_1 K_2}{K_1 + K_2}$$

Nous rappelons très brièvement en annexe 1 les règles d'établissement des diagrammes de fluence<sup>(1)</sup>. Cette représentation, qui n'a pas, à notre connaissance encore été utilisée en électrochimie, permet de déterminer simplement la fonction de transfert d'un tel graphe par application de la formule de MASON :

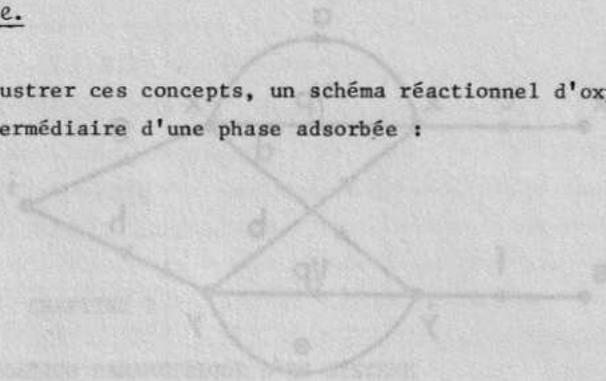
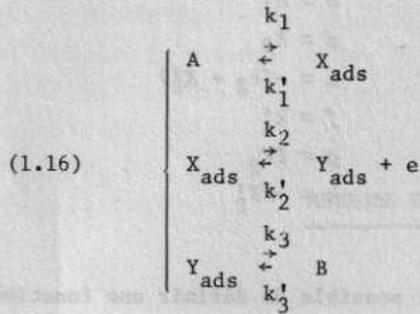
$$(1.14) \quad H(p) = \frac{\Delta i(p)}{\Delta V(p)} = \frac{1}{Z_f(p)} = \frac{d(1 - \frac{a}{p}) + \frac{bc}{p}}{1 - \frac{a}{p}}$$

$H(p)$  est indépendante de la forme du signal d'entrée  $\Delta V(p)$ . Si celui-ci est de la forme  $\Delta V = \delta V e^{j\omega t}$ , la réponse en fréquence est obtenue en substituant à  $p$  l'imaginaire pure  $j\omega$  dans la fonction de transfert et l'on obtient directement l'expression de l'impédance faradique de l'électrode :

$$(1.15) \quad Z_f(\omega) = \frac{1 - \frac{a}{j\omega}}{d(1 - \frac{a}{j\omega}) + \frac{bc}{j\omega}}$$

1.2.2 - Vecteurs d'état, de commande.

Nous avons choisi, pour illustrer ces concepts, un schéma réactionnel d'oxydation d'une espèce électroactive par l'intermédiaire d'une phase adsorbée :



Les équations différentielles décrivant l'évolution de l'électrode lors de l'étude potentiostatique s'écrivent si l'on suppose que la concentration des adsorbats reste faible devant la concentration en sites non occupés (isotherme de HENRY) :

$$(1.17) \quad \begin{cases} \dot{X} = - (k'_1 + K_2) X + K'_2 Y + k_1 A \\ \dot{Y} = K_2 X - (k_3 + K'_2) Y + k'_3 B \\ i = F K_2 X - F K'_2 Y \end{cases}$$

où A et B représentent les concentrations des espèces électroactives présentes en solution, X et Y celles des adsorbats.

Ce système d'équations peut se mettre sous la forme matricielle :

$$(1.18) \quad \begin{aligned} \begin{pmatrix} \dot{X} \\ \dot{Y} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -(k'_1 + K_2) & K'_2 \\ K_2 & -(k_3 + K'_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \\ i &= \begin{vmatrix} F K_2 & -F K'_2 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \end{aligned}$$

qui est bien la forme classique (1.7) :

$$(1.19) \quad \begin{aligned} \dot{\vec{x}} &= A\vec{x} + B\vec{u} \\ s &= C\vec{x} \end{aligned}$$

lorsque D est la matrice zéro. Les concentrations superficielles des espèces adsorbées constituent alors les variables d'état du système. En mode potentiostatique, le vecteur de commande formé par les concentrations interfaciales des espèces en solution, constitue une commande chimique, le potentiel de l'électrode ne sert, dans ce mécanisme, qu'à fixer la valeur des constantes cinétiques électrochimiques.

Cet ensemble d'équations différentielles peut s'interpréter graphiquement au moyen du diagramme de fluence suivant (Fig. 1.5).

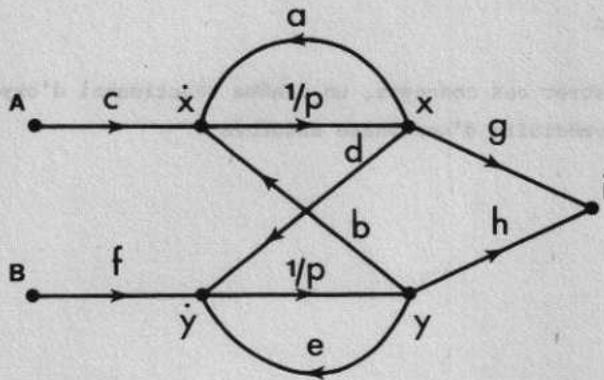


Fig. 1.5 - Graphe de fluence du système d'équations (1.18).

$$\begin{aligned} a &= -(k'_1 + K_2) \\ b &= K'_2 \\ c &= k_1 \\ d &= K_2 \\ e &= -(k_3 + K'_2) \\ f &= k'_3 \\ g &= FK_2 \\ h &= -FK'_2 \end{aligned}$$

La commande du système étant chimique, il est possible de définir une fonction de transfert "électro-chimique".

Supposons par exemple que l'on fasse varier A(t) en maintenant constant B(t). Cette fonction a pour expression :

$$(1.20) \quad H_{ox}(p) = \frac{i(p)}{A(p)} = \frac{\sum_k \Delta_k \Delta p_k}{\Delta}$$

$$\text{avec :} \quad \Delta = 1 + \frac{(k'_1 + K_2)}{p} + \frac{(k_3 + K'_2)}{p} - \frac{K_2 K'_2}{p^2} + \frac{(k'_1 + K_2)(k_3 + K'_2)}{p^2}$$

$$P_1 = F \frac{k_1 K_2}{p} \quad \Delta_1 = 1 + \frac{k_3 + K'_2}{p}$$

$$P_2 = -F \frac{k_1 K'_2 K_2}{p^2} \quad \Delta_2 = 1$$

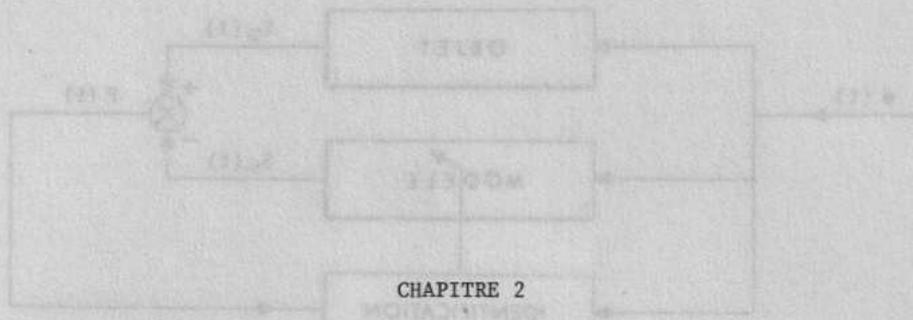
et :

$$(1.21) \quad H_{ox}(p) = \frac{F \frac{k_1 K_2}{p} \left\{ 1 + \frac{k_3 + K'_2}{p} \right\} - F \frac{k_1 K'_2 K_2}{p^2}}{1 + \frac{k'_1 + k_2}{p} + \frac{k_3 + K'_2}{p} - \frac{K_2 K'_2}{p^2} + \frac{(k'_1 + K_2)(k_3 + K'_2)}{p^2}}$$

Si l'on sait réaliser la commande sinusoïdale :

$$A(t) = A_0 + Ae^{j\omega t}$$

on peut définir une transmittance électro-chimique isochrone en faisant  $p = j\omega$  dans l'équation (1.21).



METHODE D'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE D'UN SYSTEME

La réponse des systèmes étudiés en électrochimie est souvent complexe quel que soit le mode d'étude utilisé. Il est assez exceptionnel d'obtenir des lois expérimentales simples, linéaires par exemple, sauf en des domaines bien particuliers de potentiel comme à basse polarisation. Il est alors nécessaire d'utiliser une méthode permettant de comparer les réponses expérimentales et les réponses théoriques du modèle représentatif du système d'étude. Cette procédure appelée identification paramétrique ou méthode du modèle est présentée dans le chapitre suivant.

2.1 - PRINCIPE DE LA METHODE DU MODELE (10, 11)

Pour connaître le comportement d'une électrode on la soumet à un stimulus et l'on observe sa réponse. Parallèlement, on tente de calquer sur ce comportement une représentation mathématique destinée à reproduire le fonctionnement de l'électrode. Deux comportements seront donc à comparer, celui du système physique appelé aussi objet et celui du système mathématique appelé modèle. S'il y a identité de comportement entre l'objet et le modèle, selon certains critères qu'il reste à préciser, nous dirons que l'on dispose, dans les conditions de l'expérience, d'un modèle du processus objet. Dans le cas contraire, il faudra modifier la structure du modèle pour améliorer la conformité entre l'objet et le modèle. Le schéma fonctionnel d'une telle méthode est celui de la figure 1.6.

On tente donc de trouver, pour une entrée donnée, un modèle dont le comportement est voisin de celui de l'objet, le modèle obtenu ne peut être que l'expression d'une tendance globale de similarité de comportement avec l'objet qu'il est supposé représenter.

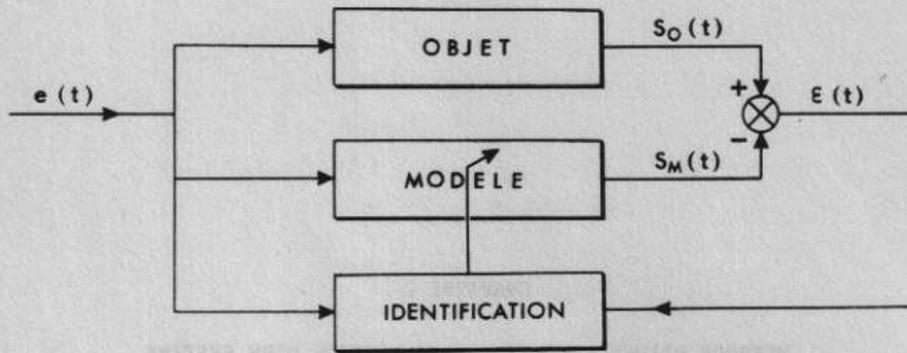


Fig. 1.6 - Schéma fonctionnel d'identification d'un objet par la méthode du modèle d'après (10)

## 2.2 - ETAPES DE L'ELABORATION D'UN MODELE

On distingue plusieurs étapes dans le processus d'établissement d'un modèle.

### 2.2.1 - Caractérisation

L'élaboration d'un modèle commence par l'étape fondamentale de formulation des hypothèses sur la nature du système. Cette étape est essentiellement qualitative. Le choix de la structure est finalement confirmé ou infirmé lorsque toutes les opérations successives conduisent à un résultat satisfaisant. En pratique, on se sert de mise en équation partielle classique ou on procède par analogie avec des cas voisins où le modèle est bien établi. La caractérisation fait apparaître les paramètres significatifs et distinctifs des différents modèles qui dépendent des systèmes étudiés. Ces paramètres sont appelés paramètres de structure. Si l'on traite par exemple de systèmes représentables par une équation différentielle linéaire à coefficients constants, les paramètres structuraux sont les coefficients  $p_i$  et  $p_j$ .

$$(1.22) \quad \sum_{i=0}^n p_i s^{(i)}(t) = \sum_{j=0}^m p_{j+n} e^{(j)}(t)$$

On définit ainsi un espace paramétrique où l'objet est représenté par  $p_o$  et où peuvent évoluer les paramètres structuraux du modèle  $p_m$ .

### 2.2.2 - Identification

On dispose à la fin de l'étape de caractérisation d'un type de structure et d'un ensemble de paramètres  $p_i$  dont il faut déterminer les valeurs numériques. C'est ce qui est réalisé dans l'étape d'identification qui est une phase quantitative. L'analyse numérique y joue un rôle important et des méthodes de minimisation peuvent être utilisées. Le but de l'identification est de déterminer les paramètres  $p_m^i$  optimaux, tels que les comportements de l'objet et du modèle soient les plus voisins possibles. Il est nécessaire d'introduire une notion quantitative de distance entre l'objet et le modèle  $D(O,M)$ . On peut utiliser par exemple un critère fonctionnel de l'intégrale du carré de l'écart entre les sorties objet  $S_O$  et modèle  $S_M$  :

$$(1.23) \quad D(O,M) = \int_H (S_O - S_M)^2 dt$$

La distance  $D(O,M)$  est alors une fonction des paramètres structuraux et  $D(p_m^i) = 0$  si  $p_m^i = p_o^i$ . En réalité cette distance  $D$  ne peut être minimisée à 0 en raison de l'imprécision de la caractérisation et des bruits de mesure par exemple. Dans ces conditions, on se contente de diminuer  $D$  en dessous d'une certaine valeur  $D_0$  et le choix du type de distance intervient alors dans la détermination des paramètres structuraux du modèle. D'une façon générale, on dit avoir réalisé un modèle  $(D_0, E)$  d'un objet si on peut déterminer un ensemble de paramètres structuraux  $p_i$  tels que le système étant soumis à une entrée  $e(t)$  il soit possible de déterminer une distance  $D(O,M) < D_0$ .

### 2.2.3 - Réification

Il arrive souvent que les paramètres de structure  $p_i$  du modèle dépendent de paramètres primaires  $q_i$  dont le sens physique est connu. Une fois l'identification terminée, on peut s'attacher à déterminer les valeurs des paramètres  $q_i$ . Si celles-ci sont incompatibles avec leur sens physique, masse négative par exemple, on dira que le modèle jugé bon par ailleurs n'est pas réifiable. La réification est donc une première vérification qualitative du modèle.

### 2.2.4 - Vérification

C'est le test de la capacité du modèle à prédire le comportement du système à des entrées autres que celles avec lesquelles il a été identifié.

A chaque nouvelle entrée, on va associer un modèle de même caractérisation et l'identification donnera comme modèle dans le cas général, un ensemble de modèle  $M_i$  dont les paramètres  $p_i$  occupent un certain volume de l'espace paramétrique. Si nous appliquons  $e_1$  nous obtenons  $M_1$ , si nous appliquons  $e_2$  nous obtenons  $M_2$ , nous dirons que nous avons effectué une vérification du modèle  $M_1$  (ou  $M_2$ ) si l'intersection des deux ensembles  $M_1$  et  $M_2$  n'est pas vide (Fig. 1.7).

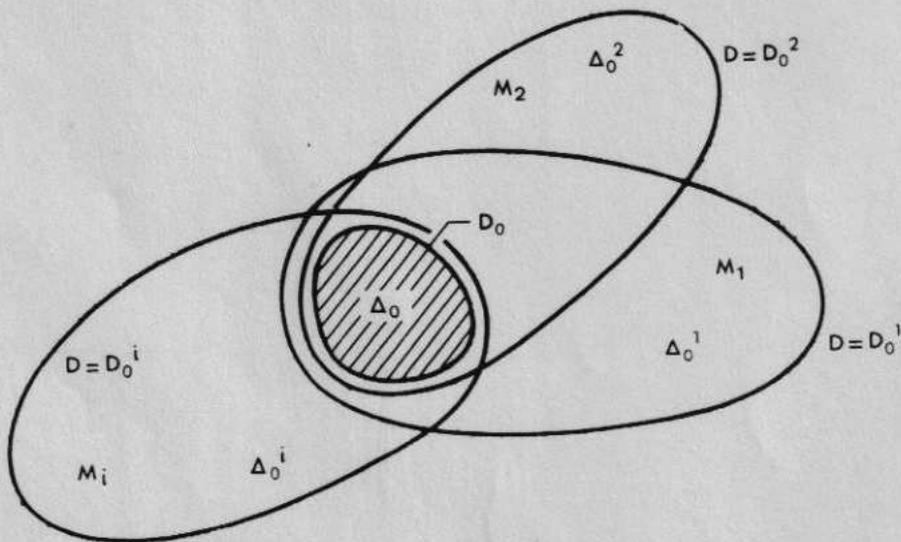


Fig. 1.7 - Recouvrement de domaines isodistances par plusieurs entrées d'après <sup>(10)</sup>

### CHAPITRE 3

#### APPLICATION EN CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

##### 3.1 - CARACTÉRISATION DES MODÈLES ÉLECTROCHIMIQUES

###### 3.1.1 - Modèles de représentation

Les modèles peuvent être de nature différente selon l'utilisation que l'on souhaite en faire. Celle-ci n'est pas la même par exemple pour un automaticien et pour un électrochimiste. Pour le premier, la connaissance externe du système est ce qui importe et il peut utiliser des représentations en fonction de transfert à des fins de commande sans pour autant chercher à accéder à la réalité physique du système étudié. La notion de commande prime alors, et l'automaticien utilise des modèles que l'on nomme modèle de représentation, d'action ou de conduite. Il peut ainsi se satisfaire d'une représentation mathématique simplifiée, ou du modèle d'un processus équivalent pourvu qu'il y ait analogie de comportement avec l'objet physique étudié.

Ces modèles sont parfois utilisés en électrochimie. Ils ont été introduits en même temps que les techniques d'analyse harmonique. Ce sont le plus souvent des circuits équivalents électriques qui permettent d'établir des relations expérimentales entre les valeurs des composants utilisés dans ces circuits et les conditions expérimentales mais difficilement d'aboutir à un schéma réactionnel.

###### 3.1.2 - Modèles de connaissance

La démarche d'un physicien, d'un électrochimiste est différente de celle d'un automaticien. Pour le physicien, l'obtention d'un modèle est pratiquement une fin en soi. L'objectif essentiel est de trouver une représentation qui explique le plus de faits possible. L'électrochimiste recherche surtout une connaissance interne du système interface électrode-électrolyte étudié. Si l'on prend l'image classique de la boîte noire, l'automaticien cherchera à piloter la sortie de la boîte, le physicien cherchera à "blanchir" la boîte, à "découvrir" son fonctionnement interne. C'est bien l'activité essentielle en cinétique électrochimique où

l'on cherche une connaissance interne du système étudié, à partir de l'observation de la réponse à certaines entrées. C'est bien la notion de connaissance qui prime en ce domaine.

Les modèles proposés en électrochimie doivent donc faire appel à une caractérisation physique bien précise qui est celle de la physico-chimie et non celle de l'électricité. On s'efforcera d'employer dans les modèles le "vocabulaire" de l'objet, c'est à dire que l'on introduira des variables chimiques, comme la concentration volumique ou superficielle d'une espèce, des paramètres de structure dont le sens physique est précis : coefficients de diffusion, constantes cinétiques, etc... Les modèles proposés doivent être des modèles de connaissance dont l'ambition est d'expliquer le comportement électrochimique de l'électrode d'étude. Les modèles de représentation faisant appel à une caractérisation électrique sont, selon nous, à rejeter comme étant inaptes à améliorer la connaissance du comportement de l'électrode.

Les modèles de connaissance en électrochimie se décomposent en réalité en deux sous-modèles de natures différentes :

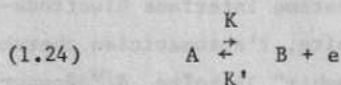
- un modèle réactionnel constitué d'un enchaînement de réactions chimiques et électrochimiques de nombre et de complexité variable,

- un modèle mathématique directement déduit du premier. Ce dernier établit les relations existant entre les grandeurs d'entrée et de sortie du système, grandeurs qui sont le plus souvent le courant traversant l'électrode et son potentiel.

L'induction du modèle réactionnel est bien entendu l'étape fondamentale. Elle conditionne la suite de l'élaboration et de la vérification du modèle. Le modèle réactionnel est tout d'abord induit à partir du bilan réactionnel de l'électrolyse dont il doit nécessairement tenir compte. La voltammétrie cyclique, en tant que méthode d'étude préliminaire, permet par exemple de dégager les paramètres essentiels du processus d'électrolyse. Elle peut mettre en évidence l'influence de la concentration des différentes espèces, de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, etc... A partir de ces résultats essentiellement qualitatifs, il est (presque) toujours possible, par analogie avec des mécanismes bien établis, d'induire un enchaînement réactionnel faisant apparaître les espèces intermédiaires ainsi que le type de réactions envisageables à l'électrode : réactions en phases adsorbées, étapes de diffusion en solution, etc...

Dans la seconde phase de caractérisation du modèle on établit les lois mathématiques régissant l'évolution du système. Ces lois décrivant le comportement de l'électrode sont déduites du modèle électrochimique à l'aide des lois classiques de la cinétique chimique, tant homogène qu'hétérogène. Il est nécessaire d'utiliser des modèles simples dont les limites de validité sont connues comme l'approximation de NERNST pour la diffusion en solution, le modèle de LANGMUIR pour l'adsorption.

Ainsi pour une cinétique d'activation pure à une étape dont le modèle réactionnel s'écrit :



la loi de BUTLER-VOLMER permet d'écrire le modèle mathématique :

$$(1.25) \quad i = F \{K - K'\}$$

si le nombre d'électrons échangés dans l'étape de transfert est égal à un et si les concentrations des espèces électroactives sont unitaires. Cette expression analytique fait apparaître trois paramètres cinétiques  $\alpha$ ,  $k$  et  $k'$  puisque :

$$(1.26) \quad \begin{cases} K = k \exp bV & \text{où } b = \frac{\alpha FV}{RT} \\ K' = k' \exp -b'V & \text{où } b' = \frac{(1-\alpha)FV}{RT} \end{cases}$$

qui sont les paramètres de structure du modèle.

On se trouve parfois devant un système d'équations différentielles non linéaires qui ne peut pas être résolu analytiquement même dans le cas d'une entrée potentiostatique. Il est alors nécessaire de faire appel à l'analyse numérique<sup>(14)</sup>.

### 3.2 - IDENTIFICATION POTENTIOSTATIQUE

L'identification est simplifiée dans le cas analytique. Elle peut se faire par la méthode des moindres carrés ou par approximations successives de la valeur des paramètres. Dans les cas non analytiques, il est nécessaire de faire appel à un traitement des données expérimentales sur machine, traitement relativement complexe. L'identification mène alors à un jeu de valeurs pour les paramètres de structure ainsi qu'à une marge d'incertitude pour ces valeurs.

Il est utile avant toute procédure d'identification proprement dite de connaître l'allure de la sortie modèle ainsi que l'influence des paramètres de structure sur cette sortie. Il est possible à cet effet de faire varier les valeurs des paramètres de structure et de tracer une série d'abaques faisant apparaître la sensibilité du courant aux variations de valeurs des différents paramètres. L'effet des paramètres est alors difficilement comparable et le nombre d'abaques à manipuler augmente avec la complexité du problème étudié. L'étude des fonctions de sensibilité relative permet la comparaison directe des influences respectives des différents paramètres sur la densité de courant traversant l'électrode.

La modification de la sortie courant consécutive à une variation  $\Delta p_i$  du paramètre de structure  $p_i$  peut se définir par :

$$(1.27) \quad \sigma_i(V) = \frac{i(V, p_i + \Delta p_i) - i(V, p_i)}{\Delta p_i}$$

et à la limite, lorsque  $\Delta p_i$  tend vers zéro, on définit la fonction de sensibilité absolue de la densité de courant par rapport au paramètre  $p_i$  en mode potentiostatique par :

$$(1.28) \quad \sigma_i(V) = \frac{\partial I(V)}{\partial p_i}$$

La dépendance de la sortie à la précision relative de la valeur des paramètres a un sens physique plus précis. On définit ainsi le coefficient de sensibilité relatif qui permet de comparer les sensibilités de la sortie à une même variation relative des paramètres par :

$$(1.29) \quad \gamma_i(V) = \lim_{\Delta p_i \rightarrow 0} \frac{i(V, p_i + \Delta p_i) - i(V, p_i)}{\Delta p_i / p_i}$$

On note que :

$$(1.30) \quad \gamma_i(V) = p_i \frac{\partial i(V)}{\partial p_i}$$

Dans l'exemple choisi, les fonctions de sensibilité relatives s'obtiennent par dérivation de l'équation (1.25) :

$$(1.31) \quad \gamma_\alpha(V) = \alpha \frac{F^2 V}{RT} \{k \exp \frac{\alpha F V}{RT} - k' \exp (\alpha-1) \frac{F}{RT} V\} = \alpha \frac{F^2 V}{RT} \{K - K'\}$$

$$(1.32) \quad \gamma_k(V) = F k \exp \frac{\alpha F}{RT} V = F K$$

$$(1.33) \quad \gamma_{k'}(V) = - F k' \exp \frac{(\alpha-1) F V}{RT} = - F K'$$

Les fonctions de sensibilité relative, représentées sur le même graphique peuvent se comparer directement (Fig. 1.8). La valeur des fonctions de sensibilité  $\gamma_\alpha$ ,  $\gamma_k$  et  $\gamma_{k'}$ , est du même ordre de grandeur au voisinage de l'équilibre  $\gamma_\alpha$ , s'annule à l'équilibre  $\gamma_k$ , pour de fortes surtensions anodiques.

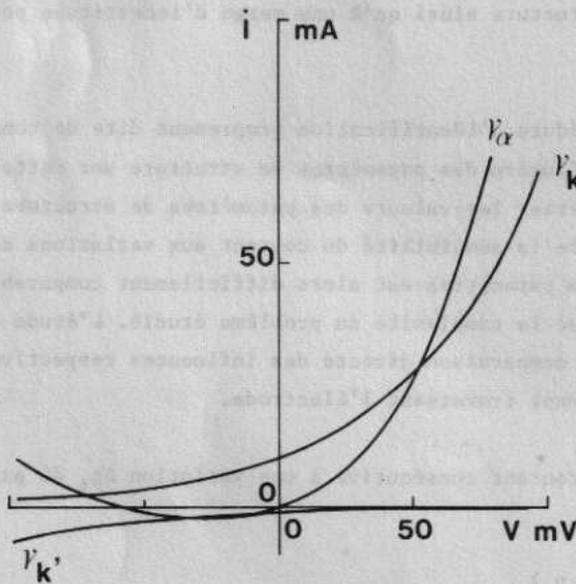


Fig. 1.8 - Fonctions de sensibilité relative des paramètres de structure du modèle mathématique (1.25) calculées pour :  $\alpha = 0,5$  ;  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ;  $k' = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

La valeur de la densité de courant aux fortes surtensions anodiques est indépendante de celle de  $k'$  qui ne peut en aucun cas être déterminée avec précision dans ce domaine de potentiel. On retrouve ainsi les résultats classiques obtenus par le tracé de la droite de Tafel, mais ceci sans qu'il soit nécessaire de formuler d'hypothèse sur le terme retour. On note ici une des utilisations des fonctions de sensibilité relatives. Il n'est pas toujours facile, dans le cas d'expressions mathématiques longues (rencontrées en analyse harmonique par exemple) de déterminer analytiquement les expressions des fonctions  $\gamma$ . Il est par contre

possible, à l'aide de l'expression (1.27) de calculer les fonctions de sensibilité et les zones utiles pour la détermination des différents paramètres de structure. Il en est de même dans les cas non analytiques si les solutions peuvent être calculées numériquement.

Les fonctions de sensibilité relative permettent donc de prévoir l'influence des différents paramètres de structure du système selon le mode opératoire utilisé. Nous dirons, pour une cinétique d'activation pure, que l'entrée potentiostatique sensibilise les trois paramètres cinétiques au voisinage de l'équilibre mais qu'elle ne sensibilise que deux paramètres aux fortes surtensions. Les fonctions de sensibilité permettent ainsi une "mesure" de l'information contenue dans un mode opératoire et dès lors de comparer les différents modes opératoires entre eux.

Ces différentes remarques sont illustrées par l'exemple suivant dans lequel, à partir de résultats expérimentaux, on désire déterminer les paramètres cinétiques d'un modèle caractérisé par une étape de transfert pur sans utiliser la méthode classique de la droite de Tafel (1.15 - 1.17). Nous sommes bien dans les conditions de comparaison de la réponse d'un objet et de son modèle soumis à la même entrée. Afin d'introduire le plus simplement possible les notions essentielles de l'identification paramétrique, nous avons simulé des points expérimentaux à l'aide de l'équation :

$$(1.34) \quad i = F \left\{ k \exp \frac{\alpha F}{RT} V - k' \exp - \frac{(1-\alpha) F}{RT} V \right\}$$

pour les valeurs nominales suivantes des paramètres :

$$\alpha_n = 0,45 \quad k_n = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k'_n = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs obtenues reportées dans le tableau 1.A seront considérées comme "points expérimentaux" et nous allons tenter de retrouver à partir de ces valeurs celles des différents paramètres de structure.

Tableau 1.A

$$\alpha = 0,45 \quad ; \quad k = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad ; \quad k' = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

V <sub>mV</sub>	-70	-50	-30	-10	10	30	50	70	90	100
I <sub>mA</sub>	-0,97	2	5,1	8,8	13	19	28	40	58	82

Dans la méthode du modèle on cherche la valeur des paramètres qui réalisent une coïncidence globale entre une courbe théorique (équation 1.34) et des points expérimentaux (tableau 1.A). Pour cela, on peut définir un critère d'erreur qui mesure l'écart modèle-expérience. Dans cet exemple, nous avons choisi de minimiser le critère quadratique suivant :

$$(1.35) \quad D(0,M) = \frac{\sum_n \left( i_m(V_n) - i_o(V_n) \right)^2}{\sum_n \left( i_o(V_n) \right)^2} \cdot 100$$

où  $i_m(V_n)$  est la sortie modèle et  $i_o(V_n)$  est la sortie objet. On cherche à minimiser ce critère et cette procédure appelée identification permet de trouver les valeurs optimales des paramètres  $\alpha$ ,  $k$  et  $k'$ . Connaissant les fonctions de sensibilité, il est assez facile d'approcher le point nominal recherché par essais successifs avec une bonne approximation en partant par

exemple du point de l'espace paramétrique :

$$\alpha_1 = 0,5 ; k_1 = 10^{-4} \text{ s}^{-1} ; k'_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

à partir duquel on cherche à atteindre le point nominal.

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour minimiser le critère d'erreur. La méthode de GAUSS est la plus simple (1.10). C'est une recherche de minimum qui s'effectue en faisant varier un paramètre de structure, les autres étant maintenus constants. L'étude des fonctions de sensibilité (Fig. 1.8) a montré que le courant variait peu avec la valeur de la constante de réduction  $k'$ , on peut, dans ce cas, minimiser successivement la distance en faisant varier  $\alpha$  puis  $k$ . Ainsi on a tout d'abord calculé  $D(\alpha) = f(\alpha)$  en faisant varier  $\alpha$  à partir de la valeur initiale  $\alpha_1 = 0,5$  en maintenant  $k$  et  $k'$  constants. La figure 1.9 montre que la distance objet-modèle, égale initialement à 0,2 %, passe par un minimum pour  $\alpha_1 = 0,495$ . On calcule alors  $D(k) = f(k)$  pour les valeurs  $\alpha_1$  et  $k'_1$  des autres paramètres de structure. La distance passe ainsi par un minimum pour  $k = 1,012 \cdot 10^{-4}$  (Fig. 1.10). La procédure est recommencée jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de diminuer la distance objet-modèle  $D(O,M)$  ou que sa valeur devienne inférieure à une distance fixée par avance  $D_0$ . Dans l'exemple choisi, au bout de quatre itérations, on obtient  $D(O,M) = 0,14$  %. La minimisation d'une distance par la méthode de GAUSS peut être rendue automatique, cependant, même dans ce cas très simple, il n'a pas été possible de réaliser pratiquement cette opération sur le calculateur à notre disposition (Wang 614).

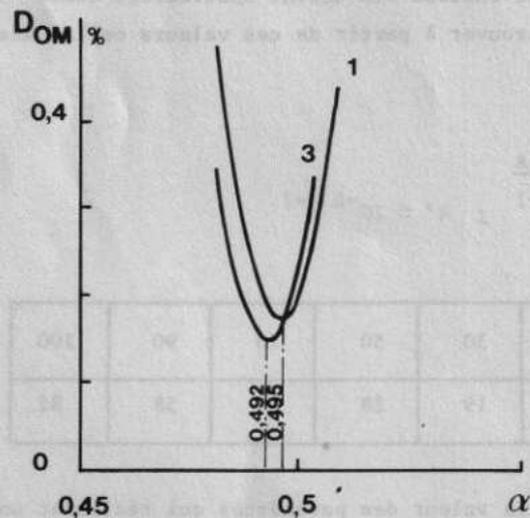


Fig. 1.9 - Détermination de minimum par la méthode de Gauss. Première et troisième itération.

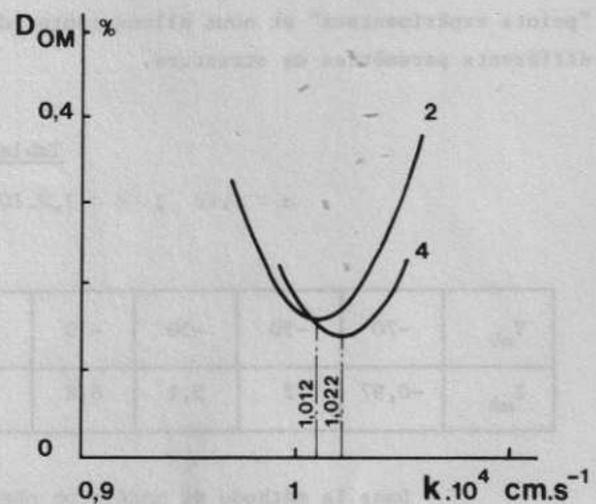


Fig. 1.10 - Détermination de minimum par la méthode de Gauss. Deuxième et quatrième itération.

Dans l'hypothèse d'un algorithme de minimisation permettant d'atteindre le point nominal de l'espace paramétrique, nous avons tracé sur la figure 1.11, les diagrammes  $D_\alpha$ ,  $D_k$  et  $D_{k'}$ , autour du point nominal  $\alpha = 0,45$ ,  $k = 1,210^{-4}$  et  $k' = 10^{-5}$ . Pour une distance  $D = 0,1$  %, on constate que les paramètres ont des valeurs comprises entre :

$$- 0,44 < \alpha < 0,46 ; 1,1810^{-4} < k < 1,2210^{-4} ; 0,410^{-5} < k' < 0,810^{-5}$$

La précision relative de détermination n'est donc pas la même pour les trois paramètres de structure. Les précisions relatives sont les suivantes pour  $\alpha$  : 4 %  
 $k$  : 3 %  
 $k'$  : 67 %  
 $k'$  est donc déterminé d'une façon très imprécise.

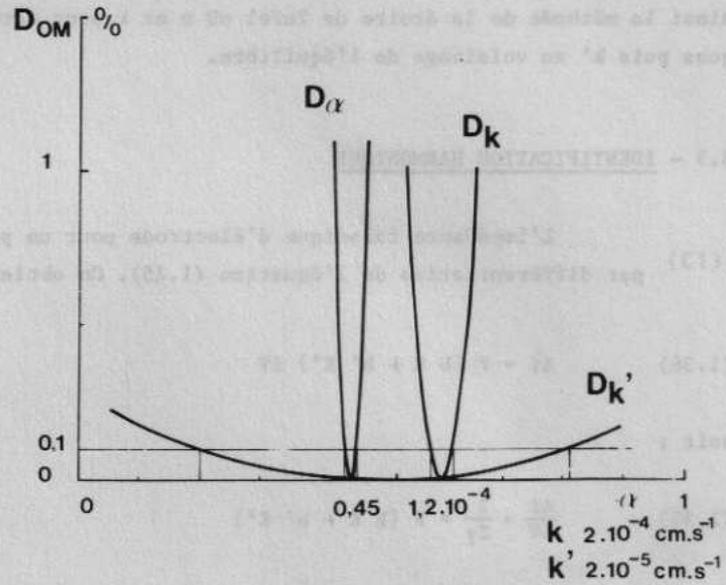


Fig. 1.11 - Précision de détermination des paramètres  $\alpha$ ,  $k$  et  $k'$  autour du point nominal pour 10 points expérimentaux.

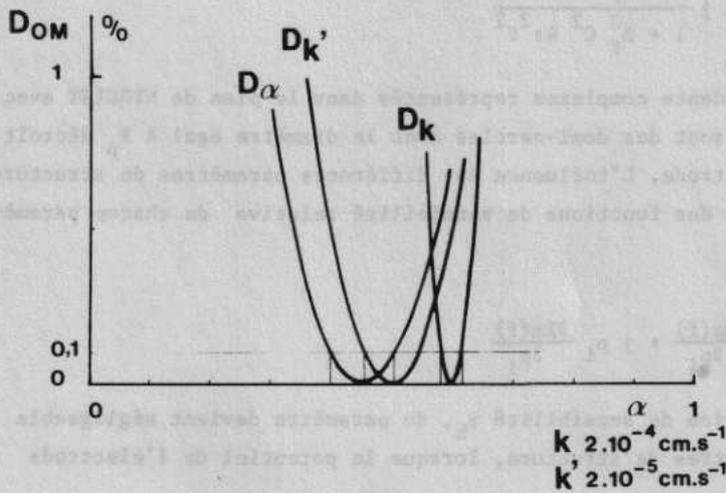


Fig. 1.12 - Précision de détermination des paramètres  $\alpha$ ,  $k$  et  $k'$  autour du point nominal pour 6 points expérimentaux.

Si l'on souhaite déterminer les différents paramètres de structure d'un modèle avec des précisions relatives de même ordre de grandeur il est nécessaire de travailler dans la zone de la valeur de l'entrée où les fonctions de sensibilité sont voisines. A titre d'exemple, nous avons recommencé la procédure en nous limitant aux six premiers points du tableau 1.A. On trouve le diagramme d'erreur de la figure 1.12 et les valeurs des paramètres sont, pour une distance  $D = 0,1 \%$  :

$$0,4 < \alpha < 0,5$$

$$1,18 \cdot 10^{-4} < k < 1,2210^{-4}$$

$$0,910^{-5} < k' < 1,110^{-5}$$

Les précisions relatives sont alors pour  $\alpha$  : 10 %  
 $k$  : 3 %  
 $k'$  : 20 %

La précision de détermination de  $k'$  a augmenté au détriment de celle de  $\alpha$ . L'étude des fonctions de sensibilité permet donc à la fois de choisir l'horizon d'étude pour l'entrée utilisée et de déterminer pour celui-ci la précision de la valeur du paramètre de structure obtenu. Si l'on désire connaître  $k'$  avec précision, il serait inutile, voire néfaste, de

chercher à améliorer le nombre des points expérimentaux aux fortes surtensions, il est par contre nécessaire d'augmenter le nombre de mesures au voisinage de l'équilibre. On justifie ainsi la méthode de la droite de Tafel où  $\alpha$  et  $k$  sont déterminés à fortes surtensions anodiques puis  $k'$  au voisinage de l'équilibre.

### 3.3 - IDENTIFICATION HARMONIQUE

(13) L'impédance faradique d'électrode pour un processus de transfert pur s'obtient par différentiation de l'équation (1.25). On obtient :

$$(1.36) \quad \Delta i = F \{b K + b' K'\} \Delta V$$

soit :

$$(1.37) \quad \frac{\Delta i}{\Delta V} = \frac{1}{Z_f} = F \{b K + b' K'\}$$

En tenant compte de la capacité de double couche, l'impédance d'électrode s'écrit en fonction de la fréquence :

$$(1.38) \quad Z = \frac{Z_f}{1 + Z_f^2 C^2 4\pi^2 f^2} - j \frac{Z_f^2 C 2\pi f}{1 + Z_f^2 C^2 4\pi^2 f^2}$$

Les diagrammes d'impédance complexes représentés dans le plan de NYQUIST avec la convention des électrochimistes sont des demi-cercles dont le diamètre égal à  $R_p$  décroît avec le potentiel appliqué à l'électrode. L'influence des différents paramètres de structure peut s'étudier directement à l'aide des fonctions de sensibilité relative de chaque paramètre définies par :

$$(1.39) \quad \gamma_i = p_i \frac{\partial Z(f)}{\partial p_i} = p_i \frac{\partial \text{Re}(f)}{\partial p_i} + j p_i \frac{\partial \text{Im}(f)}{\partial p_i}$$

La valeur de la fonction de sensibilité  $\gamma_k$ , du paramètre devient négligeable devant celles de deux autres paramètres de structure, lorsque le potentiel de l'électrode croît (Fig. 1.13).

On définit une distance modèle-objet dans le plan de NYQUIST égale à :

$$(1.40) \quad D(O,M) = \frac{\sum_{i=1}^n \{(\text{Re}_m(Z) - \text{Re}_o(Z))\}^2 + \{\text{Im}_m(Z) - \text{Im}_o(Z)\}^2}{\sum_{i=1}^n \{\text{Re}_o^2(Z) + \text{Im}_o^2(Z)\}}$$

Elle correspond à la somme des distances euclidiennes entre les points théoriques et expérimentaux calculés pour une même fréquence. La distance se décompose en deux termes de même nature et l'identification peut s'effectuer de façon séparée, sur la partie réelle ou sur la partie imaginaire en minimisant successivement :

$$D \{ \text{Re}_m(Z), \text{Re}_o(Z) \} \quad \text{puis} \quad D \{ \text{Im}_m(Z), \text{Im}_o(Z) \}$$

Elle conduit à un nouveau jeu de valeurs des paramètres de structure du modèle. Le modèle est alors "vérifié" pour les entrées potentiostatique et sinusoïdale si les ensembles de valeurs des paramètres obtenus pour chaque entrée ont une intersection non nulle.

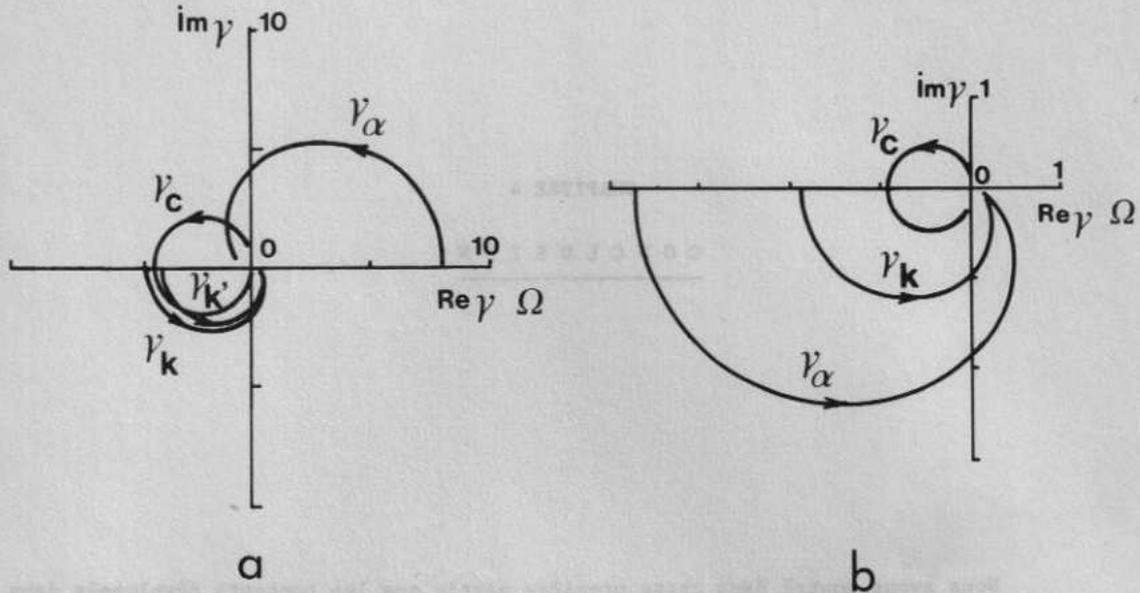


Fig. 1.13 - Fonctions de sensibilité relative des paramètres de structure du modèle mathématique (1.38) calculées pour :  $\alpha = 0,5$  ;  $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ;  $k' = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ;  $C = 10^{-5} \text{ F}$  ;  $V = -55 \text{ mV}$  (a) et  $50 \text{ mV}$  (b).

CHAPITRE 4

CONCLUSION

Nous avons montré dans cette première partie que les concepts développés dans la théorie des systèmes pouvaient s'appliquer en cinétique électrochimique. Ainsi l'ensemble électrode-électrolyte peut s'étudier comme un système, c'est à dire un objet qui fait correspondre un signal de sortie à un signal d'entrée. Il peut être représenté à l'aide d'une fonction de transfert ou de variables d'état. Nous avons ensuite montré que l'élaboration d'un schéma réactionnel comprenait les étapes de caractérisation, identification et vérification. Nous avons retrouvé sur un exemple théorique simple des résultats classiques en introduisant la notion de fonction de sensibilité qui permet une comparaison de l'information contenue dans divers modes opératoires ainsi qu'un choix de l'horizon d'étude pour une entrée déterminée.

Des développements ultérieurs peuvent s'envisager, nous pensons en particulier à la synthèse de nouvelles entrées. En effet, définissons la norme des coefficients de sensibilité :

$$(1.41) \quad ||\sigma_{p_i}(t)||^2 = \int_H \sigma_{p_i}^2(t) dt$$

puis leur norme relative :

$$(1.42) \quad |||\sigma_{p_i}||| = \frac{||\sigma_{p_i}||}{\sum ||\sigma_{p_i}||}$$

Il est alors possible de chercher l'entrée  $e(t) = \sum_i \lambda_i e(t)$  qui extrémalise le critère :

$$J = |||\sigma_{p_i}|||$$

c'est à dire l'entrée sensibilisante du paramètre  $p_i$  et ainsi déterminer l'entrée expérimentale permettant la détermination plus précise de ce paramètre.

Ces concepts ont déjà été utilisés partiellement en électrochimie par EPELBOIN et Col. (5), JOUANNEAU et Col. (18), RANGARAYAN (19-20) et il est vrai que l'on fait de l'identification paramétrique dès que l'on utilise une méthode de moindre carrés pour déterminer des paramètres, mais à notre connaissance le protocole complet de vérification d'un modèle n'a pas encore été tenté en électrochimie.

Il n'a pas pu être appliqué entièrement à l'étude de la dissolution anodique du zinc. Il est en cours d'application au laboratoire dans le cas de l'étude du dépôt du nickel en milieu acide (22-23).

Nous avons, quant à nous, essayé dans ce mémoire de nous replacer chaque fois que cela nous a paru possible dans le cadre très général de la théorie des systèmes. En particulier le mode de détermination des paramètres cinétiques utilisé dans la troisième partie sera justifié par l'étude de leurs fonctions de sensibilité relatives. Les concepts de gouvernabilité et d'observabilité seront utilisés dans la quatrième partie lors de l'étude de la "passivation" du zinc en milieu très basique.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures 1 à 4. Les courbes de densité de courant en fonction du potentiel sont caractéristiques de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. Les courbes de densité de courant en fonction du temps sont caractéristiques de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

1) - La courbe de densité de courant en fonction du potentiel est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. La courbe est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

$$i = i_0 \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{K_1}} \right) \exp \left( \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0) \right) \quad (1.1)$$

La courbe de densité de courant en fonction du temps est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. La courbe est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

2) - La courbe de densité de courant en fonction du temps est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. La courbe est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

$$i = i_0 \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{K_1}} \right) \exp \left( \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0) \right) \quad (1.2)$$

L'oxydation du zinc en milieu acide est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. La courbe est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

La courbe de densité de courant en fonction du temps est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide. La courbe est caractéristique de la dissolution anodique du zinc en milieu acide.

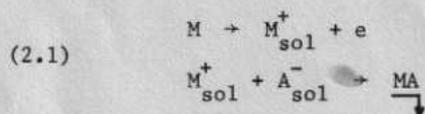
DEUXIEME PARTIE - CARACTERISATION PREALABLE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DU ZINC EN MILIEUX BASIQUES

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

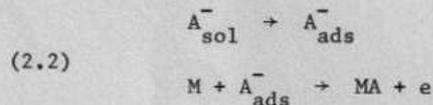
Les mécanismes proposés pour décrire la passivation anodique des métaux sont très nombreux et d'importantes revues bibliographiques<sup>(24-25)</sup> y sont consacrées. On peut les diviser arbitrairement en deux types :

a) - un mécanisme de dissolution-précipitation qui s'écrit pour un métal dont le cation est monovalent :



Le métal se dissout anodiquement avec passage en solution du cation  $M^+$  dont la concentration interfaciale augmente jusqu'à une valeur limite. Il y a alors précipitation de MA et blocage de la surface active de l'électrode. La dissolution s'arrête, l'électrode est passive.

b) - un mécanisme de réaction en phase adsorbée à la surface de l'électrode qui s'écrit :



L'oxydation du métal se fait par l'intermédiaire des anions adsorbés à la surface de l'électrode sans qu'il y ait passage en solution d'espèces métalliques. La passivation du métal correspond soit à la consommation totale des espèces adsorbées, soit au blocage de la surface active de l'électrode par les produits d'oxydation.

Le comportement électrochimique du zinc a été très étudié dans la potasse concentrée, électrolyte classique<sup>(26, 76)</sup> des accumulateurs nickel-zinc. Dans les milieux plus

faiblement basiques, le zinc a surtout fait l'objet d'études de corrosion en présence d'anions dépassivants tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , etc... Nous nous limiterons ici aux mécanismes proposés pour les électrolytes qui ne contiennent pas de dépassivants.

Dans les conditions de fonctionnement de l'accumulateur nickel-zinc ( $\text{KOH} \approx 5\text{N}$ ) il semble bien établi que le zinc s'oxyde selon un mécanisme de dissolution-précipitation (mécanisme 1, tableau 2.A) ; la passivation de l'électrode a lieu par précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$  lorsque la concentration limite en ions zincate est atteinte à l'électrode.

M.A.V. DEVANATHAN et S.A. LAKSMANAN<sup>(28)</sup> ont extrapolé les résultats de leur étude de chronopotentiométrique sur le cadmium au cas du zinc. Ils proposent pour l'oxydation du zinc dans des solutions de carbonate à pH 12 un mécanisme de dissolution-précipitation qui met en jeu le cation intermédiaire  $\text{ZnOH}^+$  (mécanisme 2, tableau 2.A).

DIRKSE et HAMPSON<sup>(29-30)</sup> ont montré, à partir de mesures de courants d'échange, que le zinc s'oxydait par l'intermédiaire des anions hydroxyde adsorbés selon le mécanisme 3 du tableau 2.A.

H. KAESCHE a étudié la passivation du zinc dans des solutions de carbonate de sodium et dans la soude peu concentrée<sup>(31-32)</sup>. Il a utilisé des méthodes galvanostatiques et potentiostatiques. Il propose un mécanisme de passivation par croissance de germes d'oxyde à la surface de l'électrode (mécanisme 4, tableau 2.A).

Tableau 2.A

Mécanismes d'oxydation anodique du zinc

	Schémas réactionnels	Espèces intermédiaires en solution
a) Mécanisme de dissolution-précipitation		
1	$\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}$ $\text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn(OH)}_4^{2-}$
2	$\text{Zn} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnOH}^+ + 2\text{e}$ $\text{ZnOH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2$ $\text{ZnOH}^+ \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}^+$	$\text{ZnOH}^+$
b) Réaction en phase adsorbée		
3	$\text{Zn} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{Zn.OH}^-)_{\text{ads}}$ $(\text{Zn.OH}^-)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{Zn.OH})_{\text{ads}} + \text{e}$ $(\text{Zn.OH})_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{e}$ $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Zn(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})^{2-}$	Espèces intermédiaires adsorbées $\text{OH}^-_{\text{ads}}$
4	$\text{Zn}_{\text{ads}} + 2\text{OH}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}$	$\text{OH}^-_{\text{ads}}$

Plus récemment, en utilisant la méthode potentiostatique et l'analyse harmonique, ARMSTRONG et BELL<sup>(33-34)</sup> ont montré que la transition entre l'état actif et passif du zinc est discontinue et indépendante du pH en mode potentiostatique et il a attribué cette transition à une cristallisation rapide d'hydroxyde de zinc amorphe en phase adsorbée. Si les auteurs semblent d'accord sur les produits de l'oxydation du zinc dans les milieux basiques, leurs conclusions divergent quant aux réactions qui y conduisent. Ceci n'est pas étonnant car il est difficile, sinon impossible, d'identifier les espèces chimiques intermédiaires, en particulier lorsqu'elles prennent part à des processus en phase adsorbée. La différence essentielle entre les deux mécanismes, dissolution-précipitation ou réaction en phase adsorbée consiste en la présence ou l'absence d'espèces métalliques en solution.

Ainsi, lorsqu'un métal s'oxyde selon une réaction de dissolution-précipitation, il passe en solution et y précipite plus ou moins loin de la surface de l'électrode. Par contre, dans le cas d'une réaction en phase adsorbée, il n'y a pas passage en solution d'espèces métalliques. En conséquence, la présence ou l'absence de telles espèces devrait permettre de trancher entre les deux types de mécanismes. Malheureusement, l'hydroxyde pouvant se redissoudre après formation, il n'est pas possible de distinguer, même à l'aide d'une méthode disque anneau<sup>(35)</sup>, si l'anion métallique provient de la dissolution initiale du métal ou de la dissolution ultérieure de l'hydroxyde.

ARMSTRONG et HARRISON<sup>(36-38)</sup> ont suggéré que le meilleur moyen expérimental pour effectuer un choix entre ces deux types de modèles est la méthode du disque tournant. Dans ce cas si la dissolution du métal est réversible, le tracé de la courbe stationnaire intensité-potentiel dépendra de la vitesse de rotation pour les deux mécanismes, mais le potentiel de la transition électrode active-électrode passive n'en dépendra que dans le cas d'un mécanisme dissolution-précipitation.

Par contre, dans celui d'une dissolution irréversible, la courbe intensité-potentiel sera indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode pour des réactions se déroulant en phase adsorbée. Elle en dépendra au contraire pour un mécanisme de type dissolution-précipitation puisque une augmentation de la vitesse de rotation entraîne une décroissance de la concentration des ions métalliques devant l'électrode.

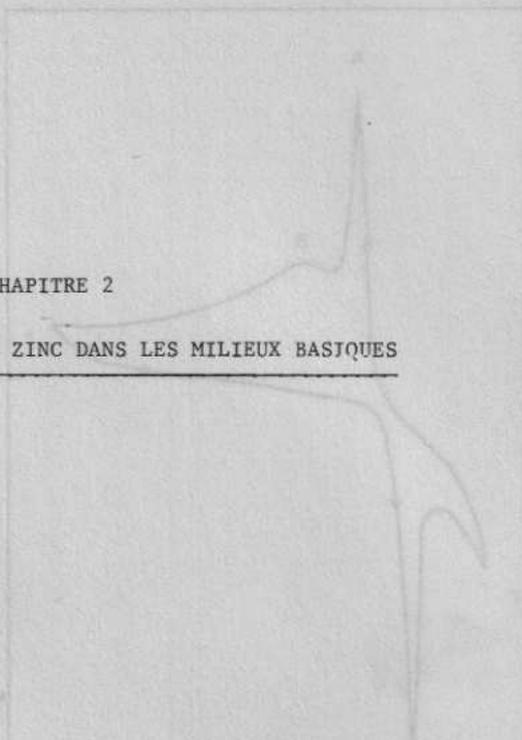
Ce critère est à utiliser avec précaution. En effet des mécanismes de dissolution irréversible en phase adsorbée dont l'espèce diffusante est un anion du solvant<sup>(84-85)</sup>, peuvent mener (quatrième partie, chapitre 2.2.2) à des courbes intensité-potentiel dépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode. Nous pensons qu'il est néanmoins possible d'utiliser ce critère si la courbe  $i = f(V)$  est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, les réactions ayant alors nécessairement lieu en phase adsorbée.

Si l'influence de l'agitation est la même sur des courbes  $i = f(V)$  non stationnaires obtenues par voltammétrie, il sera possible d'utiliser ce critère essentiellement qualitatif pour choisir un mécanisme qui sera testé selon la procédure définie dans la première partie de ce mémoire.

C'est pourquoi nous avons tout d'abord étudié le comportement électrochimique du zinc sur électrode à disque tournant.

CHAPITRE 2

ETUDE VOLTAMMETRIQUE DU ZINC DANS LES MILIEUX BASIQUES



2.1 - CONDITIONS OPERATOIRES

Les électrodes de zinc sont préparées à partir de métaux 99,999 % (Koch Light Laboratories L.T.D.). Elles ont la forme d'un cylindre de métal ajusté dans un corps de plexi-glas qui s'assemble sur l'axe du moteur par rodage conique. Le contact électrique est assuré par un ressort appuyant sur une goupille métallique solidaire des balais en cuivre. Le diamètre de l'électrode est de 0,60 cm. La contre-électrode est une grille de platine de très grande surface ; l'électrode de référence est soit une électrode Hg/HgO fonctionnant dans l'électrolyte de travail, soit une électrode au calomel.

La partie électrique du montage utilisé est constituée d'un potentiostat TACUSSEL PRT 20 2XZ équipé d'un tiroir TP PRT générateur de signaux triangulaires. Les courbes sont enregistrées à l'aide d'un oscilloscope à mémoire TEKTRONIX type 564 B équipé de deux tiroirs différentiels type 2A63. Elles sont photographiées à l'aide d'un appareil POLAROÏD. Pour les faibles vitesses de balayage (inférieures à 1000 mV/mn) les courbes sont tracées sur un enregistreur potentiométrique XY SEFRAM. Le domaine de potentiel étudié recouvre la zone de dissolution anodique du métal et les courbes retenues sont celles obtenues lorsque l'électrode s'est stabilisée, après un nombre de cycles variant de 1 à 10, la stabilisation des électrodes et des courbes étant plus lente pour les solutions de potasse de concentration élevée.

2.2 - ALLURE GENERALE DES COURBES DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

Dans les milieux faiblement basiques (par exemple en potasse 0,1 N) la courbe de voltammétrie cyclique est constituée en oxydation d'un pic A (Fig. 2.1), d'un épaulement B suivi d'un palier de courant résiduel. La partie cathodique se compose d'un pic de réduction C. Les potentiels de pics ont les valeurs suivantes :

	Pic A	Pic C
mV/ENH	-1130	-1350

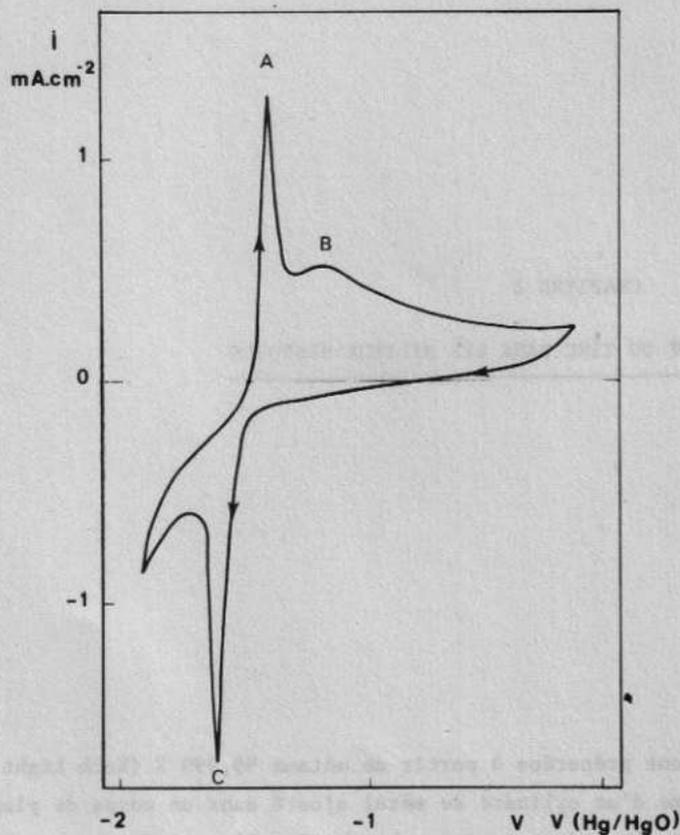


Fig. 2.1 - Voltammétrie cyclique du zinc dans la potasse 0,1 N.

Dans les milieux plus concentrés, potasse 2N par exemple, la partie anodique de la courbe de voltammétrie cyclique a la même allure. L'électrode s'oxyde puis devient passive. Au retour, par contre, nous observons un nouveau pic d'oxydation (pic R, Fig. 2.2) bien qu'il n'y ait pas eu de réduction des produits oxydés. L'électrode se réactive.

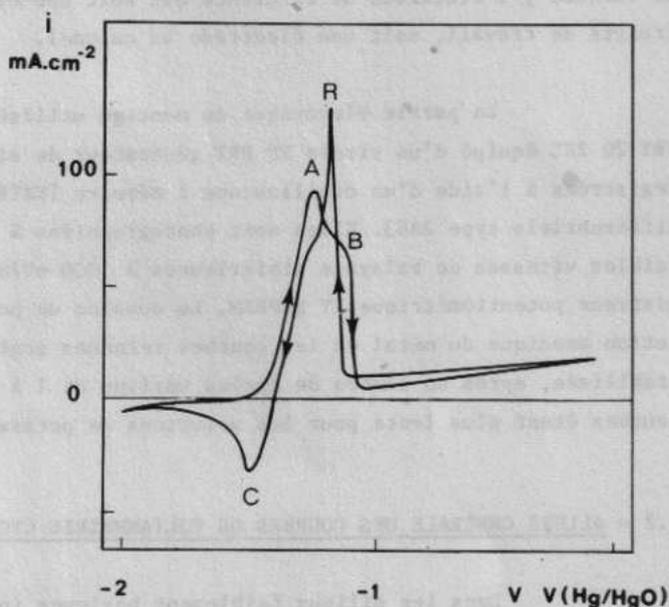


Fig. 2.2 - Voltammétrie cyclique  $1 \text{ V.mn}^{-1}$  du zinc dans la potasse 2 N.

Nous constatons aussi, en accord avec des résultats de POWERS et Col.<sup>(39)</sup> et J.P. ELDER<sup>(40)</sup> que l'amplitude du pic C est faible par rapport à celle du pic A.

L'intensité du pic A croît avec le pH de l'électrolyte (Fig. 2.3) d'une façon non uniforme pour toute la zone de concentration en  $\text{OH}^-$ . Elle varie linéairement avec la concentration en  $\text{OH}^-$  de pH 11 à 13 (Fig. 2.4). Au-delà de pH 13 il y a rupture de pente et la variation n'est plus linéaire.

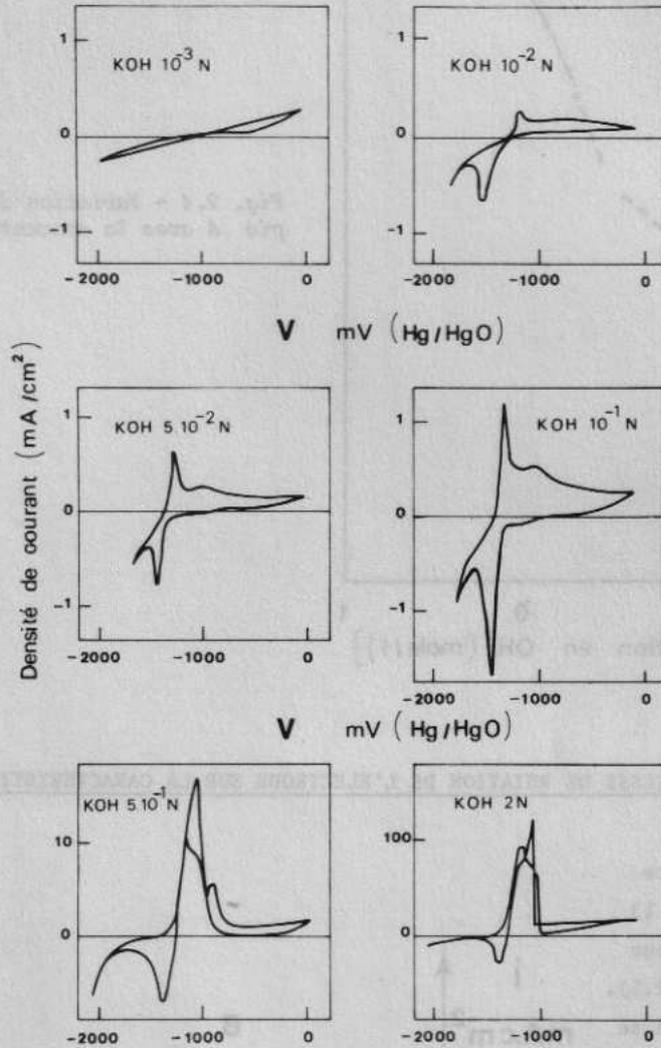


Fig. 2.3 - Voltammétrie cyclique  $1 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$  du zinc dans la potasse  $10^{-3} \text{ N}$  à  $2 \text{ N}$ .

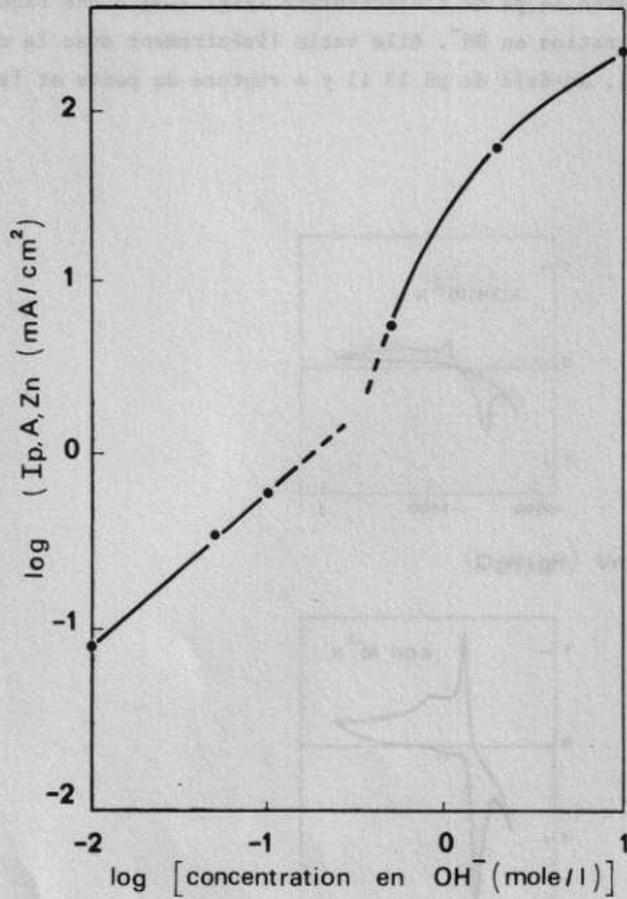


Fig. 2.4 - Variation de l'intensité du pic A avec la concentration en OH<sup>-</sup>.

2.3 - INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION DE L'ELECTRODE SUR LA CARACTERISTIQUE  $i = f(V)$

Ce paramètre a peu d'influence à pH < 13 tant sur la hauteur que sur la forme du pic A (Fig. 2.5). Par contre l'épaulement B se transforme en pic dont l'amplitude croît avec l'agitation ainsi que celle du courant résiduel.

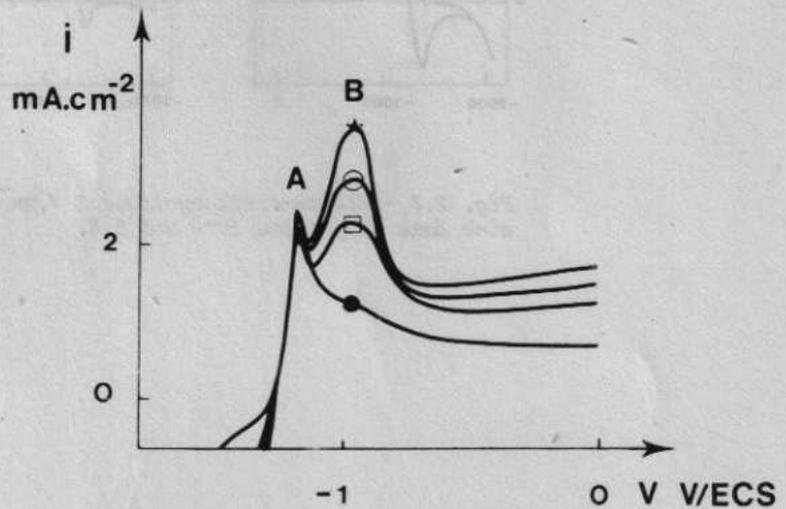


Fig. 2.5 - Voltammétrie cyclique (8 V.mn<sup>-1</sup>) du zinc dans la potasse 0,1 N. Vitesse de rotation de l'électrode ● 0 ; □ 600 ○ 2500 ★ 3000 tr.mn<sup>-1</sup>.

Dans les milieux plus basiques (pH > 13), la vitesse de rotation de l'électrode a une forte influence sur l'amplitude du pic A et celle de l'épaulement B. Leurs valeurs doublent lorsque la vitesse de rotation passe de 0 à 1000 tr/mn. Le courant résiduel augmente dans un rapport 10. Le pic de réactivation R augmente lui aussi avec l'agitation (Fig. 2.6 et 2.7) contrairement au pic C de réduction qui diminue.

Fig. 2.6 - Voltammétrie cyclique (6 V.mm<sup>-1</sup>) du zinc dans la potasse 2 N. Electrode au repos.

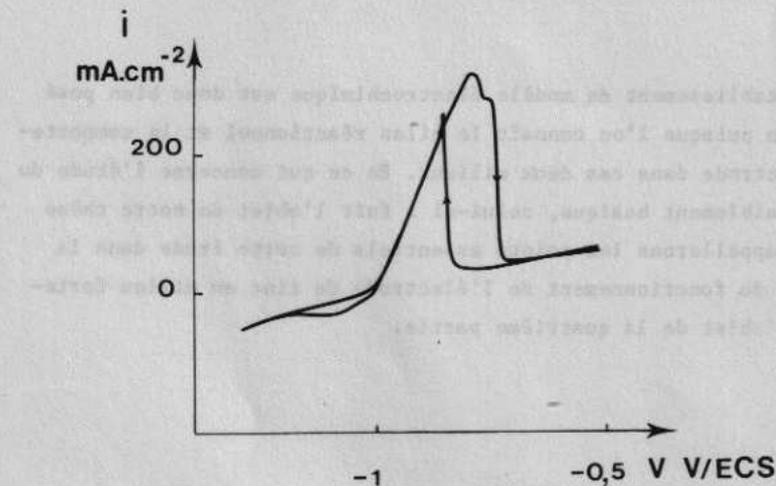
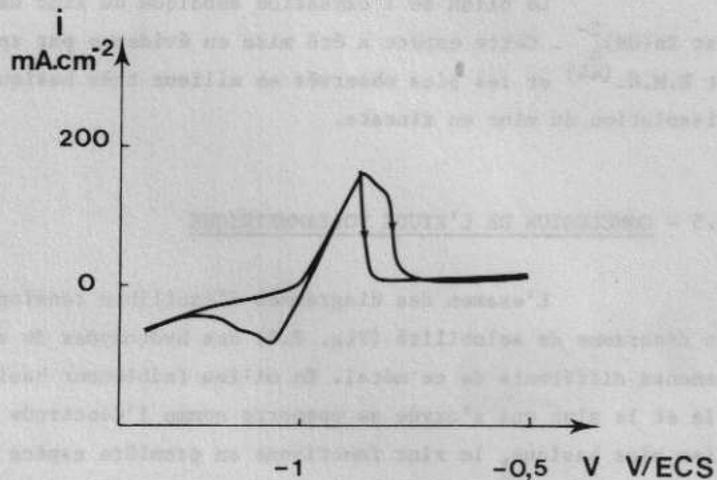


Fig. 2.7 - Voltammétrie cyclique (6 V.mm<sup>-1</sup>) dans la potasse 2 N. Vitesse de rotation de l'électrode 1000 tr.mm<sup>-1</sup>.

#### 2.4 - IDENTIFICATION DES PICS DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

Le bilan de l'oxydation du zinc dans les milieux faiblement basiques semble être ZnO<sup>(41-42)</sup>. Le potentiel du pic A (-1130 mV/ENH) est en bon accord avec le potentiel thermodynamique du couple Zn/ZnO qui est de -1220 mV/ENH. Le pic A peut donc être attribué à l'oxydation de Zn en ZnO.

La diminution de l'amplitude du pic C avec l'agitation est caractéristique de la réduction d'une espèce mise en solution par oxydation d'un métal. En effet, l'agitation accélère la diffusion de cette espèce et en abaisse la concentration à l'électrode. La solubilité de l'oxyde ZnO en  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  étant de  $10^{-4}$  mole. $\ell^{-1}$  dans la potasse 0,1 N, nous pensons que le pic C correspond à la réduction de zincate provenant de la dissolution de l'oxyde de zinc formé par oxydation de l'électrode.

Le bilan de l'oxydation anodique du zinc dans les milieux fortement basiques est  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Cette espèce a été mise en évidence par spectroscopie infra-rouge, Raman<sup>(43)</sup> et R.M.N.<sup>(44)</sup> et les pics observés en milieux très basiques peuvent donc être attribués à la dissolution du zinc en zincate.

## 2.5 - CONCLUSION DE L'ETUDE VOLTAMMETRIQUE

L'examen des diagrammes d'équilibre tension-pH du système zinc-eau (Fig. 2.8) du diagramme de solubilité (Fig. 2.9) des hydroxydes de zinc<sup>(45)</sup> met en évidence deux comportements différents de ce métal. En milieu faiblement basique l'hydroxyde de zinc est insoluble et le zinc qui s'oxyde se comporte comme l'électrode de seconde espèce  $\text{Zn/Zn(OH)}_2$ . En milieu plus basique, le zinc fonctionne en première espèce  $\text{Zn/Zn(OH)}_4^{2-}$ . Ces deux comportements ont été mis en évidence à l'aide de la voltammétrie cyclique. A pH 11, le courant maximal de dissolution du zinc a une valeur  $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$  qui ne dépend pas de la vitesse de rotation. Au contraire, dans la potasse 5 N il en dépend pour devenir dans les mêmes conditions d'expérience égal à  $120 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Dans ces milieux, les courbes de voltammétrie cyclique, activation-passivation, bien qu'ayant la même morphologie, recouvrent deux fonctionnements différents de l'électrode.

Le problème de l'établissement de modèle électrochimique est donc bien posé dans les termes de l'introduction puisque l'on connaît le bilan réactionnel et le comportement électrique général de l'électrode dans ces deux milieux. En ce qui concerne l'étude du comportement du zinc en milieu faiblement basique, celui-ci a fait l'objet de notre thèse de troisième cycle<sup>(46)</sup> et nous rappellerons les points essentiels de cette étude dans la troisième partie. La description du fonctionnement de l'électrode de zinc en milieu fortement basique fera quant à elle l'objet de la quatrième partie.

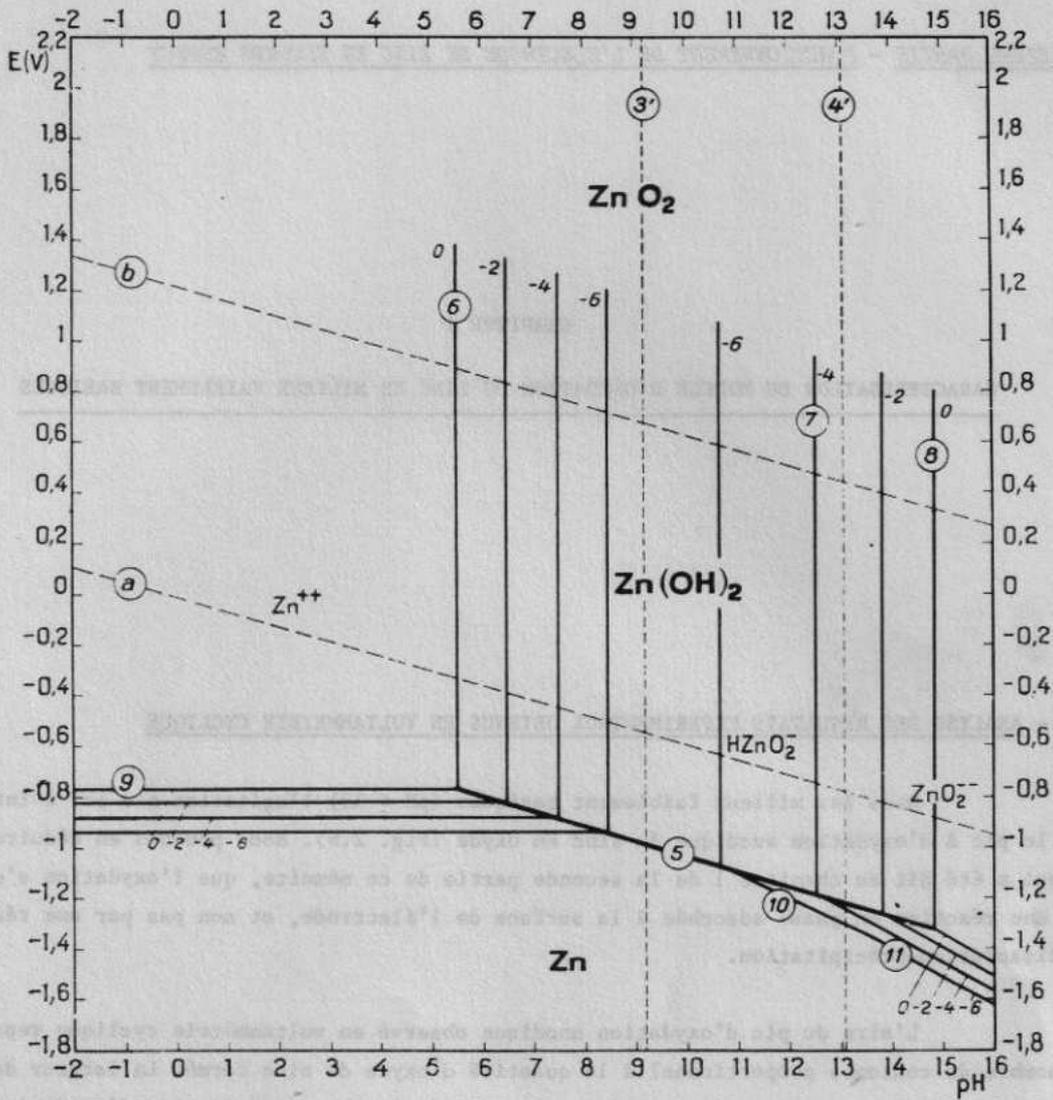


Fig. 2.8 - Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau à 25°C d'après (45).

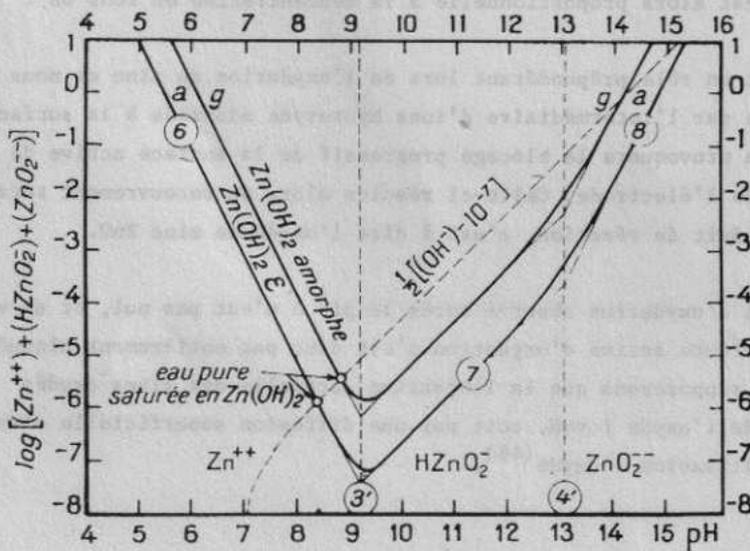


Fig. 2.9 - Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes de zinc à 25°C d'après (45).

CHAPITRE 1

CARACTERISATION DU MODELE D'OXYDATION DU ZINC EN MILIEUX FAIBLEMENT BASIQUES

1.1 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS EN VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

Dans les milieux faiblement basiques ( $\text{pH} < 13$ ) l'agitation n'a pas d'influence sur le pic A d'oxydation anodique du zinc en oxyde (Fig. 2.6). Nous pouvons en déduire, après ce qui a été dit au chapitre 1 de la seconde partie de ce mémoire, que l'oxydation s'effectue par une réaction en phase adsorbée à la surface de l'électrode, et non pas par une réaction de dissolution-précipitation.

L'aire du pic d'oxydation anodique observé en voltammétrie cyclique représente un nombre de coulombs proportionnel à la quantité d'oxyde de zinc formé. La largeur des pics étant, en première approximation, indépendante du pH, les hauteurs de pics d'oxydation sont donc directement proportionnelles aux quantités d'oxyde formées. Comme d'autre part (Fig. 2.5) la hauteur du pic d'oxydation varie linéairement avec la concentration en ions hydroxyde, la quantité d'oxyde de zinc formée est alors proportionnelle à la concentration en ions  $\text{OH}^-$ .

Ceux-ci jouent donc un rôle prépondérant lors de l'oxydation du zinc et nous devons envisager qu'elle s'effectue par l'intermédiaire d'ions hydroxyde adsorbés à la surface de l'électrode. Leur consommation provoquera le blocage progressif de la surface active de l'électrode puis la passivation de l'électrode. Celle-ci résulte alors du recouvrement total des sites d'adsorption par le produit de réaction, c'est à dire l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ .

Le courant résiduel d'oxydation observé après le pic A n'est pas nul, et sa valeur n'est pas négligeable. La surface active d'oxydation n'est donc pas entièrement bloquée par le produit d'oxydation. Nous supposons que la libération partielle des sites oxydés s'effectue soit par dissolution de l'oxyde formé, soit par une diffusion superficielle d'oxyde  $\text{ZnO}$  vers des germes de cristallisation d'oxyde<sup>(46)</sup>.

1.2 - PROPOSITION D'UN MODELE ELECTROCHIMIQUE

Les hypothèses précédentes peuvent se résumer par le schéma réactionnel de la figure 3.1. Un anion hydroxyde OH<sup>-</sup> s'adsorbe sur un site métallique Zn<sub>s</sub> pour former l'adion ZnOH<sup>-</sup><sub>s</sub>. Cette molécule s'oxyde sur le site en oxyde ZnO. Le site s est libéré du produit d'oxydation, soit par dissolution de l'oxyde sous forme de zincate, soit par diffusion superficielle vers un germe de cristallisation. Le site s est ensuite régénéré par diffusion d'un adatome de zinc puis par réadsorption d'un anion hydroxyde. Nous avons présenté (46)

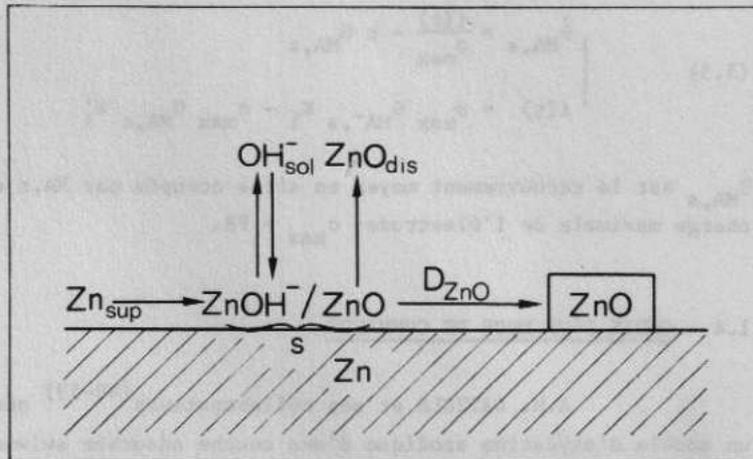


Fig. 3.1 - Schéma réactionnel d'oxydation du zinc en oxyde

le modèle mathématique déduit de cette description et nous ne rappellerons que les hypothèses simplificatrices qui permettent d'aboutir à un modèle "utilisable". Nous montrerons que la complexité du système mathématique établi nécessite le choix d'une entrée particulière pour une identification paramétrique ultérieure.

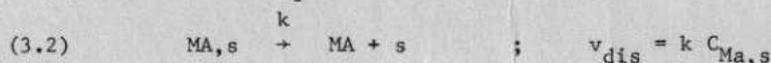
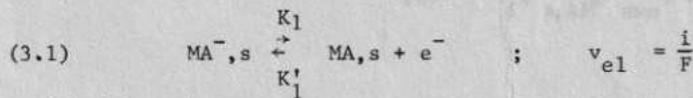
1.3 - ETABLISSEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE

On a pu montrer (46-48), en utilisant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- diffusion infiniment rapide des anions en solution,
- adsorption infiniment rapide selon l'isotherme de Langmuir,
- nombre et rayon des germes de cristallisation constants lors de l'oxydation,
- vitesse de dissolution de MA proportionnelle à la concentration superficielle en sites recouverts par MA,
- flux de cristallisation proportionnel à la concentration moyenne en sites recouverts par MA,
- vitesse de cristallisation infiniment rapide,

que l'oxydation du métal M par les anions A<sup>-</sup> issus du solvant suit une cinétique mixte d'activation-dissolution-diffusion superficielle.

Les processus limitants et leurs vitesses respectives sont les suivants :



k est la constante globale de libération des sites recouverts par MA tant par diffusion superficielle que par dissolution  $k = k_{dis} + k_{dif}$ .

Les équations qui décrivent l'évolution du système s'écrivent alors :

$$(3.3) \quad \begin{cases} \dot{\theta}_{MA,s} = \frac{i(t)}{\sigma_{max}} - k \theta_{MA,s} \\ i(t) = \sigma_{max} \theta_{MA^-,s} K_1 - \sigma_{max} \theta_{MA,s} K'_1 \end{cases}$$

$\theta_{MA,s}$  est le recouvrement moyen en sites occupés par MA,s et  $\theta_{MA^-,s}$  celui en  $MA^-,s$ ,  $\sigma_{max}$  la charge maximale de l'électrode:  $\sigma_{max} = F\beta$ .

#### 1.4 - CHOIX D'UN MODE DE COMMANDE

A.M. BATICLE et ses collaborateurs<sup>(49-53)</sup> ont étudié par voltammétrie linéaire un modèle d'oxydation anodique d'une couche adsorbée suivie de la désorption du produit d'oxydation et le système d'équations auquel ils ont abouti est formellement semblable au nôtre. La commande de l'électrode est de la forme :

$$(3.4) \quad V(t) = V_0 + vt$$

où v est la vitesse de balayage en potentiel.

Le système d'équations (3.3) ne présente pas de solution analytique générale. Il est cependant possible d'obtenir des solutions analytiques particulières en formulant des hypothèses sur les vitesses relatives des différents processus d'électrode. On supposera par exemple que la réaction électrochimique est en quasi-équilibre ou irréversible, comme l'avait proposé SRINIVASAN<sup>(54)</sup> dans un cas plus simple.

Il nous a semblé plus intéressant d'envisager l'utilisation d'une autre commande susceptible de simplifier les équations décrivant l'évolution de l'électrode. L'absence de solution analytique simple est imputable à l'expression liant le courant au potentiel de l'électrode et il est possible, en choisissant le mode d'étude intensiostatique ( $i = \text{constante}$ ) de résoudre analytiquement le système d'équation.

#### 1.5 - DETERMINATION DE LA REPOSE DU MODELE D'OXYDATION DU ZINC A L'ENTREE INTENSIOSTATIQUE

En régime intensiostatique, le système d'équations (3.3) devient :

$$(3.5) \quad \begin{cases} \dot{\theta}_{MA,s} = \frac{i}{\sigma_{max}} - k \theta_{MA,s} & (a) \\ i = \sigma_{max} \theta_{MA^-,s} K_1 - \sigma_{max} \theta_{MA,s} K'_1 & (b) \\ i = \text{constante} \end{cases}$$

Si l'origine des temps est choisie au début de l'oxydation, nous avons comme condition aux limites :  $\theta_{MA,s} = 0$  pour  $t = 0$ .

La solution de l'équation différentielle (3.5a) s'écrit :

$$(3.6) \quad \theta_{MA,s} = \frac{i}{k\sigma_{\max}} (1 - \exp - kt)$$

La densité de courant est liée à la tension de l'électrode par la relation :

$$(3.7) \quad i = \sigma_{\max} \left( \frac{\sigma}{\sigma_{\max}} - \theta_{MA,s} \right) K - \sigma_{\max} \theta_{MA,s} K'$$

où  $\sigma$  est la charge de l'électrode avant toute oxydation.

En supposant  $\alpha = 0,5$ , l'équation (3.7) permet d'aboutir à l'expression de  $V$  en fonction de  $\theta_{MA,s}$  :

$$(3.8) \quad V(\theta_{MA,s}) = \frac{2RT}{F} \text{Log} \frac{i + i^2 + 4 k_1 k'_1 \sigma_{\max}^2 \left( \frac{\sigma}{\sigma_{\max}} - \theta_{MA,s} \right) \theta_{MA,s}}{2 k_1 \sigma_{\max} \left( \frac{\sigma}{\sigma_{\max}} - \theta_{MA,s} \right)}$$

puis de  $i$  et de  $t$  :

$$(3.9) \quad V(t) = \frac{2RT}{F} \text{Log} \frac{ik + \{i^2 k^2 + 4 k_1 k'_1 i [1 - \exp(-kt)] \cdot [k\sigma - i [1 - \exp(-kt)]]\}^{1/2}}{2 k_1 [k\sigma - i [1 - \exp(-kt)]]}$$

La fraction moyenne de sites recouverts par MA croît avec le temps et tend vers la valeur  $\theta_{MA,s} = \frac{i}{k\sigma_{\max}}$ .

L'hypothèse d'une électrode en équilibre d'adsorption vis à vis de la solution entraîne la condition supplémentaire :

$$(3.10) \quad \theta_{MA,s} + \theta_{MA^-,s} = \frac{\sigma}{\sigma_{\max}}$$

Deux comportements seront donc à envisager selon que la valeur limite de  $\theta_{MA,s}$  est inférieure ou supérieure à  $\frac{\sigma}{\sigma_{\max}}$  ; condition qui s'écrit :

$$(3.11) \quad \frac{i}{k\sigma_{\max}} \leq \frac{\sigma}{\sigma_{\max}} \quad \text{où : } i < k\sigma$$

### 1.5.1 - $i < k\sigma$ : établissement d'un régime stationnaire

Nous avons représenté sur la figure 3.2 la réponse transitoire d'une électrode soumise à des échelons de courant tels que  $i < k\sigma$ . Le potentiel de l'électrode tend vers une valeur constante, il s'établit un état stationnaire.

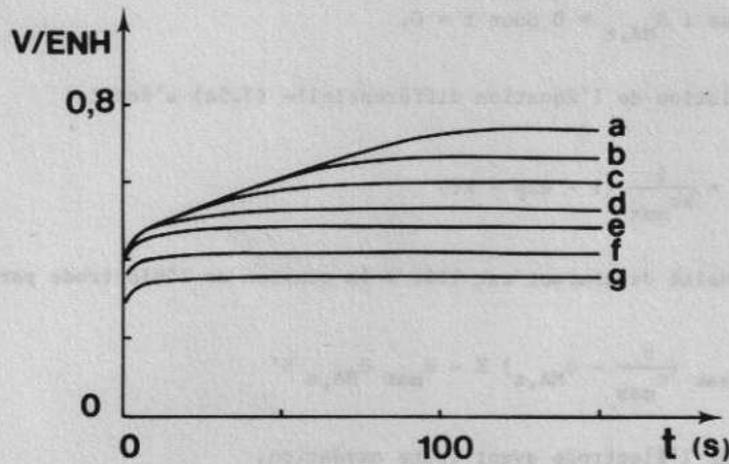


Fig. 3.2 - Variations du potentiel de l'électrode en fonction du temps calculées pour :  
 $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$  ;  $\sigma = 10^{-4} \text{ Cb.cm}^{-2}$  ;  $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ;  $k'_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   
 $i = 0,9999.10^{-5}$  (a) ;  $0,999.10^{-5}$  (b) ;  $0,99.10^{-5}$  (c) ;  $0,9.10^{-5}$  (d) ;  
 $0,8.10^{-5}$  (e) ;  $0,1.10^{-5}$  (f) ;  $0,01.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  (g).

Les courbes  $V = f(t)$  de la figure 3.2 permettent de construire la caractéristique stationnaire de l'électrode en reportant la valeur limite du potentiel en fonction de la densité de courant imposée. On observe alors une vague cinétique de dissolution (Fig. 3.3)

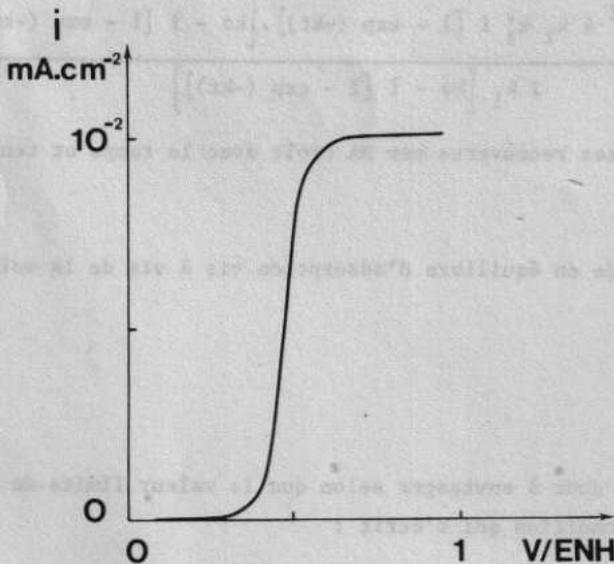


Fig. 3.3 - Vague cinétique de dissolution selon le mécanisme 3.1-3.2 calculée pour :  
 $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$   
 $\sigma = 10^{-4} \text{ Cb.cm}^{-2}$   
 $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 $k'_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

L'expression analytique de cette vague peut s'obtenir de deux manières différentes. En effet, si on calcule la limite du potentiel lorsque le temps tend vers l'infini dans l'équation (3.9) on obtient la valeur stationnaire :

$$(3.12) \quad V_{st} = \lim_{t \rightarrow \infty} V(t) = \frac{2RT}{F} \text{Log} \frac{ik + \{i^2 k^2 + 4 k_1 k'_1 i [k\sigma - i]\}^{1/2}}{2 k_1 [k\sigma - i]}$$

Il est possible d'autre part de reprendre le système d'équations (3.3) :

$$\begin{cases} \dot{\theta}_{MA,s} = \frac{i}{\sigma_{max}} - k \theta_{MA,s} \\ i = \sigma_{max} \theta_{MA^-,s} K_1 - \sigma_{max} \theta_{MA,s} K'_1 \end{cases}$$

La condition de stationnarité qui s'écrit  $\dot{\theta}_{MA,s} = 0$  permet d'obtenir l'expression du recouvrement stationnaire :

$$(3.13) \quad \theta_{MA,s} = \frac{i}{\sigma_{max} k}$$

et celle du courant :

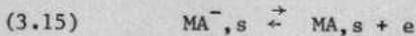
$$(3.14) \quad i = \frac{\sigma k K_1}{k + K_1 + K'_1}$$

expression qui permet bien de retrouver (3.12) si l'on suppose que  $\alpha = 0,5$

### 1.5.2 - $i > k\sigma$ : étude du régime transitoire d'oxydation

La fraction  $\theta_{MA,s}$  de sites recouverts par MA croît et ne peut devenir supérieure à  $\frac{\sigma}{\sigma_{max}}$  puisque l'électrode est toujours en équilibre d'adsorption vis à vis des anions de la solution.

Lorsqu'elle atteint cette valeur, la concentration superficielle en sites recouverts par  $MA^-$  est nulle et la réaction électrochimique :



ne peut plus se dérouler à la vitesse imposée : le potentiel croît brusquement jusqu'à celui d'un autre système (oxydation de l'eau par exemple). Il y a transition.

La figure 3.4 représente les courbes  $V = f(t)$  calculées à partir de l'équation pour différentes valeurs typiques des paramètres.

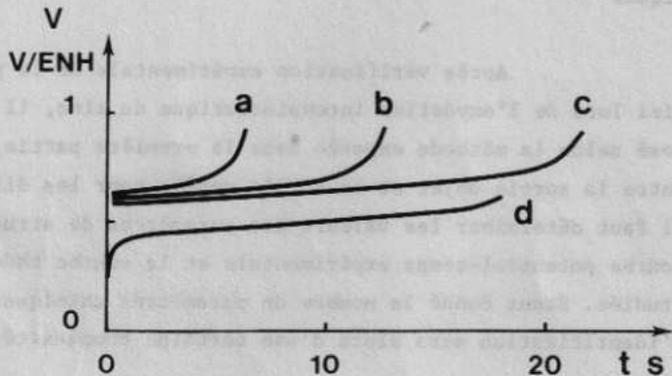


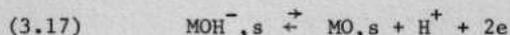
Fig. 3.4 - Variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps :  
 a,b,c :  $k = 10^{-8} s^{-1}$  ;  $k' = 10^{-8} s^{-1}$  ;  $k = 0,07 s^{-1}$  ;  
 $\sigma = 10^{-4} Cb.cm^{-2}$   
 $i = 20$  (a) ;  $12$  (b) ;  $9$  (c)  $\mu A.cm^{-2}$   
 d :  $k = 10^{-3} s^{-1}$  ;  $k' = 10^{-8} s^{-1}$  ;  $k = 0,1 s^{-1}$  ;  
 $\sigma = 10^{-4} Cb.cm^{-2}$   
 $i = 12 \mu A.cm^{-2}$

La valeur du temps de transition s'obtient en faisant  $\Theta_{MA,s} = \frac{\sigma}{\sigma_{\max}}$  dans l'équation (3.6). Il vient :

$$(3.16) \quad \tau = -\frac{1}{k} \text{Log} \left( 1 - \frac{k\sigma}{i} \right)$$

### 1.6 - METHODE D'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE EN MODE INTENSIOSTATIQUE

L'étape électrochimique d'oxydation du métal M par les anions  $\text{OH}^-$  s'écrit :



L'expression du courant  $i$  d'oxydation devient :

$$(3.18) \quad i = 2 \left[ k_1 \sigma_{\max} \Theta_{\text{MOH}^-,s} \exp \frac{2\alpha FV(t)}{RT} - k'_1 (\text{H}^+) \sigma_{\max} \Theta_{\text{MO},s} \exp - \frac{2(1-\alpha)FV(t)}{RT} \right]$$

L'hypothèse d'une diffusion très rapide des  $\text{OH}^-$  permet de supposer que leur concentration en solution est constante. Si le proton formé lors de la réaction électrochimique ne passe pas par un intermédiaire adsorbé à la surface de l'électrode et si sa recombinaison en solution est rapide, sa concentration peut aussi être considérée comme constante et l'expression du courant sera :

$$(3.19) \quad i = 2 \left[ k_1 \sigma_{\max} \Theta_{\text{MOH}^-,s} \exp \frac{2\alpha FV(t)}{RT} - k'' \sigma_{\max} \Theta_{\text{MO},s} \exp - \frac{2(1-\alpha)FV(t)}{RT} \right]$$

où :

$$(3.20) \quad k'' = k'_1 (\text{H}^+)$$

L'expression (3.19) est identique à celle relative au courant dans le système (3.5), et notre modèle permet de décrire l'oxydation intensiostatique du zinc en milieu basique.

Après vérification expérimentale de la présence de cette transition de potentiel lors de l'oxydation intensiostatique du zinc, il convient, pour vérifier le modèle proposé selon la méthode exposée dans la première partie, d'effectuer une série d'identifications entre la sortie objet et la sortie modèle pour les différents niveaux de l'entrée utilisée. Il faut déterminer les valeurs des paramètres de structure qui minimisent l'écart entre la courbe potentiel-temps expérimentale et la courbe théorique pour chaque valeur de courant étudiée. Etant donné le nombre de paramètres chimiques  $k$  et  $\sigma$ , électrochimiques  $k$  et  $k'$ , l'identification sera alors d'une certaine complexité.

#### 1.6.1 - Etude des fonctions de sensibilité relative des paramètres de structure

Nous les avons calculées numériquement à l'aide de la relation (1.29) :

$$\gamma_i(V) = \lim_{\Delta p_i \rightarrow 0} \frac{i(V, p_i + \Delta p_i) - i(V, p_i)}{\Delta p_i / p_i}$$

(Fig. 3.5), pour un point arbitraire de l'espace paramétrique.

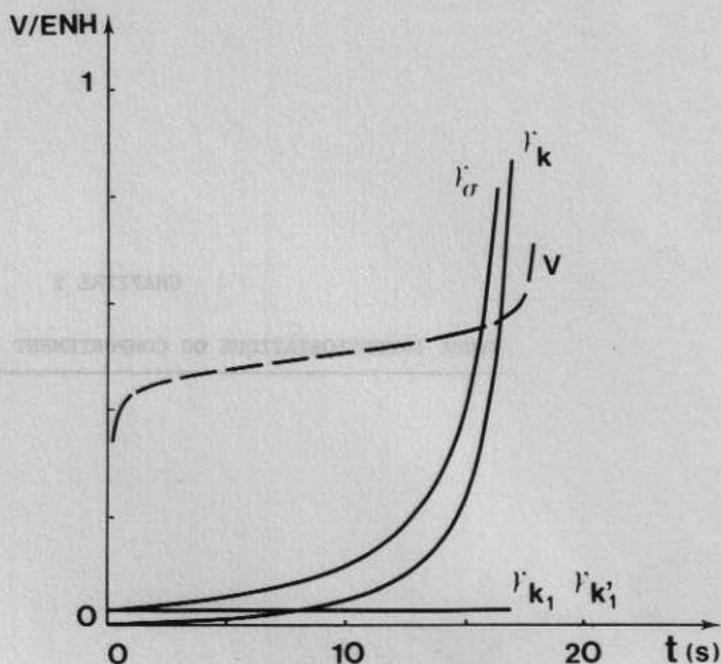


Fig. 3.5 - Variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps calculée pour :  
 $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$  ;  $\sigma = 10^{-4} \text{ Cb.cm}^{-2}$  ;  
 $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ;  $k'_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   
 et fonctions de sensibilité relative des paramètres de structure.

Ces résultats montrent que les fonctions de sensibilité  $\gamma_k$  et  $\gamma_\sigma$  deviennent prépondérantes lorsque la durée d'oxydation augmente et qu'elles tendent vers l'infini au voisinage du temps de transition alors que celles des paramètres  $k$  et  $k'$  restent sensiblement constantes. La valeur du potentiel au voisinage du temps de transition sera donc essentiellement fonction des paramètres non électrochimiques et l'observation de ce temps de transition ne permettra que leur détermination.

Ce résultat est naturellement compatible avec la loi de variation théorique du temps de transition  $\tau = \frac{1}{k} \text{Log} \left( 1 - \frac{k\sigma}{i} \right)$ , loi qui ne fait apparaître ni  $k_1$  ni  $k'_1$ .

Une identification partielle peut donc s'envisager si l'on ne considère que la loi de variation du temps de transition avec le courant d'oxydation. C'est cette méthode que nous avons précédemment utilisée<sup>(46)</sup> et dont nous rappelons le principe : une étude expérimentale de la loi de variation du temps de transition effectuée pour plusieurs concentrations en ions hydroxyde permet la détermination des paramètres  $\sigma$  et  $k$ . On peut alors vérifier que le sens de variation des paramètres  $\sigma$  et  $k$  est compatible avec le sens physique que nous leur avons accordé.

## CHAPITRE 2

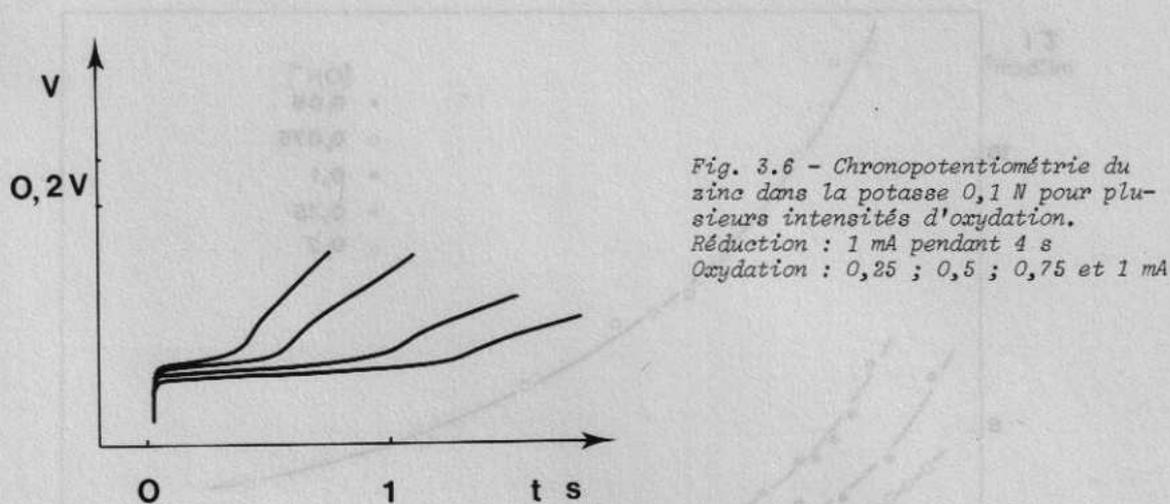
### ETUDE INTENSIOSTATIQUE DU COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE DE ZINC

#### 2.1 - MODE OPERATOIRE

Nous utilisons les mêmes électrodes que précédemment. Elles sont polies lors de chaque changement de solution. Pour un pH donné les produits d'oxydation sont réduits électrochimiquement. Pour cela nous avons utilisé un potentiostat TACUSSEL PRT 20 2XZ équipé d'un tiroir TP PRT et un générateur de signaux GSATP. Une série de voltammétrie cyclique est effectuée jusqu'à stabilisation de l'électrode et obtention d'une courbe reproductible. Ensuite, grâce à une boîte de commutation dont le principe de fonctionnement a été décrit par ailleurs<sup>(55)</sup>, nous avons réalisé une réduction intensiostatique de durée constante suivie d'une oxydation à intensité constante. Le nombre de coulombs de réduction est choisi de telle sorte qu'il soit supérieur au nombre de coulombs d'oxydation maximum obtenu pour de faibles intensités afin de réduire tout l'oxyde formé. Ainsi, nous pouvons fixer une intensité d'oxydation, enregistrer les courbes chronopotentiométriques, réduire l'oxyde formé puis renouveler l'opération pour une nouvelle intensité.

#### 2.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des courbes typiques d'oxydation du zinc dans la potasse 0,1 N sont reproduites sur la figure 3.6. Elles présentent deux temps de transition, puis le potentiel augmente vers celui d'oxydation de l'eau. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par voltammétrie cyclique. Le premier temps de transition correspond au pic A d'oxydation et le second à l'épaule B (Fig. 2.1).



Dans l'hypothèse d'un premier temps de transition résultant du recouvrement complet des sites accessibles par les produits d'oxydation, nous devons vérifier que sa loi de variation suit la loi théorique déduite du modèle. Pour cela nous avons travaillé dans des solutions de différentes concentrations en  $\text{OH}^-$  et tracé les courbes  $\tau = f(i)$  et  $\tau i = f(i)$  correspondantes (Fig. 3.7 et 3.8).

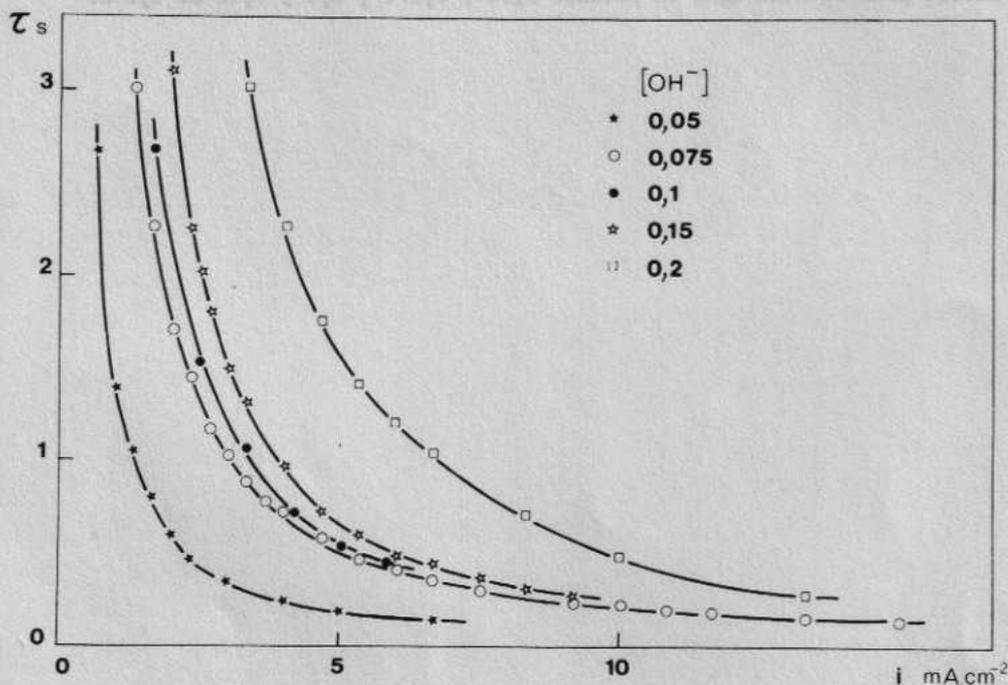


Fig. 3.7 - Variation du temps de transition avec la densité de courant d'oxydation pour le zinc dans la potasse 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 et 0,2 N.

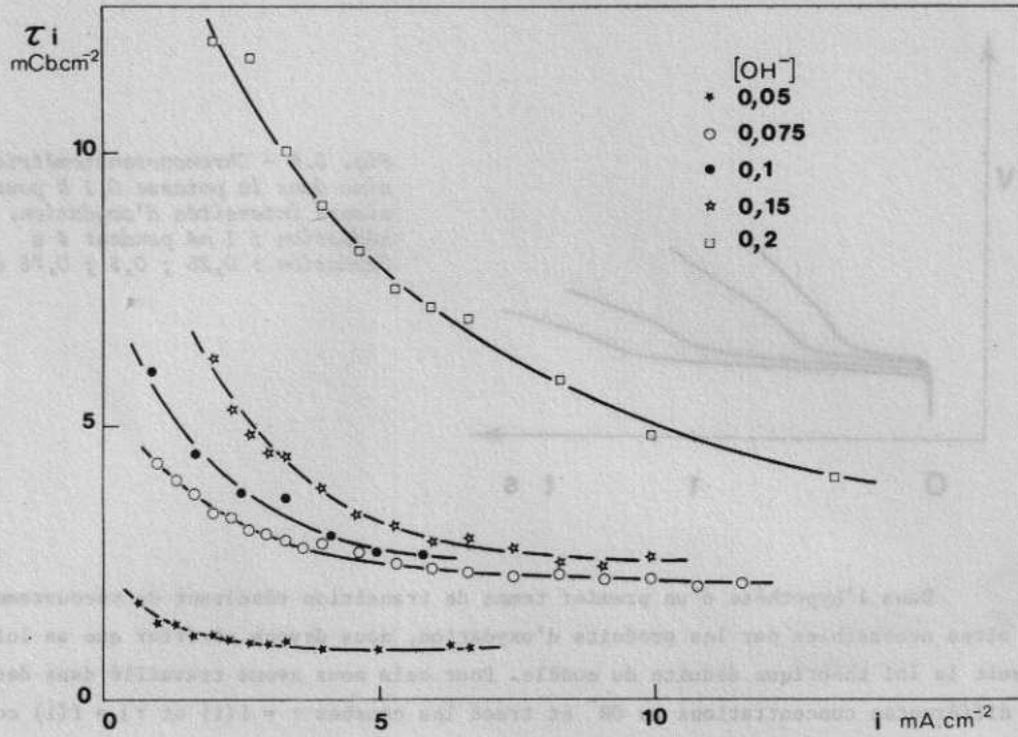
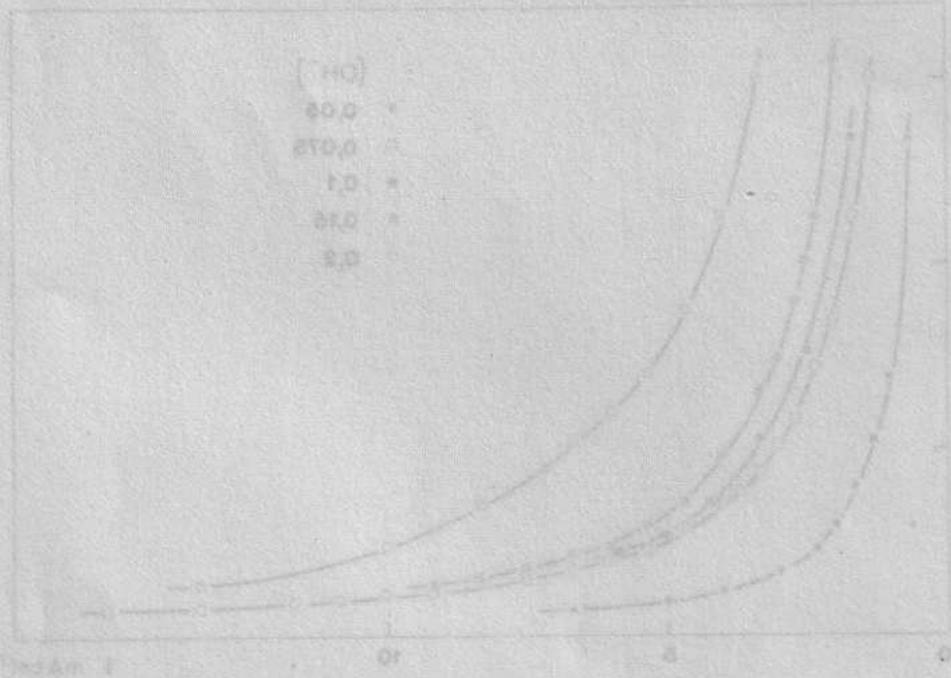
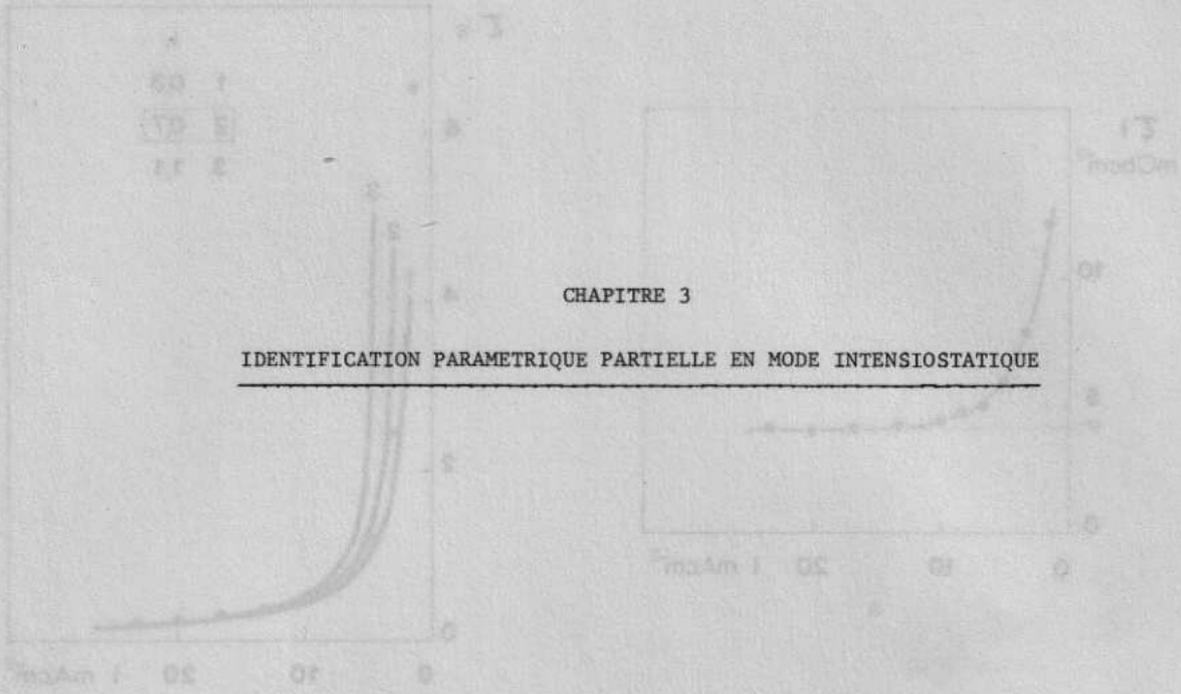


Fig. 3.8 - Variation du nombre de coulombs avec la densité de courant d'oxydation pour le zinc dans la potasse 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 et 0,2 N.





CHAPITRE 3

IDENTIFICATION PARAMETRIQUE PARTIELLE EN MODE INTENSIOSTATIQUE

3.1 - DETERMINATION DES PARAMETRES  $\sigma$  ET  $k$

La limite de  $\tau i = \frac{1}{k} \text{Log} (1 - \frac{k\sigma}{i})$  lorsque  $i$  tend vers l'infini est égale à  $\sigma$ , en effet, pour une intensité d'oxydation forte, les réactions de libération des sites deviennent négligeables et l'on est ramené au cas classique de l'oxydation d'une monocouche adsorbée.

Il n'est donc pas nécessaire de calculer et de minimiser une distance objet-modèle et il est possible de déterminer graphiquement  $\sigma$  en travaillant pour de fortes valeurs de l'intensité d'oxydation.

Les courbes expérimentales  $\tau i = f(i)$  (Fig. 3.8) admettent une limite lorsque  $i$  est suffisamment grand.  $\sigma$  sera déterminé graphiquement à partir de ces courbes, la valeur de l'asymptote nous donnant celle de  $\sigma$  pour le pH étudié.

En partant de cette valeur nous pouvons tracer une série de courbes théoriques  $\tau = f(i)$  pour différentes valeurs du paramètre  $k$  et les comparer avec la courbe expérimentale.

Nous chercherons tout d'abord à obtenir une bonne coïncidence pour les fortes valeurs de la densité de courant en ajustant  $\sigma$  autour de la valeur trouvée précédemment puis nous calerons les courbes théoriques sur les points expérimentaux en faisant varier  $k$  (Fig. 3.9).

Sur la figure 3.10 nous avons porté les courbes  $\tau = f(i)$  expérimentales ainsi que les courbes théoriques construites à partir des valeurs retenues pour les deux paramètres  $\sigma$  et  $k$ .

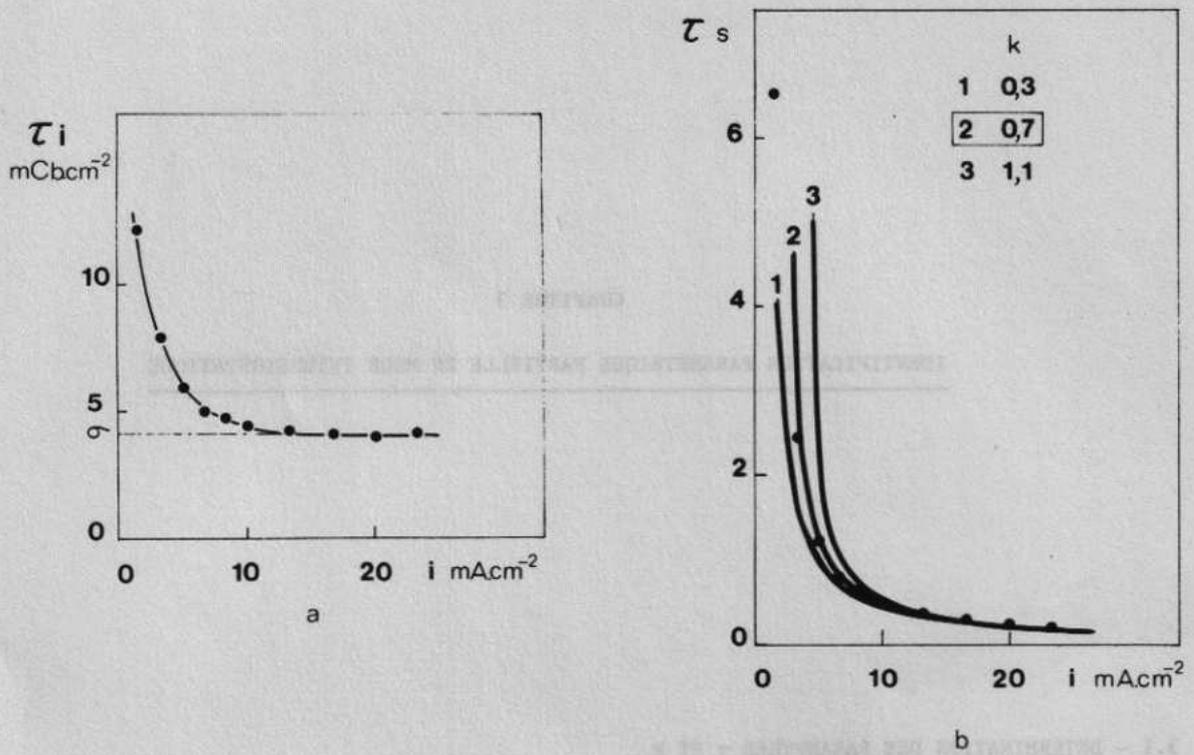


Fig. 3.9 - Détermination des paramètres  $\sigma$  et  $k$  - (a) détermination de  $\sigma$  (exprimé en  $\text{mCb}\cdot\text{cm}^{-2}$ )  
 (b) détermination de  $k$  (exprimé en  $\text{s}^{-1}$ )

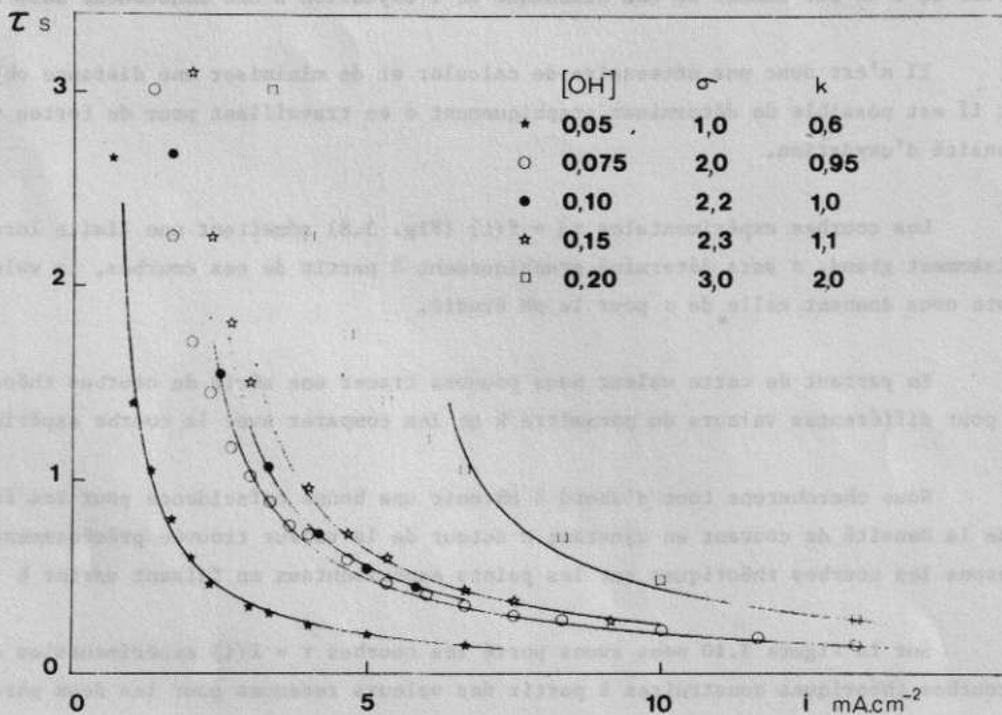


Fig. 3.10 - Points expérimentaux et courbes théoriques  $\tau = f(i)$  du zinc dans la potasse 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,15 et 0,2 N.  $\sigma$  est exprimé en  $\text{mCb}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $k$  en  $\text{s}^{-1}$ .

Nous constatons une bonne concordance entre la courbe théorique et la courbe expérimentale pour la solution la moins basique (KOH 0,05 N). Cette concordance diminue lorsque la concentration en OH<sup>-</sup> augmente et devient très faible pour les solutions les plus basiques (KOH 0,2 N). La détermination des paramètres est très imprécise pour ces dernières car la limite expérimentale de  $\sigma_i$  n'a pas été atteinte.

### 3.2 - LOIS DE VARIATIONS DES PARAMETRES $\sigma$ ET $k$

#### 3.2.1 - Variation de $\sigma$ avec la concentration en OH<sup>-</sup>

D'après notre modèle,  $\sigma$  varie avec la concentration en OH<sup>-</sup> selon l'isotherme de Langmuir d'équation :

$$(3.21) \quad \sigma = \frac{K(OH^-)}{1 + K(OH^-)} \sigma_{\max}$$

et nous constatons (Fig. 3.11) qu'il est possible de trouver une valeur de  $\sigma_{\max}$  et de  $k$  telles que l'isotherme construite à partir de ces deux valeurs passe par les points expérimentaux.

Ces valeurs sont compatibles avec celles obtenues par T.I. POPOVA qui a montré que des quantités d'électricité voisines (2-2,5 mCb.cm<sup>-2</sup>) étaient suffisantes pour passer une électrode de zinc dans la potasse 0,25 N<sup>(56-57)</sup>.

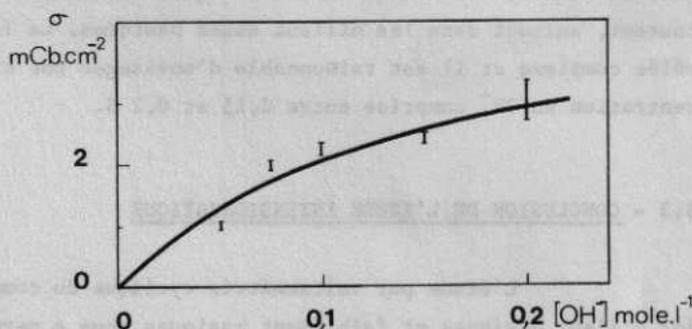
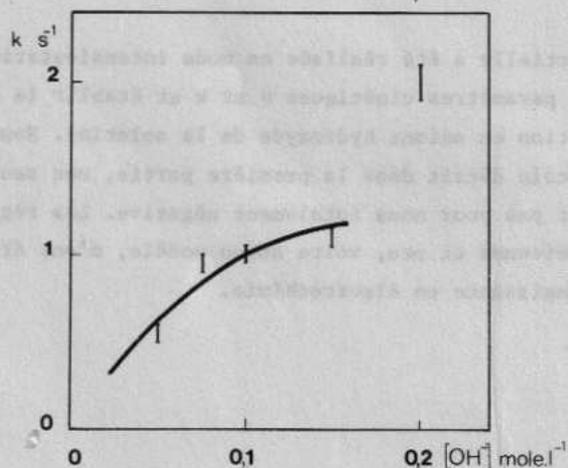


Fig. 3.11 - Variation de  $\sigma$  avec la concentration en OH<sup>-</sup>. Points expérimentaux et courbe théorique calculés selon l'équation (3.21) pour  $K = 7 \text{ mole}^{-1}.l$  et  $\sigma_{\max} = 5 \text{ mCb.cm}^{-2}$ .

#### 3.2.2 - Variation de $k$ avec la concentration en OH<sup>-</sup>



Nous avons reporté les valeurs de  $k$  en fonction de la concentration en OH<sup>-</sup> (Fig. 3.12). Celles-ci sont trop dispersées pour que nous puissions en déduire une loi de variation du paramètre  $k$ .

Fig. 3.12 - Variation de  $k$  avec la concentration en OH<sup>-</sup>.

Nous notons pourtant qu'il semble exister une discontinuité dans la variation de ce paramètre. En effet, la valeur obtenue pour la potasse 0,2 N s'écarte notablement de celles déterminées pour des solutions moins basiques. Nous devons rapprocher cette constatation de celle effectuée lors de l'étude voltammétrique où nous avons observé une discontinuité pour la variation du pic A du zinc dans la même zone de pH que celle observée pour k (Fig. 2.4).

La constante k de libération des sites est la somme des deux constantes  $k_{dif}$  et  $k_{dis}$ . Nos résultats expérimentaux et théoriques permettent de connaître cette somme mais pas de faire le partage entre les deux constantes. Cependant, nous avons montré, dans le cas du cadmium<sup>(46)</sup> que  $k_{dif}$  varie linéairement avec la concentration en  $OH^-$ . En admettant qu'il en soit de même pour le zinc, la discontinuité de variation sur k pourra être attribuée à une augmentation de  $k_{dis}$ .

Les prévisions théoriques ont pu être vérifiées qualitativement. Des remarques peuvent être faites concernant la validité des hypothèses. En effet, nous avons vu qu'il existait un écart entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales à faible densité de courant, surtout dans les milieux assez basiques. La loi empirique de variation de k s'est révélée complexe et il est raisonnable d'envisager une croissance brusque de  $k_{dis}$  pour une concentration en  $OH^-$  comprise entre 0,15 et 0,2 N.

### 3.3 - CONCLUSION DE L'ETUDE INTENSIOSTATIQUE

L'étude par voltammétrie cyclique du comportement électrochimique du zinc dans les milieux basiques et faiblement basiques nous a permis de montrer que le phénomène de passivation de ce métal pouvait être la conséquence d'une réaction en phase adsorbée entre le métal et les anions hydroxyde adsorbés.

Nous avons montré qu'il n'était pas possible pour ce modèle électrochimique de calculer analytiquement les équations des courbes de voltammétrie cyclique, mais que le système d'équations décrivant l'évolution des concentrations superficielles se simplifiait pour une entrée intensiostatique. Dans ce dernier cas, nous avons déduit les lois théoriques de variation du potentiel avec le temps, et celles de variation du temps de transition avec le courant imposé.

Une identification paramétrique partielle a été réalisée en mode intensiostatique. Nous avons pu ainsi déterminer la valeur de deux paramètres cinétiques  $\sigma$  et k et établir le sens de variation de ces paramètres avec la concentration en anions hydroxyde de la solution. Nous n'avons pas pu vérifier le modèle selon le protocole décrit dans la première partie, une seule entrée ayant été utilisée. Cette conclusion n'est pas pour nous totalement négative. Les règles de la méthode du modèle sont en effet très draconiennes et peu, voire aucun modèle, n'ont été véritablement élaborées et vérifiées à notre connaissance en électrochimie.

QUATRIEME PARTIE - FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE DE ZINC EN PREMIERE ESPECE

CHAPITRE 1

CARACTERISATION PREALABLE EN MILIEU FORTEMENT BASIQUE

Le comportement du zinc dans la potasse 5 N observé en voltammétrie cyclique (deuxième partie, chapitre 2) peut être décrit par un mécanisme de dissolution-précipitation. En effet, le pic d'oxydation et de réactivation augmentent avec la vitesse de rotation de l'électrode en accord avec les prévisions de ce mécanisme (Fig. 2.6 et 2.7). La morphologie des courbes de voltammétrie cyclique n'est pas propre au cas de l'oxydation du zinc en milieu basique et un processus de passivation-réactivation se rencontre aussi pour d'autres métaux comme le fer en milieu sulfurique et nitrique<sup>(58)</sup>.

C'est à EPELBOIN et Col.<sup>(59)</sup> que l'on doit la remise en cause du mode potentiostatique comme moyen d'étude de la passivation du fer en milieu sulfurique. Ils ont montré que les transitions brusques de courant entre l'état actif de dissolution du fer et l'état passif proviennent du mode opératoire utilisé, c'est à dire de la régulation potentiostatique et non d'un changement brusque de mécanisme électrochimique. L'utilisation d'un nouveau type de régulation a permis de faire disparaître les transitions brusques de courant et d'observer des courbes de passivation continues à états stationnaires multiples en forme de Z.

L'étude des modes de commande a déjà été abordée en électrochimie lors de l'étude de la dissolution anodique du nickel en milieu sulfurique<sup>(60-61)</sup> et les phénomènes de passivation liés à l'apparition de comportements oscillatoires de l'électrode ont fait l'objet d'importantes revues bibliographiques<sup>(62-63)</sup>.

Le choix de mode opératoire adapté au tracé des courbes  $i = f(V)$  peut s'effectuer par l'étude du lieu de transfert représenté dans le plan de NYQUIST<sup>(64,91)</sup>. Il est nécessaire dans cette méthode, soit de supposer un mécanisme réactionnel et d'en déduire l'impédance d'électrode correspondante, soit d'envisager successivement les différents types de diagrammes que l'on peut rencontrer en cinétique électrochimique. Dans le chapitre suivant, nous montrerons que ce problème peut s'étudier plus simplement dans l'hypothèse d'une électrode de fonction de transfert du premier ordre. La recherche du mode de commande adapté

s'effectue alors directement à partir de la forme de la caractéristique statique recherchée, sans qu'il soit nécessaire de s'intéresser initialement à un mécanisme dont l'élaboration est précisément le but. Cette étude ne permettra que d'établir une condition nécessaire de tracé complet de la caractéristique, il sera néanmoins possible d'éliminer les lois de commande qui ne peuvent pas convenir au tracé de la courbe  $i = f(V)$  étudiée.

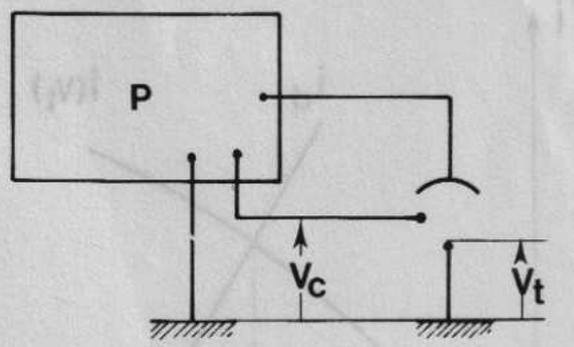
CHAPITRE 2

ETUDE DU TRACE DES CARACTERISTIQUES STATIQUES INTENSITE-POTENTIEL

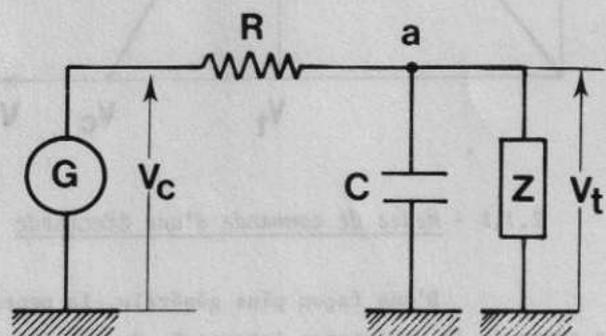
2.1 - ETUDE DES DIFFERENTS MODES DE COMMANDE STATIONNAIRES

2.1.1 - Points de fonctionnement statique, droite de charge d'une électrode

Considérons une cellule d'électrolyse à trois électrodes alimentée par un potentiostat (Fig. 4.1-1). En régime statique, celui-ci se comporte comme une alimentation à résistance interne nulle et la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est asservie au potentiel de consigne  $V_c$  du potentiostat. Si la résistance  $R$  de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence n'est pas négligeable, l'électrode de travail peut être considérée comme un dipôle commandé par le potentiel  $V_c$  d'un générateur de résistance interne  $R$  (Fig. 4.1.2). La capacité  $C$  qui apparaît sur le schéma rend compte de celle de la double couche de l'électrode de travail, celle des connections, etc...



1



2

Fig. 4.1 -  
 1 - Cellule d'électrolyse à trois électrodes alimentée par un potentiostat  
 2 - Electrode de travail pilotée par un générateur de résistance interne  $R$ .

Au repos, le courant qui traverse l'électrode est nul. Le régime transitoire d'établissement d'un état statique de fonctionnement lorsqu'une d.d.p. est appliquée aux bornes de l'électrode (Fig. 4.1-2) dépend des caractéristiques électriques de l'ensemble circuit de commande-cellule d'électrolyse. En appliquant les lois de KIRCHOFF au noeud a du circuit on obtient l'équation différentielle autonome qui caractérise le régime transitoire :

$$(4.1) \quad C \dot{V}_t = \frac{1}{R} (V_c - V_t) - I(V_t) = f(V_t)$$

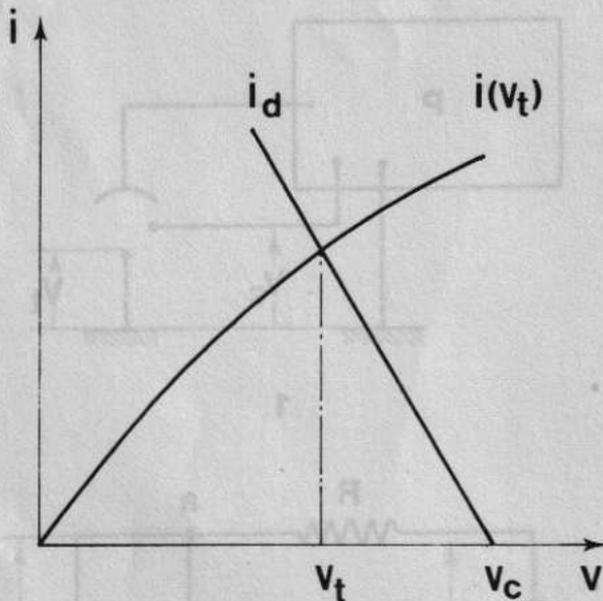
Dans cette expression  $V_t$  est le potentiel de l'électrode de travail.

La capacité C n'est plus traversée par aucun courant lorsque le point de fonctionnement statique est atteint et l'équation (4.1) devient :

$$(4.2) \quad \frac{1}{R} (V_c - V_t) = I(V_t)$$

L'expression analytique  $I(V_t) = f(V_t)$  n'étant pas connue, il est impossible de déterminer les points singuliers (ou zéros) de l'équation différentielle (4.1). Ceux-ci peuvent s'obtenir à l'aide d'une méthode graphique classique<sup>(65)</sup>. Les points de fonctionnements statiques solutions de l'équation (4.2) sont en effet les points d'intersection de la caractéristique  $I = I(V_t)$  de l'électrode étudiée et de la droite de charge de l'électrode d'équation :

$$(4.3) \quad I_d = \frac{1}{R} (V_c - V_t)$$



Ils ne dépendent que de la caractéristique statique étudiée de la position de cette droite (Fig. 4.2).

Fig. 4.2 - Droite de charge et point de fonctionnement statique d'une électrode.

### 2.1.2 - Modes de commande d'une électrode

D'une façon plus générale, la pente de la droite de charge est déterminée par la somme de la résistance interne  $R_i$  du potentiostat, de celle  $R_{el}$  de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et des résistances

parasites  $R_s$  (fils, etc...) en série avec l'électrode de travail :

$$(4.4) \quad R = R_i + R_{el} + R_s$$

Si  $R$  est positif, le potentiel de l'électrode de travail  $V_t$  est en "retard" de la quantité  $RI$  sur celui de consigne du potentiostat (Fig. 4.3), l'électrode est commandée par une alimentation à résistance interne positive. Si la valeur de  $R$  est nulle, la droite de charge est verticale, le potentiel de l'électrode de travail est égale à celui  $V_c$  de consigne et l'électrode est gouvernée en mode potentiostatique vrai. Si  $R$  est infini, le potentiostat se comporte comme une alimentation à résistance interne infinie, la droite de charge est horizontale, l'électrode est gouvernée en courant (mode intensiostatique). Il est possible, si l'on place dans le circuit une impédance négative de valeur suffisante, de générer une alimentation à résistance interne négative. Le potentiel  $V_t$  de l'électrode est en "avance" de la quantité  $RI$  par rapport à  $V_c$  (potentiel de consigne du potentiostat). L'électrode est alors commandée par une droite de charge à pente positive.

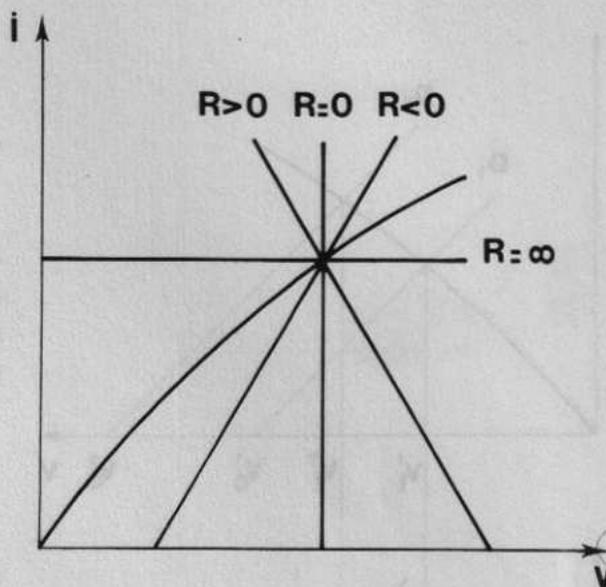


Fig. 4.3 - Lois de commande réalisables à l'aide d'un potentiostat.

### 2.1.3 - Choix des lois de commande

Un potentiostat est une alimentation qui permet de réaliser diverses lois de commande qui ne conviennent pas indifféremment au tracé des différentes courbes  $i = f(V)$  que l'on rencontre en cinétique électrochimique. Il est bien connu par exemple que les caractéristiques statiques en forme de  $N$  ne sont pas traçables complètement par une commande intensiostatique et que les courbes multivoques en forme de  $Z$  mises en évidence par EPELBOIN et Col. (59) ne le sont ni en mode intensiostatique ni en mode potentiostatique.

Il semble donc utile de disposer d'une méthode qui permette de choisir la loi de commande adaptée au tracé complet de certaines courbes intensité-potentiel. L'interprétation graphique de l'équation différentielle (4.1), appelée encore méthode cinématique permet d'éliminer les lois de commande qui ne conviennent pas au tracé de la caractéristique étudiée.

2.1.3.1 - Etude de la stabilité des points de fonctionnement des caractéristiques statiques

a) - Courbes biunivoques

Nous envisagerons tout d'abord le tracé d'une courbe intensité-potentiel biunivoque à l'aide d'une régulation à résistance interne positive. Nous supposons que le potentiel de consigne  $V_c$  suit une loi en escalier.

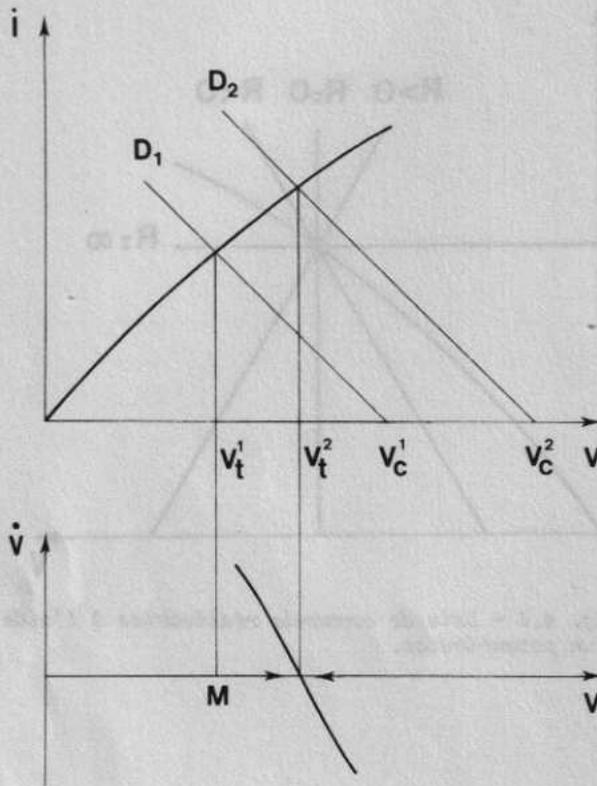


Fig. 4.4 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  biunivoque à l'aide d'une régulation à résistance interne positive.

croît donc avec le temps ; M se déplace asymptotiquement jusqu'au nouveau point de fonctionnement d'abscisse  $V_t^2$ , et le potentiel de l'électrode va croître de  $V_t^1$  en  $V_t^2$ . La caractéristique étant continue on admettra que tous les points de la courbe peuvent être atteints en choisissant un incrément de tension  $\Delta V_c$  suffisamment petit. Tous les points de la caractéristique biunivoque peuvent donc être atteints au moyen d'une régulation à résistance interne positive. Le tracé complet et réversible de la courbe est donc possible.

La représentation graphique  $\dot{V}_t = f(V_t)$  permet d'étudier qualitativement la stabilité des points de fonctionnement statiques de l'électrode. Considérons un système qui possède un état d'équilibre statique et supposons qu'une perturbation momentanée l'écarte de son état d'équilibre, on dira <sup>(66-69)</sup> :

Passons du point de fonctionnement  $V_t^1$  au point  $V_t^2$ . Au temps  $t_2$  le potentiel de l'alimentation passe de  $V_c^1$  à  $V_c^2$  et la droite de charge  $D_1$  se déplace en  $D_2$  (Fig. 4.4).

Si l'impédance  $Z$  d'électrode se réduit à une résistance pure, le comportement non stationnaire est dû à la seule capacité  $C$  et le régime transitoire est caractérisé par l'équation différentielle (4.1) :

$$(4.5) \quad C \dot{V}_t = \frac{1}{R} (V_c - V_t) - I(V_t) = I_{D_2} - I(V_t)$$

Nous avons tracé la courbe représentative de fonction  $\dot{V}_t = f(V_t)$  dans le plan  $\dot{V}_t, V_t$ . Celle-ci a été obtenue par la soustraction  $\dot{V}_t = I_{D_2} - I(V_t)$ . Elle s'annule pour le point de fonctionnement statique de l'électrode. Sur la droite  $V_t \in ]-\infty, +\infty[$  le point M représente (Fig. 4.4) le potentiel  $V_t$  aux bornes de l'électrode de travail. Pour  $t < t_2$  le point M a pour abscisse  $V_t^1$ . La droite de charge se déplaçant pour  $t = t_2$ , la dérivée du potentiel de l'électrode de travail par rapport au temps  $\dot{V}_t$  devient positive.  $V_t$

- que le système est stable si la perturbation disparaissant le système revient vers son état d'équilibre initial (équilibre stable),

- que le système est instable si la perturbation disparaissant le système s'écarte de son état d'équilibre initial (équilibre instable).

Supposons que le point de fonctionnement statique  $V_t^2$  soit atteint (Fig. 4.4) et qu'une perturbation  $\delta V_c$  de la loi de commande l'en écarte momentanément pendant un temps  $\delta t$ . La droite de charge se déplace alors en  $D_2 + \delta D$ . Elle revient en  $D_2$  lorsque la perturbation s'annule. Le point M s'est déplacé en  $V_t^2 + \delta V_t$  pendant la durée de la perturbation et M se trouve alors à droite ou à gauche de  $V_t^2$  selon le signe de  $\delta V_t$ . Si  $\delta V_t$  est positif,  $\dot{V}_t$  est négatif, la perturbation cessant  $V_t$  va décroître avec le temps jusqu'à ce que M revienne en  $V_t^2$ . De même, si  $\delta V_t$  est négatif,  $\dot{V}_t$  est positif et M reviendra en  $V_t^2$ . Le point de fonctionnement statique  $V_t^2$  est alors appelé asymptotiquement stable au sens de LYAPUNOFF<sup>(66)</sup>.

Ce résultat se symbolise en faisant apparaître sur la même figure la caractéristique étudiée et l'ensemble des droites de charges utilisées, représentation introduite par FRANCK<sup>(70)</sup>. Les flèches sur les droites de charge indiquent alors très simplement si le point de fonctionnement considéré est stable ou non<sup>(62)</sup>, (Fig. 4.5).

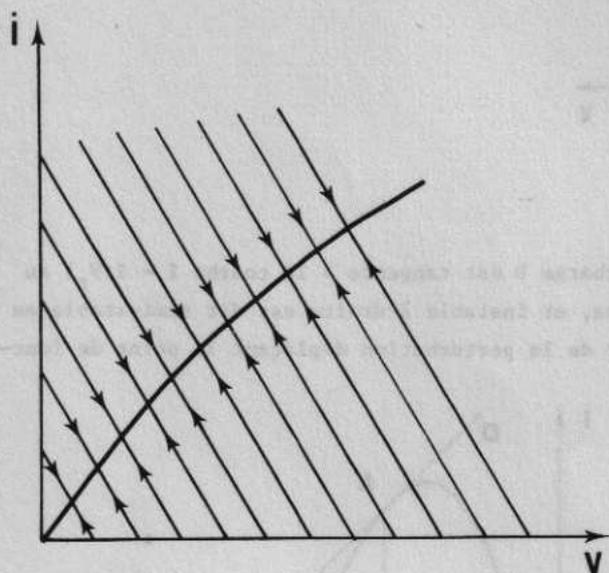


Fig. 4.5 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  biunivoque à l'aide d'une régulation à résistance interne positive : stabilité des points de fonctionnement.

b) - Courbes univoques en intensité

Si l'on désire tracer une caractéristique intensité-potential en forme de N à l'aide d'une régulation à résistance interne positive, la droite de charge utilisée peut présenter en se déplaçant parallèlement à elle-même un point de tangence à la caractéristique  $I = f(V)$  (Fig. 4.6). Considérons, au voisinage du point de tangence la droite de charge D. Son intersection avec la courbe  $I = f(V)$  d'abscisse  $V_t^1$  reste un point de fonctionnement stable tant que la largeur de la perturbation demeure inférieure à la valeur limite  $\delta V_{lim}$ . Dans le cas contraire,  $\dot{V}_t$  devient positif et  $V_t$  croît jusqu'à atteindre le troisième point d'abscisse  $V_t^3$  d'intersection de la droite de charge et de la courbe intensité-potential de l'électrode. On vérifie aisément que la largeur de la perturbation admise diminue lorsque la droite de charge tend vers celle qui est tangente en A à la courbe intensité-potential (Fig. 4.6).

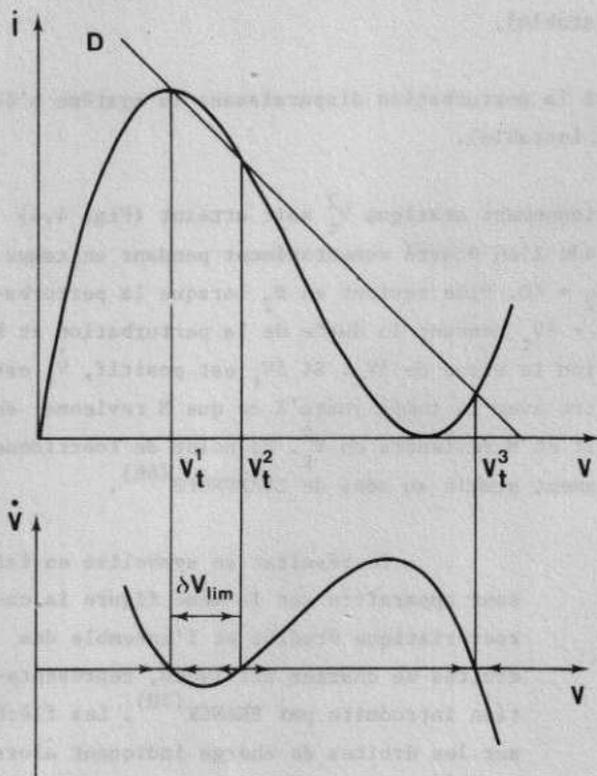


Fig. 4.6 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de N à l'aide d'une régulation à résistance interne positive.

Elle s'annule si la droite de charge D est tangente à la courbe  $I = I(V_t)$  au point A. Ce point d'équilibre, stable à gauche, et instable à droite est dit semi-stable au sens de LYAPUNOFF. Quelle que soit la largeur de la perturbation déplaçant le point de fonctionnement vers la droite,  $\dot{V}_t$  devient positif et  $V_t$  croît jusqu'en  $V_t^2$  second point d'intersection de la droite de charge et la courbe intensité-potential de l'électrode. Une alimentation n'est jamais totalement stable et le point A de la courbe ne pourra pas être atteint. On observera une transition rapide de A vers B dès que la perturbation limite  $\delta V_{lim}$  devient inférieure à la perturbation moyenne de l'alimentation. Cette transition s'effectuera en première approximation le long de la droite de charge D. La portion AB de la courbe  $I = f(V)$  ne sera pas tracée (Fig. 4.7).

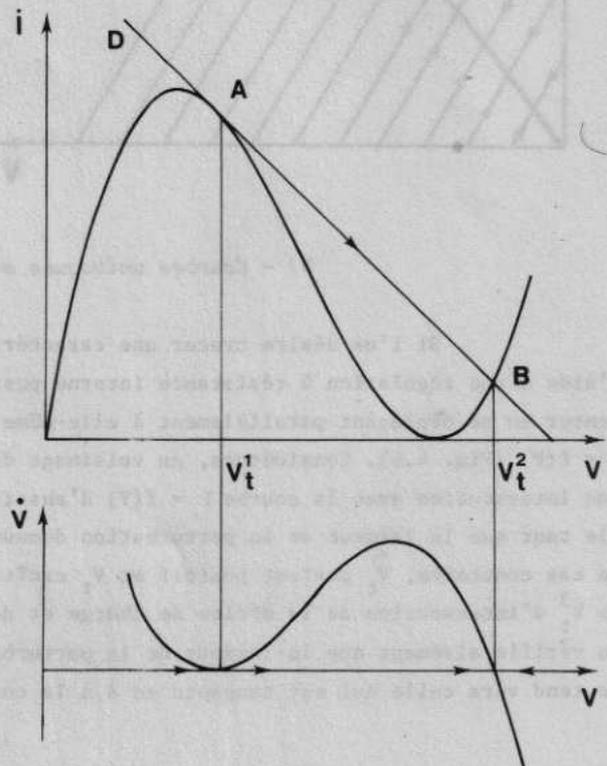


Fig. 4.7 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de N à l'aide d'une régulation à résistance interne positive : cas d'une droite de charge tangente à la courbe.

Si l'exploration en potentiel est inversée à partir de B, la droite de charge devient tangente à la courbe intensité-potentiel en C. On observe une nouvelle transition aperiodique (Fig. 4.8). La courbe enregistrée présente alors une hysteresis, la partie AC de la courbe ne sera tracée ni à potentiel croissant, ni à potentiel décroissant. La courbe  $I = f(V)$  obtenue est donc incomplète. On pourrait vérifier que la largeur de l'hysteresis diminue avec la resistance interne de la regulation jusqu'à disparaître lorsque la droite de charge ne presente plus de point de tangence avec la courbe. En particulier l'utilisation d'une droite de charge verticale permet le tracé complet de la courbe en forme de N.

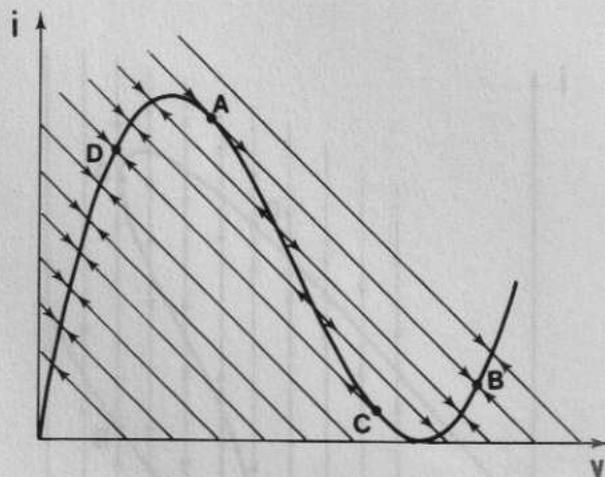
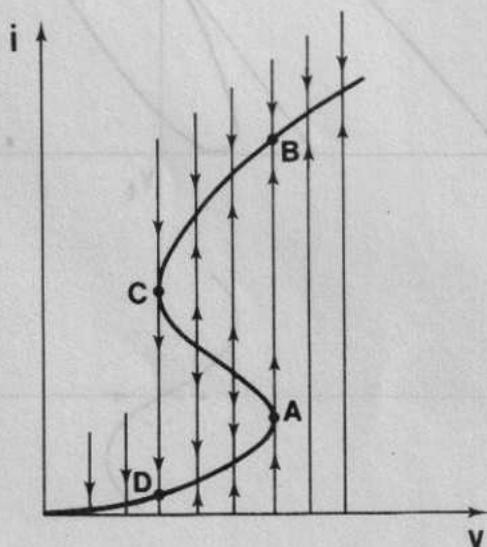


Fig. 4.8 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de N à l'aide d'une régulation à résistance interne positive : stabilité des points de fonctionnement.

Il est donc nécessaire que la droite de charge et la courbe  $I = f(V)$  n'ait aucun point de tangence pour que son tracé soit complet.

Dans le cas contraire, on observe une transition aperiodique vers un autre point de fonctionnement statique. Cette transition provient alors de la rupture de stabilité de l'ensemble régulation utilisée, système électrochimique, et non du système électrochimique lui-même. Ces résultats permettent d'éliminer certaines lois de commande en fonction des différentes formes de la caractéristique d'électrode.

c) - Courbes multivoques en intensité. Courbes en S.



De telles courbes ont été présentées récemment dans le cas de l'électrocristallisation du zinc<sup>(71-73)</sup>. Dans ce cas le tracé de la courbe est incomplet en mode potentiostatique (Fig. 4.9). Son graphe présente un hysteresis provoqué par la rupture de la régulation. On ne peut espérer tracer entière la courbe en forme de S qu'à l'aide d'une régulation à droite de charge qui ne présente plus de points de tangence avec la courbe intensité-potentiel, horizontale par exemple.

Fig. 4.9 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de S en mode potentiostatique : stabilité des points de fonctionnement.

d) - Courbes multivoques, courbes en Z

L'existence de courbes intensité-potential multivoques en forme de Z a été mise en évidence dans le cas de dissolution anodique du fer en milieu sulfurique<sup>(64)</sup>, nitrique<sup>(76)</sup>, celle du cobalt en milieu acide<sup>(77)</sup>, du titane en milieu fluorhydrique<sup>(78)</sup>, et plus récemment dans le cas du zinc en milieu basique<sup>(79)</sup>. De telles courbes ne peuvent être tracées entièrement, ni en mode potentiostatique (Fig. 4.10) ni en mode intensiostatique. Seule une régulation à droite de charge à pente positive (Fig. 4.11) peut convenir à leurs tracés.

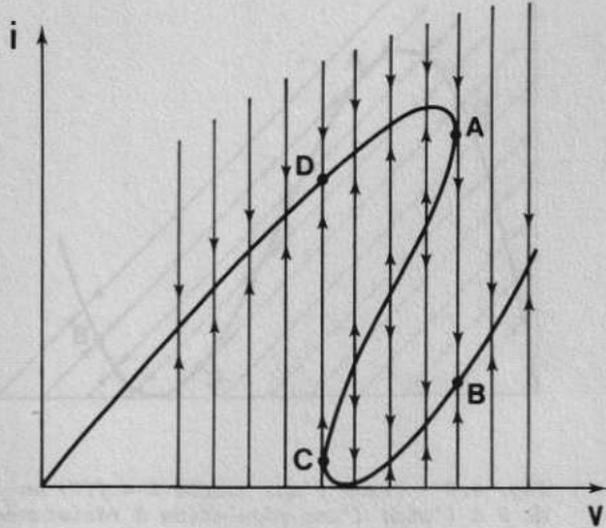


Fig. 4.10 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de Z en mode potentiostatique : stabilité des points de fonctionnement.

En effet, si un dispositif électronique rend négative la résistance interne de la régulation lorsque le point P de la caractéristique est atteint (Fig. 4.11), l'étude de l'expression  $\dot{V}_t$  dans le plan  $\dot{V}, V$  montre que le nouveau point de fonctionnement statique d'abscisse  $V_t$  est stable.

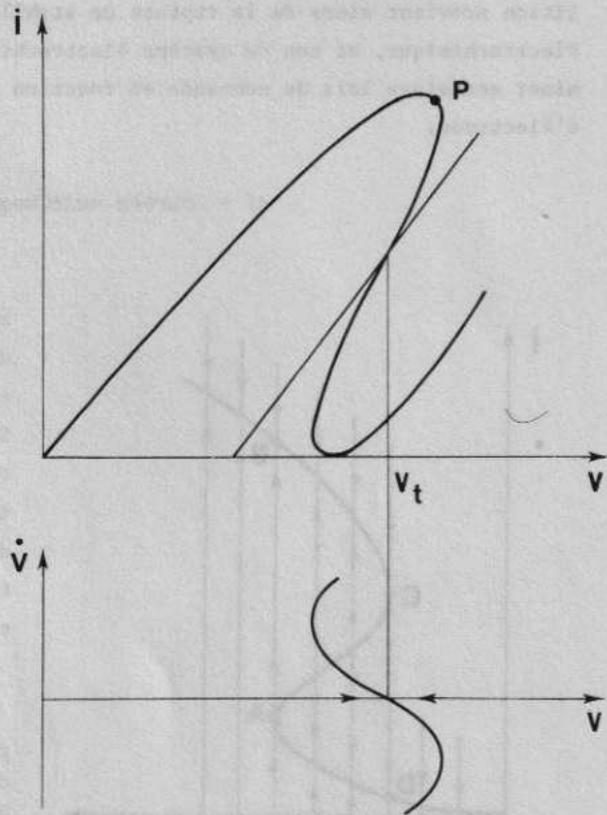


Fig. 4.11 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de Z à l'aide d'une régulation à résistance interne négative.

2.1.4 - Les limites d'application de la méthode cinématique

L'étude de la stabilité des points de fonctionnement peut s'effectuer aussi par linéarisation de la caractéristique statique. Dans ce cas, on pose  $I(V_t) = \frac{V_t}{R_o}$  où  $R_o$  est la résistance dynamique au voisinage du point de fonctionnement considéré, alors  $\dot{I} = \frac{1}{R_o} \dot{V}_t$  et l'équation différentielle (4.1) s'écrit :

$$(4.6) \quad R_o C \dot{I} = \frac{1}{R} (V_c - R_o I) - I$$

Prenons la transformée de Laplace de cette équation :

$$(4.7) \quad L \{R_o C \dot{I}\} = L \left\{ \frac{1}{R} (V_c - R_o I) - I \right\}$$

$$C R_o p \bar{I} = \frac{1}{R} (\bar{V}_c - R_o \bar{I}) - \bar{I}$$

où :

$$(4.8) \quad \begin{cases} \bar{I} = L \{I\} \\ \bar{V}_c = L \{V_c\} \end{cases}$$

$V_c$  est le signal d'entrée du système et  $I$  le signal de sortie. La transmittance (ou fonction de transfert) qui est le rapport de la transformée de Laplace du signal de sortie sur celle du signal d'entrée est alors une admittance du premier ordre :

$$(4.9) \quad H(p) = \frac{\bar{I}}{\bar{V}_c} = \frac{1}{Z(p)} = \frac{\frac{1}{RC}}{R_o \left\{ p + \frac{1}{C} \left( \frac{1}{R_o} + \frac{1}{R} \right) \right\}}$$

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un système linéaire soit stable est que tous les pôles (valeurs de  $p$  annulant le dénominateur) de sa transmittance aient leur partie réelle négative<sup>(69)</sup>.

La partie réelle du pôle du dénominateur :

$$(4.10) \quad D(p) = p + \frac{1}{C} \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R_o} \right]$$

est du signe de  $-\left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R_o} \right]$ .

La comparaison des valeurs respectives de  $R$  et de  $R_o$  permet de retrouver les résultats obtenus à l'aide de la méthode cinématique, les conditions de stabilité dépendent bien pour les fonctions de transfert du premier ordre des positions relatives de la caractéristique statique et de la droite de charge. Il n'en est plus de même pour la plupart des systèmes électrochimiques dont la transmittance est en général d'ordre supérieur. Les conditions de stabilité de tels systèmes ne dépendent plus seulement de la position relative de la droite de charge et de la caractéristique statique étudiée.

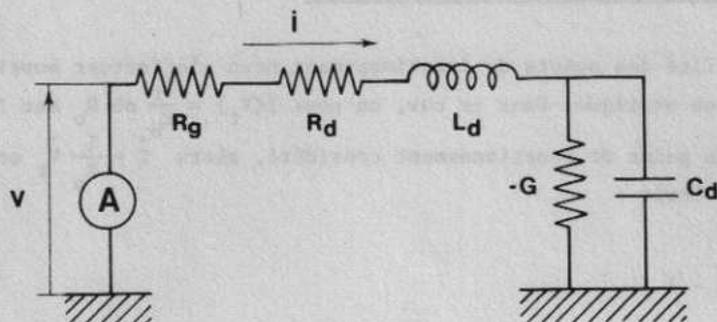


Fig. 4.12 - Schéma équivalent d'une diode tunnel alimentée par une alimentation A.

C'est ce que nous allons montrer à partir du schéma électrique de la figure 4.12 ; celui-ci constitué d'une inductance  $L_d$ , d'une capacité  $C_d$  et d'une conductance négative  $-G$ , est le circuit équivalent d'une diode tunnel dont la caractéristique statique, en forme de cloche, est comparable aux caractéristiques d'activation-passivation rencontrées en électrochimie. L'admittance d'un tel circuit s'écrit :

$$(4.11) \quad H(p) = \frac{\bar{I}(p)}{\bar{V}(p)} = \frac{C_d p - G}{L_d C_d p^2 + (R C_d - L_d G) p + (1 - R G)}$$

où  $R$  est la somme de la résistance interne de la diode ( $R_d$ ) et de celle du générateur ( $R_g$ ).

Les conditions de stabilité de la diode tunnel sont alors les suivantes<sup>(80)</sup> :

$$(4.12) \quad \frac{L_d G}{C_d} < R < \frac{1}{G}$$

Il est, par exemple, théoriquement possible de gouverner l'ensemble de la courbe intensité-potentiel d'une diode tunnel GENERAL ELECTRIC 1N 3717, ( $L_d = 0,5$  nH,  $R_d = 0,52$   $\Omega$ ,  $C_d = 10$  pF,  $G = 0,04$  mho), sans que celle-ci entre en oscillation si la valeur de la résistance  $R_g$  reste comprise entre 1  $\Omega$  et 24  $\Omega$ . En fait, le circuit de commande utilisé en mode potentiostatique n'est pas un générateur idéal et le calcul de stabilité devrait être effectué à partir du circuit équivalent global (générateur, câbles de raccordement, diode, etc...). Ce calcul montre alors qu'une inductance parasite de 6 nH en série avec la diode suffit pour que l'on sorte du domaine de stabilité. La diode se comporte alors en relaxateur astable et oscille à une fréquence qui dépend de la constante de temps du générateur utilisé.

Une diode tunnel n'est donc pas, en pratique, gouvernable par un potentiostat<sup>(79)</sup> bien que la droite de charge ne présente aucun point de tangente avec sa caractéristique statique. Ce résultat aurait pu être retrouvé par analyse du lieu de transfert dans le plan de Nyquist obtenu en remplaçant  $p$  par  $j\omega$  dans l'équation (4.11).

Cette étude montre que la condition de non tangence de la droite de charge et de la caractéristique statique du système étudié est nécessaire au tracé complet de la caractéristique mais non suffisante. Cependant, bien que l'application de la méthode cinématique soit limitée aux systèmes du premier ordre, elle permet l'étude rapide des différentes lois de commande d'une électrode et l'élimination de celles qui ne permettent pas le tracé complet

de la caractéristique recherchée. L'étude de la stabilité des points de fonctionnement explique l'origine des transitions aperiodiques observées lorsque la droite de charge utilisée devient tangente à la caractéristique étudiée.

2.2 - ETUDE DES MODELES ELECTROCHIMIQUES A CARACTERISTIQUES STATIONNAIRES EN Z

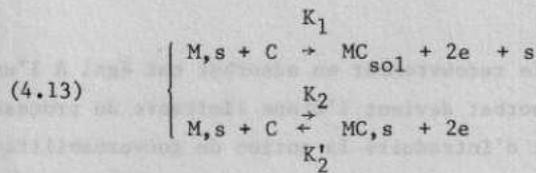
Les états stationnaires multiples peuvent être induits de trois façons<sup>(64)</sup> :

- par chute ohmique,
- par diffusion,
- par certaines réactions électrochimiques elles-mêmes (exemple des réactions autocatalytiques).

2.2.1 - Multivocité de la courbe courant-potentiel induite par chute ohmique

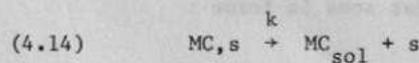
Nous étudierons tout d'abord le cas où la multivocité de la courbe  $i = f(V)$  est induite par la chute ohmique. Cette étude nous permettra d'appliquer qualitativement les notions de gouvernabilité à un système électrochimique non linéaire.

Considérons le mécanisme de dissolution-passivation d'une électrode métallique proposé par D. SCHUHMAN<sup>(81)</sup> :



Il se compose d'une réaction réversible qui aboutit à la formation d'une substance MC passivante adsorbée à la surface de l'électrode. Celle-ci bloque un site actif en empêchant la dissolution directe du métal.

La courbe intensité-potentiel théorique obtenue à partir de ce mécanisme est en forme de "cloche". Elle peut être rendue multivoque par la chute ohmique<sup>(64,82)</sup> et après passivation de l'électrode le courant devient nul. Ce modèle peut donc a priori décrire l'oxydation anodique du zinc si on lui ajoute une étape supplémentaire de dissolution de l'adsorbat MC<sup>(83)</sup> :



Les équations décrivant l'évolution du système s'écrivent :

$$(4.15) \quad \begin{cases} \beta \dot{\theta} = K_2 (1-\theta) C - (K'_2 + k) \theta \\ i = 2F \{ K_1 (1-\theta) C + K_2 (1-\theta) C - K'_2 \theta \} \end{cases}$$

où  $\theta$  est la fraction de sites recouverts par l'adsorbat MC.

La valeur stationnaire de  $\theta$  s'obtient en faisant  $\dot{\theta} = 0$ , celle de  $i$  en remplaçant  $\theta$  par l'expression trouvée :

$$(4.16) \quad \begin{cases} \theta = \frac{K_2 C}{K_2 C + K_2' + k} \\ i = 2FC \frac{K_1 k_2' + k (K_1 + K_2)}{K_2 C + K_2' + k} \end{cases}$$

Dans ces expressions on retrouve bien l'équation déduite par SCHUHMAN et GABRIELLI<sup>(64)</sup> si l'on introduit la condition  $k = 0$ .

Nous avons calculé et tracé les courbes  $\theta = f(V)$ ,  $i = f(V)$  pour les valeurs  $k_1 = 10^{-4}$  mole<sup>-1</sup>.cm.s<sup>-1</sup> ;  $k_2 = 10^{-4}$  mole<sup>-1</sup>.cm.s<sup>-1</sup> ;  $k = 3.10^{-9}$  cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ;  $\alpha = 0,5$  ;  $C = 10^{-3}$  mole.cm<sup>-3</sup> des différents paramètres de structure du modèle. Le courant décroît au-delà d'un certain potentiel et il tend vers une valeur constante (Fig. 4.13) qui s'obtient en prenant lorsque  $V \rightarrow +\infty$  les équivalents suivants :

$$\begin{aligned} K_2 C + K_2' + k &\sim K_2 C \\ K_1 K_2' + k(K_1 + K_2) &\sim k(K_1 + K_2) \end{aligned}$$

qui entraînent :

$$(4.17) \quad i \sim 2F k \left\{ 1 + \frac{k_1}{k_2} \right\}$$

Cette limite est atteinte lorsque le recouvrement en adsorbat est égal à l'unité (Fig. 4.14). La vitesse de dissolution de l'adsorbat devient l'étape limitante du processus d'oxydation anodique. De telles courbes permettent d'introduire la notion de gouvernabilité d'électrode et de montrer qu'elle est liée à celle du tracé complet de courbes intensité-potentiel. Un système est "gouvernable ou commandable"<sup>(1-2)</sup> s'il est possible de le faire passer d'une manière continue d'un état dans un autre en un temps fini sous l'effet d'un certain vecteur de commande, c'est à dire si les commandes affectent toutes les variables d'état. En électrochimie, le problème peut s'énoncer de la façon suivante : existe-t-il un mode de commande qui permette d'amener de manière continue une électrode de son état initial d'équilibre à un état final quelconque ? Il s'agit, comme dans le cas de l'étude du tracé complet de la caractéristique, d'un problème de choix de loi de commande.

La théorie des systèmes établit les conditions nécessaires et suffisantes de gouvernabilité des systèmes dynamiques linéaires représentées sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{\vec{x}} &= A\vec{x} + B\vec{u} \\ \vec{S} &= C\vec{x} + D\vec{u} \end{aligned}$$

qui sont gouvernables<sup>(2)</sup> si la matrice  $G = M^{-1}B$  ne contient pas de lignes de zéros. Dans cette expression  $M$  est la matrice modale dont les colonnes sont constituées par les vecteurs propres  $x_i$  de la matrice  $A$ .

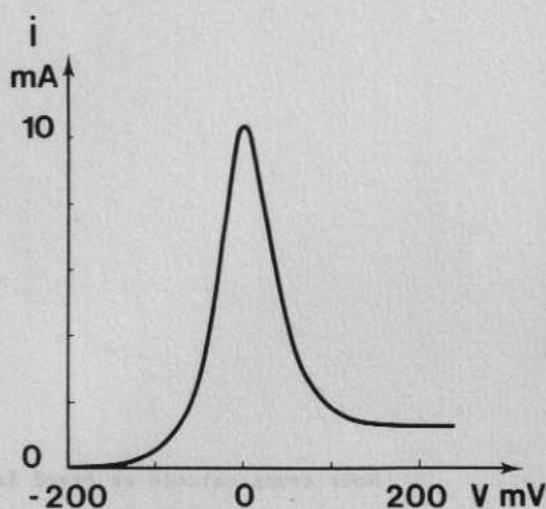


Fig. 4.13 - Courbe intensité-potential calculée pour :  $k_1 = k_2 = 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $k_p^1 = 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $k_p^2 = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $C = 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $R_e = 0 \Omega$  ;  $S = 1 \text{ cm}^2$

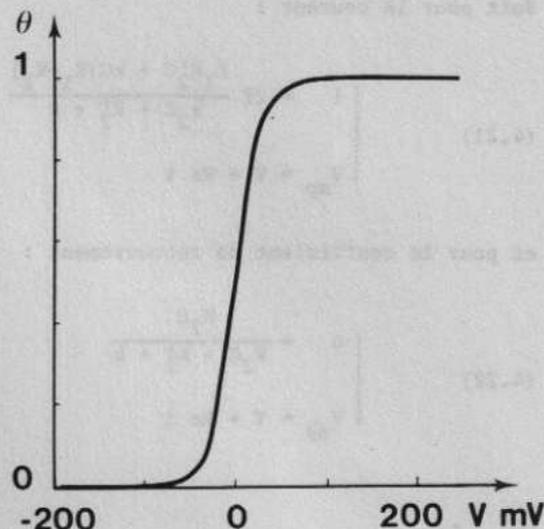


Fig. 4.14 - Courbe coefficient de recouvrement en adsorbat-potential calculée pour les valeurs des paramètres de la Fig. 4.13.

Cette condition ne peut s'appliquer à l'exemple précédent puisque le système d'équations (4.15) n'est pas linéaire et que l'étude envisagée est stationnaire. Néanmoins, la courbe intensité-potential de la figure 4.13 est complètement traçable en mode potentiostatique et il est alors possible de fixer le coefficient de recouvrement en substance passivante à toute valeur comprise entre zéro et un par un choix approprié du potentiel de commande et l'on pourra dire d'une façon qualitative que cette électrode est gouvernable en potentiel puisque l'on peut la faire passer par tous ses états possibles au moyen d'une commande appropriée. Il n'en est plus de même si la caractéristique intensité-potential est rendue multivoque par la résistance  $R_e$  de la portion de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et celle de référence. Cette résistance déforme la courbe courant-potential de la quantité  $R_e i$ . Le potentiel apparent de l'électrode est alors égal à :

$$(4.18) \quad V_{ap} = V + R_e i$$

et le système d'équation qui décrit le comportement de l'électrode s'écrit sous la forme paramétrique suivante :

$$(4.19) \quad \begin{cases} i = f(V) \\ V_{ap} = g(V) \end{cases}$$

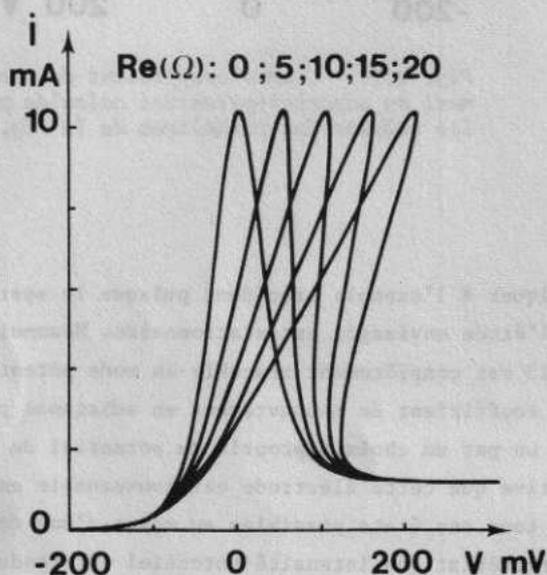
$$(4.20) \quad \begin{cases} \theta = f(V) \\ V_{ap} = g(V) \end{cases}$$

Soit pour le courant :

$$(4.21) \quad \begin{cases} i = 2F \frac{K_1 K_2' C + kC(K_1 + K_2)}{k_2 C + K_2' + k} \\ V_{ap} = V + Re i \end{cases}$$

et pour le coefficient de recouvrement :

$$(4.22) \quad \begin{cases} \theta = \frac{K_2 C}{K_2 C + K_2' + k} \\ V_{ap} = V + Re i \end{cases}$$



Nous avons calculé et tracé les courbes  $i = f(V)$  et  $\theta = f(V)$  pour plusieurs valeurs de  $Re$ . Lorsque la résistance d'électrolyte croît, la courbe se déforme puis devient multivoque (Fig. 4.15).

Fig. 4.15 - Influence de la valeur de la chute ohmique  $Re$  sur la courbe intensité-potentiel.

Pour  $Re > 10 \Omega$ , elle a la forme classique d'un Z et n'est dès lors plus traçable complètement en mode potentiostatique. On observe pour ce mode de commande deux transitions de courant pour les potentiels  $V_1$  et  $V_2$ . La courbe enregistrée présente un hystérésis (Fig. 4.16).

Nous avons tracé l'évolution du coefficient de recouvrement de l'espèce passive avec le potentiel apparent de l'électrode. Pour une valeur  $Re = 15 \Omega$  de la résistance d'électrolyte, cette courbe a la forme d'un S (Fig. 4.17). Aux transitions de courant observées sur la courbe courant-potentiel correspondent celles du coefficient de recouvrement. Ainsi lorsque le potentiel apparent de l'électrode devient égal à  $V_2$ , le coefficient de recouvrement varie rapidement de la valeur  $\theta_2$  voisine de 0,6 à une valeur voisine de un. De même, lorsque le potentiel apparent de l'électrode devient égal à  $V_1$  par valeur décroissante,  $\theta$  varie de  $\theta_1$  voisin de un à une valeur voisine de 0,2.

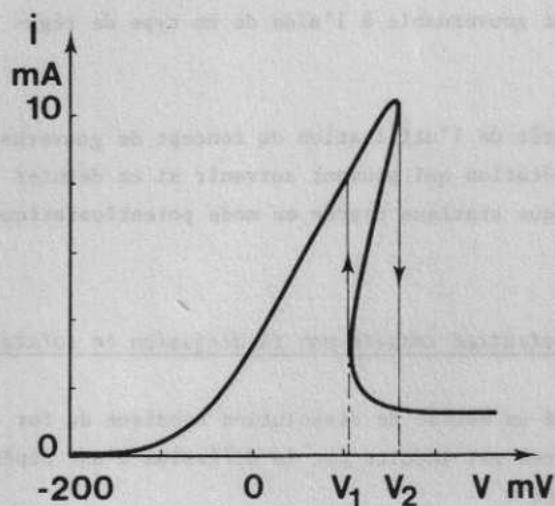


Fig. 4.16 - Courbe intensité-potentiel calculée pour les valeurs des paramètres de la Fig. 4.13 avec  $Re = 15 \Omega$ .

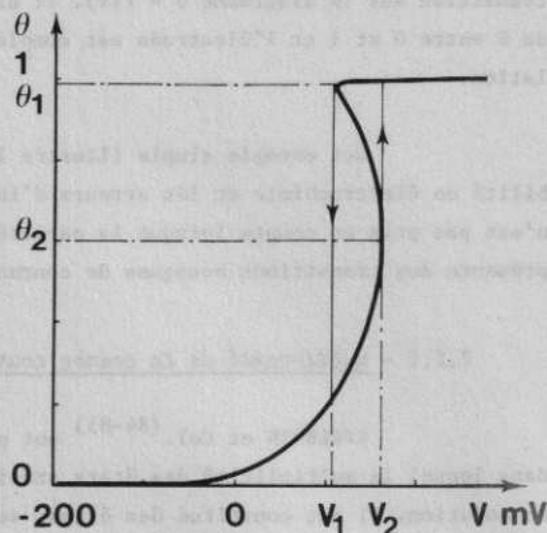


Fig. 4.17 - Evolution du coefficient de recouvrement  $\theta$  en fonction du potentiel pour les valeurs des paramètres de la Fig. 4.16.

Il est donc impossible de fixer le taux de recouvrement  $\theta$  a des valeurs comprises entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . La commande potentiostatique ne permet donc pas de faire passer l'électrode par tous les états possibles.

L'électrode n'est pas gouvernable en mode potentiostatique. Au tracé incomplet de la courbe courant-potentiel correspond une gouvernabilité incomplète de l'électrode.

Il est intéressant de rappeler certains résultats expérimentaux qui peuvent s'interpréter à l'aide de cette simulation numérique. John P. ELDER<sup>(40)</sup> a étudié la dissolution anodique du zinc en milieu basique par voltammétrie cyclique, à haute et basse vitesses de balayage. Cet auteur a mis en évidence, par simple observation visuelle, la croissance d'un film d'oxyde sur le palier d'électrode passive ainsi que sa disparition lorsqu'elle se réactive. BELL<sup>(33)</sup>, d'autre part, explique la passivation brutale de l'électrode de zinc par une cristallisation instantanée d'hydroxyde de zinc amorphe en phase adsorbée. Les transitions de courant ont été attribuées dans ces deux cas à une discontinuité de mécanisme, disparition de film d'oxyde, modification de structure de la phase adsorbée. L'apparition d'un nouveau produit entraîne la passivation de l'électrode, sa disparition, la réactivation d'électrode.

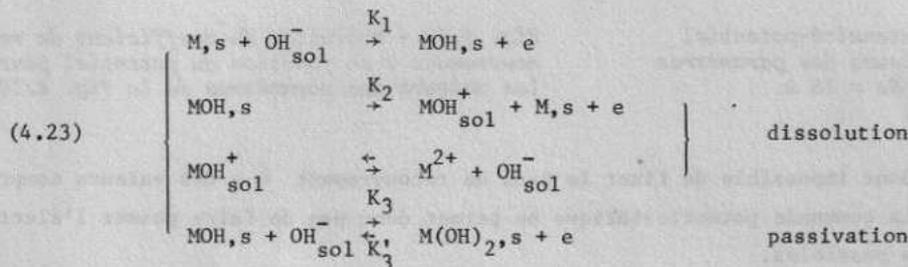
Il est nécessaire, selon nous, d'inverser la cause et l'effet. Si l'électrode de zinc fonctionne dans les milieux basiques selon le mécanisme (4.13) (4.14) en présence de chute ohmique suffisante, c'est la rupture de stabilité de l'ensemble régulation potentiostatique-système électrochimique qui entraîne la passivation de l'électrode ainsi que sa réactivation. Cette cause électrotechnique entraîne une variation brusque du coefficient de recouvrement. Il n'y a par contre pas de rupture de stabilité si l'on utilise une régulation à résistance interne négative et la courbe multivoque en Z est traçable entièrement. Dans ce cas, la concentration en adsorbat MC va varier avec le potentiel  $V_{ap}$  de façon continue en passant par toutes les valeurs comprises entre 0 et 1 et l'on n'observera aucune

transition sur le diagramme  $\theta = f(V)$ . Il est alors possible de fixer n'importe quelle valeur de  $\theta$  entre 0 et 1 et l'électrode est complètement gouvernable à l'aide de ce type de régulation.

Cet exemple simple illustre l'intérêt de l'utilisation du concept de gouvernabilité en électrochimie et les erreurs d'interprétation qui peuvent survenir si ce dernier n'est pas pris en compte lorsque la caractéristique statique tracée en mode potentiostatique présente des transitions brusques de courant.

2.2.2 - Multivocité de la courbe courant-potentiel induite par la diffusion en solution

EPELBOIN et Col. (84-85) ont proposé un modèle de dissolution anodique du fer dans lequel la multiplicité des états stationnaires est induite par la diffusion d'une espèce en solution. Il est constitué des étapes suivantes :



Les équations différentielles qui décrivent l'évolution du système sont :

$$(4.24) \quad \begin{cases} \beta_1 \dot{\theta}_1 = K_1 C (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_2 \theta_1 - K_3 C \theta_1 + K_3' \theta_2 \\ \beta_2 \dot{\theta}_2 = K_3 C \theta_1 - K_3' \theta_2 \\ \frac{i_1}{F} = K_1 C (1 - \theta_1 - \theta_2) + K_2 \theta_1 + K_3 C \theta_2 - K_3' \theta_2 \end{cases}$$

Dans ces relations, C est la concentration interfaciale en anions hydroxyde,  $\theta_i$  les taux de recouvrement des deux espèces adsorbées,  $\beta_i$  le recouvrement maximal. L'expression du courant stationnaire s'obtient en faisant  $\dot{\theta}_i = 0$ . Il vient :

$$(4.25) \quad \frac{i_1}{F} = \frac{2K_1 K_2 C}{K_1 C (1+kC) + K_2} \quad \text{où } k = \frac{K_3}{K_3'}$$

En utilisant l'approximation de Nernst le flux à l'électrode d'ions hydroxyde s'exprime en fonction du coefficient de diffusion D des ions  $OH^-$ , de l'épaisseur  $\delta_N$  de la couche de Nernst, de la concentration  $C_0$  au sein de la solution de l'espèce diffusante par la relation :

$$(4.26) \quad i_2 = \frac{2FD (C_0 - C)}{\delta_N}$$

Les deux courants  $i_1$  et  $i_2$  sont égaux dans les conditions stationnaires. La concentration des ions  $OH^-$  s'obtient en résolvant l'équation du troisième degré en C :

$$(4.27) \quad kC^3 + (1 - kC_o)C^2 + \left[ K_2 \left( \frac{\delta_N}{D} + \frac{1}{K_1} \right) - C_o \right] C - \frac{K_2}{K_1} C_o = 0$$

EPELBOIN et Col. ont étudié les racines de cette équation pour le jeu de constantes suivantes :

$$\begin{aligned} K_1 &= 4 \cdot 10^8 \text{ exp. 36 V} \\ K_2 &= 10^{-3} \text{ exp. 10 V} \\ K_3 &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ exp. 12 V} \\ K_3' &= 2 \cdot 10^{-8} \text{ exp. -5 V} \\ C_o &= 10^{-4} \text{ N} \\ \frac{\delta_N}{D} &= 20 \end{aligned}$$

Ils ont ainsi pu tracer la courbe intensité-potentiel multivoque déduite de l'expression du flux de diffusion :

$$(4.28) \quad i_1 = i_2 = \frac{2FDC_o}{\delta_N} - \frac{2FDC}{\delta_N}$$

ainsi que les diagrammes d'impédance en plusieurs points de fonctionnement de la caractéristique statique multivoque. Il nous a semblé intéressant d'étudier la limite du palier de diffusion lorsque le potentiel augmente indéfiniment ainsi que l'évolution des courbes  $i = f(V)$  avec la vitesse de rotation de l'électrode.

#### 2.2.2.1 - Etude de la limite du palier de diffusion

Deux cas se présentent selon la valeur des paramètres du modèle. Ils peuvent s'étudier à partir de l'expression du déterminant  $\Delta$  de l'équation (4.27) mise sous la forme réduite classique :

$$(4.29) \quad f(x) = x^3 + px + q$$

Posons :

$$\begin{aligned} \alpha &= k \\ \beta &= 1 - kC_o \\ \gamma &= K_2 \left( \frac{\delta_N}{D} + \frac{1}{K_1} \right) - C_o \\ \delta &= - \frac{K_2}{K_1} C_o \end{aligned}$$

alors :

$$\begin{aligned} f(C) &= kC^3 + (1 - kC_o) C^2 + \left[ K_2 \left( \frac{\delta_N}{D} + \frac{1}{K_1} \right) - C_o \right] C - \frac{K_2}{K_1} C_o \\ &= \alpha C^3 + \beta C^2 + \gamma C + \delta = \alpha \left[ C^3 + \frac{\beta}{\alpha} C^2 + \frac{\gamma}{\alpha} C + \frac{\delta}{\alpha} \right] \end{aligned}$$

La forme réduite (4.29) s'obtient en effectuant le changement de variable :

$$C = x - \frac{\beta}{3\alpha}$$

il vient :

$$f(x) = \alpha \left[ \left(x - \frac{\beta}{3\alpha}\right)^3 + \frac{\beta}{\alpha} \left(x - \frac{\beta}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\gamma}{\alpha} \left(x - \frac{\beta}{3\alpha}\right) + \frac{\delta}{\alpha} \right]$$

$$(4.30) \quad \frac{f(x)}{\alpha} = x^3 + \left(\frac{\gamma}{\alpha} - \frac{\beta^2}{3\alpha^2}\right) x + \frac{\delta}{\alpha} + \frac{2\beta^3}{27\alpha^3} - \frac{\beta\gamma}{3\alpha^2}$$

$\frac{f(x)}{\alpha}$  est sous la forme réduite classique :  $f(x) = x^3 + px + q$

où :

$$(4.31) \quad p = \frac{\gamma}{\alpha} - \frac{\beta^2}{3\alpha^2} \quad \text{et} \quad q = \frac{\delta}{\alpha} + \frac{2\beta^3}{27\alpha^3} - \frac{\beta\gamma}{3\alpha^2}$$

La nature des zéros de  $x^3 + px + q$  est donnée<sup>(86)</sup> par le signe de :

$$(4.32) \quad \Delta = 4p^3 + 27q^2 = -\frac{\gamma^2\beta^3}{\alpha^4} + \frac{4\gamma^3}{\alpha^3} + 27\frac{\delta^2}{\alpha^2} + 4\frac{\delta\beta^3}{\alpha^4} - \frac{18\beta\gamma\alpha}{\alpha^3}$$

si :

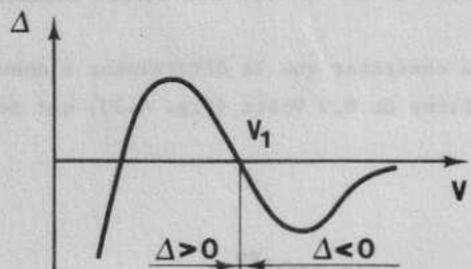
$$(4.33) \quad \begin{cases} \Delta > 0 : 1 \text{ zéro réel, } 2 \text{ zéros imaginaires conjugués} \\ \Delta = 0 : 1 \text{ zéro double réel, } 1 \text{ zéro simple réel} \\ \Delta < 0 : 3 \text{ zéros réels} \end{cases}$$

Le déterminant  $\Delta$  tend vers zéro lorsque le potentiel  $V$  augmente, il peut le faire par valeur positive ou négative. Dans ce dernier cas, l'équation (4.30) a toujours trois racines positives quelle que soit la valeur de  $V > V_1$  (Fig. 4.18). Par contre, si le déterminant tend vers zéro par valeur positive elle n'admet plus qu'une seule racine (Fig. 4.19) et on observera un deuxième point à tangente verticale sur la courbe courant-potentiel. La limite du déterminant  $\Delta$  peut être obtenue à partir de celle des termes  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  lorsque  $V$  est grand :

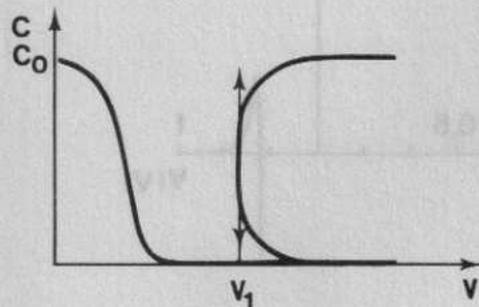
$$\begin{aligned} \alpha &= k \\ \beta &= 1 - kC_0 \approx -kC_0 \\ \gamma &= K_2 \left( \frac{\delta_N}{D} + \frac{1}{K_1} \right) - C_0 \approx K_2 \frac{\delta_N}{D} \\ \delta &= -\frac{K_2}{K_1} C_0 \end{aligned}$$

Alors :

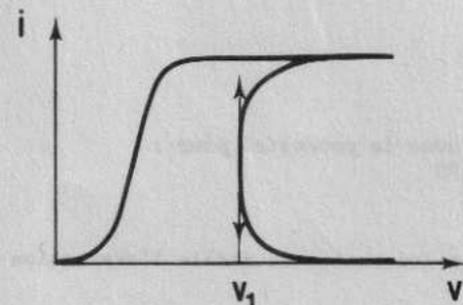
$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \Delta &= -\frac{k_2^2 \left(\frac{\delta_N}{D}\right)^2 C_0^2}{k_3^2} \exp 2 (b_2 - B_3) V + 4 \frac{k_2^3 \left(\frac{\delta_N}{D}\right)^3}{k_3^3} \exp 3 (b_2 - B_3) V \\ &+ 27 \frac{k_2^2 C_0^2}{k_1 k_3^2} \exp 2 (b_2 - b_1 - B_3) V + 4 \frac{k_2^2 C_0^4}{k_1 k_3} \exp (b_2 - b_1 - B_3) V \\ &+ 18 \frac{C_0^2 k_2^2 \frac{\delta_N}{D}}{k_1 k_2^2} \exp (2 b_2 - b_1 - 2B_3) V \end{aligned}$$



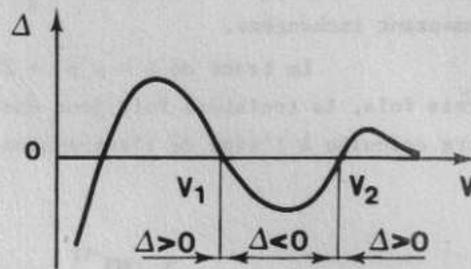
a



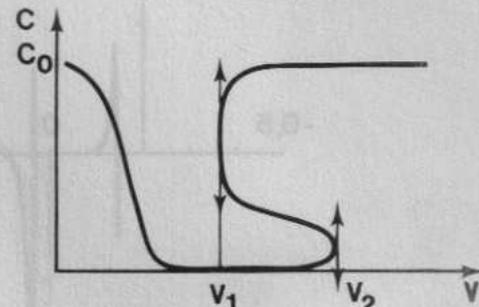
b



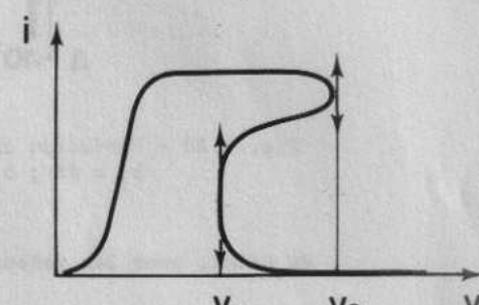
c



a



b



c

Fig. 4.18 - Etude du modèle lorsque la limite de  $\Delta$  tend vers zéro par valeur inférieure.

Fig. 4.19 - Etude du modèle lorsque la limite de  $\Delta$  tend vers zéro par valeur supérieure.

Le premier et le quatrième terme de l'expression (4.34) deviennent prépondérants lorsque  $V$  tend vers l'infini. Le premier terme est en  $\exp 2 (b_2 - B_3)$ , le quatrième en  $\exp (b_2 - b_1 - B_3) V$  et ce dernier est prépondérant si la relation  $b_2 - b_1 - B_3 > 2 (b_2 - B_3)$  est vérifiée, c'est à dire si  $B_3 > b_2 + b_1$ <sup>(87)</sup>. Cette condition se trouve remplie pour les valeurs choisies en<sup>(85)</sup>. Il y a pour  $V > 0,3 V$  trois racines réelles puisque  $\Delta < 0$ . Lorsque  $V \rightarrow +\infty \Delta(V) \rightarrow 0$  par valeur négative, il y a donc à l'infini 1 zéro double réel et 1 zéro simple réel, le palier de courant est alors un palier de diffusion qui s'étend à l'infini.

Nous avons repris les calculs précédents pour les valeurs suivantes de paramètres :

- $b_1 = 36$
- $b_2 = 10$
- $B_3 = 70$

c'est à dire lorsque la condition  $B_3 > b_2 + b_1$  est remplie, les valeurs des autres paramètres demeurant inchangées.

Le tracé de  $\Delta = 4 p^3 + 27 q^2$  permet de constater que le déterminant s'annule trois fois, la troisième fois pour une valeur  $V_2$  voisine de 0,9 Volts (Fig. 4.20) qui peut être calculée à l'aide de l'expression (4.34).

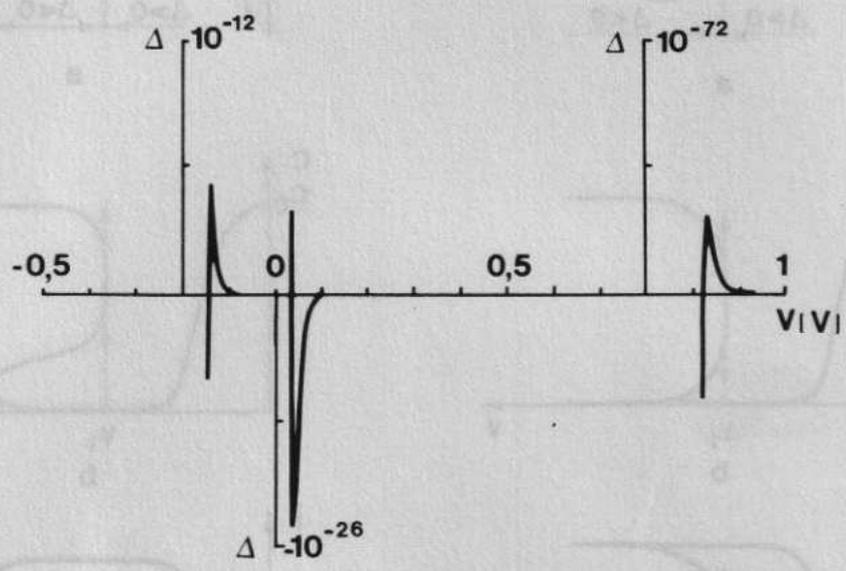


Fig. 4.20 - Variation du déterminant avec le potentiel pour :  
 $b_1 = 36$  ;  $b_2 = 10$  ;  $b_3 = 70$

En effet, pour les valeurs choisies des constantes du modèle l'expression (4.34) :

$$4p^3 + 27 q^2 \underset{V \rightarrow +\infty}{\approx} - 4 \cdot 10^{-24} \exp 2 (b_2 - B_3) V + 10^{-23} \exp (b_2 - b_1 - B_3) V$$

s'annule pour :

$$(4.35) \quad V_2 = \frac{1}{b_1 + b_2 - B_3} \text{Log} \frac{10^{-9}}{4} = 0,92 \text{ V}$$

Si l'on calcule numériquement la courbe  $C = f(V)$  et  $i = f(V)$  on vérifie qu'elles admettent deux points  $V_1$  et  $V_2$  à tangentes verticales (Fig. 4.21).

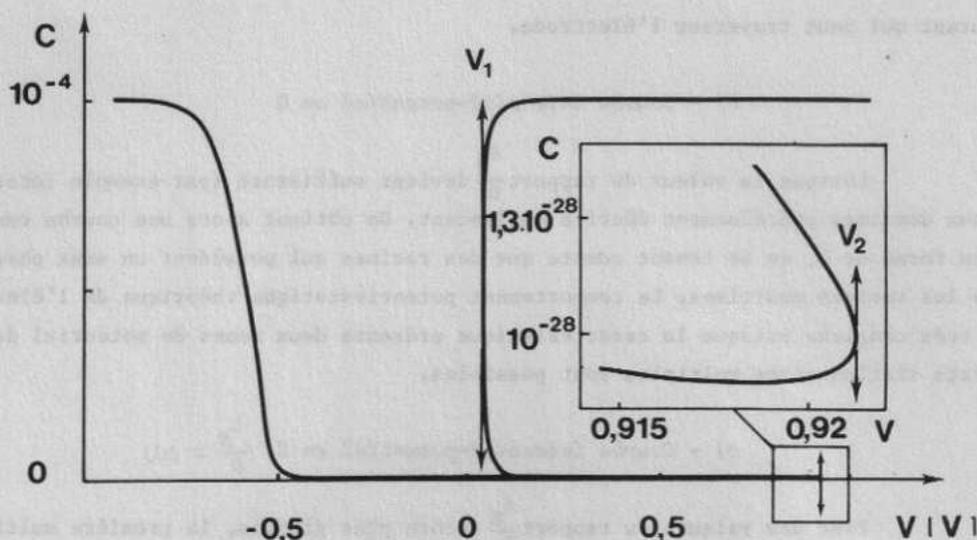


Fig. 4.21 - Variation de la concentration interfaciale en OH<sup>-</sup> avec le potentiel pour les mêmes valeurs des paramètres qu'en 4.20.

2.2.2.2 - Evolution des courbes intensité-potentiel avec la vitesse de rotation de l'électrode

Cette étude n'a pu être réalisée numériquement que pour  $B_3 < b_2 + b_1$ . Dans le cas contraire, la capacité du calculateur s'est avérée insuffisante pour apprécier les valeurs des termes en  $\exp B_3 V$ . Nous pensons, sans avoir pu le vérifier numériquement, que l'évolution est identique si la condition  $B_3 > b_2 + b_1$  est remplie.

Aux très hautes vitesses de rotation de l'électrode, le rapport  $\frac{\delta_N}{D}$  devient très petit, la diffusion ne se fait plus sentir et le modèle mathématique se simplifie. La concentration interfaciale en anions hydroxyde C est alors égale à celle  $C_0$  de la solution. L'équation intensité-potentiel s'écrit :

$$(4.36) \quad i = F \frac{2K_1 K_2 C_0}{k_1 C_0 (1 + k C_0) + k_2}$$

Cette courbe est en forme de "cloche" et correspond à la séquence classique d'activation-passivation. Il est intéressant d'étudier son évolution lorsque le rapport  $\frac{\delta_N}{D}$  croît. On a représenté quelques cas typiques sur les figures 4.22 où l'on a porté successivement la variation de la concentration interfaciale en ions hydroxyde avec le potentiel de l'électrode. On observe trois sortes de diagrammes de concentrations différents auxquels correspondent trois types de courbes intensité-potentiel.

a) - Courbe intensité-potentiel en forme de cloche ( $\frac{\delta_N}{D} = 1$ )

La cubique admet trois racines positives dont on a porté les valeurs réelles positives et négatives sur la figure 4.22a. Le diagramme de concentration est constitué de deux domaines indépendants. En mode potentiostatique la concentration interfaciale va décroître avec le potentiel jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à l'intensité maximale

du courant qui peut traverser l'électrode.

b) - Courbe intensité-potentielle en  $\Omega$

Lorsque la valeur du rapport  $\frac{\delta_N}{D}$  devient suffisante (par exemple lorsque  $\frac{\delta_N}{D} = 1,05$ ) les deux domaines précédemment décrits coalescent. On obtient alors une courbe courant-potentielle en forme de  $\Omega$ , en ne tenant compte que des racines qui possèdent un sens physique, c'est à dire les racines positives. Le comportement potentiostatique théorique de l'électrode est alors très complexe puisque la caractéristique présente deux zones de potentiel dans lequel des états stationnaires multiples sont possibles.

c) - Courbe intensité-potentielle en Z ( $\frac{\delta_N}{D} = 10$ )

Pour des valeurs du rapport  $\frac{\delta_N}{D}$  encore plus grandes, la première multivocité disparaît et la caractéristique est alors en forme de Z.

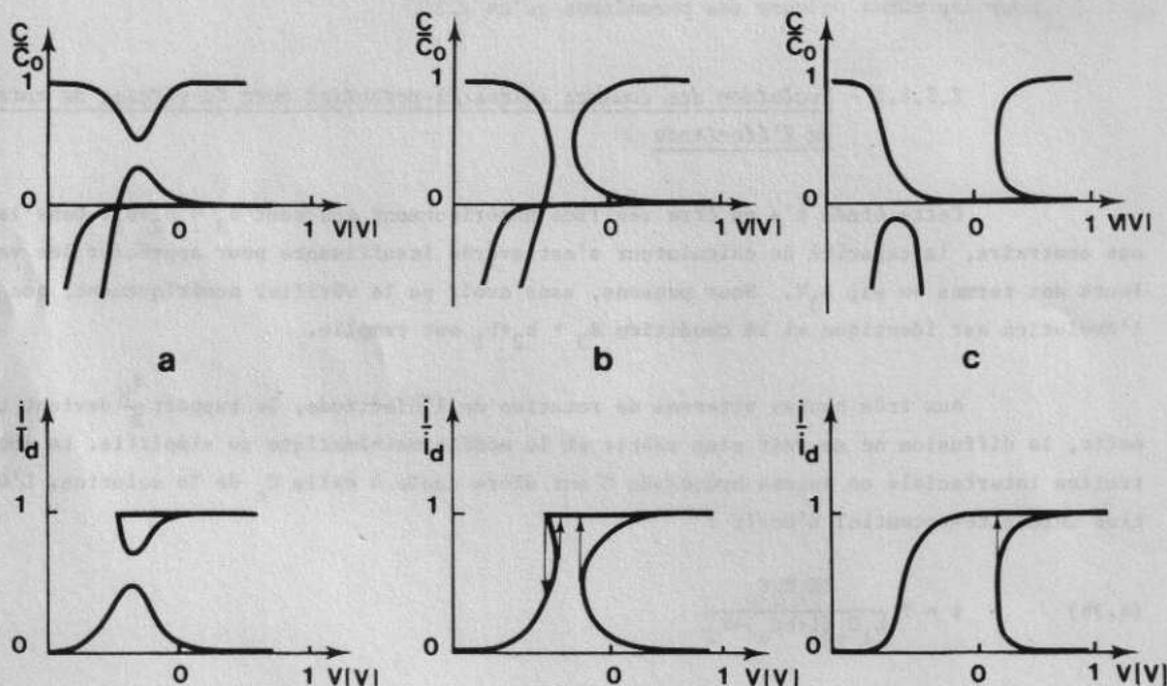


Fig. 4.22 - Evolution des courbes concentration interfaciale-potentielle et intensité-potentielle avec la vitesse de rotation de l'électrode.

$k_1 = 4.10^8$  ;  $k_2 = 10^{-3}$  ;  $k_3 = 2.10^{-2}$  ;  $k'_3 = 2.10^{-8}$  ;  $C_0 = 10^{-4} N$  ;  $B_3 = 17$  ;  
 $b_2 = 10$  ;  $b_1 = 36$  ;  $\frac{\delta_N}{D} = 1$  (a) ; 1,05 (b) ; 10 (c).  
 $i_d$  courant limite de diffusion

### 2.3 - ETUDE EXPERIMENTALE DES CARACTERISTIQUES MULTIVOQUES EN FORME DE Z

#### 2.3.1 - Les régulations électrochimiques classiques

Un potentiostat est un dispositif électronique qui permet d'asservir la différence du potentiel  $V_T$  comprise entre une électrode de travail et la solution dans laquelle

elle est plongée. Il comprend un générateur G (Fig. 4.23) de courant pratiquement idéal de résistance interne très faible qui alimente avec une différence de potentiel V une cellule d'électrolyse composée de deux électrodes A et T.

Dans cette cellule, la différence de potentiel  $V_T$  entre l'électrode étudiée et la solution est mesurée par rapport à celle  $V_r$  d'une électrode de référence que l'on suppose en quasi-équilibre. Cette mesure  $V_t = V_T - V_r$  est comparée à une différence de potentiel de consigne  $V_c$  que l'on désire imposer. Si le signal d'erreur  $\Delta V$  qui en résulte est supérieur à une valeur  $\epsilon$ , celui-ci est amplifié. Il modifie la différence de potentiel V jusqu'à ce que :

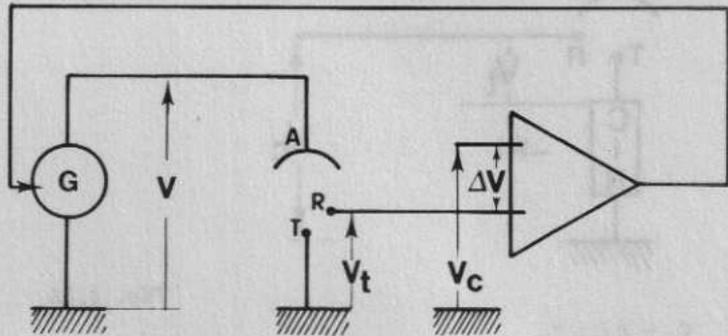


Fig. 4.23 - Schéma de principe d'un potentiostat.

$$(4.37) \quad |V_t - V_c| < \epsilon$$

Le générateur de courant étant proche de l'idéalité, la régulation fonctionne selon une droite de charge verticale qui ne peut convenir à la commande des systèmes électrochimiques à états stationnaires multiples. Ceux-ci ne sont en effet gouvernables qu'à l'aide de régulations à résistance interne négative.

### 2.3.2 - Les régulations à résistance interne négative

Considérons une électrode dont la caractéristique multivoque en forme de Z est étudiée à l'aide d'une régulation à résistance interne négative R (Fig. 4.24). La différence de potentiel entre l'électrode de travail et la solution  $V_t$  est alors en avance de quantité RI sur la différence de potentiel  $V_c$  asservie par la régulation.

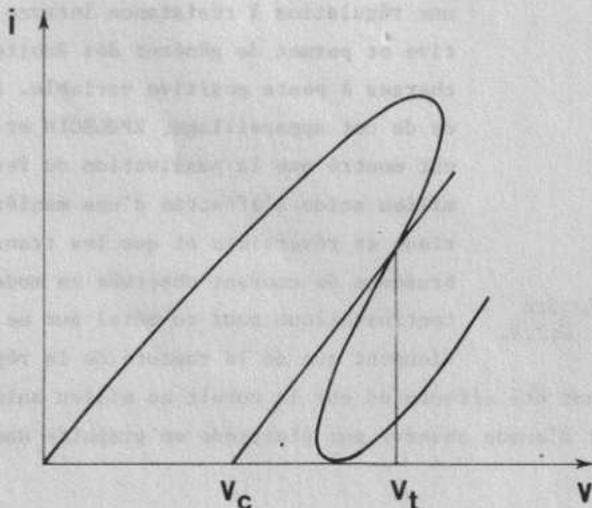


Fig. 4.24 - Tracé d'une courbe  $i = f(V)$  en forme de Z à l'aide d'une régulation à résistance interne négative.

Pour réaliser cette régulation on peut modifier le potentiel de l'électrode de travail ou celui de l'électrode de référence (Fig. 4.25).

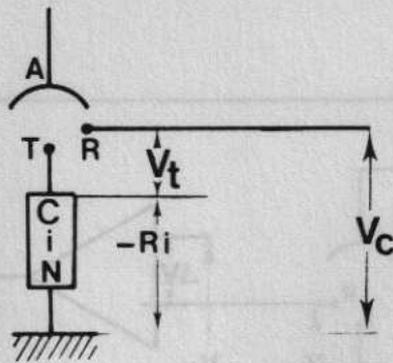
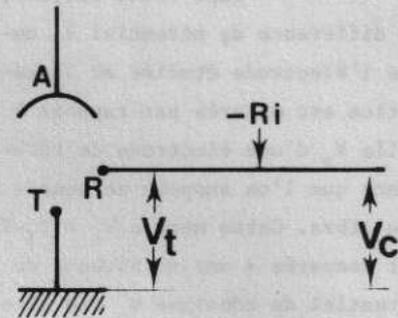


Fig. 4.25

$$V_t - Ri = V_c$$

$V_t$  en série avec le C.I.N.

Principe de réalisation d'une régulation à résistance interne négative à l'aide d'un C.I.N.



$$V_t - Ri = V_c$$

référence décalée

Principe de réalisation du V.P.D.C.

### 2.3.2.1 - Utilisation d'un convertisseur d'impédance négative

Cette méthode proposée dès 1972 par EPELBOIN et Col.<sup>(59)</sup> consiste à réaliser la synthèse d'une impédance négative à l'aide d'un amplificateur opérationnel selon une technique

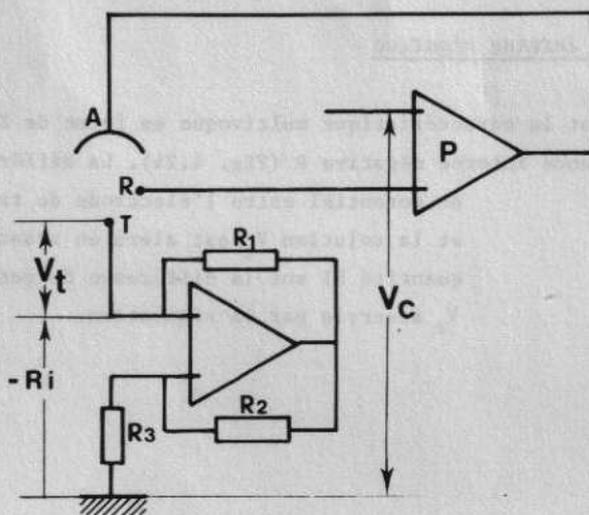


Fig. 4.26 - Schéma de principe d'une régulation à résistance interne négative utilisant un C.I.N.

classique (Fig. 4.26). Ce dispositif appelé convertisseur d'impédance négative (C.I.N.) fournit une différence de potentiel  $-ZI$  lorsqu'il est traversé par le courant  $I$ . Placé en série avec l'électrode de travail dans un montage potentiostatique classique à trois électrodes, l'ensemble potentiostat-C.I.N. fonctionne comme une régulation à résistance interne négative et permet de générer des droites de charges à pente positive variable. A l'aide de cet appareillage, EPELBOIN et Col. ont montré que la passivation du fer en milieu acide s'effectue d'une manière continue et réversible et que les transitions brusques de courant observée en mode potentiostatique pour ce métal pur ne proviennent que de la rupture de la régulation utilisée<sup>(64)</sup>. Des études similaires ont été effectuées sur le cobalt en milieu acide<sup>(77)</sup>, le fer en milieu nitrique<sup>(74)</sup>, et l'effet d'anode observé sur électrode en graphite dans la cryolithe fondue<sup>(88-90)</sup>.

L'utilisation d'un convertisseur d'impédance négative peut présenter certains inconvénients. En effet, le courant d'électrolyse traversant le convertisseur, il est nécessaire d'utiliser un amplificateur de forte puissance en raison des densités élevées de courant de dissolution de ces métaux. Des oscillations peuvent alors apparaître qu'il n'est pas toujours possible de maîtriser à l'aide de l'ensemble potentiostat-C.I.N. Le dispositif se révèle de ce fait d'un emploi assez délicat. C'est pourquoi il nous a semblé utile de mettre au point un nouveau type de régulation qui ne nécessite pas l'emploi d'un convertisseur d'impédance négative.

2.3.2.2 - Variateur de pente de droite de charge (V.P.D.C.)

Ce dispositif permet en travaillant dans le circuit de l'électrode de référence de ne pas altérer le circuit principal d'électrolyse (Fig. 4.27).

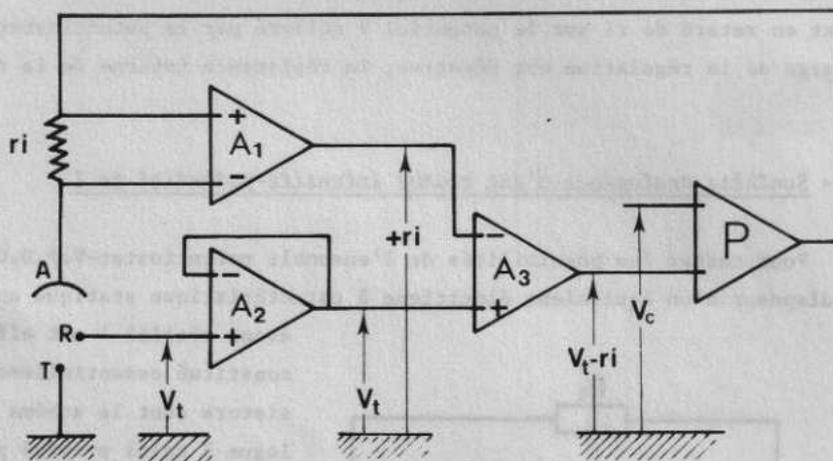


Fig. 4.27 - Schéma de principe du Variateur de Pente de Droite de Charge. P : amplificateur opérationnel du potentiostat.

Les propriétés de régulation d'un potentiostat sont utilisées dans un montage classique à trois électrodes pour obtenir un point de fonctionnement limité à la demi-cellule d'électrolyse constituée de l'électrode de travail et de l'électrode de référence. On prélève aux bornes d'une résistance  $r$ , appelée par la suite résistance d'échantillonnage, placée dans le circuit de l'électrode auxiliaire (boucle de contre-réaction du potentiostat) un signal  $rI$  qui est soustrait à la différence de potentiel  $V_t$  existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La différence  $V_t - rI$  est réinjectée à l'entrée de l'amplificateur du potentiostat. La régulation du potentiostat ne s'effectue donc plus sur le potentiel  $V_t$  mais sur la valeur  $V_t - rI$ .

Les amplificateurs opérationnels  $A_1$  et  $A_2$  de très grande impédance différentielle d'entrée ( $> 10^{12}$  ohms) jouent le rôle d'adaptateurs d'impédance et évitent toutes perturbations dans le circuit de la contre-réaction de l'amplificateur P.

S'ils sont choisis de qualité suffisante, la bande passante de l'ensemble reste équivalente à celle du potentiostat. Ainsi, dans le cas de la superposition d'un signal alternatif sur le signal continu (étude par impédance complexe), il ne sera pas nécessaire de faire

appel à des circuits correcteurs de fréquence. La puissance dissipée par le montage reste celle du potentiostat puisque les amplificateurs ne sont traversés que par des courants très faibles. En définitive, ce montage revient à placer une résistance négative fictive de valeur  $-r$  dans le circuit d'électrode de référence et y faire débiter "virtuellement" le courant qui traverse l'électrode de travail.

Son potentiel sera donc en "avance" de la quantité  $rI$  sur celui de consigne du potentiostat. En faisant varier la valeur de la résistance  $r$  placée dans le circuit de la contre-électrode on pourra faire varier celle de la pente négative de la droite de charge et pour  $r = 0 \Omega$  on retrouvera un montage potentiostatique. Le schéma de détail et les composants utilisés sont donnés en annexe 2.

L'ensemble potentiostat-V.P.D.C. peut fonctionner en régulation à résistance interne positive variable. En intervertissant les entrées de l'amplificateur  $A_1$  du V.P.D.C., la régulation du potentiostat s'effectue sur la quantité  $V + rI$  et le potentiel de l'électrode de travail est en retard de  $rI$  sur le potentiel  $V$  délivré par le potentiostat et la pente de droite de charge de la régulation est négative, la résistance interne de la régulation est positive.

### 2.3.3 - Synthèse analogique d'une courbe intensité-potential en Z

Pour tester les possibilités de l'ensemble potentiostat-V.P.D.C., il nous a paru utile de disposer d'un équivalent électrique à caractéristique statique en forme de Z. Nous

avons réalisé à cet effet un dispositif constitué essentiellement de deux transistors dont le schéma de principe analogue à celui proposé par K. MAHADEVAN et Y. GOPALA<sup>(92)</sup> est donné sur la figure 4.28.

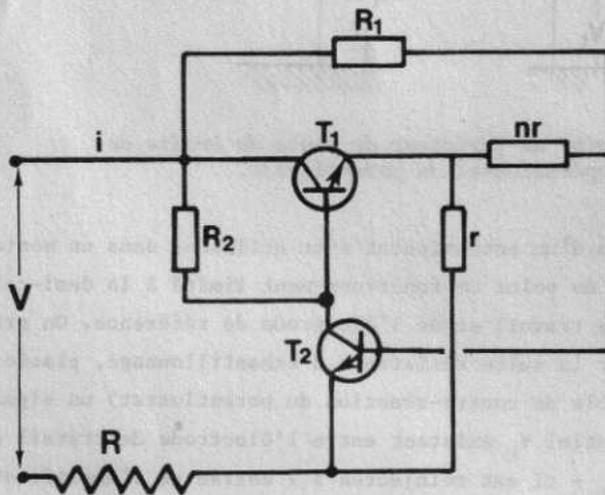


Fig. 4.28 - Schéma de l'équivalent électrique.

$R_1 = 5,6 \text{ k}\Omega$   
 $R_2 = 33 \text{ k}\Omega$   
 $r = 82 \Omega \quad n = 20$   
 $T_1 = T_2 \text{ 2N 2222 A}$   
 $R \text{ variable}$

Lorsque la valeur de la résistance  $R$  est choisie égale à zéro, la caractéristique statique  $I = f(V)$  du dipôle est univoque en courant ; elle est alors entièrement traçable avec une régulation à résistance interne nulle. Cette courbe, enregistrée sur un oscilloscope à mémoire TEKTRONIX (Fig. 4.29) a été tracée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 20 2XZ équipé d'un tiroir TP PRT. Elle est en forme de N et présente sur une large zone de potentiel une résistance différentielle négative. Ses points de fonctionnement sont stables. Il n'en est pas de même pour le premier type d'équivalent que nous avons élaboré à partir d'une diode tunnel<sup>(79)</sup>.

Lorsque R est différent de zéro, le potentiel V aux bornes du dipôle est égal à celui obtenu lorsque la valeur de R est égale à zéro augmenté du terme RI. Les caractéristiques théoriques du dipôle peuvent donc se calculer simplement à partir de la valeur de la résistance R à l'aide de la relation :

$$(4.38) \quad V_{R \neq 0}(I) = V_{R=0}(I) + RI$$

Sur la figure 4.29, nous avons représenté plusieurs caractéristiques théoriques du dipôle calculées pour les valeurs R = 200 et 600 Ω. Les courbes se déplacent vers la droite lorsque R croît. Pour la valeur de R = 250 Ω, la courbe I = f(V) présente un domaine vertical. Au-delà de cette valeur R<sub>lim</sub> la courbe I = f(V) théorique du dipôle devient multivoque et elle présente deux points à tangentes verticales. Pour R égal à 600 Ω la courbe a la forme caractéristique d'un Z.

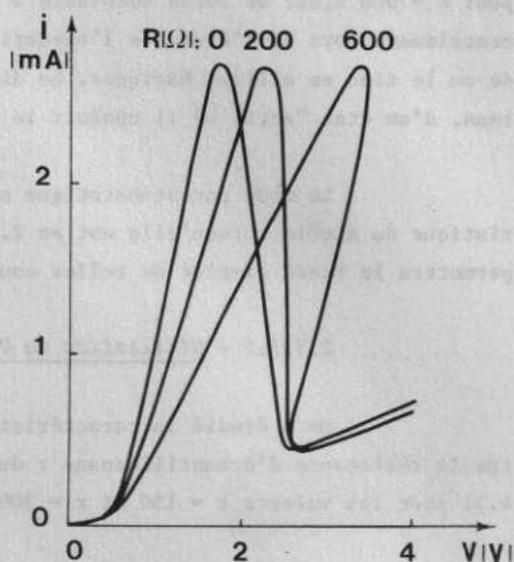


Fig. 4.29 - Caractéristique statique de l'équivalent :  
R = 0 courbe expérimentale  
R = 200, 600 Ω courbes théoriques calculées à l'aide de la relation (4.38).

Nous avons tracé la caractéristique du dipôle en mode potentiostatique pour ces mêmes valeurs de R. Les courbes expérimentales obtenues sont présentées sur la figure 4.30.

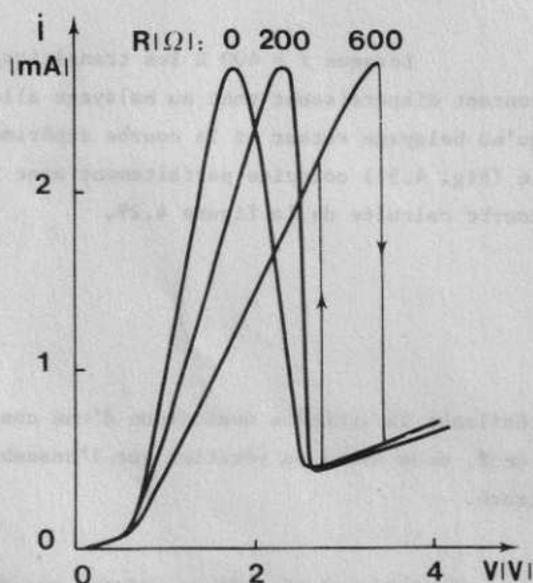


Fig. 4.30 - Caractéristiques expérimentales de l'équivalent obtenues en mode potentiostatique.

Lorsque R est égal à 200 Ω, la courbe enregistrée est identique à la courbe calculée précédemment et le tracé en est réversible. Il n'en est par contre plus de même pour la valeur 600 Ω de R. Le tracé de la caractéristique s'effectue alors irréversiblement. On observe une chute brusque de courant lors du tracé aller et à l'inverse une augmentation brusque de courant lors du tracé retour. La courbe enregistrée présente alors un hystérésis. Si l'on compare la courbe expérimentale et la courbe calculée on constate que la courbe théorique n'est tracée que partiellement. Il y a rupture de la régulation potentiostatique lorsque la droite de charge devient tangente à la courbe étudiée, et les transitions aperiodiques s'effectuent verticalement en accord avec les résultats théoriques précédemment obtenus.

Le dispositif électronique utilisé simule le comportement électrochimique d'une électrode dont la courbe courant-potentiel en forme de cloche est étudiée en présence de chute ohmique au sein de la solution. Si celle-ci est importante, la courbe ne peut plus être tracée complètement en mode potentiostatique. La caractéristique  $I = f(V)$  du dipôle, obtenue pour  $R = 600 \Omega$ , est de forme semblable à certaines courbes électrochimiques obtenues expérimentalement lors de l'étude de l'oxydation anodique des métaux tels que le fer en milieu acide ou le zinc en milieux basiques. Le dipôle étudié passe en effet brutalement, comme ces métaux, d'un état "actif où il conduit le courant à un état "passif" où il le conduit moins.

Le mode potentiostatique n'est donc pas adapté au tracé complet de la caractéristique du dipôle lorsqu'elle est en Z, seule une régulation à résistance interne négative permettra le tracé complet de telles courbes.

### 2.3.3.1 - Utilisation du V.P.D.C. en régulation à résistance interne négative

On a étudié la caractéristique du dipôle précédent ( $R = 600 \Omega$ ), en faisant croître la résistance d'échantillonnage  $r$  du V.P.D.C. Les résultats sont présentés sur la figure 4.31 pour les valeurs  $r = 150$  et  $r = 300$  de ces résistances d'échantillonnage. On observe un

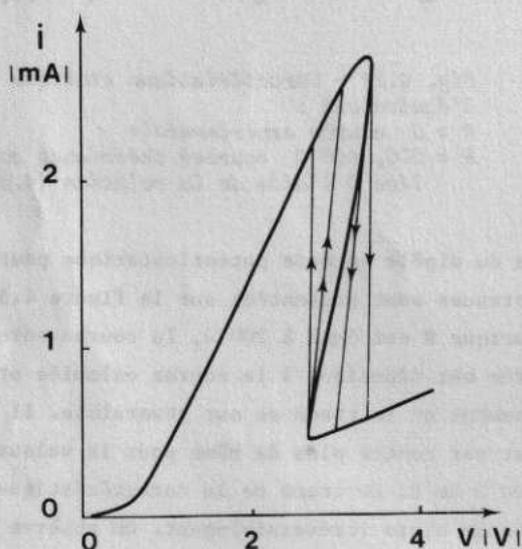


Fig. 4.31 - Caractéristique expérimentale de l'équivalent tracé à l'aide du V.P.D.C.  
une flèche :  $r = 150 \Omega$   
deux flèches :  $r = 300 \Omega$

hystérésis dont la largeur décroît avec la pente de la droite de charge. Les transitions s'effectuent toujours le long de la droite de charge utilisée, (droite de charge à pente positive de pente  $-\frac{1}{r}$ ). L'ensemble potentiostat-V.P.D.C. fonctionne donc bien en régulation à résistance interne négative. Pour  $r < 400 \Omega$ , les droites de charges utilisées ne permettent pas le tracé complet de la courbe étudiée car elles présentent des points de tangence à cette courbe.

Lorsque  $r = 400 \Omega$  les transitions de courant disparaissent tant au balayage aller qu'au balayage retour et la courbe expérimentale (Fig. 4.31) coïncide parfaitement avec la courbe calculée de la figure 4.29.

L'équivalent électrique proposé réalisant la synthèse analogique d'une courbe courant-potentiel statique multivoque en forme de Z, nous avons pu vérifier que l'ensemble potentiostat-V.P.D.C. était bien adapté à son tracé.

### 2.3.3.2 - Utilisation du V.P.D.C. en régulation à résistance interne positive

Lorsque le V.P.D.C. fonctionne en régulation à résistance interne positive, les transitions aperiodiques observées ont bien lieu le long de la droite de charge qui est

désormais à pente négative (Fig. 4.32). Ce type de régulation ne convient donc pas au tracé de la courbe en Z. Ce résultat est en accord avec les prévisions de la méthode cinématique.

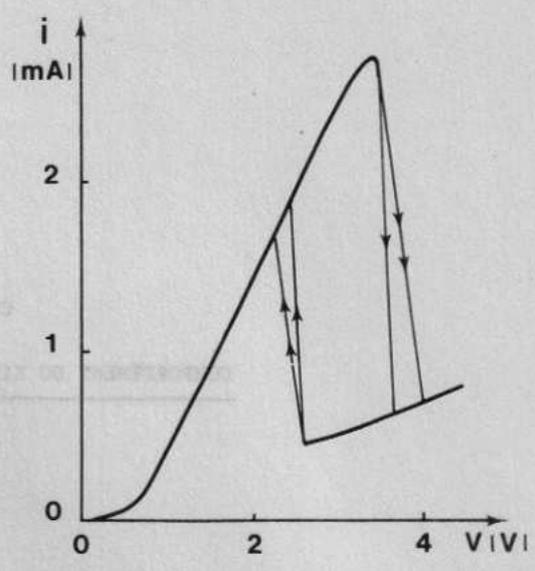


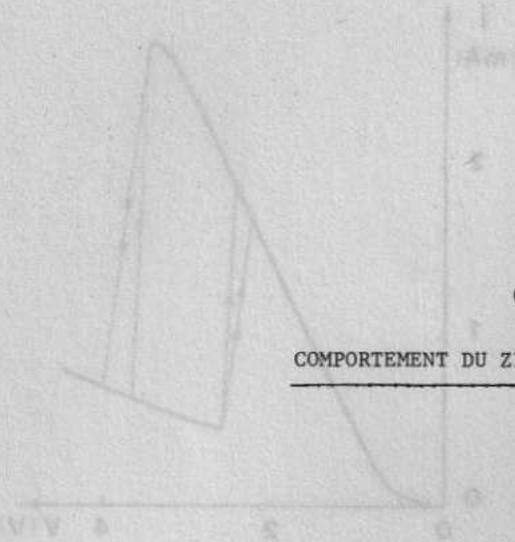
Fig. 4.32 - Caractéristique expérimentale de l'équivalent tracée à l'aide du V.D.P.C. fonctionnant en régulation à résistance interne positive.

la dérivée seconde (7.4.10) à un ordre pair, les caractéristiques des systèmes électrodynamiques qui possèdent des courbes potentiel-potentialités stationnaires. Tout point de fonctionnement est considéré comme stationnaire et, à potentiel fixe, l'intensité de courant qui traverse la section sera indépendante du temps. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi dans le cas de l'oxydation à un potentiel constant de zinc dans la porose 2 (Fig. 4.32).

Toutes les courbes obtenues peuvent être tracées point par point, car il n'y a pas pour une variation discrète du potentiel des bornes de courbes stationnaires. Il nous a paru plus simple de les obtenir de manière continue par un balayage lent du potentiel après vérification que les courbes tracées par cette méthode étaient bien identiques à celles obtenues par variation discrète du potentiel. Dans nos expériences, la durée de l'électrolyse n'a pas été constante par la section d'essai à un potentiel de zinc stationnaire, elle a varié de 10 à 20 secondes par rapport à une durée de référence de 15 secondes au même potentiel (Fig. 4.32). Nous avons constaté par exemple l'existence des différences lors de l'oxydation.

### 3.1 - ÉVALUATION EXPERIMENTALE

Pour les points de la courbe à résistance électrolytique nulle, la loi de commande est potentiel-potentialité et la partie cruciale de la mesure d'oxydation à l'aide d'un électrode à diffusion stationnaire est en fait la mesure de la partie cruciale de la courbe à résistance nulle. L'intensité de courant stationnaire est le potentiel  $E_{\text{st}} = 100 \text{ mV} \cdot X$ , étant donné que la relation entre le potentiel  $E$  et la partie cruciale de la courbe à résistance nulle est donnée par l'équation (7.4.10) et que la partie cruciale de la courbe à résistance nulle est donnée par l'équation (7.4.11). Pour l'oxydation à un potentiel constant, la partie cruciale de la courbe à résistance nulle est donnée par l'équation (7.4.12). Les résultats sont présentés à l'annexe 2.



### CHAPITRE 3

#### COMPORTEMENT DU ZINC EN MILIEUX TRES ALCALINS

Le dispositif proposé (V.P.D.C.) a été conçu pour tracer les caractéristiques des systèmes électrochimiques qui présentent des courbes intensité-potential multivoques *stationnaires*. Tout point de fonctionnement est considéré comme stationnaire si, à potentiel fixé, l'intensité du courant qui traverse le système reste indépendante du temps. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi dans le cas de l'oxydation d'un disque tournant de zinc dans la potasse 5 N (Fig. 4.33).

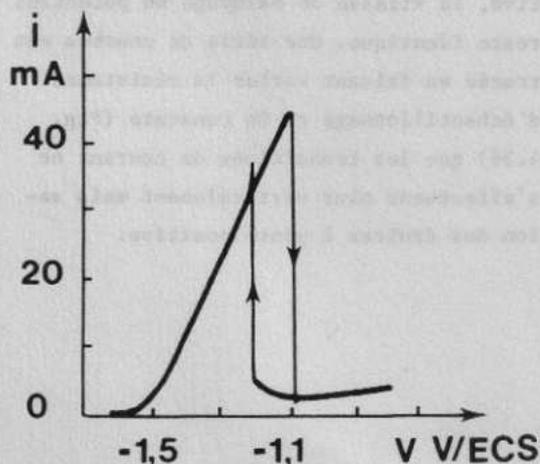
Toutes les courbes obtenues peuvent être tracées point par point, c'est à dire pour une variation discontinue du potentiel aux bornes du système étudié mais il nous a paru plus simple de les obtenir de manière continue par un balayage lent du potentiel après avoir vérifié que les courbes tracées par cette méthode étaient bien identiques à celles obtenues par variation discontinue du potentiel. Dans ces expériences, la surface de l'électrode tournante était constituée par la section droite d'un cylindre en zinc (deuxième partie, chapitre 2) et son potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.). Nous avons commencé par examiner l'influence des différentes lois de commande.

#### 3.1 - REGULATION POTENTIOSTATIQUE

Pour une valeur de la résistance d'échantillonnage nulle, la loi de commande est potentiostatique et la partie traçable de la courbe d'oxydation a l'allure classique des courbes de dissolution du zinc en milieu basique (Fig. 4.33). L'intensité du courant augmente avec le potentiel jusqu'à  $-1100$  mV/ECS, valeur pour laquelle on observe une transition brusque de courant entre un état actif de dissolution et un état passif. Au retour (balayage négatif) le courant reste à peu près constant avec le potentiel jusqu'à une valeur voisine de  $-1200$  mV/ECS, pour laquelle une transition inverse entre l'état passif et l'état actif apparaît : on dit que l'électrode se "réactive". Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par voltammétrie cyclique (deuxième partie, chapitre 2).

Nous avons vérifié pour différentes valeurs du potentiel que les points de la caractéristique tracée étaient bien stationnaires. Il n'en est pas de même pour les transitions observées pour lesquelles il n'est pas possible de fixer le courant à une quelconque valeur intermédiaire de la transition brusque, seul un régime oscillatoire peut être observé<sup>(94)</sup> pour des potentiels imposés très voisins de celui de passivation de l'électrode.

Fig. 4.33 - Caractéristique d'une électrode en zinc en milieu KOH 5 N (vitesse de rotation de l'électrode 4000 tr.mm<sup>-1</sup>. Surface de l'électrode de 0,031 cm<sup>2</sup>) tracée en mode potentiostatique.



### 3.2 - REGULATION A RESISTANCE INTERNE POSITIVE

Nous avons vu que le V.P.D.C. peut servir à réaliser la synthèse d'une régulation à résistance interne positive lorsqu'on intervertit les entrées de l'amplificateur A<sub>1</sub> (Fig. 4.27). Nous présentons sur les figures 4.34 et 4.35 les résultats obtenus avec une telle régulation pour différentes valeurs de la résistance r. Les parties stationnaires de la courbe intensité-potentiel de dissolution du zinc demeurent inchangées et sont donc indépendantes de la loi de commande utilisée. Elles sont caractéristiques du système électrochimique étudié. Il n'en est plus de même en ce qui concerne les transitions de courant qui ne s'effectuent plus verticalement mais le long de la droite de charge de la régulation lorsque, en première approximation, la droite de charge devient tangente à la courbe étudiée, montrant par là même, qu'elles sont caractéristiques de l'ensemble régulation utilisé-système électrochimique étudié. Leur origine est donc essentiellement électrotechnique.

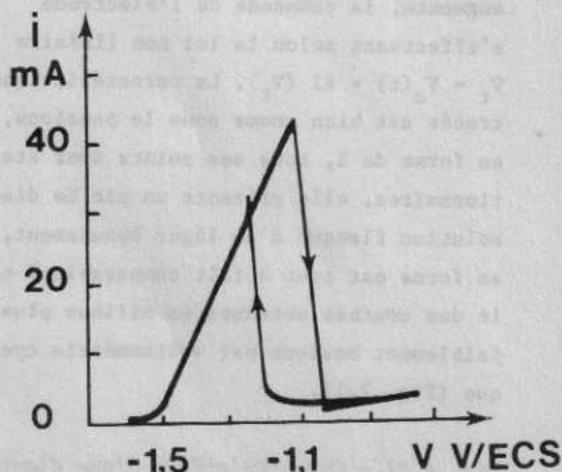


Fig. 4.34 - Caractéristique obtenue lorsque le V.P.D.C. fonctionne en régulation à résistance interne positive,  $r = 2,76 \Omega$

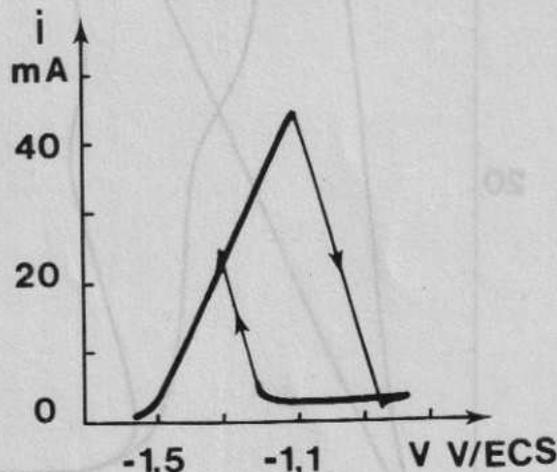
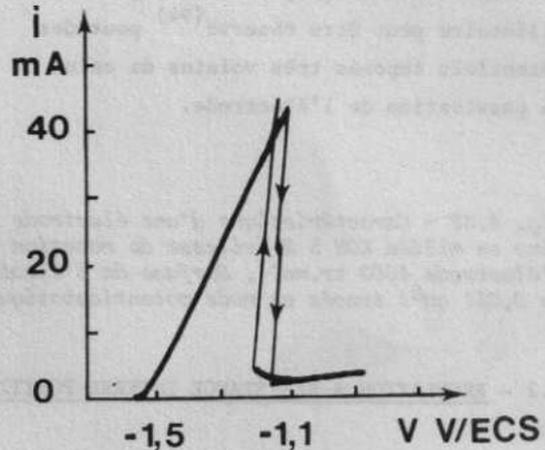


Fig. 4.35 - Caractéristique obtenue lorsque le V.P.D.C. fonctionne en régulation à résistance interne positive,  $r = 3,7 \Omega$

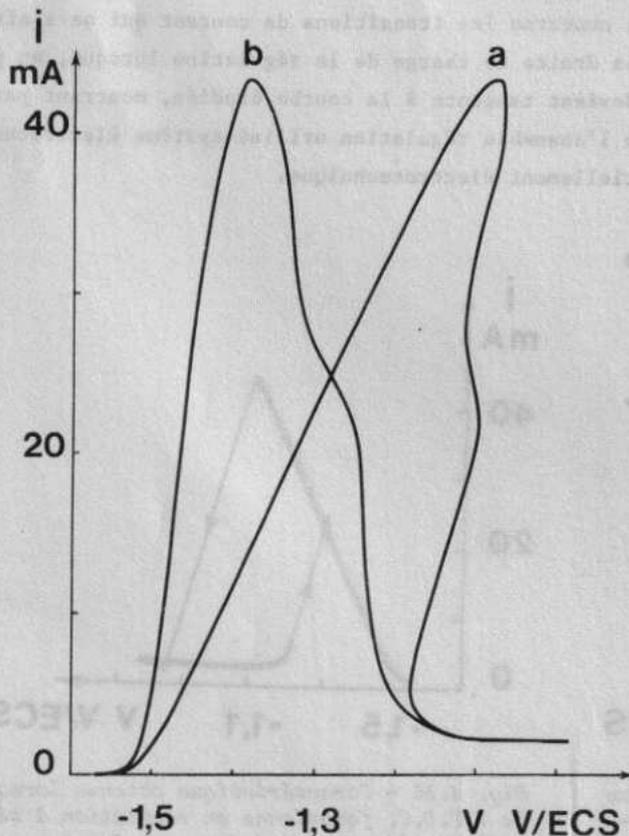
3.3 - REGULATION A RESISTANCE INTERNE NEGATIVE

Nous avons étudié dans le même milieu la courbe statique de polarisation anodique du zinc à l'aide du V.P.D.C. fonctionnant comme une régulation à résistance interne négative, la vitesse de balayage en potentiel reste identique. Une série de courbes est tracée en faisant varier la résistance d'échantillonnage  $r$ . On constate (Fig. 4.36) que les transitions de courant ne s'effectuent plus verticalement mais selon des droites à pente positive.

Fig. 4.36 - Caractéristique obtenue lorsque le V.P.D.C. fonctionne en régulation à résistance interne négative.  $r = 5,19 \Omega$



Pour une valeur de  $5,84 \Omega$  (Fig. 4.37a) les transitions de courant disparaissent totalement. L'électrode de zinc passe de l'état actif de dissolution à l'état passif d'une façon continue quel que soit le sens de l'exploration en potentiel sans que la courbe présente ni oscillation, ni transition non stationnaire de courant.



Le tracé de la caractéristique n'est toutefois pas totalement réversible et le très léger hystérésis que l'on peut parfois observer entre le tracé aller et le tracé retour<sup>(79)</sup> doit provenir d'une vitesse de balayage qui devient excessive lorsque le courant augmente, la commande de l'électrode s'effectuant selon la loi non linéaire  $V_t = V_c(t) + RI(V_t)$ . La caractéristique tracée est bien comme nous le pensions, en forme de Z, tous ses points sont stationnaires, elle présente un pic de dissolution flanqué d'un léger épaulement, sa forme est tout à fait comparable à celle des courbes obtenues en milieu plus faiblement basique par voltammétrie cyclique (Fig. 2.1).

Fig. 4.37 - Caractéristique d'une électrode en zinc en milieu KOH 5 N : vitesse de rotation de l'électrode  $4000 \text{ tr.mm}^{-1}$ , surface de l'électrode  $0,031 \text{ cm}^2$   
 a : non corrigée de chute ohmique  
 b : corrigée de chute ohmique

Nous avons ainsi montré que les phénomènes de passivation et de réactivation observés lors de la polarisation anodique d'une électrode de zinc dans la potasse 5 N sont dus à un phénomène électrotechnique et non électrochimique. En utilisant une régulation appropriée ces transitions disparaissent et il nous a été possible de faire passer l'électrode de zinc de façon continue et réversible d'un état actif de dissolution à un état passif. La courbe obtenue est caractéristique du processus électrochimique seul et non de la régulation utilisée.

### 3.4 - MESURE DE LA CHUTE OHMIQUE

La multiplicité d'états stationnaires observés lors de la dissolution anodique du zinc dans la potasse 5 N peut être induite par chute ohmique au sein de la solution (quatrième partie, chapitre 2.2.1). Les courants de dissolution étant élevés le terme  $Re I$  peut devenir rapidement très important. Aussi, il nous a donc semblé indispensable, avant toute proposition de mécanisme, de mesurer le terme de chute ohmique et d'en corriger les courbes courant-potential multivoques obtenues à l'aide de l'ensemble potentiostat-V.P.D.C.

Le terme de chute ohmique peut se mesurer classiquement par la méthode de l'interrupteur qui consiste à déterminer la valeur du potentiel de l'électrode de travail après une brusque coupure du circuit d'électrolyse.

Cette méthode est peu précise et nous avons préféré utiliser le tracé des diagrammes d'impédance. Leur analyse montre en effet que l'impédance d'électrode, court-circuitée à haute fréquence par la capacité de double couche, se réduit à la résistance de l'électrolyte  $Re$  comprise entre l'électrode de travail et celle de référence. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un ensemble constitué principalement d'un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1172 couplé à un calculateur WANG 600 équipé d'une table traçante 612<sup>(23)</sup>. Il permet le tracé automatique, sous contrôle programme, des diagrammes d'impédance d'électrode.

Nous avons effectué la mesure de la résistance d'électrolyte en plusieurs points de la caractéristique stationnaire afin de vérifier que cette résistance est constante. La figure 4.38 présente plusieurs diagrammes d'impédance relevés à polarisation croissante. L'extrapolation à fréquence infinie ne peut plus être effectuée lorsque le potentiel d'électrode est supérieur à -1544 mV/ECS. Il n'est alors plus possible de déterminer la chute ohmique par cette méthode lorsque la densité de courant traversant l'électrode augmente<sup>(94)</sup>, cela en raison de la limitation haute fréquence de l'appareillage utilisé (10 kHz). Par contre à faible polarisation, la détermination peut être effectuée correctement et nous avons mesuré une valeur voisine de  $7 \Omega \pm 0,3 \Omega$ .

Il nous a paru utile d'effectuer aussi des mesures à des potentiels où l'électrode est passive. Nous avons pu constater que les valeurs étaient bien les mêmes que celles trouvées à faible polarisation de l'électrode (Fig. 4.39). Cette détermination nous permet de penser que la chute ohmique est constante en chaque point de la caractéristique  $I = f(V)$  d'oxydation du zinc.

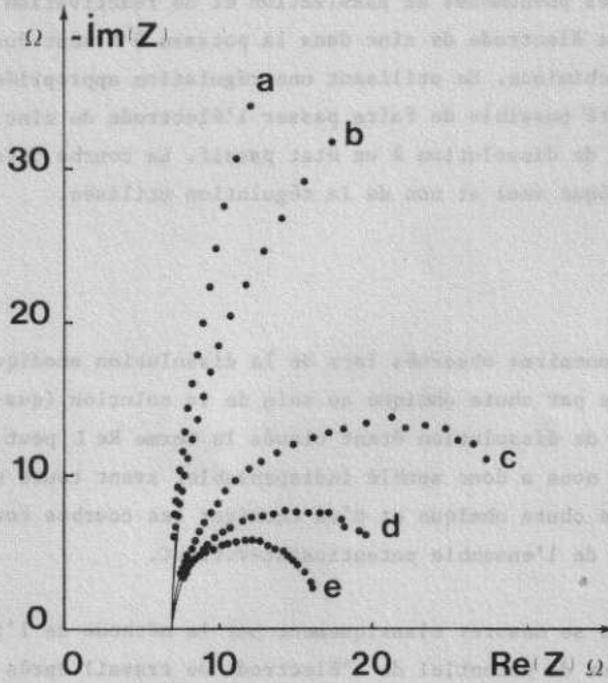
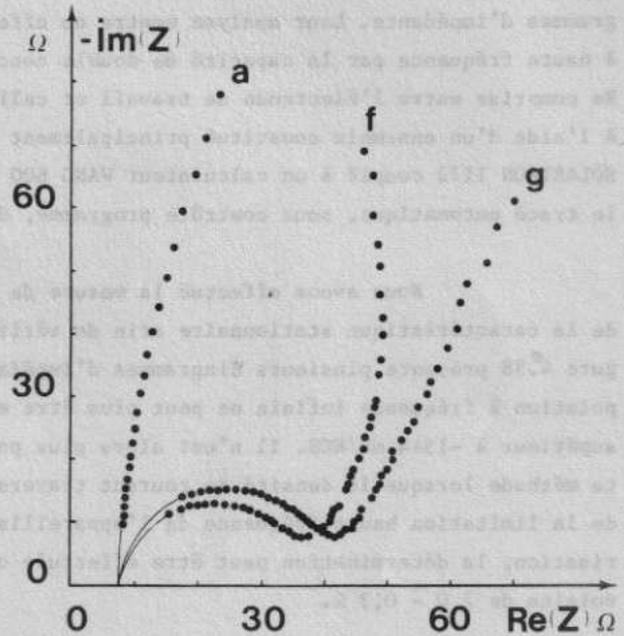


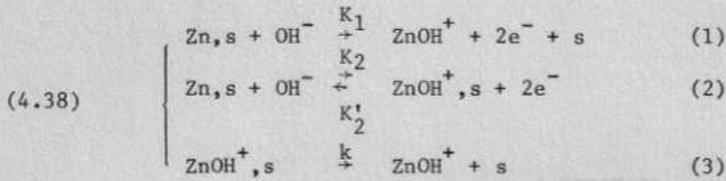
Fig. 4.38 - Détermination de la chute ohmique par tracé des diagrammes d'impédance à plusieurs potentiels  
 -1,593 (a) ; -1,570 (b) ; -1,565 (c) ;  
 -1,554 (d) ; -1,544 (e) V/ECS

Fig. 4.39 - Détermination de la chute ohmique par tracé des diagrammes d'impédance à plusieurs potentiels  
 -1,593 (a) ; -1,145 (f) ; -0,998 (g) V/ECS.



Si l'on considère que la valeur trouvée  $Re = 7 \Omega$  correspond à la seule résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et celle de référence et si l'on admet en outre que la composition de l'électrolyte reste homogène et ne varie pas de manière notable au cours du tracé de la caractéristique on peut corriger chaque point de la courbe intensité-potentiel de la valeur  $Re I$ . On constate (Fig. 4.37b) que la multiplicité des états stationnaires disparaît.

Nous utiliserons pour décrire la dissolution anodique du zinc en milieu très basique un mécanisme de dissolution-passivation dont la caractéristique est en forme de cloche (quatrième partie, chapitre 2.2.1). Nous l'écrivons :



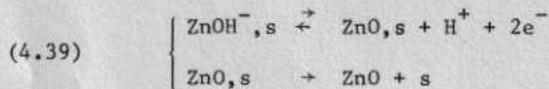
Nous n'effectuerons pas l'identification de ce modèle qui doit être ultérieurement complété. En effet, les caractéristiques théoriques ne font pas apparaître d'épaulement contrairement à ce qui est observé expérimentalement.

Nous avons vu, d'autre part, que les courbes d'oxydation anodique obtenues par voltammétrie cyclique en milieu faiblement basique présentaient le même type d'épaulement. VERNIERES a montré<sup>(51)</sup> qu'il est possible d'obtenir en voltammétrie cyclique des courbes théoriques qui présentent deux pics d'oxydation ou un pic et un épaulement en tenant compte de la formation successive de deux oxydes métalliques, correspondant à des degrés d'oxydation différents du métal. Il nous semble que c'est dans cette voie qu'il faille à l'avenir chercher une amélioration du mécanisme proposé qui permette d'expliquer l'épaulement observé tant en voltammétrie cyclique à basse concentration en potasse qu'en mode potentiostatique à forte concentration en potasse.

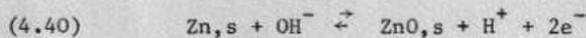
CHAPITRE 4

COMPARAISON DES MODELES PROPOSES EN MILIEU FAIBLEMENT ET FORTEMENT BASIQUE

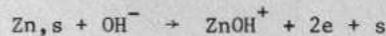
Nous avons proposé (troisième partie, chapitre 1.2) un mécanisme d'oxydation du zinc en milieu faiblement basique qui est caractérisé principalement par les étapes cinétiques suivantes :



Elles sont précédées de l'adsorption des anions  $\text{OH}^-$  étape que l'on a supposé rapide. On peut alors faire apparaître le bilan cinétique :



Il apparaît formellement analogue à la deuxième étape du mécanisme proposé pour décrire le comportement anodique du zinc en milieu fortement basique (mécanisme 4.38). La différence essentielle entre les deux mécanismes réside donc dans l'étape de formation de  $\text{ZnOH}^+$  :



qui rend compte d'une dissolution directe du métal en milieu fortement basique. Sur la figure 4.40 nous avons représenté l'évolution des courbes courant-potentiel déduites du mécanisme 4.38 lorsque la valeur de la constante de vitesse de cette étape diminue. Lorsque  $k_1$  devient égal à zéro, le pic disparaît et seul apparaît une vague cinétique d'oxydation (Fig. 4.40), semblable à celle obtenue à partir du mécanisme 4.39. Le mécanisme 4.38 serait donc susceptible de décrire aussi le comportement du zinc en milieu basique si l'hypothèse d'une variation de la constante  $k_1$  avec le pH de la solution n'était pas contraire aux hypothèses généralement utilisées dans l'élaboration des modèles électrochimiques.

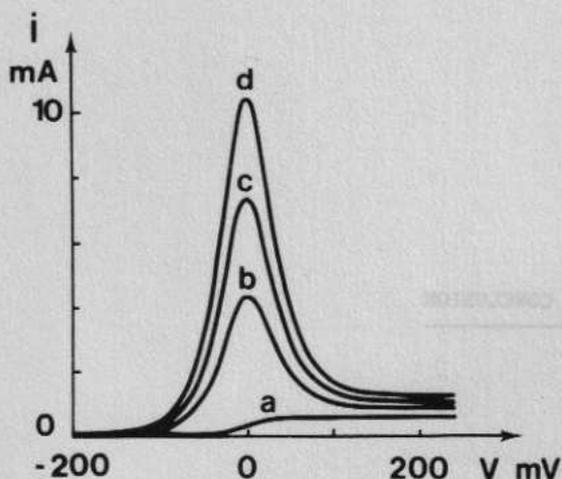


Fig. 4.40 - Influence de la valeur de la constante  $k_1$  sur la courbe intensité-potential.

$$k_2 = 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2' = 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C = 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$k_1 = 0 \text{ (a) ; } 4 \cdot 10^{-5} \text{ (b) ; } 7 \cdot 10^{-5} \text{ (c) ;}$$

$$10^{-4} \text{ (d) mole}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'étude de la variation de la courbe intensité-potential avec le pH de la solution pour des constantes cinétiques indépendantes de ce paramètre expérimental montre (Fig. 4.41) que le pic d'oxydation décroît avec la concentration en  $\text{OH}^-$  et qu'il disparaît pour une concentration en  $\text{OH}^-$  de  $10^{-2}$  M. Ce comportement global n'est toutefois pas compatible avec celui de l'électrode. En effet la limite de la courbe  $i=f(v)$  déduite du modèle lorsque le potentiel d'électrode devient grand est égale à (quatrième partie, chapitre 2.2.1) :

$$i = 2Fk \left\{ \frac{k_1}{k_2} + 1 \right\}$$

Elle est indépendante de la concentration en  $\text{OH}^-$  de la solution (Fig. 4.41) et ne rend pas compte du comportement de l'électrode en milieu basique pour laquelle on a constaté une diminution du courant résiduel avec la concentration des ions  $\text{OH}^-$ .

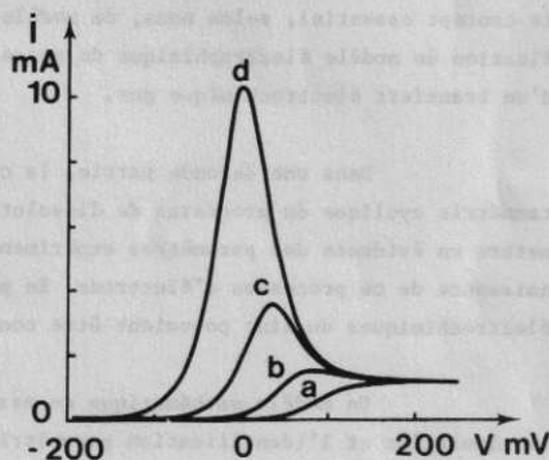


Fig. 4.41 - Influence de la concentration  $C$  sur la courbe intensité-potential.

$$k_1 = k_2 = 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2' = 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

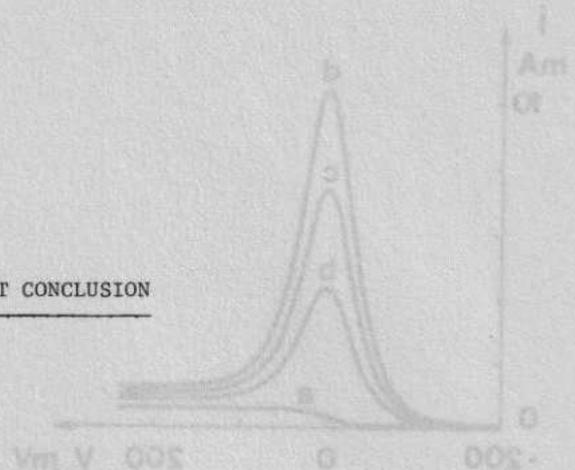
$$k = 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C = 10^{-6} \text{ (a) ; } 10^{-5} \text{ (b) ; } 10^{-4} \text{ (c) ;}$$

$$10^{-3} \text{ (d) mole} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Le modèle 4.38 doit donc être complété pour pouvoir décrire correctement la dissolution du zinc tant en milieu fortement que faiblement basique. Nous pensons que cette amélioration devra principalement porter sur l'étape de dissolution de l'oxyde superficiel qui peut se faire par l'intermédiaire du solvant ou des anions qu'il contient. De plus, il nous semble nécessaire au terme de cette étude de tenir compte, pour améliorer la structure proposée, de l'apport par diffusion des ions hydroxyde et cela notamment en milieu faiblement basique.

RESUME ET CONCLUSION



Après avoir rappelé les notions essentielles de la théorie des systèmes nous avons montré qu'elles étaient applicables à la cinétique électrochimique. Nous avons dégagé le concept essentiel, selon nous, de modèle vérifié. Le protocole d'élaboration et de vérification de modèle électrochimique de processus d'électrode a été décrit sur l'exemple simple d'un transfert électrochimique pur.

Dans une seconde partie, la caractérisation expérimentale préliminaire par voltammétrie cyclique du processus de dissolution anodique du zinc en milieu basique a permis de mettre en évidence des paramètres expérimentaux essentiels à l'élaboration du modèle de connaissance de ce processus d'électrode. En particulier, nous avons montré que deux comportements électrochimiques du zinc pouvaient être considérés selon le pH d'étude.

Un modèle mathématique de passivation a été élaboré pour des pH inférieurs à 13. La simulation et l'identification paramétrique partielle du modèle ont été réalisées en mode intensiostatique.

Nous avons ensuite montré que le concept de gouvernabilité permettait une approche correcte du problème de passivation-réactivation en milieu très basique et que son utilisation permettait la réfutation de certains mécanismes proposés dans la littérature. A l'aide d'une régulation à impédance interne négative de conception nouvelle nous avons vérifié que les transitions brusques de courant observées en mode potentiostatique provenaient de la régulation utilisée et non d'un phénomène électrochimique et tracé une caractéristique à état stationnaire multiple, continue et réversible pour la dissolution du zinc dans la potasse 5 N.

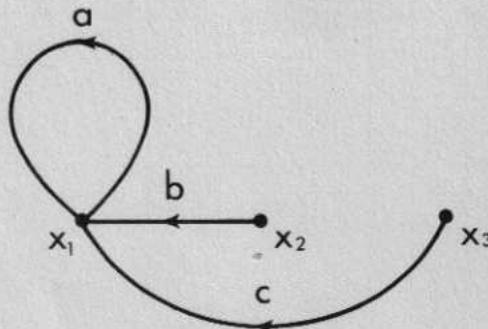
Des mesures de chute ohmique effectuées par analyse harmonique ont permis de corriger la courbe courant-potential et d'obtenir une caractéristique univoque en potentiel que nous avons tenté d'expliquer par un mécanisme que nous avons comparé à celui proposé en milieu faiblement basique. Cette comparaison nous a servi à mettre en évidence les insuffisances des modèles élaborés et nous avons envisagé les hypothèses qui permettraient de proposer un mécanisme unique décrivant complètement la dissolution anodique du zinc en milieu basique.

ANNEXE 1

Graphes de fluence<sup>(1)</sup>

Un graphe de fluence ou graphe de transfert est une représentation graphique conventionnelle des relations existant entre plusieurs variables. C'est un réseau de branches et de noeuds. Chaque noeud représente une variable, chaque branche entre deux noeuds indique le quotient du signal représenté par son extrêmité par le signal représenté par son origine.

La relation  $x_1 = a x_1 + b x_2 + c x_3$  se représente alors par le graphe suivant :



Les postulats sont les suivants :

- premier postulat : quand plusieurs branches convergent vers un même noeud, celui-ci totalise les signaux qui lui parviennent.

- second postulat : quand plusieurs branches divergent à partir d'un même noeud, chacune d'elle est commandée par ce noeud comme si elle était unique.

- Formule de MASON : Le gain d'un graphe est le rapport du signal associé à un noeud-puits au signal associé à un noeud-source.

Le gain est donné par la formule de MASON :

$$G = \frac{\sum_k P_k \Delta_k}{\Delta}$$

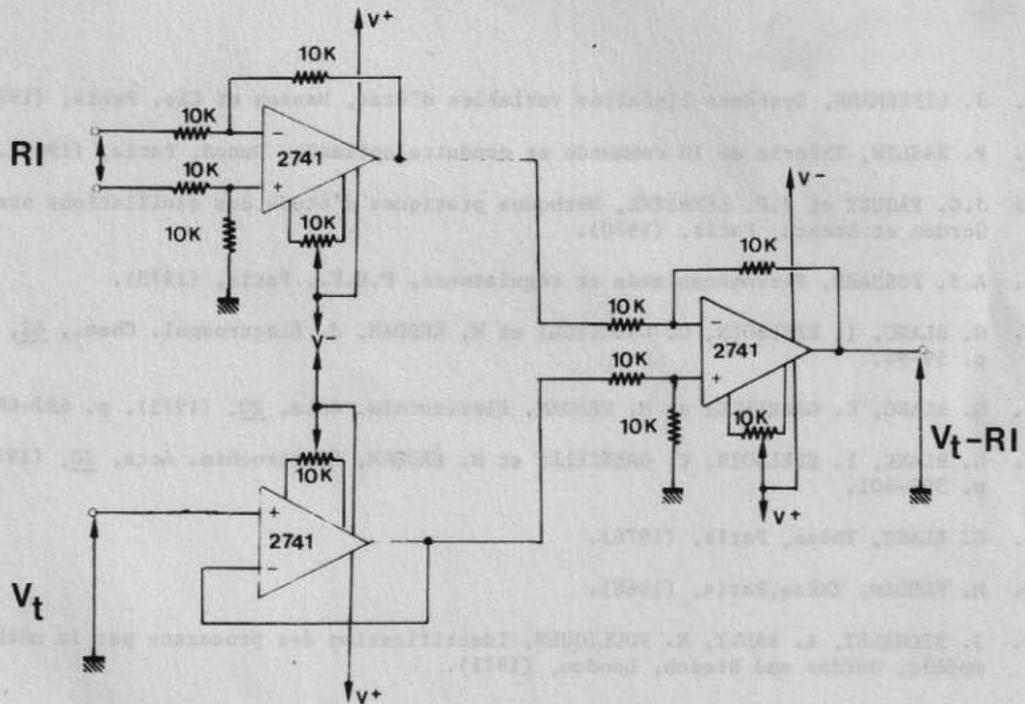
où  $\Delta$ , déterminant du graphe, est donné par :

$$\Delta = 1 - \sum B_i + \sum B_i B_j - \sum B_i B_j B_k + \dots$$

- avec :
- $B_i$  = le gain d'une boucle du graphe
  - $B_i B_j$  = produit des gains de deux boucles à condition qu'elles soient disjointes, etc...
  - $P_k$  = parcours de la source au puits
  - $\Delta_k$  = cofacteur obtenu lorsqu'on a supprimé dans  $\Delta$  les boucles adjacentes au parcours.



ANNEXE 2



*Schéma de détail du Variateur de Pente de Droite de Charge*

B I B L I O G R A P H I E

1. J. LIFERMANN, Systèmes linéaires variables d'état, Masson et Cie, Paris, (1972).
2. P. NASLIN, Théorie de la commande et conduite optimale, Dunod, Paris, (1969).
3. J.G. PAQUET et J.F. LEMAITRE, Méthodes pratiques d'étude des oscillations non linéaires, Gordon et Breach, Paris, (1970).
4. A.J. FOSSARD, Servomécanismes et régulateurs, P.U.F., Paris, (1973).
5. G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, J. Electroanal. Chem., 62, (1975), p. 59-94.
6. G. BLANC, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, Electrochim. Acta, 20, (1975), p. 687-689.
7. G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, Electrochim. Acta, 20, (1975), p. 599-601.
8. G. BLANC, Thèse, Paris, (1976).
9. M. KEDDAM, Thèse, Paris, (1968).
10. J. RICHALET, A. RAULT, R. POULIQUEN, Identification des processus par la méthode du modèle, Gordon and Breach, London, (1971).
11. L. POVY, Identification des processus, Dunod, Paris, (1975).
12. K. POPPER, La logique de la connaissance scientifique, Payot, Paris, (1973).
13. D. SCHUHMAN, Pub. Scient. du Ministère de l'Air, N.T. (1965), n° 145.
14. D. DEROO, Thèse, Grenoble, (1977).
15. J. BESSON et J. GUITTON, Manipulations d'électrochimie, Masson et Cie, Paris 6e, (1972)
16. J. O'M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, 2, Plenum Press, New York, (1970).
17. K.J. VETTER, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, (1967).
18. A. JOUANNEAU, M. KEDDAM et M.C. PETIT, Electrochimica Acta, 21, (1976), p. 287.
19. S.K. RANGARAJAN, J. Electroanal. Chem., 41, (1973), p. 459.

20. S.K. RANGARAJAN, *Torics in pure and applied electrochemistry saest*, Karaikudi 623000 India.
21. B.DUBOIS, A. JOUANNEAU et M.C. PETIT, *Electrochim. Act.*, 18, (1973), p. 395.
22. J.P. DIARD et B. LE GORREC, *Comm. au 28ème Congrès de l'I.S.E.*, Sept. 1977, Varna (Bul.) *Extended Abstracts, Electrocrystallisation*, p. 328.
23. B. LE GORREC, *Thèse, à paraître*.
24. VLASTA BRUSIC', *Oxides and oxide films*, M. Dekker, Inc., 1, New York, (1972).
25. D.A. VERMILYEA, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 3, (1963), p. 269.
26. R.V. BOBKER, *Zinc in alkali batteries*, The Society for Electrochemistry, University of Southampton, (1973).
27. N.A. HAMPSON, *Zinc silver oxide batteries*, Fleischer and Lander, John Wiley and Sons, Inc., New York.
28. M.A.V. DEVANATHAN et S. LAKSHMANAN, *Electrochimica Acta*, 13, (1968), p. 667.
29. T.P. DIRKSE et N.A. HAMPSON, *Electrochimica Acta*, Vol. 17, (1972), p. 1113
30. J.P.G. FARR et N.A. HAMPSON, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 13, (1967), p. 433
31. H. KAESCHE, *Electrochimica Acta*, 9, (1964), p. 383-394.
32. R. GRAUER et H. KAESCHE, *Corrosion Science*, 12, (1972), p. 617-624.
33. M.F. BELL, *Thèse Ph.D, Newcastle (G.B.)*, (1976).
34. R.D. ARMSTRONG et M.F. BELL, *J. Electroanal. Chem.* 55, (1974), p. 201.
35. OKINAKA, *J. Electrochem. Soc.*, 117, (1970), p. 289.
36. R.D. ARMSTRONG, *Corrosion Science*, 111, (1971), p. 693.
37. R.D. ARMSTRONG, J.A. HARRISON et H.R. THIRSK, *Corrosion Science*, 10, (1970), p. 679.
38. R.D. ARMSTRONG et J.A. HARRISON, *J. Electroanal. Chem.*, 36, (1972), p. 79.
39. R.W. POWERS et M.W. BREITER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, n°6, (1969), p. 719.
40. J.P. ELDER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, (1969), p. 758.
41. L. YOUNG, *Anodic oxide films*, Academic press, London and New York, (1961).
42. K. KUBER, *J. Electrochem. Soc.*, 100, (1953), p. 8.
43. J.S. FORDYCE et R.L. BAUM, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), p. 843.
44. G.H. NEWMANN et G.E. BLOMGREN, *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), p. 2744.
45. M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, (1963).
46. J.P. DIARD, *Thèse, Grenoble*, (1974).
47. J.P. DIARD, C. PAYN et J. GUITTON, *Comptes rendus*, 275, série C, (1972), p. 1235.
48. J.P. DIARD, C. PAYN et J. GUITTON, *Comptes rendus*, 277, série C, (1973), p. 623.
49. A.M. BATICLE, P. LEMASSON, R. RUDELLE, P. VENNEREAU et J. VERNIERES, *Comptes rendus*, 273, série C, (1971), p. 1589.
50. A.M. BATICLE, P. LEMASSON, R. RUDELLE, P. VENNEREAU et J. VERNIERES, *Comptes rendus*, 274, série C, (1972), p. 27.
51. J. VERNIERES, *Thèse, Paris*, (1973).

52. A.M. BATICLE, R. RUDELLE, P. VENNÉREAU et J. VERNIERES, *J. Electroanal. Chem.*, 41, (1973), p. 51.
53. A.M. BATICLE, R. RUDELLE, P. VENNÉREAU et J. VERNIERES, *J. Electroanal. Chem.*, 45, (1973), p. 439.
54. S. SRINIVASAN et E. GILEADI, *Electrochimica Acta*, 11, (1966), p. 321.
55. B. LE GORREC, Thèse, Grenoble, (1973)
56. T.I. POPOVA, V.J. BAGOTSKII, B.N. KABANOV, *Zh. Fiz. Khimii*, 36, (1962), p. 1432.
57. T.I. POPOVA, *Electrokhimiya*, 8, (1972), p. 483.
58. K.J. VETTER, *Electrochemical kinetics*, Academic Press, New York, (1967).
59. I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, 17, (1972), p. 177.
60. J. OSTERWALD et H.G. FELLER, *J. Electrochem. Soc.*, 107, (1960), p. 473.
61. J. OSTERWALD, *Electrochim. Acta*, 7, (1962), p. 523.
62. J. WOJTOWICZ, *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 8, London, Butterworths, (1973).
63. P. PONCET, M. BRAIZAZ, B. POINTU et J. ROUSSEAU, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
64. C. GABRIELLI, Thèse, Paris, (1973), n° C.N.R.S. AO 8060 : Métaux Corrosion, Industrie, n° 573, 171, n° 574, 223, n° 577, 309, n° 578, 356, (1973).
65. R. GILLIEN, *Electronique*, P.U.F., Paris, (1963).
66. L. PONTRIAGUINE, *Equations différentielles ordinaires*, Editions MIR MOSCOU, (1969).
67. A.A. ANDRONOV, A.A. VITT and S.E. KHAIRIN, *Theory of oscillations*, Pergamon Press, (1966).
68. CUNNINGHAM, *Analyse non linéaire*, Dunod, Paris, (1963).
69. J. Ch. GILLE, P. DECAULNE, M. PELEGRIN, *Théorie et calcul des asservissement linéaires*, Dunod, Paris, (1971).
70. U.F. FRANCK, *Z. Elektrochem.*, 62, (1958), p. 649.
71. M. KSOURI, Thèse, Paris, (1975).
72. E. LEJAY et R. WIART, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 277, (1973), p. 833.
73. I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART, *J. Electroanal. Chem.*, 58, (1975), p. 433.
74. C. GABRIELLI, M. KEDDAM, E. STUPNISEK-LISAC et H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta*, 21, (1976), p. 757.
75. C. GABRIELLI, M. KEDDAM et M. TAKENOUTI, *J. Electroanal. Chem.*, 61, (1975), p. 367.
76. R.D. ARMSTRONG et M.F. BELL, *Electrochemistry*, Vol. 4, Specialist Periodical Reports The Chemical Society, Burlington House, London.
77. I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et Ph. MOREL, *Electrochim. Acta*, 18, (1973), p. 509.
78. CAPRANI, Thèse, Paris, (1974), C.N.R.S. n° AO 10 144.
79. D. DEROO, J.P. DIARD, J. GUITTON et B. LE GORREC, *J. Electroanal. Chem.*, 67, (1976), p. 269.
80. W.R. SPOFFORD, *General Electric Application Note*, Pub. n° 90-66, 3/67, (1967).
81. D. SCHUHMAN, *J. Electroanal. Chem.*, 17, (1968), p. 45.
82. H. DEGN, *Trans. Faraday Soc.*, 64, (1968), p. 1348.

83. J.P. DIARD et B. LE GORREC, Comm. au 28<sup>ème</sup> Congrès de l'I.S.E., Sept. 1977, Varna (Bul.), Extended Abstracts, Electrochemical Power Sources, p. 389.
84. I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, 25<sup>th</sup> Meeting of I.S.E., (1974), Extended Abstracts, p. 354.
85. I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, Electrochim. Acta, 20, (1975), p. 913.
86. G. CAGNAC, E. RAMIS, J. COMMEAU, Algèbre, Masson, Paris, (1963).
87. M. KEDDAM, Communication privée.
88. G. CHARLOT, I. BADOZ-LAMBLING, P. HOMSI, V. PLICHON, J.P. SAGET et A. KEROUANTON, J. Electroanal. Chem., 75, (1977), p. 665.
89. A. KEROUANTON, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et V. PLICHON, J. Electroanal. Chem., 57, (1974), p. 273.
90. A. KEROUANTON et V. PLICHON, C.R. 280, série C, (1975), p. 629.
91. R. DE LEVIE, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 25, (1970), p. 257.
92. K. MAHADEVAN et Y. GOPALA, Electronic Engineering, March 1973, 20.
93. M.N. HULL, J.E. ELLISON et J.E. TONI, J. Electrochem. Soc., 117, (1970), p. 192.
94. B. BECHET, I. EPELBOIN et M. KEDDAM, J. Electroanal. Chem., 76, (1977), p. 129.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. J. GUTTON.....

M. M. KEDDAM.....

M. J.P. GABANO.....

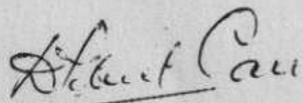
Monsieur DIARD Jean-Paul..... est autorisé

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de

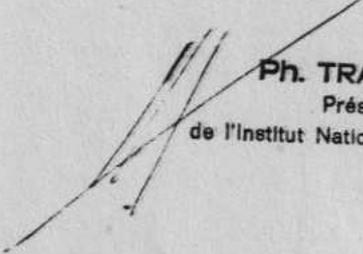
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le

Le Président de l'U.S.M.G.



Le Président de l'I.N.P.G.

  
Ph. TRAYNARD  
Président  
de l'Institut National Polytechnique

Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure  
d'Electrochimie et d'Electrometallurgie  
Domaine Universitaire

38 401 - SAINT MARTIN D'HERES