HAL
open science

ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS UN LIQUIDE FORTEMENT POLAIRE ET DE GRANDE RESISTIVITE, LE CARBONATE DE PROPYLENE

Serge Theoleyre

To cite this version:

Serge Theoleyre. ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS UN LIQUIDE FORTEMENT POLAIRE ET DE GRANDE RESISTIVITE, LE CARBONATE DE PROPYLENE. Energie électrique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1983. Français. NNT : . tel-01593427

HAL Id: tel-01593427

https://hal.science/tel-01593427v1

Submitted on 26 Sep 2017

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.

THÈSE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR-INGENIEUR

par

Serge THEOLEYRE

Ingénieur I.E.G.

SUJET

ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS UN LIQUIDE FORTEMENT POLAIRE ET DE GRANDE RESISTIVITE, LE CARBONATE DE PROPYLENE

Soutenue le 17 Mai 1983 devant la commission d'Examen

Monsieur N. FELICI	Président
Monsieur C. DEPORTES	
Monsieur P. JAY	Examinateurs
Monsieur R. TOBAZEON	

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Année universitaire 1982-1983

Président : Daniel BLOCH

Vice-Présidents : René CARRE
Hervé CHERADAME
Marcel IVANES

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ANCEAU François	E.N.S.I.M.A.G
BARRAUD Alain	E.N.S.I.E.G
BAUDELET Bernard	E.N.S.I.E.G
BESSON Jean	E.N.S.E.E.G
BLIMAN Samuel	E.N.S.E.R.G
BLOCH Daniel	E.N.S.I.E.G
BOIS Philippe	E.N.S.H.G
BONNETAIN Lucien	E.N.S.E.E.G
BONNIER Etienne	E.N.S.E.E.G
BOUVARD Maurice	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU Pierre	E.N.S.I.E.G
BUYLE-BODIN Maurice	E.N.S.E.R.G
CAVAIGNAC Jean-François	E.N.S.I.E.G
CHARTIER Germain	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER Pierre	E.N.S.E.R.G
CHERADAME Hervé	M.C.P.P
CHERUY Arlette	E.N.S.I.E.G
CHIAVERINA Jean	M.C.P.P
COHEN Joseph	E.N.S.E.R.G
COUMES André	E.N.S.E.R.G
DURAND Francis	E.N.S.E.E.G
DURAND Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
FELICI Noël	E.N.S.I.E.G
FOULARD Claude	E.N.S.I.E.G
GENTIL Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN Bernard	E.N.S.E.R.G
GUYOT Pierre	E.N.S.E.E.G
IVANES Marcel	E.N.S.I.E.G
JAUSSAUD Pierre	E.N.S.I.E.G
JOUBERT Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
JOURDAIN Geneviève	E.N.S.I.E.G
LACOUME Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
LATOMBE Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
LESIEUR Marcel	E.N.S.H.G
LESPINARD Georges	E.N.S.H.G
LONGEQUEUE Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
MAZARE Guy	E.N.S.I.M.A.G
MOREAU René	E.N.S.H.G
MORET Roger	E.N.S.I.E.G
MOSSIERE Jacques	E.N.S.I.M.A.G
PARIAUD Jean-Charles	E.N.S.E.E.G

PAUTHENET René	E.N.S.I.E.G
PERRET René	E.N.S.I.E.G
PERRET Robert	E.N.S.I.E.G
PIAU Jean-Michel	E.N.S.H.G
POLOUJADOFF Michel	E.N.S.I.E.G
POUPOT Christian	E.N.S.E.R.G
RAMEAU Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
RENAUD Maurice	M.C.P.P
ROBERT André	M.C.P.P
ROBERT Francois	E.N.S.I.M.A.G
SABONNADIERE Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
SAUCIER Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
SCHLENKER Claire	E.N.S.I.E.G
SCHLENKER Michel	E.N.S.I.E.G
SERMET Pierre	E.N.S.E.R.G
SOUQUET Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
SILVY Jacques	M.C.P.P
SOHM Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
VEILLON Gérard	E.N.S.I.M.A.G
ZADWORNY François	E.N.S.E.R.G

PROFESSEURS ASSOCIES

ANTONIA Robert	E.N.S.H.G
BASTIN Georges	E.N.S.H.G
CARREAU Pierre	E.N.S.H.G
GANDINI Alessandro	M.C.P.P
HAYASHI Hirashi	E.N.S.I.E.G
NOWACKI Krysztof	E.N.S.H.G
PAPATRIANTAFILLOU Costas	E.N.S.E.R.G
SILVESTER Peter	E.N.S.I.E.G

PROFESSEURS E.N.S MINES DE SAINT ETIENNE

RIEU Jean
SOUSTELLE Michel

CHERCHEURS DU C.N.R.S

FRUCHART Robert	Directeur de recherche
VACHAUD Georges	Directeur de recherche
ALLIBERT Michel	Maître de recherche
ANSARA Ibrahim	Maître de recherche
ARMAND Michel	Maître de recherche
BINDER Gilbert	
CARRE René	Maître de recherche

CHERCHEURS DU C.N.R.S (Suite)

DAVID René	Maître de recherche
DEPORTES Jacques	
DRIOLE Jean	Maître de recherche
GIGNOUX Damien	
GIVORD Dominique	
GUELIN Pierre	
HOPFINGER Emil	Maître de recherche
JOUD Jean-Charles	Maître de recherche
KAMARINOS Georges	Maître de recherche
KLEITZ Michel	Maître de recherche
LANDAU Ioan-Dore	Maître de recherche
LASJAUNIAS J.C.	
MERMET Jean	Maître de recherche
MUNIER Jacques	Maître de recherche
PIAU Monique	
PORTESEIL Jean-Louis	
THOLENCE Jean-Louis	
VERDILLON André	Maître de recherche

CHERCHEURS DU MINISTERE DE LA RECHERCHE ET DE LA TECHNOLOGIE

(Directeurs et Maîtres de recherche - E.N.S Mines de St Etienne)

LESBATS Pierre	Directeur de recherche
BISCONDI Michel	Maître de recherche
KOBYLANSKI André	Maître de recherche
LE COZE Jean	Maître de recherche
LALAUZE René	Maître de recherche
LANCELOT Francis	Maître de recherche
THEVENOT François	Maître de recherche
TRAN MINH Canh	Maître de recherche

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G

ALLIBERT Colette
BERNARD Claude
BONNET Roland
CAILLET Marcel
CHATILLON Catherine
CHATILLON Christian
COULON Michel
DIARD Jean-Paul
EUSTATHOPOULOS Nicolas
FOSTER Panayotis
GALERIE Alain
HAMMOU Abdelkader
MALMEJAC Yves (CENG)
MARTIN-GARIN Régina
NGUYEN TRUONG Bernadette
RAVAINE Denis
SAINFORT (CENG)
SARRAZIN Pierre
SIMON Jean-Paul
TOUZAIN Philippe
URBAIN Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires, ODEILLO)

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE (Suite)

(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.M Saint Etienne

GUILHOT Bernard
THOMAS Gérard
DRIVER Julian

E.N.S.E.R.G

BARIBAUD Michel
BOREL Joseph
CHOVET Alain
CHEHIKIAN Alain
DOLMAZON Jean-Marc
HERAULT Jeanny
MONLLOR Christian

E.N.S.I.E.G

BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
KOFMAN Walter
LEJEUNE Gérard
MAZUER Jean
PERARD Jacques
REINISCH Raymond

E.N.S.H.G

ALEMANY Antoine
BOIS Daniel
DARVE Félix
MICHEL Jean-Marie
OBLED Charles
ROWE Alain
VAUCLIN Michel
WACK Bernard

E.N.S.I.M.A.G

BERT Didier
CALMET Jacques
COURTIN Jacques
COURTOIS Bernard
DELLA DORA Jean
FONLUPT Jean
SIFAKIS Joseph

UER M.C.P.P

CHARUEL Robert

C.E.N.G

CADET Jean
COEURE Philippe (LETI)
DELHAYE Jean-Marc (STT)
DUPUY Michel (LETI)
JOUVE Hubert (LETI)
NICOLAU Yvan (LETI)
NIFENECKER Hervé
PERROUD Paul
PEUZIN Jean-Claude (LETI)
TAIEB Maurice
VINCENDON Marc

Laboratoires extérieurs : C.N.E.T

DEMOULIN Eric
DEVINE R.A.B
GERBER Roland
MERCKEL Gérard
PAULEAU Yves

INSA de LYON

GAUBERT C

****

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques de Grenoble. Je remercie vivement Monsieur N. FELICI, de m'avoir accueilli dans ce Laboratoire que dirige actuellement Monsieur P. ATTEN. Je le remercie également pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur C. DESPORTES et à Monsieur P. JAY qui ont bien voulu faire partie de la Commission d'examen.

J'ai énormément apprécié les conseils et les enseignements que Monsieur R. TOBAZEON m'a prodigués tout au long de mon séjour.

Ce travail n'a été possible que grâce à l'étroite collaboration et à la totale confiance avec l'ensemble du Personnel, Chercheurs et Techniciens.

Enfin, Madame P. FABIANO a toute mon admiration pour l'efficacité et la rapidité dont elle a fait preuve lors de la frappe de ce mémoire.

T A B L E D E S M A T I E R E S

Pages

RESUME 1

MOTS CLES 2

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I - CONDUCTION STATIONNAIRE DANS LES LIQUIDES . 7

I - 1 Généralités 8

I - 2 Régimes stationnaires de conduction 15

1) Cas d'un électrolyte faiblement dissocié .. 15

2) Cas de l'injection unipolaire 18

I - 3 Interprétations physiques de la croissance de la conductivité aux champs forts 19

1) Augmentation de la vitesse des porteurs avec le champ 19

2) Augmentation du nombre de porteurs dans le volume 22

A - Liquides non polaires 23

B - Liquides polaires 25

3) Injection de charges à l'interface métal-liquide 25

A - Interface à l'équilibre 26

B - Interface soumis à un champ électrique 28

a) ε_r petit (< 3) 29

b) ε_r grand (> 20) 31

I - 4 Conclusion 35

TABLE DES MATIERES (Suite)

Pages

CHAPITRE II - MISE EN EVIDENCE DES MECANISMES DE LA CONDUCTION DANS LE C.P. 36

II - 1 Introduction 37

II - 2 Circuits et méthodes de mesure 38
1) Circuit 38
2) Mesures électriques 38
3) Mesures de champ électrique 40
4) Visualisation du mouvement 40

II - 3 Rappels théoriques sur la conduction en régime transitoire 42
1) Injection unipolaire dans un liquide isolant 42
A - Régime stationnaire 42
a) Sans mouvement 42
b) Avec mouvement 42
c) Distribution de champ électrique .. 43
B - Régime transitoire 45
a) $T < T_c$ 45
b) $T > T_c$ 45
c) Distribution de champ 48
2) Injection ambipolaire 49
A - Régime stationnaire 49
B - Régime transitoire 49
C - Distribution du champ 49
3) Conduction en volume 51
A - Stationnaire 51
B - Transitoire 51
C - Distribution de champ 53

T A B L E D E S M A T I E R E S (Suite)

Pages

II - 4 Résultats expérimentaux 54
1) Champs faibles 54
2) Champs forts 58
3) Champs modérés 61

II - 5 Conclusion 63

T A B L E D E S M A T I E R E S (Suite)

Pages

CHAPITRE III - INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA CONDUCTION DANS LE C.P. 64

III - 1 Introduction 65

III - 2 Conduction sous champs électriques modérés ou faibles : E < 10 kV/cm 66

1) Influence de l'espace inter-électrode d sur le courant stationnaire 66

2) Influence de la résistivité 68

A - Courant stationnaire 69

B - Courant transitoire 69

3) Conclusion 72

III - 3 Conduction sous champs électriques forts : E > 100 kV/cm 74

1) Influence de la distance inter-électrode 74

A - Régime visqueux 76

B - Régime inertiel 79

2) Influence de la température 81

3) Influence de la résistivité 84

4) Influence de la nature du métal 88

5) Conclusion 90

T A B L E D E S M A T I E R E S (Suite)

Pages

CHAPITRE IV - DISCUSSION GENERALE 92

IV - 1 Introduction 93

IV - 2 Champs faibles 94

IV - 3 Champs forts 96
1) Géométrie lame-plan 96
2) Comparaison avec d'autres liquides 99
3) Validité du modèle 102

CONCLUSION 109

ANNEXE 111

BIBLIOGRAPHIE 112

R E S U M E

La conduction électrique aux champs forts (100 kV/cm < E < 500 kV/cm), entre électrodes métalliques dans le carbonate de propylène, liquide fortement polaire, est due à une création d'ions négatifs à la cathode. En tenant compte des effets électrohydrodynamiques, on vérifie que l'influence des paramètres intervenant (distance inter-électrode, résistivité, nature du métal, température) est conforme à celle prévue par un modèle de réactions électrochimiques ayant lieu dans la couche compacte. On déduit des mesures une évaluation de l'épaisseur et de la hauteur absolue de la barrière de potentiel.

Aux champs faibles (0,1 kV/cm < E < 100 kV/cm) les courants stationnaires résultent de la présence d'électrolytes dissous et de réactions électrochimiques aux interfaces. Les courants transitoires sont dus au déplacement de la couche diffuse positive de l'anode à la cathode.

M O T S C L É S

- Conduction électrique
- Liquide polaire
- Injection d'ions
- Electrohydrodynamique
- Réactions électrochimiques
- Interface métal/liquide
- Couche compacte
- Couche diffuse

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

L'usage de liquides diélectriques bien que très répandu actuellement dans l'industrie électrotechnique, est essentiellement réservé aux liquides de faible constante diélectrique. Ils sont de bons isolants électriques (résistivité $\rho \simeq 10^{13}$ à 10^{15} Ω cm) et peuvent supporter des champs électriques très intenses (E > 1 MV/cm) pendant plusieurs années. Ils sont en particulier utilisés pour l'imprégnation des isolations solides des condensateurs ou des transformateurs afin d'éliminer les décharges partielles et d'éviter la dégradation de l'isolation.

Les liquides polaires sont souvent trop conducteurs pour permettre ces applications. De plus, il arrive que le passage du courant est un effet destructeur sur les molécules avec production d'électrolytes comme c'est le cas dans le M.B.B.A. [1]. Cependant, les liquides polaires ont d'autres propriétés : ce sont de bons solvants, leur constante diélectrique est élevée, ils ont une grande constante de KERR et on peut envisager de nombreuses applications.

- En électrochimie : l'usage de liquides organiques fortement polaires est envisagée en électrochimie principalement comme support électrolytique n'intervenant pas aux électrodes dans les convertisseurs électrochimiques (accumulateurs) [2].

- En électrotechnique : l'énergie électrique spécifique est proportionnelle à la constante diélectrique ($w = \frac{1}{2} \varepsilon E^2$) et les liquides à grande constante diélectrique peuvent permettre de réduire la taille et le poids de certaines machines. En particulier, des études sont en cours pour réaliser des machines électrostatiques dans lesquelles les charges seraient transportées par un jet de liquide.
  Dans les condensateurs à films imprégnés, au gain de volume s'ajoute le fait que les "effets de bord" à l'extrémité des électrodes diminuent quand le rapport des constantes diélectriques du film et du liquide diminue ($\alpha \left(\frac{\varepsilon_{solide}}{\varepsilon_{liquide}} \right)^{1/2}$).

- En électrooptique : l'anisotropie optique induite par le champ (effet KERR) est un effet à constante de temps très petite et permet la modulation électrooptique à toutes fréquences ($> 10^6$ Hertz) [3]. Les propriétés optiques des cristaux liquides ($4 < \varepsilon_r < 6$) leur permettent d'autres champs d'application comme l'affichage soit par orientation, soit par désorientation induite par électrohydrodynamique.

En utilisant une technique d'épuration ionique sous champ électrique (électrodialyse) la résistivité usuelle des liquides polaires a été multipliée par un facteur 10^4 à 10^6 [4] ce qui a amené de grands progrès dans la compréhension des phénomènes de conduction électrique dans ces liquides, grâce en particulier aux travaux effectués au "Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques".

- A l'aide d'électrodes membranes échangeuses d'ions, il est possible d'obtenir une injection forte unipolaire ou bi-polaire. La connaissance de la distribution du champ électrique y est facile grâce aux valeurs des constantes de KERR. Celà a permis une très bonne maîtrise de l'électrohydrodynamique des liquides polaires soumis à une injection forte en tension continue, transitoire ou stationnaire [5, 6, 7, 8, 9].

- Du fait de la faible conductivité, la distribution de champ est à peu près constante entre des électrodes planes et parallèles et les réalisations électrooptiques ont été possibles, tel un modulateur de lumière utilisant l'effet KERR dans le nitrobenzène.

Cependant, malgré une épuration ionique très poussée, la résistivité apparente des liquides polaires non auto-dissociés comme le nitrobenzène, le sulfolane ou le carbonate de propylène dépasse rarement 10^{13} Ω cm et diminue fortement quand le champ dépasse un certain seuil. De plus, on a souvent considéré que la conduction dans les liquides très purs, entre électrodes métalliques n'est pas très reproductible et dépend de nombreux paramètres non contrôlés.

Il a été prouvé, quand l'identification était possible, que le passage du courant entre électrodes métalliques aux champs forts s'accompagnait de réactions électrochimiques identiques à celles obtenues quand le liquide est rendu très conducteur par dissolution d'électrolytes [1, 10, 11]. Dans tous les cas, les porteurs de charges sont de nature ionique. L'augmentation de la conductivité a été interprêtée par une injection d'ions par les électrodes sans que les lois physiques qui régissent le phénomène n'aient été établies de façon quantitative ou même semi-quantitative.

Le but de ce travail est d'approfondir les connaissances relatives aux mécanismes de conduction entre électrodes métalliques dans un liquide fortement polaire : le carbonate de propylène (ε_r = 65 à 25°C). Outre l'intérêt pratique d'évaluer les possibilités d'injection et de collection de charges par des électrodes métalliques, de connaître les moyens de contrôler ces mécanismes de conduction pour rendre possible l'utilisation de tels liquides, celà présente un intérêt fondamental concernant la connaissance des interfaces métal-liquide. Le modèle de barrière de potentiel [12] qui permet d'interprêter les propriétés d'interface dans les liquides non polaires ne peut convenir. Peut-on transposer les modèles développés dans le cadre de l'électrochimie où le liquide est très conducteur et où toute la différence de potentiel est localisée au voisinage des électrodes (double couche) ?

Dans une première partie, nous rappelons le comportement en régime stationnaire des liquides soumis à une tension continue. Nous examinons et analysons les différentes hypothèses permettant d'interprêter les caractéristiques courant-tension et donnons le résultat théorique selon 2 modèles :

- Une espèce AB dissoute dans le volume est en équilibre dissociation-recombinaison.

- Une espèce B ionique est injectée à l'interface métal-liquide.

Nous verrons comment, selon la valeur de la constante diélectrique, on peut prévoir dans chacune de ces hypothèses le rôle du champ électrique sur les mécanismes de créations de charges.

Dans un second Chapitre, nous exposons les différentes techniques permettant d'analyser les mécanismes de la conduction en régime transitoire comme en régime stationnaire, en tenant compte de l'effet du mouvement du liquide. Nous montrons qu'il faut différencier plusieurs points : d'une part, les champs faibles et les champs forts et d'autre part, le régime transitoire et le régime stationnaire. Pour chacun des cas, nous étudions l'influence de la distance inter-électrode, du nombre d'ions résiduels, de la température, de la nature des électrodes.

A la lumière des résultats obtenus, nous discutons dans un troisième Chapitre, la validité du modèle électrochimique proposé et comparons ces résultats avec ceux obtenus dans d'autres liquides polaires.

CHAPITRE I

CONDUCTION STATIONNAIRE DANS LES LIQUIDES

I - 1 GENERALITES

Au début du siècle, des travaux ont porté sur l'étude de la conduction dans les liquides soumis à un rayonnement ionisant, en prolongement des études faites par THOMSON dans les gaz. Mais CURIE (1902) [13] puis JAFFE [14] montre que le courant dans des liquides soumis à l'irradiation n'atteint pas de courant de saturation comme celà a été trouvé dans les gaz [15]. Par contre des mesures dans des liquides très purs conduites par JAFFE puis VON SCHWEIDLER (1900), SCHRÖDER (1909), montrent l'existence d'un courant de saturation électrolytique comme le rappelle NIKURADSE dans son livre portant sur la conduction des liquides non irradiés [16]. Il met en évidence que les caractéristiques courant-tension obtenues dans les liquides diélectriques de grande résistivité ont la même allure que celles obtenues dans les gaz (Fig. 1), comme le confirme de nombreux travaux de cette époque (1920 - 1940). On observe 3 parties :

- Aux tensions faibles, le courant est proportionnel à la tension. Le comportement est ohmique.

- Aux tensions moyennes, la courbe marque un palier de saturation.

- Aux tensions fortes, le courant croît rapidement (bien plus vite que la tension) jusqu'au claquage.

Ces résultats ont en règle générale été observés depuis dans les liquides diélectriques entre électrodes métalliques, ou entre électrodes couvertes de membranes échangeuses d'ions. Il arrive cependant que le palier soit quasiment inexistant.

- <u>Entre électrodes métalliques</u> : depuis 1960, les études se poursuivent pour tenter d'expliquer l'allure de cette caractéristique. Certains liquides polaires ont été particulièrement étudiés : le nitrobenzène par exemple a suscité de nombreuses recherches, du fait de ses propriétés optiques très intéressantes (effet KERR). JEANMAIRE (1965)[17] mesure la charge

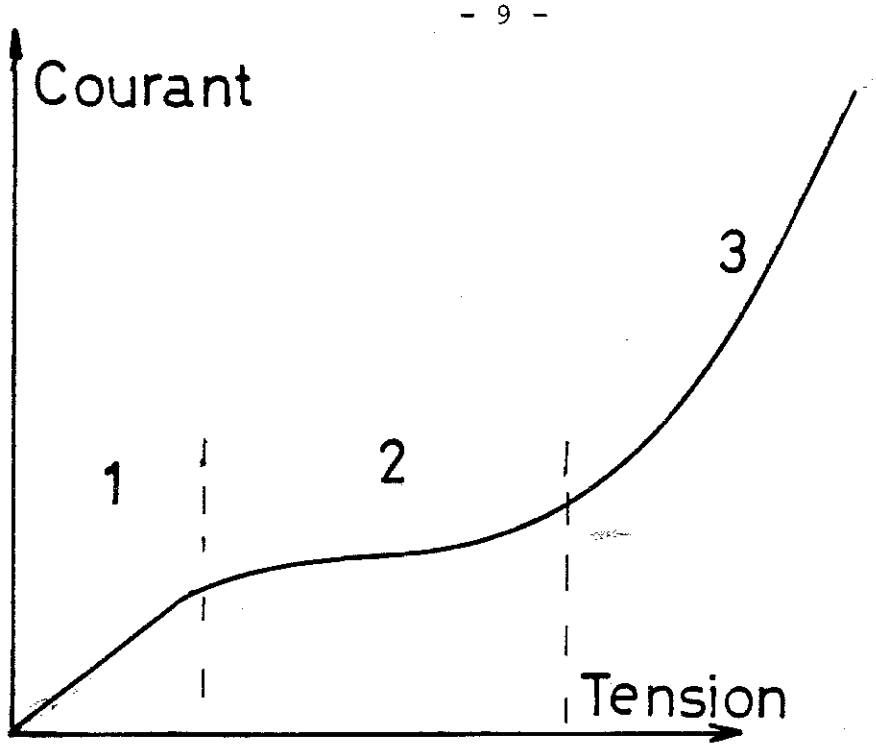


FIGURE 1 : *Allure des caractéristiques courant-tension dans les liquides diélectriques*

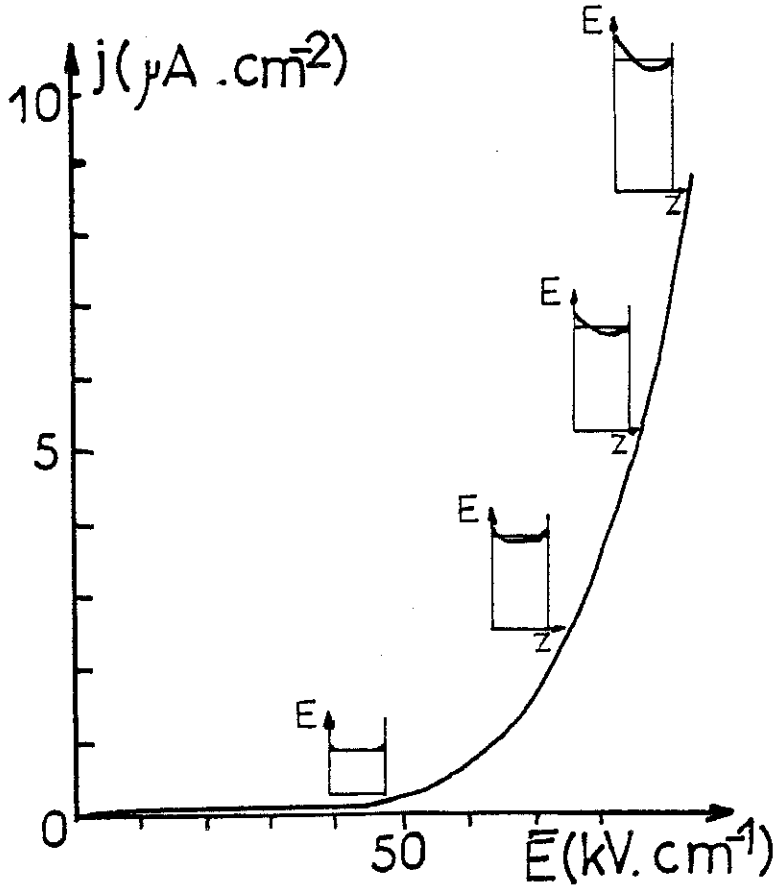


FIGURE 2 : *Caractéristique j (V) dans le N.B. et répartition du champ d'après [19]*

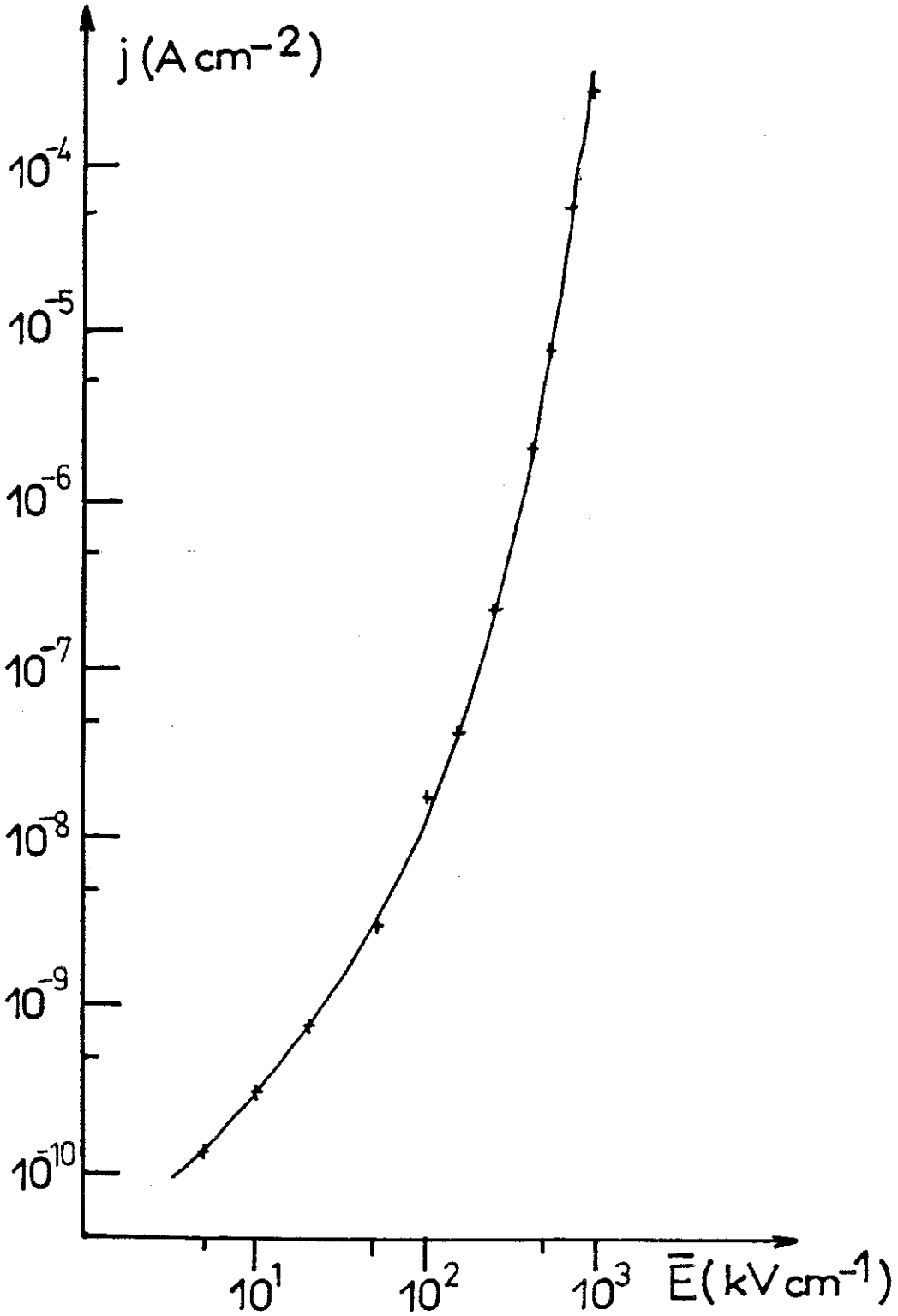


FIGURE 3 : *Caractéristique j (E) dans le cyclohexane d'après* [23]

d'espace dans le nitrobenzène et le chlorobenzène soumis à un échelon de tension. Il montre l'existence d'une relation entre les impuretés et la charge d'espace. Depuis d'autres auteurs ont retrouvé de telles caractéristiques j (V) dans le nitrobenzène rendu très résistant par épuration électrique [3, 18, 19, 20] et donnent la répartition du champ électrique correspondant aux différents points de la caractéristique (Fig. 2). Les résultats sont à peu près semblables dans les autres liquides polaires comme le N-éthylacétamide ($\varepsilon_r = 215$), le sulfolane ($\varepsilon_r = 44$ à 30°C), le M.B.B.A. ($\varepsilon_r \simeq 5$). Les études portant sur les liquides non polaires ($\varepsilon_r \leqslant 3$) montrent que les caractéristiques j (V) ont la même allure (Fig. 3) [21, 22, 23, 24].

- <u>Entre électrodes recouvertes de membranes sélectives</u> : en recouvrant anode et cathode de membranes perméables aux ions d'un seul signe (respectivement anions et cations) on peut espérer bloquer les phénomènes d'injection et ainsi la croissance rapide du courant qui ne permet l'usage de tels liquides sous champ fort. Les expériences faites dans le nitrobenzène, l'éthanol, les pyralènes [25] montrent que les courants sont plus faibles aux tensions faibles qu'entre électrodes métalliques, mais la croissance rapide du courant en fonction de la tension a toujours lieu et le plateau de saturation n'est jamais observé. Cette augmentation de la conductivité est très vraisemblablement due à une injection parasite. Comme l'ont montré TOBAZEON puis LACROIX, cette injection non contrôlée serait une fonction quadratique du champ dans la gamme de champ atteinte (E < 100 kV/cm).

Le carbonate de propylène désionisé ne fait pas exception à la règle [20]. Entre électrodes semi-perméables (membranes A.M.F. A-100 et C-100), nous observons également une croissance du courant au delà d'un certain seuil. Comme dans le nitrobenzène, cette augmentation du courant suit une loi qui est une fonction du champ (Fig. 4). Le champ maximum atteint est trop faible (< 100 kV/cm) pour déterminer la nature de cette fonction.

Pour tenter de donner une valeur quantitative de la conduction dans le C.P. entre électrodes métalliques, nous avons

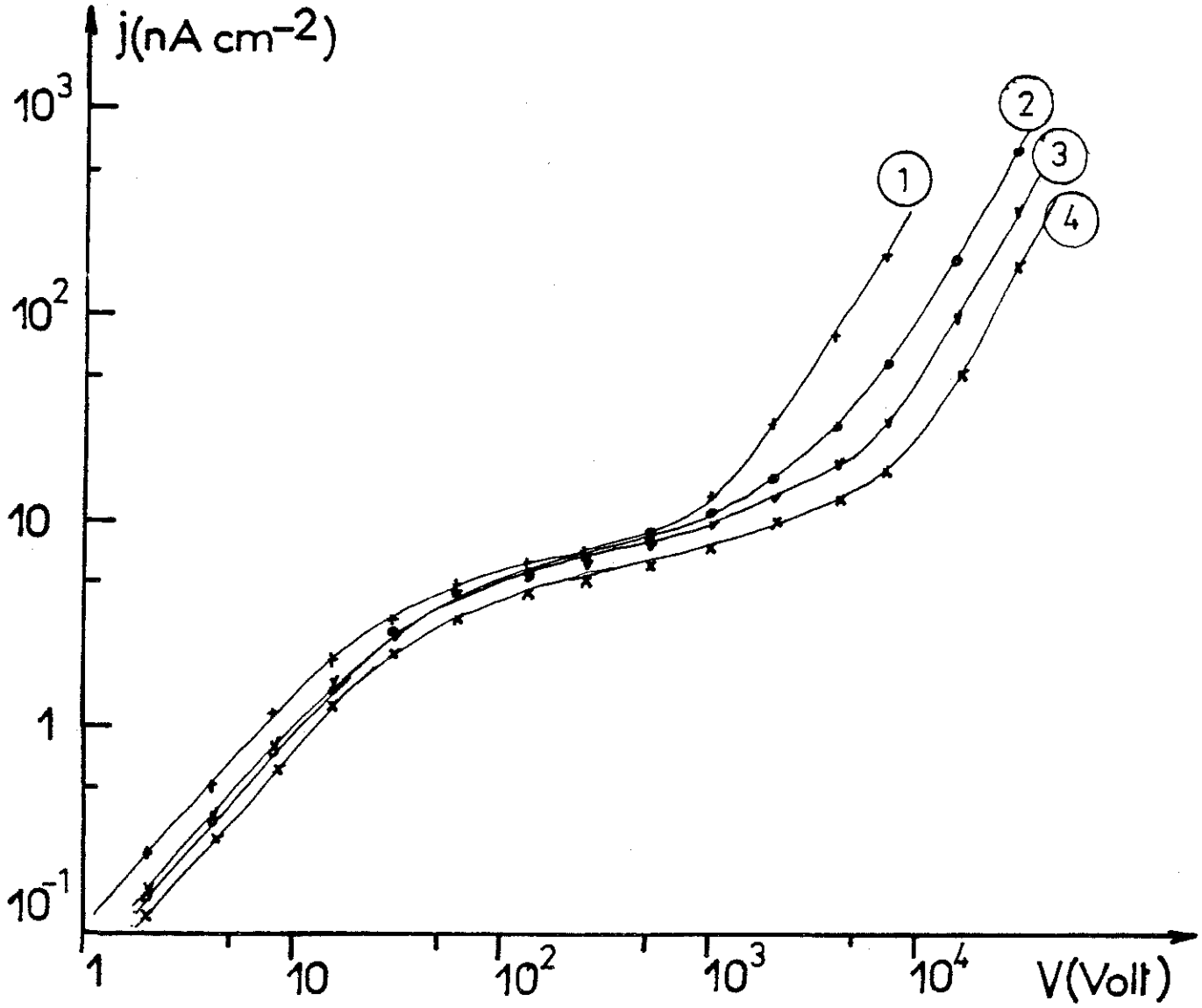


FIGURE 4 : *Caractéristique j (V) dans le C.P. entre électrodes couvertes de membranes sélectives :*

1 : d = 1 mm ; 2 : d = 3 mm ; 3 : d = 3,9 mm ;

4 : d = 5 mm

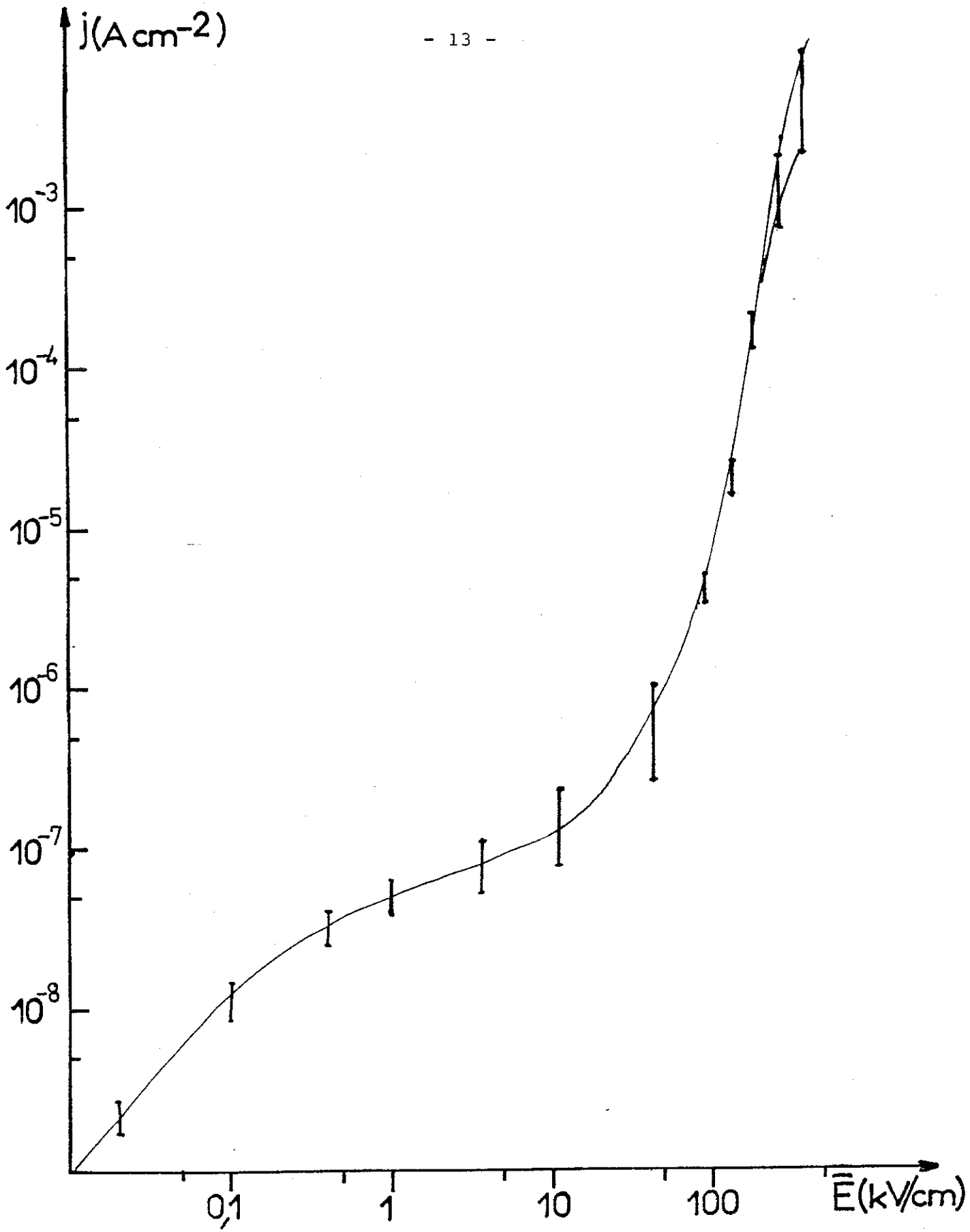


FIGURE 5 : *Caractéristique j (Ē) dans le C.P. entre électrodes d'acier inox : 0,1 mm < d < 2 mm*

tracé les courbes densité de courant j en fonction du champ moyen $\overline{E}$ jusqu'aux valeurs extrêmes avant claquage. La distance inter-électrode d varie de 0,2 mm à 3 mm (Fig. 5). On constate un fait important : les points se situent quasiment sur une seule courbe et la conduction dans le C.P. est une fonction de $\overline{E} = V/d$. Par la suite, nous classerons les différents mécanismes selon la valeur du champ.

La question se pose : quels sont les mécanismes à l'origine de cette conduction et sont-ils identiques pour tous les liquides comme pourrait le laisser penser la similitude des caractéristiques ? Nous verrons que derrière une forme de caractéristique j (V) que l'on retrouve très souvent, il apparaît des mécanismes bien différents selon la nature du liquide.

I - 2 RÉGIMES STATIONNAIRES DE CONDUCTION

Les équations électriques permettant de résoudre le problème de la conduction sont l'équation de POISSON et l'équation de conservation de la charge. On admettra que les courants sont toujours suffisamment faibles pour négliger les effets JOULE et les effets magnétiques. (La puissance dissipée par effet JOULE peut atteindre plusieurs centaines de watts/cm^3 mais le temps de passage du courant est alors limité à quelques ms).

$$\begin{cases} (1) & \operatorname{div} \vec{E} = \dfrac{q}{\varepsilon} \\ (2) & \operatorname{div} \vec{j} = \dfrac{\partial q}{\partial t} \end{cases}$$

(3) avec $\vec{E} = - \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, \psi$

(4) $\vec{j} = - D\, \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, q + q\, \vec{v}$

D est la constante de diffusion reliée à la mobilité absolue des ions K par $D = K \frac{kT}{e}$. A la température ambiante, le transport de charge par diffusion est négligeable devant l'effet du champ, en dehors des couches situées sur les électrodes où la différence de potentiel appliquée est de l'ordre du potentiel thermique V_{th}. La vitesse des charges $\vec{v}$ vaut $\vec{v} = K\, \vec{E}$ quand le liquide est au repos. On négligera le therme de diffusion et on traitera le problème plan : les grandeurs ne dépendent que de z.

1) Cas d'un électrolyte faiblement dissocié (k_D = cst)

Du fait de l'analogie de la courbe obtenue dans les liquides avec celle obtenue dans les gaz ionisés, certains auteurs comme MIE ont fait le rapprochement avec la théorie de THOMSON et propose le modèle suivant : un électrolyte AB en concentration C est faiblement dissocié, la constante cinétique de dissociation k_D est constante :

$$AB \underset{k_r}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} A^+ + B^-$$

On admettra que la constante de recombinaison k_r a la valeur maximale calculée par LANGEVIN [26] dans les gaz : $k_r = \frac{2\,K}{\varepsilon}$ et que la mobilité des ions positifs et négatifs est la même. On ne considérera que des ions monovalents pour simplifier les écritures. Dans ces conditions, les équations (1) et (4) s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{dE}{dz} = \dfrac{([A] - [B])}{\varepsilon}\, e \\[2ex] j = K\,([A] + [B])\, e\, E \end{cases}$$

[A] et [B] sont les concentrations des espèces A et B

On observe deux régimes (Fig. 6) :

- Quand le champ est faible, l'équilibre est peu perturbé et le courant vaut $j = 2\,K\,q_o\,E$ (le champ est quasiment constant) avec $q_o = [A]\,e = [B]\,e = (k_D\,c/k_r)^{1/2}$. Le comportement est ohmique et la résistivité ρ vaut $\rho = \frac{1}{2\,K\,q_o}$.

- Quand le champ est assez intense, le courant est limité par la dissociation et atteint la valeur de saturation :

$$j_{sat} = k_D\,c\,e\,d$$

La transition entre les 2 régimes a lieu pour $E = E_s$ tel que

$$k_D\,c\,e\,d = 2\,K\,q_o\,E_s \longrightarrow E_s = \frac{k_D\,c\,e\,d}{2\,K\,q_o}$$

or $\quad k_D\,c\,e = k_r\,q_o^2 = \frac{2\,K}{\varepsilon}\,q_o^2$

donc $\quad E_s = \frac{q_o\,d}{\varepsilon} = \frac{d}{2\,K\,\rho\,\varepsilon}$

Cette hypothèse permet d'interprêter les 2 premières parties de la courbe.

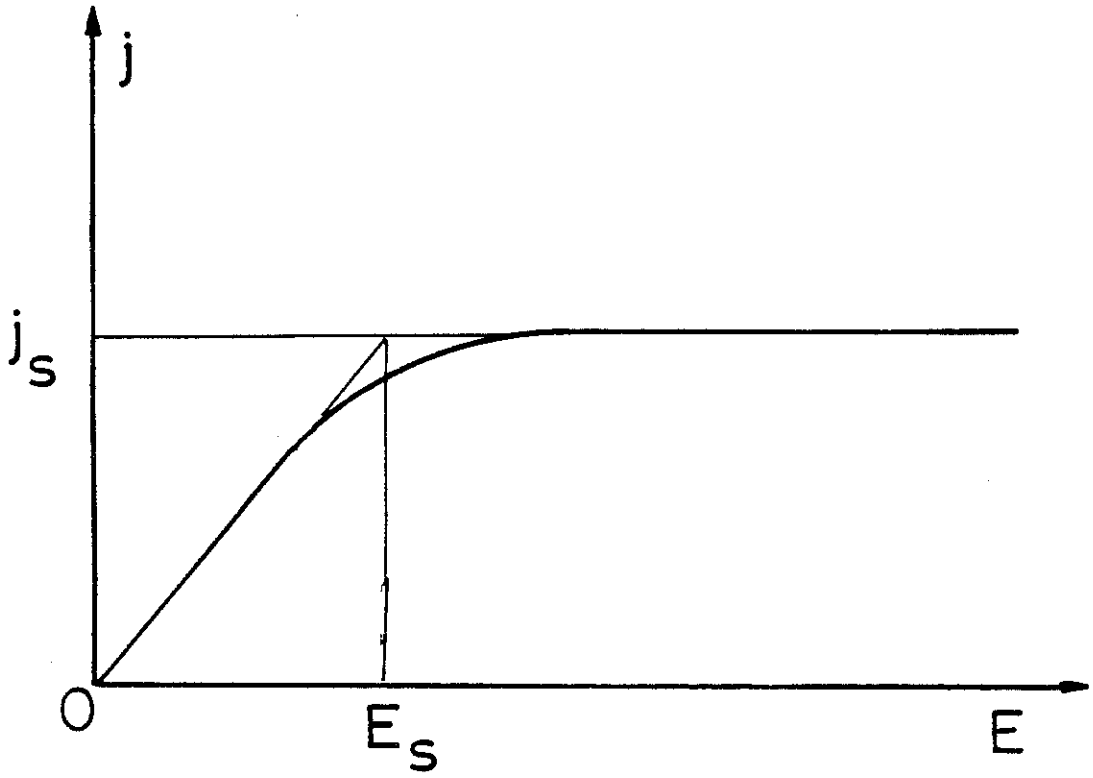


FIGURE 6 : *Caractéristique j (E) dans le cas d'un électrolyte faiblement dissocié (k_D = cst) d'après THOMSON*

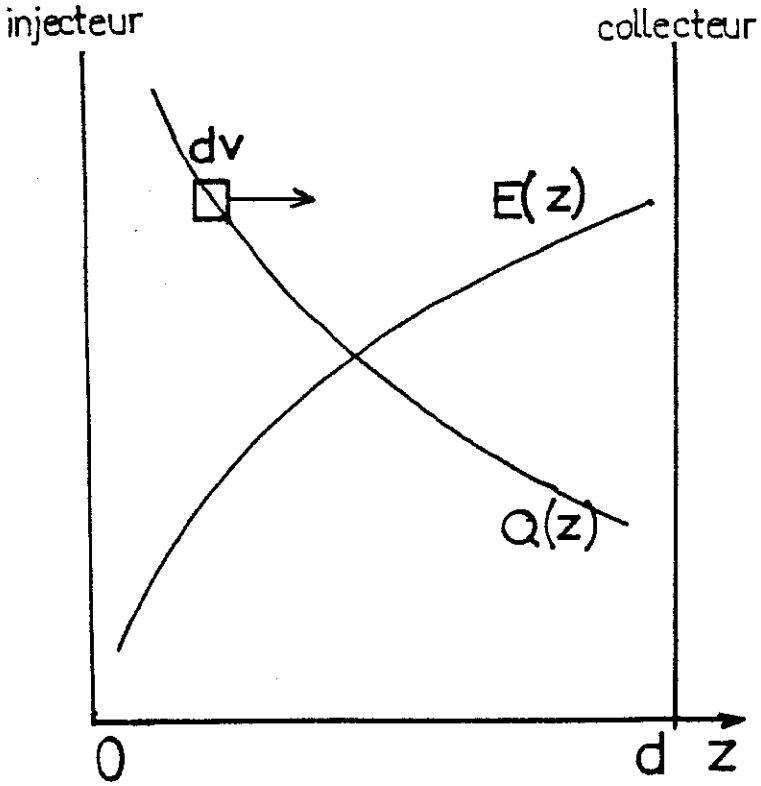


FIGURE 7 : *Mécanisme d'instabilité dans un liquide isolant soumis à une injection unipolaire*

2) Cas de l'injection unipolaire

Il a été prouvé que la conduction dans les liquides isolants était souvent la conséquence d'une injection de charges à l'interface métal-liquide. Le problème de l'injection a été traité dans le cas où la densité de charge q (O) près de l'injecteur est indépendante de facteurs extérieurs comme le champ électrique (injecteur autonome), et le liquide parfaitement isolant.

Les équations (1), (2) et (4) se réduisent à :

$$\begin{cases} \dfrac{dq}{dz} = \dfrac{q}{\varepsilon} \\[2ex] \dfrac{dj}{dz} = 0 \\[2ex] j = K\, q\, E \end{cases}$$

En intégrant le système, on obtient $E^2 (z) - E^2 (O) = 2\, j\, z/\varepsilon\, K$.

Comme l'ont montré FELICI [27] puis ATTEN [28] le problème est bien posé quand on se donne q (O). Dans l'hypothèse d'une injection forte, q (O) est infini donc le champ sur l'injecteur est nul (E (O) = O) et on obtient l'expression du courant limité par charge d'espace en intégrant l'équation de POISSON :

$$j_{LCE} = \frac{9}{8}\, \varepsilon\, K\, \frac{V^2}{d^3}$$

$$E (z) = \left(\frac{2\, j\, z}{K\, \varepsilon} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad q (z) \frac{3}{4} \frac{V\, \varepsilon}{d^2} \left(\frac{z}{d} \right)^{-1/2}$$

Le champ croît de O sur l'injecteur à la valeur maximale $1{,}5\, \frac{V}{d}$ sur le collecteur. Quand q (O) est petit le champ est peu perturbé par la charge d'espace et le courant vaut $j = K\, q (O)\, \frac{V}{d}$.

Dans le cas d'un courant limité par la loi d'émission, les variations du courant dépendent des variations de la densité de charge q (O) en fonction des différents paramètres.

I - 3 INTERPRETATIONS PHYSIQUES DE LA CROISSANCE DE LA CONDUCTIVITE AUX CHAMPS FORTS

Les modèles présentés ci-dessus sont purement formels et ne permettent pas d'interprêter l'ensemble de la caractéristique j (E). Nous proposons ici plusieurs hypothèses de mécanismes physiques pouvant expliquer la croissance rapide de la conductivité avec le champ. Compte-tenu de l'expression du courant, cette variation de la conductivité ne peut provenir que d'une augmentation de la vitesse des porteurs ou d'une augmentation de leur nombre.

1) Augmentation de la vitesse des porteurs avec le champ

Dans un liquide visqueux, les ions soumis à la face qE atteignent une vitesse limite qui ne dépend pratiquement que de la viscosité (règle de WALDEN). Par un raisonnement portant sur l'énergie d'activation, on montre que la vitesse a l'expression :

$v = cst \times \sinh \left(\frac{e\,\bar{l}}{2\,kT} E \right)$ [29] où $\bar{l}$ est le libre parcours moyen entre 2 chocs. La mobilité est donc une fonction du champ, mais sa variation est négligeable jusqu'à 500 kV/cm : pour $\bar{l} = 5$ Å, l'erreur relative sur K vaut 3 %. Or, la croissance du courant commence à des champs bien plus faibles ($\lesssim$ 50 kV/cm) et on ne peut retenir cette hypothèse.

On peut envisager un transfert de charges de molécules à molécules comme celà a lieu pour le transfert de protons entre molécule d'eau (mécanisme de GROTTHUS). Ce mécanisme est difficilement envisageable dans le cas du C.P.. Le temps de séjour d'un e^- dans la molécule est bien trop long (comme dans le nitrobenzène [30]) pour permettrent des mobilités supérieures aux mobilités ioniques. De la même façon, l'existence de porteurs rapides comme des électrons est à écarter : leur durée de vie n'excède pas 1 µs dans les hydrocarbures très purifiés. Dans nos expériences, la présence de capteur d'électrons est bien plus grande (par exemple O_2 dû à la pression atmosphérique) et la durée de vie des électrons est négligeable devant le temps de vol : dans le C.P. les porteurs de charges sont des ions.

OSTROUMOV fut le premier à envisager un accroissement de la mobilité équivalente dû à la mise en mouvement du liquide [31] : un liquide soumis à l'injection unipolaire est dans une situation potentiellement instable. Quand on déplace de dz un élément de volume dv suffisamment rapidement pour que sa charge soit conservée, la force qui s'exerce sur lui est supérieure à celle qui s'exerce sur les éléments de volume adjacents (Fig. 7). Il s'ensuit un supplément de force dF qui accentue le désiquilibre : $dF = [\, q\,(z) - q\,(z + dz)\,]\, E\,(z + dz)\, dv$. Ce mécanisme est analogue à celui rencontré dans le problème de BENARD où une couche fluide est chauffée par dessous. La force de COULOMB est ici analogue à la poussée d'ARCHIMEDE.

Les équations générales du problème sont de nature électrique et de nature mécanique. On considérera que le fluide est isotherme et que la seule force qui peut induire un mouvement est la force de COULOMB :

$$
\mathrm{I} \quad \begin{cases}
j = q\,(K\,\vec{E} + \vec{U}) \\[2ex]
q = \varepsilon \operatorname{div} \vec{E} \\[2ex]
\vec{E} = -\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\psi \\[2ex]
\dfrac{\partial q}{\partial t} + \overrightarrow{\operatorname{div}}\; q\,(K\,\vec{E} + \vec{U}) = 0 \\[2ex]
\operatorname{div} \vec{U} = 0 \\[2ex]
\phi\, \dfrac{d\,\vec{U}}{dt} = -\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\; p + \eta\, \Delta\, \vec{U} + q\,\vec{E}
\end{cases}
$$

où U est la vitesse du liquide
p la pression
ϕ la masse volumique
η la viscosité

On constate un couplage entre les grandeurs électriques et mécaniques. Ce système s'écrit en grandeur adimensionnelle :

$$
\text{II} \quad \begin{cases}
\vec{j} = q\,(\vec{E} + \vec{U}) \\
q = \operatorname{div} \vec{E} \\
\vec{E} = -\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\psi \\
\dfrac{\partial q}{\partial r} + \operatorname{div} q\,(\vec{E} + \vec{U}) = 0 \\
\operatorname{div} \vec{U} = 0 \\
R\,\dfrac{d\,\vec{U}}{dr} = -\,R\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,p + \Delta\,\vec{U} + T\,q\,\vec{E}
\end{cases}
$$

avec d comme référence de longueur

V comme référence de potentiel

KV/d comme référence de vitesse

$\varepsilon V/d^2$ comme référence de densité de charge

$\phi\,K\,V^2/d^2$ comme référence de pression

Il apparaît quatre nombres :

$$M = \frac{1}{K}\left(\frac{\varepsilon}{\phi}\right)^{1/2}, \qquad R = \frac{\phi\,KV}{\eta}, \qquad T = \frac{\varepsilon V}{\eta\,K} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{q\,(0)\,d^2}{\varepsilon V}$$

Ces quatre nombres sans dimensions M, R, T et C ont tous une signification bien précise :

M mesure le rapport de la mobilité hydrodynamique $K_H = (\varepsilon/\phi)^{1/2}$ à la mobilité vraie des ions [31].

R est le nombre de REYNOLDS formé avec la vitesse propre des ions.

T est le paramètre de stabilité : c'est le rapport entre la force active et de la force de dissipation visqueuse.

C mesure la force de l'injection.

Nous appellerons nombre de NUSSELT électrique N_e le rapport du courant au courant obtenu quand il n'y a pas de mouvement et A le rapport $\frac{\text{Max}\,|U|}{K\,E}$.

FELICI a montré [9] en faisant un modèle hydraulique de la convection par le liquide que la vitesse du fluide ne saurait dépasser la valeur limite $U_1 \simeq 3\ (\varepsilon/\phi)^{1/2}\ E$. La contribution du mouvement dans les phénomènes de conduction dans les liquides, bien qu'étant un élément fondamental, ne suffit pas à expliquer une augmentation de la conductibilité d'un facteur qui peut atteindre plusieurs décades.

2) Augmentation du nombre de porteurs dans le volume

Pour expliquer le comportement des liquides aux champs forts, NIKURADSE invoque un effet d'avalanche analogue à celui rencontré dans les gaz. Les ions accélérés par le champ ionisent par chocs les molécules neutres. Cette hypothèse ne peut être retenue tant que le champ reste inférieur à quelques MV/cm. Il faut au moins 10^7 volt/cm pour que l'énergie atteigne 1 eV entre deux chocs successifs.

L'état d'équilibre d'un électrolyte dissout dépend des constantes de dissociation et de recombinaison. La constante k_r peut se calculer selon LANGEVIN et ne fait intervenir qu'un raisonnement statistique. La constante de dissociation fait intervenir l'énergie de liaison qui existe entre deux ions. L'étude des propriétés des solutions fait apparaître 3 dimensions caractéristiques :

- la longueur de DEBYE : $L_D = \left(\frac{K\ \rho\ \varepsilon\ kT}{e} \right)^{1/2}$

  L_D est la longueur équivalente de l'atmosphère ionique

  $T = 20°C \qquad \varepsilon_r = 2 \qquad \rho = 10^{13}\ \Omega\ cm \qquad L_D \simeq 20\ \mu m$

  $\varepsilon_r = 65 \qquad \rho = 10^{11}\ \Omega\ cm \qquad L_D \simeq 10\ \mu m$

- la longueur de BJERRUM : $L_B = \frac{e^2}{8\ \pi\ \varepsilon\ kT}$

  $T = 20°C \qquad \varepsilon_r = 2 \qquad L_B = 130\ \mathring{A}$

  $\varepsilon_r = 65 \qquad L_B = 4\ \mathring{A}$

- la distance minimum d'approche de 2 ions : $l \simeq 5\ \mathring{A}$.

A - Liquides non polaires

La dissolution d'un ionophore va libérer dans la solution des ions qui ne seront soumis qu'aux forces coulombiennes. Comme dans ces liquides $L_B > 1$, il y aura d'après BJERRUM [32] des associations type paire d'ions, triple ions, ... La valeur de la constante d'association K_q est supérieure à 10^{11} pour $\varepsilon < 3,6$ ce qui signifie que pour les concentrations faibles, l'électrolyte sera essentiellement sous la forme de paires d'ions (les associations des autres types sont négligeables). Si l'électrolyte est un ionogène, celui-ci ne sera que partiellement dissocié. La constante de dissociation dépend fortement de facteurs physiques comme la constante diélectrique (K_d = cst x exp (cst/ε)) ou de facteurs chimiques comme des associations spécifiques avec le solvant. Dans tous les cas, on peut considérer que dans les liquides à faible constante diélectrique, la densité d'ions libres q_o est petite devant la concentration C de l'électrolyte que l'on considérera comme constante. La courbe courant-tension suit la variation prévue par THOMSON tant que l'effet du champ sur la dissociation est négligeable. En effet, le champ appliqué modifie le potentiel de liaison qui unit les ions et ONSAGER a calculé son effet sur la constante de dissociation [33] :

$$k_D (E) = k_D (O) \times F (b) \text{ avec } F (b) = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \ldots$$

$$b = L_B \frac{E\ e}{kT}$$

Cette modification n'est supérieure à 10 % que pour b supérieur à 0,1 (Fig. 8) ce qui correspond à E ≃ 2 kV/cm pour les liquides non polaires. Ensuite, la fonction croît très vite avec b. Ce mécanisme est très important dès que le champ dépasse 20 kV/cm. La conductivité σ est alors multipliée par un facteur qui vaut $F (b)^{1/2}$ si on est dans la portion ohmique de la courbe et par un facteur F (b) si on est sur le plateau de saturation. On constate que ce modèle d'un électrolyte dissout dont la constante de dissociation est une fonction du champ permet de décrire l'allure des caractéristiques obtenues dans ces liquides. Récemment, ce modèle a été vérifié quand on dissout un surfactant (AOT) dans du cyclohexane pur [34].

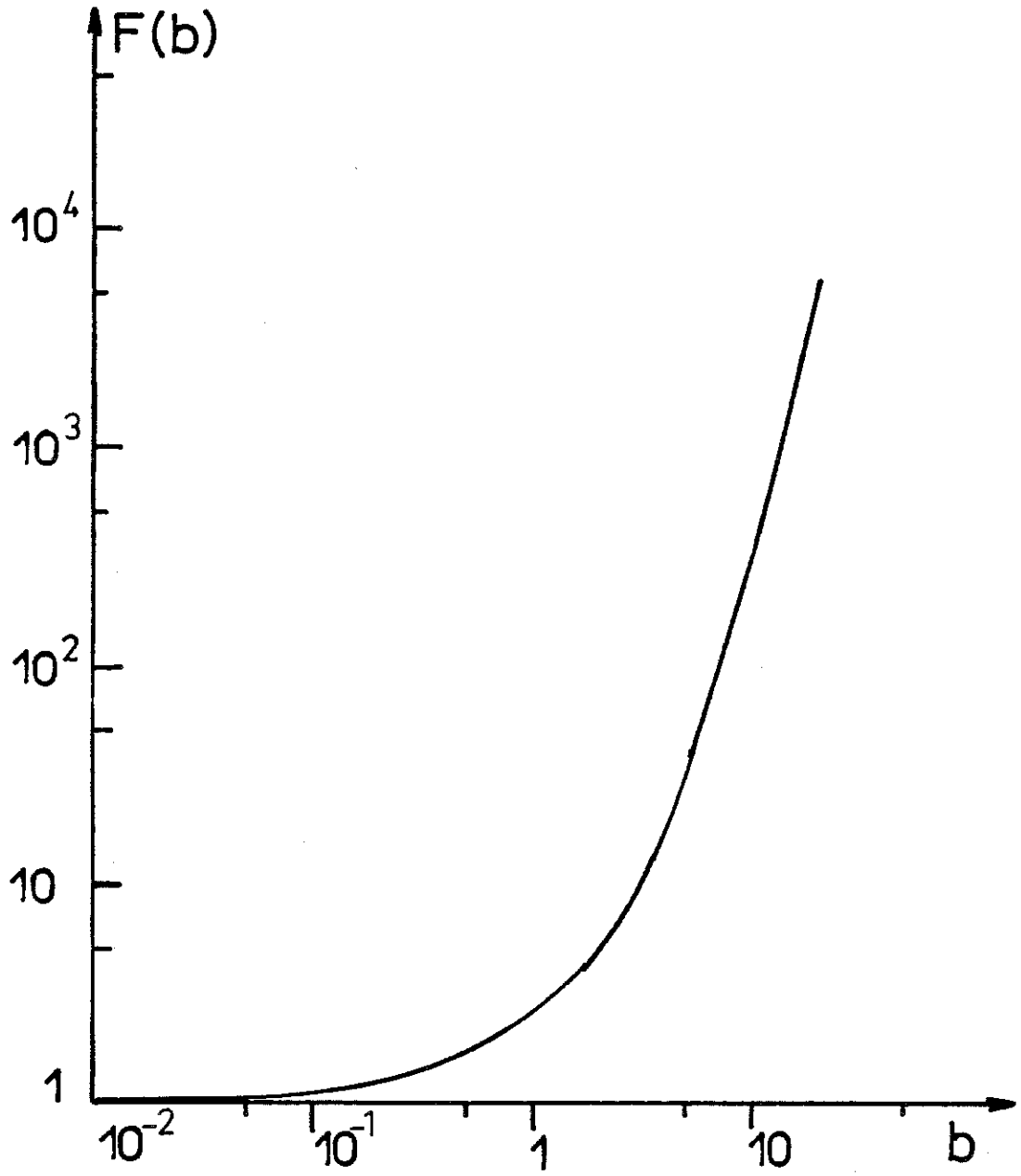


FIGURE 8 : Variation de la fonction F (b)

B - Liquides polaires

Dans le C.P., à 20°C, la longueur de BJERRUM vaut 4 Å ce qui est plus petit que la taille d'une molécule (5 Å) et l'association ion-ion est impossible. (Cette association est possible mais en quantité négligeable dans le cas d'ions ayant plusieurs charges). Par conséquent, un ionophore en solution sera totablement dissocié et éliminé par l'électrodialyse. Restent les substances ionogènes qui peuvent n'être que très faiblement dissociées même dans un liquide à grande constante diélectrique (par exemple, l'eau dans l'eau !). Ces électrolytes ne seront jamais totalement éliminés par l'épuration électrique vues les quantités d'électricité mises en jeu, et il peut s'établir un équilibre entre les "pollutions" et l'épuration. Quelle est l'influence du champ sur la dissociation dans les liquides polaires ? Le même mécanisme de dissociation renforcée a lieu mais il faut des champs de l'ordre de 1 MV/cm pour doubler la conductivité (500 kV/cm de l'hypothèse où la valeur de saturation E_s est dépassée) et ceci ne peut pas expliquer les densités de courant atteintes dans le C.P. quand le champ dépasse 100 kV/cm.

La présence d'électrolytes faiblement dissociés dans le C.P. peut expliquer l'allure de la courbe aux champs faibles mais pas la croissance rapide du courant quand le champ dépasse 100 kV/cm. Il y a donc création de nouveaux porteurs chargés à l'interface.

3) Injection de charges à l'interface métal-liquide

Les réactions d'injection de charges ont lieu au voisinage immédiat de l'électrode et dépendent fortement de la structure de la double couche. Pour tenter de prévoir quelles sont les lois qui régissent les phénomènes d'injection de charges, nous rappelons les descriptions de la double couche.

A - <u>Interface à l'équilibre</u> (V = O)

L'électroneutralité et l'homogénéïté caractérisent les solutions en équilibre. La seule présence d'une électrode induit dans son voisinage une inhomogénéïté et il y a apparition d'une charge d'espace : il apparaît une différence de potentiel entre le métal et le coeur de la solution. Les mécanismes responsables de cette d.d.p. sont encore mal connus mais les études faites en électrochimie permettent de donner un modèle de la répartition des charges près de l'électrode [35]. Ce modèle prévoit deux régions (Fig. 9) :

- La couche compacte : sa composition précise n'est pas connue mais elle contient vraisemblablement des dipoles, des ions positifs ou négatifs (solvatés ou non) adsorbés ... Les intéractions sont fortes et de différents types. Ces adsorptions sont souvent spécifiques des espèces chimiques en présence. Son épaisseur l est de l'ordre de 2 fois la taille des molécules de solvants : elle est limitée au plan d'approche minimum des ions solvatés. La chute de potentiel dans cette couche est de l'ordre du volt et compte-tenu de son épaisseur, le champ électrique y vaut environ 1 MV/cm. C'est à travers cette couche qu'à lieu le transfert électronique entre l'électrode et le porteur chargé libre dans le liquide. Dans cette région, les dipoles ne sont plus libres de s'orienter dans toutes les directions et la constante diélectrique est bien plus faible que dans le volume ($\varepsilon_c = 6$ pour la première couche de dipole dans le cas de l'eau).

- La couche diffuse : au-delà du plan d'approche minimum, les ions positifs et négatifs ne sont soumis qu'aux forces électrostatiques et à la diffusion : le potentiel électrique ψ dans cette zone peut être calculé à partir des équations de BOLTZMAN et de POISSON :

$$n_{\pm} = n_o \exp \frac{\mp e \psi}{kT}$$

$$q = (n_+ - n_-) e$$

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = - \frac{q}{\varepsilon}$$

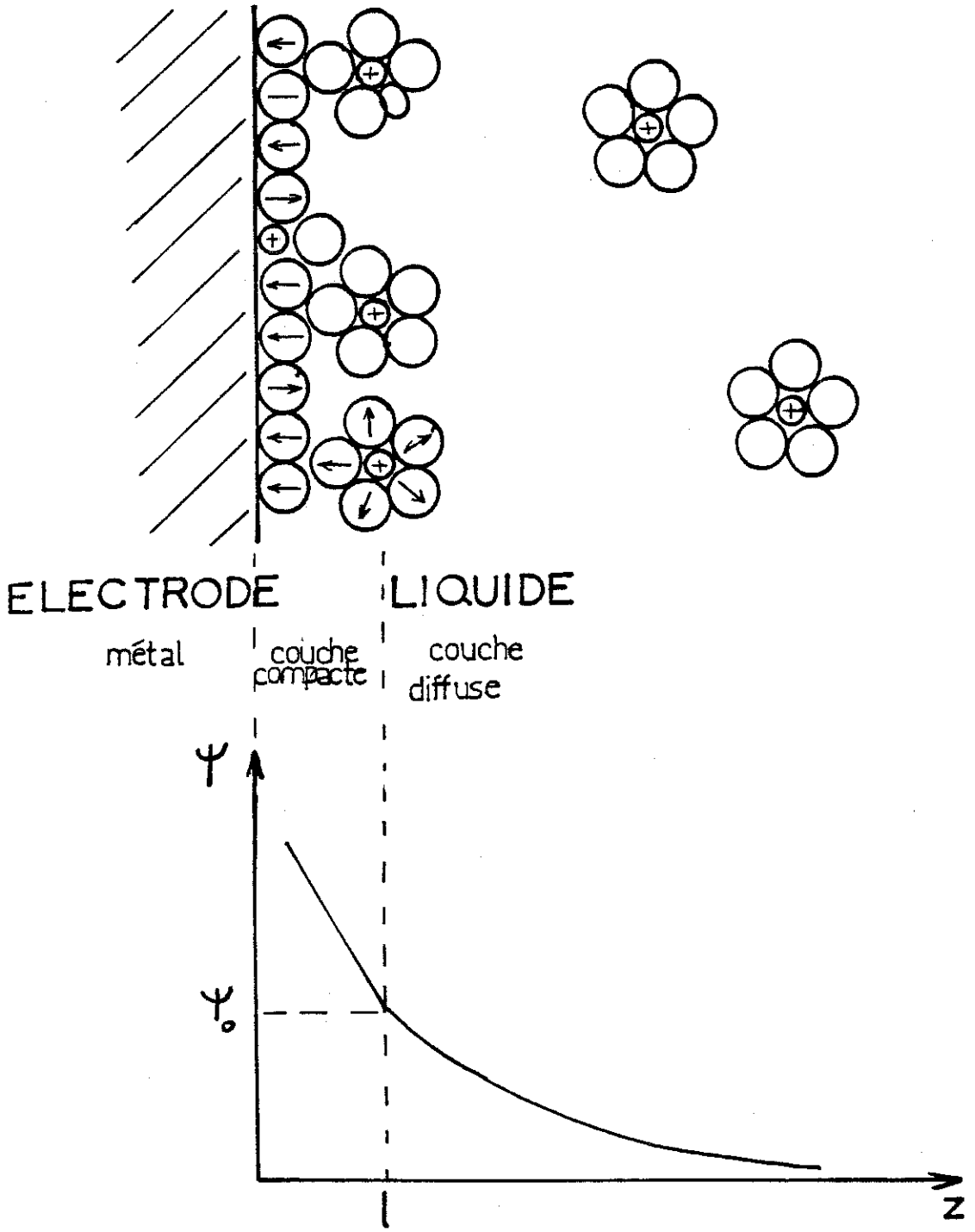


FIGURE 9 : *Schéma de la double couche à l'interface métal-liquide polaire et distribution de potentiel*

L'intégration des équations [36] donne

$$\frac{e\ \psi}{4\ kT} = \tanh \frac{e\ \psi_o}{4\ kT} \quad \exp\ [\ (\ 1 - z\ )/L_D\ ]$$

avec $\psi = 0$ dans le coeur de la solution et ψ_o le potentiel au plan d'approche minimum. Si $\psi_o << \frac{4\ kT}{e}$ la solution prend la forme assymptotique

$$\psi = \psi_o \exp\ [\ (\ 1 - z\ )/L_D\ ]$$

Le champ électrique dans la couche diffuse près de la couche compacte vaut : $E_D = \psi_o/L_D$. En prenant $\psi_o \simeq 0{,}1$ volt (ordre de grandeur ordinaire du potentiel ψ_o), $L_D = 10\ \mu m$ on obtient : $E_D = 100$ V/cm. La quantité de charge par unité de surface Q contenue dans la couche diffuse vaut :

$$|Q| = 2\ (\ 2\ n_o\ \varepsilon\ kT\ )^{1/2} \sinh\ (\ e\ \psi_o/2\ kT\ ) = 2\ (\ \varepsilon\ kT/K\ \rho\ e\ )^{1/2} \sinh\ (\ e\ \psi_o/2\ kT\ )$$

Dans ce calcul, on ne tient pas compte du potentiel image $\psi_{im} = \frac{e}{16\ \pi\ \varepsilon\ z}$. Pour $z > 1$, la valeur du potentiel image est inférieur à $\psi_{im}\ (\ 1\ ) \simeq 5$ mV pour le C.P. et il est légitime de négliger cet effet. Ce n'est plus le cas dans les liquides de faible constante diélectrique. Dans la zone où la force-image est prépondérante, c'est-à-dire pour des distances inférieures à la longueur de BJERRUM, la densité de charge est renforcée [37].

B - Interface soumis à un champ électrique

Les forces électriques qui maintiennent la couche diffuse en équilibre près de l'interface sont faibles (le champ y est inférieur à quelques centaines de volts par centimètre). Dès que l'on applique un champ électrique supérieur à cette valeur, cette couche diffuse sera détruite.

Dans quelle mesure peut-on prévoir quelles seront les propriétés de l'interface métal-liquide soumis aux champs électriques ? Il faut différencier deux cas selon la valeur de la constante diélectrique :

a) ε_r petit (< 3)

Supposons que des ions se forment à l'interface par un mécanisme quelconque, à la distance a de l'électrode. Ces charges ne seront injectées dans le liquide qu'après avoir échappé à la force-image : la superposition du champ électrique appliqué au champ image forme une barrière de potentiel (Fig. 10) à l'abscisse z_p et l'injection de charge sera gouvernée par un mécanisme d'extraction, en plus des mécanismes de création. Le schéma des réactions peut s'écrire :

$$e + A \underset{k_{BA}}{\overset{k_{AB}}{\rightleftharpoons}} B_{lié} \xrightarrow{k_{ex}} B_{libre}$$

On observe deux cas limites selon les valeurs des constantes cinétiques :

- $k_{BA} >> k_{ex}$ le mécanisme limitant le courant est l'extraction à travers la barrière de potentiel électrostatique. D'après "la version à une dimension du modèle d'ONSAGER" de BLOSSEY [38], on peut calculer la densité de charges injectée $q_i = n_B \times e$ en fonction de la densité de charge $q_a = n_B' e$ situé au plan d'abscisse a :

$$q_i = q_a \exp\left(\frac{e\,\psi(a)}{kT}\right) \Big/ \int_a^{\infty} \exp\left(\frac{e\,\psi(z)}{kT}\right) dx$$

soit, en admettant que $a \simeq 0$:

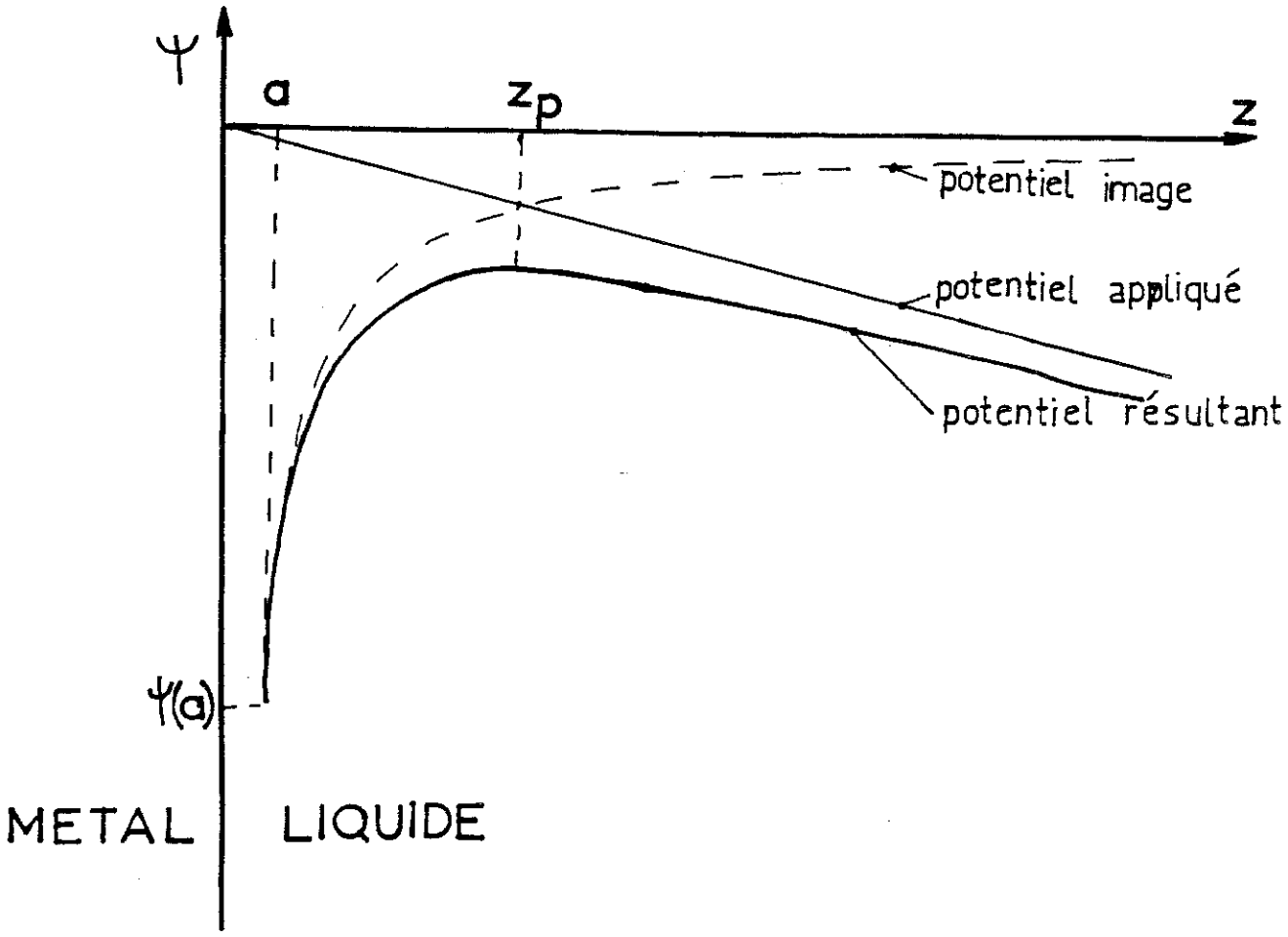


FIGURE 10 : *Barrière de potentiel due à la superposition du potentiel appliqué et du potentiel image*

$$q_i = q_a \exp\left(- \frac{e^2}{16\,\pi\,\varepsilon\,a\,kT} - \frac{E\,a\,e}{kT} \right) / 2\,X_B \quad K_1\,(2\,X_B)$$

$$\text{avec } X_B = \sqrt{\frac{e^3\,E}{4\,\pi\,\varepsilon}} \;/\; 2\,kT$$

Le courant d'injection vaut $j = K\,q_i\,E$ et prend la forme asymptotique en champ élevé :

$$j = K\,E \exp\left(\frac{e^3\,E}{4\,\pi\,\varepsilon\,(kT)^2} \right)^{1/2}$$

Ce résultat qui repose sur le fait que n_B' n'est pas modifié par le champ a été récemment vérifié expérimentalement par DENAT [23].

- $k_{BA} \ll k_{ex}$ la densité de courant $j = k_F\,n_A\,e$ ne dépend plus de k_{ex} : c'est le processus de formation de charges qui détermine la cinétique du mécanisme et il y a un phénomène de saturation.

b) ε_r grand (> 20)

Dans ce cas, on ne peut plus dissocier les deux étapes de formation d'un ion libre dans le volume : pour E > 100 kV/cm la barrière de potentiel est située à $z_p \leqslant 15$ Å ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche compacte. Dans ce cas, la réaction d'injection s'écrit globalement :

$$e + A \longrightarrow B_{libre} \quad \text{(si l'injection est négative)}$$

En considérant que cette réaction est de nature électrochimique, FELICI propose un calcul du courant injecté, en s'appuyant sur le modèle de cinétique des réactions [39].

Supposons que la réaction électrochimique $A + e \rightleftarrows B$ soit possible à l'interface métal/liquide. Le courant injecté j est la différence entre le courant direct $\vec{j}$ de formation de l'espèce B et le courant $\overleftarrow{j}$ de la réaction inverse :

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = K\ n_B\ e\ E$$

D'après le modèle électrochimique, $\vec{j} = k_{AB}\ n_A\ e \exp\ (\ -\ V_{AB}/U\ )$ et $\overleftarrow{j} = k_{BA}\ n_B\ e \exp\ (\ -\ V_{BA}/U\ )$.

E champ macroscopique près de l'interface
k_{AB} et k_{BA} constante des cinétiques directes et inverses
V_{AB} et V_{BA} barrières de potentiel des réactions directes et inverses

Les barrières V_{AB} et V_{BA} sont modifiées par le champ quand celui-ci est assez intense, même si la structure de l'interface reste inchangée. Si l'épaisseur de la barrière est a elles sont altérées respectivement par les quantités :

$$\Delta\ V_{AB} = -\ \beta \times E \times a \times \varepsilon_r/\varepsilon_c \quad \text{et} \quad \Delta\ V_{BA} = +\ (\ 1 - \beta\ )\ E \times a \times \varepsilon_r/\varepsilon_c$$

ε_c est la constante diélectrique dans la couche compacte. On admettra que les barrières V_{AB} et V_{BA} sont symétriques donc $\beta \simeq 0{,}5$ (Fig. 11). En posant :

$$j_s = k_{AB}\ n_A\ e \exp\ (\ -\ V_{AB}/U\ ),\ E_s = \frac{k_{BA} \exp\ (\ -\ V_{BA}/U\ )}{K} \quad \text{et}$$

$$E_c = \frac{2\ kT\ \varepsilon_r}{e\ a\ \varepsilon_c}$$

le courant injecté s'écrit :

$$j = j_s \times \frac{E \exp\ (\ E/E_c\ )}{E + E_s \exp\ (\ -\ E/E_c\ )}$$

La courbe théorique j (E) présente une grande analogie avec les caractéristiques expérimentales :

- $E \ll E_s \ll E_c$

  l'expression prend la forme asymptotique : $j = j_s \times \frac{E}{E_s}$. Le courant croît linéairement avec le champ.

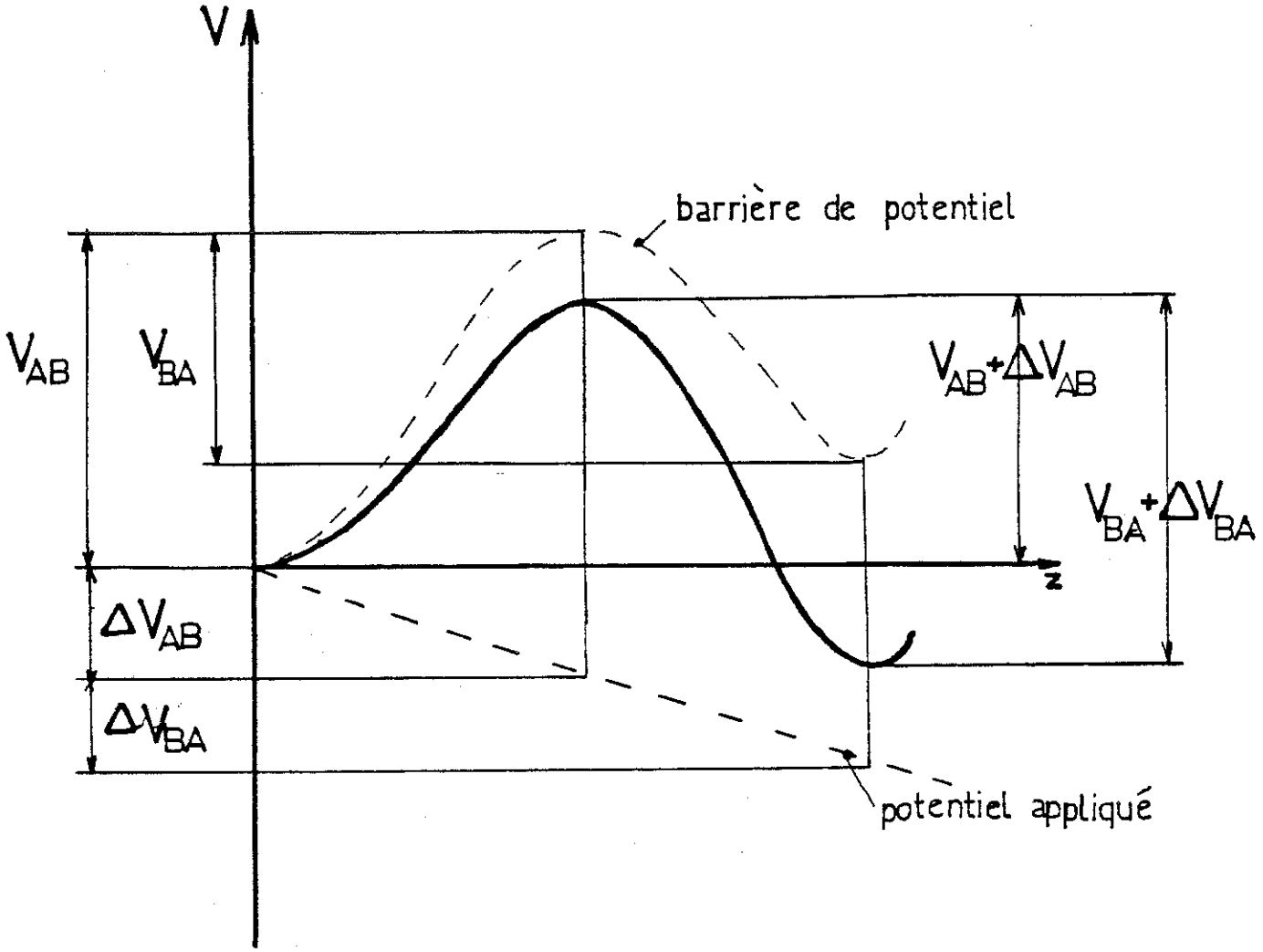


FIGURE 11 : *Barrière de potentiel V_{AB} altérée par le champ macroscopique*

- $E_s < E < E_c$: le courant tend vers la valeur de saturation j_s.

- $E > E_c$: j tend vers la valeur $j = j_s \exp (E/E_c)$.

Il est important de constater que ce modèle électrochimique permet d'interpréter toute la courbe j (E) en particulier, le comportement ohmique du liquide aux champs faibles. Ainsi ce comportement peut résulter aussi bien d'un courant d'injection que d'un courant d'électrolyse.

I - 4 CONCLUSION

Nous pouvons affirmer que la conduction dans les liquides s'approche plus de mécanismes électrochimiques que des mécanismes observés dans les gaz. Tant que le champ est inférieur à 1 M volt/cm, les porteurs sont de nature ionique.

La mesure du courant stationnaire dans le carbonate de propylène, liquide de grande constante diélectrique, entre électrodes métalliques montre que ce courant est une fonction du champ électrique. La caractéristique j (E) obtenue est d'allure semblable à la caractéristique décrite par NIKURADSE. Plusieurs mécanismes permettent d'interprêter l'allure de cette courbe, mais étant donnée la valeur de la constante diélectrique ($\varepsilon_r \simeq 65$ à 25°C), on ne peut en retenir que deux parmi ceux là :

- Une réaction électrochimique réversible a lieu au voisinage de l'interface métal-liquide $A + e \rightleftarrows B$ dans l'hypothèse d'une injection négative. Le courant j varie linéairement avec E pour les faibles valeurs du champ. Quand celui-ci augmente, le courant tend à être limité par la cinétique de formation de l'espèce B. Quand le champ est très intense, les barrières de potentiel des réactions sont modifiées et le courant croît de manière exponentielle avec le champ. Ce modèle permet d'interprêter toute la courbe j (E).

- Un électrolyte faiblement dissocié est dissout dans le liquide. L'application du champ conduit à un courant proportionnel à E aux champs faibles, et qui devient limité par la vitesse de dissociation aux champs modérés. Ce modèle ne permet pas d'interprêter la croissance rapide du courant quand le champ dépasse 100 kV/cm.

Dans le Chapitre suivant, nous décrivons les résultats expérimentaux qui permettent de montrer à quels mécanismes se rattache la conduction dans le C.P.. Ensuite, nous vérifierons dans quelle mesure les variations de la conduction en fonction de différents paramètres est conforme aux modèles proposés.

CHAPITRE II

MISE EN EVIDENCE DES MECANISMES DE LA CONDUCTION DANS LE C.P.

II - 1 INTRODUCTION

Nous avons montré dans le Chapitre précédent que plusieurs mécanismes de création de charges pouvaient rendre compte des caractéristiques courant-tension. Afin de différencier les mécanismes d'interface des mécanismes de volume, nous avons utilisé plusieurs techniques : les mesures de courants transitoires suivant un échelon de tension permettent dans une certaine mesure de différencier le courant d'électrolyse d'un courant d'injection. De plus, ces mesures apportent une indication sur la mobilité des porteurs donc sur leur nature et sur leur mode de déplacement, en particulier, si le liquide se met en mouvement. Par striscopie, on peut visualiser le mouvement dans la cellule de mesure. L'enregistrement de la mise en mouvement permet de confirmer la nature du mouvement déduit de l'allure des courants transitoires. En outre, celà permet de dicerner les effets d'anode des effets de cathode.

L'utilisation de la biréfringence induite par le champ (effet KERR) permet de connaître la répartition du champ entre les électrodes, donc la densité de charge. Celà permet de conclure si le courant est dû à une électrolyse, ou à une injection de charge dont on peut connaître le signe. Enfin, pour séparer les réactions à la cathode des réactions à l'anode, nous avons utilisé des géométries dissymétriques.

Dans ce Chapitre, nous présentons les matériels et les méthodes utilisés. D'après les résultats, nous donnons une interprétation des phénomènes observés.

II - 2 CIRCUITS ET METHODES DE MESURE

1) Circuit

Les liquides utilisés sont traités chimiquement (cf. annexe). Cependant la pureté ionique atteinte n'est pas suffisante : la conductivité due aux ions résiduels est trop grande pour que l'on puisse mesurer les courants d'injection dans le cas d'injection faible à moyenne : dans le cas du C.P., sa résistivité mesurée en alternatif en aval de la colonne de distillation ne dépasse pas 5.10^7 Ω cm. L'électrodialyse (épuration électrique) permet d'atteindre des résistivités de l'ordre de 10^{11} Ω cm dans le C.P. (grande pureté ionique) mais implique la présence d'impuretés non ionique. En particulier, la teneur en eau dans le circuit n'est jamais inférieure à 10^{-2} mole/litre.

Par conséquent, les cellules de mesures sont insérées dans un circuit (Fig. 12) de façon à ce que le liquide soumis au champ électrique soit renouvelé en permanence. La circulation n'est stoppée que pendant la durée de la mesure.

Les mesures ont été réalisées en utilisant les cellules schématisées sur la Fig. 13. Deux types d'électrodes sont utilisées :

- Electrodes planes parallèles : l'écartement est variable et la nature du métal peut être changée (acier, inox, aluminium, platine).

- Géométrie lame-plan : une des électrodes est remplacée par un corps en téflon qui maintient une lame dont l'arête est parallèle et le plan normal au plan de la 2ème électrode.

2) Mesures électriques

La résistivité est calculée à partir des pertes mesurées en basse tension alternative ($V < 30$ volt, 1 kHz $< f < 10$ kHz) avec un Pont Général Radio 1621. Les courants transitoires sont enregistrés sur un oscilloscope à mémoire (Tektronix 1633).

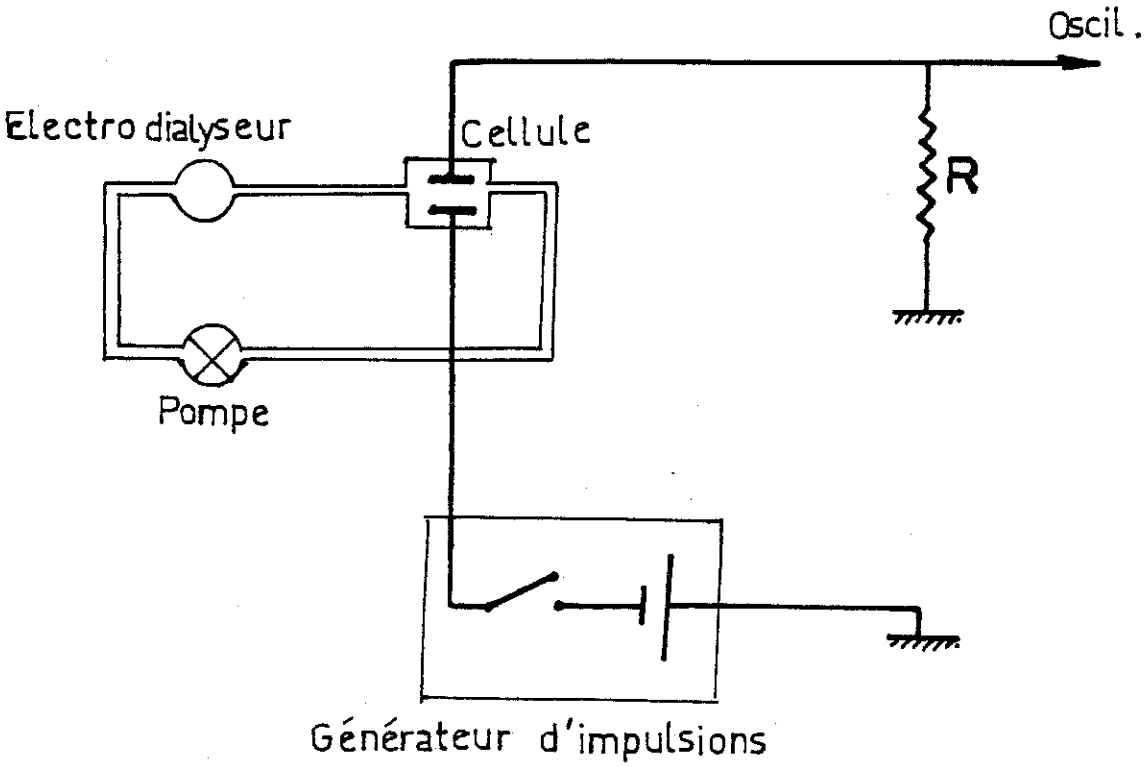


FIGURE 12 : *Circuit de mesure*

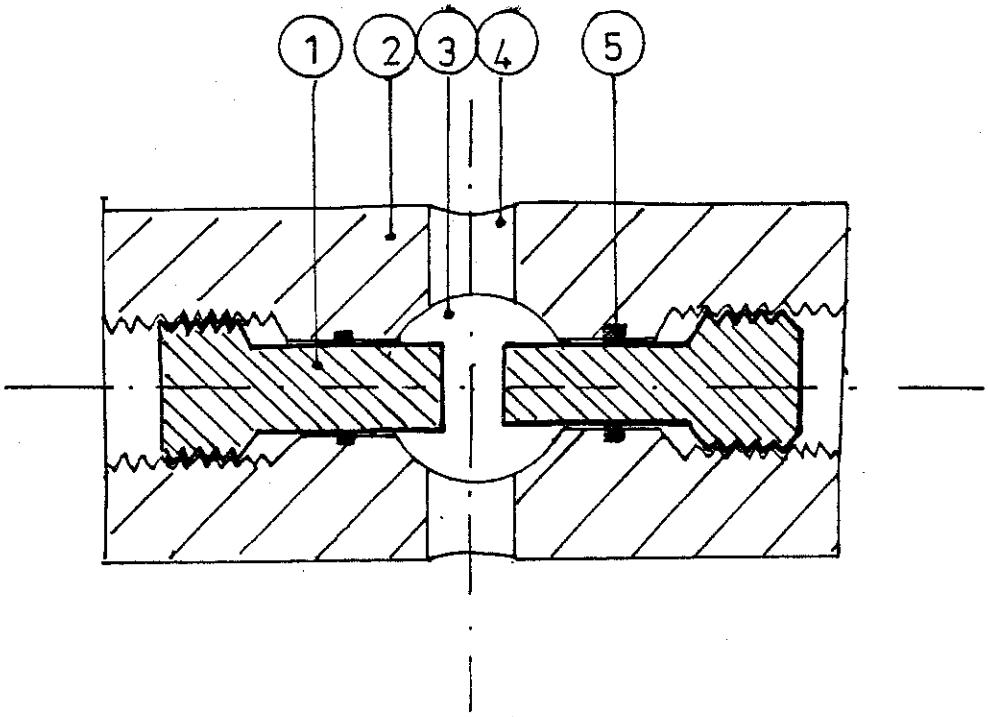


FIGURE 13 : *Schéma des cellules de mesure :*
1 : électrode ; 2 : corps en P.F.T.E. ;
3 ; fenêtre pour la visualisation ;
4 : passage pour le liquide ; 5 : joints

Les échelons de tensions sont délivrés par des interrupteurs conçus au Laboratoire. La tension continue est fournie par une alimentation Fluke 1686 ($V \leqslant 10.000$ volts) ou ($V \leqslant 45$ kV). Le temps de montée est dans tous les cas inférieur à 5 micro-secondes.

3) Mesures de champ électrique

L'application d'un champ électrique au liquide induit une anisotropie optique parallèlement au champ (effet KERR). La variation d'indice vaut $\Delta n = B \lambda E^2$ où B est la constante de KERR ($B = 140. 10^{-7}$ placés pour $\lambda = 5460$ Å dans le C.P.). On montre que si on oriente à 45° du champ 2 polariseurs croisés placé de part et d'autre de la cellule, l'intensité lumineuse transmise vaut $I = I_o \sin^2 (\pi B L E^2)$ où L est le trajet optique. De la mesure de I, on déduit la valeur du champ local E [3].

La valeur de B est suffisamment grande pour que l'on puisse mesurer, avec cette méthode, le champ dès qu'il dépasse 20 kV/cm. Le montage (Fig. 14) ne permettait pas de mesurer le champ quand l'écartement des électrodes est inférieur à 1 mm.

4) Visualisation du mouvement

Nous avons visualisé le mouvement à l'aide d'un montage de strioscopie [40] (Fig. 15). Nous avons filmé avec une caméra rapide (10.000 images par seconde) la mise en mouvement du liquide soumis à un échelon de tension.

Pour que le film soit utilisable, il faut que le temps de transit soit supérieur à 1 ms. L'espace inter-électrode a été pris égal à 2 et 3 mm et le champ maximum atteint valait 150 kV/cm.

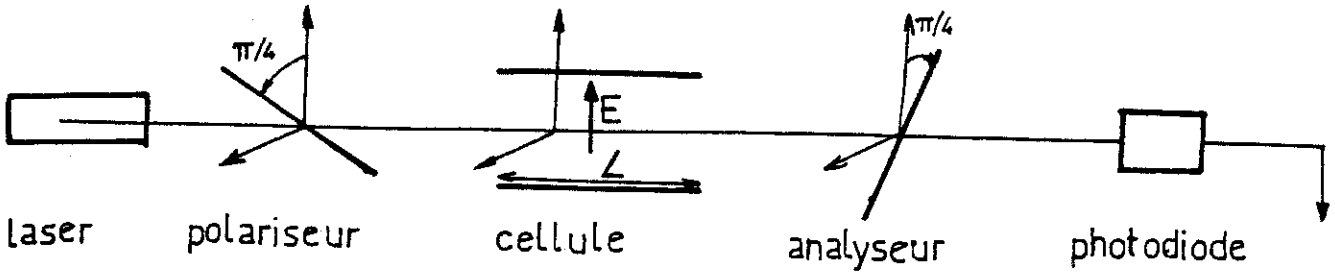


FIGURE 14 : *Schéma de montage optique utilisant l'effet KERR*

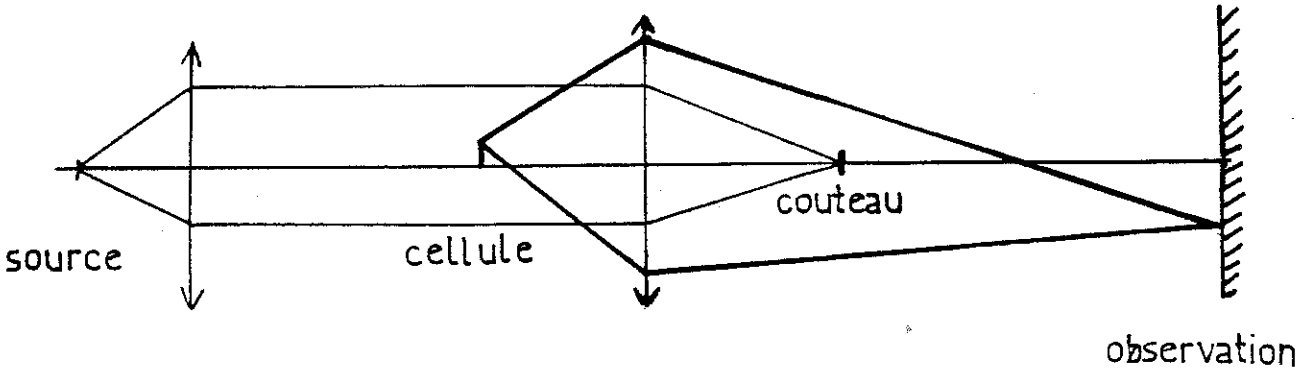


FIGURE 15 : *Schéma de montage optique utilisant la strioscopie*

II - 3 RAPPELS THEORIQUES SUR LA CONDUCTION EN REGIME TRANSITOIRE

Selon l'origine des porteurs de charges, les courants transitoires auront des allures différentes. Nous allons analyser les variations du courant en fonction du temps dans le cas d'une injection unipolaire ou ambipolaire, et dans le cas de l'électrolyse d'une impureté dissoute. Nous ne verrons que les résultats en géométrie plane donnés en grandeur sans dimension.

1) Injection unipolaire dans un liquide isolant

A - Régime stationnaire

a) Sans mouvement

La résolution du problème est identique à celle obtenue pour l'injection de charge dans un solide [41]. Les solutions dépendent du paramètre $C = \frac{q(0)\, d^2}{\varepsilon V}$ (Chapitre I) :

$$E(z) = a(z+b)^{1/2}$$

$$q(z) = \frac{a}{2}(z+b)^{-1/2}$$

avec $2\,C\,b^{1/2} = a$ et $(b+1)^{3/2} - b^{3/2} = \frac{3}{2a}$

b) Avec mouvement

Nous avons montré que l'injection de charges dans un liquide isolant était potentiellement instable. L'étude de la stabilité linéaire [42] a été faite en envisageant une petite perturbation sur la solution stationnaire et en linéarisant le système d'équation (II). Cette étude fait apparaître un seuil d'instabilité T_c tel que (entre paroie solide) :

$T_c\ C^2 = 221$ pour $C \ll 1$

$T_c = 161$ pour $C \gg 1$

Pour $T < T_c$ le liquide reste au repos. Pour $T \geqslant T_c$, le liquide se met en mouvement. L'étude non linéaire de la stabilité [8] montre que la vitesse maximum du fluide prend une vitesse finie supérieure à la vitesse propre des ions dès que T est supérieur à T_c. Par conséquent, le courant a une valeur plus grande à cause de la convection de charge par le mouvement du liquide ; la mobilité apparente calculée à partir du temps de transit est plus grande que la mobilité vraie des ions, et la distribution du champ est modifiée. Le nombre $A = \frac{\text{Max}\ (\ U\ )}{K\ E}$ est une fonction croissante de T. Quand le nombre T devient grand devant T_c, les forces inertielles dominent et le mouvement est turbulent.

L'étude de l'électroconvection a été faite dans le cas d'une injection unipolaire forte [7]. Quand le mouvement est dominé par les effets visqueux (MR petit) $A \propto T$ et $N_e \propto T^{1/2}$ ... Pour les grandes valeurs de MR, le mouvement est turbulent ce qui a pour conséquence d'homogénéiser la densité de charge dans le volume. Le nombre A prend la valeur constante $A = \frac{M}{3}$. Le nombre N_e prend une valeur de saturation $N_e \simeq \frac{1}{3} M^{1/2}$. La transition entre les deux régimes est obtenue pour $R = R_T$ tel que $MR_T \simeq 30$, ce qui correspond à $V_T = 90$ volts dans le carbonate de propylène (V_c correspondant à T_c vaut environ 10 volts).

c) Distribution de champ électrique

La présence de charges du signe de l'injecteur dans le volume implique que le champ est croissant de l'injecteur au collecteur, mais la variation dépend des vitesses dans le liquide (Fig. 16) :

- S'il n'y a pas de mouvement, le champ varie comme $E = a\ (\ z + b\ )^{1/2}$.

- D'après l'expression du courant, la densité de charge dans le volume décroît quand la vitesse croît et le champ varie moins vite dans le coeur du liquide que près des électrodes, quand il y a mouvement.

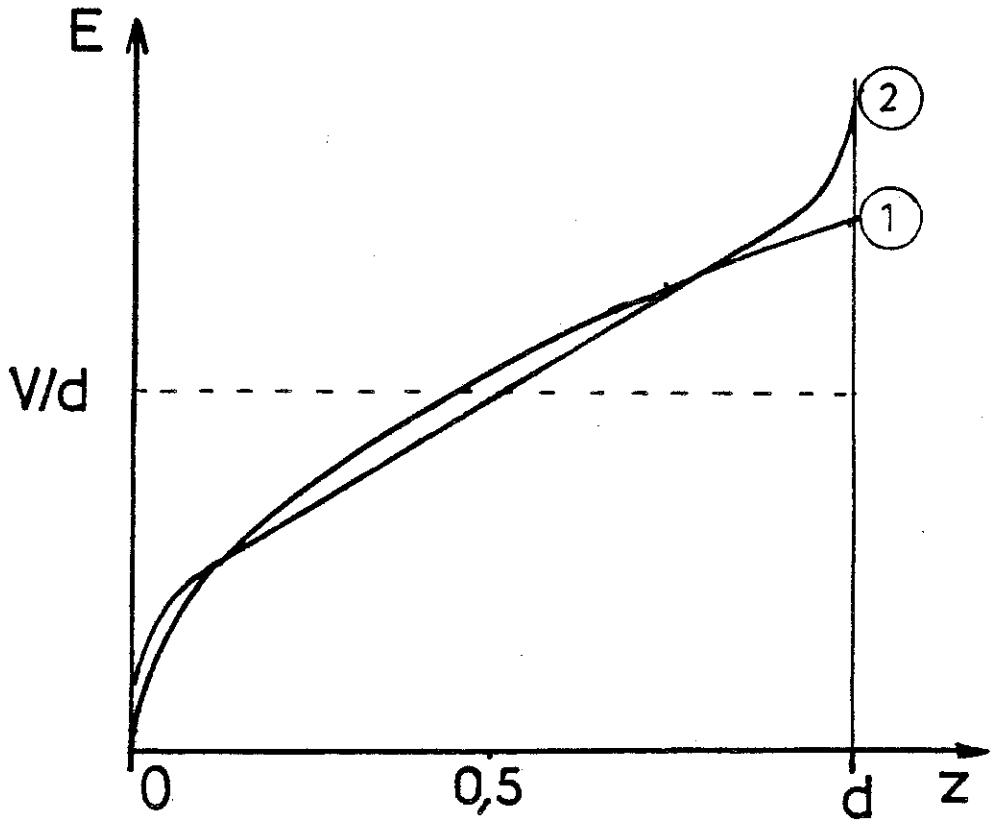


FIGURE 16 : *Répartition du champ électrique dans le cas d'une injection forte :*

1 : sans mouvement ; 2 : avec mouvement turbulent

- Si le mouvement est turbulent, la charge moyenne est constante sauf dans la couche limite près des électrodes. Le champ varie linéairement avec z.

B - Régime transitoire

a) $T < T_c$

Le problème a été étudié par ATTEN et GOSSE [5] dans le cas d'un injecteur autonome ou q (O) ne dépend pas du temps. L'allure des courants transitoires suivant un échelon de tension en fonction de C est portée sur la Figure 17. On remarque que pour les injections faibles, le courant croît linéairement jusqu'à ce que les ions atteignent l'autre électrode ($t = t_T \simeq 1$) puis le courant reste constant. Quand l'injection est forte, le courant passe par un maximum qui correspond à l'instant où les ions atteignent l'autre électrode, puis atteint une valeur stationnaire j_∞. Pour $C \gg 1$, le temps de transit vaut $t_T \simeq 0,8$, le courant maximum $j_{Max} = 1,3$ et le courant stationnaire $j_\infty = 1,12$.

b) $T > T_c$

A partir de t = O, une zone chargée va se développer à partir de l'injecteur. La différence de potentiel agissant sur cette zone va augmenter avec le temps, et on peut prévoir qu'il y aura successivement une période de stabilité puis une période de croissance du mouvement.

L'observation du courant montre plusieurs phases [43], Fig. 18 :

- Pendant un premier intervalle de temps ($t < t_1$) le liquide reste au repos. Le front de charge se déplace à la vitesse ionique. Quand la différence de potentiel sur la zone qui contient des charges atteint une valeur critique V_C' correspondant à

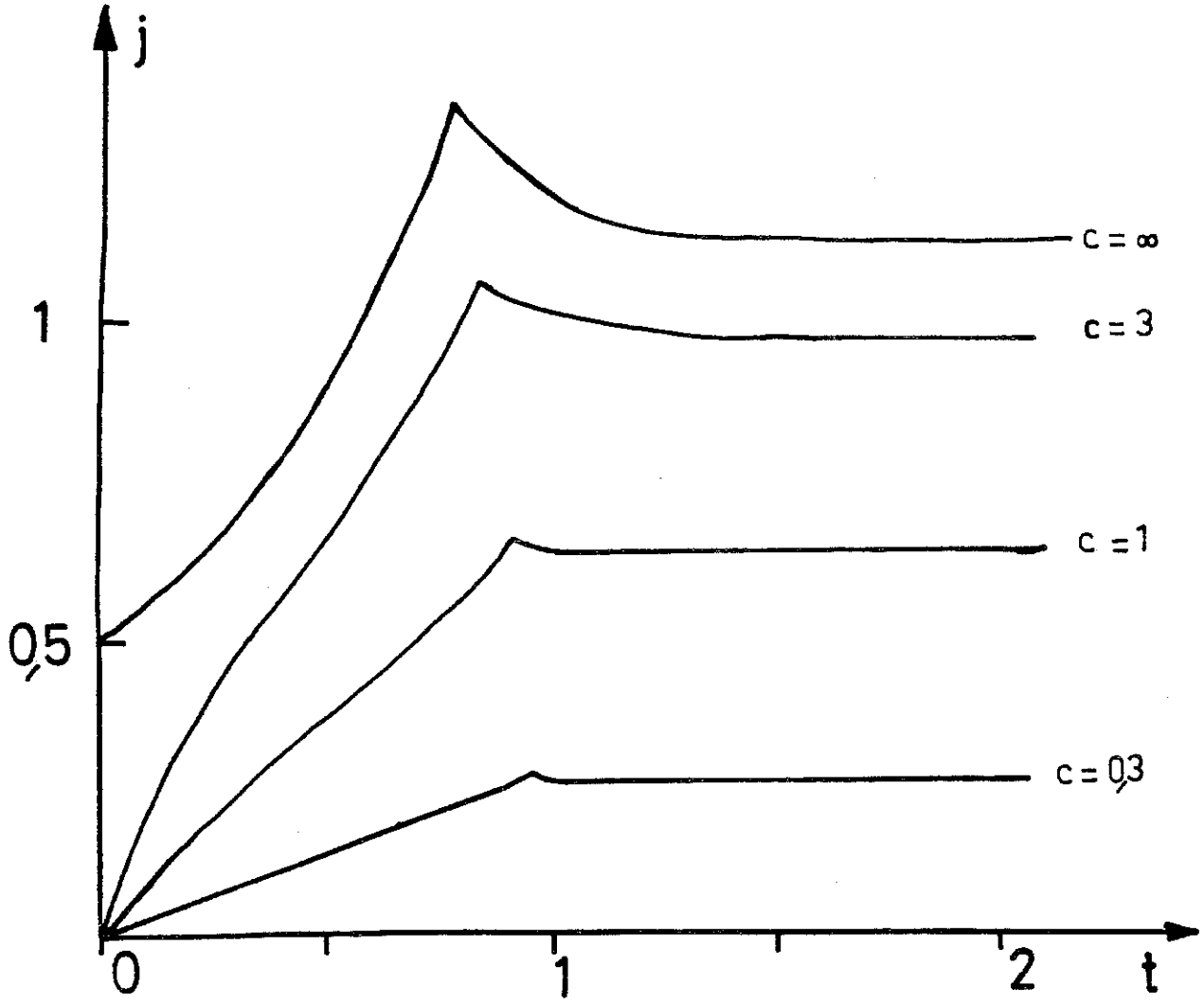


FIGURE 17 : *Densité de courant transitoire en fonction du temps, calculée pour différentes valeurs de C*

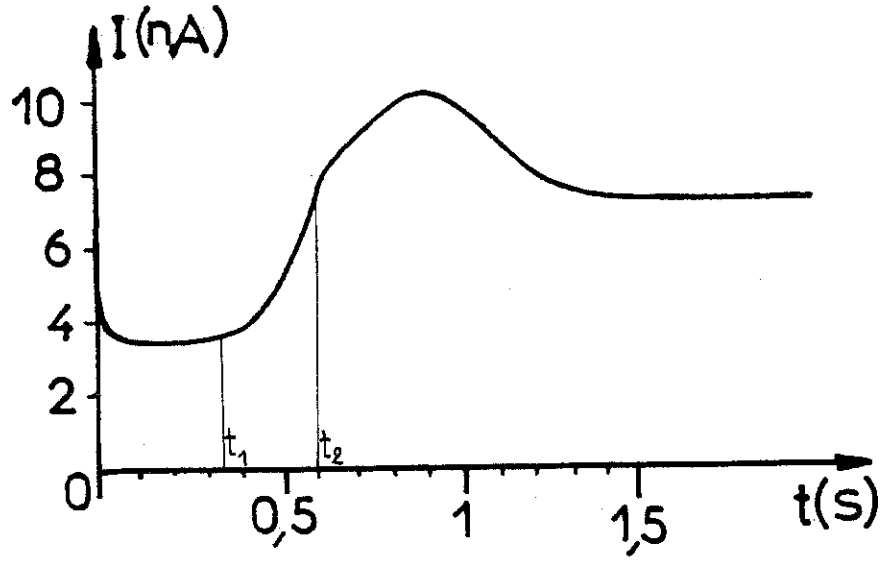


FIGURE 18 : *Courant transitoire pour $T > T_c$, dans le cas d'une injection forte d'après [42]*

Pyralène 1460, V = 800 V, d = 4 mm

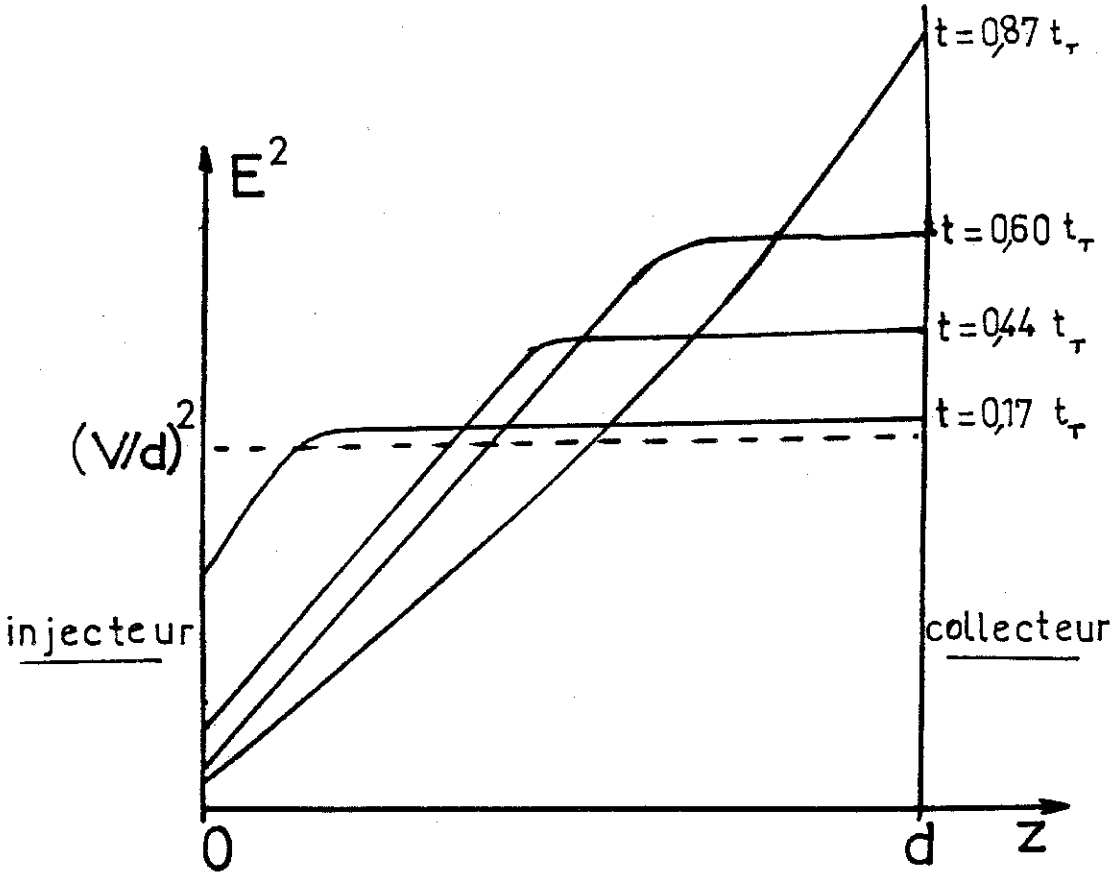


FIGURE 19 : *Répartition du champ à différent instant après application de la tension dans le cas d'une injection forte dans le N.B. d'après [5]*

N.B., V = 13,2 kV, d = 6,6 mm

$T_C' < T_C$ [44], le liquide se met en mouvement dans la zone chargée.

- Pendant un deuxième intervalle de temps, les perturbations de vitesse augmente, le front de charge accélère, ce qui se traduit par une croissance exponentielle du courant. Si R est supérieur à R_T, les perturbations de vitesse augmentent jusqu'à la valeur limite E.H.D..

- Dans la 3° phase, les effets inertiels dominent, les intéractions non linéaires limitent l'amplification des perturbations. Le front chargé se déplace à vitesse constante. Une expression du courant transitoire a été proposée par HOPFINGER et GOSSE dans ce cas [45]. Si la tension appliquée est telle que $T \gg T_C$, le temps de retard à la mise en mouvement et le temps d'accélération deviennent négligeables devant le temps de transit. La mobilité déduite du temps de vol t_T atteint la valeur limite $K_H' = \frac{1}{3} K_H$.

c) Distribution de champ

Le calcul de la distribution de champ a été développé soit numériquement soit analytiquement quand il n'y a pas de mouvement et pour les cas limites ($C \ll 1$ et $C \gg 1$). Quand il y a apparition du mouvement, on ne peut que prévoir qualitativement l'évolution de la distribution de champ en fonction du temps (Fig. 19) : à l'instant initial le champ est constant $E = V/d$. Au fur et à mesure que la zone chargée s'étend vers l'autre électrode le champ sur l'injecteur diminue tandis que le champ constant dans la zone où il n'y a pas de charge d'espace augmente. Dans la région qui contient des charges, la distribution de E dépend de la nature du mouvement dans cette région, de la force de l'injection et peut évoluer au cours du temps.

2) Injection ambipolaire

A - Régime stationnaire

Le problème sans mouvement a été étudié par PARMENTER et RUPPEL [46]. La valeur du courant stationnaire dépend fortement de la constante de recombinaison K_R. Dans le cas d'injections fortes et équilibrées, on obtient :

$j = \frac{32}{\pi^2}$ si on prend pour k_R la valeur de LANGEVIN k_{RL} et

$$j \simeq \frac{3}{2} \left(\frac{\pi k_{RL}}{k_R} \right)^{1/2} \quad \text{si} \quad k_R \longrightarrow 0$$

L'étude de la stabilité en injection bipolaire donne des résultats analogues à ceux de l'injection unipolaire : seule la valeur critique des paramètres change.

B - Régime transitoire

Dans une première phase, le problème se résume à celui de deux injections unipolaires donc les résultats sont identiques aux précédents jusqu'à ce que les deux fronts chargés se rencontrent. Ce temps de rencontre peut être estimé à $t_T/2$. Ensuite, le courant dépend de la recombinaison des ions : celle-ci limite le taux de croissance du courant. La rencontre des fronts se traduit par un point d'inflexion sur le courant qui croît ensuite jusqu'à sa valeur stationnaire [25] (Fig. 20).

C - Distribution du champ

La présence d'homocharge près des électrodes implique que le champ a sa concavité tournée vers le bas. Toutefois, la valeur de ces homocharges dépendra de la force des injections et du coefficient de recombinaison. Si les deux injections ne sont pas équilibrées, il peut apparaître une densité de charge d'un seul signe dans tout le volume, en régime stationnaire.

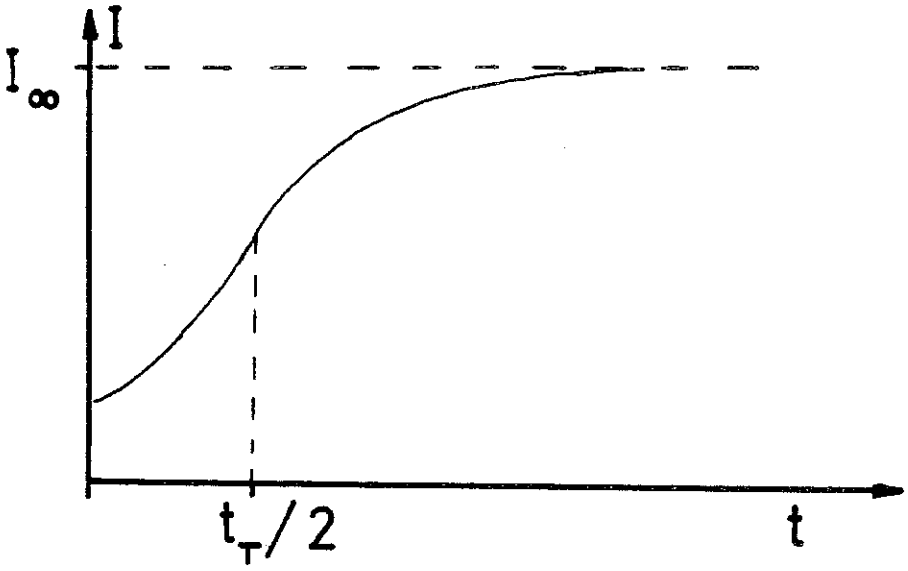


FIGURE 20 : *Courant transitoire dans le cas d'une injection ambipolaire forte*

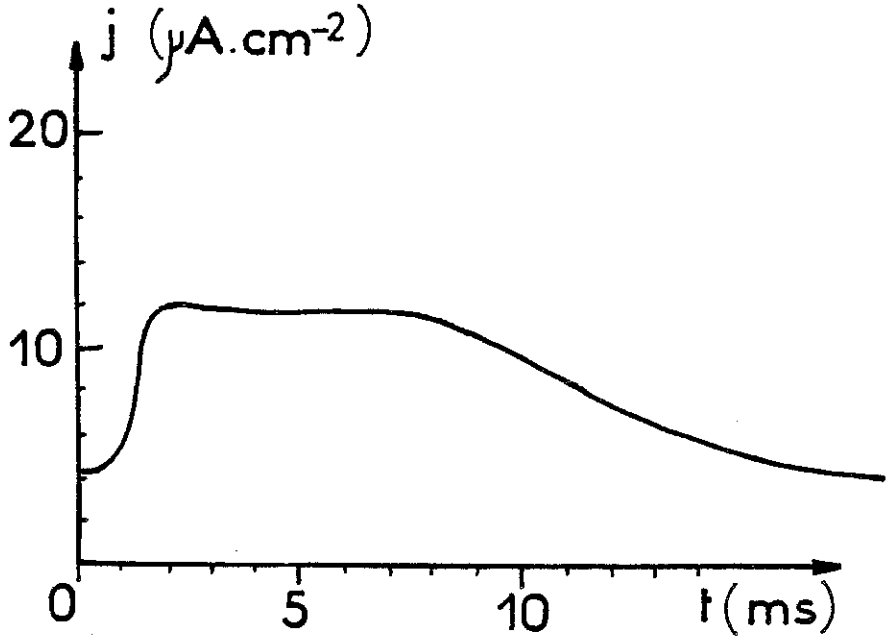


FIGURE 25 : *Courant transitoire sous champ faible avec d = 5 mm ; V = 9500 volts*

3) Conduction en volume

A - Stationnaire

Le régime de conduction stationnaire dans le cas d'un électrolyte faiblement dissocié a été décrit au Paragraphe I - 2 - 1 : soit $C_o = \frac{q_o\ d^2}{\varepsilon\ V}$. Pour $C_o \gg 1$, le comportement est ohmique et j est proportionnel à V. Pour $C_o \ll 1$, le courant a la valeur de saturation $j_s = C_o\ E/\rho$.

Le mouvement n'a que peu d'influence sur la valeur du courant : quand C_o est petit, le courant est limité par la dissociation et le mode de transport n'intervient pas. Quand C_o est grand, l'équilibre est peu perturbé par le champ : $q_+ \simeq q_-$ dans presque tout l'espace inter-électrode et le courant vaut :

$$\vec{j} = K\ (\ q_+ + q_-\ )\ \vec{E} + (\ q_+ - q_-\ )\ \vec{U} \simeq K\ (\ q_+ + q_-\ )\ \vec{E}$$

B - Transitoire

A l'équilibre, le liquide contient une densité de charge $q_o \simeq [\ A\ ]\ e = [\ B\ ]\ e$, par conséquent, l'application d'une tension V donne un courant initial $j_o = 2\ K\ q_o\ V/d$. Si l'impureté est faiblement dissociée, la concentration de l'espèce neutre est quasiment constante pendant le temps d'application de la tension. Deux cas sont à envisager (Fig. 21) :

- Si le temps de vol des ions $\frac{d^2}{kV}$ est grand devant le temps de relaxation de la dissociation $\varepsilon\rho$ ce qui signifie $\frac{d^2}{kV\ \varepsilon\rho} = 2\ C_o \gg 1$, le régime de conduction est ohmique. Le courant de saturation j_∞ atteint quand $t = \varepsilon\rho$ est voisin de j_o car le champ est constant dans tout le volume sauf dans les couches limites près des électrodes ($E = V/d$).

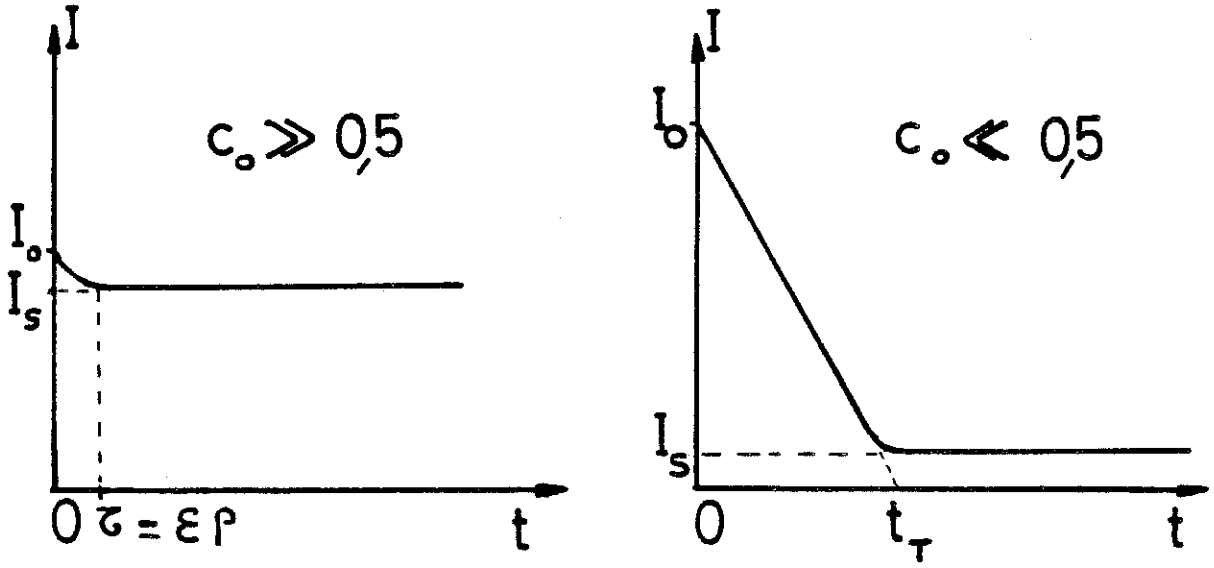


FIGURE 21 : *Courant transitoire dans le cas de la conduction due à un électrolyte faiblement dissocié*

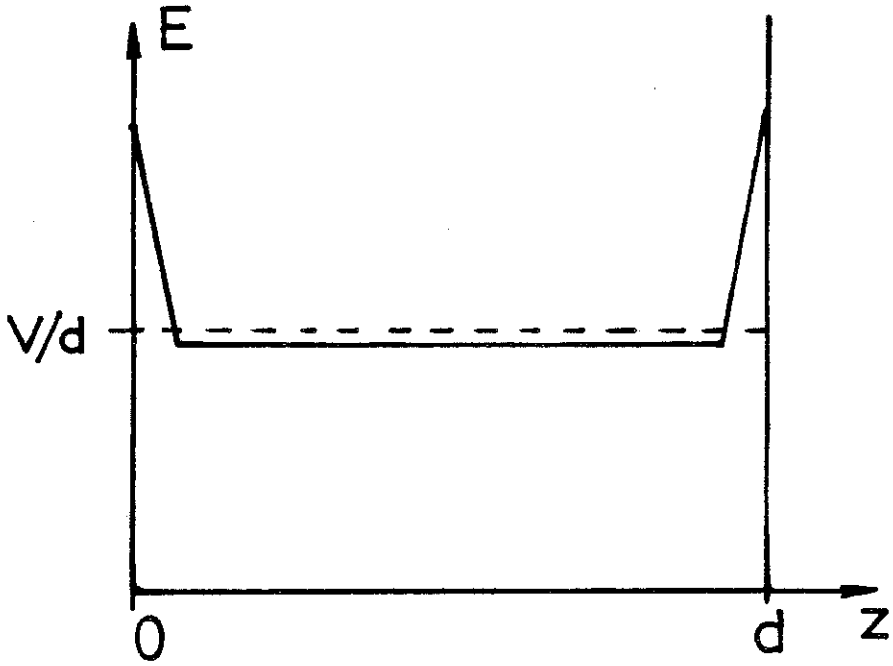


FIGURE 22 : *Répartition du champ stationnaire dans le cas de la conduction due à un électrolyte dissocié*

- Si le temps de vol des ions est petit devant le temps de relaxation ($2\,C_o \ll 1$), les perturbations de champ sont négligeables (de l'ordre de C_o) et le courant décroît linéairement de j_o jusqu'à la valeur j_s :

$$j\,(\,t\,) = 2\,K\,q_o\,\frac{V}{d}\,(\,1 - \frac{t}{t_T}\,) \qquad \text{avec} \qquad t_T = \frac{d^2}{kV}$$

C - Distribution de champ

Sous l'action du champ, les ions vont migrer vers les électrodes et il y a apparition d'hétérocharges : le champ sera renforcé près des électrodes et abaissé dans le coeur (Fig. 22). Si C_o est grand, la zone d'hétérocharge est très petite et le champ conserve sa valeur $E = V/d$. Si C_o est petit les perturbations sur le champ sont négligeables. L'effet du mouvement, négligeable sur le courant, est de réduire les zones d'hétérocharges.

II - 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'expérience montre que la réponse à un échelon de tension est très différente selon que le champ électrique est fort ($\overline{E}$ > 100 kV/cm) ou modéré à faible ($\overline{E}$ < 100 kV/cm). Il faut différencier 3 cas :

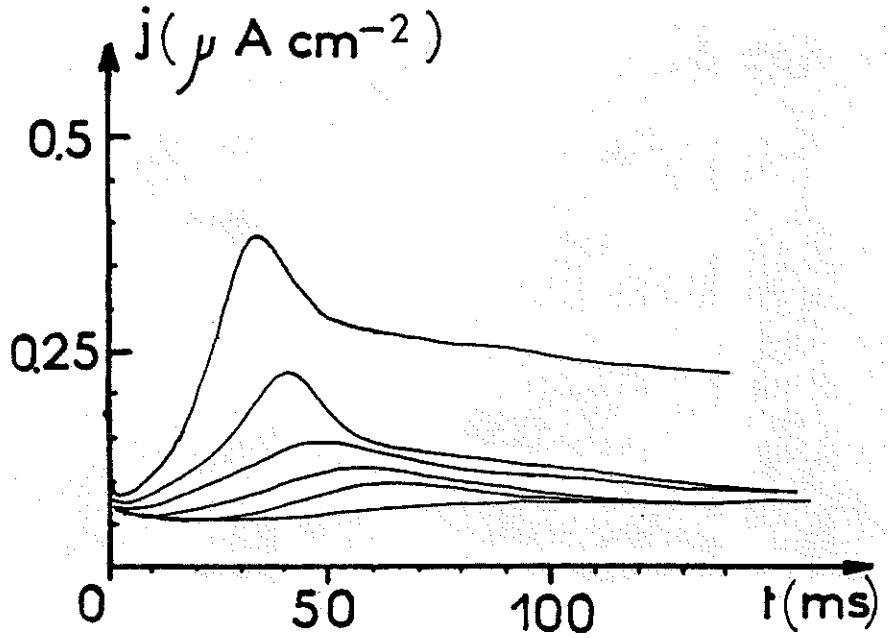
1) Champs faibles : E < 10 kV/cm

Comme le montrent les courbes j (t) (Fig. 23), les mesures dépendent fortement du mode opératoire : quand on applique successivement plusieurs échelons de tension, les courants deviennent de plus en plus faibles, bien que l'allure du courant transitoire reste la même. On obtient le même résultat quand on fait varier le temps de séjour, sans renouvellement, du liquide dans la cellule, ou quand on fait varier le temps d'attente entre 2 impulsions.

La forme du courant quand d vaut 1 mm est caractéristique d'une injection forte. La mobilité déduite du temps de transit vaut environ 2.10^{-3} $cm^2/v.s.$ ce qui est très proche de la valeur de la mobilité hydrodynamique K_H' - ($K_H' = 3.10^{-3}$ $cm^2/v.s.$ dans le C.P.) [25].

La densité de courant décroît ensuite jusqu'à une valeur j_∞ atteinte après 40 à 60 fois le temps de transit. Cette valeur de saturation est voisine du courant initial mais plus faible. Le mouvement, qui se développe dans la région où la densité de charge n'est pas nulle, naît de l'anode. La vitesse de progression du mouvement augmente rapidement au cours du temps (Fig. 24) : elle passe de la valeur adimensionnelle U ≃ 3 près de l'anode à environ 20 dans le coeur du liquide. Le courant est maximum quand les tout premiers "doigts" atteignent l'électrode opposée : le mouvement progresse dans le liquide au repos par la croissance de tourbillons très allongés. La charge est donc convectée par le mouvement.

Il apparaît également un mouvement du côté de la cathode mais celui-ci est bien moins "vigoureux". Sa progression est plus lente (U ≃ 5) le contraste est moins marqué et il disparaît quand le front positif le rencontre.



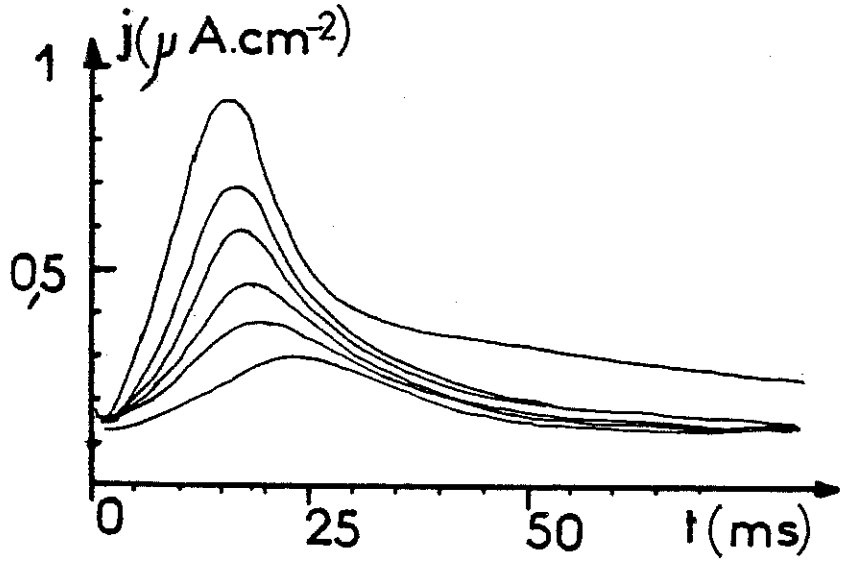
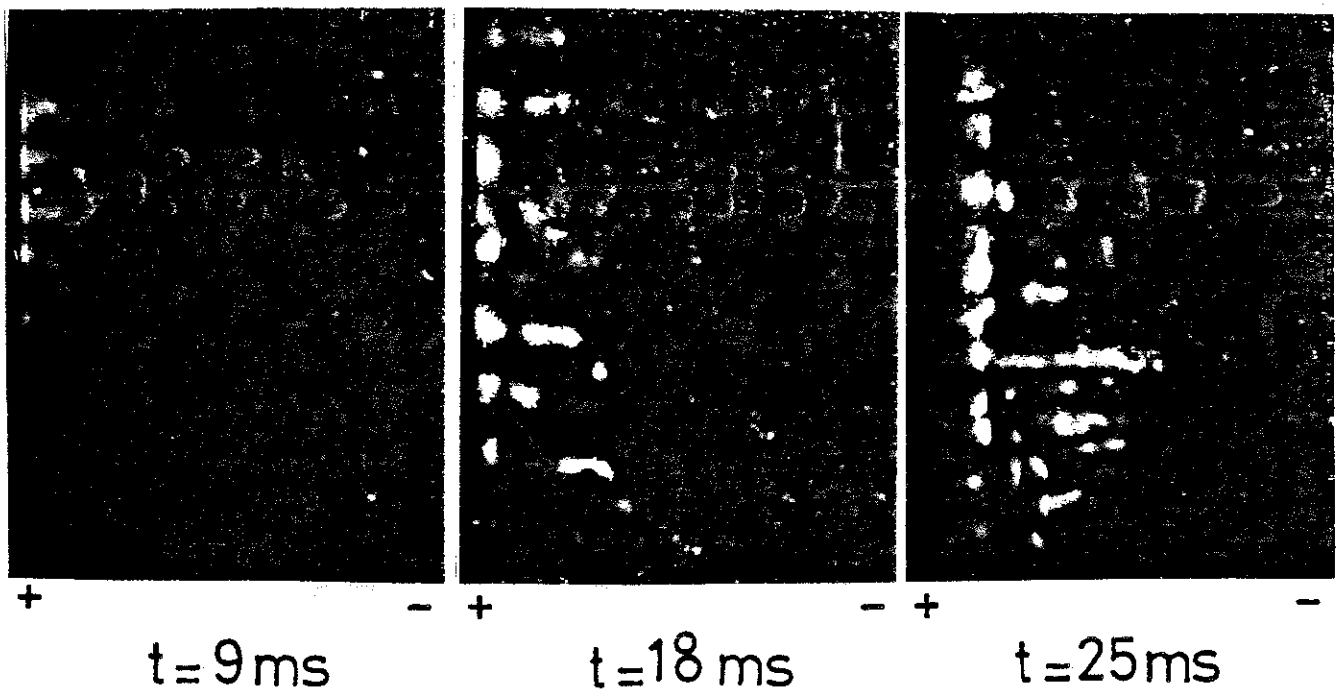


FIGURE 23 : *Courant transitoire dans le C.P. entre électrode métallique :*

1 : V = 160 V ; d = 1 mm ; taux de répétition 1 échelon par seconde [de haut en bas]

2 : V = 300 V ; d = 1 mm ; temps de séjour dans la cellule 1 mn à 1 s [de haut en bas]



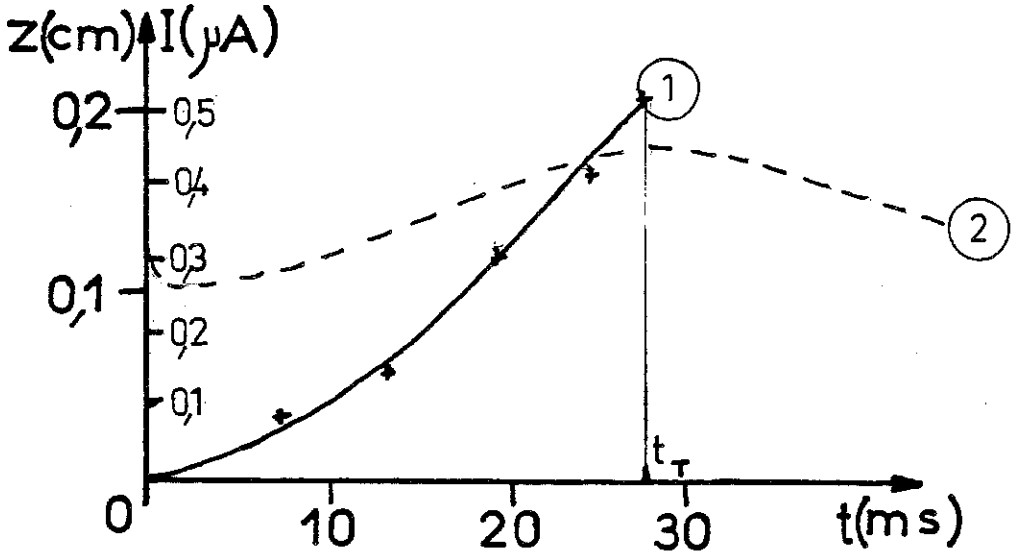


FIGURE 24 : *Visualisation du mouvement sous champ faible : V = 700 V ; d = 2 mm*

1 : position du front fonction du temps

2 : courant transitoire

Ces résultats montrent qu'en régime transitoire le mécanisme le plus important est un mécanisme d'injection de charges positives. La dépendance de ce phénomène avec le temps suggère un mécanisme analogue à celui mis en évidence par SAAD [47] dans le cas d'un liquide entre électrodes bloquantes : une certaine quantité d'ions positifs est présente au voisinage des électrodes. Sous l'action du champ l'une d'elle est compactée sur l'électrode en un temps très court devant le temps de transit, l'autre traverse l'espace d. Quand la distance d est assez petite les premiers porteurs de charge atteignent la cathode avant que le réservoir ne soit épuisé. Tout se passe comme si l'anode injectait. Le courant décroît quand le réservoir se vide. En effet, cette injection n'est pas stable dans le temps : le courant stationnaire j_∞ peut être 20 fois plus faible que le courant maximum. Cette hypothèse est confirmée par l'allure des courants transitoires quand la distance est plus grande ($d \simeq 5$ mm) (Fig. 25). Dans ce cas, le réservoir est épuisé avant que les premiers porteurs n'atteignent la cathode. Le courant reste constant entre le moment où les derniers porteurs quittent l'anode et où les premiers atteignent la cathode (si l'influence de la charge d'espace est négligeable). Le nombre d'ions contenus dans cette couche doit dépendre des conditions de l'expérience, du mode opératoire, du temps de constitution de cette couche, ce que montre bien l'expérience.

Le courant stationnaire a une valeur très reproductible. Il peut être dû à un courant d'électrolyse, ce que suggère le fait que $j_\infty < j_o$, mais aussi à un courant d'injection.

On peut estimer la charge positive transférée σ en supposant que le courant est la somme du courant de conduction j_c qui donne le courant stationnaire j_∞ et du courant de transfert de la charge :

$$\sigma = \int_o^\infty (j - j_c) \, dt$$

Compte-tenu des grandes variations du courant d'un essai à l'autre et de la méthode très approximative, ce résultat n'est qu'un ordre de grandeur. On obtient : $\sigma \simeq 0{,}5$ à 3 nC/cm^2 pour $\rho \simeq 5\ 10^{10}\ \Omega$ cm.

2) Champs forts : E > 100 kV/cm

Les courants transitoires sont alors très reproductibles (Fig. 26) : le courant croît jusqu'à la valeur j_M puis décroît jusqu'à sa valeur stationnaire j_∞. Le rapport du courant maximum au courant stationnaire augmente avec l'espace inter-électrode :

$1 < j_M/j_\infty < 1,5$ pour $0,05$ mm $< d < 2$ mm

Quand le champ devient très intense, le courant stationnaire n'est jamais réellement atteint. Sa valeur augmente lentement au cours du temps et peut être multipliée par 2 pour $t = 20\ t_T$. Dans ce cas, nous appelons j_∞ la densité de courant atteinte pour $t = 3\ t_T$. La mobilité déduite du temps de transit est la mobilité E.H.D.. L'allure du courant transitoire est celle d'une injection unipolaire.

La visualisation du mouvement (Fig. 27) montre qu'un mouvement structuré très fin, assez peu visible, naît de l'anode. Sa vitesse de progression est constante dès que le mouvement est visible et correspond à une mobilité E.H.D.. De la cathode, le mouvement progresse en gros tourbillons. Le courant est maximum quand cette structure tourbillonnaire atteint l'anode. Après quelques temps de transit, le mouvement s'organise de façon à peu près uniforme dans tout le volume, bien que des structures à grandes échelles restent visibles.

Nous avons tracé les cartes de champ E (z) pour différents instants après l'échelon de tension (Fig. 28). On déduit qu'une zone chargée négativement se développe à partir de la cathode. La mobilité déduite de l'avance du front de charge vaut environ la mobilité déduite du courant. Pendant le premier transit, la densité de charge dans la zone chargée est quasiment constante. Cette valeur est multipliée par un facteur 1,5 environ pendant que le courant prend la valeur stationnaire. Toutefois, les variations sur le champ sont relativement faibles ($\Delta E/E < 0,3$) et il est difficile d'apprécier si la variation de E (z) est effectivement linéaire.

Ces résultats montrent que le courant aux champs électriques intenses est dû à une injection de charges négatives, reproductible et qui débute sans retard mesurable après l'application

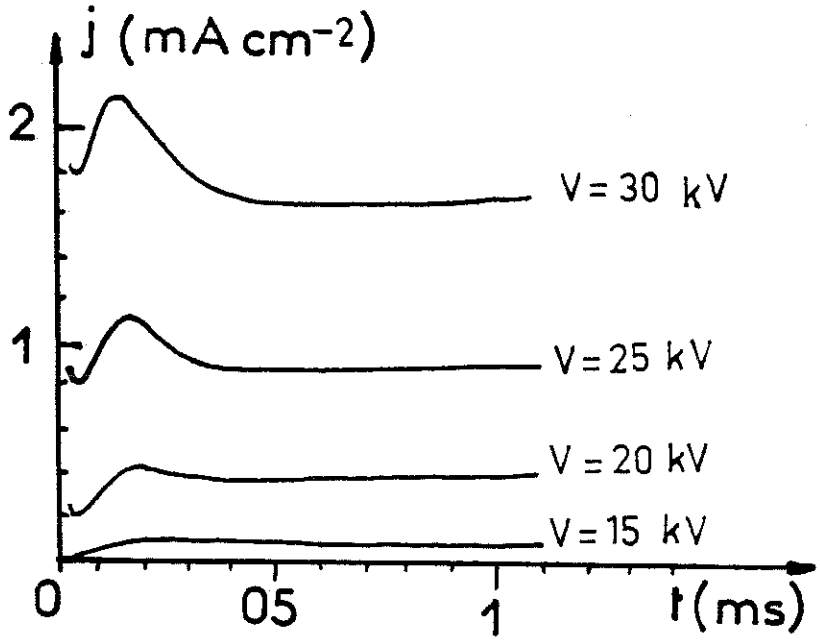


FIGURE 26 : *Courant transitoire sous champ fort pour différente tension appliquée : d = 1 mm*

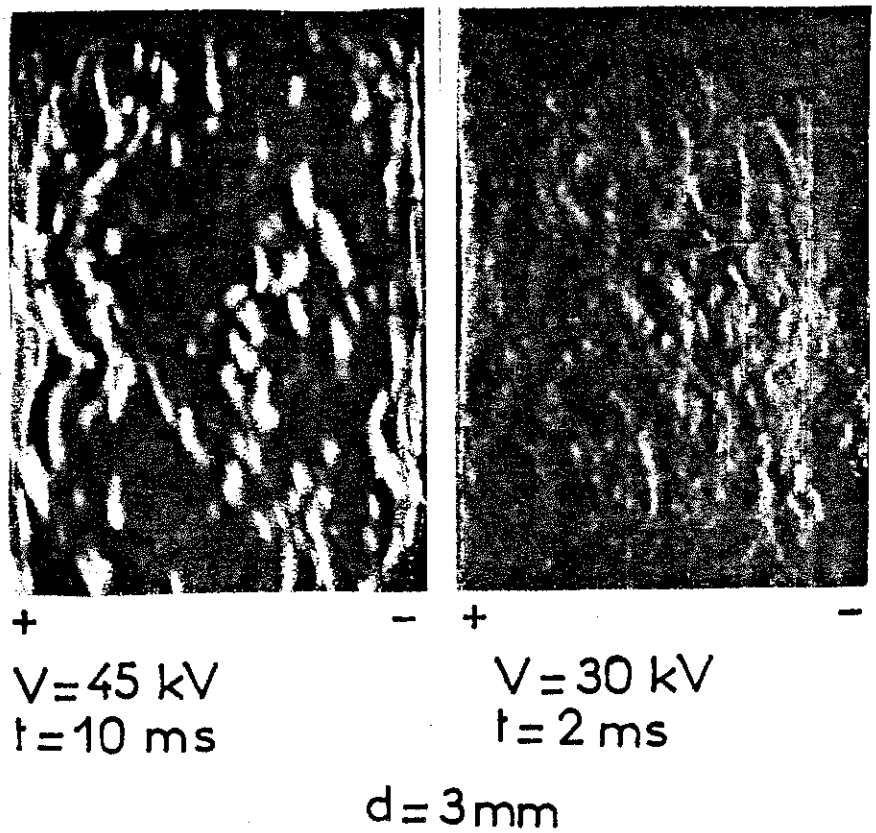


FIGURE 27 : *Visualisation du mouvement sous champ fort*

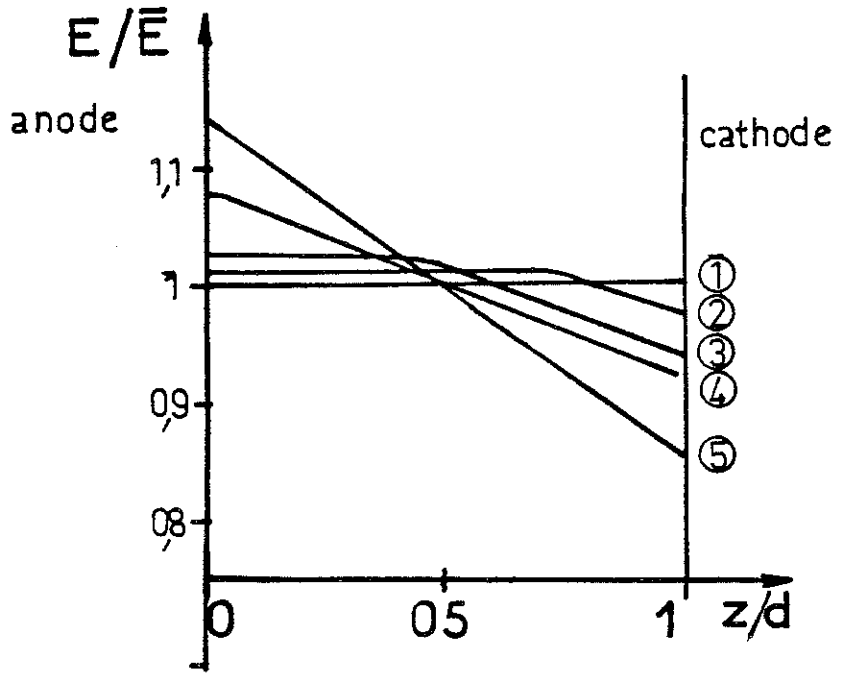


FIGURE 28 : *Distribution du champ électrique sous champ fort : V = 30 kV, 1,6 mm*

1 : t = 2 µs ; 2 : t = 50 µs ; 3 : t = 120 µs ;

4 : t = 250 µs ; 5 : t = 1 mS

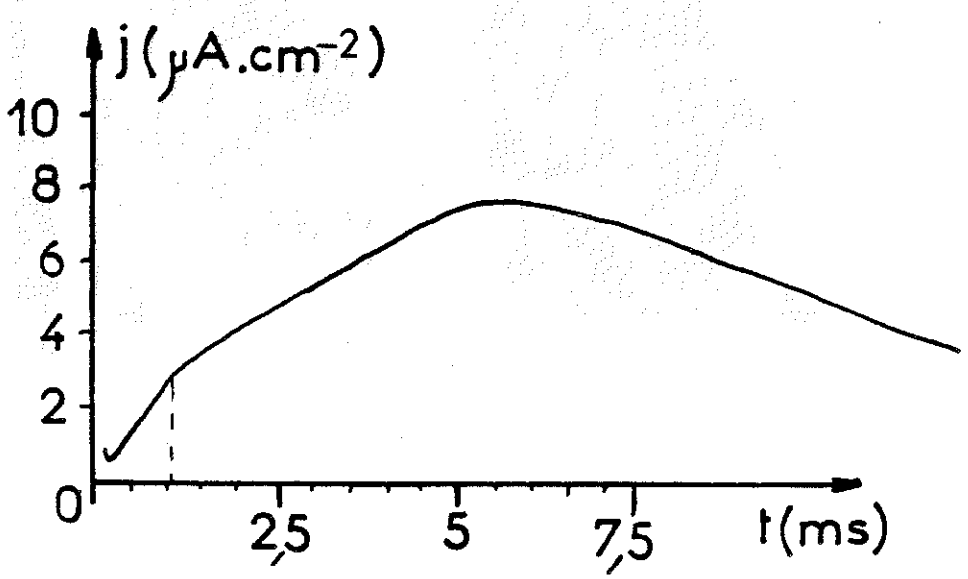


FIGURE 29 : *Courant transitoire sous champ modéré : V = 12 kV ; d = 2,1 mm*

de la tension. L'injection positive transitoire donne naissance à un mouvement faible car le nombre $C_+ = \frac{q + d^2}{\varepsilon V}$ qui la caractérise diminue avec le champ : q_+ ne dépend pas du champ appliqué.

3) Champs modérés : 10 kV/cm < E < 100 kV/cm

Les courants transitoires (Fig. 29) dépendent beaucoup de l'expérience. Cependant, il faut noter que le courant maximum ne correspond pas à un temps de transit : la mobilité déduite de ce maximum est 10 fois plus faible que la mobilité E.H.D., alors que le liquide est un mouvement. De plus, le courant transitoire présente un épaulement à l'instant t_A. La mobilité calculée avec t_A vaut 6 10^{-3} $cm^2/v.s.$, soit environ 2 fois K'_H.

Le mouvement progresse principalement à partir de la cathode (l'injection négative commence à dominer) (Fig. 30) bien que l'on observe un mouvement au voisinage de l'anode aussitôt après application de la tension : le temps de retard à la mise en mouvement est inférieur à $t_T/10$ et la vitesse de progression des 2 fronts est constante presque immédiatement. Le mouvement est moins organisé que pour les champs faibles : il tend à être turbulent, ce qui est conforme au fait que la mobilité déduite vaut K'_H. Ces observations sont en accord avec les hypothèses avancées : dans cette gamme de champ, les injections positives et négatives sont du même ordre et le courant a l'allure donnée Fig. 20, tant que la réserve d'ions positifs n'est pas nulle. Puis le courant décroît vers la valeur stationnaire correspondant à l'injection négative. Le "maximum" correspond à l'épuisement des charges positives.

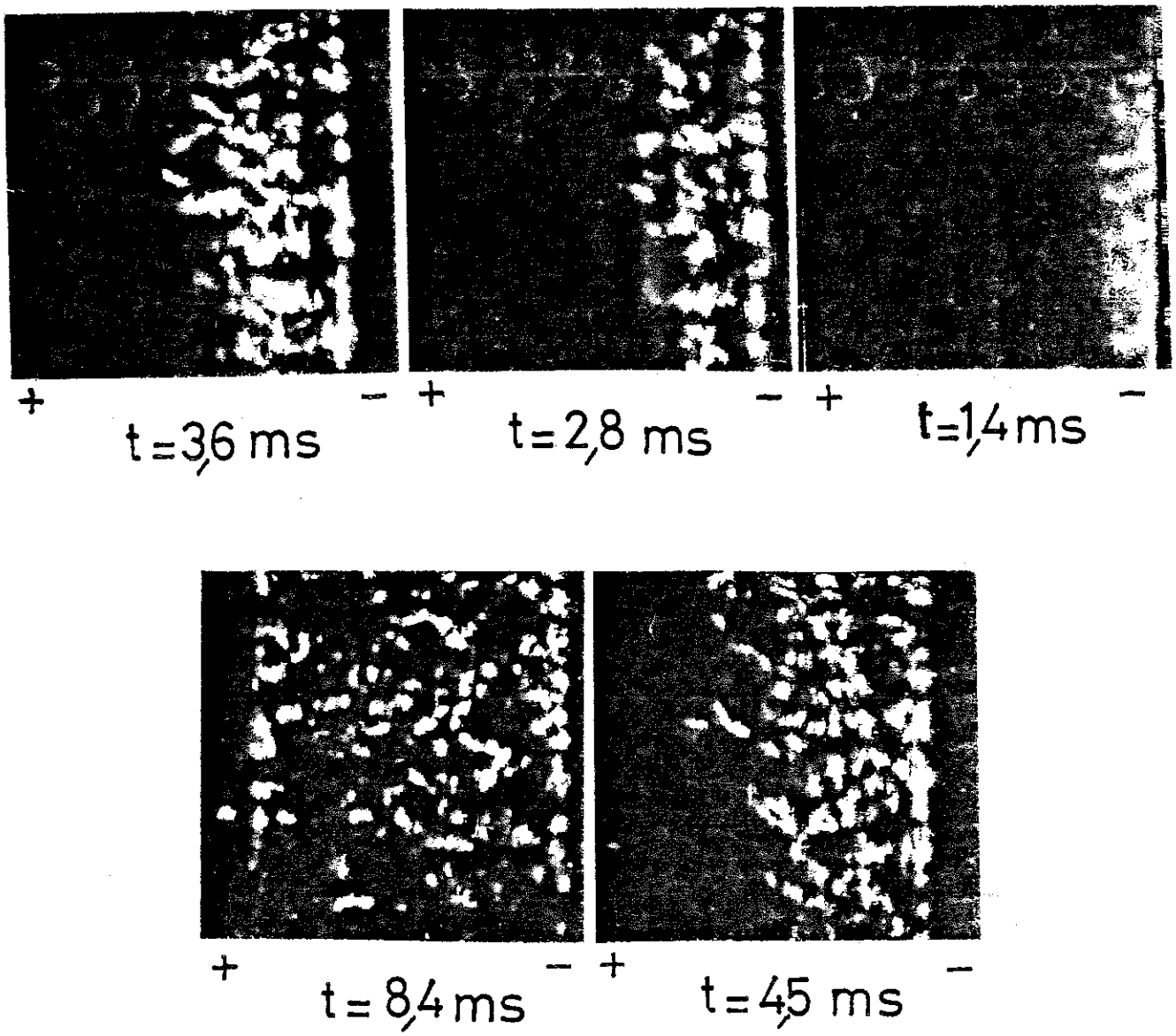


FIGURE 30 : *Visualisation du mouvement sous champ modéré :*
V = 5 kV ; d = 2 mm

II - 5 CONCLUSION

Nous avons montré dans ce Chapitre, que l'étude de la conduction dans le carbonate de propylène mettait en jeu plusieurs mécanismes. Il faut distinguer 2 cas :

- <u>E < 10 kV/cm</u> : Les mesures transitoires sont peu reproductibles mais elles indiquent toujours une injection d'ions positifs qui n'est pas stable dans le temps. Cette injection est due au déplacement d'ions présents près de l'interface métal-liquide avant application de la tension : la quantité de charges positives transférée σ ne dépend pas du champ appliqué (pour E > 1 kV/cm). Nous suggérons que la charge σ est la charge contenue dans la couche diffuse à l'équilibre car le champ existant dans cette couche est assez faible. D'après l'expression donnée au Chapitre I, on peut prévoir que cette quantité de charge va varier en $\rho^{-1/2}$, en admettant que le potentiel ψ_o reste constant.
  La valeur du courant stationnaire atteint quand $t \simeq 30\ t_T$, est stable. Les mesures par effet KERR ne sont pas assez sensibles pour montrer si le courant stationnaire est dû à de la conduction en volume ou à des mécanismes d'injection. Une étude de l'influence de la distance inter-électrode, de la résistivité et la comparaison à des mesures en alternatif devrait permettre de lever l'ambigüité.

- <u>E > 100 kV/cm</u> : Les mesures sont reproductibles et montrent que le courant (transitoire et stationnaire) est dû à une injection de charges négatives. Le mouvement apparaît sans retard appréciable après l'application de la tension. La visualisation du mouvement et l'allure des courants transitoires montrent que la charge est convectée par le mouvement et que les vitesses atteintes sont les vitesses limites E.H.D.. Le mouvement est turbulent.
  D'après les remarques données au Chapitre I, les ions doivent être le produit d'une réaction électrochimique qui a lieu dans la couche compacte. L'étude de l'influence de paramètres comme la distance, la température, la résistivité permet dans cette hypothèse, d'accéder aux paramètres caractéristiques de cette réaction.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA CONDUCTION DANS LE C.P.

III - 1 INTRODUCTION

Dans le Chapitre précédent, nous avons montré que plusieurs mécanismes permettaient d'interprêter les phénomènes observés, selon que le champ électrique est fort ou faible. En vue de confirmer (ou d'infirmer) ces hypothèses, nous avons étudié l'influence des différents paramètres intervenant dans le modèle, et vérifié si elle était compatible avec ce modèle. Nous présentons en particulier l'influence de la distance, de la température, de la résistivité sur les caractéristiques courant-tension, ainsi que celle de la nature du métal.

III - 2 CONDUCTION SOUS CHAMPS ELECTRIQUES MODERES OU FAIBLES : $E < 10$ kV/cm

Nous avons vu au Chapitre I qu'un modèle électrochimique permettait de décrire toute la caractéristique courant-tension. Tant que le champ électrique reste petit devant E_c, l'expression de la densité de courant a la forme :

$$j = j_s \times \frac{E}{E + E_s} \quad \text{avec} \quad j_s = k_{AB}\, n_A \exp\left(-\frac{V_{AB}}{U}\right)$$

$$\text{et} \quad E_s = \frac{k_{BA} \exp\left(-\frac{V_{BA}}{U}\right)}{K.e.}$$

Le champ E_s correspondant à la transition à la saturation ne dépend pas du volume inter-électrode (donc de d) ni du nombre d'ions en présence dans le volume (donc de ρ). La résistivité apparente déduite de la partie ohmique vaut $\rho = \frac{E_s}{j_s}$. Dans l'hypothèse où la conduction est due à une impureté partiellement dissociée, la théorie de THOMSON prévoit une caractéristique similaire : comportement ohmique suivi d'une saturation. Selon ce modèle, le seuil de saturation est obtenue quand le champ E atteint la valeur E_s :

$$E_s = \frac{d}{2\,\rho\,\varepsilon\,K}$$

1) Influence de l'espace inter-électrode d sur le courant stationnaire

Pour une résistivité donnée ($\rho = 5\ 10^{10}\ \Omega$ cm mesurée en alternatif), nous avons fait varier la distance de 0,15 mm à 4 mm. La tension de saturation V_s est estimée à partir des caractéristiques I (V) (Fig. 31). Cette tension est proportionnelle à d sauf aux grandes distances (d > 2,5 mm). Celà correspond à un champ de saturation constant : $E_s = 140$ V/cm.

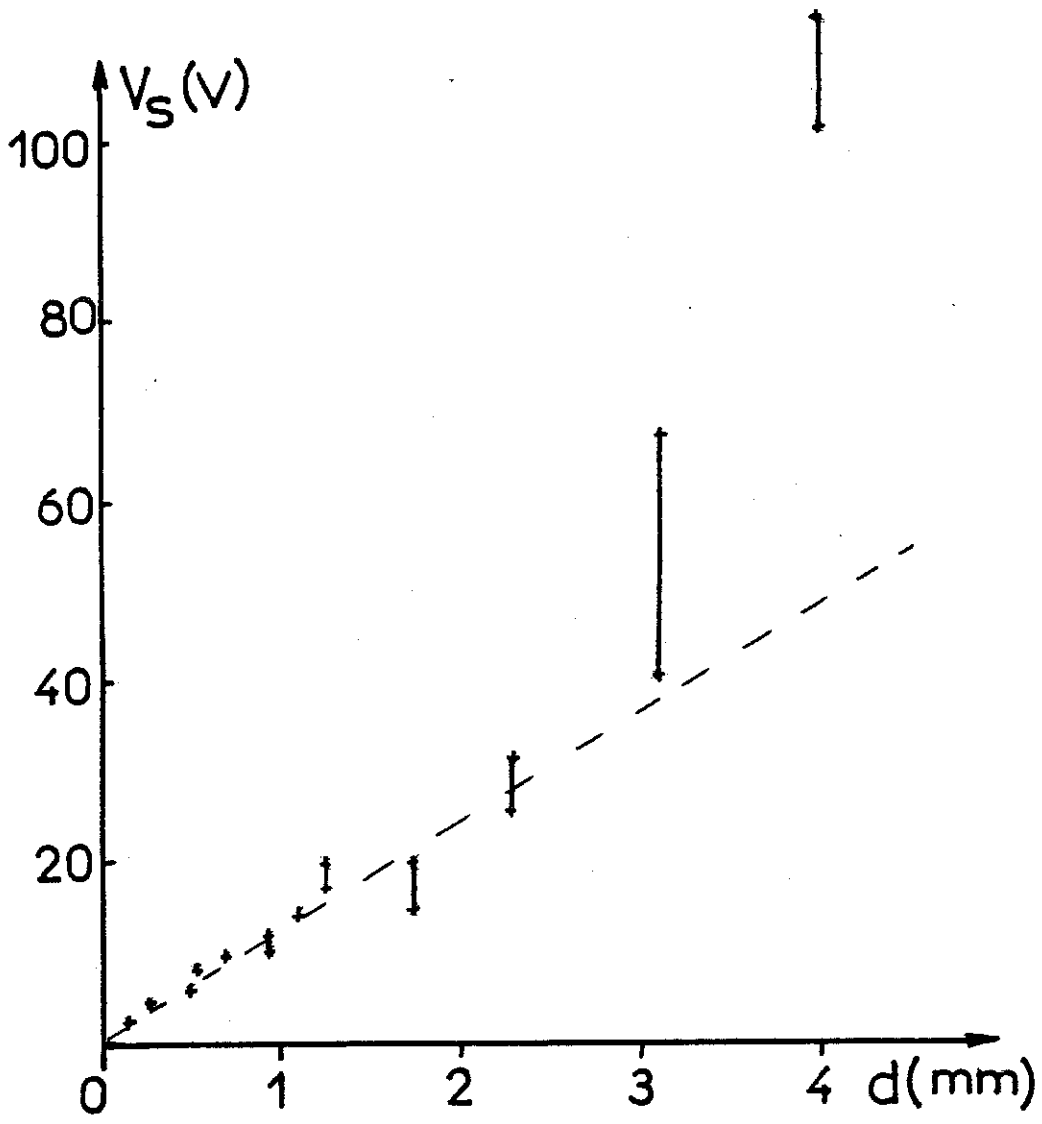


FIGURE 31 : *Tension de saturation des caractéristiques I (V) en fonction de la distance inter-électrode*

Par conséquent, le courant stationnaire est dû à une injection limitée par la cinétique électrochimique. Toutefois, la mesure en alternatif montre qu'il existe des ions dans le volume qui participent au courant de conduction : la résistivité déduite de la partie ohmique de la courbe vaut environ $\rho = 10^{10}$ Ω cm ce qui confirme que le courant dû au volume est petit devant celui d'injection.

Ceci est en accord avec le fait que la valeur de E_s est constante. Toutefois, quand la distance est assez grande (d > 3 mm) le courant de saturation dû au volume augmente et atteint la valeur du courant de saturation électrochimique qui ne varie pas avec d. Ceci explique que le champ de saturation ne soit plus tout-à-fait constant pour ces valeurs de d : dans cette région E_s croît avec d. La valeur théorique du champ de saturation (selon THOMSON) vaut environ 100 volts pour d = 3 mm.

Notons que le palier n'est pas parfaitement plat comme le prévoit la théorie. Après ce premier coude qui correspond à un champ $E_s \simeq 160$ V/cm, le courant croît de nouveau avec une pente qui est voisine de 1. Il apparaît un deuxième "palier" pour des champs bien plus grands : (de l'ordre de 5 à 20 kV/cm). Le niveau de ce palier varie considérablement d'une expérience à l'autre et il n'apparaît pas de variation simple du champ de saturation en fonction des différents paramètres. Celà indique en tout cas qu'il n'y a pas qu'une seule réaction électrochimique à l'origine du courant stationnaire aux champs faibles mais que ce courant est la somme d'un courant "volumique" (ions formés dans le volume) et d'un ou plusieurs courants d'injection (ions formés par réactions électrochimiques) faisant intervenir une ou plusieurs espèces.

2) Influence de la résistivité

En règlant la tension appliquée à l'électrodialyseur, nous avons fait varier la densité d'ions résiduels dans le volume de façon à ce que la résistivité varie entre 5 10^7 Ω cm et 10^{11} Ω cm. La nature des ions résiduels n'est pas connue mais leur densité est fixée.

A - Courant stationnaire

Dès que la résistivité est inférieure à 10^{10} Ω cm, le courant d'injection n'est plus visible et la partie ohmique de la courbe correspond à la valeur de la résistivité (Fig. 32). On ne peut écarter l'existence d'autres mécanismes mais la conduction volumique joue le rôle prépondérant.

Quand le champ devient grand, ces courbes se confondent : au courant de conduction volumique s'ajoute un autre mécanisme de conduction qui devient seul visible et qui ne doit pas dépendre de la densité d'ions résiduels.

B - Courant transitoire

Les courants transitoires montrent une injection de la même façon que quand la résistivité vaut 5 10^{10} Ω cm. La quantité de charge déplacée σ, estimée par la même méthode, décroît quand la résistivité augmente (Fig. 33). Compte-tenu des incertitudes sur ces mesures, on peut admettre que le potentiel ψ_o varie peu quand ρ varie de 5 10^7 à 10^{11} Ω cm : la densité de charge σ varie sensiblement comme $\rho^{-1/2}$. D'après l'expression donnée au Chapitre I $Q = 2\ (\varepsilon\ kT/K\ \rho\ e)^{1/2} \sinh\ (e\ \psi_o/2\ kT)$, on déduit que le potentiel de double couche de l'acier plongée dans le carbonate de propylène prend la valeur constante ψ_o = 60 mV. Ce potentiel d'équilibre acier - C.P. est quasiment indépendant du nombre d'ions résiduels.

Ce résultat est à rapprocher des valeurs obtenues par électrophorèse : des mesures ont été conduites avec des particules métalliques dans le C.P. dont la résistivité était bien plus petite ($\rho \simeq 10^6$ Ω cm).

La valeur du potentiel électrocinétique ξ correspondant aux mobilités obtenues ($\mu \simeq 0{,}5\ 10^{-4}$ $cm^2/v.s.$) est ξ = 20 mV. Le sens de déplacement (inverse du champ) montre que la charge de la couche diffuse est positive comme dans nos expériences. L'écart entre ψ_o et ξ peut s'expliquer de plusieurs façons :

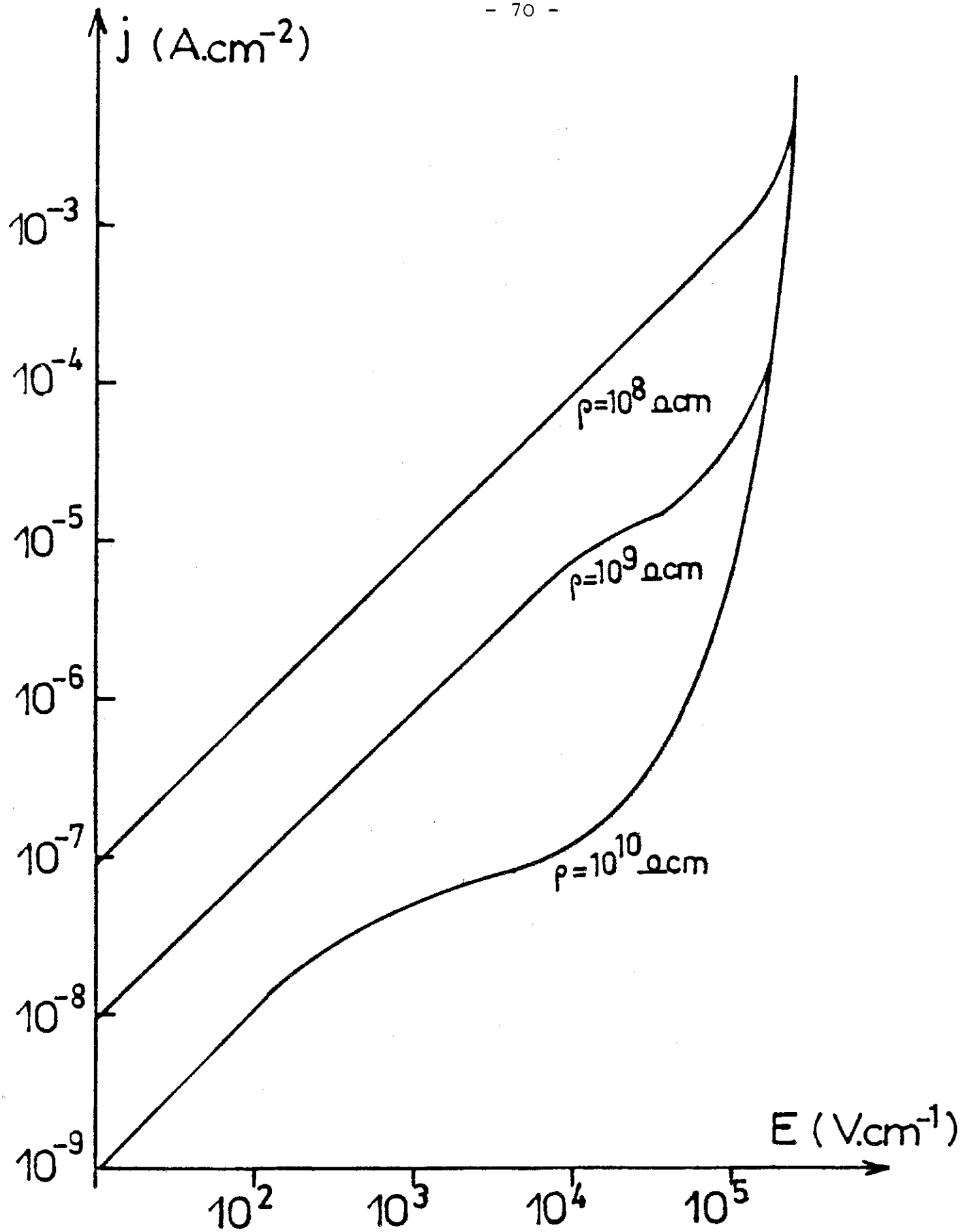


FIGURE 32 : *Caractéristique courant-champ pour différentes valeurs de la résistivité initiale*

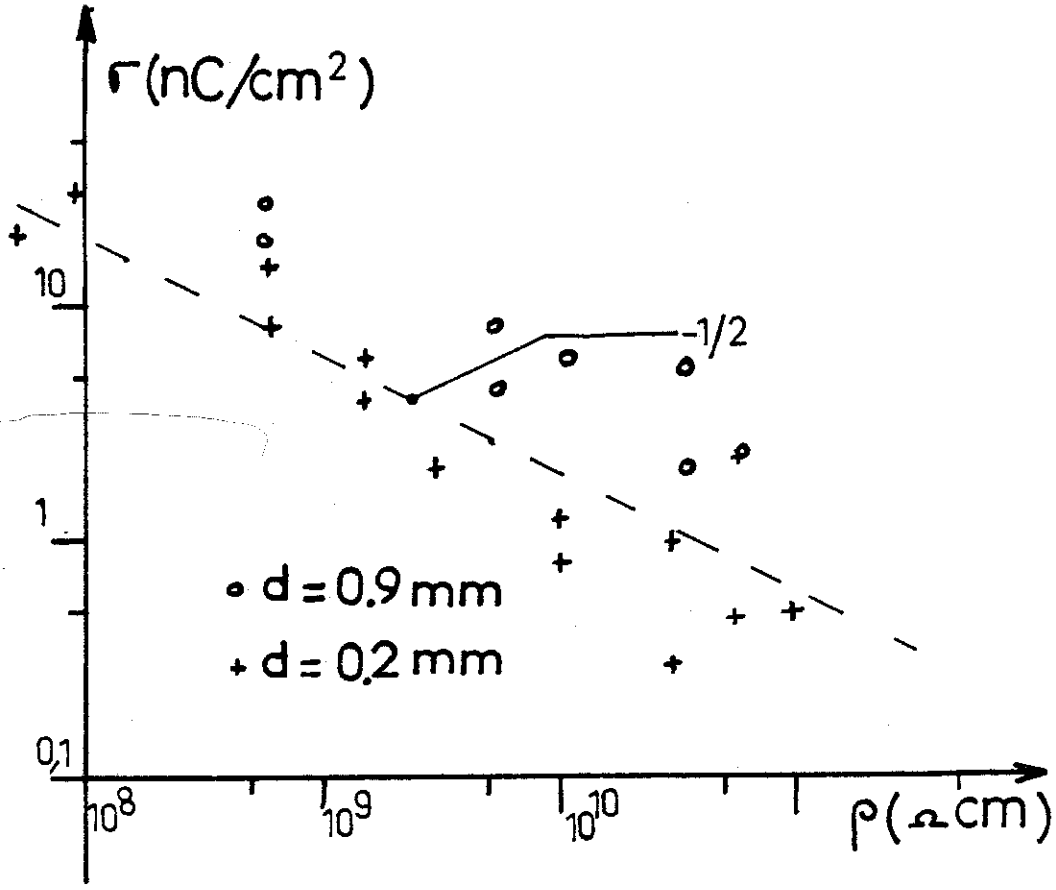


FIGURE 33 : *Quantité de charge contenue dans la couche diffuse en fonction de la résistivité initiale*

- L'expression $Q = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon\ kT/e}{K\ \rho}}\ sh\ (\ \xi_e/2\ kT\ )$ s'appuie sur l'hypothèse que le potentiel électrocinétique est égal au potentiel de la couche compacte, à la distance a du métal. Or, il n'est pas prouvé que l'application du champ E perpendiculairement à l'électrode n'altère l'équilibre métal-liquide plus "profondément" que dans le cas d'une particule mobile soumise à un champ très faible ($E \sim 20$ V/cm).

- Des espèces neutres, plus facilement oxydables, peuvent être adsorbées à l'interface métal-liquide. Ces espèces qui n'altèrent pas les mesures par électrophorèse sont oxydées à l'anode et sont prises en compte dans nos mesures.

- L'équilibre métal-liquide peut être différent dans le cas d'une particule en suspension dans un volume, et dans le cas d'une électrode en contact avec un liquide constamment renouvelé et épuré par électrodialyse.

- Au cours des essais précédents, des ions amenés par le champ sont adsorbés sur l'électrode et modifient la valeur du potentiel ψ_o.

3) Conclusion

La conduction dans le carbonate de propylène aux champs modérés ou faibles est complexe. Il faut différencier les phénomènes transitoires et les phénomènes stationnaires.

- En stationnaire, le courant est la somme d'un courant d'électrolyse d'une espèce dissoute faiblement dissociée, et d'un courant d'injection de charges dont le (ou les) signe n'a pas été mis en évidence. La part du courant d'injection n'est visible que si la densité d'ions résiduels est assez petite ($\rho > 5\ 10^{10}\ \Omega$ cm).

- En transitoire, aux mécanismes ci-dessus, s'ajoute le déplacement de la couche diffuse positive qui à l'équilibre se trouve au voisinage du métal (L_D = 10 µm). La quantité de charge positive contenue dans la couche diffuse indique que le potentiel de la couche compacte est de l'ordre de 60 mV et ne dépend pas de la résistivité du liquide. Ce résultat est en assez bon accord avec ceux obtenus par électrophorèse dans des conditions pourtant assez différentes : (20 mV avec la résistivité $\rho \simeq 10^6$ Ω cm).

III - 3 CONDUCTION SOUS CHAMPS ELECTRIQUES FORTS : $E > 100$ kV/cm

Nous avons montré (Chapitre II) que pour les champs supérieurs à 100 kV/cm, le mécanisme de conduction dominant est l'injection de charges négatives. Par conséquent, d'après le modèle donné au Chapitre I, le courant stationnaire est contrôlé par la cinétique de la réaction. Sa valeur en fonction du champ est donnée par l'expression suivante :

(1) $j = j_s \exp (E/E_c)$ pour $E \gg E_c$

avec $j_s = k_{AB} N_A \exp (- V_{AB} e/kT)$ et $E_c = kT/e \times \frac{2 \varepsilon_c}{a \varepsilon}$

Cette expression montre que j est une fonction du champ macroscopique E, de la température (dans j_s et E_c), de la densité de l'espèce réduite N_A et des caractéristiques propres de la réaction. Nous avons étudié l'influence de chacun de ces paramètres.

1) Influence de la distance inter-électrode

Nous avons vu que les courbes j (E) ne dépendaient pas de la distance, donc le courant est une fonction du champ. Nous avons porté Log_j en fonction de $\overline{E} = V/d$ (Fig. 34) pour différentes valeurs de d.

La variation est linéaire pour $E < 200$ kV/cm. Toutefois, quand le champ devient assez intense les courbes s'incurvent, et ce d'autant plus vite que la distance est grande. Celà vient de l'influence de la charge d'espace qui n'est plus négligeable quand le courant approche du courant limité par la charge d'espace : quand le courant est faible, la charge d'espace l'est également et le champ E_o est voisin du champ moyen V/d. Quand la charge spatiale devient grande, E_o est inférieur à $\overline{E}$. Or l'expression III-3 (1) donne la densité de courant j en fonction du champ macroscopique au voisinage de l'injecteur. Il est donc nécessaire de porter j en fonction de E_o donc de connaître E_o.

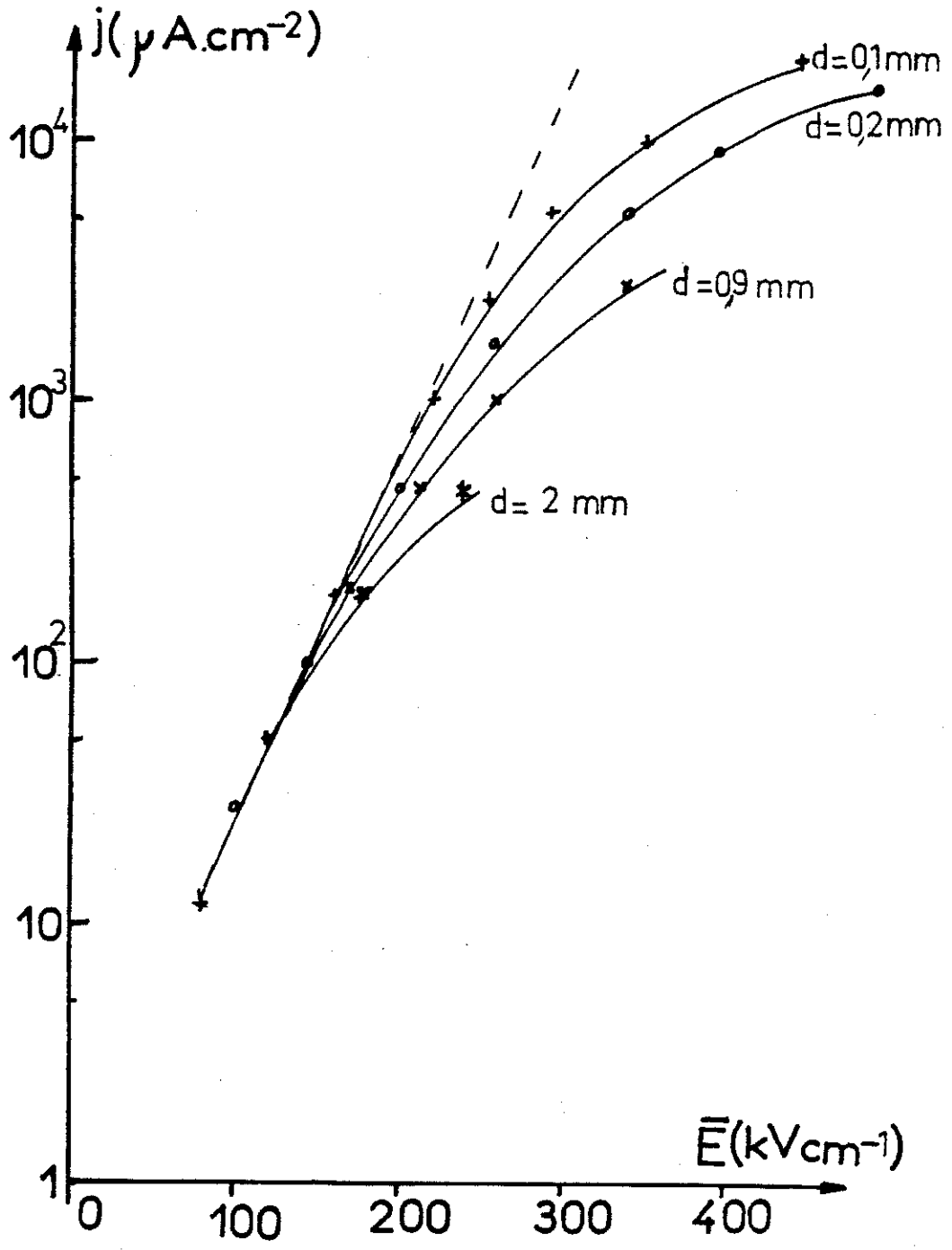


FIGURE 34 : *Variation de Log j en fonction du champ moyen pour différentes valeurs de l'espace inter-électrode*

L'expérience montre que le liquide est en mouvement et les solutions du problème général ne sont pas connues dans ce cas. Toutefois, en faisant des hypothèses sur l'organisation de la convection, LACROIX [25] propose des solutions approchées de la convection en injection forte ($E_o = 0$) dans le cas où le régime est visqueux et dans le cas où le régime est inertiel. La première hypothèse suppose un mouvement très organisé sous forme de cellules convectives. Les perturbations de charges q sont de l'ordre de grandeur de la charge moyenne $\overline{Q}$. La seconde suppose un mouvement où la turbulence est pleinement développée ce qui impose que la charge moyenne est constante dans le coeur du liquide, sauf dans les couches limites près des électrodes. Par un calcul similaire, nous allons donner une expression du champ électrique E_o en fonction de la densité de courant pour une injection moyenne. Sans connaissance précise sur la nature du mouvement, nous donnerons des valeurs extrêmes entre lesquelles se situe la valeur réelle : la mobilité déduite des expériences montre que le mouvement est turbulent. Cependant, nous ne pouvons affirmer que pour $t < 3\ t_T$ l'homogénéisation de la charge ait pu se faire. Nous ferons donc le calcul dans les 2 hypothèses extrêmes : la viscosité l'emporte totalement, ou bien la turbulence est pleinement développée.

A - Régime visqueux

Compte-tenu des conditions aux limites sur la composante normale de la vitesse ($w(0) = w(1) = 0$, $\frac{dw}{dz}(0) = \frac{dw}{dz}(1) = 0$) nous prenons le profil suivant : $w = B\ z^2\ (1 - z^2)$. Les calculs faits en injection forte montrent que la forme du profil importe peu. Nous considérons deux régions (Fig. 35) :

$0 < z < z_K$ le transport par mobilité est dominant

$z_K < z < 0{,}5$ le transport par convection est dominant

On admettra que les ions injectés se déchargent instantanément à l'anode.

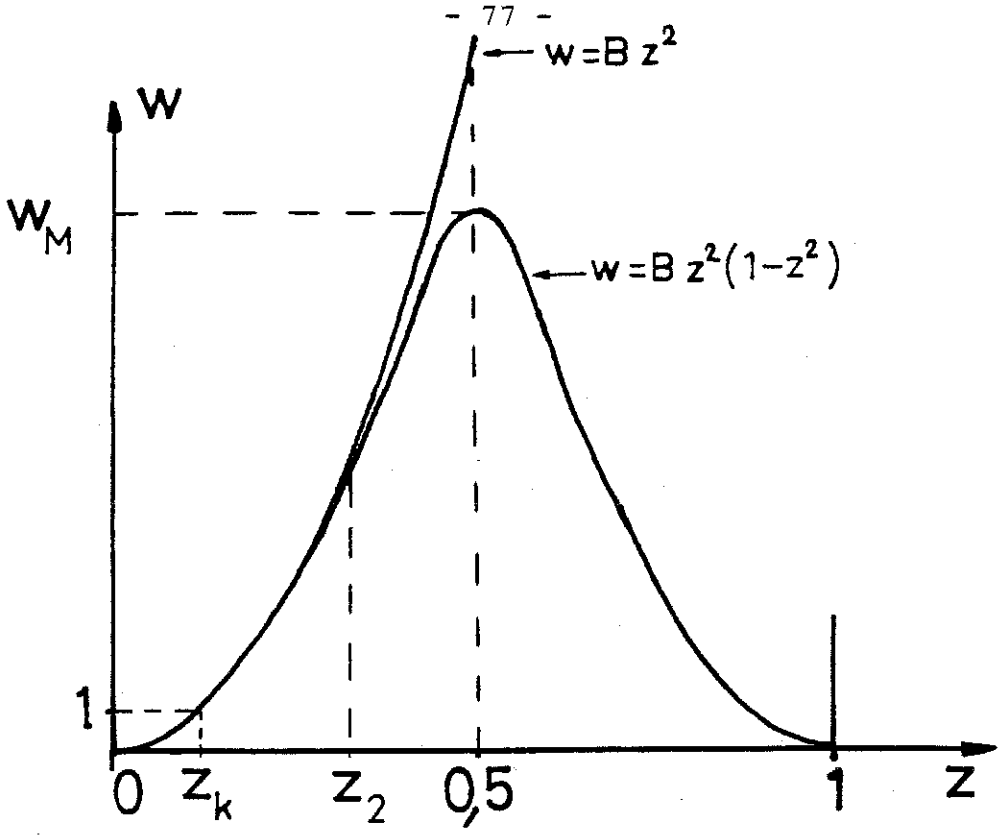


FIGURE 35 : *Profil de vitesse dans l'espace inter-électrode (sans dimension)*

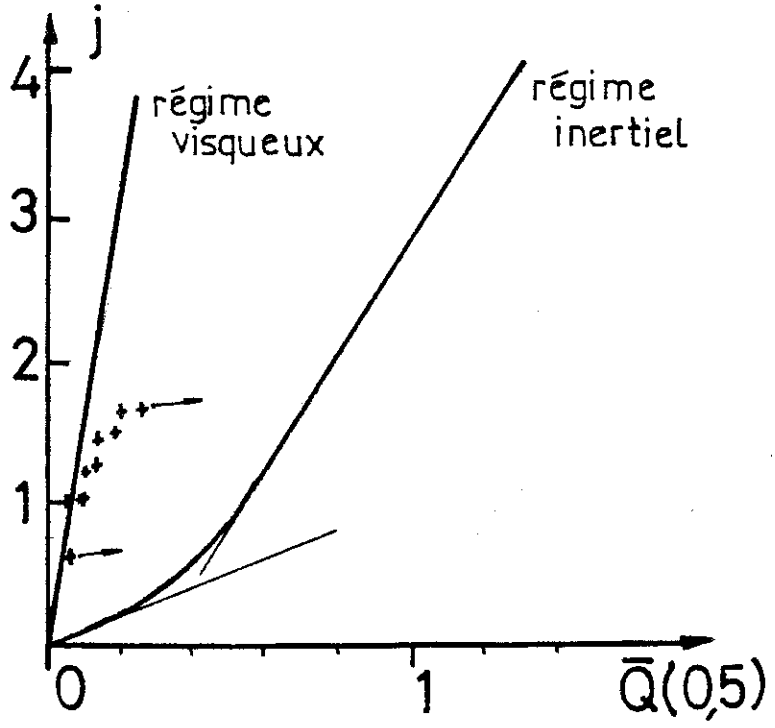


FIGURE 36 : *Densité de courant en fonction de la charge moyenne dans le coeur du liquide (sans dimension) : comparaison des points expérimentaux aux 2 hypothèses retenues pour le calcul*

La frontière $z = z_K$ correspond à l'endroit où la vitesse propre des ions est égale à la vitesse du liquide $w (z_K) = E (z_K)$. Dans la 1ère région, le courant de convection est négligeable et la répartition moyenne du champ y conserve les variations paraboliques $E (z) = a (z + b)^{1/2}$.

Dans la 2ème région, la vitesse du fluide est supérieure à la vitesse des ions et les colonnes retour du fluide sont vides de charges ($q = \overline{Q}$). Au centre, la vitesse w_M est maximale et le champ moyen est voisin de 1. Si la norme de w_M est grande devant 1, on admettra que l'approximation $w (z) = B z^2$ reste valable jusqu'à un point $z_2 > z_K$. Dans cette région, le courant s'écrit :

$$j = \overline{Q} (E + B z^2) = \overline{Q} (E + E_K \frac{z^2}{z_K^2})$$

En première approximation, on prend E constant dans cette région, ce qui est d'autant plus vrai que l'injection est faible. D'où :

$$j = 2 Q_K E_K = \overline{Q} E_K (1 + \frac{z^2}{z_K^2})$$

et par conséquent, en intégrant l'équation de POISSON :

$$E (z_2) - E_K = 2 z_K Q_K [\text{Arctg} (z/z_K)]_{z_K}^{z_2}$$

En prenant $z_2 = 0,5$, l'erreur relative est inférieure à 10 % et on obtient $E (z_2) = 1$, $z_K = B^{-1/2}$ d'où l'expression de E_K en fonction de j et de la vitesse maximum :

$$E_K = 1 - 2 \frac{j B^{-1/2}}{E_K} (\text{Arctg} (0,5/A^{-1/2}) - \frac{\pi}{4})$$

or $\quad E_K = a (z_K + b)^{1/2} \quad$ et $\quad j = \frac{a^2}{2}$

On en déduit : $E_o = a\ b^{1/2} = (E_K^2 - 2\ j\ z_K)^{1/2}$

En fait en $z = z_K$, $w_K = E_K$ et la part du courant de conduction compte pour moitié donc $\frac{a^2}{2} = \frac{j}{2}$ et :

$$E_o = (E_K - j\ z_K)^{1/2}$$

L'expression reliant E_o à j dépend de la norme de la vitesse. L'expérience montre que la vitesse maximum vaut la vitesse limite E.H.D.. On prendra B = 90 dans le calcul ce qui correspond à A = 17.

B - <u>Régime inertiel</u>

Quand le mouvement est turbulent, la charge moyenne est uniforme dans le coeur. Il faut par conséquent différencier 4 régions :

- $z < z_K$: dans la région frontalière, le transport par mobilité est dominant

- $z_K < z < z_1$: le transport par convection est dominant et les effets visqueux sont prépondérant

- $z_2 < z < 0,5$: le transport par convection est dominant et le mouvement est turbulent (la densité de charge est constante)

- $z_1 < z < z_2$: la perturbation de charges passe de la valeur

$$q = \overline{Q} \text{ à la valeur } q = \frac{\overline{Q}}{\sqrt{\frac{M}{3}}}$$

Comme précédemment, nous admettrons un profil de vitesse quadratique $w = A\ z^2$ jusqu'à $z = z_K$. La frontière z_K correspond à l'endroit où la vitesse propre des ions est égale à la vitesse du liquide ($w_K = E_K$). La frontière z_1 correspond à l'endroit où la vitesse du fluide atteint la vitesse limite E.H.D. : $w_M \simeq \frac{M}{3}$ (17 pour le C.P.). Au delà de cette frontière, on admettra que le mouvement est turbulent et que la norme des perturbations de vitesse selon Oz est constante. Quand l'injection est forte, le nombre de NÜSSELT $N_e = j/\frac{9}{8}\ \varepsilon\ K\ \frac{V^2}{d^3}$ prend une valeur constante ($N_e = 4$ pour le C.P.) indépendante de la tension et la densité de charge moyenne dans le coeur atteint environ l'unité ($\overline{Q}_o \simeq 1,3$ pour le C.P.).

En première approximation, nous prendrons un nombre de NÜSSELT constant égal à 4 pour une injection moyenne. Cette linéarisation de j ($\overline{Q}$) pour les fortes valeurs de j est en accord avec les résultats de LACROIX dans le nitrobenzène [25]. Nous avons choisi la variation j ($\overline{Q}$) donnée Fig. 36 pour assurer la continuité quand $\overline{Q} \longrightarrow 0$: près de $\overline{Q} = 0$, le liquide est immobile et $j = Q = C$.

En écrivant la continuité du courant, on peut estimer la densité de charge $\overline{Q}_1$ à la frontière z_1 :

$$j = 2\ \overline{Q}_K\ E_K = E_1\ \overline{Q}_1\ (\ 1 + 17\ )$$

Or $\quad E\ (\ 0,5\ ) \simeq 1$ et $E_2 = 1 - \overline{Q}\ (\ 0,5 - z_2\ )$

Nous admettrons que la variation du champ dans la zone (z_1, z_2) peut être estimée par $B\ E = \overline{Q}\ (\ z_2 - z_1\ )$ ce qui donne $E_1 = 1.\ \overline{Q}\ (\ 0,5 - z_1\ )$. Celà conduit à une discontinuité sur la valeur de $\overline{Q}$ en z_1 mais ne doit pas modifier sensiblement les résultats. Un calcul similaire à celui exposé ci-dessus permet de connaître E_K puis E_o à partir de j à condition de connaître la valeur de z_1. L'expérience montre que l'épaisseur de la couche limite est inférieure à 0,1. Par conséquent, l'estimation sur E_o sera comprise entre les 2 valeurs extrêmes calculées avec $z_1 = 0$ et $z_1 = 0,1$. ($z_1 = 0$ signifie que l'on néglige les variations de champ dans la couche limite. Cette approximation est très forte car on rencontre dans cette zone de très forte densité de charge).

Nous avons porté Figure 37 les variations du champ E_o en fonction du courant j dans chacune des hypothèses développées. Nous avons également porté Fig. 36 la valeur de la charge moyenne $\overline{Q}$ en z = 0,5 dans l'hypothèse du régime visqueux avec A = 17 et les résultats expérimentaux obtenus pour $t = 2\ t_T$. Les points expérimentaux dérivent dans le temps comme indiqué sur le diagramme. Celà prouve que le régime hydrodynamique n'est pas établi instantanément et que la turbulence n'est pas pleinement développée au moment de la mesure.

Par conséquent, nous avons tracé Fig. 38 les variations de j en fonction du champ estimé près de l'injecteur. Ces courbes montrent que la variation de j est quasiment exponentielle pour $80 < E < 300$ kV/cm et on déduit la valeur de E_c de l'ordre de $E_c = 31$ kV/cm. En faisant l'hypothèse que $\varepsilon/\varepsilon_c = 10$ (on admet pour l'eau $\varepsilon/\varepsilon_c = 13$ [18]), nous pouvons calculer l'épaisseur de la barrière de potentiel : a = 15 Å. Cette valeur est 2 à 3 fois plus grande que la valeur usuelle de l'épaisseur de la couche compacte : la couche compacte composée de dipoles d'ions ou de molécules adsorbés, ne peut dépasser 1 à 2 couches moléculaires et son épaisseur doit être de l'ordre de 5 à 10 Å. Notre résultat tend à prouver que l'ion n'est pas libre sitôt extrait de la couche compacte.

Nous discuterons ce point plus en détail au Chapitre suivant.

2) Influence de la température

D'après les expressions données au Chapitre I, on voit que la valeur de j_s ainsi que la valeur de E_c dépendent de la température. Pour vérifier la validité du modèle, nous avons fait varier la température dans les limites extrêmes permises par le matériel et le liquide ($-35°C < T < 80°C$).

La température modifie également la viscosité η et la constante diélectrique ε_r. Pour T variant de - 35° C à 80°C, η varie de 170 cP à 12 cP et ε_r varie de 82 à 53 [48]. Nous ferons l'hypothèse que la valeur de $\varepsilon/\varepsilon_c$ varie très peu quand ε_r varie de 82 à 53. Par conséquent, tant que le courant reste limité

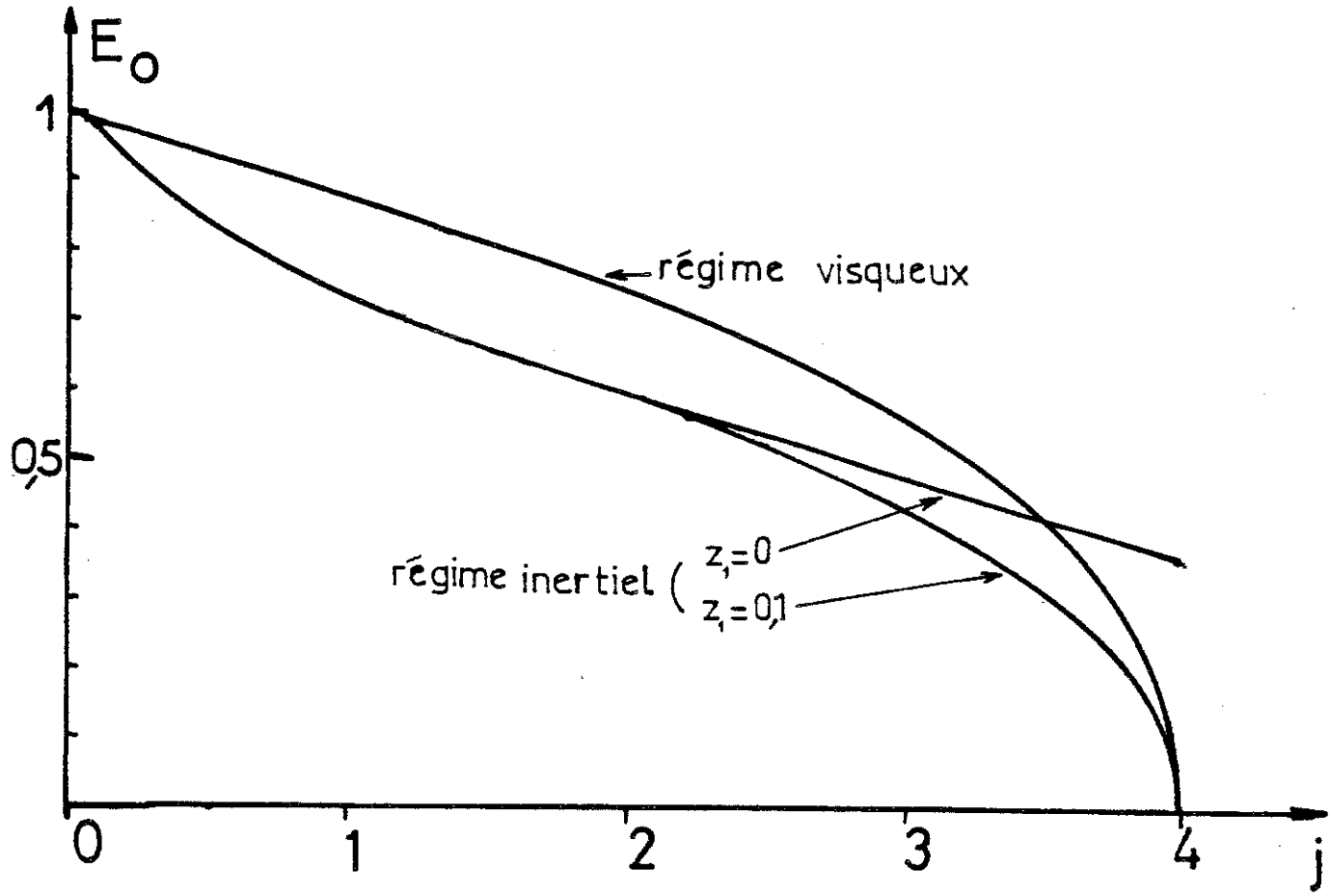


FIGURE 37 : *Variation théorique du champ sur l'injecteur en fonction du courant (sans dimension)*

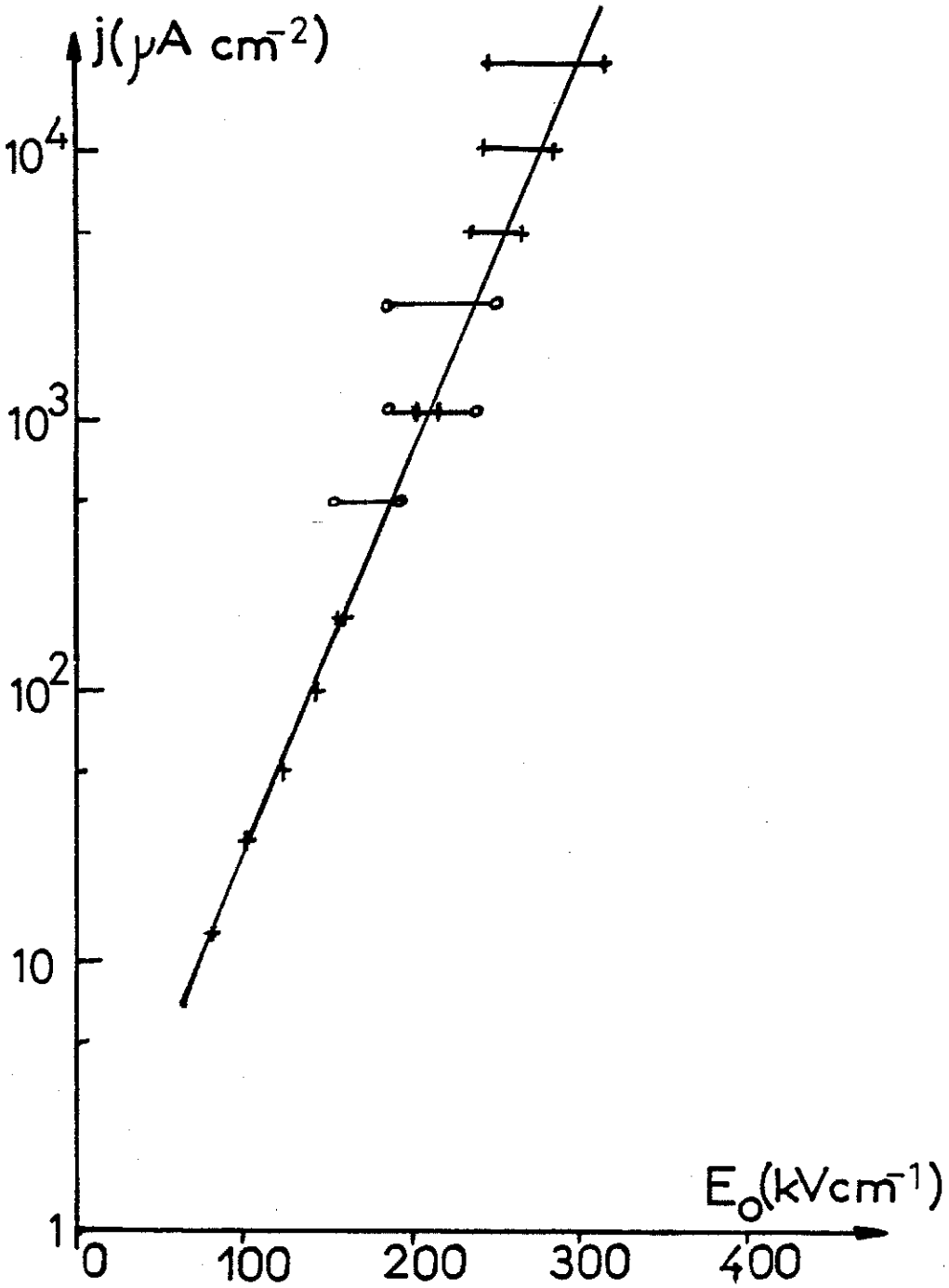


FIGURE 38 : *Variation de Log j en fonction du champ estimé sur l'injecteur (0,1 mm < d < 2 mm)*

par la cinétique électrochimique, ces modifications de la viscosité et de la permittivité diélectrique ne modifient pas le courant. Seule les propriétés de transport de charges par convection seront modifiées, et par suite le calcul du champ près de l'injecteur, quand la charge spatiale n'est plus négligeable. En utilisant les résultats connus de la convection de charge en injection forte [25], nous obtenons les valeurs suivantes :

T	ρ g/cm^3	ε_r	η cP	$K_{cm^2/v.s.}$	$K_{H_{cm^2/v.s.}}$	M	N_e
- 35°C	1,3	83	18	$1,9\ 10^{-5}$	$2,5\ 10^{-3}$	395	11
20°C	1,2	66	2,5	$1,4\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-3}$	50	4
80°C	1,2	53	1,2	$3\ 10^{-4}$	$2,2\ 10^{-3}$	22	2,7

Des variations de Log j/j_s en fonction du champ sur l'injecteur, pour plusieurs températures (Fig. 39), on déduit la variation de E_c en fonction de T (Fig. 40). La variation est presque linéaire comme le prévoit l'expression théorique ce qui montre que l'épaisseur de la barrière a ne dépend pas de la température.

La valeur de j_s est obtenue en extrapolant à E = 0 les courbes Log j fonction de E. Compte-tenu de l'incertitude sur la pente et les écarts obtenus d'une expérience à l'autre, les valeurs de j_s sont très dispersées. En utilisant la relation $j_s = k_{AB}\ N_A\ e \exp(-V_{AB}\ e/kT)$, on peut calculer un ordre de grandeur de la barrière de potentiel V_{AB} d'après la variation de Log j_s en fonction de $\frac{e}{kT}$ (Fig. 41). On obtient V_{AB} de l'ordre de 0,3 $\pm$ 0,2 volt. Ceci est la valeur absolue du potentiel de la réaction électrochimique qui est à l'origine des ions injectés.

3) Influence de la résistivité

En ajustant la résistivité entre $\rho = 5\ 10^7\ \Omega$ cm et $\rho = 10^{11}\ \Omega$ cm, nous voyons (Fig. 32) que les courbes j (E)

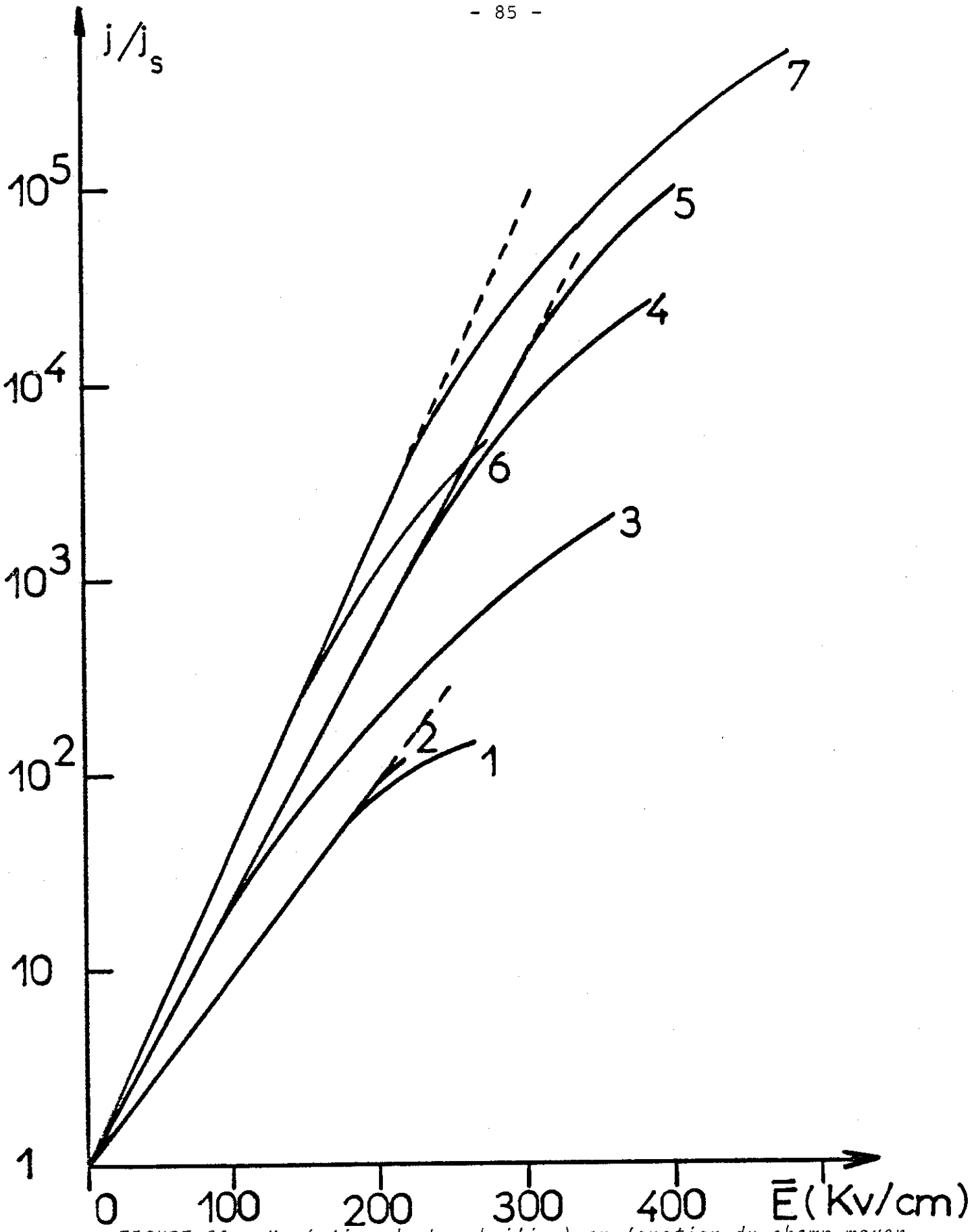


FIGURE 39 : Variation de Log (j/j_s) en fonction du champ moyen à différentes températures :

T = 80°C 1 : d = 0,32 mm ; 2 : d = 0,25 mm

T = 20°C 3 : d = 0,85 mm ; 4 : d = 0,30 mm ; 5 : d = 0,20 mm

T = 35°C 6 : d = 0,38 mm ; 7 : d = 0,06 mm

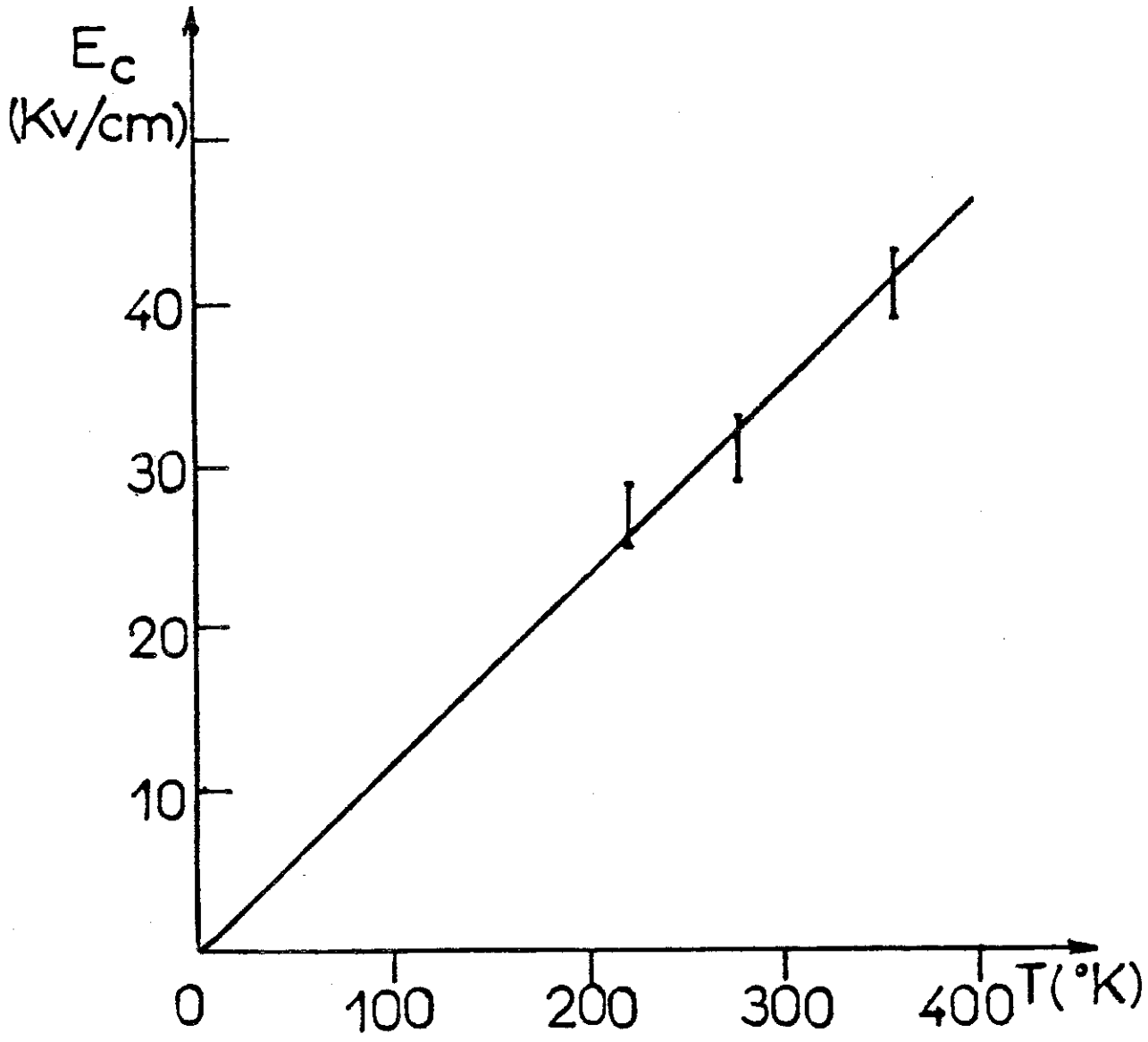


FIGURE 40 : *Variation du paramètre E_c en fonction de la température*

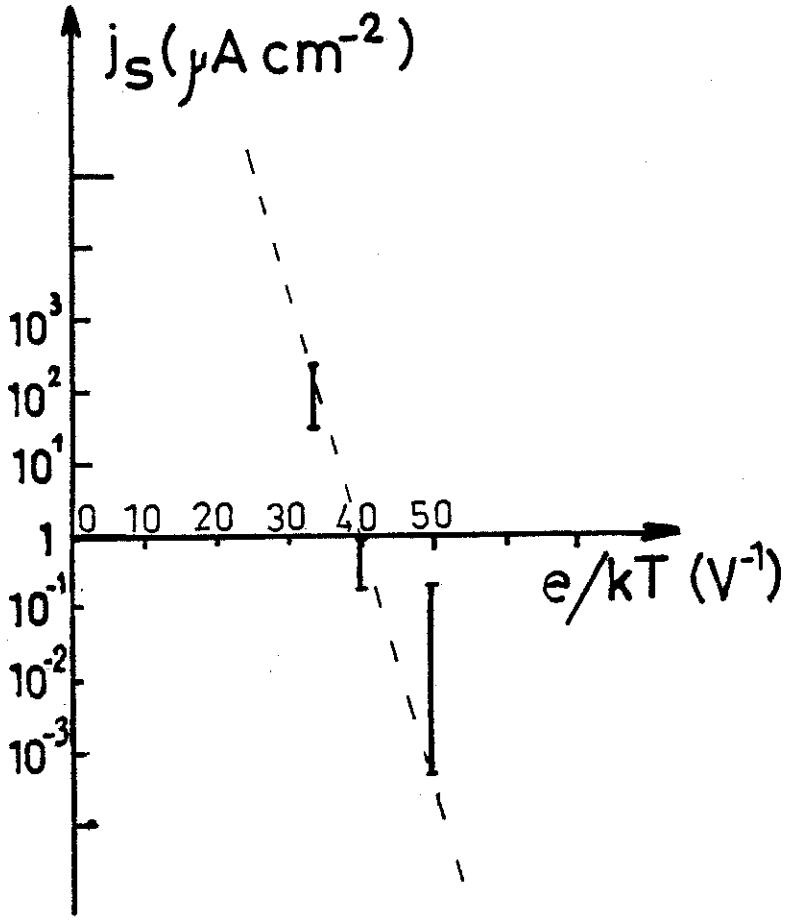


FIGURE 41 : *Variation du paramètre j_s en fonction de la température*

qui dépendent de ρ aux champs faibles se rejoignent en une courbe unique : aux champs très intenses le courant ne dépend pas de la résistivité (Fig. 42). Ce résultat montre que la densité volumique n_A de l'espèce réagissante est indépendante de la résistivité et que les ions présents dans le volume n'interviennent pas dans le mécanisme de création de charges. La structure de la couche compacte n'est pas affectée par les impuretés dissoutes tant que ρ est compris entre $5\ 10^8$ et 10^{11} Ω cm. Ce résultat est en accord avec le fait que le potentiel ψ_o est constant dans cette gamme de résistivité.

4) Influence de la nature du métal

Le modèle proposé $A + e^- \longrightarrow B$ permet de décrire assez bien les expériences, mais il ne tient pas compte du potentiel d'extraction du métal ϕ_M. Pour voir si la nature du métal modifie la cinétique de la réaction globale (Métal + $A \longrightarrow B$) nous avons tracé les caractéristiques j (E) avec des électrodes d'Aluminium et de Platine. On obtient les résultats suivants :

Métal	j_s µA/cm^2	E_s kV/cm	ϕ_M V
Acier inox	0,5 à 1	32 ± 2	7,9 (Fe)
Platine	0,02 à 0,01	31 ± 4	9,0
Aluminium	0,8 à 1,5	28 ± 3	6,0

Ceci montre que l'épaisseur de la barrière de potentiel ne dépend pas du métal. Par contre, le courant de saturation j_s dépend sensiblement de la nature de l'électrode : il est d'autant plus petit que le potentiel ϕ_M est grand. Nous verrons s'il est possible de modifier le modèle de façon à pouvoir interpréter l'influence de la nature du métal sur le courant d'échange j_s.

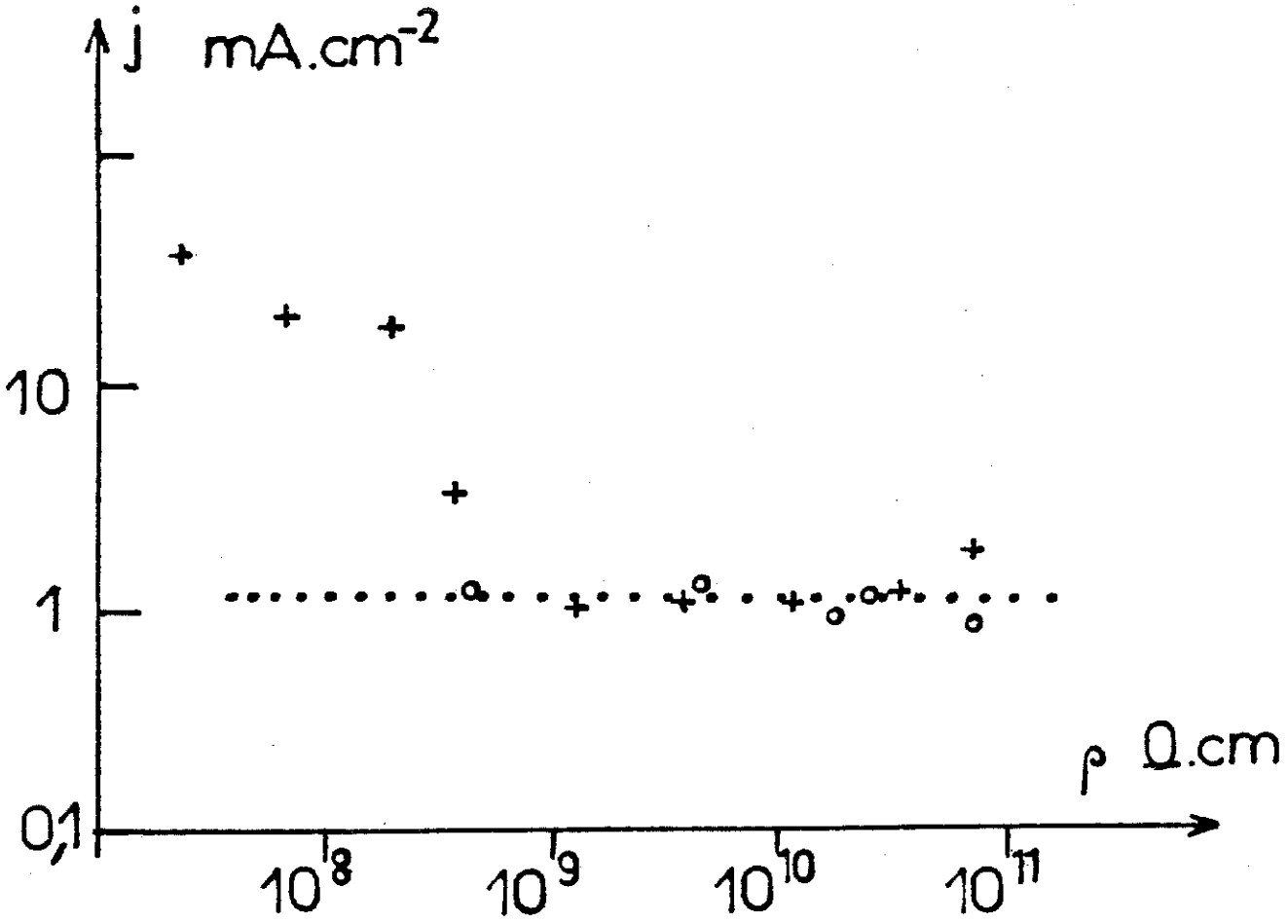


FIGURE 42 : *Variation de la densité de courant stationnaire pour E = 300 kV/cm en fonction de la résistivité*

+ : d = 0,8 mm *• : d = 0,25 mm*

5) Conclusion

Nos expériences confirment que l'injection de charges négatives quand le champ dépasse 100 kV/cm est la conséquence d'une réaction électrochimique qui a lieu au voisinage immédiat de l'électrode. La variation de j en fonction du champ local E_o est quasiment exponentielle, la barrière de potentiel de la réaction a pour hauteur 300 mV et pour épaisseur 15 Å quand l'électrode est en acier inox. La hauteur de la barrière ou la constante cinétique k_{AB} dépendent de la nature de l'électrode. L'injection ne dépend pas du nombre d'ions résiduels dans le volume.

Ceci pose le problème de la nature des espèces impliquée dans la réaction. Les fortes valeurs de j ainsi que la régularité du phénomène conduisent à penser que le C.P. lui-même est réduit à la cathode. En effet, la pureté ionique du liquide est telle qu'il paraît difficile d'obtenir des densités de courant pouvant dépasser 10 mA/cm^2. Il faudrait que le courant de diffusion $j = D \frac{\partial q}{\partial z}$ soit suffisamment grand. Nous pouvons estimer quelle concentration d'électrolyte est nécessaire pour de tels courants en disant que dz est forcément plus grands que les plus petits tourbillons. Par un calcul de cascade d'échelle de tourbillons [49], on peut calculer la taille des tourbillons dissipatifs :

$n = \left(\frac{\eta^3}{\phi^3 \xi} \right)^{1/4}$ ou ξ est la puissance fournie au système. On obtient avec j = 10 mA/cm^2 et E = 300 kV/cm, n ≈ 1 µm et C > 10^{-2} mole/litre.

Ceci est confirmé par le fait que l'injection ne dépend pas de la présence d'ions dans le volume. Cette hypothèse n'est pas en désaccord avec les propriétés connues du C.P.. La réaction de réduction du C.P. a été mise en évidence en milieu conducteur en présence de perchlorate de tétraéthylamonium par DEY et SULLIVAN [50] :

$$CP + 2\ e^- \longrightarrow CO_3^{--} + CH_3 - CH = CH_2$$

Cependant, la valeur de potentiel de réduction 0,3 volt correspond à une espèce facilement réductible ce qui ne semble pas être le cas du C.P. [52].

De plus, il est connu que certaines substances neutres peuvent être bien plus facilement réduites. En particulier, on ne peut négliger la présence d'eau dont la concentration est toujours au moins égale à 10^{-2} mole/litre (imposée par la présence de l'électrodialyseur). Des mesures effectuées directement sur la colonne de distillation semblent prouver que l'on peut écarter cette hypothèse. Il reste également l'oxygène atmosphérique. Nous avons vérifié en dégazant le liquide (P = 0,5 mm de Mercure) puis en le saturant avec de l'argon que les caractéristiques ne dépendent pas de la teneur en oxygène : j varie exponentiellement avec E et on obtient $0,3\ \mu A/cm^2 < j_s < 1\ \mu A/cm^2$, $31\ kV/cm < E_c < 35\ kV/cm$. Ces résultats sont tout-à-fait comparables à ceux obtenus en atmosphère non contrôlée.

CHAPITRE IV

DISCUSSION GENERALE

IV - 1 INTRODUCTION

Les différentes techniques utilisées pour étudier la conduction dans le carbonate de propylène nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes, et de mieux connaître les paramètres de la double couche : couche compacte et couche diffuse. Certains points restent à confirmer ou à discuter.

IV - 2 CHAMPS FAIBLES

Nous avons montré que le courant transitoire suivant un échelon de tension résulte de 3 mécanismes :

i - Le transfert d'une quantité de charge positive de l'anode à la cathode à une vitesse proche de la vitesse E.H.D.. Aux premiers instants, ce transfert de charge est assimilable à une injection de charge > 0.

ii - Une injection de charges qui suit la loi de saturation prévue par le modèle électrochimique.

iii - La conduction en volume due aux électrolytes qui restent en solution.

Le mécanisme (i) est le seul visible pendant le premier transit. Le nombre C qui caractérise cette injection positive peut s'écrire sous la forme :

$C = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\sigma}{\varepsilon E} = \frac{\sigma d}{\varepsilon V}$ Pour $\sigma = 1$ nC/cm^2 et $\frac{V}{d} = 100$ V/cm, on obtient

C = 2 ce qui correspond à une injection forte. Par conséquent, la variation sur le champ à travers cette couche chargée est de l'ordre de grandeur du champ. Cette variation est mesurable par effet KERR à condition d'utiliser un montage dont la sensibilité est inférieure à 100 V/cm. De plus, ceci est en accord avec le fait que le liquide se mette en mouvement quand on applique la tension : la tension critique dans le carbonate soumis à une injection forte est voisine de 10 volts, et la transition au régime turbulent est obtenue quand la tension vaut 90 volts.

Le mécanisme (ii) explique les variations du courant stationnaire (obtenu après environ 30 fois le temps de vol) en fonction de V et de d avec $j_s = 30$ nA/cm^2 et $E_s = 140$ V/cm. Ce courant est ensuite très stable dans le temps et le mécanisme ne semble pas dépendre de la quantité de contre-ions qui proviennent du liquide. On ne peut affirmer cependant que cette injection est absolument conforme au modèle :

- On ne peut observer la réponse transitoire car elle est masquée par le mécanisme (i). Nous ne pouvons écarter l'hypothèse selon laquelle l'injection ne commence qu'après une accumulation d'ions sur l'injecteur suffisante pour permettre les réactions électrochimiques à l'origine des porteurs.

- On ne connaît ni la nature ni le signe des charges injectées.

- La saturation n'est pas réellement atteinte et la transition entre les 2 régimes n'est pas très précise. Ceci s'explique par la présence d'ions résiduels dans le milieu, ou par le fait que plusieurs espèces chimiques sont mises en cause.

Les mesures de la résistivité en alternatif confirme l'existence du mécanisme (iii). Celà permet d'interprêter la lente décroissance du courant après le premier temps de vol. Aux injections de charges i et ii s'ajoute une épuration électrolytique dans un liquide qui est agité. Le champ moyen est alors constant, et la concentration de l'électrolyte décroît dans le temps. Le courant j décroît exponentiellement avec le temps, la constante de temps vaut $\tau_D = d/2\ K\ E$ dans le cas d'une électrolyte complètement dissocié [19] ou $\tau_D = 1/k_D$ dans le cas d'un courant limité par la dissociation [50]. Dans tous les cas, ces temps caractéristiques sont supérieurs ou égaux à 17 fois le temps de vol hydrodynamique, et ceci peut expliquer le fait que le courant stationnaire, atteint après environ 30 fois le temps de transit, a une valeur plus petite que le courant initial.

IV - 3 CHAMPS FORTS

Nous avons mis en évidence que le courant est dû à une injection de charges négatives qui commence sans retard mesurable (< 1 µs) après la mise sous tension. Les ions injectés proviennent d'une réaction électrochimique. Il semble que le C.P. lui-même est impliqué dans la réaction bien que l'on n'ait pas identifié les produits formés. Dans quelle mesure le modèle proposé est-il en accord avec les résultats obtenus et jusqu'à quelle valeur du champ ce mécanisme est-il observé ? Que se passe-t-il aux champs forts près de l'anode ?

1) Géométrie lame-plan

Cette géométrie dissimétrique présente 2 avantages :

- Sur la lame le rayon de courbure r_o est très petit et le champ harmonique (à t = 0) peut y être très grand. Une approche classique pour estimer le champ harmonique est d'assimiler cette géométrie à un fil de rayon r_o centré dans un cylindre de rayon d. Le champ, en l'absence de courant vaut, sur le fil,

$$E = \frac{V}{r_o \, \mathrm{Log} \, (d/r_o)}.$$

- Le champ est bien plus grand sur la lame que sur l'autre électrode et il est possible en changeant la polarité de différencier les phénomènes de cathode et d'anode.

Nous avons mesuré le courant stationnaire dans cette géométrie avec des lames de différente nature (acier, aluminium, platine) des rayons de courbure r_o différents (5 µm, 10 µm, 20 µm, 50 µm) et en faisant varier la distance inter-électrode d.

L'expérience montre (Fig. 43) que pour les tensions faibles ($V \lesssim 2$ kV) les valeurs des courants en polarité positive et négative sont du même ordre de grandeur. On remarque cependant que le courant en polarité positive est très souvent supérieur

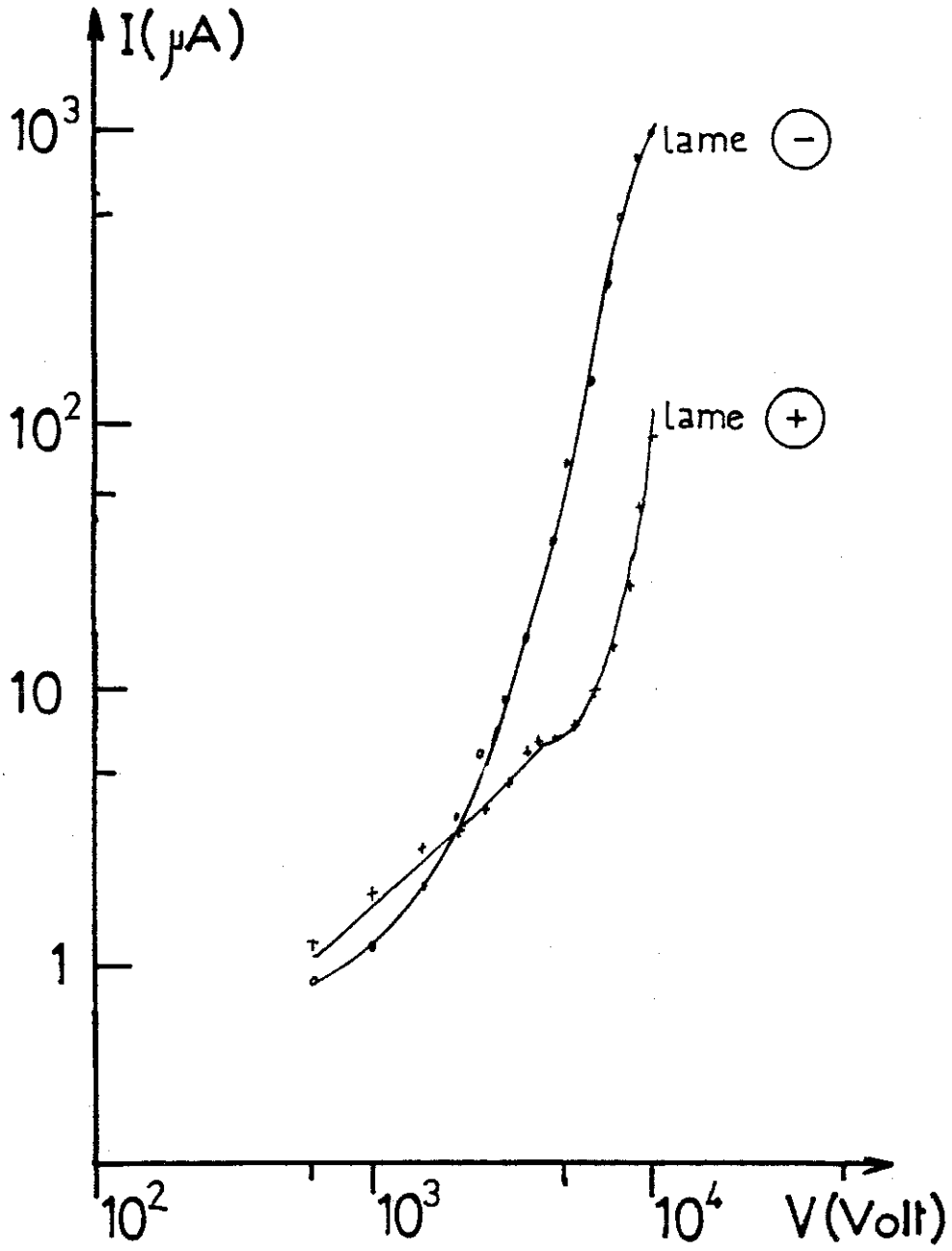


FIGURE 43 : *Caractéristique courant-tension en géométrie lame-plan, acier inox :*

r_o = 10 μm ; d = 1 mm

au courant en polarité négative. Par conséquent, le courant n'est pas uniquement dû à un courant d'électrolyse mais aussi à des mécanismes d'injections qui diffèrent selon la polarité.

Quand la tension augmente les courants en lame négative augmentent bien plus vite qu'en lame positive. Les valeurs peuvent être 10 à 100 fois plus grandes. Ceci est en accord avec le fait qu'en géométrie plane, le courant est essentiellement dû à l'injection négative quand le champ dépasse 100 kV/cm.

Peut-on avec ces mesures évaluer la valeur de E_c ? Celà semble difficile car dans cette géométrie, l'influence de la charge d'espace est très vite prépondérante, comme nous le montrons plus loin. La variation du courant avec la tension ne peut être exponentielle que pour les faibles valeurs du courant d'injection. Or aux tensions faibles, seul le courant de conduction est visible. Pour vérifier les résultats, nous avons calculé théoriquement la caractéristique courant-tension avec les paramètres obtenus en géométrie plane, en faisant les hypothèses suivantes déduites des observations expérimentales :

- La charge est convectée par un jet de liquide d'angle $\alpha = 60°$ de la lame au plan.

- La vitesse du jet, déduite des courants transitoires, est voisine de la vitesse limite E.H.D. ($U = 4.10^{-3}$ V/d). La mobilité apparente K_H' sera prise constante entre la lame et le plan.

En introduisant la valeur E_o du champ sur l'injecteur, l'expression de E (r) est donnée par :

$$E^2 (r) = E_o^2 \frac{r_o^2}{r^2} + \frac{I}{\alpha \, l \, K_H' \, \varepsilon} (1 - \frac{r_o^2}{r^2})$$

E_o est relié à j par l'expression $j = j_s \exp (E_o/E_c)$.

Pour les fortes valeurs du courant, le champ est sensiblement constant dès que $r = 3\ r_o$. Le courant est alors limité par la charge d'espace : $I = \dfrac{\alpha\ l\ K_H'\ \varepsilon\ V^2}{d^2}$.

Ce calcul, bien qu'approximatif, permet d'approcher assez bien les résultats expérimentaux (**Fig. 44 et 45**). Les courants limités par la charge d'espace pour $I > 1$ mA, suivent les variations prévues par le modèle jusqu'à des densités de courant sur la lame approchant 1 A/cm^2 ce qui correspond à un champ $E_o = 460$ kV/cm. Notons que le champ harmonique correspondant vaut 2 MV/cm et que l'injection réduit considérablement le champ local.

En polarité positive, le courant est bien plus faible. On note cependant une nette croissance avec la tension pour $V > 5$ kV. Les champs harmoniques correspondant sont bien trop faibles pour qu'on puisse envisager une ionisation par le champ. Nous avons porté les variations de Log j en fonction de $\sqrt{V}$ dans le but de comparer cette variation avec celle obtenue théoriquement avec la loi de dissociation renforcée par le champ. Nous obtenons expérimentalement $j_+ \propto \exp \sqrt{V/800}$ (V en volt) pour $r_o = 5$ µm. En admettant que localement, le champ est voisin du champ harmonique (le courant est faible devant le courant limité par charge d'espace) on devrait obtenir $j_+ \propto \exp \sqrt{V/730}$, d'après la forme asymptotique de la fonction F (b). La dissociation renforcée permet ainsi d'interpréter la croissance observée en polarité positive mais l'étude n'est pas assez avancée pour conclure et écarter toute hypothèse de réactions électrochimiques donnant des espèces positives. De plus, il ne faut oublier la contribution des phénomènes d'injection ayant lieu sur la cathode : le champ reste modéré (< 100 kV/cm) mais sur une surface grande devant celle de la lame.

2) Comparaison avec d'autres liquides

Le modèle prévoit que le taux de croissance du courant aux champs forts dépend du rapport $\varepsilon_r/\varepsilon_c$, de a et de T et est indépendante de la nature de la réaction. Nous avons voulu comparer

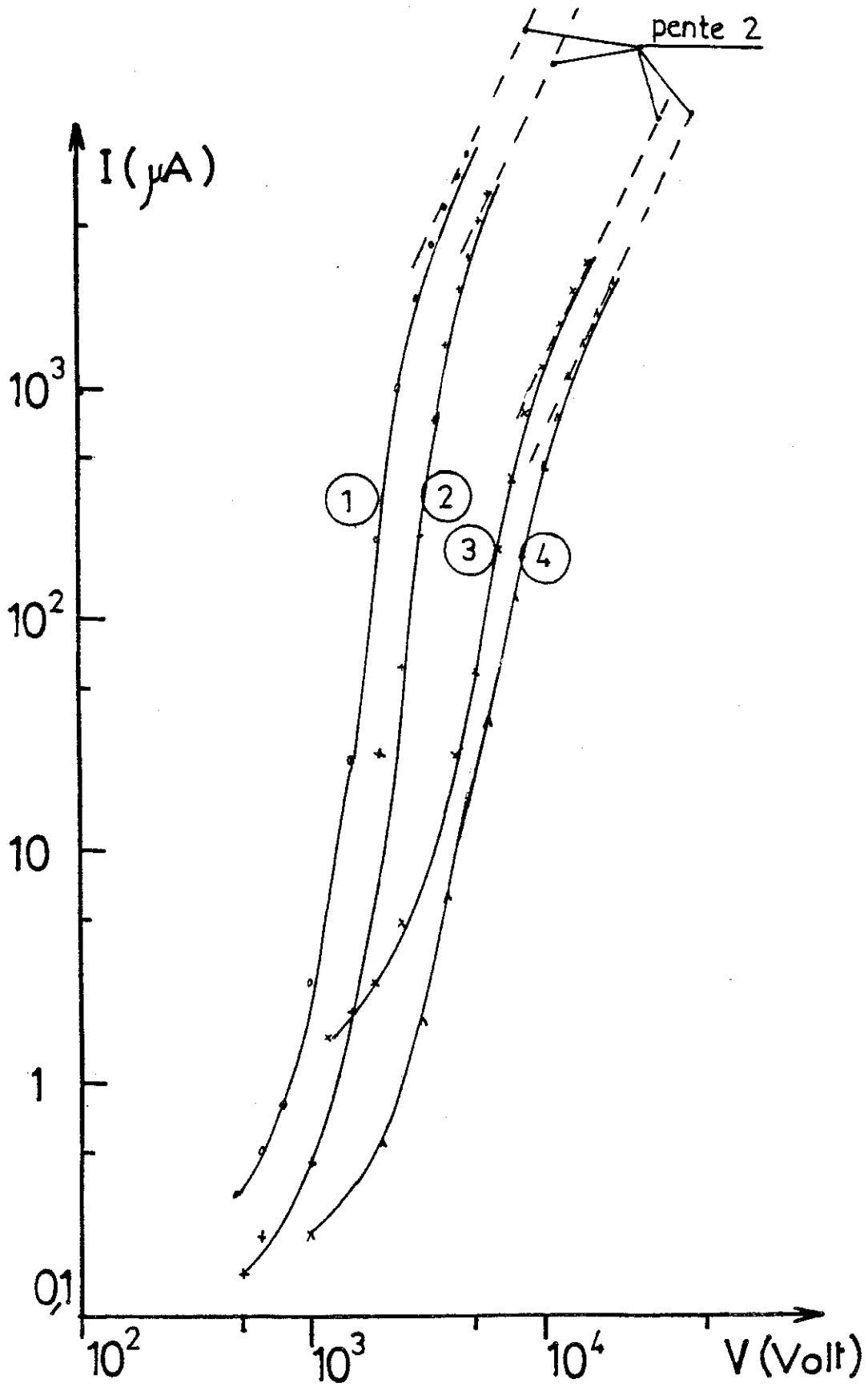


FIGURE 44 : *Caractéristique courant-tension en géométrie lame-plan, acier inox, r_0 = 10 µm*

1 : d = 0,3 mm ; 2 : d = 0,4 mm ;

3 : d = 1 mm ; 4 : d = 2 mm

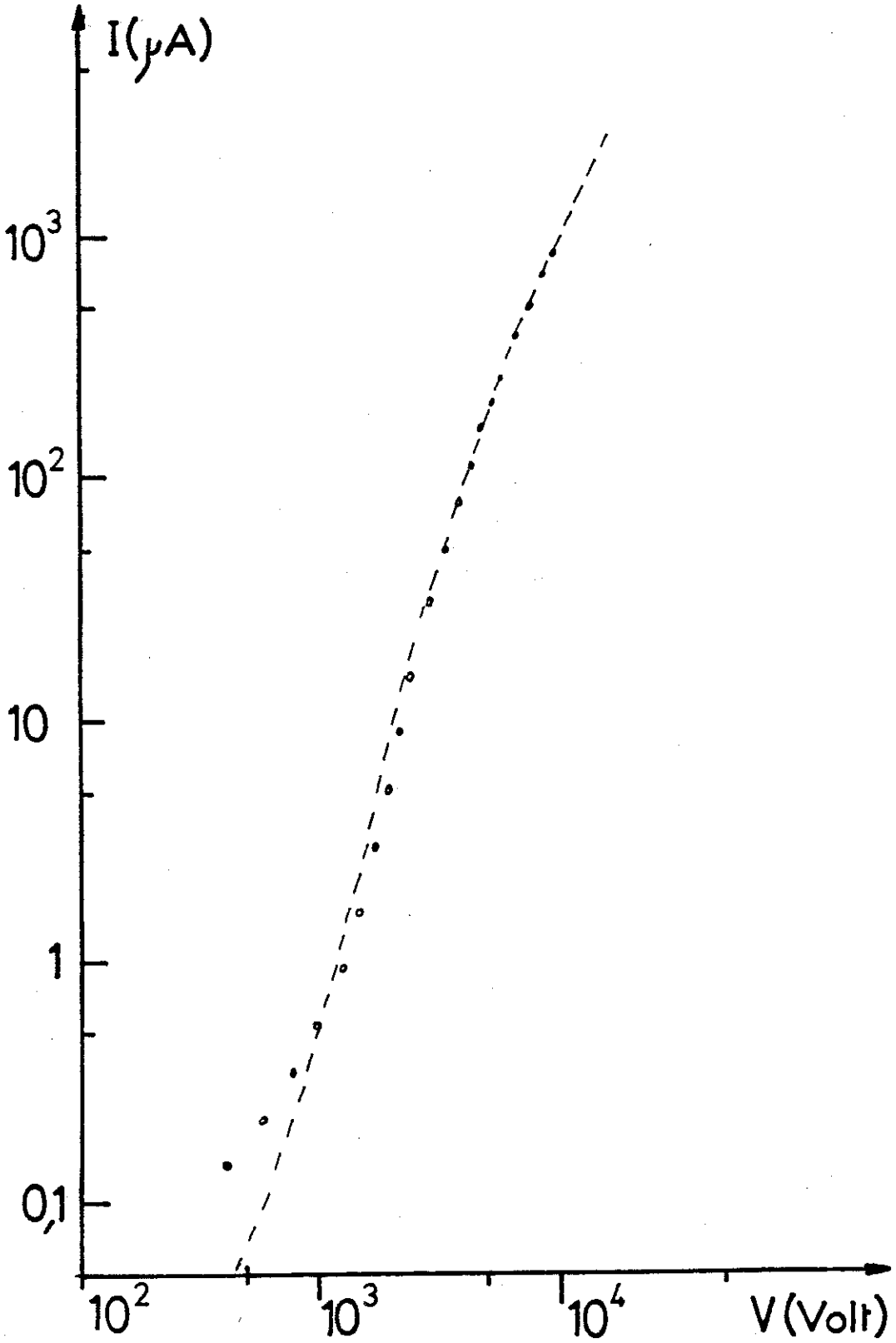


FIGURE 45 : *Caractéristique courant-tension en géométrie lame-plan :*
● *platine ;* r_o = 25 μm ; *d* = 1,2 mm
--- *courbe théorique*

les résultats obtenus dans le C.P. avec ceux obtenus dans d'autres liquides dont les valeurs de la constante diélectrique sont différentes. Nous avons choisi le nitrobenzène ($\varepsilon_r = 36$) dans lequel la formation de l'anion a déjà été mis en évidence et le tetraméthylurée ($\varepsilon_r \simeq 23$).

Des variations de Log j en fonction de V pour différentes distances (Fig. 46 et 47) on déduit que :

- Le courant est une fonction du champ.

- La loi d'injection varie exponentiellement avec le champ.

(L'injection dans le tetraméthylurée n'a pas encore été confirmée). Les paramètres E_c valent E_c (NB) $\simeq$ 35 kV/cm pour le N.B. et E_c (TMU) = 55 kV/cm pour le T.M.U.. Les courants j_s valent respectivement j_s (N.B.) = 0,4 $\pm$ 0,2 $\mu A/cm^2$ et j_s (T.M.U.) = 1,5 $\pm$ 0,5 $\mu A/cm^2$. L'épaisseur a doit assez peu varier d'un liquide à l'autre et on en déduit que le rapport $\varepsilon/\varepsilon_c$ décroît avec ε_r, résultat prévisible bien qu'on ne puisse pas le comparer à des valeurs chiffrées

3) Validité du modèle

La loi d'injection négative est confirmée jusqu'à des champs approchant 500 kV/cm. Les paramètres caractérisant la loi sont $j_s \simeq 1$ µA et $E_c \simeq 32$ kV/cm. Le modèle proposé permet de décrire toute la courbe mais compte-tenu des valeurs de j_s, il ne semble pas possible que ce soit la même réaction électrochimique observée en champ faible et en champ fort.

Ce modèle repose sur l'hypothèse selon laquelle la réaction est réversible : $A + e \rightleftharpoons B$. Nous avons montré que seule une réaction faisant intervenir le carbonate de propylène pouvait expliquer de telles densités de courant. Or les réactions de réduction du C.P. ne sont pas "réversibles". En effet, la réaction globale $CP + 2\ e^- \longrightarrow CO_3^{--} + CH_3 - CH = CH_2$ masque plusieurs étapes du processus. Le schéma réactionnel s'écrit :

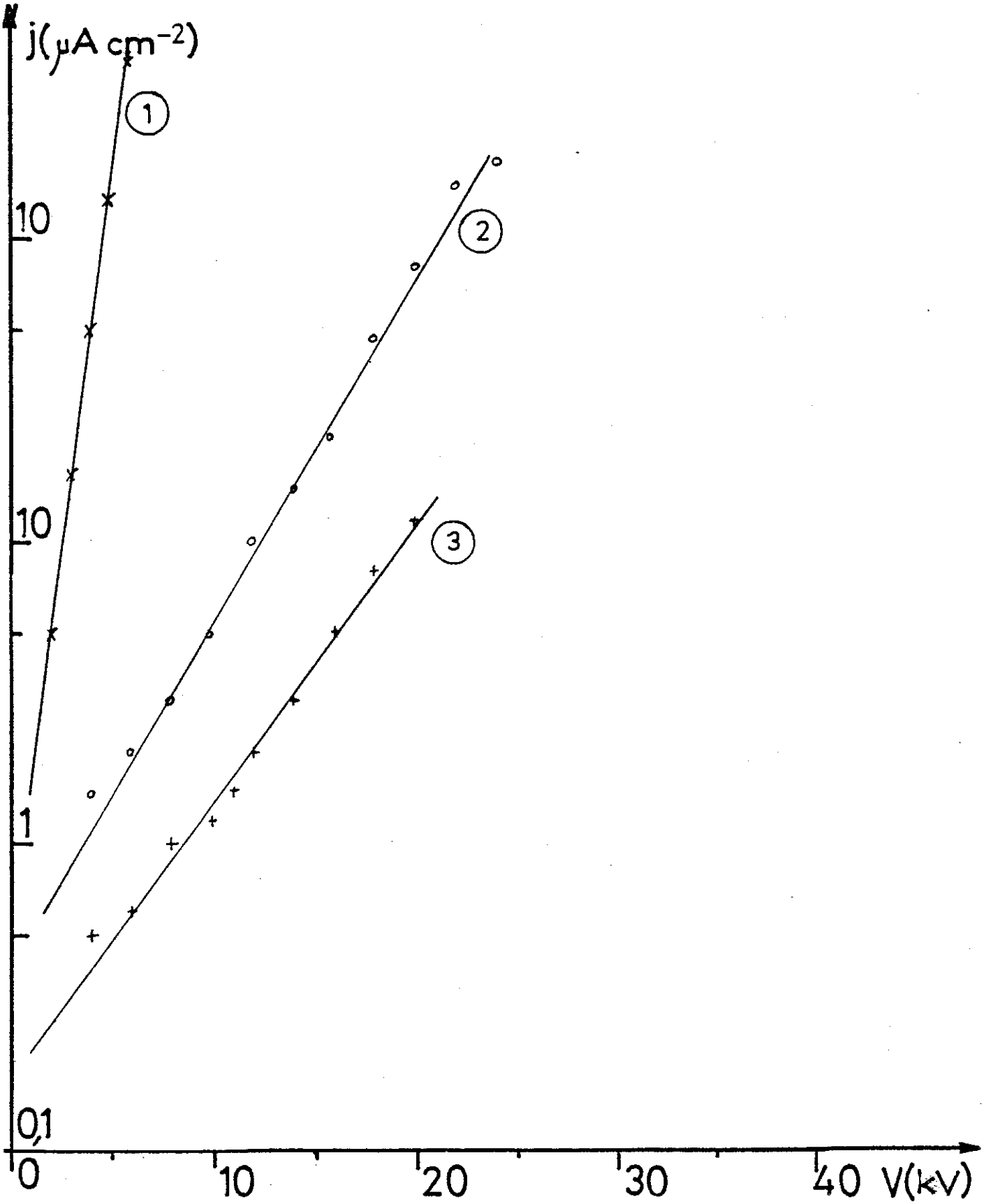


FIGURE 46 : *Caractéristiques densité de courant-tension dans le N.B. : 1 : d = 0,25 mm ; 2 : d = 1 mm ; 3 : d = 1,4 mm*

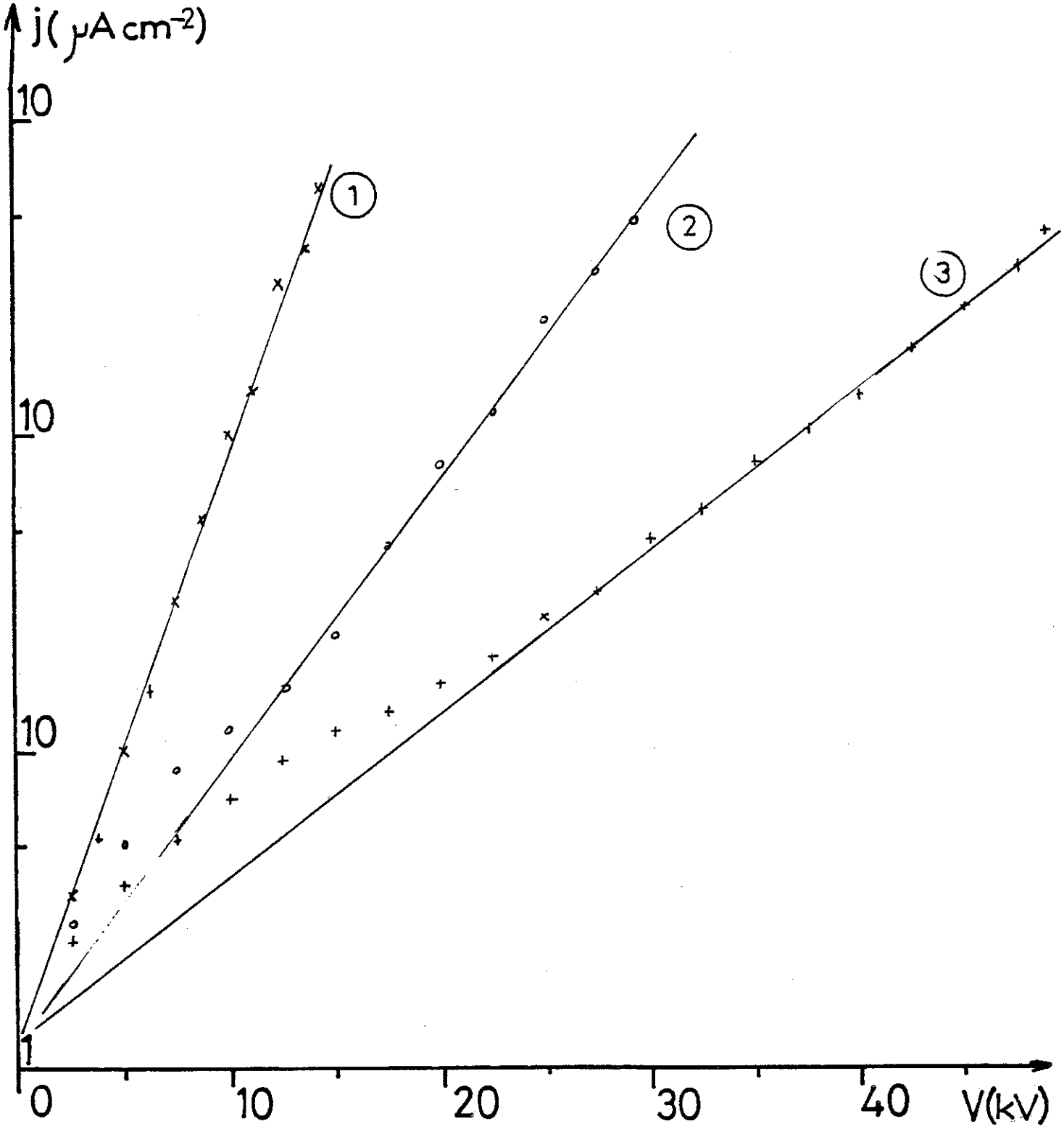


FIGURE 47 : *Caractéristiques densité de courant-tension dans le T.M.U. : 1 : d = 0,46 mm ; 2 : d = 0,8 mm ; 3 : d = 1,3 mm*

$$e + \text{Métal} + CP \rightleftharpoons CP^{\bar{\cdot}}$$

$$e + \text{Métal} + CP^{\bar{\cdot}} \rightleftharpoons CP^{\bar{\cdot}\bar{\cdot}} \longrightarrow CO_3^{--} + CH_3 - CH = CH_2$$

qui en présence d'eau donne [52] :

$$CO_3^{--} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{-} + OH^{-}$$

et

$$OH^{-} + CP + H_2O \longrightarrow HCO_3^{-} + H_2\underset{\underset{OH}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$$

L'étape de transfert d'un électron pour former un radical-anion est réversible. Ce premier processus a été mis en évidence dans le nitrobenzène ou le radical $NB^{\bar{\cdot}}$ est stable [10].

De plus, pour les champs suffisamment intenses ($E > E_s$), seul le courant direct est à prendre en compte.

La question se pose de savoir si l'espèce qui reçoit un électron est en contact (désolvatée) avec le métal ou située sur le plan d'approche minimum. En électrochimie, il est usuel de penser que l'étape première et le transfert d'un électron par effet tunnel sur l'espèce adsorbée à la cathode puis l'ion formé est extrait de la couche compacte pour être entraîné dans le liquide.

Nos résultats sont compatibles avec une telle hypothèse : l'épaisseur de la barrière a ne dépend pas du métal, alors que le courant j_s en dépend. Supposons le mécanisme suivant : au cours d'une première étape, l'électron doit quitter le métal pour se fixer sur un site possible situé à la distance a'. Ce passage se fait par effet tunnel à travers une barrière V_1 qui est la somme du potentiel coulombien qui retient l'électron près du métal, et d'un puits de potentiel distant de a' du métal. Cette étape de formation d'une espèce $B_{lié}$ est suivie d'une étape d'extraction au-dessus de la barrière de potentiel de la double couche V_2 :

$$e + \text{Métal} + A \rightleftarrows B_{\text{lié}} \rightleftarrows B_{\text{libre}}$$

$$z = 0 \qquad z = a' \qquad z = a$$

Comme on le voit sur la Figure 48, la barrière V_1 est d'autant plus grande que le potentiel d'extraction du métal est grand, tandis que la distance a' varie peu. La densité de l'espèce $B_{\text{lié}}$ varie avec la nature du métal ce qui explique que j_s est fonction de la nature des électrodes. C'est surtout sur la barrière V_2 que l'effet du champ est sensible, l'épaisseur de cette barrière ne dépendant que de l'encombrement géométrique des espèces.

Les expériences nous ont permis de calculer a et V_{AB}.

Nous avons obtenu a = 15 Å. Cette valeur est élevée si on admet que la couche compacte ne peut compter plus de deux couches de dipoles. Ce résultat est obtenu en posant $\varepsilon_r/\varepsilon_c \simeq 10$, et en admettant que $\beta = 0,5$.

Nous savons d'après BOCKRIS que pour l'eau le rapport $\varepsilon_r/\varepsilon_c$ vaut environ 13 mais nous n'avons pas d'indication sur la valeur de la **polarisabilité de la molécule de C.P. déjà orientée** parallèlement au champ, ni sur la valeur réelle de β. Ce calcul ne donne qu'un ordre de grandeur et la valeur obtenue peut varier d'un facteur 2. De plus, nous avons fait l'hypothèse que le champ agissant sur l'interface est constant sur toute la surface. Ceci peut être admis à juste titre quand le liquide est très conducteur : toute la chute de potentiel se fait sur la couche compacte d'épaisseur constante, qui peut être considérée comme un condensateur plan qui suit les irrégularités de la surface.

Quand le liquide est isolant, ces irrégularités modifient localement le champ d'un facteur qui peut dépasser l'unité (3 dans le cas d'une 1/2 sphère posée sur un plan). Comme la loi est très fortement non linéaire, le calcul avec l'hypothèse d'un champ constant sur l'électrode conduit à une sous-estimation de E_c donc à une surestimation de a. Il est difficile d'apprécier la valeur de cet effet sans connaissances plus précises de l'état de surface des électrodes. On peut penser que cet effet n'est pas très important, ne serait-ce que parce que le coefficient E_c varie peu quand on change d'électrode. En outre, l'effet de la charge d'espace tend à atténuer l'effet des irrégularités.

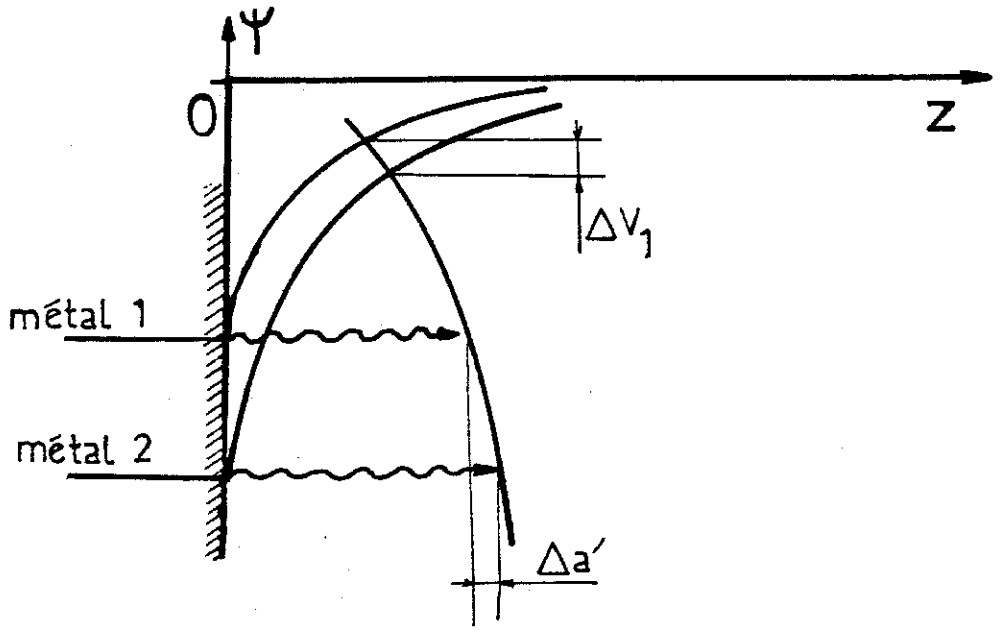


FIGURE 48 : *Influence du niveau de FERMI du métal sur la barrière de formation d'un ion*

L'effet est plus important en ce qui concerne la surface spécifique de l'électrode. Ceci peut être une raison pour laquelle les valeurs de j_s sont peu précises. De plus de petites variations sur la pente de la droite Log j en fonction de E donnent de grandes variations sur j_s. Il reste que les valeurs de j_s et la valeur estimée de la hauteur de barrière, $V_1 \simeq 300$ mV se rencontrent généralement avec des espèces très facilement réductibles (O_2 par ex) ce qui n'est pas le cas du C.P.. Or, il est difficilement pensable qu'une espèce différente du C.P. puisse permettre de telles densités de courant (1 A/cm^2), à cause de la limitation par la diffusion, sauf dans le cas d'une espèce déjà présente près du métal. On peut en effet envisager que les molécules d'eau résiduelles vont s'adsorber sur les électrodes et que l'eau est réduite quand on applique la tension :

$$H_2O + e \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$$

Cette réaction, mise en évidence en milieu conducteur, est suivie de l'hydrolyse du C.P. [52] quand la teneur en eau est supérieure à 10^{-2} mole/l :

$$OH^- + CP + H_2O \longrightarrow PD_{12} + HCO_3^-$$

Des mesures effectuées en continu pendant 200 heures, ainsi que la reproductibilité du phénomène, nous permettent d'écarter l'hypothèse de réactions consommant l'eau.

Ceci pose le problème de la validité du modèle. Il ne prend en compte que l'effet électrostatique du champ sur la barrière de potentiel. En particulier, celà suppose que le champ ne modifie pas la structure de la couche compacte, ce qui n'est certainement pas le cas : sous l'influence du champ, des ions peuvent s'accumuler près de la couche compacte. A l'effet électrostatique s'ajoute ΔV correspondant à la charge $\Delta\sigma$ ajoutée au "condensateur formé par la couche compacte". Un tel effet décrit par FELICI [53] modifierait les résultats dans le sens attendu. Ce modèle prend en compte l'effet du champ sur la barrière V_{AB}. On peut penser que cette barrière n'est pas celle de la réaction globale, mais celle d'une étape sur laquelle le champ agit de manière sensible : l'étape d'extraction à travers la couche compacte d'un ion déjà formé.

C O N C L U S I O N

L'étude de la conduction électrique dans le carbonate de propylène nous a permis d'apporter des éclaircissements sur la conduction des liquides polaires entre électrodes métalliques, aussi bien aux champs faibles ou modérés (0,1 kV/cm < E < 100 kV/cm) qu'aux champs forts (E > 100 kV/cm) ; en particulier, nous avons pu exprimer les lois de variation de façon quantitative.

Dans ce but, nous avons mis en oeuvre des techniques de mesure de courant, de distribution de champ, et de visualisation du mouvement du liquide et avons enregistré les réponses transitoires après application d'un échelon de tension. Ces mesures ont été effectuées principalement dans le carbonate de propylène purifié chimiquement, puis désionisé par électrodialyse.

Nous avons mis en évidence les points suivants :

- Aux champs faibles, le courant stationnaire résulte de la superposition d'un mécanisme de conduction due aux électrolytes résiduels présents dans le volume, et d'un mécanisme d'injection d'ions à l'interface métal-liquide. Celui-ci, décelable seulement si la pureté électrolytique est assez grande, résulte de réactions électrochimiques. Le courant est alors contrôlé par la cinétique de ces réactions. Dans le courant transitoire, à ces deux mécanismes s'ajoute un troisième phénomène qui est prédominant : le transfert d'une charge positive déjà présente au voisinage des électrodes avant application de la tension, qui sous l'action du champ se déplace de l'anode à la cathode. Cette charge est celle des ions contenus dans la couche diffuse. Ces mesures permettent de calculer le potentiel électrocinétique.

- Aux champs forts, les courants stationnaires et transitoires sont dus à une création de charges négatives à l'interface cathode-liquide, reproductible et stable dans le temps. Les porteurs de charge sont des ions jusqu'aux champs les plus intenses atteints sur la cathode (500 kV/cm en géométrie lame-plan). Les variations du courant en fonction de la tension sont en accord avec un modèle de cinétique électrochimique, où la hauteur des barrières de la réaction est altérée par le

champ. Ce modèle global, qui ne prend en compte que l'effet électrostatique du champ sur la couche compacte, permet de prévoir l'influence des différents paramètres sur les caractéristiques courant-tension. Celà confirme la nature électrochimique des mécanismes de création des ions, bien que nous n'ayons pas mis en évidence la nature des espèces réagissantes. En particulier, nous n'avons pas déterminé si l'eau résiduelle jouait un rôle dans les phénomènes d'injection, soit en étant réduite, soit en facilitant la réduction d'une autre espèce. Nos résultats tendent à montrer que le C.P. lui-même est réduit à la cathode. De ces mesures, nous avons déduit l'épaisseur et la hauteur absolue de la barrière de potentiel de la réaction.

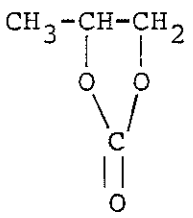
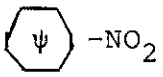
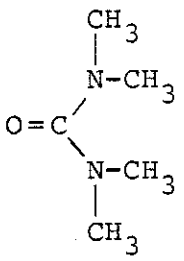
Dès que la tension appliquée dépasse quelques dizaines de volts, ce qui est toujours le cas dans nos expériences, le liquide est en mouvement électrohydrodynamique et la charge est transportée par convection. Pour tenir compte de cet effet, nous avons présenté un calcul d'électroconvection dans le cas d'injection faible à moyenne.

Le modèle électrochimique permet donc une approche quantitative des phénomènes. Il ne permet pas cependant d'interpréter tous les résultats. En particulier, il ne prend pas en compte la nature du métal et les paramètres caractéristiques (a, E_c, j_s, V_{AB}) sont encore imprécis. Des expériences complémentaires devraient permettre d'améliorer la précision.

Ainsi, des progrès importants seraient faits pour l'obtention d'une meilleure connaissance de la structure de la couche compacte. Il serait possible de mieux cerner le processus par lequel se fixe le potentiel des électrodes et de différencier les étapes successives du passage d'un électron du métal à l'espèce réduite. Dans ce sens, nous envisageons de modifier la structure de la couche compacte, soit en ajoutant au liquide très purifié des substances dissociables ou non, soit en utilisant des métaux dont la surface aura été contrôlée ou traitée préalablement. Ces études devraient permettre d'aborder les phénomènes de préclaquage.

A N N E X E

CARACTERISTIQUE DES LIQUIDES UTILISES

Nom	Formule Chimique	Constante diélectrique à 25°C	Masse Volumique g/cm^3	Viscosité Centipoise	Mobilité Ionique cm^2/v.s.
Carbonate de propylène C.P.		65	1,2	2,5	$1,4\ 10^{-4}$
Nitrobenzène N.B.		35	1,2	1,8	$2,3\ 10^{-4}$
Tétraméthy-lurée		23	0,97		

Les liquides sont désséchés sur colonne d'alumine puis distillés sous vide primaire.

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

[1] A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE
Chem. Phys. Letters, 18, 2, 235 (1973)

[2] R.J. JASINSKI
High Energy Batteries, Plenum Press, N.Y., (1967)

[3] J.C. FILIPPINI
Nouvelles cellules de KERR à liquides polaires et application à l'étude de l'effet KERR en fonction de la fréquence
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1971)

[4] G. BRIERE, N. FELICI
C.R.A.S.P., 259, 3237 (1964)

[5] P. ATTEN, J.P. GOSSE
J. Chem. Phys. 51, 7, 2804 (1969)

[6] E.J. HOPFINGER, J.P. GOSSE
The Phys. of Fluid, 14, 8, 1671 (1971)

[7] J.C. LACROIX, P. ATTEN, E.J. HOPFINGER
J. Fluid Mech., 69, 3, 539 (1975)

[8] P. ATTEN, J.C. LACROIX
J. de Mécanique, 18, 3, 469 (1979)

[9] N. FELICI
Rev. Gen. Elect., 78, 717 (1969)

[10] G. BRIERE, G. CAUQUIS, B. ROSE, D. SERVE
J. Chim. Phys., 66, 44 (1969)

[11] B. GOSSE, J.P. GOSSE, N. FELICI
J. Applied Electrochem., 5, 329 (1975)

[12] A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE
J. Electrostatics, 7, 205 (1979)

[13] P. CURIE
C.R.A.S.P., 134, 420 (1902)

[14] G. JAFFE
Ann. Phys. Lpz, 42, 303 (1913)

[15] H. SEEMAN
Ann. der Phys., 38, 781 (1912)

[16] NIKURADSE
Das Flussige Dielektrikum, Springer, Berlin (1934)

[17] G. JEANMAIRE
Rev. Gen. Elect., 74, 499 (1965)

[18] J.P. GOSSE
Conduction du nitrobenzène en haute tension : injections d'ions et phénomènes électrohydrodynamiques
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1969)

[19] R. TOBAZEON
Etude des phénomènes d'interface au contact d'un liquide isolant et d'un solide
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1973)

[20] B. GOSSE
Le rôle des phénomènes d'électrode dans la conduction des liquides isolants sous haute tension. Etude des mécanismes de création de porteurs de charge en liaison avec l'électrochimie
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1974)

[21] J.M. PROUD, J.J. AUBORN
Applied Phys. Letters, 27, 5, 265 (1975)

[22] K. DOKOTU, H. YAMADA, S. SAKAMATO
J. Chem. Phys., 69, 3, 1121 (1978)

[23] A. DENAT
Etude de la conduction électrique dans les solvants non polaires
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1982)

[24] W.F. SCHMIDT
I.E.E.E., EI-17, 6, 478 (1982)

[25] J.C. LACROIX
Instalités hydrodynamiques et électroconvections lors d'injection d'ions dans les liquides isolants isotropes
Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble (1976)

[26] P. LANGEVIN
Ann. Chim. Phys., 28, 433 (1903)

[27] N. FELICI
C.R.A.S.P., 256, 3254 (1963)

[28] P. ATTEN
Rev. Gen. Elect., 83, 143 (1974)

[29] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY
Modern Electrochemistry, Vol. 1, Plenum Press (1970)

[30] N. FELICI, P. AYANT, R. TOBAZEON
C.R.A.S.P., 266 C, 51 (1968)

[31] G.A. OSTROUMOV
J. Techn. Phys. USSR, 24, 1915 (1954)

[32] BJERRUM
Kgl Donske Vid Selskab, Math. Fys. Medd., 7, 9 (1926)

[33] L. ONSAGER
J. Chem. Phys., 2, 599 (1934)

[34] A. DENAT, B. GOSSE, J.P. GOSSE
Rev. Phys. Appl., 16, 673 (1981)

[35] J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY
Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press (1970)

[36] R.J. HUNTER
Zeta Potentiel in Colloïd Science, Ac. Press, N.Y. (1981)

[37] N. FELICI, J.P. GOSSE, A. SOLOFOMBOAHANGY
Proceeding of the 7, IC DL, Berlin, 284 (1981)

[38] D.F. BLOSSEY
Phys. Rev., B, 9, 12, 5183 (1974)

[39] N. FELICI
J. Electrostatics, 12, 165 (1982)

[40] G. BRUHAT
Optique, 5ème Edition par A. KASTLER, 282 (1965)

[41] A. MANY, G. RAKAVY
Phys. Rev., 126, 1989 (1969)

[42] P. ATTEN, R. MOREAU
J. Mécan., 11, 3, 471 (1972)

[43] J.C. LACROIX, P. ATTEN, E.J. HOPFINGER
Temporal development of a dielectric liquid layer subjected to unipolar charge injection
Non publié

[44] P. ATTEN
Phys. of Fluid, 17, 10, 1822 (1974)

[45] E.J. HOPFINGER, J.P. GOSSE
Phys. of Fluid, 14, 8, 1671 (1971)

[46] R.H. PARMENTER, W. RUPPEL
J. Appl. Phys., 30, 1548 (1959)

[47] A. SAAD, R. TOBAZEON
J. Phys. D : Appl. Phys., 15, 2505 (1982)

[48] CRC
Critical Review in Analytical Chemistry, 345, Feb. (1975)

[49] L. LANDAU, E. LIFCHITZ
Mécanique des Fluides, Ed. Mir. Moscou (1969)

[50] A.N. DEY, B.P. SULLIVAN
J. Electrochem. Soc., 117, 222 (1970)

[51] S. BARRET, G. BRIERE, F. GASPAR
J. Chim. Phys., 64, 1714 (1967)

[52] B. GOSSE, A. DENAT
C.R.A.S.P., 279 C, 249 (1974)

[53] N.J. FELICI
C.R.A.S.P., T. 296, Série II, 523 (1983)

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de Messieurs

. C. DEPORTES, Professeur

. R. TOBAZEON, Maître de recherche

Monsieur THEOLEYRE Serge

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité "Génie Electrique".

Fait à Grenoble, le 02 mai 1983

Le Président de l'I.N.P.-G.

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

R E S U M E

La conduction électrique aux champs forts (100 kV/cm < E < 500 kV/cm), entre électrodes métalliques dans le carbonate de propylène, liquide fortement polaire, est due à une création d'ions négatifs à la cathode. En tenant compte des effets électrohydrodynamiques, on vérifie que l'influence des paramètres intervenant (distance inter-électrode, résistivité, nature du métal, température) est conforme à celle prévue par un modèle de réactions électrochimiques ayant lieu dans la couche compacte. On déduit des mesures une évaluation de l'épaisseur et de la hauteur absolue de la barrière de potentiel.

Aux champs faibles (0,1 kV/cm < E < 100 kV/cm) les courants stationnaires résultent de la présence d'électrolytes dissous et de réactions électrochimiques aux interfaces. Les courants transitoires sont dus au déplacement de la couche diffuse positive de l'anode à la cathode.

M O T S C L É S

- Conduction électrique
- Liquide polaire
- Injection d'ions
- Electrohydrodynamique
- Réactions électrochimiques
- Interface métal/liquide
- Couche compacte
- Couche diffuse