



HAL
open science

Contribution à la théorie des impédances électrochimiques, application à un exemple de polissage anodique

Daniel Schuhmann

► **To cite this version:**

Daniel Schuhmann. Contribution à la théorie des impédances électrochimiques, application à un exemple de polissage anodique. Chimie. Université de Paris, 1964. Français. NNT : . tel-04869540

HAL Id: tel-04869540

<https://hal.science/tel-04869540v1>

Submitted on 7 Jan 2025

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

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



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

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DANIEL SCHUHMAN

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES IMPÉDANCES ÉLECTROCHIMIQUES
APPLICATION A UN EXEMPLE DE POLISSAGE ANODIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATIONS DU CALCUL AUTOMATIQUE
EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET EN ABSORPTION DIPOLAIRE

Soutenues, le 28 avril 1964, devant la Commission d'Examen

Jury { MM. LUCAS *Président.*
 { FREYMANN } *Examinateurs.*
 { EPELBOIN }

CONTRIBUTION
A LA THÉORIE DES IMPÉDANCES
ÉLECTROCHIMIQUES
APPLICATION A UN EXEMPLE
DE POLISSAGE ANODIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
PRENANT T	Anatomie et histol. comparées.	DESTOUCHES .. T	Théories physiques.
GRASSÉ T	Évolution des êtres organisés.	AMIEL T	Chimie générale.
PRÉVOST T	Chimie organique.	HOCART T	Minéralogie et cristallog.
WYART T	Minéralogie et cristallog.	J.-P. MATHIEU.. T	Physique (Optique).
TEISSIER T	Zoologie.	COUTEAUX T	Cytologie.
MANGENOT T	Biologie végétale (Orsay).	MAY T	Zoologie (Orsay).
AUGER T	Physique quantique et relativité.	CHOQUET T	Théorie des fonctions et topologie.
MONNIER T	Physiologie générale.	FELDMANN T	Biologie végétale marine.
PIVETEAU T	Paléontologie.	GUINIER T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD T	Physique (E.N.S.).	JOST T	Physiologie comparée.
CAITAN T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
LAFITTE T	Chimie générale.	SCHWARTZ T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD T	Géométrie supérieure.	CHOUARD T	Physiologie végétale.
COULOMB T	Physique du globe.	MALAVARD T	Aviation (tech. aéronaut.).
M ^{lle} COUSIN T	Biologie animale (S.P.C.N.).	BRELOT T	Calcul différentiel et intégr.
CHRÉTIEN T	Chimie minérale.	NORMANT T	Synthèse organique.
DRACH T	Zoologie.	BENARD T	Chimie minérale.
KASTLER T	Physique (E.N.S.).	BUYAT T	Botanique (E.N.S.).
EPHROSSI T	Génétique.	DUGUÉ T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie (Orsay).	SOULAIRAC T	Psychophysiologie.
GAUTHERET T	Biologie végétale (P.C.B.).	ULRICH T	Physiologie vég. appliquée.
LUCAS R. T	Recherches physiques.	MARÉCHAL T	Optique théorique et appl.
THOMAS A. T	Biologie cellulaire.	KIRHMANN T	Théories chimiques.
ARNULF T	Optique appliquée.	CHADEFAUD T	Botanique.
MORAND T	Physique enseignement.	M ^{lle} LE BRETON . . T	Physiologie de la nutrition.
SOLEILLET T	Physique (P.C.B.).	LELONG T	Application de l'analyse à la géométrie.
FORTIER T	Mécanique exp. des fluides.	DEVILLERS T	Anatomie et histol. comparées.
PETIT T	Biologie maritime.	EHRESMANN T	Topologie algébrique.
QUENEY T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN T	Embryologie.	GLANGEAUD T	Géographie phys. et géologie.
EICHHORN T	Botanique.	GODEMENT T	Mathématiques (M.G.P.).
DE CUGNAC T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT T	Techn. math. de la physique.
M ^{lle} CAUCHOIS . . . T	Chimie physique.	ROCH T	Géologie.
THELLIER T	Physique du globe.	SCHATZMANN . . . T	Astrophysique.
L'HÉRITIER T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER T	Géologie générale.
GRIVET T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY T	Mathématiques générales.
PONCIN T	Mécanique générale.	LENNUER T	Physique (M.G.P.).
DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET T	Génétique (Orsay).
QUELET T	Chimie organique.	ROUTHIER T	Géologie appliquée.
CAGNIARD T	Géophysique appliquée.	M ^{me} TONNELAT . . T	Physique théorique.
CHAMPETIER . . . T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER T	Mathématiques (M.P.C.).
CUVILLIER T	Micropaléontologie.	SOUCHAY T	Chimie générale.
JUNG T	Géologie.	AIGRAIN T	Électrotechnique générale.
TRILLAT T	Microscopie et diffraction électronique.	BRUSSET T	Chimie systématique.
WIEMANN T	Chimie organique et struct.	M. LÉVY T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
JACQUINOT T	Spectroscopie et phys. céleste (Orsay).	M ^{me} CHAIX T	Chimie biologique.
		M ^{me} HUREL-PY. . . T	Biologie végétale (P.C.B.).
		PIAUX T	Chimie (M.P.C.).

BRUN	T	Mécanique théor. des fluides.	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques (agrég.).	BERGERARD ...	T	Zoologie (Orsay).
M ^{me} LEBLONG....	T	Mathématiques II (E.N.S.).	BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BOUSSIÈRES ..	T	Radiochimie.
COTTE.....	T	Physique électricité.	M ^{me} COUTURE..	T	Thermodynamique et mécan. physique.
DUBOIS J. E. ..	T	Chimie organique.	ELLENBERGER..	T	Géologie des grandes régions du globe.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).	SCHNELL	T	Botanique tropicale.
OLMER	T	Énergétique générale.	STOLKOWSKY ...	T	Physiologie végétale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).	AGIER	T	Chimie biologique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BAUDOIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
BARCHEVITZ ..	T	Chimie physique.	BEAUMONT.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
BROSSEL.....	T	Physique atomique.	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BUSER	T	Physiologie comparée.	BOURREAU	T	Botanique.
CAMUS	T	Physiologie vég. (Orsay).	CURIE D.	T	Physique (M.G.P.).
CASTAING	T	Physique II, Therm. (Orsay).	DURAND-DELGA.	T	Géologie.
CUIHEN	T	Minéralogie et cristallog.	FREON	T	Chimie organique (Orsay).
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).	HELLER	T	Physiologie végétale.
NOÏROT	T	Évolution des êtres organ.	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
PANNETIER	T	Chimie générale.	CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.	MAGNAN.....	T	Physique (S.P.C.N.).
PULLMANN.....	T	Chimie quantique.	DAUDEL	T	Méc. ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
TEILLAC	T	Phys. nucl. et radio-activité (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY.	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
TONNELAT	T	Biologie physico-chim. (Orsay).	M ^{me} CHOQUET- BRUHAT	T	Méc. anal. et méc. céleste.
VILLÉ	T	Économétrie.	M ^{lle} VEIL.....	T	Physiologie générale.
WILLEMART....	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T	Microbiologie.
DODÉ	T	Chimie (Orsay).	SIESTRUNCK....	T	Mécanique phys. et expérim.
FREYMANN	T	Recherches physiques.	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucl. (Orsay).
GUINOCHET ...	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).	BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.	CABANNES	T	Mécanique générale.
M ^{lle} JOSIEN ...	T	Chimie (S.P.C.N.).	LESIEUR.....	T	Mathématiques I (Orsay).
CHEVALLEY ...	T	Géométrie algèb. et théorie des groupes.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	CAIRE	T	Géographie phys. et géologie dynamique.
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).	CORABOEUF ...	T	Physiologie animale (Orsay).
DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay).	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.
GERMAIN	T	Mécanique théor. des fluides.	GORENFLOT ...	T	Botanique II (Orsay).
LUCAS G.	T	Géologie.	HOULLON	T	Biologie animale (P.C.B.).
ALLARD	T	Chimie physique.	JULLIEN J.	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
BERTHELOT ...	T	Physique des particules fonda- mentales (Orsay).	MALGRANGE ...	T	Technique math. de la phys. (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.	OLIVIER	T	Antropologie.
M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	BLANC- LAPIERRE	T	Phys. (E.N.S.) (Orsay).
M. JULIA	T	Études des molécul. compl.	CHEVAUGEON ..	T	Botanique (Orsay).
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).	KAHANE.....	T	Mathématiques (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des radio- éléments.	SAMUEL	T	Mathémat. (E.N.S. féminines).
M ^{lle} QUINTIN ..	T	Électrochimie.	KOURGANOFF ..	T	Astronomie (Orsay).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	THIRY	T	Mécanique céleste.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).	ABELÈS	T	Physique (S.P.C.N.).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	AMAT	T	Physique (P.C.B.).
CHARLOT	T	Chimie analytique.	AUROIN	T	Géologie.
LEMÉE	T	Écologie végétale (Orsay).			
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).			
CHATELET M....	T	Chimie (P.C.B.).			

M ^{me} BENOIT- GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio- activité (Orsay).
BOUGIS	Biologie marine (Villefranche- sur-Mer).
BRUHAT T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS T	Mathématiques prop.
D'ESPAGNAT T	Physique théorique (Orsay).
FURON T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{me} GANS T	Génétique.
GÉNEVÉS	Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT	Physique (C.S.U.) (Orléans).
HUPE T	Pétrographie.
HOLLANDE T	Biologie générale.
LIENS T	Analyse numérique.
MAITTE T	Chimie (P.C.B.).
MEYER	Physique propédeutique.
NICOLAS	Géologie appliquée.
PANIGEL	Biologie générale.
RAVIER	Pétrographie.
ROSEAU T	Mécan. théor. des fluides.
ROUBINE T	Électronique.
SILBER T	Chimie (P.C.B.).
UEBERSFELD T	Électronique.
YVON T	Théories physiques.
HERVÉ T	Mathématiques.
NÉRON T	Mathémat. (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} PECKER- WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY	Physique (M.P.C.).
LE CORRE T	Électricité.
DELCROIX T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN	Phys. théorique des hautes énergies (Orsay).
LEHMANN T	Phys. expér. des hautes éner- gies (Orsay).
NATAF T	Physique nucléaire et radio- activité (Orsay).
ÉCHALIER	Biologie animale (P.C.B.).
BARRAUD	Physiologie cellulaire.
LIORÉ	Physiologie végétale (Orsay).
DARS	Géologie structurale et géo- logie appliquée.
CAMEFORT T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE	Électronique (Orsay).
ARNOUS T	Physique théorique.
TATIBOUET	Chimie (C.S.U.) (Orléans).
MALLIAVIN T	Mathématiques prop. (Orsay).
GAUDEMAR	Chimie propédeutique.
PÉREZ Y JORDA	Phys. expér. des hautes éner- gies (Orsay).
DAVID T	Chimie (agrég.) (Orsay).
BROUSSE T	Mécanique théorique.
ROCH T	Astronomie.

Secrétaire général R. POUILLAIN

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche (Physique des Liquides et Electrochimie), de M. I. EPELBOIN, Directeur Scientifique au C.N.R.S.

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

Je prie M. LUCAS, Directeur de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, et M. EMSCHWILLER, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique d'agréer mes remerciements respectueux pour m'avoir accueilli dans leurs locaux.

Je suis très reconnaissant envers mes collègues pour l'aide qu'ils m'ont apportée, soit par leur participation à des discussions, soit par leur contribution aux expériences. Je veux citer, en particulier, M. FROMENT, Maître de Recherche au C.N.R.S., MM. M. DAGUENET et M. KEDDAM, Attachés de Recherche au C.N.R.S.

Je remercie tous les chercheurs du Groupe qui ont facilité mon travail et m'ont entouré de leur sympathie.

A mes parents

A ma femme.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
AVANT-PROPOS	1
NOTATIONS	3

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION DES PHÉNOMÈNES ÉLÉMENTAIRES AUX ÉLECTRODES

INTRODUCTION. — <i>Présentation des différentes méthodes</i>	9
--	---

CHAPITRE PREMIER

1 Processus simples	12
1,1 Le transfert de charge. Surtension de transfert	12
1,11 Réactions rédox	12
1,12 Réactions de transfert dans le cas d'un dépôt métallique sur l'électrode ou d'une électrode soluble	14
1,2 Le transport de masse. Surtension de concentration	14
1,21 Généralités	14
1,22 Surtension de diffusion	15
1,221 Études en courant continu	15
1,222 Études en courant alternatif	16
1,223 Études par impulsions	17
1,23 Surtension de réaction	17
1,231 Études en courant continu	17
1,232 Études en courant alternatif	18
1,2321 Réactions en volume.....	18
1,2322 Réactions en surface	19

CHAPITRE II

2 Quelques exemples de mécanismes d'électrodes complexes	21
2,1 Influence de la subdivision de la réaction d'électrode en réactions partielles	21
2,11 Méthodes stationnaires	21
2,12 Méthodes par impulsions	22

	PAGES
2,13 Relevé des spectres d'impédance	22
2,131 Influence du recouvrement total de l'électrode par les substances oxydée et réduite lors d'une réaction de transfert réversible...	22
2,132 Influence du recouvrement de l'électrode dans le cas de plusieurs réactions	22
2,133 Influence des substances présentes en faible quantité sur l'électrode	23
2,2 Influence des couches recouvrant l'électrode.....	24
2,21 Généralités	24
2,22 Caractéristiques des couches par les méthodes de la cinétique électrochimique	24

CHAPITRE III

3 Étude des variations du courant et de l'impédance en fonction de la tension pour mécanisme d'électrode comprenant deux réactions de transfert.....	25
3,1 Un phénomène de transport gêne l'arrivée à l'anode de l'accepteur de cations	26
3,11 Calcul de la courbe $I = f(V)$	26
3,12 Calcul des variations de l'impédance avec la tension.....	26
3,2 Un phénomène de transport gêne le départ vers la solution de la substance oxydée	28
3,21 Calcul de la courbe $I = f(V)$	28
3,22 Calcul des variations de l'impédance avec la tension	28
3,23 Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension	29

CHAPITRE IV

4 Relation entre les phénomènes de transport ou les réactions chimiques et les impédances faradiques et leur caractère inductif	30
4,1 La réaction d'électrode se subdivise en un nombre quelconque de réactions en surface	31
4,2 La réaction d'électrode comprend un nombre quelconque de réactions en volume	34
4,21 Cas général	34
4,22 Cas particulier de deux réactions	39
4,221 Deux substances en faible quantité	39
4,222 On tient compte de la troisième substance	40
4,23 Discussion sur les impédances de réaction en volume	42
4,3 Influence de la migration, de la convection et des gradients de viscosité...	43
4,31 Généralités	43
4,32 Influence de la migration	43
4,321 La réaction d'électrode ne comporte pas de réaction chimique...	43
4,322 La réaction d'électrode comporte une réaction chimique en volume	46

4,323	La réaction d'électrode comporte plusieurs réactions chimiques en volume	48
4,33	Influence de la convection	49
4,34	Influence des gradients de viscosité	51
4,341	Diffusion du produit de dissolution	52
4,342	Diffusion de l'accepteur de cations dissous	53
4,343	Diffusion du solvant	54
4,344	Discussion	54
4,4	Influence de la double couche. Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la fréquence et de la température	54

CHAPITRE V

5	Utilisation des mesures d'impédance pour la recherche des mécanismes d'électrode	58
5,1	Analyse des diagrammes d'impédance dans le cas des réactions en surface	59
5,11	Processus 1	59
5,12	Processus 2 et 3	59
5,13	Processus 4 et 5	62
5,14	Processus 6	63
5,15	Processus 7	63
5,16	Processus 8	64
5,2	Analyse des diagrammes d'impédance dans le cas des processus en volume	64
5,21	Processus 9 et 10	64
5,22	Processus 11	68
5,23	Processus 12	69
5,24	Processus 13	71
5,3	Conclusion de la première partie	71

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DE L'ALUMINIUM
EN SOLUTION ÉTHYLIQUE DE PERCHLORATE

INTRODUCTION. — <i>Rappel des théories du polissage électrolytique et de quelques particularités de ce type de dissolution</i>	75
--	----

CHAPITRE VI

6	Résultats	79
6,1	Étude à l'aide d'impulsions	79
6,2	Mesures d'impédance. Méthodes expérimentales	83

	PAGES
6,3 Étude des variations de l'impédance avec la fréquence	86
6,31 Généralités	86
6,32 Étude aux fréquences les plus élevées	88
6,33 Analyse du diagramme dans son ensemble	94
6,34 Discussion sur les résultats des mesures en fonction de la fréquence...	97
6,4 Étude de l'impédance en fonction de la température	101
6,41 Résultats expérimentaux	101
6,42 Critiques des interprétations mécaniques	102
6,5 Étude en fonction de la tension anodique	104
6,6 Influence de la viscosité et des concentrations	106
6,61 Généralités; méthodes expérimentales	106
6,62 Étude en fonction de la température	107
6,63 Influence de la concentration en perchlorate et en eau	109
6,7 Discussion	113
Conclusion	116
BIBLIOGRAPHIE.	
Première partie	117
Deuxième partie	119

AVANT-PROPOS

Le passage du courant en régime permanent dans une cellule électrolytique s'explique par l'existence aux électrodes de réactions impliquant un échange d'électrons (dit transfert) entre l'électrode et la solution. La réaction globale d'électrode peut s'effectuer en une seule étape. Elle se réduit alors à la réaction électrochimique ou de transfert. La réaction globale peut aussi s'effectuer en plusieurs étapes. En plus de la ou des réactions de transfert, elle peut comprendre des réactions purement chimiques qui se produisent, soit sur la surface de l'électrode, soit dans la solution. Les substances impliquées dans les réactions peuvent être transportées vers l'électrode ou à partir de celle-ci vers le sein de la solution sous l'effet de forces très diverses. La recherche des réactions partielles d'électrode et des types de transport dont l'ensemble constitue le mécanisme d'électrode, forme le problème fondamental de la cinétique électrochimique. Cette recherche s'exécute à l'aide de plusieurs méthodes. Parmi celles-ci, nous accorderons la plus grande importance à la mesure de l'impédance faradique car, nous le verrons, elle semble une des plus intéressantes. Les principaux aspects théoriques développés jusqu'à maintenant l'ont été par H. GERISCHER [1], [2], [3] et D.C. GRAHAME [4]. Leurs modèles sont basés sur des hypothèses simples, suffisantes dans bien des cas. Mais ils ne permettent pas d'expliquer le comportement de certaines électrodes solubles. Par exemple, l'impédance mesurée pendant la dissolution de certaines anodes subissant le polissage électrolytique présente un caractère inductif dans un domaine de fréquence limité.

Or, la double couche électrique, les couches solides qui recouvrent parfois les électrodes et les processus d'électrode simples considérés jusqu'à présent entraînent tous l'apparition d'impédances à caractère capacitif, quelle que soit la fréquence.

Les modèles simples sont donc insuffisants. C'est pourquoi nous avons essayé de généraliser les théories existantes pour des modèles plus complexes, en nous attachant particulièrement à la méthode des impédances. Nous avons vérifié l'intérêt de ces théories nouvelles pour la recherche du mécanisme de dissolution lors du polissage électrolytique. Ce travail se divise donc en deux parties : une partie théorique et une partie consacrée à une application.

Dans la première partie nous avons rappelé d'abord les résultats relatifs aux processus les plus simples (chap. I) et un peu plus complexes (chap. II) extraits de la littérature en montrant l'intérêt d'une nouvelle représentation de l'impédance. Nous avons montré ensuite (chap. III) comment on peut relier les variations de l'impédance avec la tension et les courbes courant-tension pour des processus comprenant deux réactions de transfert. Puis, nous avons proposé des calculs permettant d'aboutir aux

équations caractéristiques donnant les variations de l'impédance avec la fréquence quand on tient compte des éléments suivants : présence de plusieurs réactions en surface ou en volume, transport par diffusion, migration et convection (chap. IV). Nous avons enfin exposé des méthodes de calcul numérique qui permettent de vérifier les différentes formules donnant l'impédance en fonction de la fréquence (chap. V).

Nous avons exposé dans la seconde partie des résultats expérimentaux relatifs à un exemple particulier de polissage électrolytique, celui de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Nous avons d'abord rappelé certains résultats déjà connus dans la littérature, relatifs au polissage électrolytique et les diverses théories auxquelles ils ont donné lieu (*Introd.*, 2^e part.). Nous avons exposé les résultats obtenus par une technique d'impulsions (§ 6,1) et surtout par la méthode d'impédances (§§ 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6) en fonction des divers paramètres envisagés dans la première partie. Nous avons enfin résumé dans la discussion (§ 6,7) les résultats obtenus et montré les renseignements qu'on peut en déduire sur le mécanisme d'électrode.

NOTATIONS

A, A ⁻ , A ^{z-}	Symbole chimique d'un agent complexant.
<i>a</i>	Constante de migration = $\frac{zF}{RT}$.
α	Coefficient de transfert.
α	Angle de dispersion dû à la migration.
α_1, α_2	Angles de dispersion (formules de Cole-Cole).
b_1, b_2	} Coefficients de Tafel.
b, b'	
β	Angle de dispersion (formule de Davidson et Cole).
C.....	Capacité.
C_d	Capacité de double couche.
C^*, C^{**}	Capacités complexes.
C_1, C_2	Parties réelle et imaginaire de C^* ou C^{**} .
C_0, C_∞	Limites de C^* à fréquence nulle et infinie.
c_i	Concentration en volume de S_i .
${}_0c_i$	Valeur de c_i à l'équilibre.
D_i	Coefficient de diffusion de S_i .
Δq	Variation alternative de q .
E.....	Champ électrique.
e^-	Électron.
ε	Potentiel.
$\varepsilon^*, \varepsilon_0, \varepsilon_\infty$	Permittivité complexe et ses limites à fréquence nulle et infinie.
η	Viscosité cinématique.
f	Fréquence du courant alternatif.
F.....	Valeur du faraday.
Φ	Flux d'une substance.
φ	Angle de phase de l'impédance.
G	Partie imaginaire changée de signe de l'impédance.
g	Facteur de l'impédance de transport dû à la substance oxydée.
γ	Terme caractérisant l'influence de la migration sur l'impédance.
h	Facteur de l'impédance de transport dû à la substance réduite.
I.....	Courant faradique.
I ⁺	Courant partiel anodique.
I ⁻	Courant partiel cathodique.
I ₀	Courant d'échange.
J.....	Densité de courant.

j	$\sqrt{-1}$.
j	Rang d'une réaction.
K	Facteur de Z_R fonction de V .
k_1, k_2	Constantes de vitesse des réactions de transfert.
k, k'	Constantes de vitesse des réactions chimiques.
L	Courant limite.
L	Inductance.
L_i	Courant limite pour $c_i(x=0) = 0$.
M	Symbole chimique d'un métal.
ν_i	Coefficient stoechiométrique de S_i .
ν_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j .
Ox	Symbole chimique d'une substance oxydée à l'électrode.
o_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j (côté oxydé).
$p_i^j, p_i'^j$	Ordres de réaction de S_i dans la réaction j .
q	Symbole d'une grandeur quelconque.
\bar{q}	Valeur stationnaire de q .
q	Valeur à l'équilibre de q .
ω	Pulsation du courant alternatif.
\Re	Partie réelle de Z .
R	Constante des gaz parfaits.
R	Résistance.
R_1	Facteur d'une impédance de réaction positive.
R_2	Facteur d'une impédance de réaction négative.
R_T	Résistance de transfert.
R_s	Résistance en série.
R_0, R_∞	Résistances limites à fréquence nulle et infinie.
Red	Symbole chimique d'une substance réduite à l'électrode.
r_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j (côté réduit).
ρ	Densité.
ρ_e	Résistivité de l'électrolyte.
S_i	Substance intervenant dans un processus donné.
s_i	Concentration en surface de S_i .
s_i^0	Concentration en surface de S_i à l'équilibre.
T	Température absolue.
t	Temps.
t_A, t_B	Nombre de transport des ions A et B.
L	Rayon vecteur joignant un point courant au point limite à fréquence nulle.
θ_i	Temps de transition caractéristique de S_i .
τ, τ_1, τ_2	Temps de relaxation des grandeurs complexes.
u	Fréquence réduite.
V	Surtension.
v	Rayon vecteur joignant un point courant au point limite à fréquence infinie.
\vec{v}	Vitesse de la solution en un point.

v^j	Vitesse de la réaction de rang j .
W	Énergie d'activation de la viscosité.
X_f	Fréquence de relaxation du $f^{\text{ème}}$ terme de l'impédance.
x	Distance à l'électrode plane.
ξ	Longueur d'onde complexe des concentrations.
y	Distance verticale le long de l'électrode.
Z	Impédance faradique.
Z_1, Z_2, Z_3	Termes de l'impédance : premier terme positif, terme négatif, terme positif en BF.
Z_{1t}	Impédance de réaction.
Z_{red}	Impédance réduite.
z	Valence de transfert.
z^j	Valence de transfert pour la réaction de rang j .
ζ	Potentiel de la double couche diffuse.

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION DES PHÉNOMÈNES ÉLÉMENTAIRES
AUX ÉLECTRODES

INTRODUCTION

PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

Diverses méthodes expérimentales quantitatives permettent de déterminer la nature des phénomènes qui se produisent à une électrode puis de préciser les espèces chimiques impliquées dans les diverses étapes de la réaction globale. Les résultats obtenus ne sont utilisables quantitativement qu'à une condition : il faut connaître l'influence de ces phénomènes sur les grandeurs mesurées. Ceci nécessite le développement de calculs théoriques différents pour chaque type de réaction globale et pour chaque méthode. Comme les formules obtenues à partir des modèles les moins simplifiés sont assez compliquées, il faut enfin mettre au point des procédés numériques qui permettent d'en effectuer la vérification à partir des résultats expérimentaux.

On peut diviser les méthodes expérimentales actuellement utilisées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes cinétiques.

Les premières sont employées depuis très longtemps. Elles consistent à relever les courbes stationnaires courant-tension, chaque point correspondant à l'établissement d'un régime permanent. Mais il est difficile de séparer l'influence des divers processus par l'analyse de la courbe dès que le mécanisme devient un peu complexe.

Cette difficulté a entraîné la mise au point des méthodes cinétiques. Celles-ci comprennent actuellement :

- 1° les méthodes d'impulsions;
- 2° les méthodes potentiodynamiques et potentiocinétiques;
- 3° les relevés des spectres de l'impédance différentielle;
- 4° l'étude du redressement faradique.

Les méthodes d'impulsions peuvent être subdivisées en :

1° méthodes d'impulsions soit potentiostatique soit galvanostatique et en la méthode de double impulsion.

a) La méthode d'impulsions potentiostatique consiste à imposer une brusque variation de la tension et à relever la courbe donnant le courant en fonction du temps.

b) La méthode galvanostatique consiste à imposer une brusque variation du courant et à relever la courbe donnant la tension en fonction du temps.

Pour abrégé le langage, nous désignerons par la suite les courbes ainsi obtenues : courbes transitoires. On pourrait aussi distinguer les impulsions de mise en circuit et celles de coupure, mais nous verrons dans la seconde partie que les deux types présentent de grandes ressemblances.

c) La méthode de double impulsion galvanostatique a été mise au point par H. GERISCHER et M. KRAUSE [5] pour éliminer l'influence de la charge de la double couche dans l'étude des processus rapides et a été beaucoup utilisée depuis (par ex. [6], [7]). Elle consiste à imposer à l'électrode une impulsion de courant très brève mais de valeur très élevée, destinée à charger la double couche, puis une seconde impulsion de valeur beaucoup plus faible mais de durée beaucoup plus élevée.

2° Les méthodes potenti- (ou intentio-) cinétiques consistent à relever le courant (ou la tension) quand on impose à la tension (ou au courant) des variations continues en fonction du temps suivant une loi déterminée, le plus souvent une loi linéaire [8], [9]. Remarquons que pour des vitesses de variation suffisamment faibles, les résultats tendent vers ceux obtenus au moyen des méthodes stationnaires. Pour des vitesses quelconques, on aboutit à des formules extrêmement complexes même pour des processus simples [8], [9]. La théorie n'a pu encore être développée que pour un nombre très restreint de processus, ce qui limite actuellement l'intérêt de la méthode.

3° Le relevé des spectres d'impédance s'effectue à l'aide d'une polarisation alternative de faible amplitude associée ou non à une polarisation continue [3], [4]. L'impédance qu'on mesure, que nous désignerons par impédance différentielle globale, comprend en série l'impédance différentielle de chaque électrode et la résistance de l'électrolyte. La capacité propre de la cellule, en parallèle sur cette résistance est, en général, négligeable. Si l'aire d'une électrode est très supérieure à celle de l'autre, on peut négliger l'impédance de cette première électrode. L'impédance mesurée ne comprend plus alors que la résistance de l'électrolyte en série sur l'impédance différentielle de la petite électrode. Celle-ci comprend la capacité de double-couche en parallèle sur une impédance dite faradique qui est la grandeur recherchée. Nous la définirons comme le rapport des variations alternatives ΔV et ΔI de la tension et du courant associées uniquement aux processus d'électrode qui aboutissent au passage du courant permanent, ΔV ou ΔI étant imposé et choisi assez petit pour que ce rapport ne dépende pas du niveau alternatif. Nous excluons ainsi de la notion d'impédance faradique, la contribution Z_c à l'impédance mesurée due à des couches de nature quelconque présentes éventuellement sur l'électrode; une telle contribution se branche en série sur l'ensemble impédance faradique-capacité de double couche (fig. 1).

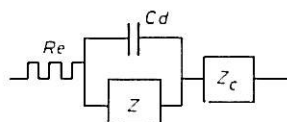


Fig. 1. — Schéma représentatif de l'impédance mesurée.

Insistons sur le fait que cette définition de l'impédance faradique, conforme à la terminologie de K. J. VETTER [10] est très générale. Nous verrons dans la suite que l'impédance faradique englobe ainsi un certain nombre de termes dûs à des phénomènes très divers.

Remarquons que les renseignements fournis par les méthodes d'impulsions simples et ceux obtenus à partir des spectres d'impédance sont théoriquement équivalents dans certaines conditions de linéarité puisque la transformation de Laplace-Carson permet de déduire ces spectres des courbes transitoires [11].

4° Quand les processus d'électrode sont très rapides, même pour des tensions alternatives de quelques millivolts, ΔI par exemple ne peut plus être assimilé à une fonction sinusoïdale si c'est ΔV qui est imposé, et la notion d'impédance doit être élargie. ΔI (ou ΔV) s'exprime à l'aide d'un développement en série de puissances de

fonctions trigonométriques qui peut se ramener à une série de Fourier comprenant un terme constant. C'est l'étude de celui-ci qui fait l'objet de la méthode du redressement faradique [12], [13], [14], [15], etc.

Une nouvelle méthode très intéressante a été développée ces dernières années, celle de l'électrode tournante. Comme son utilisation doit faire l'objet d'une autre thèse préparée au laboratoire, nous ne nous y intéresserons pas ici.

Nous ne ferons allusion dans ce mémoire qu'aux méthodes stationnaires, aux méthodes d'impulsions simples et aux mesures d'impédance. En effet, nous avons affaire dans la seconde partie à des processus lents où les méthodes de double impulsion et de redressement faradique présentent peu d'intérêt. D'autre part, les résultats obtenus par les mesures d'impédance indiquant clairement que nous étudions un mécanisme complexe, nous avons laissé de côté les méthodes potenti- ou intentiocinétiques et nous serons amenés à nous intéresser presque exclusivement à la méthode d'impédance.

La seconde partie concerne des anodes solubles, mais les théories présentées dans la première partie peuvent trouver une application plus générale. Elles pourraient éventuellement être appliquées aux électrodes inattaquables. Il est donc intéressant de présenter les différents types d'électrodes métalliques.

PROCESSUS SIMPLES

Dans tout ce qui va suivre, nous considérerons uniquement des électrodes métalliques planes dont les dimensions sont suffisantes pour qu'on puisse négliger tout effet de bord. La généralisation à d'autres formes d'électrodes, par exemple la forme sphérique ne présente d'ailleurs pas en général de grandes difficultés.

1,1 LE TRANSFERT DE CHARGE. SURTENSION DE TRANSFERT

Tout mécanisme d'électrode comprend nécessairement un échange d'électrons entre l'électrode et une substance adsorbée issue de la solution. On considère généralement que cet échange ou transfert s'effectue sur la surface de l'électrode puisque les solutions électrolytiques ne sont pas conductrices d'électrons. On distingue deux sortes de réactions de transfert : celles qui s'effectuent entre des produits existant en solution ou réactions rédox et celles qui concernent le dépôt d'un métal sur l'électrode ou la dissolution de celle-ci.

1,11 Réactions rédox.

Elles sont symbolisées par l'équation :



Red et Ox sont les substances réduite et oxydée présentes en solution et z est la valence de transfert souvent égale à 1. Au voisinage de l'interface électrode-solution, il existe une barrière de potentiel qui doit être surmontée par le porteur de charge pour que la réaction se produise. A l'équilibre, c'est-à-dire quand les courants dans les deux sens se compensent, la barrière a la même valeur pour les deux sens de réaction; mais l'effet d'un champ électrique est d'augmenter la barrière dans un sens et de la diminuer dans l'autre. Le courant anodique I^+ et le courant cathodique I^- sont donc différents en présence d'un champ électrique. Si on néglige l'effet du potentiel ζ de la double couche diffuse et si aucun autre phénomène n'introduit de perturbation notable, le courant s'écrit :

$$(1,12) \quad I = I^+ - I^- = k^+ c_{\text{red}} \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \varepsilon\right) - k^- c_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) zF}{RT} \varepsilon\right]$$

où ε est la différence de potentiel aux extrémités de la double couche d'Helmoltz; α le

coefficient de transfert, c'est-à-dire la fraction de potentiel servant à l'activation de la réaction dans le sens anodique; T la température absolue; R la constante des gaz parfaits; z la valence de transfert; F la valeur du faraday; k^+ et k^- les constantes de vitesse dans les directions anodique et cathodique; c_{red} et c_{ox} les concentrations à la surface des substances oxydée et réduite. ε n'est pas une grandeur accessible à l'expérience. On définit une nouvelle grandeur, la surtension, que nous noterons V :

$$(1,13) \quad V = \varepsilon - \varepsilon_0$$

où ε_0 est la valeur de ε à l'équilibre.

On peut alors écrire (1,2) sous la forme :

$$(1,14) \quad I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} V \right) - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} V \right] \right\}.$$

On définit ainsi un courant d'échange I_0 qui dépend des constantes de vitesse, des concentrations à la surface, du potentiel d'équilibre ε_0 et du coefficient de transfert. La surtension qui apparaît dans (1,14) est dite surtension de transfert [10]. La détermination des constantes de vitesse revient à celle de I_0 et α . Pour montrer qu'on a affaire à un processus de transfert simple, il suffit de vérifier que la courbe expérimentale $I = f(V)$ obéit à (1,14). Notons que l'expression du courant d'échange dépend de paramètres non explicités dans (1,12), quand une des substances oxydée ou réduite résulte de l'équilibre chimique dû à des réactions rapides ou encore quand le potentiel ζ de la double couche diffuse a une valeur notable devant la surtension ([10], pp. 111-113).

Pour des surtensions suffisamment élevées, anodiques ou cathodiques, et quand l'un des deux termes de (1,14) est négligeable, on obtient les deux relations de TAFEL, de la forme :

$$(1,15) \quad \log I = a + b V$$

évidemment très faciles à vérifier, où les deux couples de coefficients a et b se déduisent immédiatement de (1,14).

Le calcul de l'impédance faradique est très simple pour un processus de transfert puisqu'il se réduit à la dérivation de (1,14), soit :

$$(1,16) \quad \frac{1}{Z} = \frac{I_0 z F}{RT} \left\{ \alpha \exp \left(\frac{\alpha z F V}{RT} \right) + (1 - \alpha) \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F V}{RT} \right] \right\}.$$

Z se réduit évidemment à une résistance pure, dite résistance de transfert. Beaucoup de mesures ont été réalisées en alimentant la cellule uniquement en courant alternatif, dans des conditions où $V = 0$. C'est donc à l'expression simple :

$$(1,17) \quad R_T = (Z)_{V=0} = \frac{RT}{I_0 z F}$$

qu'on réserve parfois le nom de résistance de transfert (par ex., [10], p. 134). Quand le potentiel ζ n'est pas négligeable, comme une au moins des substances réduite ou oxydée est chargée, la migration électrique peut intervenir et nous verrons plus loin (chap. IV, § 4,32) son influence pour divers processus d'électrode.

1,12 Réactions de transfert dans le cas d'un dépôt métallique sur l'électrode ou d'une électrode soluble.

Dans les réactions rédox, le rôle de l'électrode se réduit à conduire les électrons; elle ne subit aucune modification, aux phénomènes d'adsorption près. Nous allons considérer maintenant les réactions de transfert au cours desquelles la surface de l'électrode se modifie, soit par apport de métal ou dépôt, soit par dissolution de l'électrode. Le dépôt correspond à une surtension cathodique et la dissolution à une surtension anodique. Dans les deux cas, on peut symboliser la réaction de transfert la plus simple par l'équation :



M est le métal qui se dépose ou celui de l'électrode soluble; A est l'agent de solvation ou accepteur de cations; $M^{z+}A$ est l'ion métallique solvaté ou à l'état de complexe dans la solution. La courbe courant-tension obéit encore à l'équation (1,14), I_0 dépendant des concentrations à la surface de l'électrode des substances contenues dans (1,18). Tous les résultats décrits dans le paragraphe 1,11 se généralisent donc à ce nouveau cas. Toutefois, aux très faibles surtensions cathodiques, il faut tenir compte de la diffusion en surface vers les positions cristallines de croissance [16], [17]. On pourrait imaginer que la dissolution comprend une étape semblable pour les faibles surtensions anodiques. W. LORENZ [16] a calculé l'influence de la diffusion en surface sur l'impédance faradique. Nous ne nous y attarderons pas puisque nous nous intéresserons dans la suite uniquement aux surtensions élevées.

1,2

**LE TRANSPORT DE MASSE
SURTENSION DE CONCENTRATION**

1,21 Généralités.

La formule (1,12) a été établie en supposant que les concentrations sur l'électrode ne dépendent pas de la surtension : cette hypothèse implique que les processus de transport de masse n'interviennent pas, c'est-à-dire que la vitesse d'arrivée ou de départ des ions est grande devant celle du transfert de charge. Dans le cas contraire, les concentrations c_i des substances S_i impliquées varient au voisinage de l'interface électrode-solution avec la distance x à l'électrode, mais tendent vers leurs valeurs en absence de courant ${}_0c_i$, pour de grandes valeurs de x . Il apparaît une nouvelle surtension appelée surtension de concentration ou de transport, donnée par la formule de Nernst :

$$(1,21) \quad V = \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \log \frac{c_i(x=0)}{{}_0c_i},$$

où la somme est étendue à toutes les substances S_i qui interviennent dans la réaction de transfert. ν_i est le facteur stoechiométrique correspondant à S_i . La variation des concentrations peut être due, à la diffusion, à la migration, à la convection ou à des réactions chimiques s'effectuant sur l'électrode ou à son voisinage. On s'est borné en général, pour l'étude en courant alternatif, à calculer l'influence de la diffusion et des réactions chimiques. Dans tout ce qui va suivre jusqu'au paragraphe 4,3, nous négligerons

également l'influence des autres facteurs. Nous distinguerons alors ([10], pp. 256 à 261) la surtension de diffusion et la surtension de réaction. Les deux types ont pour effet l'apparition d'un courant limite pour une concentration nulle à l'électrode de la substance qui diffuse ou provient d'une réaction. Mais les expressions des courbes $I = f(V)$, des courbes transitoires et des spectres de l'impédance faradique sont différentes pour chaque type de processus. H. GERISCHER [3] a donné une relation générale très importante qui relie l'impédance de concentration aux paramètres de la réaction de transfert. En explicitant les concentrations de la substance réduite et de la substance oxydée dans la réaction de transfert, c_{red} et c_{ox} , le courant stationnaire s'écrit :

$$(1,22) \quad \bar{I} = \bar{I}^+ - \bar{I}^- = \bar{I}_0 \left\{ \frac{\bar{c}_{\text{red}}(x=0)}{o c_{\text{red}}} \exp \left[\frac{\alpha z F V}{RT} \right] - \frac{\bar{c}_{\text{ox}}(x=0)}{o c_{\text{ox}}} \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F V}{RT} \right] \right\}$$

Nous notons \bar{q} la valeur stationnaire de toute grandeur q et oq , sa valeur en absence de courant. A l'aide d'une méthode de calcul que nous reprendrons plus loin dans un exemple plus complexe, H. GERISCHER trouve pour l'impédance faradique une relation générale :

$$(1,23) \quad Z = \frac{RT}{zF} \frac{1}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} + \frac{RT}{zF} \left[\frac{\bar{I}^+ h}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} + \frac{\bar{I}^- g}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} \right]$$

avec :

$$(1,24) \quad h = \frac{-1}{c_{\text{red}}(x=0)} \frac{\Delta c_{\text{red}}(x=0)}{\Delta I}; \quad g = \frac{1}{c_{\text{ox}}(x=0)} \frac{\Delta c_{\text{ox}}(x=0)}{\Delta I}$$

Nous notons Δq la variation alternative de toute grandeur q . g et h varient avec la fréquence suivant des fonctions caractéristiques du processus de transport. Le premier terme de (1,23) est la résistance de transfert. Le second est l'impédance de concentration. On voit qu'elle dépend des courants partiels anodique et cathodique et de α . Elle dépend de la fréquence par l'intermédiaire des variations de concentration suivant des lois différentes pour chaque type de processus. La formule (1,23) montre l'intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension d'électrode. Nous verrons plus loin celui des mesures en fonction de la fréquence.

1,22 Surtension de diffusion.

1,221 ÉTUDES EN COURANT CONTINU.

Quand le processus d'électrode est tel que la surtension de transfert soit négligeable devant la surtension de diffusion, l'équation de la courbe $I = f(V)$ se déduit immédiatement de la loi de Nernst (1,21) en y reportant :

$$(1,25) \quad \frac{c_i(x=0)}{o c_i} = 1 - \frac{I}{L_i}$$

où L_i est le courant limite correspondant à une concentration nulle de la substance S_i sur l'électrode. On trouve :

$$(1,26) \quad V = \frac{RT}{zF} v_i \log \left(1 - \frac{I}{L_i} \right)$$

L'obtention de cette loi nécessite des conditions de migration particulières. Elle est valable en présence d'un excès d'électrolyte support ou en présence d'un électrolyte binaire à un facteur constant près ([10], pp. 139 à 149).

Si la surtension de transfert n'est pas négligeable, il faut considérer les variations de concentration dans l'équation de transfert, donc utiliser (1,22). En y reportant (1,25), si on peut négliger un des courants partiels, par exemple le courant cathodique et si la diffusion de la substance réduite intervient seule, créant un courant limite L , on obtient :

$$(1,27) \quad I = I_0 \left(1 - \frac{I}{L} \right) \exp \left(\frac{\alpha z F V}{RT} \right).$$

(1,25) et (1,27) donnent une variation exponentielle en fonction de V de $L - I$ ou de $\frac{L - I}{I}$ si une seule substance intervient. Mais les expressions sont bien plus compliquées dans le cas de plusieurs substances.

Ainsi la présence d'un gradient de concentration au voisinage de l'électrode peut faire apparaître une surtension. Mais, de plus, si l'appauvrissement en ions diminue la conductibilité, ce gradient entraîne l'apparition d'une chute ohmique importante dans la couche de diffusion. Pour une couche de diffusion linéaire, on trouve [18], [10], p. 297) :

$$(1,28) \quad V_{\Omega} = t_A \frac{RT}{z_A F} \left(1 + \left| \frac{z_A}{z_B} \right| \right) \log \left(1 - \frac{I}{L} \right),$$

où z_A et z_B sont les nombres de charges portés par les ions de l'électrolyte et t_A le nombre de transport de A. Il est très remarquable que cette chute ohmique varie avec le courant comme la surtension et peut avoir un ordre de grandeur comparable.

1,222 ÉTUDES EN COURANT ALTERNATIF.

J.E.B. RANDES [19] et B. ERSCHLER [20] établissent en 1947 le calcul de l'impédance faradique pour le cas où le transport par diffusion des substances impliquées dans la réaction de transfert limite le courant. K.J. VETTER [21] généralise pour le cas où la réaction de transfert comprend plus de deux substances pouvant diffuser et H. GERISCHER [3] pour la superposition d'une polarisation continue à la polarisation alternative. Dans les trois cas, l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert et de l'impédance de diffusion Z_d . Celle-ci varie en fonction de la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ comme :

$$(1,29) \quad Z_d \propto (1 - j) \omega^{-1/2}$$

où $j = \sqrt{-1}$.

Une fois éliminée la capacité de double couche, si l'on représente la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance faradique en fonction de $\omega^{-1/2}$, on obtient deux droites. La seconde passe sur l'origine et l'écart représente la résistance de transfert.

Comme le processus de diffusion se rencontre souvent, notamment en polarographie, ce type de représentation est couramment utilisé. Mais il ne donne des graphiques simples, donc intéressants, que pour ce processus particulier. Comme nous l'illustrerons par la suite, il est beaucoup plus intéressant d'avoir recours à une autre représentation que nous utilisons dans notre laboratoire et que nous allons décrire : l'impédance y est donnée par un seul diagramme tracé dans le plan complexe $Z = \Re - jG$, où \Re est la partie réelle et $-G$ la partie imaginaire de l'impédance, chaque point étant gradué en fréquence. Nous introduisons le signe moins dans la définition de G afin que les réactances

capacitives habituelles en cinétique électrochimique correspondent à des valeurs de G positives. D'après (1,29), on voit que le diagramme caractéristique du processus étudié ici est une droite inclinée à 45° sur les axes, coupant l'axe réel en un point dont l'abscisse représente la résistance de transfert.

1,223 ÉTUDES PAR IMPULSIONS.

Les méthodes de mises en circuit galvanostatiques ou potentiostatiques ne sont intéressantes pour l'étude du mécanisme que si la charge de la double couche se produit avec une vitesse suffisamment grande. On peut alors admettre que la courbe transitoire ne dépend que du processus d'électrode. Par exemple, pour une diffusion pure, la méthode galvanostatique donne [22] :

$$(1,210) \quad V = \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \log \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\theta_i}} \right),$$

où t représente le temps après l'impulsion et θ_i le temps de transition, caractéristique de la substance S_i et proportionnelle à son coefficient de diffusion. Il représente le temps nécessaire pour que la concentration c_i s'annule à l'électrode. On trouve des expressions plus compliquées que (1,210) si la surtension de transfert ou la convection ne sont pas négligeables ([10], pp. 184-188 et pp. 275-279). L'analyse des variations de V en fonction du temps en utilisant (1,210) n'est possible que s'il existe une seule substance diffusante ou si les temps de transition ont des ordres de grandeur très différents.

1,23 Surtension de réaction.

1,231 ÉTUDES EN COURANT CONTINU.

La surtension de réaction est due à des réactions chimiques précédant ou suivant le transfert de charge. On s'est d'abord intéressé uniquement aux réactions qui peuvent être considérées comme s'effectuant en un seul stade et qui aboutissent à la formation de substances solubles ou gazeuses. Les premières correspondent souvent à des réactions qui se déroulent dans le volume de la solution situé au voisinage de l'électrode (réactions homogènes) [1], [3]. Les secondes ont plutôt lieu sur la surface même de l'électrode (réactions hétérogènes) [2], [3]. Pour la première catégorie, la distribution des concentrations au voisinage de l'électrode dépend de la diffusion des substances. Par contre, la diffusion peut ne pas intervenir dans la deuxième catégorie de réactions. Dans les deux cas, on peut symboliser le processus le plus simple (une seule réaction chimique) par le système :



La substance S_3 étant supposée en excès, la réaction chimique est du pseudo-premier ordre si $\nu_2 = 1$.

Contrairement aux réactions de transfert, la vitesse des réactions purement chimiques ne dépend pas du potentiel. La surtension de réaction provient, d'après l'équation de Nernst (1,21), des variations dues aux réactions chimiques de la concentration de S_1 à l'électrode.

Les deux types de réaction entraînent l'existence d'un courant limite, mais les expressions des courbes $I = f(V)$ sont assez complexes. De même, les fonctions du temps [10] qui apparaissent quand on emploie les méthodes d'impulsions semblent très difficiles à vérifier. Nous allons voir par contre que les études en courant alternatif conduisent à des résultats relativement simples.

1,232 ÉTUDES EN COURANT ALTERNATIF.

1.2321 Réactions en volume.

Si la substance S_3 du système (1,211) est présente en excès, le calcul de l'impédance faradique est relativement simple [1], [3]. L'impédance de réaction Z_R , qui s'ajoute à la résistance de transfert, est la somme de deux termes Z_1 et Z_2 [1] tels que :

$$(1,212) \quad \frac{1}{Z_i} \ll D_1(j\omega + k') + D_2(j\omega + k) \pm \left\{ [D_1(j\omega + k') + D_2(j\omega + k)]^2 - 4 D_1 D_2 [(j\omega^2 + j\omega(k + k'))] \right\}^{1/2},$$

où D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion de S_1 et S_2 , k et k' les constantes de vitesse de la réaction chimique [éq. (1,211)].

Si $D_1 = D_2 = D$, la formule de l'impédance se simplifie considérablement et peut s'écrire, pour une réaction du premier ordre :

$$(1,213) \quad Z_R \ll \frac{0c_1}{\sqrt{k + k' + j\omega}} + \frac{0c_2}{\sqrt{j\omega}},$$

où $0c_1$ et $0c_2$ sont les concentrations à l'équilibre de S_1 et S_2 . Le second terme de (1,213) a la forme d'une impédance de diffusion. Nous avons calculé le diagramme qui représente le premier terme dans le plan complexe en utilisant des coordonnées réduites :

$$(1,214) \quad Z_{1,red} = \frac{Z_1}{Z_1(\omega = 0)}$$

et

$$(1,215) \quad u = \frac{\omega}{k + k'}$$

soit :

$$(1,216) \quad Z_{1,red} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju}}$$

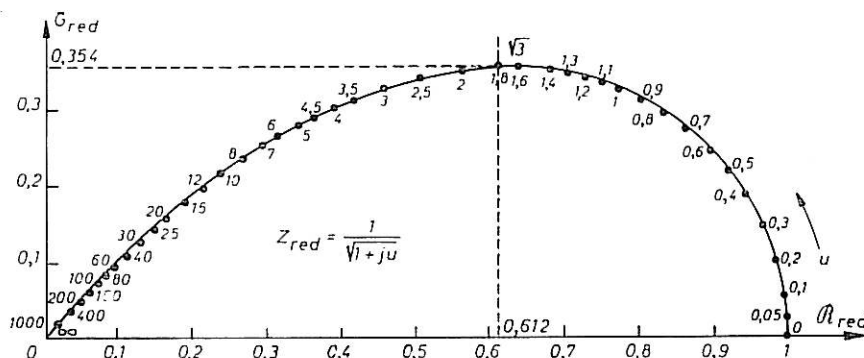


Fig. 2

Nous avons reporté ce diagramme sur la *figure 2*. On montre d'après (1,216) que la courbe obtenue est un quart de lemniscate, forme géométrique facile à reconnaître.

Nous allons montrer que les diagrammes s'écartent peu de cette forme quand D_1 et D_2 sont différents.

D'après (1,212), si $D_1 \gg D_2$, on a, approximativement :

$$(1,217) \quad \frac{1}{Z_1^2} < 2D_1(j\omega + k'); \quad \frac{1}{Z_2^2} < \frac{2D_2 j\omega(j\omega + k + k')}{j\omega + k'}$$

De même, si $D_2 \gg D_1$:

$$(1,218) \quad \frac{1}{Z_1^2} < 2D_2(j\omega + k); \quad \frac{1}{Z_2^2} < \frac{2D_1 j\omega(j\omega + k + k')}{j\omega + k}$$

On voit que dans les deux cas, le premier terme est représentable par une lemniscate tandis que le second terme garde la forme d'une impédance de diffusion pour toutes les fréquences si une des constantes de vitesse est très supérieure à l'autre, ou seulement pour les plus hautes et les plus basses fréquences dans le cas général.

Il reste à envisager le cas où D_1 et D_2 sont différents mais du même ordre de grandeur. Nous avons effectué le calcul des diagrammes dans quelques cas pour le premier terme, à partir de son expression réduite à l'aide des paramètres :

$$(1,219) \quad \delta = \frac{k}{k + k'}, \quad \eta = \frac{D_2 - D_1}{D_1}, \quad u = \frac{\omega}{k + k'}$$

D'après (1,20) et (1,27)

$$(1,220) \quad Z_{1,\text{red}} = \frac{\sqrt{2(1 + \eta x)}}{\sqrt{1 + \eta x + (2 + \eta)ju + \sqrt{(1 + \eta x)^2 + 2\eta(2x - 1 + \eta x ju + \eta^2(ju)^2)}}$$

Pour les exemples calculés ($\delta = 0,9$, $\eta = 1$ et $\delta = 0,9$, $\eta = 0,2$), nous avons retrouvé à 0,5 % près les valeurs correspondant à l'expression (1,216). Ainsi un écart de 100 % entre les valeurs de D_1 et D_2 n'entraîne qu'un écart minime par rapport à (1,216). La forme en lemniscate apparaît donc comme beaucoup plus générale qu'il ne semble au premier abord.

D'après les formules simplifiées, comme d'après les formules générales, l'impédance de réaction en volume est donnée par des fonctions irrationnelles de $j\omega$. Nous observerons donc qu'elle ne peut jamais être représentée à l'aide d'un schéma équivalent, si nous restreignons l'usage de ce terme à un schéma constitué de résistances, de capacités, voire d'inductances dont les éléments ne varient pas avec la fréquence. Nous éviterons ainsi la confusion avec la notion de schéma représentatif dont les éléments varient avec cette grandeur [23].

1.2322 Réactions en surface.

Ce type de réactions se rencontre en particulier aux électrodes à dégagement gazeux.

Contrairement au cas précédent, si la diffusion des substances n'intervient pas, l'impédance s'exprime rationnellement en fonction de la fréquence. On a [2], [3] :

$$(1,221) \quad Z_R \prec \frac{1}{m + j\omega},$$

où m est lié aux constantes de vitesse. Cette impédance admet un schéma équivalent qui comprend une résistance R en parallèle sur une capacité C :

$$(1,222) \quad Z_R = \frac{R}{1 + j\omega RC}.$$

Nous avons effectué le calcul du diagramme représentant l'impédance dans le plan complexe en utilisant des coordonnées réduites comme précédemment, mais avec :

$$(1,223) \quad u = \frac{\omega}{m},$$

soit :

$$(1,224) \quad Z_{R,red} = \frac{1}{1 + ju}.$$

Nous avons représenté le diagramme sur la *figure 3*. C'est un demi-cercle centré sur l'axe réel et passant par l'origine pour $\omega = \infty$.

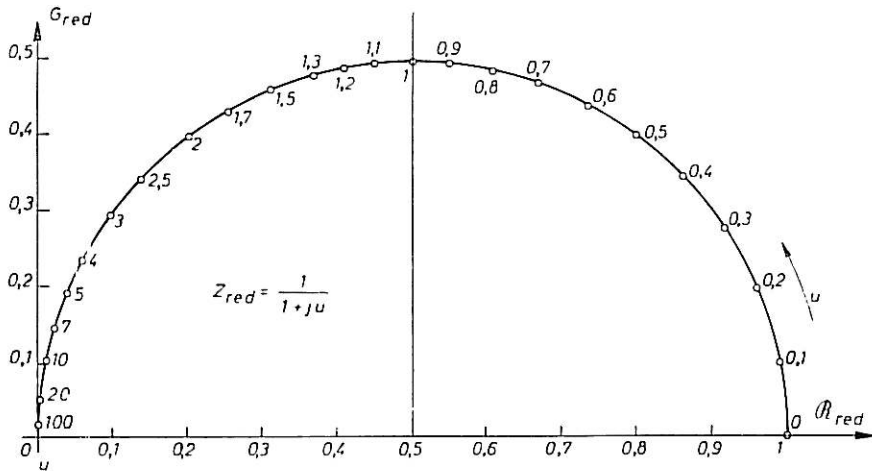


Fig. 3

Si la diffusion des substances intervient, il apparaît des termes en $(j\omega)^{-1/2}$, l'impédance augmente indéfiniment quand la fréquence tend vers zéro. On a :

$$(1,225) \quad Z_R \prec \frac{1}{j\omega + \frac{1}{\frac{1}{m'} + E(j\omega)^{-1/2}}}$$

où m' et E ne dépendent pas de la fréquence [3]. Il est clair que dans ce cas, l'impédance de réaction n'admet plus de schéma équivalent. La représentation dans le plan complexe des impédances donnerait une famille de courbes à un paramètre, asymptotiques en haute fréquence au cercle caractéristique des réactions en surface et en basse fréquence à la droite à 45° caractéristique de la diffusion.

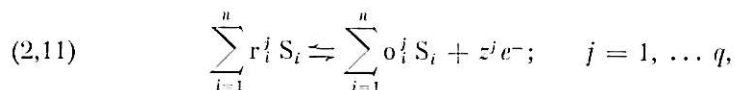
**QUELQUES EXEMPLES DE MÉCANISMES
D'ÉLECTRODES COMPLEXES**

Nous avons rapporté dans le chapitre précédent les résultats théoriques concernant les processus les plus simples. Beaucoup d'études expérimentales ont donné des résultats conformes à ces prévisions théoriques. Mais celles-ci ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en cinétique électrochimique. Mais on ne trouve dans la littérature qu'une étude très fragmentaire des mécanismes électrode plus complexes. Nous les définirons comme l'association de plusieurs stades analogues à ceux étudiés dans le chapitre premier. Mais une telle association, si complexe soit elle, ne suffit pas pour épuiser l'étude de tous les processus d'électrode possibles. En effet, plusieurs facteurs négligés dans le chapitre premier peuvent avoir une influence importante sur le courant faradique. Nous étudierons dans les chapitres suivants quelques-uns de ces facteurs. Dans le chapitre II, nous considérerons d'abord quelques exemples extraits de la littérature concernant l'influence de la division de la réaction d'électrode en plusieurs stades. Nous y adjoindrons une étude rapide sur la contribution à l'impédance différentielle d'impédances non faradiques.

2,1 **INFLUENCE DE LA SUBDIVISION
DE LA RÉACTION D'ÉLECTRODE
EN RÉACTIONS PARTIELLES**

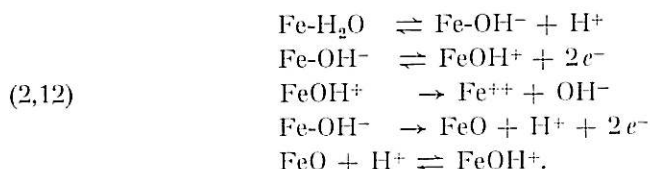
2,11 **Méthodes stationnaires.**

Le problème a été traité successivement par K.J. VETTER [24], R. PARSONS [25], H. MAUSER [26] et A.C. RIDDIFORD [27]. Ce dernier auteur donne la présentation la plus générale. Il a étudié une réaction d'électrode décomposable en un nombre q de réactions partielles qui peuvent comprendre, éventuellement, un transfert de charge et concernant n substances S_i pouvant diffuser dans la solution :



r_i^j et o_i^j sont les coefficients stoechiométriques et z^j les valences de transfert (nulles pour un stade purement chimique). A.C. RIDDIFORD trouve une expression assez complexe de la courbe courant-tension et une expression de la résistance différentielle en courant continu : $\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{I=0}$ qui est la somme des résistances différentielles dues au transfert, aux réactions et à la diffusion. On en déduit la détermination des substances qui participent aux réactions et des facteurs stoechiométriques par l'étude de la variation du courant d'échange en fonction des concentrations [28].

A titre d'exemple, nous citerons une étude concernant la corrosion du fer et relative à des réactions en surface [29]. Le schéma supposé de la dissolution est le suivant :



La notation Fe-S_i signifie qu'une molécule ou un ion S_i est adsorbé sur un atome de fer.

La cinétique du processus est régie par quatre équations différentielles couplées, reliant les concentrations en surface des substances qui interviennent dans (2,12). Ces équations traduisent la concurrence des diverses réactions sur la surface de l'électrode. Mais les auteurs ne résolvent le système différentiel que pour des conditions stationnaires. La variation du courant avec le potentiel est compliquée et seule la variation avec le pH pourrait apporter des arguments en faveur du schéma proposé.

2,12 Méthodes par impulsions.

A.C. TESTA et W.H. REINMUTH [30] ont déterminé les relations entre le courant d'échange et les temps de transition θ_t . Ces auteurs généralisent les calculs de T.J. BERZINS et P. DELAHAY [31] pour le cas de trois réactions (de transfert et en volume) et donnent les conditions permettant de déterminer l'ordre de succession des deux types de réactions.

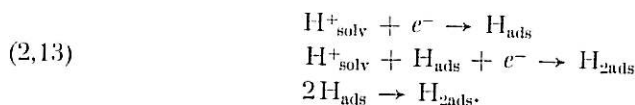
2,13 Relevé des spectres d'impédance.

2131, INFLUENCE DU RECOUVREMENT TOTAL DE L'ÉLECTRODE PAR LES SUBSTANCES RÉDUITE ET OXYDÉE LORS D'UNE RÉACTION DE TRANSFERT RÉVERSIBLE.

L'étude en a été réalisée par H.A. LAITINEN et J.E.B. RANDLES [32]. L'impédance faradique admet un schéma équivalent constitué par une capacité et une résistance en série.

2,132 INFLUENCE DU RECOUVREMENT DE L'ÉLECTRODE DANS LE CAS DE PLUSIEURS RÉACTIONS.

Dans leur étude sur le dégagement cathodique d'hydrogène, H. GERISCHER et W. MEHL [33] effectuent le calcul pour le cas où deux réactions de transfert et une réaction chimique se partagent la surface de l'électrode. L'exemple étudié est symbolisé par le schéma de réactions suivant :



La cinétique du processus est déterminée par une équation différentielle donnant la concentration en surface de H_{ads} .

L'impédance calculée peut s'écrire :

$$(2,14) \quad \frac{1}{Z} = a - \frac{b}{1 + j\omega c}$$

b est inférieur à a et peut être positif ou négatif. a , b , c dépendent des densités de courant partielles. On peut voir facilement que cette impédance s'exprime à l'aide d'un schéma équivalent. Celui-ci est composé d'une résistance en parallèle sur un ensemble comprenant une autre résistance, en série soit avec une capacité (b négatif), soit avec une inductance (b positif). En attribuant des valeurs convenables aux paramètres caractéristiques des réactions de transfert, on peut montrer que l'éventualité b positif n'est pas impossible. Ce travail montre donc qu'une impédance faradique peut être inductive. Les auteurs trouvent que celle de l'électrode d'hydrogène est capacitive, mais il existe des exemples que nous analyserons dans la seconde partie, en particulier celui du polissage électrolytique en présence d'ions ClO_4^- où des impédances d'électrode inductives ont pu être mesurées. Un autre auteur, R. BRODD [34], étudie l'influence des réactions en surface au cours d'une discussion sur l'impédance des piles Leclanché mesurée expérimentalement. Il montre qu'on peut obtenir des suites de résistances et capacités en parallèle. Ceci permettrait d'interpréter l'allure des diagrammes représentant l'impédance dans le plan complexe, obtenus par J. EULER [35] et attribuée par cet auteur à la présence de couches sur les électrodes.

2.133 INFLUENCE D'UNE SUBSTANCE PRÉSENTE EN FAIBLE QUANTITÉ SUR L'ÉLECTRODE.

Ce cas a été étudié par D.C. GRAHAME [4]. Si la substance ne s'adsorbe pas sur l'électrode aussi vite qu'elle est formée, elle ne peut être considérée comme un constituant de la double couche; elle entraîne l'apparition d'une capacité faradique d'expression :

$$(2,15) \quad C = \frac{RT}{zF} \frac{\bar{I}}{\alpha \bar{I}^+ + (1 - \alpha) \bar{I}^-} \bar{c}(x = 0),$$

où $\bar{c}(x = 0)$ est la concentration stationnaire de la substance considérée sur l'électrode. La valeur de cette capacité doit être extrêmement élevée, de l'ordre de $3\,000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. D'après GRAHAME, son influence est négligeable devant celle des autres impédances faradiques. Effectivement, aucune publication à notre connaissance ne rapporte la mesure d'une capacité faradique de cet ordre de grandeur. Remarquons que celui-ci est lié, comme pour une couche matérielle, à la faible épaisseur de la substance. Mais répétons qu'il s'agit pourtant d'une capacité faradique qui se branche en série sur les autres impédances faradiques tandis que la capacité de la double couche se branche en parallèle sur l'ensemble.

2,2 INFLUENCE DES COUCHES RECOUVRANT L'ÉLECTRODE

2,21 Généralités.

Pour beaucoup de processus électrochimiques, on a montré (ou seulement supposé dans certains cas) que la surface métallique n'est pas en contact immédiat avec la solution électrolytique. La substance qui recouvre l'électrode, complètement ou partiellement, peut se manifester par sa structure, son épaisseur et son mode d'adhérence de façons extrêmement diverses. La substance peut être adsorbée ou présente sous forme d'une couche solide. Même dans le cas de l'adsorption, l'épaisseur peut être celle d'une molécule ou beaucoup plus [36]. La réaction de transfert peut s'effectuer grâce au passage des ions dans les défauts de l'édifice cristallin de la couche solide [37], [38]. Dans d'autres cas, une telle couche peut avoir un effet de blocage (formation d'une couche-barrière d'oxyde). C'est ainsi, par exemple, que plusieurs chercheurs interprètent les phénomènes de passivité [39], [40] alors que d'autres invoquent l'action d'une couche adsorbée [41]. Le même problème se pose dans l'interprétation du polissage électrolytique et nous l'étudierons plus en détail dans la seconde partie. Ces exemples montrent la difficulté qu'on rencontre pour déterminer si on a affaire à une couche adsorbée ou à une couche solide. Nous allons voir comment peut se manifester le second type lorsqu'on utilise les méthodes électrochimiques décrites dans l'introduction.

2,22 Caractérisation des couches par les méthodes de la cinétique électrochimique.

Il arrive, en effet, que les couches solides influencent les résultats obtenus par les méthodes de la cinétique électrochimique d'une façon parfois très particulière : comme l'indique la *figure 1*, l'impédance comprend un nouveau terme non faradique Z_c .

Dans certains exemples d'oxydation anodique, le courant conserve une valeur stationnaire quand on augmente la tension [42]. Il se forme une couche résistante dont l'épaisseur est proportionnelle à la tension appliquée. Si on coupe le courant et si la majeure partie de la tension est consommée par chute ohmique dans la couche, la tension doit diminuer aussi vite que le courant, sauf s'il faut tenir compte de la capacité de la couche. Si la résistivité et la permittivité sont constantes dans toute l'épaisseur, la décroissance du courant est donnée par la formule classique de la décharge à travers un condensateur et une résistance en parallèle. Quand la résistivité varie à cause d'un gradient d'ions interstitiels, il semble plus indiqué d'utiliser la méthode d'impédance, car on peut trouver en haute fréquence des expressions approchées assez simples [43] pour Z_c . Par contre, les phénomènes électrochimiques qui peuvent se produire sur les parois des pores engendrent une impédance faradique. D'après R. de LEVIE [44] elle est proportionnelle à la racine carrée de l'impédance relative au même processus pour une électrode plane si les pores ont une longueur assez élevée devant leur diamètre.

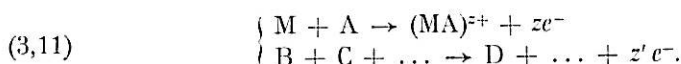
**ÉTUDE DES VARIATIONS DU COURANT
ET DE L'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TENSION
POUR UN MÉCANISME D'ÉLECTRODE
COMPRENANT DEUX RÉACTIONS DE TRANSFERT**

Nous avons indiqué dans les chapitres I et II le comportement qu'on peut prévoir pour une électrode obéissant aux modèles les plus simples considérés en général, puis aux modèles plus complexes, considérés plus rarement et développés dans la littérature. Nous constaterons dans la seconde partie qu'aucun de ces modèles ne permet d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors de certains exemples de polissage électrolytique. Nous avons établi de nouveaux modèles que nous allons présenter avec le calcul des impédances faradiques correspondantes. Nous avons vu dans le cas d'une seule réaction de transfert que l'impédance est le produit de deux facteurs. Le premier ne dépend que de la tension d'électrode et le second varie avec la fréquence suivant une loi variable pour chaque processus. Avant d'établir dans le chapitre suivant les lois caractéristiques de nouveaux modèles, nous allons étudier ici comment varie l'impédance avec la tension dans le cas où l'électrode est le siège de deux réactions de transfert indépendantes. Un modèle ne comportant qu'un seul transfert semble en effet insuffisant pour comprendre l'allure bien connue des courbes courant-tension caractéristiques du polissage électrolytique. La qualité du polissage augmente avec la tension quand on décrit le palier du courant puis diminue brusquement après la fin du palier quand le courant remonte très rapidement. L'augmentation du courant correspond soit à un dégagement gazeux, soit à une dissolution de l'anode. En pensant à cette application, nous nous limiterons au calcul du courant et de l'impédance pour les cas où une seule réaction de transfert (celle qui est prédominante aux plus faibles tensions) est gênée par des phénomènes de transport. Nous sommes alors amenés à distinguer deux cas : celui où le transport concerne la substance oxydable, c'est-à-dire l'accepteur de cations issu de la solution et celui où il concerne la substance oxydée, c'est-à-dire le produit de dissolution.

3,1 UN PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT GÈNE L'ARRIVÉE A L'ANODE DE L'ACCEPTEUR DE CATIONS

3,11 Calcul de la courbe $I = f(V)$.

On peut symboliser le mécanisme à l'aide du système de réactions suivant :



A est l'accepteur, ion ou molécule neutre issu de la solution par un processus comprenant éventuellement des réactions chimiques. Négligeons le transport supposé rapide des substances $(MA)^{z+}$ et B, C, D... Une de ces dernières représente le métal M si la deuxième réaction de transfert comporte une dissolution. Nous supposons que cette réaction n'intervient de façon sensible qu'aux tensions les plus élevées. Si I_0 est le courant d'échange de la première réaction et I'_0 celle de la seconde, ceci implique que :

$$(3,12) \quad I'_0 \ll I_0.$$

Si I est le courant donné par la première réaction et I' celui donné par la seconde, le courant total I_t s'écrit :

$$(3,13) \quad I_t = I + I' = I_0 \left[\frac{c_1(x=0)}{c_1} \right] \exp(bV) + I'_0 \exp(b'V).$$

Nous avons utilisé nos notations habituelles en posant $A = S_1$; b et b' sont les deux coefficients de Tafel. L'équation (3,3) suppose que l'interaction entre les deux courants sur l'électrode est négligeable. Une telle hypothèse est valable tant que les concentrations à la surface des substances impliquées dans la deuxième réaction de transfert restent faibles. D'après H. GERISCHER [3], on peut écrire :

$$(3,14) \quad \frac{c_1(x=0)}{c_1} = 1 - \frac{I}{L_1}$$

où la valeur du courant limite L_1 dépend du type de transport et est proportionnel au coefficient de diffusion D_1 . En reportant (3,14) dans (3,13) et résolvant en I , on trouve :

$$(3,15) \quad I_t = \frac{L_1}{1 + \frac{L_1}{I'_0} \exp(-b'V)} + I'_0 \exp(b'V).$$

Compte tenu de (3,12) on voit que l'expression (3,15) permet de prévoir une courbe courant-tension présentant un palier suivi d'une branche exponentielle.

3,12 Calcul des variations de l'impédance avec la tension.

Nous nous inspirerons pour effectuer ce calcul de la méthode utilisée par H. GERISCHER dans le cas d'une seule réaction de transfert [3] (voir § 1,21). La super-

position d'une tension alternative ΔV entraîne l'apparition de variations alternatives du courant total ΔI_t et la concentration Δc_1 . D'après (3,13) :

$$(3,16) \quad \Delta I_t = I_0 \frac{\Delta c_1(x=0)}{o c_1} \exp(b\bar{V}) + I_0 \frac{\bar{c}_1(x=0)}{o c_1} b \exp(b\bar{V}) \Delta V + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}) \Delta V$$

et d'après (3,14) et (3,15) :

$$(3,17) \quad \Delta I_t = I_0 \frac{\Delta c_1(x=0)}{o c_1} \exp(b\bar{V}) + \frac{L_1 b \Delta V}{1 + \frac{L_1}{I_0} \exp(b\bar{V})} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

On trouve donc :

$$(3,18) \quad \frac{1}{Z} = \frac{\Delta I_t}{\Delta V} = \frac{L_1 b}{\left[1 + \frac{L_1}{I_0} \exp(-b\bar{V})\right] \left[1 - \frac{I_0 \exp(b\bar{V})}{o c_1} \frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta I}\right]} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}).$$

soit approximativement, dès que la tension est supérieure à celle où débute le palier :

$$(3,19) \quad \frac{1}{Z} = \frac{L_1 b o c_1}{I_0 \exp(b\bar{V}) \left[-\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta I}\right]} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}).$$

On voit que l'impédance faradique comprend deux termes en parallèle. Le premier est un facteur de $\Delta c_1(x=0)$. Sur le palier, l'impédance se réduit donc approximativement à l'impédance de transport : la résistance de transfert est négligeable. Le second terme qui est négligeable sur le palier est l'inverse de la résistance de transfert due à la deuxième réaction (3,11).

Étudions comment varie Z avec la tension. En général, $-\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta I_t}$ ne dépend que de la fréquence. Ce terme est rigoureusement indépendant de la tension si le transport ne comporte que des réactions chimiques du premier ordre. Il l'est encore approximativement s'il comporte des réactions d'ordre supérieur [3].

Dans le domaine de tension où l'on peut négliger l'influence de la deuxième réaction de transfert, c'est-à-dire sur le palier et pour les tensions inférieures, on voit facilement d'après (3,18) ou (3,19) que l'impédance est une fonction croissante de la tension.

On peut en outre remarquer que sur le palier, l'impédance de transport est inversement proportionnelle au courant limite L_1 .

Envisageons maintenant le domaine de tension où I' n'est plus négligeable devant I . Le premier terme (3,18) décroît avec la tension comme $\exp(-b\bar{V})$. Le second croît au contraire comme $\exp(b'\bar{V})$. Quelles que soient les valeurs de b' et de I'_0 , le second terme devient prépondérant pour une tension suffisamment élevée. L'impédance finit donc par être décroissante. Autrement dit, elle admet un maximum.

Comme l'impédance de transport tend vers zéro quand la fréquence augmente indéfiniment, il est clair que ce maximum de l'impédance sera surtout visible aux plus basses fréquences.

3,2 LE PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT GÊNE LE DÉPART VERS LA SOLUTION DE LA SUBSTANCE OXYDÉE

3,21 Calcul de la courbe $I = f(V)$.

Le mécanisme peut s'écrire à l'aide du même système de réactions soit (3,11) mais, maintenant, le seul transport lent est celui de $(MA)^{2+}$ que nous noterons S_2 pour simplifier l'écriture. On a :

$$(3,21) \quad I_t = I + I' = I_0 \left[1 - \frac{c_2(x=0)}{c_{2s}} \right] \exp(bV) + I'_0 \exp(b'V),$$

où c_{2s} est la concentration à saturation de S_2 sur la surface. On exprime ainsi la limitation du courant due à l'accumulation du produit de la réaction de transfert. On suppose que la fraction de surface occupée par la deuxième réaction de transfert est faible.

Puisque le courant est proportionnel à la différence de concentration, à l'électrode et au sein de la solution, et doit tendre vers une limite L_2 quand la concentration à l'électrode atteint la concentration à saturation, on a :

$$(3,22) \quad \frac{c_2(x=0) - {}_0c_2}{c_{2s} - {}_0c_2} = \frac{I}{L_2},$$

soit en reportant dans (3,10)

$$(3,23) \quad I_t = \frac{L_2}{1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(bV)} + I'_0 \exp(b'V).$$

On trouve une expression semblable à (3,15), la courbe (V, I) a donc strictement la même allure que si le transport affecte l'accepteur. Par contre, on voit facilement que si S_2 ne s'accumule pas sur l'anode, le courant n'admet pas de palier.

3,22 Calcul des variations de l'impédance avec la tension.

D'après (3,21), on a :

$$(3,24) \quad \Delta I_t = -I_0 \frac{\Delta c_2(x=0)}{c_{2s}} \exp(b\bar{V}) + b I_0 \left[1 - \frac{c_2(x=0)}{c_{2s}} \right] \exp(b\bar{V}) \Delta V + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

soit d'après (3,21) et (3,23) :

$$(3,25) \quad \Delta I_t = -I_0 \frac{\Delta c_2(x=0)}{c_{2s}} \exp(b\bar{V}) + \frac{bL_2}{1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(b\bar{V})} \Delta V + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

d'où l'on tire :

$$(3,26) \quad \frac{1}{Z} = \frac{\Delta I_t}{\Delta V} = \frac{bL_2}{\left[1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(-b\bar{V}) \right] \left[1 + \frac{I_0}{c_{2s}} \frac{\Delta c_2(x=0)}{\Delta I} \exp(b\bar{V}) \right]} + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}).$$

Cette expression est identique à (3,18) à des facteurs constants près. Elle permet donc de montrer que, cette fois encore, l'impédance de transport admet un maximum.

3,23 **Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension.**

Les calculs précédents viennent de nous montrer l'intérêt des comparaisons entre les allures de variation du courant et de l'impédance en fonction de la tension. Nous avons trouvé des modèles qui permettent d'expliquer la présence d'un maximum pour l'impédance faradique. Nous verrons dans la deuxième partie que ces modèles peuvent être appliqués au polissage électrolytique. En effet, pour tous les exemples où l'on a effectué au laboratoire des mesures d'impédance, on a pu constater la présence d'un maximum pour une tension légèrement supérieure à celle qui définit approximativement la fin du palier. Mais il existe un autre modèle qui conduit à des courbes $I = f(V)$ ayant même allure que celles envisagées ici. C'est celui où le produit de dissolution précipite dans la solution [45]. En effectuant le calcul de l'impédance, nous avons vérifié que ce modèle ne permet pas de trouver un maximum d'impédance. Mais nous avons vu qu'on peut trouver ce dernier pour deux processus différents. Sa présence ne constitue donc pas un critère absolu. Il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes. Nous allons voir dans le chapitre suivant si la variation de l'impédance avec la fréquence permet de faire la distinction.

CHAPITRE IV

RELATION ENTRE LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT OU LES RÉACTIONS CHIMIQUES ET LES IMPÉDANCES FARADIQUES ET LEUR CARACTÈRE INDUCTIF

Il est clair que les processus d'électrode décrits dans les chapitres I et II ne permettent pas de prévoir une impédance présentant un caractère inductif dans un domaine de fréquence limité. Pourtant un tel comportement a été observé, comme nous le verrons en détail dans la seconde partie, lors du polissage électrolytique dans des solutions contenant les ions ClO_4^- . Nous avons donc été amenés à développer à partir de nouveaux modèles des calculs dont une partie a déjà été publiée récemment [46]. En effet, tous les processus d'électrode possibles n'ont pas été considérés. On a étudié l'influence d'une réaction chimique, mais pas celle de plusieurs réactions. On a étudié l'influence de la diffusion, mais pas celle des autres types de transport, si on excepte quelques publications récentes relatives à l'effet de migration dans la double couche diffuse. Nous avons essayé de combler ces lacunes à l'aide des calculs que nous allons maintenant décrire.

Nous présenterons d'abord le calcul pour un mécanisme d'électrode qui comprend plusieurs réactions se déroulant sur la surface, dont certaines peuvent être des réactions de transfert. Nous nous intéresserons ensuite au mécanisme d'électrode caractérisé par plusieurs réactions chimiques qui se produisent dans le volume de la solution situé au voisinage de l'électrode et qui précèdent la réaction de transfert ou lui succèdent. Nous étudierons ensuite, à l'aide d'une approximation dont nous verrons l'intérêt, l'influence de la migration sur l'impédance de transport dans les différents cas. Puis nous discuterons l'influence de la convection. Nous calculerons enfin l'influence des gradients de viscosité sur l'impédance de diffusion.

4,1

**LA RÉACTION D'ÉLECTRODE
SE SUBDIVISE EN UN NOMBRE QUELCONQUE
DE RÉACTIONS EN SURFACE**

En utilisant les notations de A. C. RIDDIFORD [27] comme dans le paragraphe 2,11, nous écrirons ainsi la suite des q réactions partielles écrites dans un ordre quelconque :

$$(4,11) \quad \sum_{i=1}^n r_i^j S_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^n o_i^j S_i + z^j e^-, \quad j = 1, \dots, q$$

avec :

$$(4,12) \quad o_i^j r_i^j = 0$$

puisque la même substance ne peut pas être à la fois dans les deux membres de la même équation chimique. Au moins une valeur de z^j n'est pas nulle, sinon le système de réactions n'aboutirait à aucun courant. Les réactions de transfert apparaissent, on le voit, comme une classe particulière de réactions en surface. Nous supposons ici : 1° que toutes ces réactions ont lieu seulement à la surface de l'électrode; 2° que toute surtension de diffusion est négligeable; 3° que les concentrations des substances qui ne restent pas sur l'électrode sont assez grandes pour qu'on puisse négliger leurs variations. La cinétique du processus ne dépend alors que des m substances présentes sur l'électrode (telles que $i = 1$ à m). Appelons k^j et k'^j les constantes cinétiques dans chaque sens pour la j ième réaction. Soit s_i la fraction de surface de l'électrode recouverte par S_i et c_i les concentrations en volume des substances qui ne séjournent pas sur l'électrode. Les m valeurs de s_i sont données par le système d'équations différentielles suivant [46] :

$$(4,13) \quad \frac{ds_i}{dt} = \sum_j k'^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j} - k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}$$

où la somme est étendue aux valeurs de j telles que S_i apparaisse dans la réaction j . Le signe \sum se rapporte aux différentes réactions et le signe \prod aux différentes substances qui interviennent dans chaque réaction.

La résolution d'un tel système est très complexe pour une loi de variation quelconque de la tension en fonction du temps et même pour des conditions stationnaires où tous les $\frac{ds_i}{dt}$ sont nuls. Mais nous allons montrer que même dans le cas de n réactions, nous pouvons déduire de ce système des propriétés générales de l'impédance faradique.

La densité du courant est donnée par :

$$(4,14) \quad J = \sum_{j=1}^q J_j = \sum_{j=1}^q z^j F \left[k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j} - k'^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j} \right]$$

Si on superpose une tension alternative ΔV de faible amplitude :

$$(4,15) \quad \Delta V = |\Delta V| e^{i\omega t},$$

il apparaît une composante ΔJ de la densité de courant, fonction linéaire des termes $\frac{\partial k^j}{\partial V}$ et Δs_i . Les coefficients se déduisent immédiatement de (4,14). Les différentes composantes Δs_i se calculent à partir du système suivant, déduit de (4,13) :

$$(4,16) \quad \frac{d\Delta s_i}{dt} = \sum_{l=1}^m A_{i,l} \Delta s_l + B_i \Delta V,$$

en introduisant un nouvel indice l pour éviter la confusion avec i .

On a :

$$(4,17) \quad A_{i,l} = \sum_j \frac{k^{j,l} \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^l} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^l}}{s_i} o_i^l - \frac{k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}}{s_i} r_i^j$$

et :

$$(4,18) \quad B_i = \sum_j \frac{\partial k^{j,l}}{\partial V} \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^l} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^l} - \frac{\partial k^j}{\partial V} \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}.$$

Les sommes sont étendues aux valeurs de j telles que S_i apparaisse dans la réaction correspondante.

Comme :

$$(4,19) \quad \frac{d\Delta s_i}{dt} = j\omega \Delta s_i,$$

on voit que le système (4,16) se réduit à un système linéaire en Δs_i qui comprend n fois le terme $j\omega$. La résolution de ce système donne pour les termes Δs_i des fractions rationnelles en $j\omega$, dont le numérateur et le dénominateur sont de degré d avec $d < n$. Connaissant ces termes, on peut calculer l'admittance faradique par unité de surface :

$$(4,110) \quad \frac{\Delta J}{\Delta V} = \sum_j \frac{\Delta J_j}{\Delta V}$$

et on trouve une fraction rationnelle du même type :

$$(4,111) \quad \frac{\Delta J}{\Delta V} = \frac{a_0 + a_1(j\omega) + a_2(j\omega)^2 + \dots + a_d(j\omega)^d}{b_0 + b_1(j\omega) + b_2(j\omega)^2 + \dots + b_d(j\omega)^d}.$$

Le degré d dépend du nombre de réactions de transfert, pour lesquelles on a : $\frac{\partial k^j}{\partial V} \neq 0$. Considérons par exemple le cas particulier du système (4,11), où chaque substance intermédiaire n'apparaît que dans deux réactions successives : celle où elle est formée et celle où elle est consommée [46], [47] ; si z^j est différent de zéro pour toutes les réactions on a : $d = q - 1$. La valeur de d dépend aussi de la variation des constantes de vitesse avec le potentiel. Si tous les B_i sont nuls, le système déduit de (4,16) et (4,19) est homogène. Tous les termes Δs_i sont nuls, l'impédance se réduit alors à une résistance pure. Celle-ci est la résistance de transfert qu'on obtient à partir de l'équation globale. Dans ce cas, la subdivision en réactions partielles ne joue aucun rôle. Mais dans le cas général, l'impédance est complexe et varie avec la fréquence.

On peut déduire de (4,111) un schéma équivalent. Il comprend au plus $d + 1$ résistances (dont certaines peuvent être négatives et d réactances, soit capacités soit inductances. Pour obtenir ce schéma, on peut effectuer des divisions sur (4,111) et sur les restes partiels inversés. Cela revient à isoler de l'impédance des éléments simples successivement en série et en parallèle jusqu'à l'obtention d'un terme du premier degré (capacité ou inductance) ou de degré zéro (résistance). Pour $d = 2$, si tous les quotients obtenus sont positifs, on peut ainsi trouver le schéma équivalent représenté sur la *figure 4*. A titre d'exemple, la *figure 5* donne un diagramme réduit

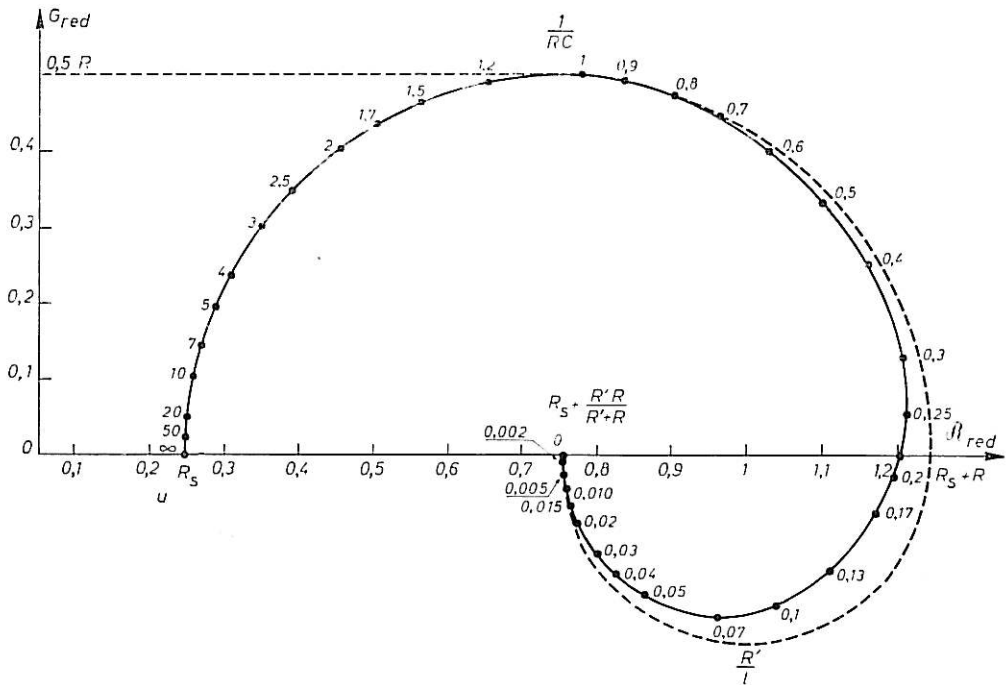
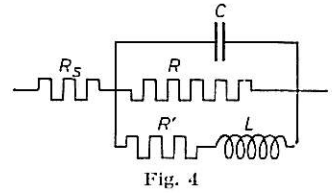


Fig. 5. — Schéma équivalent avec inductance et diagramme correspondant.

d'impédance dans le plan complexe correspondant à ce schéma, dans un cas où on a : $RC \ll L/R'$, avec les valeurs suivantes des éléments :

$$R = R' = C = 1, R_s = \frac{1}{4}, L = 200.$$

Le processus du paragraphe (2,132) étudié par H. GERISCHER et W. MEHL [33] apparaît comme un cas particulier du calcul général précédent avec $d = 1$. Un tel processus ne peut conduire qu'à une seule capacité ou inductance. Il ne peut donc prévoir, contrairement au cas général, une impédance à caractère inductif dans une gamme de fréquence limitée observée lors de certains cas de polissage électrolytique.

Les résultats obtenus dans ce paragraphe montrent l'intérêt de la méthode de l'impédance faradique pour étudier un processus complexe. D'après (4,13) et 4,14, il faut s'attendre à des expressions extrêmement complexes donc impossibles à vérifier, lorsqu'on utilise les méthodes stationnaires et les autres méthodes cinétiques. La méthode des impé-

dances fournit au contraire toujours un schéma équivalent dont les éléments dépendent de la tension, si toute surtension de diffusion est négligeable. Nous proposerons dans le chapitre V des méthodes de calcul qui permettent de vérifier le schéma équivalent le plus complexe. Nous verrons d'ailleurs dans la seconde partie que l'impédance mesurée lors du polissage électrolytique n'admet pas de schéma équivalent. Le mécanisme d'électrode décrit dans ce paragraphe ne convient donc pas dans ce cas particulier. Nous allons donc voir maintenant si d'autres modèles pourront convenir.

4,2

LA RÉACTION D'ÉLECTRODE COMPREND UN NOMBRE QUELCONQUE DE RÉACTIONS EN VOLUME

4,21 **Calcul général.**

Dans le paragraphe précédent, nous avons trouvé une impédance qui obéit à un schéma équivalent dont les éléments dépendent de la tension. Nous n'avons donc pas calculé séparément la résistance de transfert et l'impédance de réaction. Par contre, dans le cas de réactions en volume, conformément à la formule (1,23) (une réaction de transfert) ou aux formules (3,18) et (3,26) (deux réactions de transfert), il est plus commode de calculer séparément l'impédance de réaction. En effet, celle-ci est proportionnelle à $\frac{\Delta c (x = 0)}{\Delta I}$ où c est la concentration de la substance réduite ou oxydée dans la réaction de transfert qui subit l'influence des phénomènes de transport.

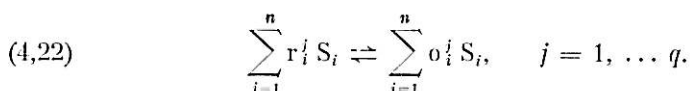
Nous considérerons donc le schéma suivant, où la réaction de transfert :



ou bien :



(où z peut être positif ou négatif), soit suivie (ou précédée) de q réactions en volume faisant intervenir n substances S_i telles que :



Pour i et j fixés, une substance S_i ne peut être contenue à la fois dans le premier et le second membre donc :

$$(4,23) \quad o_i^j r_i^j = 0.$$

Simplifions l'écriture de (4,22) en posant :

$$(4,24) \quad v_i^j = o_i^j - r_i^j,$$

D'après (4,23), v_i^j peut être positif ou négatif et si S_i n'intervient pas dans la $j^{\text{ème}}$ réaction, on a $v_i^j = 0$. (4,22) s'écrit donc :

$$(4,25) \quad 0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^n v_i^j S_i, \quad j = 1, \dots, q,$$

Chaque réaction est caractérisée par sa « vitesse » v^j telle que :

$$(4,26) \quad v^j = k^j \prod_{i=1}^n (c_i)^{p_i^j} - k'^j \prod_{i=1}^n (c_i)^{p'_i{}^j},$$

où c_i est la concentration de S_i , k^j et k'^j les constantes de vitesse dans les deux sens, p_i^j et $p'_i{}^j$ les ordres de réaction pour les substances S_i dont les coefficients ν_i^j sont respectivement positifs ou négatifs. p_i^j et $p'_i{}^j$ sont égaux ou proportionnels à la valeur absolue de ν_i^j .

On a donc d'après (4,23) :

$$(4,27) \quad p_i^j p'_i{}^j = 0.$$

Soit :

$$(4,28) \quad \Delta I = |\Delta I| e^{i\omega t},$$

le courant alternatif de faible niveau superposé au courant I . ΔI crée une variation alternative des différentes grandeurs qui interviennent dans les équations précédentes. On a, avec des notations semblables à celles définies dans le paragraphe 4,1 :

$$(4,29) \quad \Delta v^j = \sum_{i=1}^n a_i^j \Delta c_i,$$

où a_i^j , compte tenu de (4,27), peut s'écrire :

$$(4,210) \quad a_i^j = k^j \frac{p_i^j}{c_i^j} \prod_{i=1}^n (c_i)^{p_i^j} - k'^j \frac{p'_i{}^j}{c_i^j} \prod_{i=1}^n (c_i)^{p'_i{}^j},$$

où au moins un des deux monômes est nul.

On voit que si a_i^j n'est pas nul, son signe est celui de ν_i^j :

$$(4,211) \quad a_i^j \nu_i^j \geq 0.$$

Nous effectuerons le calcul en supposant que le courant continu et le courant alternatif ont des influences séparées [3]. Cela se produit d'ailleurs rigoureusement si toutes les réactions sont du premier ordre ou du pseudo-premier ordre, c'est-à-dire si elles ne contiennent dans chaque membre pas plus d'une substance et que les substances présentes ont un ordre égal à un, ou si les substances supplémentaires sont présentes en excès. Les valeurs de a_i^j sont alors indépendantes des concentrations pendant l'électrolyse. Si toutes les réactions ne sont pas du premier ordre, le courant continu et le courant alternatif n'ont plus des variations séparées puisque certains coefficients a_i^j dépendent alors de certaines concentrations c_i , donc de x . Mais le calcul peut être mené approximativement en remplaçant ces grandeurs par leurs valeurs à $x = 0$ puisque le calcul a pour but d'aboutir à la valeur de Δc ($x = 0$).

Le calcul est faisable si chaque substance S_i est affectée d'un coefficient de diffusion D_i différent, mais l'expression des résultats est beaucoup plus compliquée, comme on le voit déjà dans le cas d'une seule réaction [1]. Nous nous contenterons d'effectuer le calcul dans le cas où toutes les substances admettent le même coefficient D . Ce calcul est

relativement simple, même dans le cas général de n réactions et nous verrons dans la seconde partie qu'il peut être suffisant pour interpréter certains résultats.

La distribution des concentrations devant une électrode plane est donnée par le système de n équations aux dérivées partielles.

$$(4,212) \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \sum_{j=1}^q v_i^j v^j, \quad i = 1 \dots n.$$

Le premier terme du second membre exprime la variation de concentration due à la diffusion et le second terme la variation due aux différentes réactions. Les concentrations c_i obéissent aux conditions aux limites suivantes :

$$(4,213) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\pm J}{zFD}; \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0, \quad i \neq 1.$$

On doit adopter le signe + ou - dans la première équation (4,213), selon que les réactions précèdent ou suivent la réaction de transfert.

Quand x tend vers l'infini, les concentrations tendent vers leurs valeurs à l'équilibre. Les variations de concentration sont données par le système :

$$(4,214) \quad \frac{\partial \Delta c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial x^2} - \sum_{j=1}^q v_i^j \Delta v^j; \quad i = 1 \dots n,$$

soit :

$$(4,215) \quad \frac{\partial \Delta c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial x^2} - \sum_{l=1}^n b_{i,l} \Delta c_l; \quad i = 1 \dots n,$$

où

$$(4,216) \quad b_{i,l} = \sum_{j=1}^q a_l^j v_i^j,$$

avec les conditions aux limites :

$$(4,217) \quad \left(\frac{\partial \Delta c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\pm \Delta J}{zFD}; \quad \left(\frac{\partial \Delta c_i}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0, \quad i \neq 1,$$

$$(4,218) \quad x \rightarrow \infty, \quad \Delta c_i \rightarrow 0, \quad i = 1 \dots n.$$

On peut résoudre en posant :

$$(4,219) \quad \Delta c_i = A_i \exp \left(-\frac{x}{\xi} + j \omega t \right),$$

où ξ est un nombre dont la partie réelle est positive pour satisfaire à (4,218) et dont la partie imaginaire donne l'onde de concentration. Posons :

$$(4,220) \quad \frac{D}{\xi^2} - j \omega = X.$$

D'après (4,215) :

$$(4,221) \quad (b_{i,i} - X) A_i + \sum_{l \neq i} b_{i,l} A_l = 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Les n équations (4,221) forment un système linéaire homogène. Celui-ci n'admet des solutions non nulles que si le déterminant formé avec le tableau des coefficients est nul. Cette condition fournit une équation du $n^{\text{ième}}$ degré en X . Montrons que si n est supérieur à q , cette équation admet la solution $x = 0$ avec un ordre au moins égal à $n - q$. Le déterminant déduit de (4,221) s'écrit :

$$(4.222) \quad \left| \begin{array}{cccc} -X + \sum_{j=1}^q v_1^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_1^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_1^j a_n^j \\ \sum_{j=1}^q v_2^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_2^j a_2^j - X, & \dots & \sum_{j=1}^q v_2^j a_n^j \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^q v_i^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_i^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_i^j a_n^j - X, \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^q v_n^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_n^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_n^j a_n^j - X \end{array} \right| = 0.$$

Désignons par L_i la ligne de rang i . On ne modifie pas les solutions du déterminant en remplaçant une ligne quelconque, par exemple la première, par une combinaison linéaire de toutes les lignes, soit :

$$(4,223) \quad L_1 \rightarrow \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \dots + \alpha_n L_n,$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ sont des constantes non toutes nulles.

Le $i^{\text{ième}}$ terme de la première ligne devient :

$$(4,224) \quad \left[\alpha_1 \sum_{j=1}^q v_1^j a_1^j + \alpha_2 \sum_{j=1}^q v_2^j a_1^j + \dots + \alpha_n \sum_{j=1}^q v_n^j a_1^j \right] - \alpha_i X.$$

Pour que l'expression entre crochets soit nulle, il faut que les α satisfassent aux conditions rassemblées dans le système :

$$(4,225) \quad \begin{cases} \alpha_1 v_1^1 + \alpha_2 v_2^1 + \dots + \alpha_n v_n^1 = 0 \\ \alpha_1 v_1^2 + \alpha_2 v_2^2 + \dots + \alpha_n v_n^2 = 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \alpha_1 v_1^q + \alpha_2 v_2^q + \dots + \alpha_n v_n^q = 0 \end{cases}$$

On peut se donner *a priori* la valeur d'un des coefficients α_i ; soit par exemple $\alpha_n = 1$. Les coefficients α_i sont donnés par un système de q équations à $n - 1$ inconnues. Ce système n'admet en général des solutions non toutes nulles que si $q \leq n - 1$. Les expressions entre crochets dans (4,224) sont alors nulles pour les différentes valeurs de i . Le terme général de la première ligne devient $-\alpha_i X$. En développant le déterminant par rapport à la première ligne, on mettrait donc en évidence la solution $X = 0$. Conservant ainsi la première ligne du déterminant, on peut de même essayer de remplacer L_2 par une combinaison de toutes les lignes sauf L_1 :

$$(4,226) \quad L_2 \rightarrow \beta_2 L_2 + \beta_3 L_3 + \dots + \beta_n L_n.$$

Pour que le terme général de L_2 se réduise de même à $\beta_i X$, les coefficients β_i doivent satisfaire à un système analogue à (4,225) comprenant q équations à $n - 2$ inconnues puisqu'on peut se fixer une des valeurs β_i . Plus généralement si $q < n$, il est possible de remplacer $n - q$ lignes du déterminant par des lignes dont les termes sont proportionnels à X . Le nombre de ces lignes peut être supérieur à $n - q$ si les coefficients v_i^j satisfont à des conditions telles que des mineurs de (4,225) soient nuls. (4,222) admet donc la solution $X = 0$ avec un ordre au moins égal à $n - q$.

Ainsi (4,222) fournit r valeurs possibles pour $X : X_1, X_2, \dots, X_r$, donc pour $\xi : \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r$, avec :

$$r \leq q + 1.$$

Comme le système (4,221) est linéaire, on a :

$$(4,227) \quad \Delta c_i = \sum_{f=1}^r A_{i,f} \exp \left(- \frac{x}{\xi_f} + j \omega t \right),$$

où les facteurs $A_{i,f}$ peuvent être calculés à partir de (4,221) et (4,217). Il suffit de calculer les facteurs A_{1f} puisque l'impédance de réaction Z_R est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1 (x=0)}{\Delta J}$:

$$(4,228) \quad Z_R = K \left[\pm \frac{\Delta c_1 (x=0)}{\Delta J} \right],$$

où K dépend des paramètres de la réaction de transfert et de $c_1 (x=0)$. Ce facteur a une valeur différente suivant que les réactions précèdent ou suivent le transfert.

Posons :

$$(4,229) \quad \frac{z F D A_{1,f}}{\xi_f (\pm \Delta J)} = x_f.$$

Les x_f sont des nombres sans dimension, fonction uniquement des coefficients v_i^j et a_i^j . On calcule à partir de (4,217) et (4,221). D'après les équations précédentes et (4,220), l'impédance de réaction varie avec la fréquence suivant une loi de la forme :

$$(4,230) \quad Z_R = \frac{K}{z F \sqrt{D}} \sum_{f=1}^r \frac{x_f}{\sqrt{X_f + j \omega}}.$$

Cette formule généralise celle trouvée par H. GERISCHER [1], [3] pour une seule réaction en volume. Le terme qui varie comme une impédance de diffusion correspond à $X_f = 0$ et l'impédance de réaction proprement dite peut comprendre plusieurs termes tels que celui représenté par un diagramme réduit sur la figure 2. Remarquons qu'à un facteur 2π près, les coefficients X_f sont analogues à des fréquences de relaxation. Ils ne correspondent pas à la fréquence où la partie imaginaire est maximale, mais à un angle de phase égal à $22,5^\circ$. Ils caractérisent donc le domaine de fréquence où le terme de l'impédance de rang f subit des variations notables entre sa limite à fréquence nulle et à fréquence infinie (sauf pour $X_f = 0$).

Comme dans le cas d'une seule réaction, on voit que l'impédance de réaction en volume ne peut obéir à un schéma équivalent puisque son expression en fonction de la fréquence est irrationnelle.

4,22 Cas particulier de deux réactions.

4,221 DEUX SUBSTANCES EN FAIBLE QUANTITÉ.

Nous allons d'abord chercher si le terme de diffusion peut être absent et remplacé par un terme inductif. Il faut que deux substances seulement subissent des variations notables de concentrations. Le système (4,25) s'écrit alors :

$$(4,231) \quad \begin{cases} 0 \rightleftharpoons \nu_1^1 S_1 + \nu_2^1 S_2 (+ \nu_3^1 S_3 + \dots) \\ 0 \rightleftharpoons \nu_1^2 S_2 + \nu_2^2 S_2 (+ \nu_3^2 S_2 + \dots), \end{cases}$$

où S_3 est présent en excès.

En effectuant le calcul comme il vient d'être indiqué, on trouve comme équation aux X correspondant au déterminant (4,222) :

$$(4,232) \quad X^2 - (\nu_1^1 a_1^1 + \nu_2^1 a_2^1 + \nu_1^2 a_1^2 + \nu_2^2 a_2^2)X + (a_1^1 a_2^2 - a_1^2 a_2^1) (\nu_1^1 \nu_2^2 - \nu_1^2 \nu_2^1) = 0.$$

Si

$$(4,233) \quad \begin{cases} a_1^1 a_2^2 \neq a_1^2 a_2^1 \\ \nu_1^1 \nu_2^2 \neq \nu_1^2 \nu_2^1, \end{cases}$$

un des deux termes de l'impédance ne se réduit pas à une impédance de diffusion ($X_f = 0$). En résolvant, on trouve :

$$(4,234) \quad x_1 + x_2 = 1,$$

$$(4,235) \quad x_1 x_2 < (a_1^1 \nu_2^1 + a_1^2 \nu_2^2) (a_2^1 \nu_1^1 + a_2^2 \nu_1^2).$$

(4,234) montre qu'une des valeurs de x_1 ou x_2 au moins est positive. (4,235) montre alors qu'on peut avoir une solution négative si on a par exemple :

$$(4,236) \quad \nu_2^1 < 0, a_1^1 |\nu_2^1| > a_1^2 \nu_2^2.$$

(4,231) s'écrit alors :

$$(4,237) \quad \begin{cases} (S_3) \xrightleftharpoons[k'^1]{k^1} \nu_1^1 S_1 + \nu_2^1 S_2 \\ S_1 \xrightleftharpoons[k'^2]{k^2} \nu_2^2 S_2, \end{cases}$$

avec

$$(4,238) \quad \begin{cases} \nu_1^1, \nu_2^1, \nu_2^2 > 0 \\ k'^2 > k^1 > k'^1 > k^2. \end{cases}$$

Remarquons qu'une telle série d'inéquations n'est possible que si les réactions précèdent le transfert, car dans le cas contraire, elles signifieraient que la substance oxydée dans la réaction de transfert est produite de façon concurrente dans l'électrolyte ce qui semble un cas très peu probable.

On peut alors écrire l'impédance sous la forme :

$$(4,239) \quad Z_{it} = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}}.$$

La *figure 2* donnait la représentation dans le plan complexe du premier terme. Nous donnons sur la *figure 6* celle du deuxième terme en représentation réduite, soit

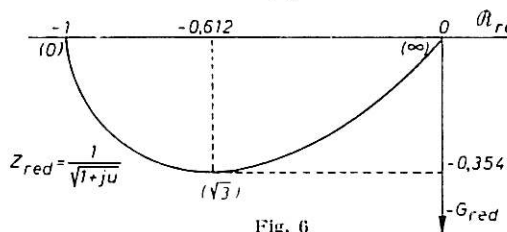


Fig. 6

$-\frac{1}{\sqrt{1+ju}}$. On voit que l'effet d'un tel terme est de diminuer la partie réelle et de déplacer la partie imaginaire de l'impédance totale dans le sens des inductances, comme le ferait une inductance en parallèle.

Quand X_1 , X_2 , R_1 et R_2 sont réels, les liaisons imposées aux paramètres entraînent un recouvrement important entre les lemniscates. On obtient par contre un angle inductif notable si X_1 et X_2 , et par suite R_1 et R_2 , sont imaginaires conjugués et si un coefficient stœchiométrique est supérieur à 1. La *figure 7* donne un diagramme correspondant à ce cas avec $\text{tg } \psi = 0,3$ et $u_0 = 1,7$, représentant l'impédance réduite :

$$(4,240) \quad Z_{red} = \frac{\exp(-j\psi)}{\sqrt{1+j(u+u_0)}} + \frac{\exp(j\psi)}{\sqrt{1+j(u-u_0)}}$$

où u est la nouvelle fréquence réduite, u_0 la tangente de la phase de X_1 et ψ la phase de R_2 .

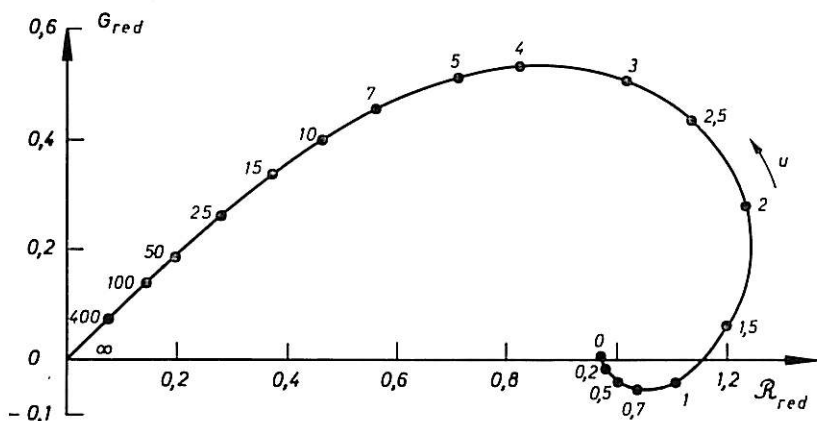


Fig. 7.

4,222 ON TIEN T COMPTE DE LA TROISIÈME SUBSTANCE.

Les calculs devenant vite inextricables, nous étudierons successivement différentes formes que peut prendre le système des réactions chimiques.

La plus simple est la suivante :



où k, k', h et h' sont les constantes de vitesse dans les deux sens des deux réactions.

Le déterminant (4,222) prend alors la forme :

$$(4,242) \quad \begin{vmatrix} -X + k', -k, & 0 \\ -k', & -X + k + h', -h \\ 0, & -h', & -X + h \end{vmatrix} = 0.$$

Il fournit la solution $X_3 = 0$ et les deux solutions X_1 et X_2 racines de :

$$(4,243) \quad X^2 - X(k + k' + h + h') + (hk + hk' + h'h) = 0.$$

En procédant comme précédemment et en utilisant les fonctions symétriques de X_1, X_2 d'après (4,243), on trouve :

$$(4,244) \quad x_1 x_2 = \frac{kk'^2 h'^2 (kh + k'h + k'h')^3}{[(k + k' - h - h')^2 + 4h'k]}.$$

Comme ce terme est toujours positif, on ne peut avoir avec le système de réactions (4,241) d'impédance inductive.

L'impédance s'écrit alors :

$$(4,245) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}} + \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega\tau_2}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}},$$

où $R_1, R_2, d, \tau_1, \tau_2$ sont des constantes positives.

Considérons maintenant une série de réactions, telle que la substance S_1 puisse se former à la fois directement et indirectement :



En posant :

$$(4,247) \quad k' c_1 = K', \quad k' c_2 = K'', \quad \nu k c_3 \nu^{-1} = H,$$

le déterminant (4,222) s'écrit :

$$(4,248) \quad \begin{vmatrix} K'' + h - X, & K' - h', & -H \\ k'' - h, & K' + h' - X, & -H \\ -k'' \nu, & -K' \nu, & H \nu - X \end{vmatrix} = 0.$$

En procédant comme précédemment et en utilisant pour l'élimination de Δc_2 et Δc_3 les deux premières équations correspondant aux deux premières lignes de (4,248), on trouve :

$$(4,249) \quad x_1 x_2 < \frac{\text{Num.}}{\text{Dén.}},$$

avec :

(4,250)

$$\text{Num.} = [Hv(h+h') + 2(K'h + K''h')] [Hv h^2 (h+h') + 2 h^2 (K' h + K'' h') - h (Hv + K' + K'' + h + h') (Hvh + K'h + K''h') + (Hvh + K'h + K''h')^2],$$

(4,251)

$$\text{Num.} < (h-h') [(K'h + K''h') h - K'' (K'h + K''h' + Hvh)],$$

(4,252)

$$\text{Dén.} = (h-h') (H + 2 K' - 2 h')$$

On voit que si $2 h' > H$ et si K' est assez petit, le dénominateur est négatif, tandis que le numérateur reste positif et que les facteurs non écrits de x_1 et x_2 sont essentiellement positifs. L'idégalité signifie que la première réaction (4,216) dans le sens direct est plus lente que la deuxième réaction dans le sens direct ou que la substance S_3 est présente en très faible concentration. Si cette condition est respectée, $x_1 x_2$ peut être négatif et l'impédance comprend un terme inductif.

L'impédance de réaction peut alors s'écrire :

$$(4,253) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega\tau_2}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$$

où les différents paramètres sont positifs. Cette fois l'impédance ne tend plus vers l'axe réel quand la fréquence tend vers zéro comme dans (4,210) puisqu'il s'ajoute un terme qui varie comme une impédance de diffusion.

4,23 Discussion sur les impédances de réaction en volume.

En supposant que toutes les substances impliquées dans les réactions admettent le même coefficient de diffusion, nous avons trouvé une expression de l'impédance de réaction relativement simple. Elle est constituée d'une suite de radicaux positifs ou négatifs, l'un d'eux pouvant se réduire à un terme de diffusion pure :

$$(4,254) \quad Z_R = \sum_{\mu} \frac{R_{\mu}}{\sqrt{1 + j\omega/X_{\mu}}} - \sum_{\lambda} \frac{R_{\lambda}}{\sqrt{1 + j\omega/X_{\lambda}}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$$

Le calcul pourrait être généralisé pour le cas où les coefficients de diffusion sont différents en posant au lieu de (4,220) :

$$(4,255) \quad \frac{D_j}{z^2} - j\omega = X_j,$$

On pourrait qualitativement retrouver les mêmes résultats mais avec une expression de l'impédance énormément plus compliquée que (4,254). Dans le cas d'une réaction, nous avons vu au paragraphe 1,232 que la complication de la formule n'affecte les valeurs de l'impédance pour une différence de 100 % entre les coefficients de diffusion qu'à moins de 1 % près. Il semble donc qu'il soit permis d'utiliser (4,254) pour des variations des valeurs de D_j du même ordre. Si on se limite à deux réactions, la présence des termes négatifs n'est possible que dans le cas où elles précèdent la réaction de transfert. Nous allons voir dans le paragraphe suivant si l'influence des divers types de transport permet également de caractériser l'ordre de succession des réactions.

4,3 **INFLUENCE DE LA MIGRATION, DE LA CONVECTION
ET DES GRADIENTS DE VISCOSITÉ**

4,31 **Généralités.**

Comme nous l'avons déjà noté, le seul type de transport de masse considéré en général dans la littérature relative aux impédances faradiques est la diffusion. D'autre part, on néglige généralement les variations des coefficients de diffusion au voisinage de l'électrode. Or, les gradients de concentration créés par les phénomènes de transport peuvent les modifier considérablement en particulier par l'intermédiaire de la viscosité. On peut craindre que les approximations courantes ne soient pas valables lorsqu'on est en présence de solutions concentrées, donc visqueuses, comme celles qui nous intéresseront dans la deuxième partie. Nous avons donc étudié l'influence de la migration, de la convection et des gradients de viscosité sur les variations de l'impédance avec la fréquence et c'est ce dont nous allons traiter maintenant.

Chaque mode de transport entraîne l'existence d'un flux particulier pour chaque substance transportée. Au flux de diffusion :

$$(4,31) \quad \Phi_D = - D \text{ grad } c$$

il faut donc ajouter les flux de migration et de convection. Le premier est dû à l'action du champ électrique sur les particules chargées, soit [48] :

$$(4,32) \quad \Phi_m = c \frac{DzF}{RT} E,$$

où E est le champ électrique sur le côté solution de la double couche d'Helmoltz ($x = 0$).

Quant au flux de convection, il est dû au mouvement de la solution toute entière, et non plus seulement des particules chargées par rapport à la solution. Si \vec{v} est la vitesse de la solution en un point, le flux de convection s'écrit :

$$(4,33) \quad \Phi_c = c\vec{v}.$$

Au total, la contribution de l'ensemble des phénomènes de transport aux variations de concentration permet d'écrire :

$$(4,34) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = - \text{div.} (\Phi_D + \Phi_m + \Phi_c).$$

Le transport par diffusion se produit toujours, tandis que la migration et la convection peuvent être absentes ou négligeables. Nous montrerons donc successivement l'influence sur l'impédance d'un transport par diffusion — migration puis par diffusion — convection. L'exposé sera ainsi plus facile qu'en étudiant à la fois l'influence des trois types de transport. Nous indiquerons enfin l'influence des gradients de viscosité.

4,32 **Influence de la migration.**

4,321 **LA RÉACTION D'ÉLECTRODE NE COMPORTE PAS DE RÉACTION CHIMIQUE.**

On a alors d'après (4,31), (4,32) et (4,34) :

$$(4,35) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_1}{\partial x},$$

où :

$$(4,36) \quad a = \frac{zFE}{RT},$$

tandis que c_1 représente la concentration de la substance S_1 qui intervient dans la réaction de transfert et dont le transport ralentit le processus global. Par exemple, pour un processus anodique, a est positif si S_1 représente l'accepteur de cations (le flux de migration converge vers l'électrode); par contre, a est négatif si S_1 représente le cation dissous (le flux de migration diverge de l'électrode).

Comme lors du calcul de l'impédance de réaction en volume, nous poserons dans tout ce paragraphe :

$$(4,37) \quad \Delta c_1 = A \exp\left(-\frac{x}{\xi} + j\omega t\right).$$

(4,35) donne alors :

$$(4,38) \quad j\omega\Delta c_1 = \left(\frac{D}{\xi^2} - \frac{aD}{\xi}\right)\Delta c_1.$$

En résolvant, on trouve :

$$(4,39) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{1}{2} \left[a + \sqrt{a^2 + 4j\omega/D} \right].$$

Or, on a :

$$(4,310) \quad \Delta J = \pm zF\Delta\Phi = zF \left[D \left(\frac{\partial \Delta c_1}{\partial x} \right) + aD\Delta c_1 \right].$$

L'impédance est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta J}$ et le coefficient de proportionnalité K ne dépend que des paramètres de la ou des réactions de transfert et de la concentration $c_1(x=0)$ (voir §§ 1,21, 3,1, 3,2). On trouve donc, en résolvant comme précédemment, pour l'impédance par unité de surface,

$$(4,311) \quad Z_R = K \frac{2}{zFD|a|} \frac{1}{\pm 1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}}.$$

Il faut choisir le signe — au dénominateur si S_1 est transportée vers l'électrode et le signe + si elle en diverge.

On voit que (4,311) se réduit à l'expression connue pour l'impédance de diffusion aux hautes fréquences. Pour étudier l'allure dans tout le spectre, utilisons comme plus haut des expressions réduites. Dans le cas d'un transport de cations, on a :

$$(4,312) \quad Z_{\text{red}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + ju}}.$$

Quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance tend vers une limite finie. Dans le cas d'un transport vers l'électrode, écrivons :

$$(4,313) \quad Z_{\text{red}} = \frac{1}{-1 + \sqrt{1 + ju}},$$

l'impédance tend vers l'infini mais suivant une loi différente de celle caractéristique de l'impédance de diffusion. En exprimant l'impédance Z_R par la capacité $C_m = \frac{1}{Z_R j \omega}$ on trouve d'après (4,311) :

$$(4,314) \quad C_m = \frac{\frac{2zF}{K|a|}}{1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}} = \frac{2RT}{KE} \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}}$$

On voit que l'expression de la capacité réduite C_{red} est identique à celle donnée dans (4,312) pour Z_{red} .

Quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance tend donc vers une capacité pure dont la valeur est $\frac{RT}{KE}$.

La *figure 8* représente correspondant à la fonction (4,312) ou (4,314) dans le plan des impédances ou des capacités. Le diagramme ressemble beaucoup à celui qui représente l'impédance de réaction $\left(\frac{1}{\sqrt{1+ju}}\right)$ mais il est plus aplati puisque le rapport du maximum de la partie imaginaire au maximum de la partie réelle est 0,3 au lieu de 0,35.

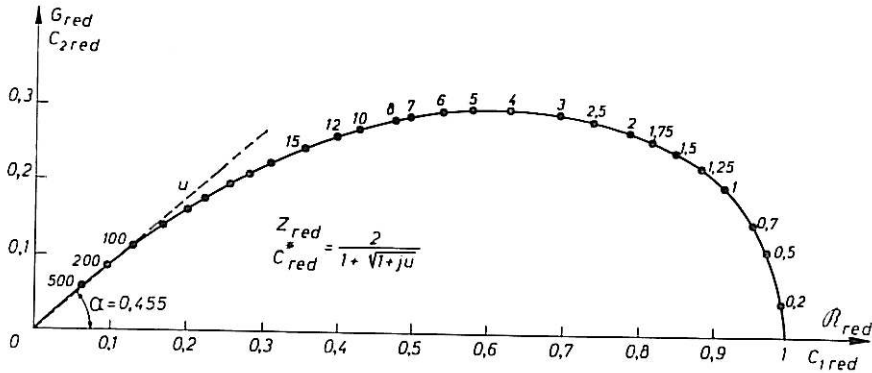


Fig. 8

La *figure 9* représente la fonction (4,313) à deux échelles différentes. En conclusion, en basse fréquence, l'impédance est assimilable à une résistance en série avec une capacité pure si le transport affecte un accepteur et seulement à une résistance si le transport affecte le produit de dissolution (*fig. 8*).

Ces résultats très simples proviennent de la simplification apportée en supposant le champ constant. Comme l'ont fait H. MATSUDA [49] et S. K. RANGARAJAN [50], [51], [52] on pourrait tenir compte des variations du champ, déterminées à l'aide de la formule de Poisson-Boltzmann. On arrive à des expressions extrêmement complexes à l'aide de calculs qui ne sont pas généralisables à des processus comprenant des réactions. Par contre, le calcul très simple que nous avons donné (basé sur le remplacement dans les équations d'une grandeur variable par sa valeur à $x = 0$) permet, comme nous allons le voir une telle généralisation.

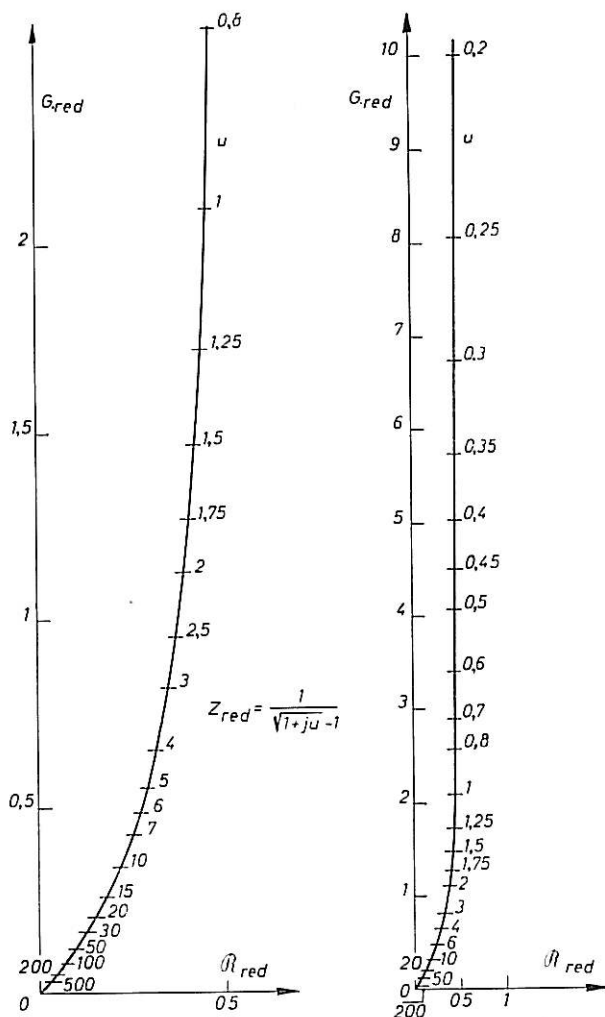
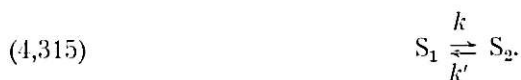


Fig. 9

4,322 LA RÉACTION GLOBALE D'ÉLECTRODE COMPORTE UNE RÉACTION CHIMIQUE EN VOLUME.

Soit :



L'équation (4,35) doit alors être remplacée par le système suivant, si les deux substances impliquées dans la réaction chimique sont chargées et si les deux coefficients de diffusion sont égaux :

$$(4,316) \quad \begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_1}{\partial x} - kc_1 + k'c_2 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_2}{\partial x} + kc_1 - k'c_2. \end{cases}$$

En posant :

$$(4,317) \quad \Delta c_i = A_i \exp \left(-\frac{x}{\xi} + j \omega t \right),$$

ce système donne :

$$(4,318) \quad \begin{cases} j \omega \Delta c_1 = \left[D \left(\frac{1}{\xi^2} - \frac{a}{\xi} \right) - k \right] \Delta c_1 + k' \Delta c_2 \\ j \omega \Delta c_2 = \left[D \frac{1}{\xi^2} - \left(\frac{a}{\xi} \right) - k' \right] \Delta c_2 + k \Delta c_1. \end{cases}$$

En posant :

$$(4,319) \quad \frac{D}{\xi^2} - \frac{aD}{\xi} - j \omega = X,$$

on est ramené au système qu'on trouve sans tenir compte de la migration. On trouve deux solutions X_1 et X_2 ($X_2 = 0$), donc deux valeurs de ξ :

$$(4,320) \quad \frac{1}{\xi_1} = \frac{a + \sqrt{a^2 + \frac{4(j\omega + X_1)}{D}}}{2}$$

et

$$(4,321) \quad \frac{1}{\xi_2} = \frac{a + \sqrt{a^2 + \frac{4j\omega}{D}}}{2}.$$

D'après (4,310), en continuant le calcul, comme dans le paragraphe 4,2, on trouve que l'impédance de réaction peut s'écrire :

$$(4,322) \quad Z_R = \frac{R_1}{\pm 1 + \sqrt{1 + \frac{4(j\omega + X_1)}{a^2 D}}} + \frac{R_2}{\pm 1 + \sqrt{1 + \frac{4j\omega}{a^2 D}}},$$

où le signe — correspond au transport d'accepteurs.

Le deuxième terme de (4,322) est identique à (4,311). On peut écrire le premier en valeurs réduites :

$$(4,323) \quad Z_{1\text{red}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma + j u} \pm 1},$$

où γ est supérieur à 1. S'il est très grand, c'est-à-dire si X_1 est grand devant a , (4,323) se réduit à la même expression qu'en absence de migration. Le diagramme présente la même allure que celui représentant $\frac{1}{\sqrt{1 + j u}}$ (fig. 2), comme on peut le voir sur la figure 10 qui donne deux exemples relatifs à un transport d'accepteurs pour $\gamma = 2$ et 16. Mais pour ce type de transport, on peut noter plusieurs différences :

1° le rapport du maximum de la partie imaginaire au maximum de la partie réelle est plus élevé : 0,435 et 0,375 pour ces deux exemples contre 0,35;

2° le diagramme présente en haute fréquence un point d'inflexion;

3° l'angle de phase est supérieur à 45° dans un certain domaine de fréquence.

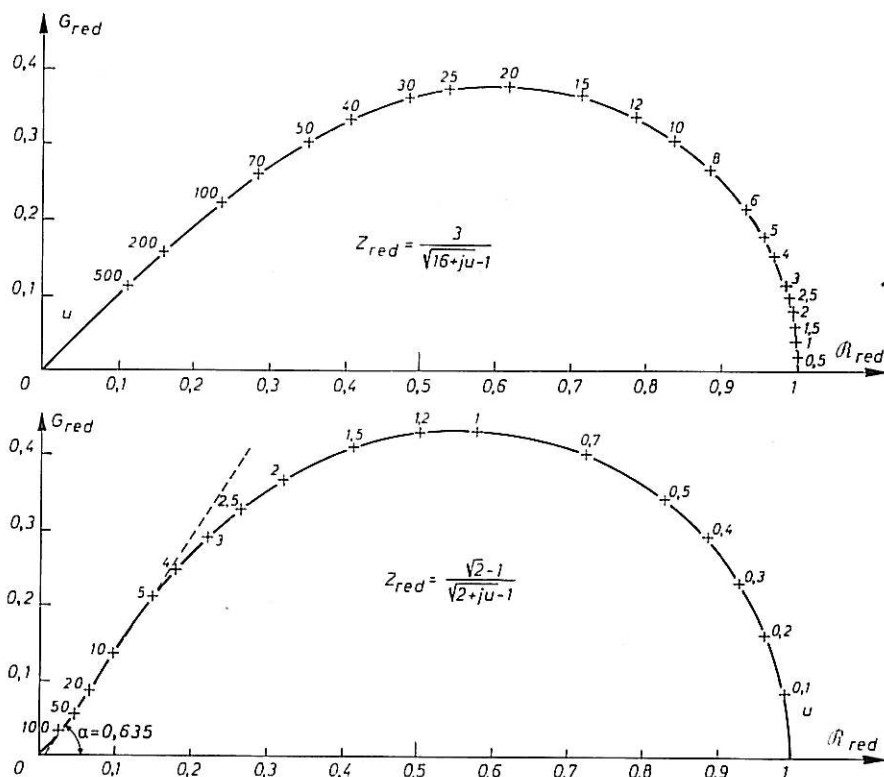


Fig. 10

Dans le cas d'un transport de cations, l'expression du premier terme est intermédiaire entre $\frac{1}{\sqrt{1+ju}}$ et l'expression (4,311) représentée sur la figure 8. Le diagramme doit alors être plus aplati que celui de la figure 2, le rapport précédemment défini variant entre 0,3 et 0,35. Il ne présente ni point d'inflexion, ni angle de phase supérieur à 45°.

4,323 LA RÉACTION D'ÉLECTRODE COMPREND PLUSIEURS RÉACTIONS CHIMIQUES EN VOLUME.

Le système (4,316) doit alors être remplacé par un système de n équations qui comprennent toutes un terme en $-\frac{aD}{\xi} \Delta c_i$ si toutes les substances S_i qui interviennent sont chargées. En continuant le calcul comme précédemment, on trouve donc un système de valeurs pour ξ dont une est identique à (4,321) et dont plusieurs peuvent être identiques à (4,320), avec différentes valeurs de X . On peut alors écrire l'impédance sous la forme générale :

$$(4,324) \quad Z_{it} = \sum_i \frac{R_i}{\sqrt{\gamma_i + j\omega\tau_i} \pm 1} - \sum_j \frac{R_j}{\sqrt{\gamma_j + j\omega\tau_j} \pm 1} + \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega\tau} \pm 1}$$

qui généralise (4,322).

4,33 **Influence de la convection.**

Comme nous le verrons, il n'est pas nécessaire ici de traiter successivement les différents cas. Nous nous limiterons donc au processus où la réaction d'électrode comporte une réaction chimique en volume.

D'après (4,32), (4,33) et (4,34), on a :

$$(4,325) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c_1}{\partial x} - v_y \frac{\partial c_1}{\partial y} - kc_1 + k'c_2,$$

$$(4,326) \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c_2}{\partial x} - v_y \frac{\partial c_2}{\partial y} + kc_1 - k'c_2,$$

où y représente la distance verticale le long de l'électrode et v_x et v_y les composantes en x et y de la vitesse \vec{v} .

La condition d'incompressibilité du liquide s'écrit :

$$(4,327) \quad \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0.$$

Les gradients de concentration peuvent être déterminés dans plusieurs cas simples, celui d'une convection forcée et celui de la convection naturelle avec électrode verticale. Nous nous limiterons à ce dernier cas.

On peut en effet compléter le système (4,325), (4,326) et (4,327) par l'équation de Navier-Stokes qui s'écrit ici [53], [54] :

$$(4,328) \quad \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \eta \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} \right) + g \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0},$$

où η est la viscosité cinématique, g l'accélération de la pesanteur, ρ et ρ_0 la densité en un point et à l'équilibre. Comme la densité est fonction linéaire des concentrations, on peut écrire :

$$(4,329) \quad g \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = -ac_1 - bc_2,$$

où a et b sont des constantes.

Les gradients de concentrations et de vitesses sont complètement déterminés, une fois fixées les conditions aux limites :

$$(4,330) \quad x = 0, \quad v_x = v_y = 0, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0, \quad \Phi(c_1) = \frac{I}{zF},$$

$$(4,331) \quad x \rightarrow \infty, \quad c_1 \rightarrow {}_0c_1, \quad c_2 \rightarrow {}_0c_2, \quad v_x \text{ et } v_y \rightarrow 0.$$

Si on superpose une tension alternative ΔV à la tension continue, toutes les grandeurs qui viennent d'être définies prennent des variations alternatives, et on peut écrire :

$$(4,332) \quad \frac{\partial \Delta c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} - \Delta v_x \frac{\partial c_1}{\partial x} - v_x \frac{\partial \Delta c_1}{\partial x} - \Delta v_y \frac{\partial c_1}{\partial y} - v_y \frac{\partial \Delta c_1}{\partial y} - k \Delta c_1 + k' \Delta c_2,$$

$$(4,333) \quad \frac{\partial \Delta c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial y^2} - \Delta v_x \frac{\partial c_2}{\partial x} - v_x \frac{\partial \Delta c_2}{\partial x} - \Delta v_y \frac{\partial c_2}{\partial y} - v_y \frac{\partial \Delta c_2}{\partial y} + k \Delta c_1 - k' \Delta c_2,$$

$$(4,334) \quad \frac{\partial \Delta v_x}{\partial x} + \frac{\partial \Delta v_y}{\partial y} = 0,$$

$$(4,335) \quad \frac{\partial \Delta v_y}{\partial t} + \Delta v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_x \frac{\partial \Delta v_y}{\partial x} + \Delta v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_y \frac{\partial \Delta v_y}{\partial y} = \eta \left(\frac{\partial^2 \Delta v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta v_y}{\partial y^2} \right) - a \Delta c_1 - b \Delta c_2,$$

avec les conditions aux limites :

$$(4,336) \quad x = 0, \quad \Delta v_x = \Delta v_y = 0, \quad \frac{\partial \Delta c_2}{\partial x} = 0, \quad \Delta \Phi(c_1) = \frac{\Delta I}{zF},$$

$$(4,337) \quad x \rightarrow \infty, \quad \Delta c_1 \text{ et } \Delta c_2 \rightarrow 0, \quad \Delta v_x \text{ et } \Delta v_y \rightarrow 0.$$

Il est donc clair que les gradients de concentration sont modifiés par la convection. Mais le calcul de l'impédance fait intervenir Δc_1 ($x = 0$). Or, au voisinage de $x = 0$, les deux premières équations du système différentiel peuvent être assimilées aux équations suivantes, obtenues en remplaçant les paramètres par leurs valeurs à $x = 0$, d'après (4,330) et (4,336) :

$$(4,338) \quad \frac{\partial \Delta c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} - k \Delta c_1 + k' \Delta c_2,$$

$$(4,339) \quad \frac{\partial \Delta c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial y^2} + k \Delta c_1 - k' \Delta c_2.$$

On voit qu'au voisinage de $x = 0$, les variations alternatives de concentration sont indépendantes des variations alternatives de vitesse et ceci se généralise aisément à tous les types de convection. D'autre part, comme la couche de diffusion a une épaisseur très faible devant les dimensions de l'électrode :

$$(4,340) \quad \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} \ll \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2}.$$

En négligeant $\frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2}$ dans (4,338) et (4,339), on retrouve les équations obtenues en ne considérant comme processus de transport que la diffusion. On trouve donc qu'en première approximation les variations de l'impédance sont données par les mêmes équations qu'en absence de convection. Toutefois, nous allons voir que les variations de l'impédance avec la fréquence peuvent être modifiées.

Tout d'abord, l'impédance est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1(x=0)}{c_1(x=0)}$ et le calcul de G.H. KEULEGAN [54] pour un processus simple de diffusion — convection [système (4,326), (4,327) et (4,328) avec $k = k' = 0$] montre que les concentrations sont modifiées. Ce fait se produit *a fortiori* si le processus est compliqué par une réaction chimique.

L'influence de la convection est donc toujours de modifier par un facteur numérique la valeur de l'impédance. Mais ceci ne change pas la forme des équations, ni la valeur des fréquences de relaxation.

Or, ces deux éléments eux-mêmes peuvent être modifiés si les réactions ne sont pas du premier ordre. Dans ce cas, en effet, les constantes de vitesse qui déterminent les fréquences de relaxation dépendent des concentrations. Or, celles-ci varient d'un point à l'autre de la surface sous l'influence de la convection.

Pour une électrode rectangulaire de hauteur H , orientée verticalement par exemple, le bord inférieur étant situé à la hauteur H_0 , l'impédance globale mesurée est donc (en supposant négligeable l'influence de la double couche et de la résistance de transfert) :

$$(4,341) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{H} \int_{H_0}^{H_0+H} \frac{dy}{Z(y)},$$

soit pour un processus avec plusieurs réactions :

$$(4,342) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{H} \int_{H_0}^{H_0+H} \frac{dy}{\sum \frac{R_i(y)}{\sqrt{1 + j\omega/X_i(y)}}},$$

où les fonctions $X_i(y)$ en particulier dépendent du type de convection.

Donc, si au moins une des réactions chimiques qui précèdent la réaction de transfert ou lui succèdent n'est pas du premier ordre, la convection entraîne une dispersion des fréquences de relaxation, donc une modification de la fonction caractéristique représentant l'impédance en fonction de la fréquence. Il est clair que cette dispersion entraîne des effets comparables à ceux de la dispersion du temps de relaxation en spectroscopie dipolaire [55] : le domaine de fréquence où un terme de l'impédance subit des variations notables entre sa limite à fréquence nulle et sa limite à fréquence infinie est élargi — le diagramme représentatif de l'impédance dans le plan complexe est plus aplati.

Remarquons que la dispersion peut n'apparaître que dans un seul terme de l'impédance, si dans les autres termes, la constante de réaction dépendant d'une concentration n'apparaît pas ou bien s'ajoute à une autre constante d'ordre de grandeur supérieur.

En résumé, la convection change toujours la grandeur de l'impédance. Elle peut faire apparaître un aplatissement du diagramme si la réaction d'électrode comprend une réaction chimique en volume d'ordre supérieur à un. Contrairement à la migration, elle ne peut donc expliquer l'existence d'angles de phase supérieurs à 45° . Ces conclusions résultent de la substitution dans les équations des valeurs pour $x = 0$. Les modifications apportées par la convection seraient beaucoup plus importantes si le transfert d'électrons pouvait s'effectuer dans la solution ($x \neq 0$).

4,34 Influence des gradients de viscosité.

Nous ne donnerons le calcul que pour un processus de diffusion pure.

D'après (4,31) et (4,34), pour une électrode plane, c étant la concentration de l'espèce diffusante, on doit écrire :

$$(4,343) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

En général, on suppose que D ne varie pas au voisinage de l'électrode et cette équation se réduit à l'équation très simple et bien connue :

$$(4,344) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Or, la viscosité d'un liquide varie très rapidement quand la concentration des espèces dissoutes augmente. Nous verrons dans la seconde partie que la théorie, confirmée pour une substance par nos expériences, montre que la viscosité varie exponentiellement avec cette concentration. Lors d'une dissolution anodique, il faut s'attendre à des concentrations de substances dissoutes très élevées au voisinage de l'anode. L'existence d'un gradient de concentration entraîne donc celle d'un gradient de viscosité. D'après (4,343) il faut ajouter à (4,344) un nouveau terme :

$$(4,345) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Nous allons étudier l'influence de ce terme dans les différents cas possibles : diffusion du produit de dissolution d'un accepteur de cations dissous ou enfin du solvant.

4,341 DIFFUSION DU PRODUIT DE DISSOLUTION.

Supposons que la viscosité varie exponentiellement avec la concentration.

Si la variation de D est due uniquement à celle de la viscosité, on a alors :

$$D = k \exp\left(-\frac{c}{c_\infty}\right),$$

k et c_∞ étant des paramètres indépendants de c .

En reportant dans (4,345) il vient :

$$(4,346) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{c_\infty} D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2.$$

La variation de concentration alternative due à la superposition d'un courant alternatif de faible amplitude obéit alors à l'équation :

$$(4,347) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} - \frac{2}{c_\infty} D \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \Delta c}{\partial x}.$$

Le calcul de l'impédance nécessite celui de $\Delta c(x=0)$. On aura donc une valeur approximative en résolvant l'équation :

$$(4,348) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = (D)_{x=0} \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} - \frac{2}{c_\infty} \left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \frac{\partial \Delta c}{\partial x},$$

obtenue en remplaçant dans la précédente les facteurs variables avec x par leur valeur à $x=0$.

Comme $\frac{\partial c}{\partial x}$ est négatif, on est ramené à la résolution d'une équation du type étudié dans le paragraphe 4,32 : influence de la migration sur le transport d'un accepteur de cations.

En posant :

$$(4,349) \quad (D)_{x=0} = D_0 \text{ et } a = \frac{-2}{c_x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0},$$

on trouve :

$$(4,350) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} + a D_0 \frac{\partial \Delta c}{\partial x},$$

qui donne en utilisant (4,37) :

$$(4,351) \quad j\omega = \frac{D_0}{\xi^2} - \frac{a D_0}{\xi},$$

d'où :

$$(4,352) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}.$$

Or le flux de diffusion s'écrit :

$$(4,353) \quad \Phi = D \frac{\partial c}{\partial x},$$

d'où on tire :

$$(4,354) \quad \Delta \Phi = D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} - \frac{D}{c_x} \frac{\partial c}{\partial x} \Delta c = \left(-\frac{1}{\xi} + \frac{a}{2} \right) D \Delta c.$$

Or :

$$(4,355) \quad \Delta J = + zF(\Delta \Phi)_{x=0}.$$

On trouve donc :

$$(4,356) \quad \frac{\Delta c}{\Delta J} = \frac{-1}{zFD_0 \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}}.$$

D'après la formule (1,23), on trouve donc que l'impédance est proportionnelle à

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}},$$

terme qui a la même forme que le premier terme d'une impédance de réaction [éq. (1,213)], qui est représentable dans le plan complexe par un quart de lemniscate comme celle de la figure 2.

Si la viscosité varie avec la concentration suivant une loi quelconque mais croissante, on trouve encore un quart de lemniscate, mais cette fois le coefficient a n'est pas indépendant de D_0 .

4,342 DIFFUSION DE L'ACCEPTEUR DE CATIONS DISSOUS.

(4,345) est encore vérifié, mais $\frac{\partial c}{\partial x}$ est positif. En effectuant le calcul comme précédemment, on trouve au lieu de (4,351) :

$$(4,357) \quad j\omega = \frac{D_0}{\xi^2} + \frac{a D_0}{\xi},$$

avec cette fois :

$$(4,358) \quad a = \frac{2}{c_x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

En continuant le calcul, on trouve encore une impédance proportionnelle à :

$$\sqrt{\frac{1}{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}}.$$

4,343 DIFFUSION DU SOLVANT.

Le calcul s'effectue encore de la même façon en posant :

$$(4,359) \quad D = k \exp\left(\frac{c}{c_x}\right),$$

puisque la viscosité augmente quand la concentration du solvant diminue. En adoptant comme valeur de a celle donnée par (4,358), puisque $\frac{\partial c}{\partial x}$ est encore positif, on aboutit à une formule en ξ identique à (4,350), puis à la même impédance que précédemment.

4,344 DISCUSSION.

On voit que dans les trois cas, l'impédance de diffusion se comporte comme le premier terme d'une impédance de réaction simple et tend vers une limite réelle finie quand la fréquence tend vers zéro. L'angle de phase est égal à 45° en haute fréquence et tend vers zéro avec la fréquence.

Nous n'avons pas reporté le calcul de l'impédance pour un processus comprenant une ou plusieurs réactions en volume. Dans le cas d'une réaction, le calcul est beaucoup plus complexe qu'avec les modèles plus simples. On peut s'attendre à trouver deux termes dont le premier a une représentation dans le plan complexe plus aplati qu'une lemniscate.

En résumé, la variation du coefficient de diffusion avec la concentration a une influence très différente de celle de la migration. Elle ne fait pas apparaître d'angle de phase supérieur à 45° ; dans tous les cas, elle donne une borne à l'impédance en basse fréquence et l'impédance admet une limite réelle à fréquence nulle.

4,4 INFLUENCE DE LA DOUBLE COUCHE INTÉRÊT DES MESURES D'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons calculé dans ce quatrième chapitre les variations avec la fréquence de l'impédance faradique due aux gradients de concentrations présents devant l'électrode. En comparant entre eux les diagrammes tracés dans le plan complexe qui représentent les fonctions trouvées, on voit que ces diagrammes ont des propriétés géométriques différentes pour chaque processus (voir, par exemple, les *figures* 2 et 3). Mais l'impédance mesurée comprend, en parallèle sur l'impédance faradique, la capacité de la double couche qui peut modifier l'aspect géométrique des diagrammes (voir *fig.* 1). Nous avons

représenté sur la *figure 11*, en valeurs réduites, les diagrammes montrant l'effet de valeurs

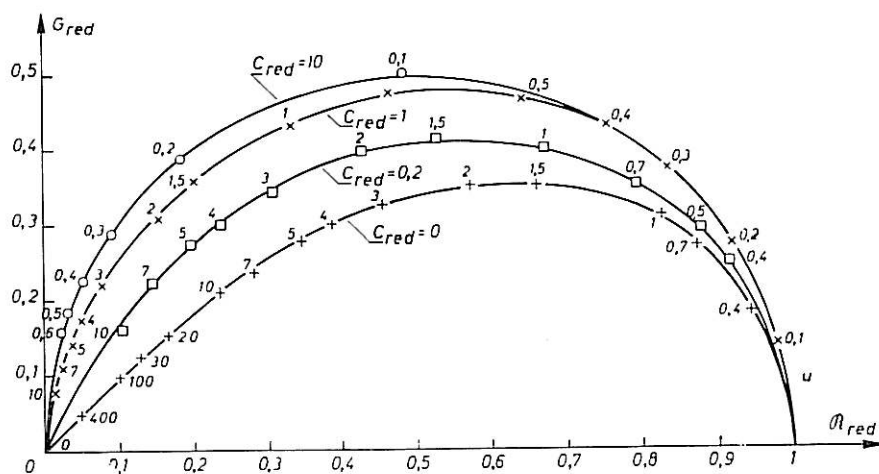


Fig. 11. — Diagramme d'impédance réduite pour une capacité en parallèle sur une impédance de réaction en volume.

croissantes de cette capacité supposée sans perte sur l'impédance de réaction en volume

$\frac{R}{\sqrt{1 + j\omega/X}}$. Les diagrammes représentent ainsi la fonction :

$$(4,41) \quad Z_{red} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju + jC_{red}u}}$$

avec :

$$(4,42) \quad C_{red} = RXC_d,$$

pour plusieurs valeurs de C_{red} .

Pour des valeurs assez grandes, le diagramme est assimilable à un demi-cercle comme si l'impédance faradique se réduisait à une simple résistance. Pour des fréquences suffisamment élevées, si la capacité n'est pas rigoureusement nulle, le terme $jC_{red}u$ est toujours prédominant et le diagramme tend vers une perpendiculaire à l'axe réel. Inversement, si le domaine correspondant n'occupe à partir de l'origine qu'un tout petit arc, c'est que la capacité en parallèle est très faible et on peut en déterminer une limite supérieure. Celle-ci peut donner à son tour une limite inférieure pour l'épaisseur de la double couche. Dans les exemples que nous traiterons dans la seconde partie, nous verrons précisément que la capacité de double couche a une influence négligeable dans le domaine de fréquence que nous avons exploré, ce qui correspond à une double couche très épaisse.

On peut changer les valeurs relatives de l'impédance de double couche et de l'impédance faradique en faisant varier les paramètres caractéristiques de l'électrolyse. En particulier, il est intéressant de faire varier la viscosité de la solution, par exemple par l'intermédiaire de la température. La capacité de la double couche ([10], pp. 68 à 74) et les paramètres de l'impédance de réaction en surface varient peu avec la température. Par contre, les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels à la viscosité

du milieu et cette grandeur varie très vite avec la température. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre III par exemple [éq. (3,19) ou (3,26)], pour une tension correspondant au palier, dans le cas où le courant est réglé par un phénomène de transport, pour chaque tension, l'impédance est inversement proportionnelle au courant de palier. Et d'après les formules (4,210), (4,222) et (4,230), si les constantes de vitesse des réactions en volume sont inversement proportionnelles à la viscosité, il en est de même de la fréquence de relaxation X . En conséquence, si la diffusion est le phénomène de transport principal, quand la viscosité varie, les diagrammes se déforment homothétiquement et les points représentatifs de l'impédance pour une fréquence donnée se déplacent sur le diagramme. En effet, si on a, par exemple :

$$(4,43) \quad Z = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}},$$

on peut écrire :

$$(4,44) \quad Z_{\text{red}} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju}} - \frac{m}{\sqrt{1 + jun}},$$

avec :

$$(4,45) \quad \frac{\omega}{u} = X_1, \quad m = \frac{R_2}{R_1}, \quad n = \frac{X_1}{X_2}.$$

m et n ne dépendent plus de la viscosité d'après ce que nous venons de voir, et il en est de même du diagramme réduit.

Quand il en est ainsi, il n'est pas nécessaire de vérifier la formule donnant les variations de l'impédance pour chaque température. Il suffit de vérifier que plusieurs grandeurs définies géométriquement à partir des diagrammes ont des variations proportionnelles. Parmi ces grandeurs, on doit distinguer deux catégories : les valeurs du module pour des angles de phase donnés, et les valeurs correspondantes des fréquences. La première catégorie doit varier comme les paramètres R_1 ou R_2 , la seconde comme les paramètres X_1 ou X_2 dans la formule (4,43).

Remarquons que si on étudie l'influence d'un paramètre quelconque sur l'impédance, il est erroné de l'étudier à fréquence fixe. Il convient au contraire de la faire varier de façon à maintenir fixe l'angle de phase (une fois éliminées toutes résistances en série ou capacités en parallèle). On est donc obligé de relever l'impédance dans le domaine de fréquence le plus étendu possible pour chaque valeur étudiée du paramètre.

En prenant ces précautions, une étude de l'impédance en fonction de la fréquence peut aussi être complétée utilement par une étude en fonction de la température. On voit là une nouvelle analogie avec la spectroscopie hertziennne où fréquence et température jouent un rôle très complémentaire [56]. Nous verrons plus loin qu'on peut envisager d'autres analogies plus formelles avec cette discipline.

Les résultats obtenus dans les chapitres III et IV montrent ainsi que les mesures d'impédance ne peuvent fournir des renseignements intéressants que si elles sont effectuées dans de larges domaines, en fonction de la fréquence, de la température et de la tension d'électrode. Sauf pour les travaux effectués dans notre laboratoire, cette condition très importante semble ne pas avoir toujours retenu l'attention des auteurs.

Les résultats rappelés dans les chapitres I et II permettaient déjà de comprendre l'intérêt des mesures d'impédance pour la recherche des mécanismes d'électrode dans les cas les plus simples ou un peu plus complexes. Mais pour ces mécanismes, les mesures d'impédance ne constituent qu'une méthode parmi d'autres et l'utilisation des courbes courant-tension ou des courbes transitoires peut donner des résultats intéressants. Au contraire, pour des mécanismes plus compliqués, la seule façon de distinguer entre les divers cas semble d'étudier les variations de l'impédance. Quant aux méthodes d'impulsions, elles donnent des résultats peu sensibles. Nous verrons d'ailleurs dans la seconde partie, à propos d'un exemple de polissage électrolytique, les limites de cette méthode.

Les renseignements les plus importants sont fournis par les mesures en fonction de la fréquence. Mais pour pouvoir les recueillir, il faut pouvoir vérifier, à partir des résultats expérimentaux, l'une des formules caractéristiques. Nous allons décrire dans le chapitre suivant les méthodes de calcul pratique qui peuvent permettre d'effectuer cette vérification.

UTILISATION DES MESURES D'IMPÉDANCE POUR LA RECHERCHE DES MÉCANISMES D'ÉLECTRODE

Les formules « classiques » donnant l'impédance faradique pour différents processus, sont contenues dans les chapitres I et II. D'autre part, nous avons établi, dans le chapitre IV, des formules donnant l'impédance pour des processus plus complexes. Nous avons groupé l'ensemble des formules dans le tableau I. Ce tableau montre que la variation de l'impédance avec la fréquence est caractéristique du mécanisme d'électrode.

Nous allons décrire des procédés pour vérifier ces formules qui utilisent les propriétés géométriques de diagrammes tracés dans le plan complexe. Cette représentation s'impose en effet de préférence aux deux graphiques $\Re(\omega^{-1/2})$ et $G(\omega^{-1/2})$ souvent utilisés. L'intérêt de ceux-ci n'est évident que pour les impédances de diffusion pure, quand on a éliminé la capacité de double couche ou quand cette capacité a une influence négligeable.

On peut classer les termes contenus dans les formules du tableau I en quatre catégories :

1° des fonctions rationnelles de $j\omega$, caractéristiques des processus qui s'effectuent sur la surface de l'électrode;

2° des termes proportionnels à $\frac{1}{\sqrt{1 + j\omega/X}}$;

3° des termes proportionnels à $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$ caractéristiques de la diffusion et pouvant accompagner les deux premières catégories;

4° des termes plus compliqués quand on tient compte de la migration. La ressemblance entre les formules entraîne celle entre les propriétés géométriques des diagrammes. Si l'impédance contient une capacité non shuntée par une résistance mais ne contient pas de terme en $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$, elle tend en basse fréquence vers une valeur infinie et le diagramme tend vers une droite parallèle à l'axe imaginaire. Si l'impédance ne contient pas une telle capacité mais contient au moins un terme en $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$, elle tend encore vers une valeur infinie, mais le diagramme tend vers une droite à 45° sur les deux

axes. Les autres termes de l'impédance tendent vers une valeur finie quand la fréquence tend vers zéro.

Nous allons étudier séparément les méthodes de vérification pour les processus en surface, puis celles valables pour les processus où interviennent des phénomènes qui se produisent dans le volume de la solution.

Dans tout ce qui suit, nous supposons éliminées de l'impédance mesurée les résistances en série dues à des couches solides ou à l'électrolyte. On obtient en général ces résistances par mesure de l'impédance à une fréquence suffisamment élevée ou par extrapolation de l'impédance à fréquence infinie. Nous étudierons donc l'impédance d'électrode Z_e constituée par la capacité de double couche en parallèle sur l'impédance faradique. Bien entendu, nous négligerons toute dispersion des formules dues par exemple à des irrégularités de l'électrode. L'écart entre les formules théoriques et les résultats expérimentaux doit être discuté dans chaque cas, de façon à déterminer s'il est dû au choix de la formule, à la méthode de calcul ou à des dispersions dont l'origine peut être prévue.

5,1 ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE DANS LE CAS DES RÉACTIONS EN SURFACE

5,11 Processus 1.

L'impédance d'électrode peut être représentée par un schéma équivalent très simple, constitué d'une résistance et d'une capacité en parallèle; la résistance est celle de transfert et la capacité celle de la double couche C_d . On a :

$$(5,11) \quad Z_e = \frac{R_T}{1 + jR_T C_d \omega}$$

Le diagramme est un demi-cercle centré sur l'axe réel passant par l'origine (voir *fig. 3*). C'est une forme géométrique facile à reconnaître, mais il faut encore vérifier que les déplacements en fonction de la fréquence sur le diagramme expérimental sont conformes au schéma équivalent. En faisant coïncider par une homothétie convenable le diagramme expérimental et le diagramme réduit de la *figure 3*, on doit trouver pour le rapport des valeurs de u (fréquence réduite) et f (fréquence de mesure), pour chaque point, une valeur constante (égale à $2\pi R_T C_d$).

On peut encore procéder comme suit : l'angle de phase φ est tel que :

$$(5,12) \quad \operatorname{tg} \varphi = R_T C_d \omega.$$

On vérifie cette formule en calculant $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{f}$ pour chaque fréquence de mesure donnant une valeur précise pour $\operatorname{tg} \varphi$. Le rapport doit être constant et sa valeur permet de calculer C_d . On peut aussi représenter $\log \operatorname{tg} \varphi$ en fonction de $\log f$; on doit trouver une droite à 45° sur les deux axes si les échelles sont égales.

5,12 Processus 2 et 3.

Si on connaît la capacité de double couche (par exemple à l'aide de mesures dans des conditions où l'électrolyse ne se produit pas, où, par conséquent, l'impédance

TABEAU I

N°	Définition du processus	Expression de l'impédance
1	Une réaction de transfert, surtension de diffusion négligeable.	$Z_1 = R_T$
2	Diffusion pure, surtension de transfert négligeable.	$Z_2 = \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
3	Une réaction de transfert, surtension de diffusion non négligeable.	$Z_3 = R_T + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
4	Une réaction de transfert réversible occupant toute la surface.	$Z_4 = R_T + \frac{1}{jC\omega}$
5	Substance en faible quantité sur l'électrode.	$Z_5 = Z + \frac{1}{jC\omega}$
6	Deux réactions en surface dont une avec transfert, surtension de diffusion négligeable.	$Z_6 = R_T + \frac{R}{1 + j\omega RC}$
7	Deux réactions en surface dont une avec transfert, surtension de diffusion non négligeable.	(1,225) , (5,112)
8	Plusieurs réactions en surface comprenant plusieurs réactions de transfert, diffusion négligeable.	(4,110) , (5,113)
9	Une réaction de transfert, surtension de diffusion, coefficient de diffusion variable.	$Z = R_T + \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega\tau}}$
10	Une réaction de transfert, une réaction en volume. coefficients de diffusion égaux.	$Z_{10} = Z_9 + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
11	Une réaction de transfert, plusieurs réactions en volume coefficients de diffusion égaux.	(4,254)
12	Une réaction précédant la réaction de transfert. Influence de la migration.	(4,322)
13	Plusieurs réactions précédant (succédant à) la réaction de transfert. Influence de la migration.	(4,324)

TABLEAU I (suite)

Propriétés du diagramme	Schéma équivalent	Référence
Avec la capacité de double couche, un demi-cercle.	Une résistance R_T .	§ 1,11
Une droite inclinée à 45° passant par l'origine.	Néant	§ 1,222
Une droite inclinée à 45° passant par $Z = R_T$.	Néant	[19] , [20] § 1,222
Une droite verticale d'abscisse R_T .	Une résistance R_T et une capacité C en série.	[32] § 2,131
Voir 4.	Une capacité en série sur le reste de l'impédance faradique.	[4] § 2,133
Un demi-cercle passant par $Z = R_T$ centré sur l'axe réel.	1 résistance R_T en série sur l'ensemble d'une résistance R et d'une capacité en parallèle.	[2] , [3] § 1,232
Diagramme asymptotique à (3) en BF et (5) en HF.	Néant	[3] § 1,232
Un exemple <i>figure 5</i> .	Un exemple <i>figure 4</i> .	[46] , [35] §§ 2,132 et 4,1
Quart de lemniscate (<i>fig. 2</i>)	Néant	§ 4,34
<i>Figure 2</i> complétée par une droite inclinée à 45° .	Néant	[1] , [3] § 1,232
Un exemple <i>figure 7</i> .	Néant	[46] 4,2
Exemples <i>figures 8 et 9</i> .	Néant	4,32
Même allure générale que <i>figure 5</i> mais angles de phase en HF supérieurs à 45° .	Néant	4,32

faradique est infinie), on peut l'éliminer de l'impédance mesurée. L'impédance qui reste est l'impédance faradique. Elle est représentable par une droite à 45° passant par l'origine (processus 2) ou par $Z = R_T$ (processus 3) pour une fréquence infinie. En comptant le module à partir de ce point limite, on a :

$$(5,13) \quad |Z| = \frac{d}{\sqrt{\omega}}$$

Cette formule se vérifie en représentant $\log |Z|$ en fonction de $\log f$. On doit trouver une droite de pente $-\frac{1}{2}$ si les échelles sont égales.

Si on ne connaît pas la capacité de double couche, mais si on peut effectuer des mesures à fréquence assez élevée, on peut déterminer cette grandeur comme suit. Il ne convient pas d'utiliser le plan complexe des impédances, mais celui des capacités tel que :

$$(5,14) \quad C^* = \frac{1}{Zj\omega} = C_1 - jC_2.$$

La valeur de la capacité complexe correspondant à l'impédance d'électrode pour le processus 3 est donnée par la formule :

$$(5,15) \quad C^* = C_d + \frac{1}{\sqrt{j\omega} (d + R \sqrt{j\omega})}$$

En haute fréquence, le diagramme tend perpendiculairement à l'axe réel vers le point limite $C^* = C_d$.

D'autre part, J. H. SLUYTERS [57] a donné différents procédés graphiques applicables à ce processus.

5,13 Processus 4 et 5.

S'il n'existe qu'une surtension de transfert, le processus 5 donne la même impédance que le processus 4. On obtient de même pour C^* :

$$(5,16) \quad C^* = C_d + \frac{1}{1 + jR_T C \omega}$$

En comparant avec (5,11), on voit que (5,16) est représenté par un demi-cercle centré sur l'axe réel dans le plan des capacités défini par (5,14). La vérification s'effectue comme pour (5,11). S'il existe une surtension de diffusion, il s'ajoute à l'impédance un terme en $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$. Le diagramme de C^* permet seulement de déterminer C_d . Si on élimine C_d , la limite à fréquence infinie de l'impédance faradique est R_T . Si on élimine alors R_T et qu'on multiplie par $\sqrt{j\omega}$, le résultat s'écrit :

$$(5,17) \quad (Z - R_T) \sqrt{j\omega} = d + \frac{1}{C \sqrt{j\omega}}$$

Cette fonction est représentable dans le plan complexe par une droite à 45° dont le prolongement coupe l'axe réel en un point d'abscisse d . Le module mesuré à partir de ce point permet de déterminer C pour chaque fréquence comme indiqué au

paragraphe 5,12. Les différences entre les diverses déterminations permettent de déterminer la précision du procédé qu'on peut essayer d'améliorer par des retouches aux différentes valeurs obtenues au cours du calcul.

5,14 **Processus 6.**

L'admittance d'électrode s'écrit ici :

$$(5,18) \quad \frac{1}{Z_e} = \frac{1}{R_T + \frac{R}{1 + j\omega RC}} + jC_d \omega,$$

ce qu'on peut mettre sous la forme :

$$(5,19) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T + R} + jC_d \omega + \frac{j\omega R^2 C}{(R_T + R)(R_T + R + j\omega RR_T C)}$$

$R_T + R$ est la limite de l'impédance à fréquence nulle, Z_0 ; cette valeur peut être déterminée expérimentalement si on dispose de mesures effectuées à des fréquences assez basses. On peut alors calculer la capacité complexe C^{**} telle que :

$$(5,110) \quad C^{**} = \frac{1}{j\omega} \left(\frac{1}{Z} - \frac{1}{Z_0} \right).$$

(5,19) donne :

$$(5,111) \quad C^{**} = C_d + \frac{R^2 C}{(R_T + R)(R_T + R + j\omega RR_T C)}$$

Cette formule a la même structure que (5,16) et se vérifie de la même façon.

5,15 **Processus 7.**

L'expression étant plus complexe, la méthode graphique nécessite un plus grand nombre d'opérations :

1° éliminer la contribution de C_d , limite à fréquence infinie de C^* comme dans le paragraphe 5,12;

2° éliminer R_T de l'impédance faradique, R_T est sa limite à fréquence infinie;

3° il reste alors l'impédance de réaction :

$$(5,112) \quad Z_R = \frac{R}{j\omega RC + \frac{1}{1 + \frac{d}{R}(j\omega)^{-1/2}}}$$

en haute fréquence $\frac{1}{Z_R}$ est équivalent à $\frac{1}{R} + j\omega C$, ce qui permet de déterminer C ;

4° on calcule enfin :

$$\frac{1}{\frac{1}{Z_R} - j\omega C},$$

on doit trouver $R + d(j\omega)^{-1/2}$, terme de même forme que l'impédance du processus 3 et qui se vérifie comme nous avons indiqué dans le paragraphe 5,12.

5,16 **Processus 8.**

La méthode de vérification est une généralisation des méthodes données pour les processus 4, 5 et 6. On représente dans les plans complexes correspondants des fonctions telles qu'impédances, admittances ou capacités partielles obtenues après élimination de termes définis par extrapolation à fréquence nulle ou infinie. On abaisse ainsi le degré de la fraction rationnelle jusqu'à l'obtention d'une fonction homographique de $j\omega$ représentable par un demi-cercle et vérifiable comme nous l'avons indiqué. Soit, par exemple, le cas où l'impédance faradique serait une fonction rationnelle du deuxième degré. On élimine d'abord la capacité de double couche en parallèle comme précédemment. En faisant apparaître la limite à fréquence infinie R_s de l'impédance faradique, celle-ci s'écrit :

$$(5,113) \quad Z = R_s + \frac{a_0 + a_1 j \omega}{b_0 + b_1 j \omega + b_2 (j \omega)^2}$$

$$(5,114) \quad \frac{1}{Z - R_s} = \frac{b_0}{a_0} + \frac{a_0 b_1 - a_1 b_0 + b_2 j \omega}{a_0 + a_1 j \omega} j \omega$$

$\frac{b_0}{a_0}$ est la limite à fréquence infinie de $\frac{1}{Z - R_s}$. $\frac{1}{j \omega} \left(\frac{1}{Z - R_s} - \frac{b_0}{a_0} \right)$ est une capacité complexe, fonction homographique de $j\omega$.

Plus le degré de la fraction rationnelle de départ est élevé et plus il faut d'opérations. La méthode nécessite évidemment des mesures précises et effectuées dans un domaine de fréquence étendu.

5,2 **ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE
DANS LE CAS DES PROCESSUS EN VOLUME**

5,21 **Processus 9 et 10.**

Une fois éliminée la capacité de double couche, il reste, dans le cas du processus 9 :

$$(5,21) \quad Z = R_T + \frac{R}{\sqrt{1 + j \omega \tau}}$$

R_T s'obtient par extrapolation en haute fréquence. R est la différence entre les limites en basse et en haute fréquence. τ s'obtient en comparant $Z - R_T$ avec le diagramme réduit de la *figure 2*. Après homothétie de rapport $\frac{1}{R}$, on doit observer la coïncidence des diagrammes et la constance des rapports $\frac{u}{j}$ pour chaque point de mesure.

On peut aussi utiliser un procédé tout à fait différent, analogue à une méthode graphique utilisée en spectroscopie hertzienne. En effet, D.W. DAVIDSON et R.H. COLE [58] montrent que la permittivité de certains liquides suit la loi suivante :

$$(5,22) \quad \varepsilon^* = \varepsilon_x + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_x}{(1 + j\omega\tau')^\beta},$$

où β est une constante comprise entre 0 et 1. On voit facilement l'analogie entre (5,21) et (5,22) si $\beta = \frac{1}{2}$. En coordonnées polaires r et φ , le pôle étant choisi au point d'affixe $\varepsilon^* = \varepsilon_x$, on a, d'après (5,22) :

$$(5,23) \quad r = (\varepsilon_0 - \varepsilon_x) \cos \beta \frac{\varphi}{\beta}$$

$$(5,24) \quad \operatorname{tg} \frac{\varphi}{\beta} = \omega\tau'.$$

Le diagramme représentatif de ε^* dans le plan complexe des permittivités est assimilable, en haute fréquence, à un segment de droite faisant l'angle $\frac{\pi}{2}$ avec l'axe réel et, en basse fréquence, à un axe de cercle centré sur cet axe. En représentant $\log \operatorname{tg} \frac{\varphi}{\beta}$ en fonction de $\log f$, on trouve une droite de pente 1 qui coupe la droite $f = \frac{1}{2\pi}$ au point d'ordonnée τ' . Mais en haute fréquence, $\frac{\varphi}{\beta}$ est voisin de $\frac{\pi}{2}$ et on n'a qu'une faible précision sur $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{\beta}$. Nous proposons donc de compléter en haute fréquence par un nouveau graphique représentant $\log r$ en fonction de $\log f$. On a en effet dans ce domaine :

$$(5,25) \quad r \cong \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_x}{|j\omega\tau'|^\beta}.$$

Le graphique donne pour cette fonction une droite de pente $-\beta$. On peut appliquer une méthode semblable pour l'impédance d'électrode si on a éliminé C_d ou si cette capacité a une influence négligeable dans presque tout le domaine de fréquence où Z subit des variations mesurables.

D'autre part, si R_T est très faible devant R (surtension de transfert faible devant la surtension de diffusion), on peut déduire de la méthode précédemment décrite, deux nouvelles méthodes qui n'exigent le tracé que d'un seul diagramme.

On a d'abord, C^{**} étant encore définie par (12,10) :

$$(5,26) \quad C^{**} = \frac{\sqrt{1 + j\omega\tau} - 1}{Rj\omega},$$

soit en coordonnées réduites :

$$(5,27) \quad u = \omega\tau, \quad C_{\text{red}}^{**} = \frac{R}{\tau} C^{**},$$

$$(5,28) \quad C_{\text{red}}^{**} = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + ju}}.$$

Cette fonction est représentée dans le plan complexe sur la *figure 12*. La capacité de double couche n'affecte ce diagramme que par une translation parallèle à l'axe réel. La largeur du diagramme permet de calculer τ . La vérification complète pourrait

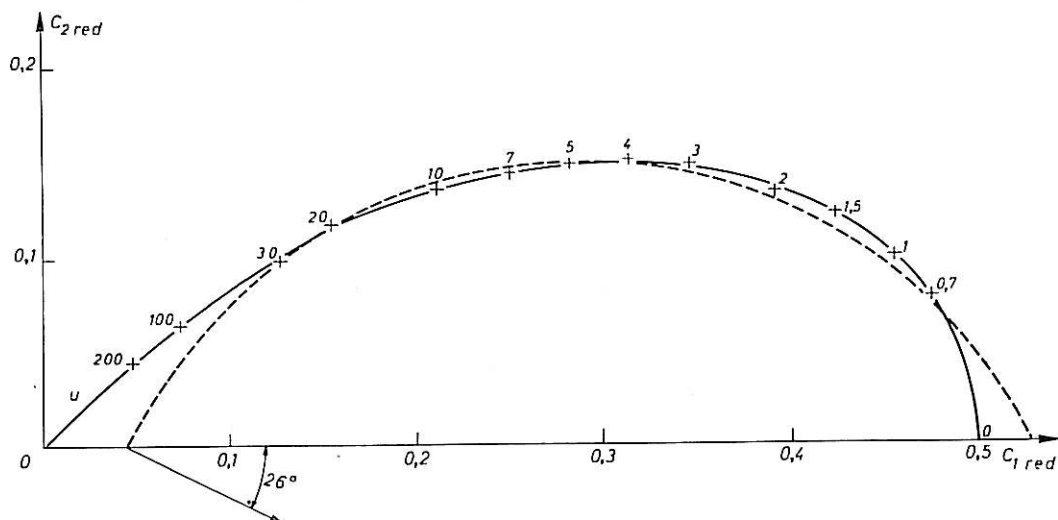


Fig. 12. — Diagramme de la capacité réduite qui, en parallèle sur la résistance unité est équivalente à l'impédance de la *figure 2*.

s'effectuer en superposant comme dans les cas précédents le diagramme réduit et le diagramme déduit des mesures. Mais l'intérêt de ce diagramme réduit est autre. On peut remarquer qu'il est très voisin dans presque tout le domaine de fréquence où les variations de C^{**} sont notables d'un arc de cercle centré dans le demi-plan $C_2 < 0$. Ceci permet de mettre à profit une nouvelle analogie avec la spectroscopie hertzienne. La permittivité de certaines substances obéit à la loi empirique de Cole-Cole [59] qu'on peut écrire en fonction de capacités, proportionnelles aux permittivités :

$$(5,29) \quad C' = C_x + \frac{C_0 - C_x}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}}$$

Cette formule est purement empirique. Toutefois W. KAUFMANN [60] a montré que les formules très compliquées, déduites à partir de différents modèles de dispersion [61], [62], [63], donnent des résultats pratiquement assimilables dans presque tout le domaine de fréquence où se produit la variation de permittivité à ceux donnés par la formule de Cole-Cole.

On peut la vérifier très rapidement à l'aide du procédé suivant : si on appelle l et v les rayons vecteurs qui joignent un point courant aux deux points limite C_0 et C_x , on a :

$$(5,210) \quad \frac{l}{v} = (\omega\tau_1)^{1-\alpha_1};$$

en représentant $\log \frac{l}{v}$ en fonction de $\log f$, on trouve une droite dont les caractéristiques permettent le calcul de α_1 et τ_1 tandis que C_0 et C_x sont déterminés par simple lecture sur le diagramme.

Or, on constate, sauf pour les plus hautes et les plus basses fréquences, qu'une capacité telle que C' associée à une résistance en parallèle représente empiriquement l'impédance de réaction. En effet, en appliquant le procédé que nous venons de décrire au diagramme réduit de la *figure 12* et en utilisant par exemple l'arc de cercle tracé sur cette figure, nous avons trouvé approximativement une droite pour le graphique $\log\left(\frac{t}{v}\right)$, $\log u$. La pente donne $\alpha_1 \sim 0,3$ (voir *fig. 13*).

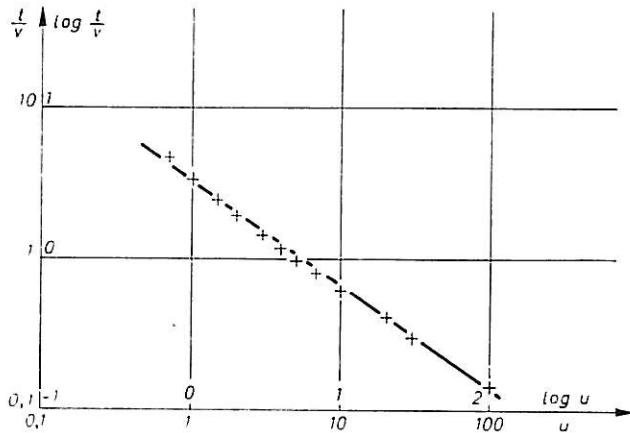


Fig. 13. — Vérification de la formule de Cole-Cole à partir du diagramme de la *figure 12*.

Cette méthode est évidemment très empirique, mais elle est intéressante, car elle permet de procéder d'une façon unique pour la recherche du mécanisme quand on ignore si les réactions ont lieu en surface ou en volume. Quand on trouve des diagrammes de capacité assimilables à des cercles centrés sur l'axe réel ou tendant perpendiculairement vers cet axe en haute fréquence, il s'agit de réactions en surface. Quand on trouve, au contraire, des diagrammes voisins d'arc de cercles centrés dans le demi-plan $C_a < 0$, on a affaire à une réaction en volume.

Mais la détermination de C^{**} est peu précise en basse fréquence. La fonction C^* définie par (5,14) donne au lieu de (5,26) :

$$(5,211) \quad C^* = \frac{\sqrt{1 + j\omega\tau}}{Rj\omega};$$

si on pose

$$(5,212) \quad \omega\tau = \operatorname{tg} \theta,$$

il vient :

$$(5,213) \quad C^* = \frac{\tau}{R} \frac{\sqrt{\cos \theta}}{\sin \theta} \left(\sin \frac{\theta}{2} - j \cos \frac{\theta}{2} \right);$$

si on appelle ψ l'argument de C^* , on a :

$$(5,214) \quad \psi = \frac{\pi - \theta}{2},$$

donc :

$$(5,215) \quad \omega\tau = \operatorname{tg} (\pi - 2\psi),$$

Cette formule est à comparer avec (5,24) et (5,12). En représentant $\log \operatorname{tg}(\pi - 2\varphi)$ en fonction de $\log f$, on obtient une droite de pente 1 d'où on en déduit τ . La capacité de double couche n'a pour effet qu'une simple translation du diagramme.

On voit qu'on dispose d'un certain éventail de procédés graphiques. Au vu du diagramme d'impédance expérimental, on choisit celui qui conduit aux calculs les plus précis dans chaque cas particulier. Le cas du processus 10 peut se ramener facilement à celui du processus 9. En effet, l'impédance faradique s'obtient par l'adjonction d'un terme $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$. Celui-ci est prépondérant en basse fréquence. On calcule la valeur de d comme dans le paragraphe 5,12. On soustrait le terme $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$ de l'impédance faradique et il reste alors les termes qui se retrouvent dans le processus 9.

5,22 Processus 11.

Nous nous intéresserons seulement à un exemple illustré dans la seconde partie, où l'impédance de réaction se réduit à un terme capacitif et à un terme inductif correspondant à des valeurs imaginaires conjuguées des paramètres X_1 et X_2 , R_1 et R_2 . Comme la détermination de ces paramètres est assez difficile, il est plus commode de représenter formellement l'impédance par la formule :

$$(5,216) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}}$$

où les paramètres sont réels et $X_1 > X_2$.

On détermine C_d et le premier terme de (5,216) comme précédemment, puis le second terme à l'aide des points en basse fréquence où on a :

$$(5,217) \quad Z_R \sim R_1 - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}}$$

(5,217) ne diffère de (5,21) que par un signe et les paramètres se déterminent donc de la même façon.

Mais comme X_1 n'est pas très grand devant X_2 , les deux domaines de variation des termes de (5,216) s'interpénètrent. La valeur de R_1 ne peut pas être déterminée avec précision par simple lecture sur le diagramme d'impédance. On peut alors procéder par approximations successives : on calcule à l'aide du domaine de fréquences le plus commode, les valeurs qui semblent les plus probables pour les paramètres d'un des termes; puis on élimine le terme correspondant des valeurs expérimentales dans le domaine de fréquences où l'autre terme est prépondérant; on en déduit les valeurs les plus probables pour les paramètres de ce terme; on pourrait recommencer le processus ou bien chercher à modifier légèrement, par une série de retouches successives, les valeurs de tous les paramètres de façon à rapprocher au maximum, pour toutes les fréquences, les points calculés des points expérimentaux.

Remarquons qu'on peut utiliser une méthode empirique semblable à celle indiquée dans le paragraphe précédent. Il existe un domaine de fréquence où (5,217) est valable. L'admittance correspondante se déduit géométriquement du diagramme de la *figure 2* : une translation parallèle à l'axe réel et une inversion en prenant le pôle

à l'origine. Or, le diagramme de la *figure 2* se comporte en haute fréquence comme celui d'une impédance de diffusion et, en basse fréquence, comme un arc de cercle centré sur l'axe réel. Le diagramme d'admittance se termine donc par deux arcs de cercle faisant avec l'axe réel un angle de 45° et 90°. Empiriquement, il se confond sur une grande partie, sauf aux extrémités, avec un cercle osculateur faisant avec l'axe réel un angle compris entre 45° et 90°. L'expression analytique de celui-ci est comprise entre les deux expressions :

$$(5,218) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + (j \omega \tau_2)^{1/2}}$$

et

$$(5,219) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + j \omega \tau_2},$$

valables respectivement en haute et basse fréquence avec des valeurs sensiblement différentes de R_0 , R_x et τ_2 . L'expression empirique suivante représentant un arc de cercle :

$$(5,220) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + (j \omega \tau_2)^{1-\alpha_2}}$$

où α_2 est compris entre 0 et 0,5, permet de représenter le diagramme pour les fréquences moyennes. La vérification est très rapide puisque (5,220) a la même allure que (5,29). L'intérêt de cette formule c'est qu'elle permet, comme (5,29), de procéder de façon unique, quand on ignore si le comportement inductif de l'impédance est dû à des réactions en surface ou en volume. Dans le premier cas, l'impédance obéit à un schéma équivalent et on peut vérifier (5,220) avec $\alpha_2 = 0$ ou voisin de zéro. (5,220) est alors équivalent à la résistance R_x en parallèle sur un élément comprenant une résistance r' telle que $\frac{1}{r'} = \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}$ et une inductance L telle que $L = \tau_2 r'$. Si on trouve α_2 compris entre 0 et 0,5, ceci est un indice selon lequel l'impédance est due à des réactions en volume.

Insistons sur le fait qu'il ne faut pas chercher une précision extrême dans l'emploi des formules empiriques (5,29) et (5,210). La *figure 11* montre bien que α_1 peut être déterminé à quelques degrés près, mais cette formule a été établie en supposant parfaitement connue la valeur de R_1 , ce qui n'est pas exact quand l'impédance comprend un terme inductif. La détermination de α_1 devient alors imprécise. Ainsi, les formules (5,29) et (5,210) peuvent être intéressantes mais à titre purement indicatif. L'impossibilité de trouver une valeur de R_x conduisant simultanément à une valeur de α_1 et α_2 voisines de zéro indique que l'impédance n'est pas due à des réactions en surface. Pour déterminer le mécanisme qui lui a donné naissance, il convient alors d'utiliser les méthodes décrites dans le paragraphe relatif aux autres processus.

5,23 Processus 12.

Nous avons vu dans le paragraphe 4,32 que le premier terme de l'impédance : $\frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X} + 1}$ peut toujours se ramener à la forme réduite $\frac{1}{1 + \sqrt{1 + j\omega}}$ (impédance

ou capacité) qui reste finie pour toutes les valeurs de la fréquence réduite u . Cette fonction est représentée sur la *figure 8*.

On voit sur le diagramme que le domaine de fréquence où ce terme est assimilable à $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$ (droite à 45°) est très réduit. Sauf au voisinage de l'origine, le diagramme est plutôt assimilable en haute fréquence à une droite faisant l'angle $0,455 \frac{\pi}{2}$ avec l'axe réel. Or, en représentant $\log |Z|_{red}$ en fonction de $\log u$ (voir *fig. 14*), on trouve

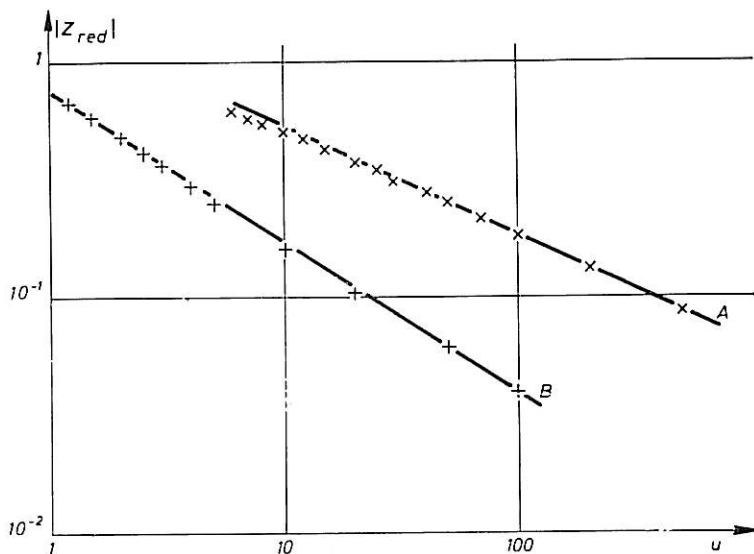


Fig. 14. — Variations du module en fonction de la fréquence réduite pour les hautes fréquences, déterminées à partir de la *figure 10*.

une courbe assimilable à une droite pour des fréquences allant presque jusqu'à celle du maximum de Z_{red} . La pente de la droite est 0,455, valeur qu'on obtient d'ailleurs avec une meilleure précision que par lecture de l'angle sur le diagramme. En conséquence, l'impédance (ou la capacité) réduite Z_{red} peut être représentée en haute fréquence par la fonction empirique $\frac{1}{(ju)^\alpha}$ avec $\alpha = 0,455$. Une telle variation est facilement reconnaissable à partir des résultats expérimentaux. Si on dispose de points situés sur la partie courbe du diagramme, la vérification peut se faire comme précédemment, en cherchant à faire coïncider le diagramme expérimental et le diagramme réduit de la *figure 8* par une homothétie de rapport convenable. Il suffit alors de vérifier pour chaque point la proportionnalité des valeurs de f et de u lues sur le diagramme. On déduit immédiatement des deux rapports les valeurs de R_2 et X .

La séparation du premier et du deuxième terme est relativement aisée dans le cas d'un transport vers l'électrode, puisque alors le deuxième terme tend vers l'infini comme une capacité tandis que le premier tend vers une résistance pure quand la fréquence tend vers zéro. La vérification du deuxième terme se fait comme celle du premier. On voit sur la *figure 10* que si γ est suffisamment faible (1 à la limite), la partie du diagramme assimilable à un segment de droite à 45° sur l'axe réel est encore très limitée.

Pour un transport vers l'électrode, le diagramme est au contraire assimilable autour du point d'inflexion, à une droite faisant un angle supérieur à 45° ($0,635 \frac{\pi}{2}$ pour $\gamma = 2$, comme on le voit sur la *figure 10*) et coupant l'axe réel en un point distinct mais très voisin de l'origine. En représentant $\log |Z_{\text{red}}|$ en fonction de $\log u$, on trouve encore une droite dont la pente pour $\gamma = 2$ est $0,635$ (voir *fig. 14 b*). Pour un transport vers le sein de la solution, on peut s'attendre à une pente comprise entre $0,455$ et $0,5$ puisque le diagramme est intermédiaire entre celui de la *figure 8* et celui de la *figure 2* représentant $\frac{1}{\sqrt{1 + ju}}$.

Le second terme est encore assimilable en haute fréquence à une fonction du type $\frac{1}{(ju)^\alpha}$, avec α supérieur à $\frac{1}{2}$ pour un transport vers l'électrode, et compris entre $0,455$ et $0,5$ pour un transport vers le sein de la solution.

Si on dispose de points situés sur la partie curviligne du diagramme, on procède comme il vient d'être dit pour le premier terme.

Si les deux termes s'interpénètrent, il faut procéder par approximations successives, comme nous l'avons indiqué pour le processus 11.

5,21 **Processus 13.**

Il s'agit ici d'une généralisation du processus 11. Si l'impédance tend en basse fréquence vers une droite à 45° , les méthodes décrites dans le paragraphe 5,12 peuvent suffire. Mais si, à mesure que la fréquence diminue le diagramme se relève vers le haut tendant vers une droite verticale, on met en évidence l'influence de la migration sur un processus de transport vers l'électrode. Si le diagramme s'incurve vers l'axe réel, il peut s'agir d'un transport vers le sein de la solution, à moins que l'incurvation ne soit due à une réaction de transfert supplémentaire provoquant l'apparition d'une résistance de transfert en parallèle. La méthode à utiliser pour vérifier la fonction de la fréquence est une synthèse des méthodes décrites pour les processus 11 et 12. On utilise les diagrammes réduits représentant les différents termes. On détermine celui qu'il faut utiliser pour l'impédance de réaction en utilisant les représentations de $\log |Z|$ en fonction de $\log f$ qui donne la valeur de α . On choisit dans un atlas de courbes semblables à celle de la *figure 9*, celle qui donne la valeur de α convenable. On effectue alors des approximations successives comme il a été indiqué au paragraphe 5,22, jusqu'à trouver le meilleur accord.

5,3

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nous avons présenté dans cette première partie théorique de notre travail des calculs permettant de prévoir le comportement de l'impédance faradique à partir de modèles plus complexes que ceux considérés généralement. Les résultats nous ont montré que le relevé des impédances est une méthode très intéressante à condition d'étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que tension d'électrode, température et surtout fréquence. Mais nous avons vu que l'étude en fonction de la fréquence ne peut donner

des renseignements sûrs que si elle est effectuée dans un très large domaine, car c'est seulement dans ces conditions qu'on peut déterminer la loi de variation caractéristique. Nous avons montré l'intérêt des diagrammes représentant l'impédance dans le plan complexe pour effectuer cette opération. Parmi les processus étudiés, nous en avons trouvé qui permettent de prévoir une impédance faradique inductive.

Nous appliquerons dans la seconde partie ces résultats à l'étude d'une catégorie de dissolutions anodiques, le polissage électrolytique en présence d'ions ClO_4^- . La raison principale de notre intérêt pour ce type de dissolution est le caractère inductif très net de l'impédance mesurée, découvert il y a une dizaine d'années, mais resté inexplicable jusqu'à présent.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DE L'ALUMINIUM
EN SOLUTION ÉTHYLIQUE DE PERCHLORATE

INTRODUCTION

RAPPEL DES THÉORIES DU POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE ET DE QUELQUES PARTICULARITÉS DE CE TYPE DE DISSOLUTION

Les mécanismes des dissolutions anodiques dans les solutions concentrées sont en général mal connus et des hypothèses contradictoires ont été émises à leur sujet.

En particulier, le cas du polissage électrolytique semble facile à étudier puisque l'interface métal-électrolyte reste semblable à lui-même dès que les conditions stationnaires sont établies; cette circonstance ne se présente pas en général quand on étudie les électrodes solides. Pourtant le mécanisme d'électrode qui conduit au polissage électrolytique reste inconnu. Ce type de phénomène ne se produit souvent qu'en présence de surtensions anodiques très élevées. Malgré l'allure très différente des courbes courant-tension pour l'oxydation anodique, ce fait peut suggérer qu'il existe une ressemblance entre les deux mécanismes. Voici comment on interprète souvent cette ressemblance comme le rappelle F. SACCHI par exemple [64].

Quand l'électrolyte est un acide faible, il se forme sur l'anode un oxyde que l'acide ne peut attaquer. L'oxyde offre une très grande résistance à sa traversée par de nouveaux ions métalliques oxydés à la sortie de la couche. Celle-ci augmente d'épaisseur, sa résistance augmente, le courant diminue et finit par s'annuler. L'épaisseur finale est proportionnelle à la tension appliquée. On a affaire ici à des couches barrières non poreuses.

En présence d'électrolytes moyennement agressifs, tels que l'acide sulfurique, le courant stationnaire n'est pas nul, la couche est attaquée à une vitesse très peu inférieure à celle avec laquelle elle se forme. On peut obtenir des épaisseurs stationnaires très élevées, donc des couches visibles à l'œil nu après l'électrolyse. L'observation au microscope électronique en montre la structure cellulaire et poreuse.

Le cas du polissage électrolytique correspondrait à un électrolyte très agressif tel qu'une couche d'oxyde épaisse n'ait pas le temps de se construire. Mais la présence d'une couche d'oxyde très fine rendrait la dissolution uniforme, ce qui conduirait au brillantage de l'anode. Parmi les partisans de cette explication, citons T.P. HOAR [37], [65] et N.P. FEDOTEV [66].

En fait, dans certains exemples de polissage électrolytique, par exemple celui de l'aluminium dans l'acide phosphorique concentré, le microscope électronique permet de voir une couche à structure cellulaire et poreuse [67], [68] semblable à celle observée

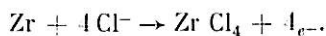
pour une oxydation anodique. Mais cette structure n'apparaît pas dans tous les cas de polissage électrolytique. Les couches amorphes très minces observées sur les surfaces métalliques polies dans les bains à base d'ions ClO_4^- [69] sont probablement dues à l'oxydation à l'air après la fin du traitement. D'autre part, le bon polissage des alliages et celui qui se réalise dans les sels fondus ne peuvent s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde. Une autre interprétation proposée pour la suppression de la corrosion cristallographique invoque l'influence de la diffusion.

La présence de ce type de transport dans un exemple de polissage électrolytique (celui du cuivre dans l'acide phosphorique) avait été mise en évidence par W. ELMORE [70]. La controverse règne d'ailleurs sur la nature de l'espèce diffusante. D'après les uns [70], [71], [72], [73], la vitesse de dissolution est déterminée par la diffusion loin de l'anode des ions métalliques dissous. D'après les autres [74], [75], le courant est au contraire déterminé par l'arrivée à l'anode d'accepteurs de cations issus de la solution. D'après J. EDWARDS par exemple [74], la suppression de la corrosion proviendrait de la distribution due au seul hasard de tels accepteurs de cations transportés par diffusion convective. Autrement dit, d'après les uns, le transport qui joue le rôle principal dans la dissolution a lieu après la réaction de transfert; d'après les autres, il a lieu avant. Remarquons toutefois que, d'après les calculs de S.I. KRICHMAR [76], la diffusion ne pourrait expliquer que l'aplanissement à grande échelle. Elle ne permettrait donc pas de comprendre l'apparition du brillantage.

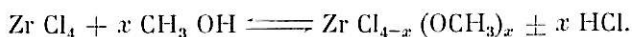
E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77] proposent une explication en abordant le problème sous un aspect tout à fait différent. Les anions serviraient uniquement à créer une couche adsorbée à la surface de l'anode donnant une énergie suffisante pour l'extraction des cations métalliques et expliquant la présence de tensions élevées.

L'adsorption serait facilitée par la formation (dans les solutions aqueuses) d'une couche anhydre au voisinage de l'anode de permittivité beaucoup moindre que celle de la solution.

Les observations déjà réalisées sur divers exemples de polissage électrolytique ne permettent pas encore de rallier les auteurs autour d'une seule théorie. Certains des résultats obtenus semblent toutefois intéressants. D'après J.R. AYLWARD et E.M. WHITENER [78], le polissage du zirconium dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique dans le méthanol s'effectuerait par l'intermédiaire d'un sel sur l'anode, un tétrachlorure, formé par l'intermédiaire d'un chlorure chargé à partir des ions Cl^- adsorbés :



Le sel réagirait avec le solvant pour donner un mélange de différents méthoxydes de chlorozirconium :



La présence de ces corps dans la solution après l'électrolyse est mise en évidence par spectroscopie optique. L'analyse montre que les principaux produits en solution sont ZrCl_4 et $\text{ZrCl}_3\text{OCH}_3$. Pour les fortes concentrations d'HCl, le courant diminue. Les auteurs attribuent cet effet à la diminution de la solubilité de la couche saline. Du

moins pour les solutions non aqueuses, ces résultats montrent que le polissage n'est pas conditionné par une couche d'oxyde. Par contre, un point extrêmement intéressant à relever est l'influence du solvant. Ceci est à rapprocher des observations de P.A. JACQUET et P. ROCQUET [79]. Ces auteurs analysent une solution constituée au départ d'acide perchlorique et d'anhydride acétique après dissolution d'une anode de fer. Ils trouvent dans la couche visqueuse le complexe $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ qui aurait même structure que le complexe $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH}_2)]^+\text{ClO}_4^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cité dans la littérature [80]. Ce complexe se serait formé évidemment sous l'action du solvant.

L'apparition d'un sel sur l'anode, conformément aux idées de J.R. AYLWARD et E.M. WHITENER, est à rapprocher des observations de M. FROMENT, au microscope en lumière polarisée [81].

Il apparaît des cristaux sur des anodes de nickel, de fer et de magnésium polies dans une solution dans l'éthanol de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Ces cristaux se forment et se dissolvent continuellement pendant l'électrolyse. Ils disparaissent instantanément dès qu'on coupe le courant. Si les résultats qui viennent d'être cités pourraient sembler faciles à interpréter, il n'en est pas de même pour toutes les observations.

Des phénomènes très particuliers, quoique non strictement restreints aux dissolutions accompagnées du polissage électrolytique interdisent les interprétations trop rapides. Par exemple, dans le dernier type de solution cité, la valence de dissolution calculée en appliquant la loi de Faraday à la masse de métal dissous prend pour certains métaux, tels l'aluminium, une valeur fractionnaire inférieure à la plus petite valence stable connue. Cette valence dépend de la tension pour les faibles valeurs dans le domaine où l'électrode est couverte d'une couche d'oxyde, mais garde une valeur constante en absence de cette couche (c'est-à-dire pendant le polissage) dans un grand domaine de tension, de température et de concentration. Ceci peut être interprété [81] en supposant que la dissolution fait apparaître des ions instables tels que Al^+ attaquant les ions ClO_4^- pour donner des ions Cl^- . Ces derniers peuvent être mis en évidence et dosés. Les résultats obtenus n'infirmant pas cette interprétation.

Un autre phénomène très important qui peut s'observer lors de certaines dissolutions anodiques dans les solutions concentrées (polissage ou oxydation) a retenu toute notre attention : c'est le caractère inductif de l'impédance différentielle anodique; cette impédance ne peut être décrite par des schémas qui contiendraient seulement des résistances et des capacités. C'est lors du polissage des métaux dans les solutions, de perchlorate dans l'éthanol que ceci a été observé pour la première fois. Une première indication est l'existence d'un maximum de la partie réelle de l'impédance quand la fréquence varie, démontrée en 1952 par I. EPELBOIN [82]. Puis en 1954, à l'aide d'un pont de capacité usuel et d'anodes symétriques, C. CHALIN constate que la partie imaginaire s'annule pour une fréquence bien déterminée et qu'elle est impossible à mesurer avec ce montage pour une fréquence inférieure [83]. Il est donc prévisible que l'impédance en plus basse fréquence doit avoir une partie imaginaire positive. C'est effectivement ce que constatent, en 1960, I. EPELBOIN et J. LORIC [84]. Le caractère inductif a été vérifié à l'aide de montages très variés [85] : montage de substitution avec phasemètre électronique, montage avec filtre et impédancemètre à lecture directe et dispositif avec oscillographe à plusieurs voies permettant de mesurer le déphasage par l'écart entre deux sinusoïdes.

Le caractère inductif n'est pas propre au polissage électrolytique dans les solutions à base d'ions ClO_4^- , car on l'observe aussi lors du polissage de l'aluminium dans H_3PO_4 concentré et lors de l'oxydation anodique poreuse de ce métal dans une solution aqueuse d' H_2SO_4 . D'autre part, L. GOUGEROT et R. ALFIERI [86] trouvent un argument inductif à des fréquences de l'ordre du hertz pour l'impédance de cathodes de fer en milieu sulfo-chromique. Les résultats de mesures effectuées par ces auteurs et reportées dans une publication récente [87] semblent d'ailleurs indiquer qu'il s'agit de phénomènes comparables.

Pour expliquer la présence d'inductance, on a d'abord pensé à des effets d'inertie. C. CHALIN [83] attribuait l'impédance à la double couche et supposait que celle-ci peut vibrer d'un bloc. M^{lle} M. BOUGON [88] invoquait l'influence de la masse des ions. Mais plusieurs processus de cinétique électrochimique décrits dans la première partie (chapitre IV) permettent de concevoir l'existence d'impédances faradiques inductives. Les études qui sont décrites dans cette seconde partie ont été effectuées pour essayer de déterminer l'interprétation la plus probable, compte tenu des théories existantes, et de rejeter avec certitude les autres interprétations. Nous verrons si on peut en même temps en déduire des renseignements sur les mécanismes d'électrode. Nous nous limiterons aux dissolutions dans les solutions à base d'ions ClO_4^- . Nous avons choisi, en effet, l'exemple pour lequel la formation d'une couche d'oxyde semble la plus improbable. Nous avons utilisé les solutions de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'éthanol à faible concentration en eau (10 % en poids) qui permettent d'obtenir un bon polissage dans un large domaine de température (-80° à $+70^\circ$ environ) et de concentrations (20 à 300 g de perchlorate). Pour abrégé, nous désignerons désormais par P.A. cette solution (perchlorate-alcool).

Nous rapporterons d'abord les résultats obtenus par une méthode d'impulsions, puisque l'on obtient ainsi indirectement des informations sur l'impédance. Nous analyserons ensuite les variations de l'impédance différentielle en fonction de la fréquence, puis de la température. Nous serons alors amenés à étudier les variations de l'impédance en fonction de la tension anodique, puis de la viscosité de la solution en les comparant à celles du courant. Nous discuterons au fur et à mesure les diverses interprétations évoquées rapidement ci-dessus et nous terminerons en exposant les renseignements obtenus à l'aide de cette étude.

RÉSULTATS

6,1

ÉTUDE A L'AIDE D'IMPULSIONS

Comme nous l'avons rappelé dans la première partie (§ 1,1), les courbes transitoires relevées après mise en circuit ou coupure pratiquement instantanées peuvent conduire à une détermination indirecte de l'impédance. Un avantage des méthodes d'impulsions galvanostatiques est qu'elles permettent de déterminer facilement la part qui revient dans la tension d'électrode globale en régime stationnaire aux chutes ohmiques. Par exemple, en utilisant la méthode de coupure, celles-ci disparaissent en même temps que le courant. Si l'impulsion est suffisamment rapide, la charge de la double couche ne varie pas pendant l'impulsion. On obtient alors la résistance pure totale en effectuant la différence entre la tension initiale V_0 et la tension mesurée juste après l'impulsion et en divisant par le courant stationnaire. Un autre intérêt de la méthode est qu'on peut espérer détecter l'influence d'un terme inductif.

La méthode de coupure galvanostatique a été appliquée au laboratoire aux exemples que nous étudions à l'aide d'un interrupteur électronique permettant d'effectuer en des temps variables la coupure du courant suivant une fonction linéaire [89]. Nous reproduisons sur la *figure 15 A*, la *figure 12* de la référence [89]. Les cercles donnent les valeurs de la tension transitoire après coupure pour une tension initiale de 20 V, appliquée à une anode d'aluminium de 100 mm² polie dans une solution P.A. à 100 g/l et 25°C. Les croix correspondent à une tension initiale de 40 V. Les segments verticaux donnent la valeur de la tension résiduelle V_R pour une tension initiale de 20 V en tenant compte des erreurs de lecture sur les différents clichés dues à la linéarité non rigoureuse de la chute du courant. La tension résiduelle est reportée en fonction du temps de coupure t_0 . Les segments verticaux avec tiretés correspondant à $V_0 = 40$ V. On voit que la valeur maximale de V_R pour la valeur minimale 5 μ s de t_0 vaut environ 85 % de V_0 . Les courbes qui donnent $\frac{V_R}{V_0}$ en fonction de t_0 montrent que la limite de V_R pour $t_0 = 0$ doit être peu différente de cette valeur. Les 15 % restants ont été perdus pendant la coupure, principalement par chute ohmique. Ces résultats montrent clairement que les tensions élevées qui accompagnent le polissage doivent peu à des chutes ohmiques. Elles ne peuvent donc être attribuées à une couche résistance recouvrant l'électrode.

Nous verrons plus loin que les 15 % de chute ohmique peuvent être attribués à la résistance de l'électrolyte.

Nous allons maintenant essayer d'obtenir de nouveaux renseignements à partir des courbes transitoires à l'aide d'une analyse quantitative. On sait que la transformation de Carson-Laplace permet de déduire l'expression de l'impédance en fonction de la fréquence à partir d'une courbe transitoire de mise en circuit [11]. Nous allons montrer que cette transformation peut être appliquée également aux coupures. Par exemple, dans le cas des coupures galvanostatiques qui nous intéressent ici, en admettant que le temps de coupure $5 \mu s$ peut être considéré comme infiniment petit, on a :

$$(6,11) \quad \begin{cases} i < 0, & i = i_0, & v = v_0; & t > 0, & i = 0, & v < v_0; \\ & & & i \rightarrow \infty, & v \rightarrow 0, & \end{cases}$$

si $t = 0$ est l'instant de la coupure.

Nous désignerons, dans la suite de ce paragraphe exclusivement, le courant et la tension par i et v et les transformées de Carson-Laplace par les lettres capitales correspondantes.

$i = i_0, v = v_0$ est une solution particulière du système différentiel linéaire qui donne i et v en fonction du temps. Donc les fonctions :

$$(6,12) \quad j = i - i_0; \quad w = v - v_0,$$

nulles pour $t < 0$, sont également solutions du système.

On a donc :

$$(6,12) \quad \frac{W(p)}{J(p)} = Z(p), \quad p = j\omega,$$

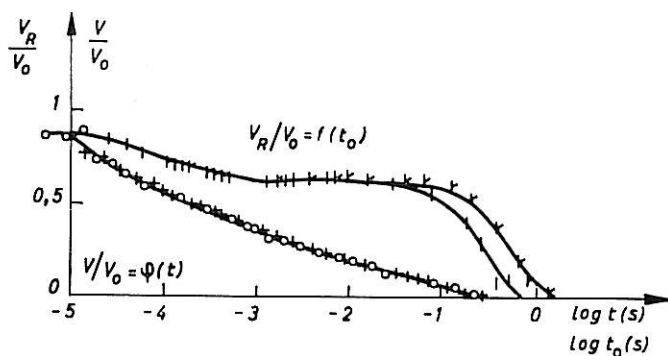
D'après (6,11) et (6,12) :

$$(6,14) \quad J(p) = -i_0.$$

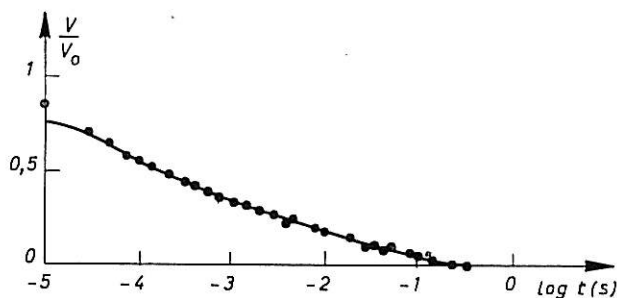
Or, la *figure 15 A* montre que $\frac{v(t)}{v}$ obéit à la même équation pour deux valeurs de v_0 (20 V et 40 V) choisies sur le palier. D'après (6,13) et (6,14), la loi de variation de l'impédance en fonction de la fréquence est donc la même quelle que soit la tension initiale. Nous allons montrer maintenant que l'impédance traduite par la courbe transitoire n'est pas l'impédance mesurée directement pendant la polarisation par superposition d'un courant alternatif de faible niveau. Pour cela, il faut connaître l'équation de la courbe transitoire et effectuer les transformations résumées par l'équation (6,13). Comme aucun calcul n'a été fait, prévoyant quelle doit être cette équation pour les différents mécanismes, nous avons représenté la courbe transitoire par une série de fonctions arbitrairement choisies. Nous avons utilisé une série d'exponentielles puisque les transformées de ces fonctions sont des fonctions homographiques de $j\omega$. Chaque exponentielle représente donc un dipôle R_i, C_i en parallèle. Nous avons représenté approximativement la tension transitoire après la coupure par une somme de trois exponentielles :

$$(6,15) \quad \frac{v}{v_1} = 0,318 \exp(-1,8 \cdot 10^4 t) + 0,324 \exp(-1,6 \cdot 10^3 t) + 0,358 \exp(-37 t),$$

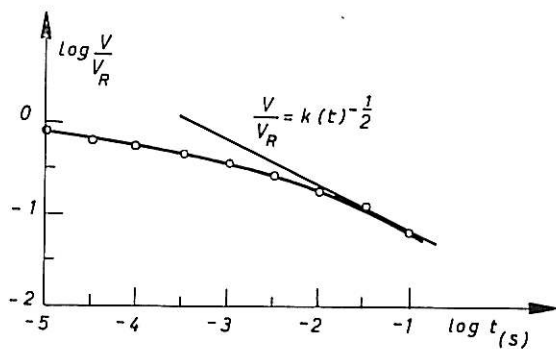
où t est exprimé en secondes. La courbe tracée sur la *figure 15 B* représente cette fonction multipliée par $\frac{v_R}{v_0}$ et les cercles noirs sont reproduits à partir de la *figure 15 A*. On voit que (6,15) représente bien des résultats expérimentaux, sauf au voisinage immédiat de la coupure.



A



B



C

Fig. 15. — Tension transitoire V ou tension résiduelle V_R en fonction du temps ou du temps de coupure t_0 .

La transformée de (6,15) donne l'impédance, la résistance en série étant éliminée.

Pour $v_0 = 20$ V, $i_0 = 23$ mA, les coefficients de (6,15) permettent de calculer les valeurs des éléments R_i et C_i :

$$R_1 = 277 \ \Omega, \quad C_1 = 0,2 \ \mu\text{F}, \quad R_2 = 282 \ \Omega, \quad C_2 = 2,3 \ \mu\text{F}, \quad R_3 = 312 \ \Omega, \quad C_3 = 31 \ \mu\text{F}.$$

Pour $v_0 = 40$ V, on trouve :

$$R_1 = 554 \Omega, \quad C_2 = 0,1 \mu\text{F}, \quad R_2 = 564 \Omega, \quad C_2 = 1,15 \mu\text{F}, \quad R_3 = 624 \Omega, \quad C_3 = 15,5 \mu\text{F}.$$

La *figure 16* donne la représentation dans le plan complexe du spectre correspondant à ces valeurs et du spectre relevé après coupure et stabilisation (donc en polarisation spontanée) à l'aide d'un courant alternatif superposé. La stabilisation exige un temps de l'ordre de plusieurs minutes.

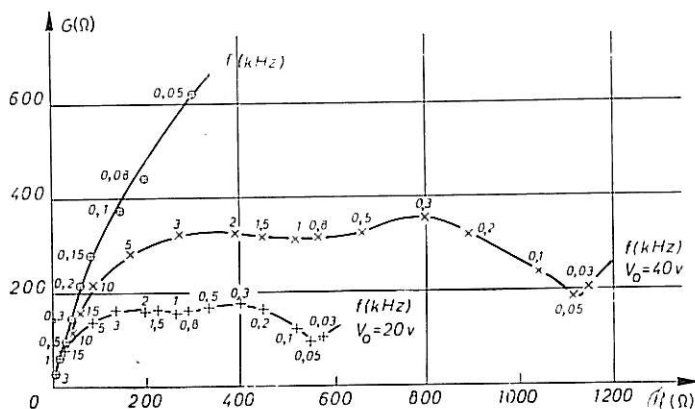


Fig. 16. — Diagramme d'impédance relevé après la coupure et diagrammes calculés à partir de la figure 15 B pour les tensions initiales 20 et 40 V.

Remarquons que l'impédance calculée ne contient pas d'inductance, contrairement à l'impédance relevée directement en présence de polarisation, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent. La valeur du module et l'argument pour toutes les fréquences sont de même très différents. La courbe transitoire ne traduit donc pas les phénomènes qui se produisent dans des conditions stationnaires, soit avant, soit après la coupure. Ainsi, la méthode de coupure peut donner seulement des renseignements sur les phénomènes transitoires qui séparent les deux états stationnaires. Or, la polarisation entraîne la formation au voisinage de l'électrode d'un gradient de concentration. On peut donc penser que la courbe transitoire traduit la destruction de ce gradient. La *figure 15 C* donne la courbe correspondant à la courbe transitoire de la *figure 15 A*, en utilisant des coordonnées logarithmiques sur les deux axes. On constate que la courbe semble tendre vers une droite de pente $-\frac{1}{2}$. Comme la valeur $\frac{1}{2}$ pour la méthode potentiostatique est caractéristique de la diffusion, on peut imaginer que le gradient de concentration disparaisse à l'aide de ce type de transport.

Ainsi, la méthode de coupure nous a permis de montrer que les tensions anodiques élevées, rencontrées en particulier pendant le polissage, ne sont pas dues à des chutes ohmiques dans des couches résistantes recouvrant l'anode. Cette conclusion s'étend d'ailleurs aux tensions rencontrées dans l'oxydation anodique de l'aluminium, dans l'acide sulfurique [89]. Dans le cas du polissage, il semble que ces tensions soient liées d'une certaine manière à des gradients de concentration. Elles ne sont pas dues d'autre part à des couches solides capacitives. En effet, les impédances mesurées avant et après polarisation, celle déduite de la courbe transitoire et, comme nous le verrons plus loin, celle mesurée au cours d'une polarisation stationnaire sont foncièrement différentes.

Remarquons ici que le fait d'attribuer l'origine des tensions élevées à la formation d'un gradient de concentration n'est pas en contradiction avec les hypothèses de E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77] rappelées plus haut sur le rôle de la couche anhydre et l'adsorption des anions. La couche anhydre peut être due au processus de transport lui-même créant les tensions et celles-ci peuvent avoir pour conséquence l'adsorption sélective des anions. On voit qu'une méthode d'impulsions a pu nous fournir certains renseignements. Toutefois, ces méthodes sont insuffisantes pour déterminer l'origine de la polarisation. Comme nous l'avons montré dans la première partie, c'est à partir des mesures d'impédance par superposition d'un courant alternatif de faible amplitude qu'on peut espérer recueillir cette information.

C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressé à cette dernière méthode. Nous décrivons maintenant les résultats ainsi obtenus après avoir exposé les méthodes expérimentales utilisées.

6,2 MESURES D'IMPÉDANCE. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Parmi tous les dispositifs qui ont été conçus pour la mesure des impédances électrochimiques, un des plus commodes est celui que nous avons utilisé. Il comprend comme partie essentielle l'impédancemètre conçu par M. BOYER [90]. Le principe de la mesure est basé sur la comparaison des tensions qui apparaissent aux bornes de deux diviseurs montés en parallèle sur la sortie du générateur BF. Le premier est constitué de deux résistances étalonnées R_1 et R_2 et le second d'une résistance R_3 et de l'impédance inconnue Z à mesurer (voir *fig. 17*). Le comparateur comprend deux voies identiques, constituées par des amplificateurs apériodiques à contre-réaction A_1 et A_2 , reliés aux enroulements d'un logomètre M_2 dont le cadran est gradué en module d'impédance et en rapport d'amplitudes. M_1 indique la tension aux bornes de Z . Un écrêteur E et une bascule de Schmitt S sont placés à la sortie de chaque amplificateur. Les signaux de sortie des deux bascules S déclenchent un

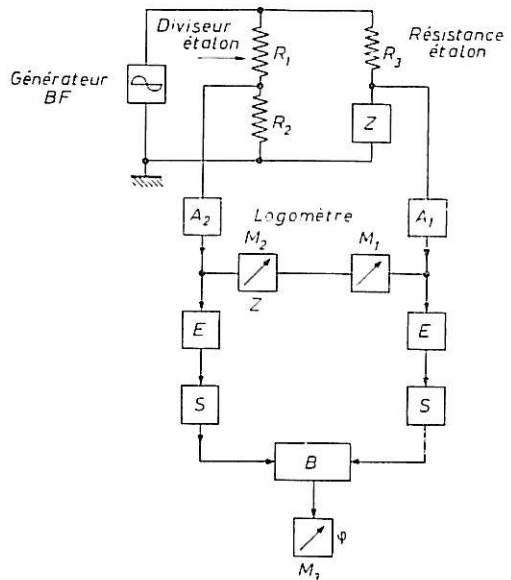


Fig. 17. — Schéma de principe de l'impédancemètre ANBF 1.

bistable d'Ecclès-Jordan B. Les anodes des tubes de B sont reliées à un galvanomètre M_3 gradué en déphasage. L'impédancemètre permet de mesurer le module de l'impédance avec une précision de l'ordre de 2 % et le déphasage entre $+90^\circ$ et -90° à $1,5^\circ$ près. Le générateur BF permet d'effectuer les mesures entre 20 Hz et 100 KHz. Mais l'erreur augmente rapidement au-delà de 40 KHz. On peut étendre le domaine jusqu'à quelques hertz en utilisant un générateur extérieur. L'avantage de l'impédancemètre sur tous les dispositifs de substitution ou en pont, c'est qu'il permet de relever l'impédance dans

tout le domaine des fréquences acoustiques avec une très grande rapidité, par simple lecture sur une graduation.

Pour les mesures électrochimiques, cet appareil est associé à un potentiostat. Or, les potentiostats classiques empêchent la superposition du courant alternatif. Il faut donc utiliser un potentiostat spécial tel que par exemple celui conçu spécialement à cet usage par M. BOYER [47], [90 (1)]. Le circuit continu rappelle celui des potentiostats classiques, toutefois l'étage de sortie est sensiblement modifié. La tension alternative est superposée à la tension pilote, mais la superposition peut aussi s'effectuer directement dans l'étage de sortie. La triode T_1 (voir *fig. 18*) débite, d'une part, sur la cellule branchée côté cathode et

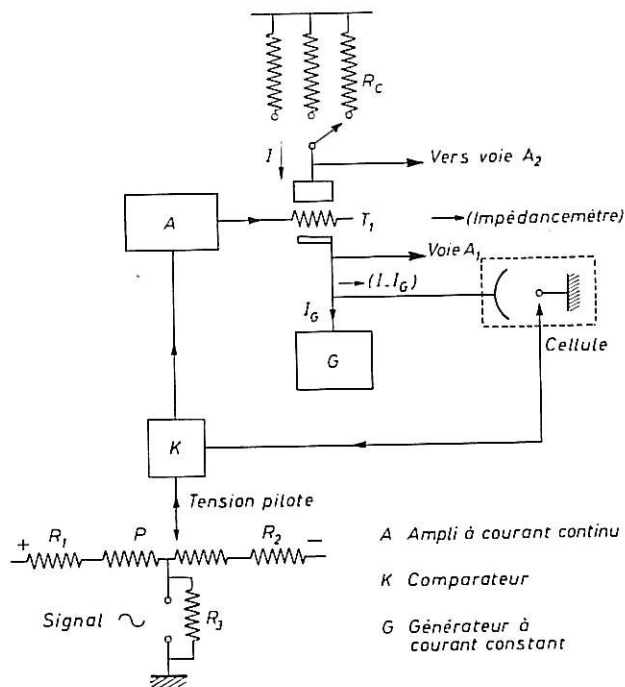


Fig. 18. — Schéma de principe du potentiostat Boyer pour superposition de courant alternatif

d'autre part, sur des résistances étalonnées commutables disposées côté anode. Ce tube permet, d'une part, de superposer le courant et le courant alternatif et d'autre part, de séparer les circuits de mesure correspondants sans utiliser d'inductance comme il est généralement nécessaire. Le générateur de courant G débite un courant constant (amplificateur à courant continu à très forte contre-réaction d'intensité). Le rapport des tensions alternatives qui apparaissent aux bornes de la cellule et de la résistance R_c représente alors l'impédance de la cellule à un facteur constant près.

Les mesures peuvent être effectuées avec une tension alternative inférieure à 20 mV. Dans ces conditions, le courant alternatif superposé n'a pas d'influence, ni sur les courbes courant-tension ni sur la valeur des impédances que nous avons étudiées. Nous avons utilisé une cellule dissymétrique, l'aire de la cathode étant plus de 100 fois supérieure à celle de l'anode. L'impédance mesurée avec le montage qui vient d'être décrit ne comprend donc que l'impédance différentielle de l'anode en série avec la résistance de l'électrolyte. Dans une cellule dissymétrique, celle-ci est restreinte au voisinage de la

petite électrode. Elle est équivalente à un cylindre s'appuyant sur celle-ci et dont la hauteur vaut quelques millimètres pour une cellule dont l'anode a une aire inférieure à 1 cm^2 et dont la cathode est constituée par un cylindre de 10 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. En absence d'autre résistance pure en série, celle de l'électrolyte est donnée par la limite de l'impédance à fréquence infinie. On peut la déterminer en effectuant la mesure dans un domaine de tension tel que l'impédance faradique varie peu avec la fréquence et que l'électrode ne soit pas recouverte par une couche d'oxyde.

Insistons sur le fait que le montage de mesure ne comprend aucune inductance. Le caractère inductif des impédances mesurées ne peut donc provenir de l'influence de l'appareillage. Remarquons en outre que le même montage peut servir pour le relevé des courbes courant-tension et pour le relevé des spectres d'impédance. Nous allons donner maintenant les résultats obtenus à l'aide de cette méthode. L'emploi d'un potentiostat n'est pas rigoureusement indispensable pour des points de la courbe $I = f(V)$ situés sur le palier de polissage. Une alimentation stabilisée pour le courant continu est suffisante, mais il faut rendre indépendants l'un de l'autre le courant continu et le courant alternatif. Ceci s'effectue grâce à la présence d'une inductance de grande valeur dans le circuit continu et d'une capacité dans le circuit alternatif; ces deux éléments doivent avoir une valeur très élevée pour ne pas avoir d'influence sur l'impédance mesurée (voir *fig. 19*). Nous avons

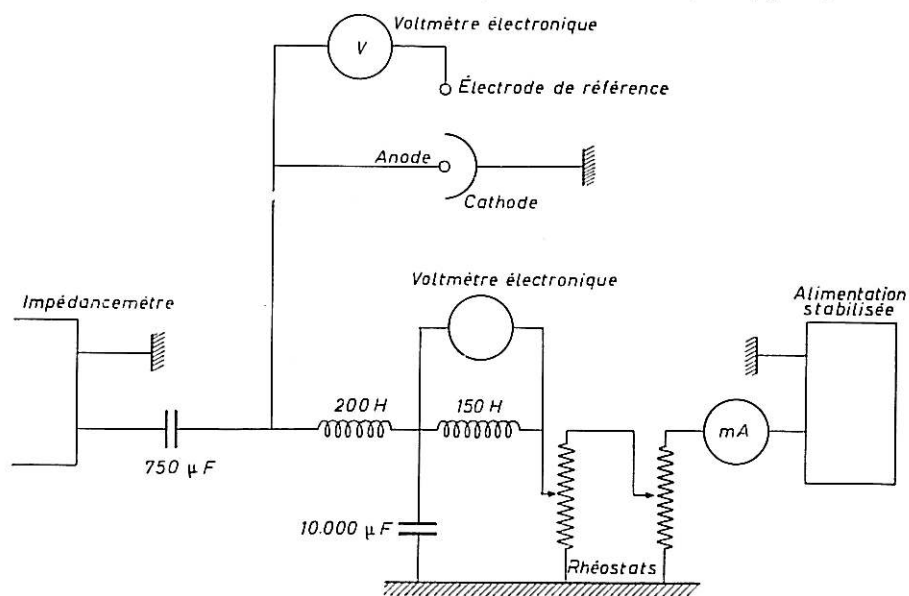


Fig. 19. — Schéma de principe du montage de mesure non potentiostatique.

obtenu les mêmes spectres avec les deux types de montage. Ceux-ci ont permis d'effectuer le relevé systématique des impédances anodiques qui présentent un caractère inductif dans la gamme des fréquences acoustiques pour de nombreux métaux et plusieurs types de solutions dans un large domaine de tensions, de températures et de concentrations [91], [92], [47]. Mais comme nous l'avons déjà indiqué, nous exposerons seulement des résultats obtenus avec des anodes d'aluminium polies dans la solution perchlorate-alcool. Pour les illustrer, nous choisirons, parmi toutes les courbes obtenues, les plus caractéristiques. Parmi celles-ci, certaines ont été relevées au laboratoire par M. KEDDAM (*fig. 20 à 22, 26, 33 et 35*), d'autres par M. DAGUENET (*fig. 23, 31, 32 et 40*).

6,3 ÉTUDE DES VARIATIONS DE L'IMPÉDANCE AVEC LA FRÉQUENCE

6,31 Généralités.

Nous avons vu dans la première partie (§4,4) l'importance de cette étude pour la détermination des phénomènes mis en jeu à l'électrode. Nous avons montré l'intérêt de représenter l'impédance par des diagrammes tracés dans le plan complexe où l'abscisse représente la partie réelle et l'ordonnée la partie imaginaire, chaque point étant gradué en fréquence. Les figures suivantes donnent des exemples de diagrammes relevés sur des anodes d'aluminium de 28 mm², dans une solution P.A. à 25°, sous une tension anodique de 20 V, relevée comme dans tous les exemples qui seront décrits par la suite, par rapport à une électrode de référence au calomel. Cette tension permet un polissage correct de l'anode. La *figure 20* représente les diagrammes relatifs à une électrode verticale et à une

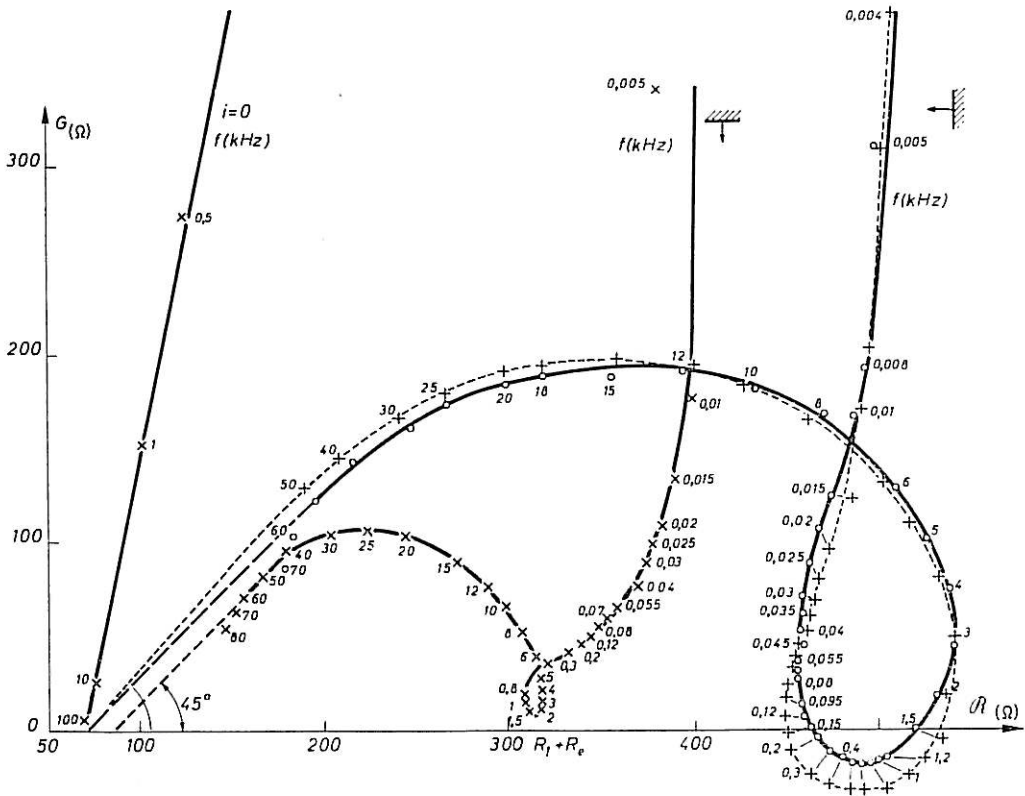


Fig. 20

électrode horizontale et tournée vers le bas, tandis que la *figure 21* représente un diagramme relatif à une électrode horizontale mais tournée vers le haut.

Le second diagramme présente la particularité de comprendre un arc situé dans le demi-plan inductif ($G < 0$), entouré par deux arcs situés dans le demi-plan capacitif ($G > 0$). Ainsi, dans un domaine de fréquence limité, pour une fréquence donnée, tout schéma représentatif de l'impédance comprend obligatoirement une inductance. Les deux autres diagrammes sont situés entièrement dans le demi-plan capacitif, mais la

présence de la boucle ne peut s'expliquer encore que par le caractère inductif de l'impédance. Celui-ci présente en effet deux éléments : une décroissance de la partie réelle \Re quand la fréquence diminue et une valeur positive de la partie imaginaire (ou négative de G). Ce deuxième élément, tout comme d'ailleurs le premier, peut être masqué par l'influence des domaines voisins.

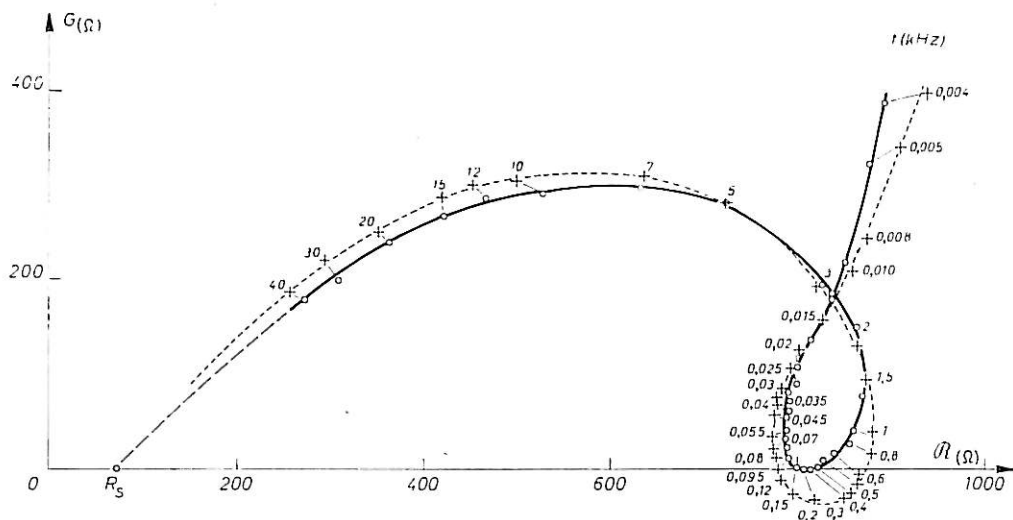


Fig. 21. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium horizontale orientée vers le haut (28 mm², 20 V, 20°C, 100 g/l) et courbe calculée.

Les diagrammes de ce type n'ont été relevés jusqu'à présent que sur des anodes subissant le polissage électrolytique ou l'oxydation anodique. On peut caractériser ces diagrammes par la présence de trois domaines successifs mais aux limites imprécises : le domaine des plus hautes fréquences où l'effet inductif semble négligeable, le domaine moyen où cet effet est prépondérant ou important, un nouveau domaine capacitif vers les plus basses fréquences où l'effet inductif est à nouveau négligeable. La gamme de fréquence nécessaire pour couvrir la totalité de ces trois domaines déborde les possibilités du montage décrit plus haut, avec lequel ont été réalisées ces expériences. On voit en effet, sur les exemples précédents, que le domaine des hautes fréquences n'est pas complètement décrit. On peut remédier à cela à l'aide de deux procédés.

Le premier consiste à déterminer indépendamment la limite de l'impédance à fréquence infinie qui est une résistance pure. Pour cela, après polissage, on polarise l'électrode à une tension où le mécanisme est différent et pour laquelle l'extrapolation à fréquence infinie soit possible avec l'appareil utilisé. Nous avons choisi la tension très faible où le courant est nul. La *figure 20*, sur laquelle a été reporté le diagramme correspondant, illustre ce procédé. Le second met à profit une propriété de l'impédance que nous verrons plus en détail dans le paragraphe suivant. Quand la température varie, on constate une variation de l'échelle du diagramme et une variation de la fréquence correspondant à un angle de phase donné. En élevant ou en abaissant la température, on déplace progressivement la partie du diagramme accessible à la mesure, soit vers les hautes, soit vers les basses fréquences. Les termes de l'impédance prédominants en haute fréquence s'étudient donc avec la meilleure précision aux basses températures et les termes prédominants en basse fréquence aux températures élevées. Le choix des solutions perchlorate-alcool

permet de réaliser de grandes variations de température puisqu'elles restent liquides et sans danger dans un très grand domaine (— 80° à + 70°C environ).

6,32 Étude aux fréquences les plus élevées.

Cette étude nous a permis d'abord d'obtenir des renseignements sur la résistance en série qui correspond à la limite de l'impédance pour une fréquence infinie.

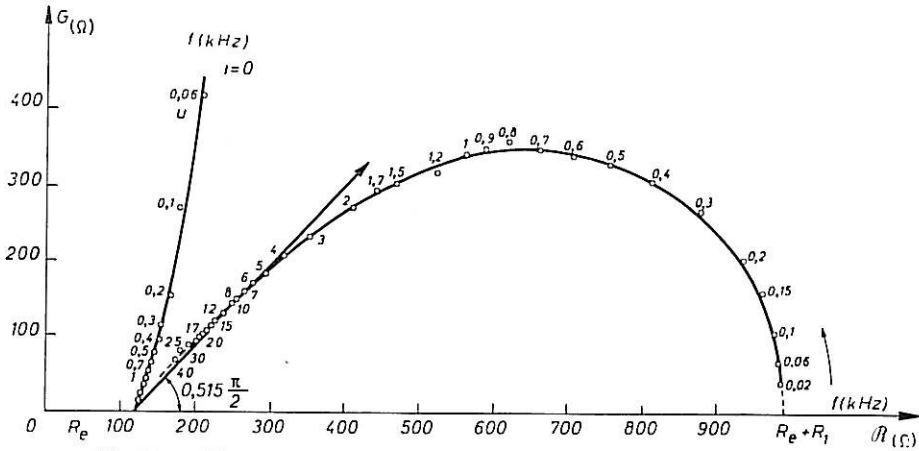


Fig. 22. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (480 mm², — 47°C, 100 g/l, 20 V et $i = 0$).

Nous avons utilisé les procédés décrits dans le paragraphe 6,31. Comme le

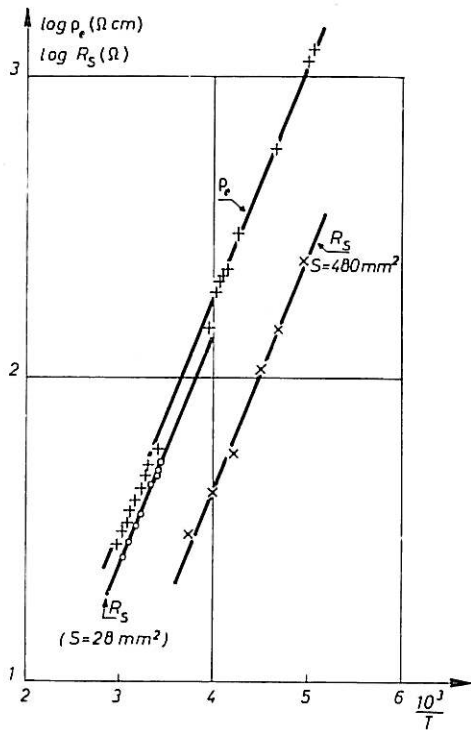


Fig. 23. — Résistivité ρ_e et résistance en série en fonction de la température.

montre la *figure 22* qui donne les diagrammes d'impédance relevés sur une anode de 480 mm² polarisée à — 47°C dans une solution P. A. à 100 g/l à 0 et 20 V, les deux diagrammes admettent la même limite. Comme celle-ci est atteinte pour des fréquences plus basses pour le diagramme sans polarisation, celui-ci permet de déterminer avec une meilleure précision la résistance série R_s . Celle-ci correspond à la résistance de l'électrolyte. On le montre en comparant R_s avec la résistivité de l'électrolyte ρ_e , mesurée directement à l'aide d'une cellule de conductibilité. La *figure 23* donne $\log \rho_e$ et R_s en fonction de $\frac{1}{T}$.

R_s étant mesurée à partir d'une anode de 480 mm² aux basses températures et de 28 mm² aux hautes températures [91]. Ce changement d'anode permet de mesurer des impédances qui restent dans les gammes de l'appareil. Le parallélisme des droites obtenues montre la proportionnalité des valeurs de ρ_e et R_s . Cette proportionnalité se vérifie aussi, mais avec

une moindre précision quand on fait varier la concentration en anions comme le montre le tableau II.

TABLEAU II
($t = 25^{\circ}$, $S = 28 \text{ mm}^2$)

C (g/l)	50	100	150	200
ρ_e (Ω/cm)	108 ± 5	60 ± 3	44 ± 2	36 ± 2
R_s (Ω)	124 ± 14	96 ± 10	58 ± 6	52 ± 6
R_s/ρ_e (cm)	1,2	1,6	1,3	1,45

$\frac{R_s}{\rho_e}$ n'est constant qu'à $\pm 15\%$ près alors que les mesures sont plus précises. Cet écart provient sans doute des gradients de concentration qui s'établissent dans la solution pendant la polarisation. Cette idée sera renforcée, comme nous le verrons plus loin, par l'analyse des spectres d'impédance.

La première conclusion qu'on peut tirer de ces résultats est que la polarisation n'entraîne pas l'apparition d'une résistance-série supplémentaire, donc d'une couche résistante. Ceci confirme et précise les résultats obtenus par la méthode des coupures. Nous allons montrer maintenant que les diagrammes ne semblent pas non plus pouvoir s'interpréter par l'hypothèse d'une couche à la fois résistante et capacitive.

Dans la partie moyenne de son premier arc capacitif, le diagramme est assimilable à un arc de cercle centré sur l'axe réel (voir *fig. 20, 21 et 22*). Le prolongement du cercle dans le sens des basses fréquences coupe l'axe réel en un point dont nous avons désigné l'affixe par R_1 (une fois la résistance en série éliminée). Pour les fréquences où l'effet inductif semble négligeable, nous avons représenté l'impédance par une capacité C^{**} en parallèle sur R_1 . Nous avons obtenu une grandeur complexe représentable dans le plan $C_1 - jC_2$. Les diagrammes de C^{**} ne peuvent être assimilés à un demi-cercle centré sur l'axe C_1 . Il est donc impossible de représenter l'impédance à l'aide d'un schéma comprenant une ou deux capacités. On constate au contraire que les diagrammes sont proches d'arcs de cercle centrés dans le demi-plan C_2 négatif. Or, ceci est caractéristique d'une variation avec la fréquence suivant la loi empirique de Cole-Cole [éq. (5,29)] que nous avons pu effectivement vérifier. A titre d'exemple, nous donnons le calcul effectué à partir de la *figure 22*. La *figure 24 A* donne le diagramme de C^{**} correspondant et la *figure 24 B* donne $\log \frac{l}{p}$ en fonction de $\log f$ (l et p étant les rayons vecteurs qui joignent un point courant aux deux points limite à fréquence nulle et infinie). Comme on trouve une droite, on vérifie la formule de Cole-Cole (voir § 5,21), la pente donne $\alpha = 0,3$; nous avons vu que cette valeur est caractéristique d'une impédance de réaction en volume. A cause du choix arbitraire de R_1 , α_1 est déterminé avec une erreur minimale qu'on peut estimer à 10 %. On a trouvé [91] que α_1 reste sensiblement constant à cette erreur près quand la tension anodique varie dans le domaine du polissage.

L'examen de la *figure 24 A* montre qu'en extrapolant en haute fréquence suivant une droite à 45°, on n'atteint pas l'origine. Ceci pourrait s'interpréter en supposant l'exis-

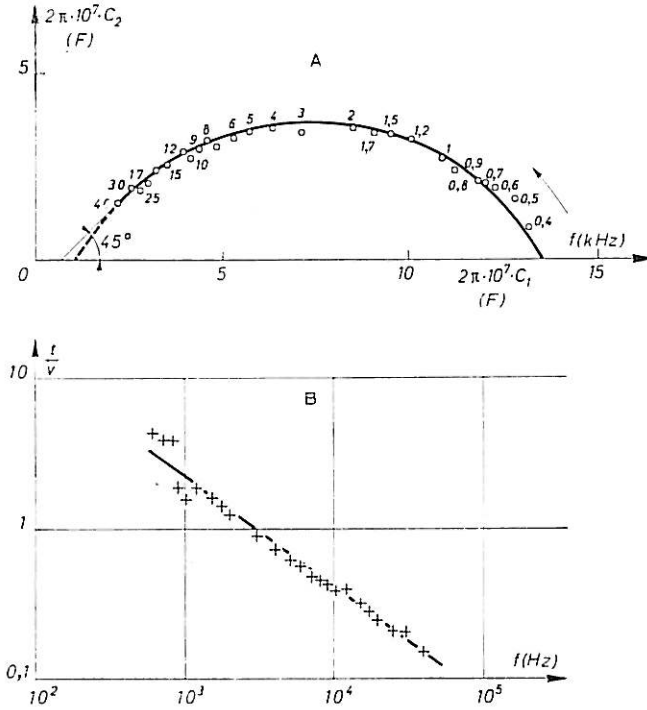


Fig. 24. — A : Diagramme de capacité déduit de la *figure 22*; B : Vérification de la formule de Cole-Cole.

tence d'une capacité pure en parallèle sur l'impédance. En éliminant cette capacité, déterminée à partir de la *figure 24 A* ($C = \frac{0,7}{2\pi} 10^{-7}$ F), on trouve le diagramme donné sur la *figure 25 A*. Les cercles donnent les valeurs ainsi calculées. Les croix correspondent aux valeurs déduites de la formule :

$$(6,31) \quad Z = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}}$$

avec $R_1 = 900 \Omega$ et $\tau_1 = 3,65 \cdot 10^{-4}$ s. L'écart est de l'ordre de 5 %. Les valeurs de R_1 et τ_1 ont été obtenues comme nous l'avons indiqué dans la première partie. La *figure 25 B* donne $\log |Z|$ et $\log \operatorname{tg} 2\varphi$ en fonction de $\log f$. L'obtention de deux droites de pente $\frac{1}{2}$ et 1 fournit la vérification de (6,31) et donne R_1 et τ_1 . Mais on remarque sur la *figure 25 A* que les points calculés à l'aide de la formule sont systématiquement au-dessous des points expérimentaux.

Il semble donc que l'erreur soit due au choix de la formule plus qu'à l'imprécision des mesures. C'est ce qu'on peut montrer à l'aide de l'exemple suivant (*fig. 26*) relevé dans les mêmes conditions que précédemment. Seule la tension est différente (40V au lieu de 20). Sur la courbe A, les cercles donnent les points expérimentaux. Nous avons supprimé quelques points intermédiaires pour ne pas encombrer le dessin. On remarquera que l'extrapolation

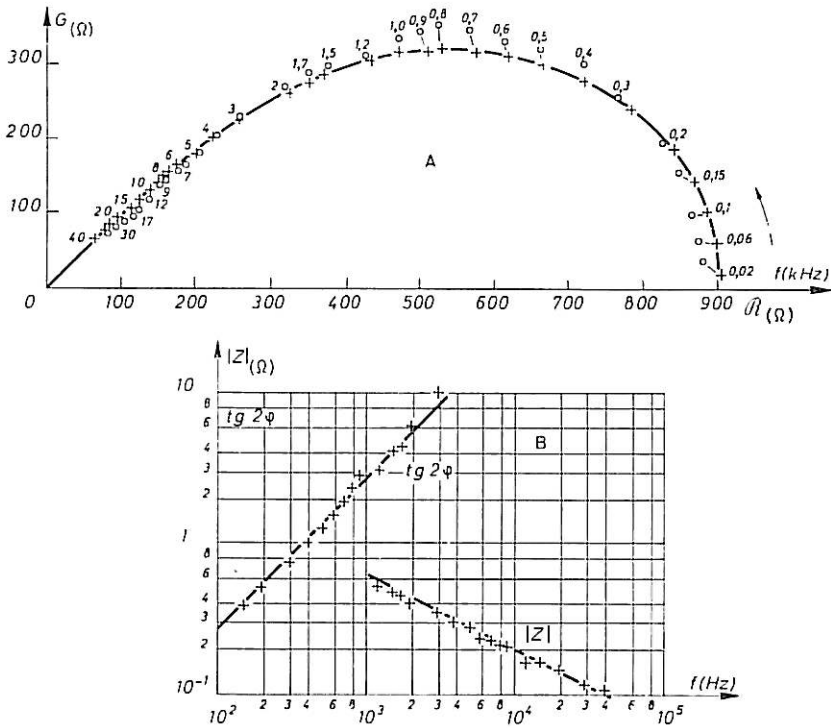


Fig. 25. — A : Diagramme d'impédance déduit de la figure 22 après élimination d'une capacité en parallèle déterminée sur la figure 24 A et courbe calculée. B : Vérification de l'équation correspondante.

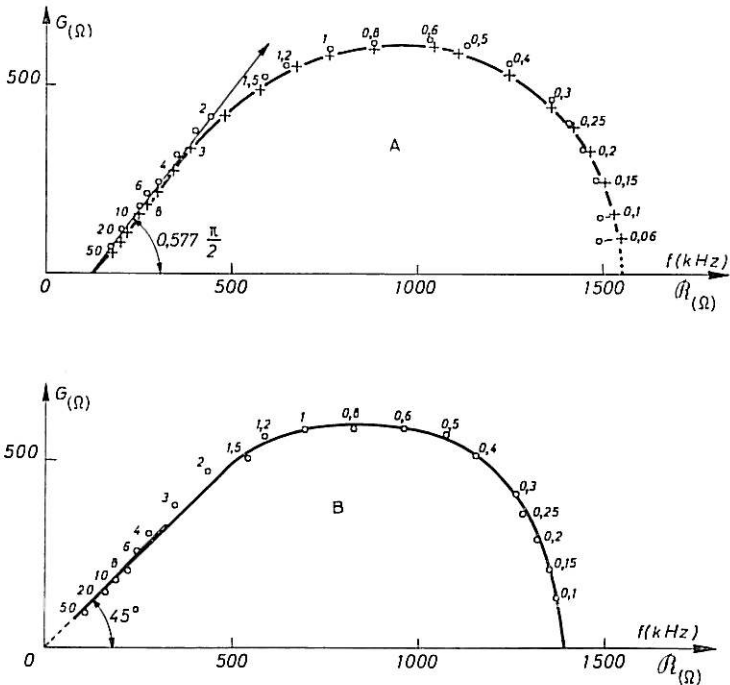


Fig. 26. — A : Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (488 mm², — 47°C, 100 g/l, 40 V). B : Diagramme d'impédance correspondant après élimination d'une capacité en parallèle déterminée sur la figure 27.

en haute fréquence donne la même résistance que pour la *figure 23*. La courbe B donne les points calculés après élimination de la capacité $\frac{0,8}{2\pi} 10^{-7}$ F. Celle-ci s'obtient en assimilant en haute fréquence la représentation de la capacité complexe $\frac{1}{Z_j \omega}$ à une droite inclinée à 45° sur l'axe réel (voir *fig. 27*). Il est manifeste que la courbe B n'obéit pas à la formule (6,31) puisque le rapport du maximum de G au maximum de R est de 0,41 contre

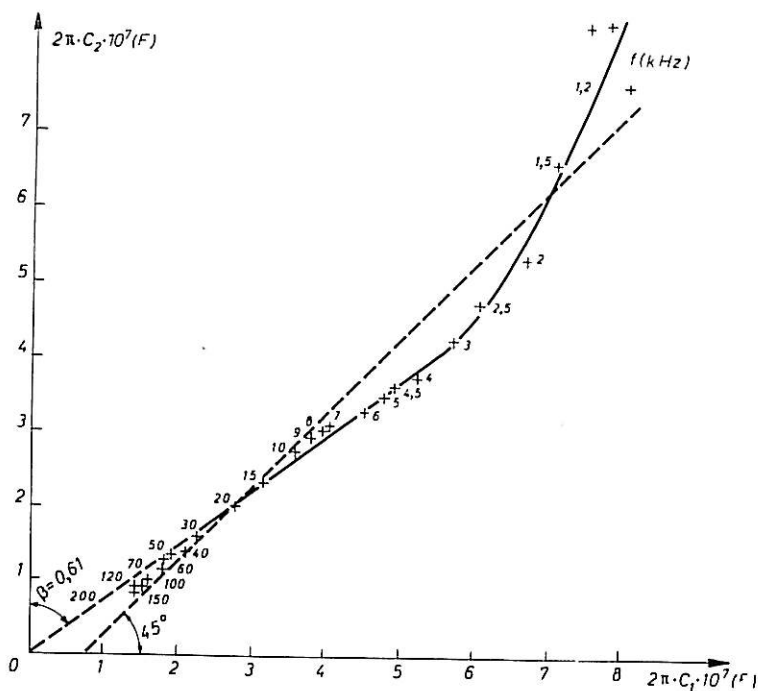


Fig. 27. — Diagramme de la capacité équivalente à l'impédance d'électrode de la *figure 26 A*.

0,35 pour la formule (6,31) (voir *fig. 2*, § 1,232, 1^{re} part.). D'ailleurs, l'assimilation du diagramme 27 à une droite inclinée à 45° semble incorrecte. Celui-ci est plus voisin d'une droite faisant un angle plus faible et passant par l'origine. Mais dans beaucoup d'exemples, tels que ceux obtenus à partir des trois courbes des *figures 20* et *21* et représentés sur la *figure 28*, en supposant que le diagramme de capacité est assimilable en haute fréquence à une droite à 45° , cette droite tend vers l'origine.

Or, si on représente, dans le domaine de fréquence où le diagramme n'est pas assimilable à un arc de cercle, le logarithme du module de l'impédance (résistance série éliminée) en fonction du logarithme de la fréquence, on trouve des droites de pente supérieure à $\frac{1}{2}$ (voir *fig. 29* déterminée à partir des *figures 25 A* et *26 A*). Pour 20 V, on trouve 0,515 et pour 40 V, 0,577. Or, on voit sur les *figures 23* et *26* qu'il est possible d'assimiler en haute fréquence le diagramme à une droite faisant l'angle $0,515 \frac{\pi}{2}$ et $0,577 \frac{\pi}{2}$ respectivement avec l'axe réel. Il existe donc un domaine de fréquence où l'impédance varie comme $K(j\omega)^{-\alpha}$ ou $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$.

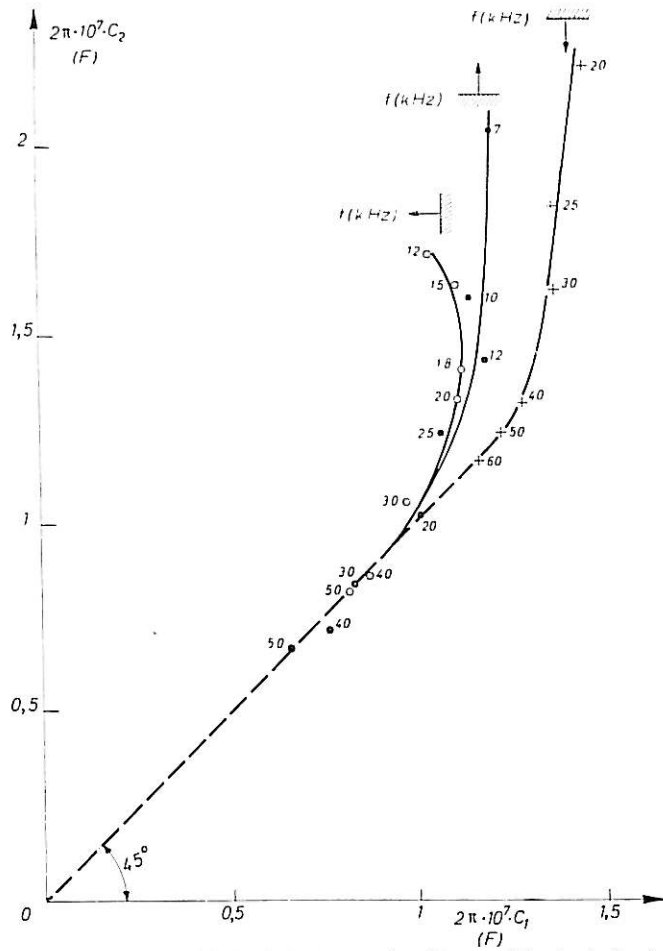


Fig. 28. — Diagrammes des capacités équivalentes aux impédances d'électrode des figures 20 et 21.

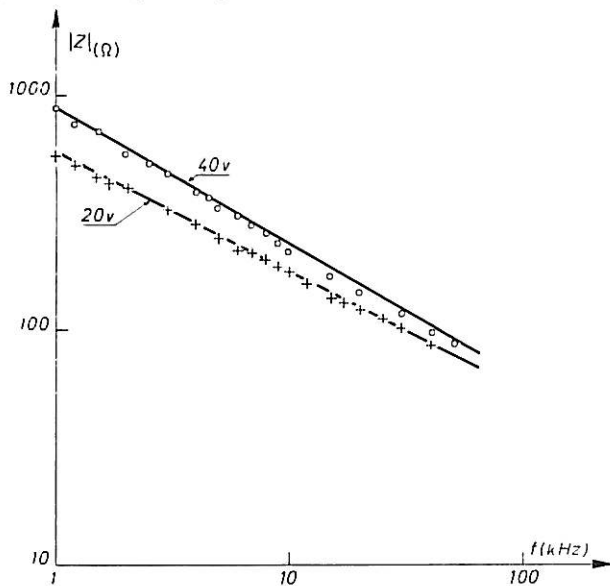


Fig. 29. — Variation aux plus hautes fréquences du module de l'impédance d'électrode des figures 22 et 26 A. Comparer avec la figure 14.

Nous remarquerons que cette circonstance peut s'expliquer si on tient compte, par exemple, de l'influence de la migration sur le transport de masse, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4,3. L'hypothèse d'une capacité en parallèle pour expliquer l'allure vers les plus hautes fréquences semble donc incorrecte. Nous avons effectivement vérifié sur l'exemple de la *figure 26*, que l'impédance semble obéir à la formule caractéristique du transport par diffusion — migration quand le transport précède la réaction de transfert et comprend une réaction en volume (§ 4,33), soit :

$$(6,32) \quad Z = \frac{R_1 (\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1} + j \omega \tau_1 - 1}.$$

Nous avons choisi $\gamma_1 = 2,5$ qui donne pour z une valeur voisine de celle déterminée sur le graphique donnant $\log |Z|$, $\log f$. Les croix représentées sur la *figure 26 a* donnent les points calculés en posant $R_1 = 1\,440 \, \Omega$ et $\tau_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$ s. L'écart avec les points expérimentaux est de l'ordre de 1° sur la phase, et de 5 % sur le module en haute fréquence et 2 % en basse fréquence.

Ainsi, l'analyse séparée de l'arc capacitif en haute fréquence nous a permis d'obtenir plusieurs résultats que nous résumons : la polarisation ne fait pas apparaître de résistance pure supplémentaire et l'impédance n'obéit pas à un schéma équivalent. Elle semble obéir par contre à une formule donnant l'impédance faradique pour un processus exposé dans la première partie.

L'analyse du diagramme dans son ensemble, que nous allons maintenant effectuer, va nous permettre de préciser ce processus.

6,33 Analyse du diagramme dans son ensemble.

L'analyse du diagramme relevé à basse température dans des conditions où l'effet inductif semble négligeable dans le domaine de fréquence exploré nous a suggéré que l'impédance mesurée est faradique, provient de la présence d'une réaction chimique précédant le transfert et que le transport s'effectue en partie par migration. Or, nous avons vu dans la première partie (§ 4,2) que si une telle réaction chimique se subdivise en deux réactions partielles dont la première est d'ordre supérieur à l'unité et dont la seconde redonne en partie la substance réactive, l'impédance faradique peut être inductive. Les résultats précédents nous suggèrent donc que le caractère inductif de l'impédance, tel qu'il apparaît par exemple sur les *figures 20* et *21*, pourrait être dû à un mécanisme de ce type. Nous avons vu que l'impédance devrait alors comporter trois termes irrationnels s'ajoutant algébriquement. L'un d'eux est responsable du caractère inductif. Un des termes croît indéfiniment quand la fréquence tend vers zéro. Si la migration est négligeable, le diagramme d'impédance tend alors vers l'infini suivant une droite à 45° sur l'axe réel. Si la migration joue un rôle non négligeable, le diagramme tend au contraire vers une droite perpendiculaire à l'axe réel et devient analogue à une résistance en série sur une capacité pure.

Or, on voit sur les *figures 19* et *20* que l'impédance suit précisément en très basse fréquence ce comportement.

Pour le processus qui vient d'être défini, si on tient compte de la migration, et si on utilise l'hypothèse d'un champ électrique constant, on peut utiliser pour l'impédance la formule suivante :

$$(6,33) \quad Z = \frac{R_1 (\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1 + j\omega\tau_1} - 1} - \frac{R_2 (\sqrt{\gamma_2} - 1)}{\sqrt{\gamma_2 + j\omega\tau_2} - 1} + \frac{R_3}{\sqrt{1 + j\omega\tau_3} - 1}$$

Si les valeurs de τ_1 , τ_2 et τ_3 étaient suffisamment différentes, chacun des trois termes varierait dans des domaines de fréquence successifs et pourrait être analysé séparément comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Il n'en est malheureusement pas ainsi dans les exemples étudiés. Les méthodes décrites dans le chapitre V ne fournissent pour chaque terme qu'une première approximation. Pour obtenir les valeurs des huit paramètres contenus dans (6,33), il faut procéder par essais et erreurs en modifiant successivement les paramètres de façon à rapprocher au maximum le diagramme obtenu expérimentalement du diagramme calculé à partir de la formule (6,33) en y reportant les valeurs de ces paramètres. Ce genre de calcul est très fastidieux, même en utilisant les diagrammes réduits reproduits dans la première partie.

En multipliant le nombre des essais, il semble qu'on ne puisse pas faire confondre exactement point par point le diagramme calculé et le diagramme expérimental. Les écarts les plus grands correspondent à une erreur de l'ordre de 3 à 4 % sur le module et 2,5° sur l'argument, comme on le voit sur les figures 20 et 21 où les croix représentent les points calculés en prenant respectivement $R_1 = 528 \Omega$, $\gamma_1 = 4$, $\tau_1 = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $R_2 = 178 \Omega$, $\tau_2 = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, en négligeant l'influence de la migration sur le second terme, $R_3 = 360 \Omega$, $\tau_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ (fig. 20), puis $R_1 = 880 \Omega$, $\gamma_1 = 10$, $\tau_1 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $R_2 = 260 \Omega$, $\tau_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $R_3 = 2200 \Omega$, $\tau_3 = 0,35 \text{ s}$ (fig. 21).

L'impédance réelle semble présenter un caractère inductif moins prononcé que celui de l'impédance calculée.

Parmi les trois courbes des figures 20 et 21 correspondant aux trois orientations de l'anode, c'est celle correspondant à l'anode tournée vers le bas qui semble permettre la plus grande commodité dans la détermination du troisième terme. La figure 30 donne le

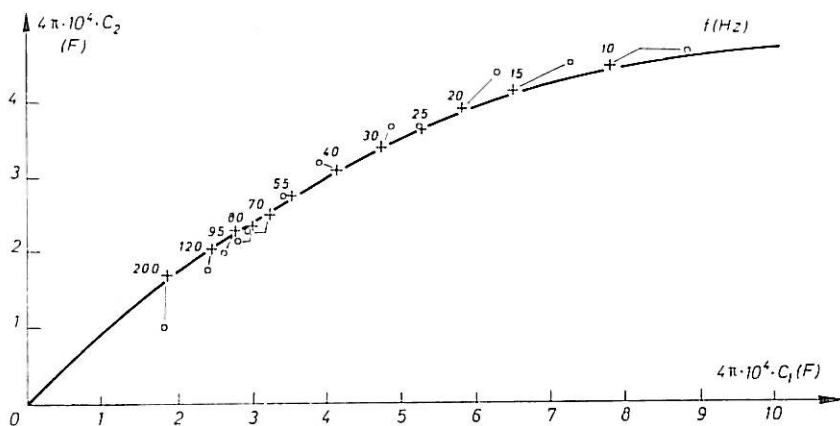


Fig. 30. — Diagramme de la capacité équivalente au troisième terme de l'impédance de la figure 21.

diagramme représentant la capacité équivalente à ce terme Z_3 soit $\frac{1}{Z_3 j \omega}$, calculée en prenant pour origine du terme Z_3 : $R_s + R_1 - R_2 = 296 \Omega$. Les croix donnent les points calculés en prenant $R_3 = 870 \Omega$ et $\tau_3 = 0,106 \text{ s}$. L'accord est de l'ordre de 10 %, soit 5 % sur l'impédance globale.

On peut constater sur les différents diagrammes que l'accord est excellent sauf vers les plus basses fréquences, l'impédance semblant tendre vers la capacité pure plus vite que ne le prévoit la formule. Ceci est manifeste, surtout sur la *figure 31*, où nous avons représenté des diagrammes relevés sur une anode tournante de 3,15 mm² dans une solution P.A. à 100 g/l et 25°C polarisée sous 20 V. On remarque que la résistance en série équivalente à la limite du troisième terme à fréquence nulle a une valeur plus importante comparée à R₁ que dans les autres figures.

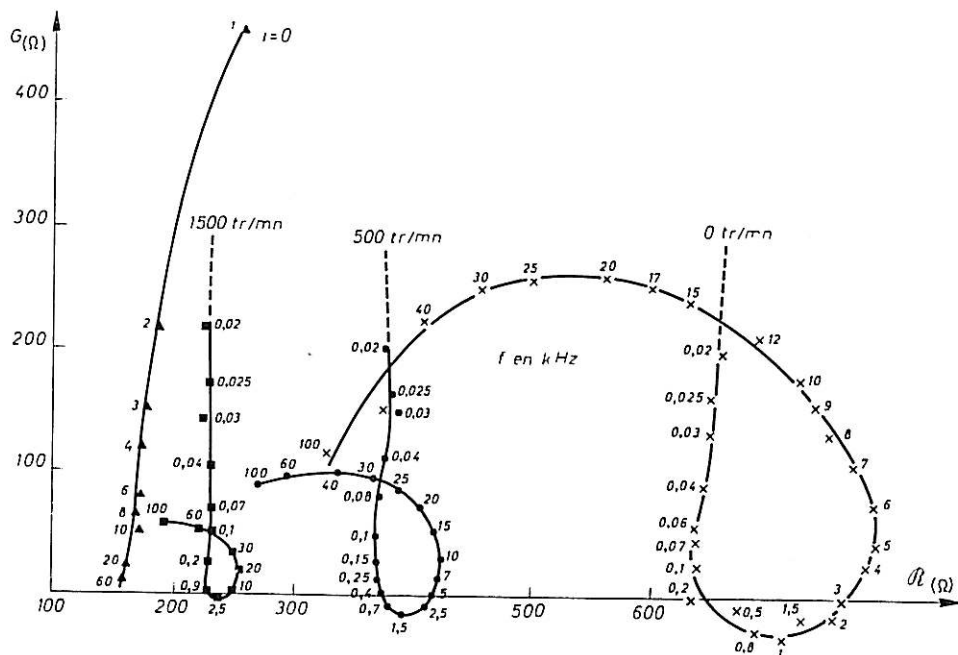


Fig. 31. — Diagrammes d'impédance relevés sur une anode d'aluminium horizontale orientée vers le bas (3,15 mm², 100 g/l, 25°C, 20 V) et tournant à plusieurs vitesses et diagramme pour une polarisation nulle ($i = 0$).

Aux hautes températures, le troisième terme de l'impédance, dans presque tout son domaine de fréquence caractéristique, est assimilable à une capacité pure, comme le montre la *figure 32* donnant un diagramme relatif à une anode de 28 mm² polie à 20 V dans une solution P.A. à 100 g/l à 55°C. Le tableau III donne la valeur de la capacité calculée pour chaque fréquence :

TABLEAU III

f (Hz)	3	4	5	6	7	8	9	10
G (Ω)	430 ± 20	328 ± 16	282 ± 12	245 ± 10	220 ± 10	194 ± 8	169 ± 8	145 ± 6
C' (F)	111 ± 6	121 ± 6	113 ± 5	107 ± 4	103 ± 4	103 ± 4	105 ± 4	110 ± 4

(6,34)

$$C' = \frac{1}{G 2\pi f}$$

en admettant une erreur d'un degré sur la phase.

On trouve environ $C' = 108 \pm 10 \mu\text{F}$ soit $380 \mu\text{F/cm}^2$. Un fait digne d'attention est que la capacité en basse fréquence semble à peu près indépendante de l'orientation de l'électrode, contrairement aux autres paramètres de l'impédance. Elle ne varie pas non plus, que l'électrode soit au repos ou agitée d'un mouvement de rotation uniforme, comme on le voit sur la figure 31.

6,34 Discussion sur les résultats des mesures en fonction de la fréquence.

Rappelons les résultats que nous a fourni l'analyse des variations de l'impédance avec la fréquence :

1° Quand la fréquence tend vers une valeur très grande, l'impédance tend vers la résistance de l'électrolyte; jusqu'à des fréquences de l'ordre de 100 KHz la présence d'une capacité en parallèle est négligeable;

2° à 4 ou 5 % près, l'impédance globale obéit à la formule :

$$(6,35) Z = R_s + \frac{R_1(\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1} + j\omega\tau_1 - 1} - \frac{R_2(\sqrt{\gamma_2} - 1)}{\sqrt{\gamma_2} + j\omega\tau_2 - 1} + \frac{R_3}{\sqrt{1} + j\omega\tau_3 - 1};$$

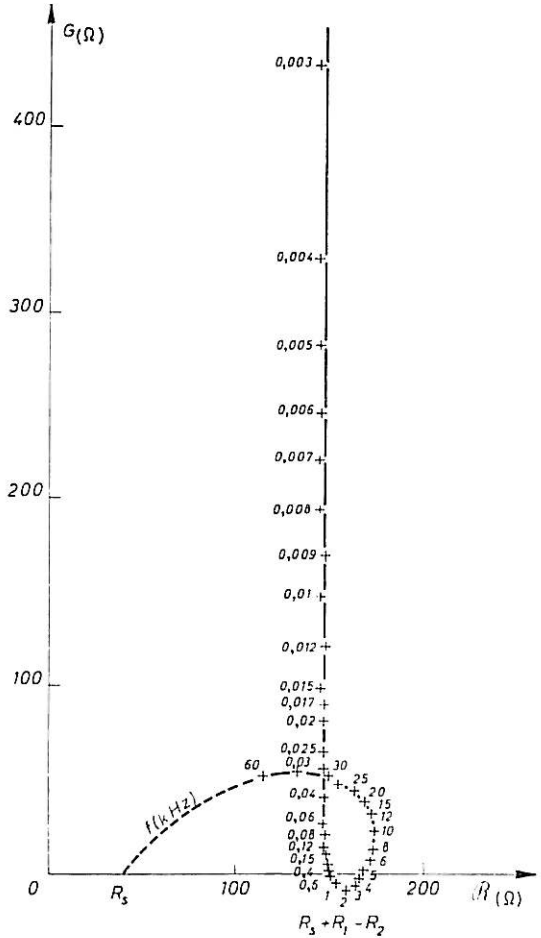


Fig. 32. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (28 mm², 100 g/l, 55°C, 20 V).

12	15	17	20	25	30	40	60	80	120
120 ± 6	98 ± 4	89 ± 4	81 ± 4	64 ± 4	54 ± 4	40 ± 2	27 ± 2	20 ± 1	14 ± 1
110 ± 4	108 ± 4	105 ± 4	98 ± 5	100 ± 6	98 ± 7	100 ± 7	108 ± 8	100 ± 5	95 ± 7

cette formule donne l'impédance pour un processus caractérisé par une réaction chimique précédant le transfert d'électrons. Cette réaction se subdivise en une réaction d'ordre supérieur à un et en une deuxième réaction redonnant partiellement la substance réagissante. L'impédance admet cette expression quand les substances sont chargées et quand le transport par migration est notable, le champ électrique pouvant être considéré comme constant dans la couche de réaction. Les déviations par rapport à cette formule sont systématiques : en particulier, le caractère inductif réel est moins prononcé et l'impédance tend en basse fréquence plus vite vers une capacité pure. La valeur de cette capacité semble ne pas dépendre de l'orientation de l'anode ni de sa vitesse de rotation.

Nous allons voir maintenant quelles conclusions on peut déduire de ces résultats si on admet que l'impédance est effectivement faradique et que le processus anodique est du type décrit.

1° Puisque l'impédance ne comprend pas d'autre résistance-série que la résistance de l'électrolyte, la polarisation ne fait pas apparaître de couche résistante. Si l'impédance mesurée est faradique, il faut exclure également l'idée d'une couche solide recouvrant l'électrode et traversée à la fois par un courant de conduction et par un courant de déplacement.

La capacité de double couche C_d est toujours en parallèle sur l'impédance faradique. En haute fréquence, cette dernière varie comme $K(j\omega)^{-1/2}$ tandis que l'impédance due à la capacité de double couche est $(jC_d\omega)^{-1}$. Aux très hautes fréquences, la capacité de double couche doit donc jouer un rôle prédominant et le diagramme doit aboutir perpendiculairement sur l'axe réel. Or, pour les plus hautes fréquences explorées et même à basse température où on peut s'approcher davantage de la limite à fréquence infinie, on n'observe pas une telle incurvation des diagrammes. Si on admet que l'écart en haute fréquence avec l'angle de 45° est dû à l'influence de la migration, l'incurvation du diagramme vers un angle de phase de 90° devrait donc apparaître seulement à des fréquences encore plus élevées.

Cela signifierait que la capacité de double couche a une valeur extrêmement faible, donc que l'épaisseur de la double couche est très élevée. Cela entraînerait que la partie diffuse de la double couche joue le rôle prédominant. On peut alors calculer une limite inférieure de son épaisseur, connaissant l'ordre de grandeur de la permittivité de la solution. Il est de 20 pour la solution initiale [93], [94], mais on suppose, comme nous le verrons plus loin, que la solution est pauvre en solvant au voisinage de l'anode, il est préférable de considérer que la permittivité est de l'ordre de 3 pour le calcul d'une limite inférieure. La valeur maximale de la capacité se lit sur les diagrammes tels que ceux des figures 27 (-47°C , anode 480 mm^2) et 28 (25°C , anode 28 mm^2 , trois orientations). C'est la valeur lue sur l'axe réel en extrapolant à fréquence infinie le long de la droite assimilable au diagramme en haute fréquence. Cette droite ne fait un angle avec l'axe réel égal à 45° que pour la figure 28. On trouve environ $\frac{0,5}{2\pi} 10^{-7}\text{ F} \sim 10^{-8}\text{ F}$ pour la figure 27 et $\frac{0,1}{2\pi} 10^{-7}\text{ F} \sim 2 \cdot 10^{-9}\text{ F}$ pour la figure 28. En extrapolant suivant une droite à 45° , on trouverait pour la figure 27 environ $\frac{10^{-7}}{2\pi}\text{ F} \sim 2 \cdot 10^{-8}\text{ F}$. En appliquant la formule du condensateur plan, on trouve ainsi $0,1$ ou $0,05\ \mu$ pour la figure 27 et $0,5\ \mu$ pour la figure 28.

Ces nombres nous permettraient de supposer que la double couche diffuse a une épaisseur dont l'ordre de grandeur est au moins un dixième de micron.

L'analyse de l'impédance ne nous a pas permis de mettre en évidence une résistance de transfert. L'écart en haute fréquence avec la droite à 45° ne peut être attribué à un tel élément. En effet, on peut voir facilement que le décalage de phase se produirait alors en sens inverse. Ce résultat peut ainsi s'énoncer : la résistance de transfert est négligeable devant l'impédance de concentration. Ceci est conforme au modèle considéré puisque les tensions anodiques fixées lors des mesures sont très élevées.

2° Nous allons voir maintenant si on peut expliquer avec ce modèle les écarts constatés entre l'impédance mesurée et l'impédance calculée. Nous avons utilisé les formules valables quand la convection joue un rôle négligeable (§ 4,2). Mais il n'en est certainement pas ainsi puisque l'impédance prend des valeurs très différentes suivant les diverses orientations de l'anode, comme le montrent les figures 20 et 21. Ces orientations correspondent à différentes conditions de convection naturelle. Nous avons vu dans la première partie (§ 4,33) que la convection peut entraîner une dispersion des formules d'impédance quand les réactions chimiques ne sont pas du premier ordre. D'autre part, l'impédance faradique ne peut être inductive que si une des réactions est d'ordre supérieur à l'unité. Les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes calculées peuvent donc s'expliquer facilement par l'influence de la convection.

En outre, les formules qui tiennent compte de la migration (§ 4,32) ont été établies en supposant que toutes les substances qui interviennent dans les réactions sont chargées et admettent le même coefficient caractéristique. Or, celui-ci est proportionnel à la charge. Si une des substances n'est pas chargée ou bien a une charge supérieure à celle des autres, les formules doivent être modifiées. Rappelons enfin les complications qu'il faudrait apporter aux formules si on tenait compte de la distorsion du champ électrique dans la double couche diffuse.

Ainsi, l'influence de la convection et celle de la migration peuvent expliquer que le caractère inductif est moins prononcé que celui prévu par la formule utilisée et que l'impédance tend plus vite vers la capacité limite en basse fréquence. Le premier point s'explique aussi facilement par la présence de composantes imaginaires des paramètres. Reste à expliquer pourquoi la capacité ne dépend pas des conditions de convection.

Or, d'après (4,314) et (3,18), l'expression de la capacité de migration limite pour une tension correspondant au palier est :

$$(6,36) \quad (C_m)_{\text{lim}} = \frac{\alpha z F}{I_0 e^{bV}} \frac{L_1 \bar{c}_1(x=0)}{E}$$

Si la structure de la double couche diffuse ne dépend que des propriétés d'un électrolyte indifférent, d'après la théorie de GOUY-CHAPMAN ([10], pp. 68 à 74), le champ électrique ne dépend pas de la surtension. D'après (6,36), $(C_m)_{\text{lim}}$ devrait alors dépendre de L_1 , donc varier avec les conditions de convection. Mais dans le cas que nous étudions, il n'est pas du tout certain qu'une substance joue le rôle d'électrolyte indifférent dans la double couche. Or, en absence d'électrolyte indifférent, la distribution des charges qui créent le champ électrique peut dépendre du type de surtension; dans ce cas, la théorie classique de la double couche diffuse ne s'applique plus : le problème électrostatique et le

problème de cinétique électrochimique ne peuvent plus être séparés. Comme le potentiel ζ de la double couche diffuse est proportionnel à la charge d'espace, on pourrait supposer que le champ électrique est alors proportionnel au courant donc à L_1 pour une tension correspondant au palier. Si les deux problèmes ne peuvent être séparés pour le calcul de la courbe $I = f(V)$, on peut supposer qu'ils le sont pour celui de l'impédance faradique, puisqu'un courant alternatif de très faible amplitude ne peut modifier sensiblement la structure de la double couche diffuse. Les théories de l'impédance faradique utilisées seraient alors encore valables. Dans ce cas, on voit que L_1 n'apparaît plus explicitement dans (6,36). $\bar{c}_1(x=0)$ ne doit dépendre que de la tension. Pour une tension donnée, on peut donc trouver une capacité qui ne dépende pas des conditions de convection. On pourrait aussi supposer que la capacité observée est due toute entière ou en partie à un autre processus. Nous avons vu aux paragraphes 3,1 et 3,2 qu'une réaction de transfert supplémentaire pourrait expliquer la montée brusque du courant après la fin du palier et nous verrons plus loin que les variations de l'impédance avec la tension confirment cette interprétation. Si cette réaction est réversible, nous avons vu au paragraphe 2,131 qu'elle donne une impédance faradique constituée par une résistance et une capacité en série. Cette impédance est en parallèle sur celle due au premier processus. Si cette seconde capacité est très supérieure à celle due à la migration, c'est elle qui est prédominante en basse fréquence et on comprend qu'elle ne dépende pas des conditions de convection.

D'autre part, en haute fréquence, la variation de l'impédance proportionnelle à $(j\omega)^{-1/2}$ ou $(j\omega)^{-\alpha}$ pourrait aussi être prévue par la théorie de R. de LEVIE [44] (voir § 2,2). Si une électrode est couverte d'une couche poreuse dont les pores ont un diamètre très petit devant leur longueur, l'impédance d'électrode se comporte comme la racine carrée de l'impédance correspondant au même processus pour une électrode plane. On pourrait enfin supposer que certains termes ont une origine non faradique (interprétation mécanique du caractère inductif). Les angles de phase supérieurs à 45° pourraient encore interpréter en supposant qu'une réaction chimique s'effectue partie en volume et partie sur la surface de l'anode. La présence même de réactions chimiques en volume peut être contestée, puisque d'après le paragraphe 4,34, une variation de viscosité associée à un processus de diffusion simple peut donner la même impédance. Si on est certain que l'impédance est faradique, la présence de réactions en volume pourrait se déduire du caractère inductif. Mais il faut alors admettre que nous avons développé dans la première partie tous les modèles possibles. Cette supposition semble peu probable d'autant plus qu'on ne peut exclure l'hypothèse suivant laquelle la solution aurait, au voisinage de l'électrode, des propriétés tout à fait particulières, dues par exemple à des interactions telles que celles envisagées plus haut, ou à tout autre cause. Ainsi, l'étude en fonction de la fréquence présente un intérêt primordial, mais elle ne permet pas, à elle seule, de conclure. Nous avons donc été amenés à la compléter par une étude en fonction d'autres paramètres. Nous allons d'abord considérer l'influence de la température. Nous avons montré dans la première partie (§ 4,4) l'intérêt de cette étude. Nous allons voir qu'elle permet en outre d'éliminer les interprétations mécaniques du caractère inductif.

6,4 ÉTUDE DE L'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

6,41 Résultats expérimentaux.

Nous avons vu (§§ 4,4 et 5,2) que l'étude de l'impédance faradique fait apparaître plusieurs analogies assez étroites avec la dispersion dipolaire où fréquence et température jouent un rôle complémentaire [56]. Nous allons voir dans ce paragraphe que la variation de la température peut effectivement apporter des renseignements d'intérêt comparable à ceux obtenus par l'étude en fonction de la fréquence. Mais étant donné la complication des variations avec la fréquence, la température ne peut ici jouer un rôle rigoureusement complémentaire : il serait erroné d'opérer à fréquence fixe. Il est préférable de relever le spectre le plus complet possible pour chaque température étudiée et d'en déduire des paramètres dont on puisse effectuer la comparaison aux différentes températures. Nous avons vu dans la première partie (§ 4,4) qu'on peut utiliser des paramètres faciles à déterminer sans avoir à rechercher pour chaque spectre la formule qui le décrit au mieux. Il s'agit du module de l'impédance d'une part, et de la valeur de la fréquence d'autre part, correspondant à un angle de phase fixe, l'origine étant prise au point limite à fréquence infinie. On peut considérer en effet, que l'importance relative des différents termes de l'impédance est à peu près constante à angle de phase constant, si les diagrammes sont à peu près homothétiques quand la température varie. C'est ce qu'on peut constater sur la *figure 33* qui donne des diagrammes relevés sur une anode de

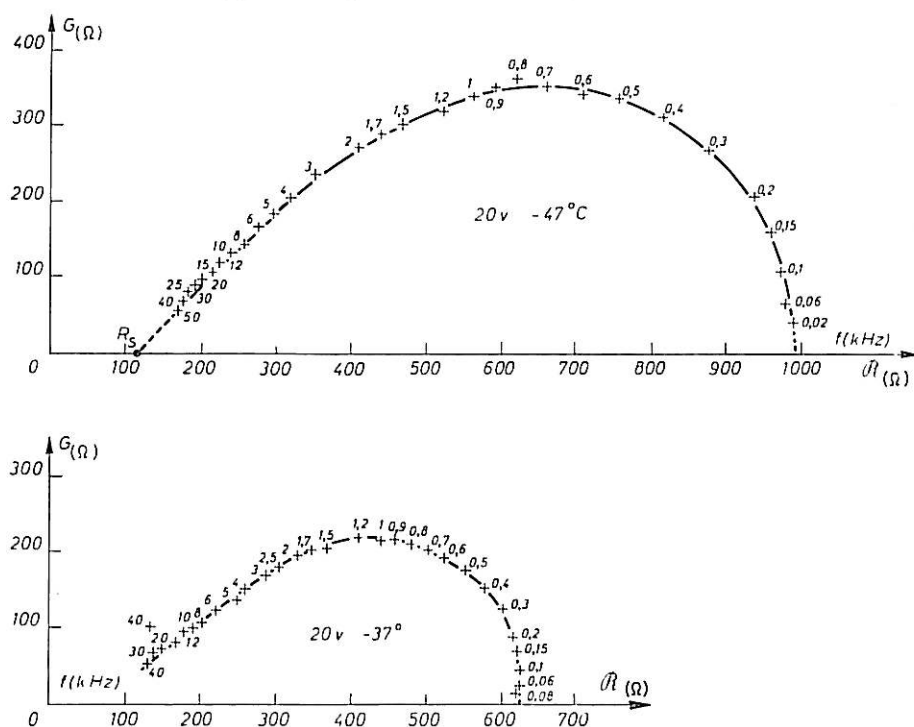


Fig. 33. — Diagrammes d'impédance relevés sur une anode d'aluminium verticale à différentes températures (480 mm², 100 g/l).

480 mm² dans une solution P.A. à 100 g/l maintenue sous 20 V aux températures de -37 et -47°C . Ces températures étaient obtenues en plaçant la cellule électrolytique

dans un vase Dewar contenant un liquide réfrigérant constitué par un mélange d'acétone

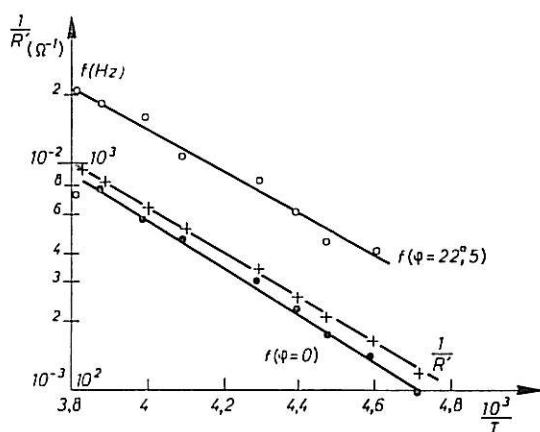


Fig. 34

et de glace carbonique. La température était lue au $1/2^\circ$ de degré près par un thermomètre plongé dans la solution au voisinage de l'anode. A cette précision près, la température lue restait constante pendant un temps très long devant celui qui est nécessité par le relevé du spectre (quelques minutes).

Nous avons reporté sur la figure 34 les paramètres de l'impédance tels que ceux définis plus haut, à savoir $\frac{1}{R'}$ où $R' = Z$ ($\varphi = 0$), f ($\varphi = 22,5^\circ$), f ($\varphi = 0$).

Les paramètres sont reportés par leurs logarithmes et en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous avons obtenu ces paramètres par lecture sur des diagrammes que nous avons relevés sur une anode identique, dans les mêmes conditions que celles décrites un peu plus haut et pour une tension de 10 V.

On constate que l'inverse de l'impédance et les fréquences caractéristiques augmentent avec la température, les points des graphiques se disposant approximativement sur des droites de pentes égales.

Ce fait signifie en premier lieu que les numérateurs (le terme réel sous le radical au dénominateur étant pris égal à 1) et que les fréquences de relaxation des deux premiers termes de l'impédance varient respectivement de la même façon avec la température, puisque les angles de phase choisis correspondent à des domaines de fréquence où seuls les deux premiers termes jouent un rôle notable. Nous allons voir que ce résultat ne permet pas d'attribuer l'impédance à une dispersion dipolaire dans une couche recouvrant l'électrode, comme le supposent les interprétations mécaniques du caractère inductif.

6,12 Critique des interprétations mécaniques.

Supposons que la couche anodique soit traversée par des porteurs de charge de différentes espèces i , de densité en volume ρ_i , de charge e_i , de souplesse $\frac{1}{K_i}$ et de coefficient d'amortissement r_i , pour un mouvement de translation alternatif imposé par un champ électrique. Il se produit une absorption qu'on peut décrire par une contribution complexe à la constante diélectrique :

$$(6,11) \quad \Delta\epsilon^* = \sum_i \frac{\rho_i e_i^2}{-m_i \omega^2 + jr_i \omega + K_i}$$

Chaque substance i entraîne donc l'apparition d'une impédance Z_i , soit, au total, une impédance Z :

$$(6,12) \quad \frac{1}{Z} = \sum_i \frac{1}{Z_i}$$

avec

$$(6,43) \quad = jL_i \omega + R_i + \frac{1}{jC_i \omega},$$

où

$$(6,44) \quad L_i = \frac{d}{S} \frac{m_i}{\rho_i e_i^2},$$

$$(6,45) \quad R_i = \frac{d}{S} \frac{r_i}{\rho_i e_i^2},$$

$$(6,46) \quad C_i = \frac{S}{d} \frac{\rho_i e_i^2}{K_i};$$

d et S sont l'épaisseur et l'aire de la couche.

En supposant la présence de plusieurs types de porteurs de charge de dimensions très différentes, de sorte que les coefficients m_i , r_i et K_i soient très différents d'un type à l'autre, on peut donc prévoir un schéma équivalent quelconque. En supposant en outre que ρ_i varie dans l'épaisseur de la couche, il apparaît une dispersion telle que Z n'obéit plus à un schéma équivalent. On pourrait donc avoir un diagramme quelconque. Mais les coefficients d'amortissement varient en général avec la température suivant une loi d'Arrhénius, c'est-à-dire comme $\exp\left(\frac{W}{RT}\right)$. Le temps de relaxation correspondant à une résistance R_i et à une inductance L_i en série :

$$(6,47) \quad \tau_i = \frac{m_i}{r_i}$$

varie comme $\exp\left[-\left(\frac{W}{RT}\right)\right]$ tandis que celui correspondant à une résistance R_i en parallèle sur la capacité statique C varie comme $\exp\left(\frac{W}{RT}\right)$.

Autrement dit, la fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire dans le sens capacitif devrait augmenter avec la température et la fréquence correspondant au maximum dans le sens inductif devrait diminuer.

Ce dernier point est évidemment en contradiction avec les résultats expérimentaux exprimés sur la *figure 34*. Cette contradiction apparaît quelle que soit la dimension des porteurs de charge, que ceux-ci se réduisent aux ions présents dans la solution, comme dans l'interprétation de M^{lle} BOUGON [88], ou que l'on considère comme porteur de charge unique la totalité de la double couche vibrant d'un bloc comme dans l'interprétation de C. CHALIN [83]. Il est donc inutile de montrer que les dimensions des ions et celles de la double couche ne peuvent expliquer simultanément, à une température donnée, les ordres de grandeur de capacité ou d'inductance observés. Il est également inutile de donner le calcul pour des porteurs de taille intermédiaire, en imaginant que le produit de dissolution de l'anode recristallise et prenne une structure analogue à celle des silicates, par exemple.

Nous avons donc éliminé l'hypothèse suivant laquelle l'impédance mesurée est due à une couche recouvrant l'électrode. Cela nous amène donc à supposer que cette impédance est faradique, c'est-à-dire due à un certain processus d'électrode comme nous l'avons considéré plus haut.

Elle doit alors varier avec la tension d'électrode. Nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'il en est bien ainsi et que, de plus, le sens des variations peut s'expliquer à la lumière des calculs théoriques développés dans la première partie (chapitre III). Nous verrons ensuite que les variations de l'impédance avec la température peuvent s'expliquer par celles de la viscosité de la solution, ce que nous vérifierons en faisant varier celle-ci à température fixe.

6,5 ÉTUDE EN FONCTION DE LA TENSION ANODIQUE

En cinétique électrochimique, l'étude en fonction de la tension d'électrode présente beaucoup d'intérêt. Les variations de la tension avec les différents paramètres de l'électrolyse sont caractéristiques du processus d'électrode (voir, par ex., chap. I). L'étude de l'impédance en fonction de la tension anodique doit donc confirmer si l'impédance mesurée est bien d'origine faradique. Ce point étant acquis, cette étude permet en outre de préciser les connaissances sur le type de processus d'électrode, connaissant l'allure de la courbe courant-tension. Nous avons vu en effet, dans le chapitre III, que des processus très différents pouvant conduire à la même allure de courbe courant-tension, donnent des sens de variation différents pour l'impédance. Cette propriété est d'autant plus importante que la courbe courant-tension stationnaire est souvent difficile à relever. Cet inconvénient se présente en particulier dans le cas du polissage électrolytique où il est difficile d'obtenir des courbes montantes et descendantes superposables. On peut donc craindre qu'il soit illusoire de tirer des conclusions à partir de l'équation d'une courbe courant-tension, déterminée par l'analyse des résultats expérimentaux. Autrement dit, la vérification approximative de l'équation de la courbe courant-tension correspondant au processus incriminé est un indice, mais non une preuve de ce processus; il ne faut pas, d'autre part, essayer de tirer des conclusions à partir de la valeur des paramètres obtenus par l'analyse de la courbe. En conséquence, nous avons étudié quelques courbes courant-tension, mais nous nous sommes surtout intéressés aux courbes impédance-tension.

Dans tout ce qui suit, les tensions sont relevées par rapport à une électrode de référence au calomel. Nous avons vu au paragraphe 1,21 que l'impédance anodique due au transport de masse avant ou après la réaction de transfert peut s'écrire :

$$(6,51) \quad Z = K(V) \cdot g(f),$$

où K ne dépend que de la tension par l'intermédiaire des paramètres de la réaction de transfert, tandis que g ne dépend que de la fréquence pour des réactions du premier ou du pseudo-premier ordre et peut dépendre légèrement de la tension pour des réactions d'ordre supérieur par l'intermédiaire des concentrations à l'électrode.

En négligeant la variation de g avec la tension, la fonction $K(V)$ s'obtient expérimentalement à un facteur près par une grandeur de Z liée au module, comme les paramètres R_1 ou R_2 utilisés dans le paragraphe 6,3. Mais nous avons vu (§5,2) que la détermination de ces termes est assez pénible et, de plus, relativement imprécise. Il est préférable de définir $K(V)$ à l'aide d'une grandeur déterminée par simple lecture sur le diagramme représentant le spectre. Nous avons choisi la valeur de l'impédance correspondant au point où le diagramme traverse l'axe réel, la résistance série étant éliminée.

Cette impédance se réduit à une résistance pure que nous noterons R' . L'utilisation de R' est plus précise que par exemple celle du module pour une fréquence donnée puisqu'on observe une légère variation de la phase quand la fréquence varie, ce qui peut entraîner une erreur variable sur la fonction K (V).

D'autre part, le point correspondant à l'angle de phase nul est en général accessible quelles que soient les conditions de l'électrolyse, sauf en régime de convection forcée, pour une vitesse de rotation de l'anode assez élevée, ou encore aux basses tensions, dans le domaine où l'anode ne se polit pas. Mais, même pour ces cas particuliers, l'utilisation de R' est possible, car ce paramètre peut être déterminé avec une bonne précision (de l'ordre de la précision des mesures) en extrapolant à partir du diagramme. La figure 35 donne une courbe $I = f(V)$, relevée dans le début du domaine anodique (faibles et moyennes tensions) sur une anode de 28 mm² dans une solution P.A. à 100 g/l à 25°C. Nous donnons sur la même figure les valeurs de R' obtenues par lecture sur les diagrammes. On constate que les variations de R' sont manifestement liées à celles du courant. La liaison entre le courant et l'impédance semble différente pour les tensions supérieures à celle du point A qui correspond approximativement au début du polissage. Ceci indique que le mécanisme d'électrode est différent aux faibles tensions. On pouvait s'en douter puisqu'on sait que l'électrode se recouvre alors de couches biréfringentes visibles au microscope [92]. Retenons le fait que pour des tensions inférieures à celles du palier mais situées dans le domaine du polissage, l'impédance augmente avec la tension. Nous donnons maintenant des résultats obtenus dans le domaine de tension supérieur sur une anode de 28 mm² dans une solution P.A. à -1°C (fig. 36). On constate que l'impédance présente un maximum pour une tension légèrement supérieure à celle où on distingue la fin du palier. L'existence de ce maximum a d'ailleurs été signalée il y a longtemps [95].

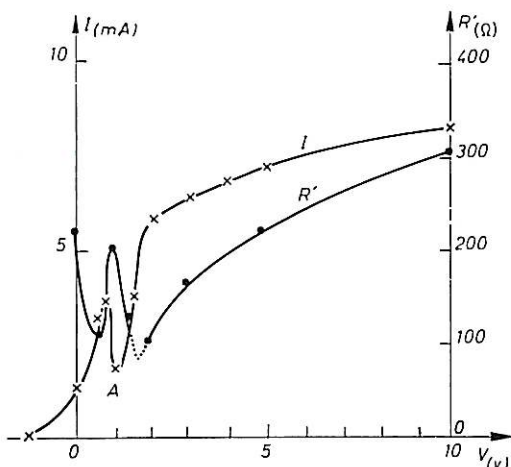


Fig. 35. — Courbes courant-tension et impédance-tension relevées sur une anode d'aluminium verticale (28 mm², 25°C, 100 g/l).

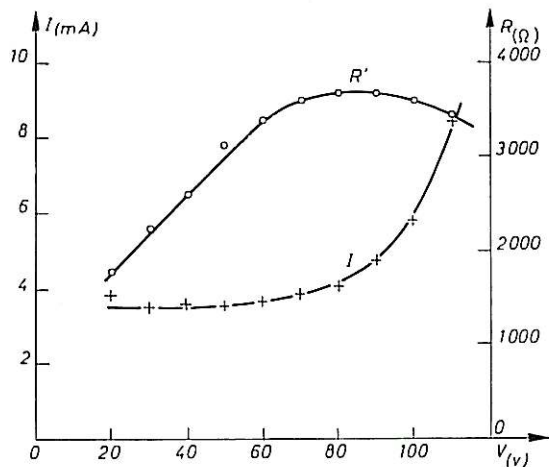


Fig. 36. — Courbes courant-tension et impédance-tension relevées sur une anode d'aluminium verticale (28 mm², -1°C, 100 g/l).

Les courbes courant-tension semblent indiquer que le courant est constitué de deux parties. La première qui donne un courant limite indique la présence d'une réaction

de transfert gênée par un processus de transport de masse. Le courant donné par la seconde est négligeable pour les tensions correspondant au palier et inférieures. Pour les tensions supérieures à celles du palier, ce courant semble croître exponentiellement. Il peut s'expliquer par la présence d'une seconde réaction de transfert. Remarquons que ce courant supplémentaire participe à la dissolution comme l'a montré M. FROMENT [81] : la valence apparente de dissolution ne change pas pour les tensions supérieures à celles du palier.

Or, nous avons montré dans le chapitre III qu'un processus d'électrode, caractérisé par la présence de deux réactions de transfert dont une est gênée par un transport de masse, engendre une impédance faradique d'abord croissante avec la tension, puis décroissante, le maximum étant situé peu après la fin du palier. Les autres processus qui peuvent donner une courbe $I = f(V)$ de même allure ne prévoient pas un tel comportement.

L'étude en fonction de la tension confirme donc celle en fonction de la température. L'impédance mesurée serait due principalement à un processus de cinétique électrochimique. Les études en fonction de la fréquence, décrites dans le paragraphe 6,3, suggèrent alors que les phénomènes qui déterminent l'impédance se déroulent dans la solution même. Les variations avec la température seraient alors liées à celles de la viscosité de la solution. C'est ce que nous allons vérifier dans le prochain paragraphe en considérant non seulement l'influence de la température, mais celle des concentrations de diverses substances.

6,6

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ ET DES CONCENTRATIONS

6,61 **Généralités. Méthodes expérimentales.**

Nous avons vu dans le chapitre IV que les divers paramètres contenus dans l'expression de l'impédance contiennent les coefficients de diffusion des substances qui interviennent dans les réactions. Or ces coefficients sont donnés par la formule de Stokes-Einstein :

$$(6,61) \quad D = \frac{RT}{6\pi rN\eta} = \frac{k_1T}{\eta},$$

où r est le rayon des particules diffusantes, N le nombre d'Avogadro, η la viscosité cinématique et k_1 une constante pour une espèce diffusante donnée. Or, la viscosité varie très rapidement avec la température. Tout facteur agissant sur la viscosité doit agir également sur l'impédance. Remarquons qu'elle doit agir également sur la valeur du courant limite. Nous étudierons donc conjointement les trois grandeurs.

Nous avons mesuré la viscosité de nos solutions dans le laboratoire de M. le Professeur EMSCHWILLER avec l'appareillage fourni par M. LAMBERT. Nous avons utilisé des tubes viscosimétriques de Baume, d'origine Prolabo. Le liquide à étudier et le tube étaient situés dans une éprouvette plongée dans un thermostat de 50 dm³. La circulation d'eau dans celui-ci permettait de régler la température à 0,1°C.

Cette précision est requise d'après le constructeur des tubes pour obtenir une précision sur le résultat de l'ordre du pour cent. L'éprouvette était fermée par un bouchon

en caoutchouc percé de deux orifices pour introduire le tube viscosimétrique et un tube cylindrique pour adapter une poire. Les risques d'évaporation sont réduits au minimum avec cet appareillage. Nous avons vérifié l'étalonnage des tubes viscosimétriques en mesurant la viscosité de l'eau distillée à plusieurs températures et nous avons retrouvé les valeurs de la littérature [96] à moins de 1 % près comme le montre le tableau ci-dessous :

TABLEAU IV

t (d° C)	21,5	35,5	40,5	49,5
η (cp) litt.	0,97	0,718	0,650	0,555
η (cp) mesuré	0,98	0,716	0,650	0,557

Le calcul de la viscosité fait intervenir la densité du liquide que nous avons mesuré avec des densimètres sensibles à 0,1 % près. La comparaison entre la viscosité de l'alcool étudié et celle des mélanges alcool-eau donnée dans la littérature [96] indique que nous utilisons un alcool à 90 % à 1 % près. Cela résulte de la *figure 37* où nous avons reporté $\log \eta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour plusieurs concentrations d'alcool d'après la littérature, ainsi que les points relatifs à l'alcool étudié. Nous avons vérifié que l'évaporation aux plus hautes températures avait joué un rôle très faible en refaisant une mesure à la température ordinaire après refroidissement. L'écart avec la valeur primitive était de 2 % environ.

6.62 Étude en fonction de la température.

Nous avons vérifié que la viscosité de l'alcool utilisé varie avec la température absolue comme :

$$(6,62) \quad \eta = \frac{k_n}{RT} \exp\left(\frac{W}{RT}\right).$$

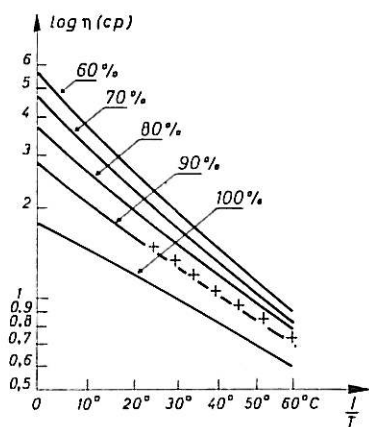


Fig. 37. — Variations de la viscosité en fonction de la température pour divers mélanges éthanol-eau (en pour cent d'éthanol).

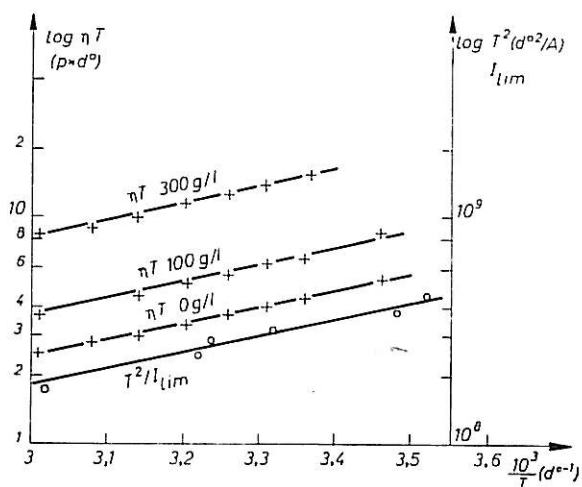


Fig. 38. — Variations de la viscosité de la solution pour plusieurs concentrations et du courant limite (100 g/l) en fonction de la température.

Nous avons reporté pour cela (voir *fig. 38*) $\log(\eta T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On trouve que W vaut 14 kJ/mole à $\pm 3\%$ près. Nous avons représenté aussi sur la *figure 38* les mêmes grandeurs relatives à deux solutions P.A. avec des concentrations différentes en anions (100 g/l et 300 g/l). On voit que l'addition de perchlorate à l'alcool augmente considérablement la viscosité mais ne change pas son énergie d'activation. La *figure 37* indique que celle-ci dépend par contre de la concentration en eau. D'après (6,61) et (6,62), on a, k_3 étant une constante :

$$(6,63) \quad D = k_3 T^2 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

Si la limitation du courant est dû à un processus de transport, le courant limite I_{lim} est proportionnel à un coefficient de diffusion; on doit donc avoir :

$$(6,64) \quad \frac{T^2}{I_{lim}} = k_4 \exp\left(\frac{W}{RT}\right),$$

k_4 étant une constante.

D'autre part, d'après la formule (1,23) et ce que nous avons vu dans le paragraphe 4,4, si l'impédance est due à un phénomène de transport, on a :

$$(6,65) \quad Z = k_5 \frac{RT}{D},$$

soit

$$(6,66) \quad Z = \frac{k_6}{RT} \exp\left(\frac{W}{RT}\right),$$

k_5 et k_6 étant des constantes.

Si le phénomène de transport comprend des réactions chimiques et si leurs constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux coefficients de diffusion, les fréquences caractéristiques X (voir § 4,2) sont telles que :

$$(6,67) \quad X = k_7 T^2 \exp\left(\frac{W}{RT}\right).$$

Nous avons vérifié (6,64) en reportant sur la *figure 38* $\log \frac{T^2}{I_{lim}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, I_{lim} étant déterminé à l'aide d'une anode de 480 mm² placée verticalement dans une cellule contenant une solution P.A. à 100 g/l et placée dans un thermostat d'une dizaine de litres, réglant la température à 0,1 % près. La reproductibilité des courbes courant-tension est de l'ordre de 5 à 10 %. On trouve un écart de cet ordre entre les points expérimentaux et la droite représentant (6,64). Nous avons vérifié (6,66) et (6,67) en reportant les valeurs de $\log RT$, $\log \frac{f(\varphi = 0)}{T^2}$, $\log \frac{f(\varphi = 220,5)}{T^2}$ d'après la *figure 34* sur la *figure 39* où nous avons reporté également les valeurs de I_{lim} mesurées au cours du relevé de l'impédance, ainsi que la valeur de $\frac{1}{\eta T}$ pour la solution étudiée à partir de la *figure 38*.

Comme toutes les fonctions représentées donnent approximativement des droites de même pente, on voit que les variations de l'impédance, comme celles du

courant, en fonction de la température peuvent s'interpréter uniquement par l'influence de la viscosité. Ceci confirme l'idée d'un processus s'effectuant en volume. On pourrait en effet supposer qu'elles ont lieu en surface à l'intérieur des pores traversant une couche recouvrant l'électrode. Rappelons que, d'après le calcul de R. de LÉVIE [44], l'impédance

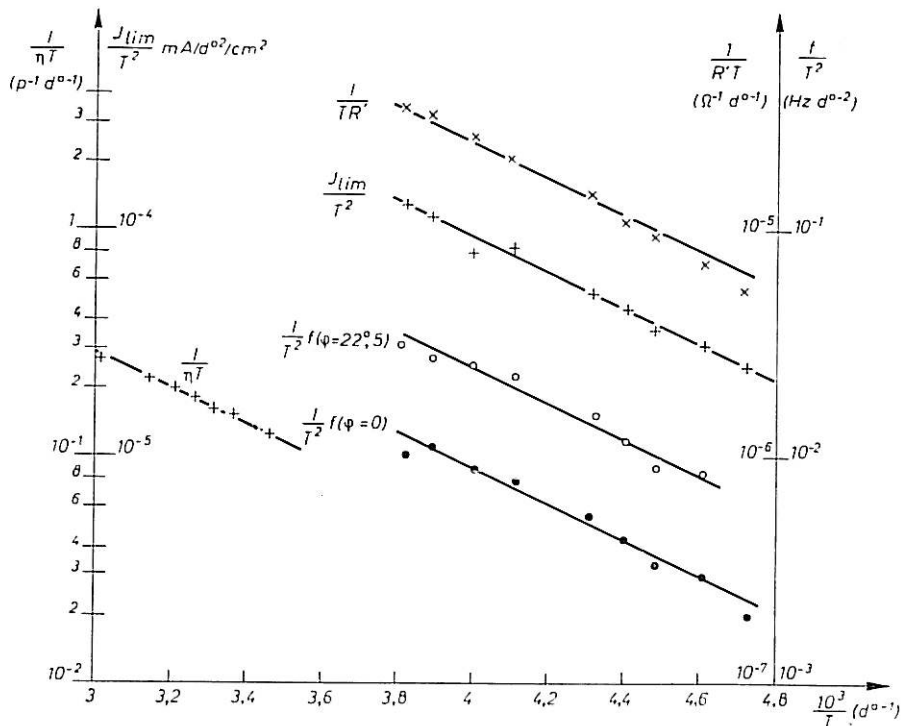


Fig. 39. — Variations de la viscosité, de la densité de courant limite et de plusieurs paramètres de l'impédance relevés pour une anode d'aluminium verticale (28 mm², 100 g/l) en fonction de la température.

mesurée serait alors la racine d'une impédance de réaction en surface. Ceci pourrait expliquer que le diagramme en haute fréquence tend vers une droite faisant avec l'axe réel un angle voisin de 45°. Mais ceci n'explique pas les variations des fréquences caractéristiques avec la viscosité. Les résultats reportés dans ce paragraphe sont également incompatibles avec l'hypothèse suivant laquelle le terme prédominant en haute fréquence serait dû à un processus en volume, tandis que le terme donnant le caractère inductif serait dû à des réactions en surface. En effet, l'influence de la viscosité est sensible sur les deux termes et on comprend mal comment elle pourrait influencer les paramètres caractéristiques d'une réaction en surface. Ainsi, le modèle utilisé dans le paragraphe 63 est le seul modèle existant qui explique l'influence de la viscosité.

Nous allons maintenant vérifier l'influence de cette grandeur en la faisant varier à température fixe. La concentration en perchlorate ayant une grande action sur la viscosité, comme le montre la *figure 38*, nous avons étudié l'influence de ce paramètre.

6,63 Influence de la concentration en perchlorate et en eau.

Nous avons représenté sur la *figure 40* les variations du logarithme de la viscosité en fonction de la concentration en perchlorate exprimée en grammes par litre

(température 25°C). A la précision des mesures près, on obtient une droite. Ainsi, la viscosité varie exponentiellement avec la concentration c en perchlorate.

$$(6,68) \quad \eta = k_8 \exp(ac),$$

k_8 étant une constante, avec $a = 5,3 \cdot 10^{-3}$ si c est exprimé en grammes par litre.

La théorie de C. SURYANARAYANA et G. GOVINDASWAMY [97] explique qu'on puisse trouver une telle fonction : la viscosité d'une solution varie exponentiellement avec la pression interne des constituants, et celle-ci est une fonction linéaire de leurs activités.

Nous avons aussi représenté sur la *figure 40* l'inverse du courant limite et plusieurs paramètres caractéristiques de l'impédance déterminés comme dans le paragraphe 6,62 et déduits de mesures sur des anodes verticales [91]. Les points expérimentaux

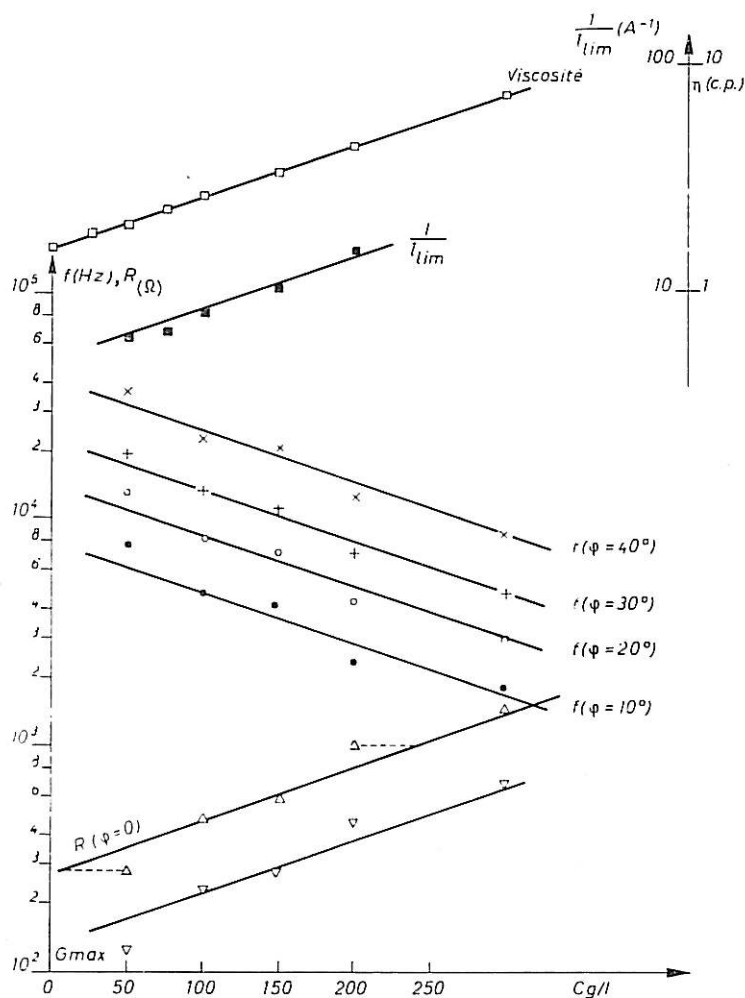


Fig. 40. — Variations de la viscosité du courant limite et de plusieurs paramètres de l'impédance relevés pour une anode d'aluminium verticale (28 mm², 25°C) en fonction de la concentration de la solution en perchlorate.

s'alignent grossièrement sur des droites dont la pente est celle de la viscosité. La précision est bien inférieure à celle obtenue pour les variations en fonction de la température. Ceci

n'est pas étonnant puisque les différents processus de transport doivent modifier la concentration en perchlorate dans la couche anodique. Les concentrations à reporter sont donc différentes des concentrations à l'équilibre. On peut montrer que l'excès d'erreur est dû à cette variation de concentration. Pour cela, nous avons choisi arbitrairement une valeur corrigée de sorte que les points expérimentaux pour un des paramètres se disposent sur une droite dont la pente soit celle de la viscosité. En reportant les autres paramètres de l'impédance en fonction de ces concentrations modifiées, on constate que les points s'alignent avec une précision bien supérieure sur des droites de pente identique (voir *fig. 41*).

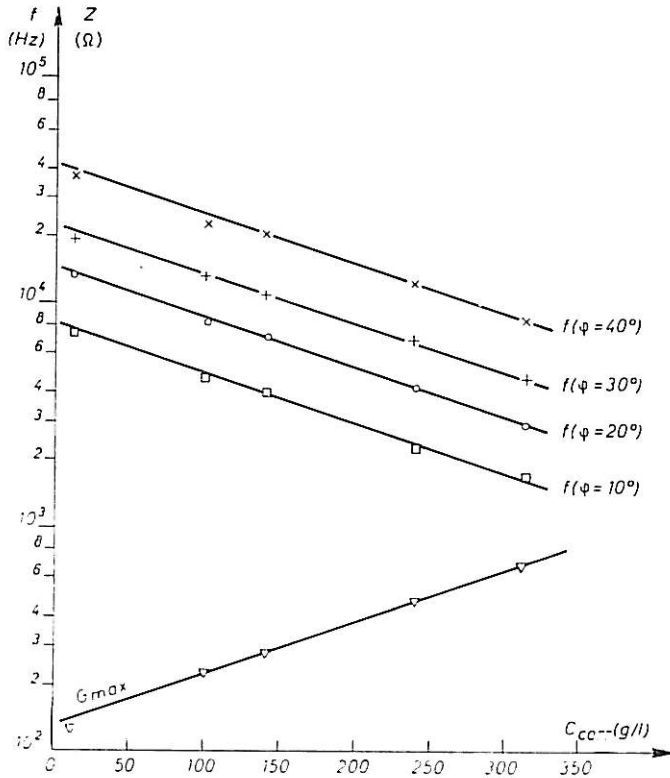


Fig. 41. — Figure déduite de la *figure 40* après correction de la concentration.

Cette étude en fonction de la concentration en perchlorate confirme donc les résultats de l'étude en fonction de la température sur le rôle de la viscosité. Elle apporte aussi un renseignement nouveau sur la cinétique de la dissolution. Pourvu qu'une concentration minimale de perchlorate soit présente en solution [81], l'addition ultérieure de ClO_4^- n'a pratiquement pas d'autre effet sur le courant et l'impédance que celui dû à la viscosité. Il serait donc incompréhensible que l'ion perchlorate soit la substance dont le transport depuis le sein de la solution jusqu'à l'anode limite le courant.

Or, la solution ne contient, avant la mise de la cellule sous tension, que de l'éthanol, de l'eau et du perchlorate. Si on admet le mécanisme d'électrode que nous avons proposé (transport d'accepteur), ce transport ne peut être que celui de l'eau ou de l'éthanol. Mais il est bien connu qu'un excès d'eau dans un bain de polissage à solvant organique détériore progressivement le polissage [98], [99]. La quantité minimale de perchlorate

nécessaire pour amorcer le polissage dans une solution P.A. augmente avec la concentration en eau [81].

Pour étudier l'influence de l'eau, nous avons distillé de l'éthanol en présence d'un excès de sodium. Les mesures de viscosité indiquent que le distillat est un alcool à $99 \pm 1 \%$. Puis nous avons dissous, à l'abri de l'air, 100 g de perchlorate déclaré anhydre par le fabricant, par litre de solution. Malheureusement ce sel, très hygroscopique, contenait encore de l'eau comme l'a montré M. GARREAU au laboratoire en appliquant la méthode de Fischer à la solution. Le perchlorate apporte 7 g d'eau pour 100 g. Un litre de solution contient donc environ 15 g d'eau. Nous avons relevé les courbes $I = f(V)$ avec une anode de $3,15 \text{ mm}^2$ en aluminium polie dans cette solution à 25°C (voir *fig. 42*) puis

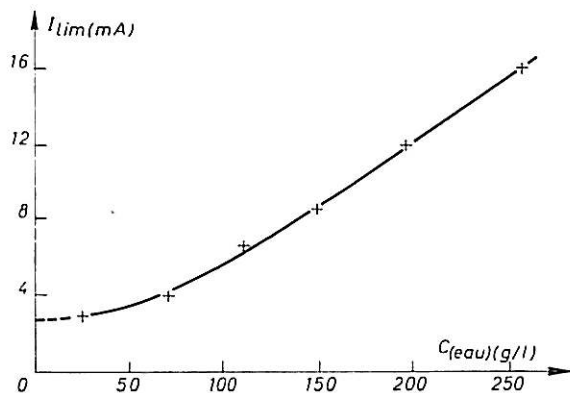


Fig. 42. — Courbe courant-tension relevée sur une anode d'aluminium verticale (28 mm^2 , 25°C , 100 g/l) pour une solution dans l'éthanol distillé.

après des additions d'eau distillée successives. Nous utilisons une cellule fermée où nous faisons barboter l'azote d'une bouteille après passage dans un dessiccateur au perchlorate. Nous donnons sur la *figure 43* les valeurs du courant limite pour des additions d'eau allant jusqu'à 230 g par litre de solution. La viscosité n'ayant diminué que de 5% par rapport à celle de la solution initiale après la dernière addition d'eau, la variation du courant ne peut être attribuée ici à celle de cette grandeur. L'augmentation du courant limite pour les grandes additions semble indiquer que l'eau doit jouer un rôle au moins indirect dans la dissolution. Mais pour les faibles additions, l'augmentation du courant est très faible. Si on extrapole la courbe de la *figure 43* sans changer de courbure pour une concentration en eau

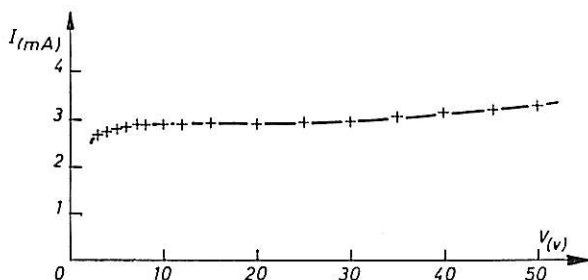


Fig. 43. — Variation du courant limite en fonction de la concentration en eau (28 mm^2 , 25°C , 100 g/l).

nulle, on n'atteint pas l'origine. Cela signifierait que l'eau n'a qu'une influence indirecte. Mais on peut supposer que dans ce domaine de concentration voisin de l'origine, la courbe

admet un changement de courbure susceptible de la faire passer par l'origine. Nos résultats ne permettent donc pas d'éliminer avec certitude l'eau comme facteur primordial de la dissolution anodique étudiée. Ceci ne pourra être obtenu éventuellement qu'en utilisant une solution rigoureusement anhydre. Mais une telle solution est très difficile à obtenir et le problème est en cours d'étude au laboratoire. Quoi qu'il en soit, si on admet le modèle que nous avons proposé (transport d'un accepteur vers l'anode), les résultats présentement acquis conduisent à considérer que la dissolution est déterminée par le transport à l'anode du solvant, que le solvant soit l'eau, l'éthanol ou les deux substances agissant indépendamment.

6,7

DISCUSSION

Nous allons rappeler brièvement les résultats décrits dans cette seconde partie qui concernent la dissolution avec polissage électrolytique de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Nous discuterons de la possibilité de déduire des renseignements sur le mécanisme de la dissolution à la lumière de ces résultats.

La dissolution se produit en présence de tensions très élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de Volts. La courbe transitoire relevée après coupure du courant et les variations de l'impédance aux fréquences élevées ne s'interprètent simplement que si ces tensions ne proviennent pas d'une chute ohmique dans une couche solide ou de diffusion. Tous les paramètres caractéristiques de l'impédance, à l'exception de la capacité limite en très basse fréquence, dépendent des propriétés de la solution (viscosité). L'impédance ne semble donc pas provenir d'une couche traversée à la fois par un courant de conduction et un courant de déplacement, ni d'une couche solide poreuse dont la surface des pores serait le siège de réactions chimiques et de transfert.

L'impédance présente une particularité qui n'a encore été signalée dans la littérature que pour quelques types d'électrolyse très particuliers : elle est inductive dans un domaine de fréquence limité. La variation avec la température de ce caractère inductif indique qu'il ne peut être dû à l'inertie des porteurs de charge contenus dans une couche recouvrant l'électrode. L'influence de la viscosité peut s'expliquer si on suppose que l'impédance mesurée est faradique et traduit la présence de processus s'effectuant dans la solution au voisinage de l'anode. L'étude aux fréquences les plus élevées montre alors que l'influence de la double couche est négligeable. Elle aurait une épaisseur très importante. Une valeur minimale serait de l'ordre au moins du dixième de micron. Le potentiel dans la double couche diffuse aurait donc une valeur non négligeable et on peut s'attendre à ce que la migration dans la double couche diffuse se manifeste dans les résultats expérimentaux. L'allure des diagrammes d'impédance tracés dans le plan complexe peut effectivement se comprendre en tenant compte de la migration et aussi de tous les autres types de transport y compris des réactions chimiques. Avec les modèles dont nous disposons, le caractère inductif ne peut, en effet, s'expliquer qu'en supposant le transport vers l'anode d'une substance issue de la solution et transformée par l'intermédiaire de deux réactions chimiques réversibles. Ce processus permet alors d'interpréter le comportement de l'impédance aux plus basses fréquences. La capacité limite en basse fréquence serait due à l'influence de la migration et aussi, éventuellement, à celle d'une réaction de transfert

réversible supplémentaire. Or, la comparaison des courbes courant-tension et impédance-tension suggère que l'augmentation du courant observée aux très hautes tensions est due à une réaction de transfert indépendante de la première et non gênée par un phénomène de transport. Nous expliquerons ainsi l'apparition du maximum de l'impédance vers la fin du palier trouvé depuis longtemps dans notre laboratoire. Il suffirait de supposer que cette deuxième réaction de transfert est réversible pour les tensions correspondant au palier où elle donne un courant négligeable. Cette hypothèse éviterait de supposer la modification de structure de la double couche diffuse au cours des variations de surtension et permettrait d'expliquer également pourquoi la capacité limite ne dépend pas des conditions de convection.

Il ne semble pas que la dissolution due à la deuxième réaction de transfert provoque également le polissage électrolytique, puisque celui-ci se détériore après la fin du palier et l'aire de l'anode varie. L'étude devient ainsi très difficile aux très hautes tensions; nous n'avons donc pas pu l'entreprendre, mais il ne semble pas qu'elle puisse apporter des renseignements sur le mécanisme même du polissage.

Que la capacité limite soit due à la migration, à la réversibilité de la deuxième réaction de transfert ou à une autre cause, le modèle que nous avons proposé permet d'expliquer le comportement de l'impédance pour les fréquences où cette capacité a une influence négligeable. D'après ce modèle, la dissolution conduisant au polissage électrolytique nécessiterait le transport vers l'électrode d'un accepteur. Reste à déterminer celui-ci. Les seuls accepteurs possibles *a priori* sont l'eau, l'éthanol, l'ion ClO_4^- ou une substance quelconque issue de celles-ci. Mais la présence d'un excès d'eau gêne le polissage. D'autre part, à partir d'une concentration minimale en perchlorate, les modifications du courant après des additions ultérieures de ce corps sont dues uniquement aux variations de viscosité de la solution. Même en admettant que le courant limite en absence complète d'eau soit nul, ce dernier résultat suggère que la substance consommée dans la réaction de transfert provient du solvant. Ce dernier pourrait être soit l'éthanol seul ou associé à l'eau, soit l'eau seule. Des trois hypothèses, la dernière nous semble la moins probable à cause de l'influence sur le polissage, signalée un peu plus haut, d'un excès d'eau.

Mais même à partir de ce modèle hypothétique, les seules substances qu'on puisse considérer sont le produit de dissolution et le solvant, ce dernier intervenant avant la réaction de transfert comme dans notre interprétation ou après. Dans ce dernier cas, on aurait encore appauvrissement en solvant à l'électrode.

Remarquons que cette hypothèse permet de comprendre la présence du complexe $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ mise en évidence par P. A. JACQUET et P. ROCQUET dans une solution d'acide perchlorique dans l'anhydride acétique ayant dissous anodiquement du fer [79]. Elle permet de comprendre également la présence de méthoxydes de chlorozirconium constatée par J. R. AYLWARD et E. M. WHITENER [78] dans une solution d'acide chlorhydrique dans le méthanol après polissage d'une anode de zirconium.

Tout cela est à rattacher à l'hypothèse de E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77], [95] selon laquelle le polissage électrolytique ne peut se produire dans une solution aqueuse que par la formation d'une couche anhydre au voisinage de l'anode facilitant l'adsorption des anions. Nous sommes donc amenés à généraliser cette hypothèse pour les solutions non aqueuses en supposant la formation d'une couche pauvre en solvant, celui-ci intervenant dans la réaction anodique d'une manière difficile encore à préciser.

L'intervention du solvant dans le processus de la dissolution peut se comprendre si on suppose que l'électrode est couverte d'ions ClO_4^- adsorbés incapables de se décharger directement. La décharge ne pourrait alors s'effectuer que par l'intermédiaire du solvant, ce qui entraînerait l'apparition d'une tension de concentration.

Remarquons que le caractère inductif n'apparaît pas pour tous les exemples de polissage. Il est absent par exemple lors du polissage du cuivre dans l'acide phosphorique. Il semble général lors du polissage dans les solutions à base d'ions ClO_4^- (solutions P. A. ou acéto-perchloriques) [91-92] et se rencontre en outre dans certains exemples d'oxydation anodique [84].

Remarquons encore que l'allure des spectres d'impédance est la même pour les métaux qui se dissolvent avec une valence apparente anormale (pour l'aluminium, $z \neq 1$) ou normale (pour le nickel, $z = 2$). Pourtant, dans le premier cas, on a mis en évidence l'existence d'une réaction supplémentaire aboutissant à la formation d'ions Cl^- . Quelle que soit cette réaction, on peut donc conclure qu'elle est très rapide devant les autres phénomènes qui déterminent l'impédance.

CONCLUSION

Les études de cinétique électrochimique parues jusqu'à présent dans la littérature sont basées sur des modèles relativement simples. Nous avons montré que ceux-ci ne s'appliquent pas dans le cas de certaines anodes solubles. Nous avons développé le calcul de l'impédance faradique pour plusieurs modèles plus complexes en tenant compte de facteurs qui sont habituellement négligés. Ceci nous a permis de montrer l'importance générale des mesures d'impédance en fonction de la fréquence à condition d'opérer dans un domaine étendu, en fonction de la température, de la tension d'électrode et de la viscosité de la solution. Nous avons appliqué ces considérations à l'étude de la dissolution de l'aluminium dans les solutions de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Un des intérêts de cette dissolution est qu'elle permet la mesure d'impédances différentielles inductives dans un domaine de fréquence limité.

Un des modèles élaborés conduit à des allures d'impédance compatibles avec les résultats expérimentaux. En utilisant ce modèle, on est amené à attribuer le rôle prépondérant dans la dissolution au transport à l'anode par diffusion, convection et migration du solvant transformé en cours de route par des réactions en volume, le produit étant consommé au cours de la réaction de transfert. Étant donné les tensions élevées qui règnent au voisinage de l'anode, on peut craindre que la solution ne soit douée dans cette région de propriétés particulières. Celles-ci pourraient se traduire par des modèles nouveaux qui permettraient peut-être d'expliquer de façon différente les résultats expérimentaux. Ceux-ci ne nous permettent donc pas de conclure définitivement. Ils permettent pourtant d'éliminer l'attribution de l'impédance à une couche anodique solide. Ils nous ont aussi amenés à compléter et généraliser l'hypothèse de E. DARMOIS et I. EPELBOIN sur la présence d'une couche anhydre au voisinage de l'anode déterminant le polissage. Notre hypothèse est donc la suivante : il se forme dans cette région une couche pauvre en solvant par suite de sa disparition sous forme libre par consommation à l'anode lors de la dissolution.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIÈRE PARTIE

- [1] H. GERISCHER, *Z. für physikalische Chemie* (1951), 198, p. 286.
- [2] H. GERISCHER, *Ibid.* (1952), 201, p. 55.
- [3] H. GERISCHER, *Ibid.* (1954), 1, 5/6, p. 278.
- [4] D. C. GRAHAME, *J. of the Electrochemical Society* (1952), 99, 12, p. 370 C.
- [5] H. GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. für Physikalische Chemie* (1957), 10, 3/4, p. 264.
- [6] H. MATSUDA et P. DELAHAY, *J. of Physical Chemistry* (1960), 64, 3, p. 332.
- [7] H. GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. für Physikalische Chemie* (1958), 14, 3/4, p. 184.
- [8] P. DELAHAY, *New instrumental methods in Electrochemistry*. Interscience Pub. Inc., New-York (1954), chapitre 6.
- [9] J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electrochimica Acta* (1963), 8, 12, p. 905.
- [10] K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*. Springer Verlag, Berlin (1962).
- [11] W. LORENZ, *Z. für Physikalische Chemie* (1956), 205, p. 311.
- [12] K. B. OLDHAM, *Trans. of the Faraday Society* (1957), 53, p. 80.
- [13] G. C. BARKER, *Analytica Chimica Acta* (1958), 18, p. 118.
- [14] K. S. G. DOSS et H. P. AGARWALL, *J. of Scientific and Industrial Research* (1960), 9 B, p. 280.
- [15] P. DELAHAY, M. SENDA et C. H. WEISS, *J. of the American Chemical Society* (1961), 83, 2, p. 312.
- [16] W. LORENZ, *Z. für Naturforschung* (1954), 9 a, p. 716.
- [17] H. KITA, M. ENYO, J. O'M BOCKRIS, *Canadian J. of Chemistry* (1961), 39, 8, p. 1670.
- [18] J. N. AGAR et F. P. BOWDEN, *Proc. of the Royal Society* (1938), 169 A, 937, p. 206.
- [19] J. E. B. RANGLES, *Disc. Faraday Society* (1947), 1, p. 11.
- [20] B. ERSCHLER, *Ibid.*, p. 269.
- [21] K. J. VETTER, *Z. für Physikalische Chemie* (1952), 199, 5/6, p. 285.
- [22] H. J. S. SAND, *Ibid.* (1900), 35, p. 641.
- [23] I. EPELBOIN, *Bull. de la Société Française des Électriciens* (1955), 5, 58, p. 679.
- [24] K. J. VETTER, 1. *Z. für Physikalische Chemie* (1950), 194, p. 284.
2. *Z. für Naturforschung* (1952), 7 a, p. 328.
- [25] R. PARSONS, *Trans. Faraday Society* (1951), 47, p. 1332.
- [26] H. MAUSER, *Z. für Elektrochemie* (1958), 62, 4, p. 419.
- [27] A. C. RIDDIFORD, *J. Chemical Society* (1960), mars, p. 1175.
- [28] K. J. VETTER, *Z. für Electrochemie* (1955), 59, p. 596.

- [29] K. A. CHRISTIANSEN, H. HØEG, K. MICHELSEN, G. NIELSEN-BECH et H. NORD, *Acta Chemica Scandinavica* (1961), *15*, 2, p. 300.
- [30] A. C. TESTA et W. H. REINMUTH, *Analytical Chemistry* (1961), *33*, p. 1320.
- [31] T. J. BERZINS et P. DELAHAY, *J. of the American Chemical Society* (1953), *75*, p. 2486.
- [32] H. A. LAITINEN et J. E. B. RANGLES, *Trans. of the Faraday Society* (1955), *51*, p. 55.
- [33] H. GERISCHER et W. MEHL, *Z. für Elektrochemie* (1955), *59*, 10, p. 1049.
- [34] R. BRODD, *J. of Physical Chemistry* (1961), *65*, p. 275.
- [35] J. EULER, *Braunsch. Wiss. Ges.* (1959), *11*, p. 67.
- [36] A. FRUMKIN, *J. of the Electrochemical Society* (1960), *107*, 5, p. 461.
- [37] T. P. HOAR et J. A. S. HOWATT, *Nature G. B.* (1950), *165*, p. 64.
- [38] G. T. CROFT et D. TUONI, *J. of the Electrochemical Society* (1961), *108*, 10, p. 915.
- [39] K. ARNOLD et K. J. VETTER, *Z. für Elektrochemie* (1960), *64*, 3, p. 407.
- [40] G. H. CARTLEDGE, *J. of Physical Chemistry* (1961), *60*, p. 1571.
- [41] H. H. UHLIG et P. F. KING, *Ibid.* (1959), *63*, p. 2026.
- [42] H. FRY et M. WHITAKER, *J. of the Electrochemical Society* (1959), *106*, 7, p. 606.
- [43] L. YOUNG, *Trans. of the Faraday Society* (1955), *51*, p. 1250.
- [44] R. DE LEVIE, 14^e réunion du CITCE, Moscou (1963), Thèse Amsterdam (1963).
- [45] M^{me} J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. de la Société Chimique* (1954), *3*, p. 370.
- [46] D. SCHUHMAN, *J. de Chimie Physique* (1963), *60*, 3, p. 359.
- [47] M. BOYER, M. DAGUENET, I. EPELBOIN et D. SCHUHMAN, CITCE, Rome, 1962.
- [48] V. B. LEVITCH, Trad. anglaise : *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall inc. New-York (1962).
- [49] H. MATSUDA, *J. of Physical Chemistry* (1960), *64*, 3, p. 339.
- [50] S. K. RANGARAJAN, *J. Electroanal. Chemistry* (1963), *5*, 4, p. 253.
- [51] S. K. RANGARAJAN, *Australian J. of Chemistry* (1963), *16*, 4, p. 565.
- [52] S. K. RANGARAJAN, *Canadian J. of Chemistry* (1963), *41*, 4, p. 1007.
- [53] J. N. AGAR, *Disc. of the Faraday Society* (1947), *1*, p. 26.
- [54] G. H. KEULEGAN, *J. of Research, National Bureau of Standards*, 1951, *47*, 3, p. 156.
- [55] C. P. SMYTH, *Dielectric behaviour and structure*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New-York (1955).
- [56] R. FREYMAN et M. FREYMAN, *J. de Physique et le Radium* (1948), *9*, p. 10.
- [57] J. H. SLUYTERS, *Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas*, (1960) *79*, 9/10, p. 1092.
- [58] D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. of Chemical Physics* (1951), *19*, 12, p. 1484.
- [59] R. S. COLE et R. H. COLE, *Ibid* (1941), *9*, p. 341.
- [60] W. KAUFMANN, *Rev. Modern Physics* (1942), *14*, p. 12.
- [61] K. W. WAGNER, *Ann. Physics* (1913), *40*, p. 817, Arch. Elek. (1914), *3*, p. 63.
- [62] W. A. YAGER, *Physics* (1936), *7*, p. 434.
- [63] R. W. FUOSS et J. G. KIRKWOOD, *J. of the American Chemical Society* (1941), *63*, p. 385.

DEUXIÈME PARTIE

- [64] F. SACCHI, *Galvanotecnica* (1960), 11, 9, p. 193.
- [65] M. COLE et T. P. HOAR, CITCE Madrid (1956), *Butterworth Scient. Pub.*, p. 158.
- [66] N. P. FEDOTEV et S. Ia. GRILIKHES, Trad. anglaise de A. BEHS : *Electropolishing, anodizing and electrolytic pickling of metals*, R. Draper Ltd, Teddington (1959).
- [67] M^{me} M. GY HOLLO, *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* (1960), 57, 1, p. 23.
- [68] M^{me} E. LICHTENBERGER-BAJZA, *Z. für Physikalische Chemie* (1960), 214, 5/6, p. 264.
- [69] H. RAETHER, *Métaux et Corrosion* (1950), 293, p. 1.
- [70] W. ELMORE, *J. of Applied Physics* (1939), 10, p. 724.
- [71] A. HICKLING et J. K. HIGGINS, *Trans. Inst. Metal. Finish* (1953), 29, p. 274.
- [72] J. K. HIGGINS, *J. of the Electrochemical Society* (1959), 106, 12, p. 999.
- [73] F. K. LORRING, *J. Austral. Inst. Metal* (1959), 4, p. 22. *Electrochimica Acta* (1962), 7, p. 101.
- [74] J. EDWARDS, *J. of the Electrochemical Society* (1953), 100, p. 189 C.
- [75] C. WAGNER, *Ibid.* (1954), 101, p. 325.
- [76] S. I. KRICHMAR, *Zh. fiz. Khim. SSSR* (1963), 37, 2, p. 265.
- [77] E. DARMOIS et I. EPELBOIN.
1. *C. R. de l'Académie des Sciences* (1953), 237, p. 501.
2. *Bulletin de la Société Française des Électriciens* (1954), 4, p. 344.
- [78] J. R. AYLWARD et E. M. WHITENER, *J. of the Electrochemical Society* (1962), 109, 2, p. 97.
- [79] P. A. JACQUET et P. ROCQUET, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1939), 208, p. 1012.
- [80] WEINLAND, *Z. für Anorganische Chemie* (1926), 152, p. 1.
- [81] M. FROMENT, Thèse Paris (1958), *Corrosion et Anticorrosion* (1958 et 1959), 6 et 7, n° 11 et 1-2-3-4 p. 412 et 13-46-98-134.
- [82] I. EPELBOIN, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1952), 234, p. 950.
- [83] C. CHALIN, Thèse, Paris (1954), *Revue Générale de l'Électricité* (1956), 65, p. 87.
- [84] I. EPELBOIN et G. LORIC, *J. de Physique et le Radium* (1960), 21, 1, p. 74.
- [85] G. LORIC, Dipl. d'Et. Sup. Paris, Oct. 1959.
- [86] L. GOUGEROT et R. ALFIERI, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1959), 248, p. 402.
- [87] L. GOUGEROT et R. ALFIERI, *J. de Chimie Physique*. (1964), 61 p. 843.
- [88] M^{lle} M. BOUGON, Dipl. d'Et. Sup., Paris (1955).
- [89] M^{lle} C. JOLY, J. P. BARRET et I. EPELBOIN, *Revue Générale de l'Électricité* (1960), 69, 9, p. 475.
- [90] 1. M. BOYER, Thèse, Paris (1964);
2. M. BOYER et L. VIET, 13^e réunion du CITCE, Rome, 1962.
- [91] M. DAGUENET, Dipl. d'Et. Sup., Paris (1961).
- [92] M. DAGUENET, I. EPELBOIN et D. SCHUHMAN, *J. de Chimie Physique* (1962), 60, p. 423.
- [93] I. EPELBOIN, M. FROMENT, L. VIET, *Arch. des Sciences. Fasc. spé.* (1957), 10, p. 76.

- [94] J. C. LESTRADE, Thèse Paris (nov. 1959) et *Revue Générale de l'Électricité* (1961), 70, p. 99.
- [95] I. EPELBOIN, *J. de Chimie Physique* (1952), 49, 2, p. C 214.
- [96] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical rubber pub. Co. Cleveland, Ohio, USA.
- [97] C. SURYANARAYANA et G. GOVINDASWAMY, *Acta Chem. Acad. Sc. Hungar.* (1962), 31, 4, p. 373.
- [98] J. HEYES, *Metalloberfläche* (1961), 15, 12, p. 373.
- [99] Ph. BROUILLET et I. EPELBOIN, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1953), 237, p. 562.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS DU CALCUL AUTOMATIQUE
EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE
ET EN ABSORPTION DIPOLAIRE

Vu et approuvé :

Paris, le 14 avril 1964.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

**PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES
DU MINISTÈRE DE L'AIR**

NOTES TECHNIQUES

**CONTRIBUTION
A LA THÉORIE DES IMPÉDANCES
ÉLECTROCHIMIQUES
APPLICATION A UN EXEMPLE
DE
POLISSAGE ANODIQUE**

PAR

DANIEL SCHUHMANN

PRÉFACE DE I. EPELBOIN
DIRECTEUR SCIENTIFIQUE AU C.N.R.S.



ÉDITÉ
PAR LE SERVICE DE DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DE L'ARMEMENT

MAGASIN DE VENTE : 2, AVENUE DE LA PORTE-D'ISSY, PARIS (15^e)

1965

N° N.T. 145

**DERNIÈRES PUBLICATIONS PARUES
DANS LA MÊME SÉRIE**

Numéros

121. — Loïk VIET. — *Sur l'emploi du courant alternatif à l'étude de la décharge polarographique* (janvier 1963).
122. — J. SALINIÉ. — *Étude d'un dispositif de régulation automatique de la stabilité de la combustion* (janvier 1963).
123. — André FORTINI. — *Contribution à l'étude des phénomènes de recombinaison et de diffusion dans le silicium* (janvier 1963).
124. — Marie KORTE. — *Perméabilité des matières plastiques à la vapeur d'eau* (février 1963).
125. — M. AUBERT et N. SIVOLOBOV. — *Sur l'obtention des hautes températures au moyen des métaux et de leurs dérivés minéraux et organiques* (avril 1963).
126. — Michel DUCROS. — *Chromatographie en phase gazeuse. Étude du comportement d'une série homologue de phases fixes. Cas particulier des esters tartriques* (août 1963).
127. — Alexis LAGARDE. — *Étude du comportement mécanique et photo-élastique d'un barreau biréfringent soumis à des vibrations* (septembre 1963).
128. — Pierre VERNOTTE. — *Colloques de calcul numérique et mathématiques appliquées tenus dans le cadre des Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences (Cen 1955 — Grenoble 1960 — Reims 1961 — Paris 1962)* (octobre 1963).
129. — Edmond A. BRUN. — *Actes du Séminaire d'Aérothermique de la Faculté des Sciences de Paris (1958-1961)* (octobre 1963).
130. — Charles CHARTIER, Raymond BRUN et Yves-Marie GRELLIER. — *Les tubes à choc ; conception et recherches* (novembre 1963).
131. — Jean-Pascal VALENTIN. — *Étude d'un posemètre en microscopie électronique* (décembre 1963).
132. — A. BRODEAU. — *Contraintes thermiques* (décembre 1963).
133. — Wladimir MERCOUROFF. — *Étude de la bande de valence du germanium par résonance cyclotron* (janvier 1964).
134. — François LALAU-KÉRALY. — *Structure des polymères des phtalates diallyliques par spectrométrie infrarouge* (mars 1964).
135. — Francisque SALLES. — *Théorie de l'élasticité plane rapportée à des axes obliques (applications pratiques)* (avril 1964).
136. — Georges ABADIE. — *Sur l'étude d'un système de télémesures multicanaux (partie émission)* (mai 1964).
137. — Jean-Pierre NOBLANC. — *Sur l'étude d'un système de télémesures multicanaux (partie réception)* (mai 1964).
138. — Bernard FURTH. — *Contribution à l'étude de la condensation des cétones α éthyléniques en milieu basique homogène ou hétérogène* (juin 1964).
139. — Paul BILDSTEIN. — *Étude et réalisation d'un dispositif électronique mesurant de très faibles retards entre des signaux transitoires de la gamme des basses fréquences* (juillet 1964).
140. — Michel LOYER. — *Étude d'un dispositif du type radar décimétrique à comparaison de phase. Application de la mesure à distance de déplacements de faibles amplitudes à évolution rapide dans le temps* (juillet 1964).
141. — Massoud ROUHI-LARIDJANI. — *Sur l'oxydation par le tétracétate de plomb des hémiesters maloniques et de quelques composés apparentés* (novembre 1964).
142. — Eugeniusz DEMBICKI. — *Une méthode d'approximation non linéaire de résolution des problèmes d'équilibre limite des milieux cohérents* (janvier 1965).
143. — Michel PFAU. — *Addition photochimique sensibilisée des alcools aux composés non saturés à carbonyle conjugué* (février 1965).
144. — André MEESTERS. — *Sur l'étude d'un récepteur à réponse logarithmique en régime impulsionnel* (mars 1965).
145. — Daniel SCHUHMAN. — *Contribution à la théorie des impédances électrochimiques. Application à un exemple de polissage anodique* (mai 1965).

DERNIÈRES PUBLICATIONS PARUES
DANS LA SÉRIE DES BULLETINS DES SERVICES TECHNIQUES

Numéros

106. — Guy MAILLART. — *Aspiration des couches limites* (mai 1946).
107. — Georges DUBOIS. — *Étude expérimentale de la vrille* (mai 1946).
108. — Guy ROBERT. — *Théorie des compas magnétiques et des indicateurs de cap utilisés en aviation* (octobre 1946).
109. — Henri PORTIER. — *Les tracés des pièces de fonderie en alliages légers et ultra-légers* (février 1947).
110. — Donatien COT. — *Exposé des méthodes de calcul des éphémérides aéronautiques pour 1947 et 1948* (mai 1949).
111. — Robert GENTY. — *Le point astronomique à terre, sans instrument* (septembre 1949).
112. — F. T. SALLES. — *Détermination d'un état plan des contraintes à l'aide d'un extensomètre à résistance électrique à trois directions (rosette). Abaques pratiques d'emploi* (décembre 1949).
113. — B. DUBUISSON. — *Restitution planimétrique des photographies aériennes. Instruments et méthodes* (janvier 1950).
114. — R. ROUANET. — *Contribution à l'étude des avions à ailes déformables* (avril 1951).
115. — F. SALLES et C. THORN. — *Méthode des différences finies appliquée aux problèmes bidimensionnels de calcul des contraintes d'une plaque* (mai 1951).
116. — Pierre BARCHEWITZ, Gilbert AMAT et Colette ROSSETTI. — *Contribution à l'étude de la transmission infrarouge de la basse atmosphère* (février 1954).
117. — Roger BETEILLE. — *Éléments de base des mesures en vol* (décembre 1954).
118. — François VIOLETTE. — *Étude expérimentale et théorique de la décompression explosive et de ses effets physiologiques* (novembre 1955).
119. — Robert LECARDONNEL. — *La rénovation de la Soufflerie S3 du Service Technique Aéronautique* (mai 1957).
120. — André FAUQUET. — *Limites d'applications de la théorie de la ligne portante au calcul d'ailes d'avions munies de spoilers* (décembre 1957).
121. — Maurice BRUNET. — *Écoulement des liquides visqueux dans des canaux resserrés — Ses lois, ses applications* (décembre 1958).
122. — *Caractéristiques des aciers* (décembre 1958).
123. — Donatien COT. — *Éléments des calculs d'interpolation* (mai 1959).
124. — M. KADOSCH. — *Mécanisme de la déviation des jets propulsifs* (novembre 1959).
125. — M. André PAPON. — *Sur le calcul des grilles de profils* (novembre 1960).
126. — G. CZEIWIENKA. — *Théorie du calcul des cerces* (janvier 1961).
127. — A. SAULNIER et R. DEVELAY. — *Structures et propriétés caractéristiques de quelques alliages de titane* (décembre 1961).
128. — H. LACAZE. — *Tour d'horizon sur la magnétohydrodynamique* (mai 1963).
129. — Guy BRONOËL. — *Étude structurale de l'alliage ZT1. Phénomènes d'hydruration et d'oxydation* (mai 1963).
130. — Wolfgang ZANGL. — *Contributions à une étude de similitude pour des moteurs-fusées* (septembre 1963).

DERNIÈRES PUBLICATIONS PARUES DANS LA SÉRIE GRISE

Numéros

382. — S. CASACCI. — *Flexion des coques de révolution soumises à des champs axisymétriques de forces et de températures* (janvier 1962).
383. — Bernard LE FUR. — *Nouvelle méthode de résolution par itération des équations dynamique et thermique de la couche limite laminaire* (mars 1962).
384. — Pierre CASAL. — *Théorie tourbillonnaire de l'aile portante de très faible envergure* (mars 1962).
385. — J. GAVIGLIO. — *Sur quelques problèmes de mesures de turbulence, effectuées à l'aide de l'anémomètre à fils chauds parcourus par un courant d'intensité constante* (avril 1962).
386. — Claude GASC. — *Contribution à l'étude de la texture cristalline et des propriétés mécaniques du béryllium transformé* (avril 1962).
387. — Jacqueline NAZE. — *Sur l'équation de Boltzmann des gaz faiblement ionisés* (août 1962).
388. — Stéphane THOUVENOT. — *Propriétés arithmétiques déduites d'une présentation simplifiée de la formule du binôme* (août 1962).
389. — Thoai-Sum LUU. — *Contribution à la théorie linéarisée des effets de jets minces et de cavitations. Calcul des écoulements par analogie rhéoelectrique* (septembre 1962).
390. — Jean-Claude BELLET. — *Contribution à l'étude de la détente de l'air dans un réservoir* (novembre 1962).
391. — Marc-Henri JACQUELIN. — *Réalisation et étude d'un écoulement continu de plasma dans une tuyère en présence d'un champ magnétique axial* (février 1963).
392. — A. K. OPPENHEIM. — *Conférences sur l'aérodynamique des ondes dans les milieux réactifs* (février 1963).
393. — R. HIRSCH. — *Essai de calcul de la couche limite turbulente et de la transition sur une plaque plane* (mars 1963).
394. — Cahit OZGUR. — *Contribution à l'étude de l'écoulement giratoire dans les divergents* (avril 1963).
395. — L. ESCANDE. — *Nouveaux compléments d'hydraulique* (juillet 1963).
396. — Gérard DUPUICH. — *Action d'un jet transversal à un écoulement supersonique* (août 1963).
397. — Françoise VILLENEUVE. — *Contribution à l'étude de l'écoulement dans un diffuseur à six degrés* (août 1963).
398. — Jean LOISEAU. — *Notre univers dans un espace à quatre dimensions spatiales (théorie unitaire)* (septembre 1963).
399. — Claude GOUTELARD. — *Étude et réalisation d'un équipement d'enregistrement large bande en ondes longues, à caractéristique logarithmique* (septembre 1963).
400. — F. FRAGNAUD. — *Application en convection de la mesure des températures par les méthodes de luminescence* (novembre 1963).
401. — Maurice JESSEL. — *Contribution aux théories du principe de Huygens et de la diffraction* (décembre 1963).
402. — Pierre GAILLARD. — *Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations non linéaires des liquides pesants dans les bassins et canaux de profondeur constante* (décembre 1963).
403. — Henri REITZER. — *Contribution à l'étude des jets. Formation et déviation* (février 1964).
404. — Régis DUMAS. — *Contribution à l'étude des spectres de turbulence* (février 1964).
405. — Raymond BRUN. — *Applications acoustiques et cinématiques des propriétés optiques et électriques de particules en suspension* (mars 1964).
406. — Francis DEBEAUVAIS. — *Contribution à l'étude de la désagrégation des jets liquides dans l'air en mouvement* (juin 1964).

Numéros

407. — J. DODU. — *Contribution à l'étude de la dispersion des jets liquides à grande vitesse* (juillet 1964).
408. — Herbert BUDD. — *Contributions à la théorie des phénomènes de transport* (août 1964).
409. — Maurice SKOWRONEK. — *Production de jets filiformes de gaz ionisés et application au passage de très fortes densités de courant* (septembre 1964).
410. — Yves CAVAILLÉ. — *Contribution à l'étude de l'écoulement variable accompagnant la vidange brusque d'une retenue* (janvier 1965).
411. — Jean MARTINET. — *Contribution à l'étude de la Thermocinétique : la détermination des constantes thermiques des solides au moyen des méthodes de régime variable* (février 1965).
412. — F. GALLISSOT et R. VERGNE. — *Les propriétés physiques des polycristaux considérées comme des valeurs moyennes de celles des monocristaux* (mars 1965).
413. — Daniel PAULMIER. — *Étude comparée de l'influence de l'état de surface d'un métal sur le rayonnement et l'accommodation thermiques* (mars 1965).
414. — Jean-Paul HETTLER. — *Contribution à l'étude du frottement turbulent des fluides en conduites lisses* (avril 1965).
415. — Jean ALLÈGRE. — *Déviation aérodynamique d'un jet supersonique par injection pariétale* (avril 1965).
416. — Raoul HUSSON. — *Étude théorique et expérimentale de la sirène glottique et contributions diverses à la théorie des pavillons* (mai 1965).

En réédition

- 237 a. — L. AGOSTINI et J. BASS. — *Les théories de la turbulence* (mai 1950). Deuxième édition, revue et complétée (mai 1960).
- 259 a. — Pierre VERNOTTE. — *Séries de Fourier, régularité, séries divergentes et formulation expérimentale*. Deuxième édition (novembre 1961).
- 266 a. — G. RIBAUD. — *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées* (décembre 1952). Deuxième édition, revue et complétée (mai 1961).
- 339 a. — P. CARRIÈRE. — *Méthodes théoriques d'étude des écoulements supersoniques*. Deuxième édition, revue et complétée (janvier 1964).

Hors série

- Leçons sur la résistance des fluides non visqueux*, professées par Paul PAINLEVÉ, rédigées par A. MÉTRAL et R. MAZET, revues par R. MAZET (tome I).
- Leçons sur la résistance des fluides non visqueux*, professées par Paul PAINLEVÉ, rédigées par A. MÉTRAL et R. MAZET, revues par R. MAZET (1949, tome II) (janvier 1950).
- Mémoires sur la Mécanique des Fluides*, offerts à M. Dimitri P. RIABOUCHINSKY par ses amis, ses collègues et ses anciens élèves à l'occasion de son Jubilé Scientifique (juin 1954).
- Recherches sur l'hydrodynamique*, par Pierre DUHEM (septembre 1961).

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES
DU MINISTÈRE DE L'AIR

NOTES TECHNIQUES

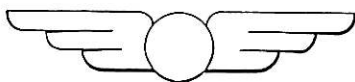
CONTRIBUTION
A LA THÉORIE DES IMPÉDANCES
ÉLECTROCHIMIQUES
APPLICATION A UN EXEMPLE
DE
POLISSAGE ANODIQUE

PAR

DANIEL SCHUHMANN

PRÉFACE DE I. EPELBOIN

DIRECTEUR SCIENTIFIQUE AU C.N.R.S.



ÉDITÉ

PAR LE SERVICE DE DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DE L'ARMEMENT

MAGASIN DE VENTE : 2, AVENUE DE LA PORTE-D'ISSY, PARIS (15^e)

1965

N° N.T. 145

Tous droits de reproduction et de traduction réservés

CONTRIBUTION
A LA THÉORIE DES IMPÉDANCES
ÉLECTROCHIMIQUES
APPLICATION A UN EXEMPLE
DE POLISSAGE ANODIQUE

SOMMAIRE

On signale depuis une dizaine d'années dans la littérature, l'existence d'anomalies dans le comportement des impédances d'électrode. Ces anomalies consistent dans l'apparition d'un caractère inductif, alors que les impédances électrochimiques sont habituellement capacitives. L'objet de ce travail est la recherche de l'origine de ce phénomène. Le mémoire comprend deux parties : une première partie théorique et une seconde partie expérimentale consacrée à un exemple où l'impédance présente un caractère inductif.

Les deux premiers chapitres de la première partie résument les résultats des études théoriques développées dans la littérature à propos des diverses méthodes qui permettent de déterminer la succession des phénomènes qui se produisent à une électrode ou à son voisinage. Parmi ces méthodes, on constate que la mesure de l'impédance en fonction de la fréquence est une des plus intéressantes. On propose l'abandon du mode de représentation de l'impédance courant en électrochimie et on préconise une représentation dans le plan complexe. Celle-ci permet de mettre en évidence des propriétés géométriques de chaque modèle; on peut alors définir pour chacun des critères simples.

Dans le troisième chapitre, on montre l'intérêt des mesures d'impédance couplées à celles du courant, en fonction de la tension d'électrode. On traite l'exemple où la réaction d'électrode comprend deux transferts d'électrons dont un est influencé par des phénomènes de transport de masse. On trouve ainsi des allures caractéristiques pour le courant et l'impédance.

Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration des expressions caractéristiques de l'impédance en fonction de la fréquence pour des successions de phénomènes d'électrodes non encore envisagées dans la littérature. On étudie d'abord le cas où le transfert d'électrons se décompose en plusieurs stades (plus de deux), puis celui où l'une des substances impliquées dans la réaction de transfert est consommée ou fournie par plusieurs réactions chimiques ayant lieu dans la solution. On donne une approximation simple qui permet de tenir compte des modes de transport de masse, négligés, en général, dans la littérature : la migration électrique et la convection. On donne également une méthode qui permet de tenir compte de la variation du coefficient de diffusion au voisinage de l'électrode due à la présence de gradients de concentration. Parmi les formules obtenues, plusieurs permettent de prévoir une impédance à caractère inductif.

On termine la première partie en proposant dans le cinquième chapitre des procédés de calcul numérique qui permettent de vérifier les formules d'impédance correspondant aux modèles décrits dans la littérature ou dans le quatrième chapitre.

La deuxième partie est consacrée à un problème qui a beaucoup retenu l'attention des chercheurs ces dernières années. Il s'agit du polissage électrolytique des métaux

dans les solutions à base d'ions perchlorate. On se limite à l'étude d'anodes d'aluminium polies dans des solutions, dans l'éthanol de perchlorate de magnésium. On montre d'abord l'insuffisance des méthodes d'impulsions classiques dans ce cas particulier. La suite du mémoire est donc consacrée aux mesures d'impédance. On décrit les montages expérimentaux, puis on analyse les résultats des mesures d'impédance en fonction de la fréquence, relevée dans un large domaine (quelques hertz à plusieurs dizaines de kilohertz) en utilisant les procédés de calcul décrits dans la première partie.

Le caractère inductif peut s'expliquer en supposant que le transfert d'électrons est précédé par deux réactions chimiques en solution. Les caractéristiques de l'impédance aux plus hautes et aux plus basses fréquences peuvent s'expliquer par l'influence de la migration. On a vérifié à 5 % près la formule correspondante établie dans la première partie. L'excédent d'erreur par rapport aux erreurs expérimentales (environ 2 %) peut s'expliquer par la dispersion due à la convection. Les variations de l'impédance avec l'orientation de l'anode montrent que ce facteur intervient effectivement.

L'étude des variations de l'impédance avec la tension confirme que l'impédance est due à un processus d'électrode. Les variations sont conformes au modèle proposé dans le troisième chapitre de la première partie.

L'étude des variations de l'impédance avec la température permet d'éliminer avec certitude tout essai d'interprétation mécanique du caractère inductif tenant compte de la masse des porteurs de charge. On montre que ces variations, tout comme celles dues à l'augmentation de la concentration de la solution en perchlorate, doivent être attribuées aux variations de viscosité. On met ainsi en évidence combien il est important de mesurer cette grandeur afin d'éviter certaines erreurs d'interprétation.

Ce dernier résultat montre que le transport des anions ne règle pas la vitesse de la dissolution. La formule d'impédance qui a été vérifiée correspond à un transport vers l'anode. Il semble donc que l'impédance soit due au transport du solvant lui-même. Ceci permet de préciser une des théories du polissage électrolytique proposée en 1952 par MM. E. DARMOIS et I. ÉPELBOIN, supposant la formation au voisinage de l'anode d'une couche anhydre. On conclut donc en supposant qu'il se forme dans cette région une couche pauvre en solvant, due à l'intervention de cette substance dans la réaction d'électrode.

PRÉFACE

Les problèmes posés récemment par les traitements électrolytiques, par la lutte contre la corrosion et par les générateurs électrochimiques ont incité les chercheurs à s'intéresser aux processus élémentaires qui se succèdent à l'interface métal-électrolyte. Depuis une dizaine d'années, l'étude de l'impédance des cellules électrolytiques constitue une des méthodes d'étude de la cinétique électrochimique, mais la plupart des publications fondamentales se limitent aux impédances des électrodes polarographiques dont l'interface métal-électrolyte est aisément reproductible. Daniel SCHUHMANN a repris ces études avec une électrode soluble dans une solution concentrée. Il s'est proposé d'expliquer les variations avec la fréquence de l'impédance $Z = R - jG$ d'une telle électrode. Afin que la surface soit reproductible, il s'est limité à la dissolution anodique par polissage électrolytique et il a essayé d'expliquer le mécanisme de ce traitement qui intéresse les chercheurs comme les ingénieurs.

Dans la partie théorique de son mémoire, Daniel SCHUHMANN traite des expressions analytiques des processus élémentaires pouvant se dérouler à l'interface métal-électrolyte. Le lecteur y trouve un rappel des expressions proposées dans la littérature étrangère, mais ces expressions sont présentées d'une façon inhabituelle en électrochimie à cause de l'utilisation du plan complexe et des propriétés géométriques spécifiques de chaque modèle. Puis l'auteur envisage des combinaisons de processus élémentaires qui aboutissent à des expressions analytiques de l'impédance pouvant conférer à celle dernière un caractère inductif à certaines fréquences, capacitif à d'autres.

Des calculs basés sur les résultats obtenus par superposition au courant d'électrolyse d'un courant alternatif faible et de fréquence variant entre quelques hertz et quelques dizaines de kilohertz permettent d'établir l'expression d'une impédance représentative de certains processus qui se déroulent au cours du polissage anodique d'un métal.

Nous pensons que le travail de Daniel SCHUHMANN sera utile à d'autres chercheurs car il met à la disposition des électrochimistes des méthodes de calcul applicables à d'autres phénomènes que le polissage électrolytique.

I. EPELBOIN,
Directeur Scientifique au C.N.R.S.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
AVANT-PROPOS	1
NOTATIONS	3

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION DES PHÉNOMÈNES ÉLÉMENTAIRES AUX ÉLECTRODES

INTRODUCTION. — <i>Présentation des différentes méthodes</i>	9
--	---

CHAPITRE PREMIER

1 Processus simples	12
1,1 Le transfert de charge. Surtension de transfert	12
1,11 Réactions rédox	12
1,12 Réactions de transfert dans le cas d'un dépôt métallique sur l'électrode ou d'une électrode soluble	14
1,2 Le transport de masse. Surtension de concentration	14
1,21 Généralités	14
1,22 Surtension de diffusion	15
1,221 Études en courant continu	15
1,222 Études en courant alternatif	16
1,223 Études par impulsions	17
1,23 Surtension de réaction	17
1,231 Études en courant continu	17
1,232 Études en courant alternatif	18
1,2321 Réactions en volume	18
1,2322 Réactions en surface	19

CHAPITRE II

2 Quelques exemples de mécanismes d'électrodes complexes	21
2,1 Influence de la subdivision de la réaction d'électrode en réactions partielles	21
2,11 Méthodes stationnaires	21
2,12 Méthodes par impulsions	22

	PAGES
2,13 Relevé des spectres d'impédance	22
2,131 Influence du recouvrement total de l'électrode par les substances oxydée et réduite lors d'une réaction de transfert réversible...	22
2,132 Influence du recouvrement de l'électrode dans le cas de plusieurs réactions	22
2,133 Influence des substances présentes en faible quantité sur l'électrode	23
2,2 Influence des couches recouvrant l'électrode.....	24
2,21 Généralités	24
2,22 Caractéristiques des couches par les méthodes de la cinétique électrochimique	24

CHAPITRE III

3 Étude des variations du courant et de l'impédance en fonction de la tension pour mécanisme d'électrode comprenant deux réactions de transfert.....	25
3,1 Un phénomène de transport gêne l'arrivée à l'anode de l'accepteur de cations	26
3,11 Calcul de la courbe $I = f(V)$	26
3,12 Calcul des variations de l'impédance avec la tension.....	26
3,2 Un phénomène de transport gêne le départ vers la solution de la substance oxydée	28
3,21 Calcul de la courbe $I = f(V)$	28
3,22 Calcul des variations de l'impédance avec la tension	28
3,23 Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension	29

CHAPITRE IV

4 Relation entre les phénomènes de transport ou les réactions chimiques et les impédances faradiques et leur caractère inductif	30
4,1 La réaction d'électrode se subdivise en un nombre quelconque de réactions en surface	31
4,2 La réaction d'électrode comprend un nombre quelconque de réactions en volume	34
4,21 Cas général	34
4,22 Cas particulier de deux réactions	39
4,221 Deux substances en faible quantité	39
4,222 On tient compte de la troisième substance	40
4,23 Discussion sur les impédances de réaction en volume	42
4,3 Influence de la migration, de la convection et des gradients de viscosité... ..	43
4,31 Généralités	43
4,32 Influence de la migration	43
4,321 La réaction d'électrode ne comporte pas de réaction chimique... ..	43
4,322 La réaction d'électrode comporte une réaction chimique en volume	46

4,323	La réaction d'électrode comporte plusieurs réactions chimiques en volume	48
4,33	Influence de la convection	49
4,34	Influence des gradients de viscosité	51
4,341	Diffusion du produit de dissolution	52
4,342	Diffusion de l'accepteur de cations dissous	53
4,343	Diffusion du solvant	54
4,344	Discussion	54
4,4	Influence de la double couche. Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la fréquence et de la température	54

CHAPITRE V

5	Utilisation des mesures d'impédance pour la recherche des mécanismes d'électrode	58
5,1	Analyse des diagrammes d'impédance dans le cas des réactions en surface	59
5,11	Processus 1	59
5,12	Processus 2 et 3	59
5,13	Processus 4 et 5	62
5,14	Processus 6	63
5,15	Processus 7	63
5,16	Processus 8	64
5,2	Analyse des diagrammes d'impédance dans le cas des processus en volume	64
5,21	Processus 9 et 10	64
5,22	Processus 11	68
5,23	Processus 12	69
5,24	Processus 13	71
5,3	Conclusion de la première partie	71

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DE L'ALUMINIUM
EN SOLUTION ÉTHYLIQUE DE PERCHLORATE

INTRODUCTION. — <i>Rappel des théories du polissage électrolytique et de quelques particularités de ce type de dissolution</i>	75
--	----

CHAPITRE VI

6	Résultats	79
6,1	Étude à l'aide d'impulsions	79
6,2	Mesures d'impédance. Méthodes expérimentales	83

	PAGES
6,3 Étude des variations de l'impédance avec la fréquence	86
6,31 Généralités	86
6,32 Étude aux fréquences les plus élevées	88
6,33 Analyse du diagramme dans son ensemble	94
6,34 Discussion sur les résultats des mesures en fonction de la fréquence...	97
6,4 Étude de l'impédance en fonction de la température	101
6,41 Résultats expérimentaux	101
6,42 Critiques des interprétations mécaniques	102
6,5 Étude en fonction de la tension anodique	104
6,6 Influence de la viscosité et des concentrations	106
6,61 Généralités; méthodes expérimentales	106
6,62 Étude en fonction de la température	107
6,63 Influence de la concentration en perchlorate et en eau	109
6,7 Discussion	113
Conclusion	116
BIBLIOGRAPHIE.	
Première partie	117
Deuxième partie	119

AVANT-PROPOS

Le passage du courant en régime permanent dans une cellule électrolytique s'explique par l'existence aux électrodes de réactions impliquant un échange d'électrons (dit transfert) entre l'électrode et la solution. La réaction globale d'électrode peut s'effectuer en une seule étape. Elle se réduit alors à la réaction électrochimique ou de transfert. La réaction globale peut aussi s'effectuer en plusieurs étapes. En plus de la ou des réactions de transfert, elle peut comprendre des réactions purement chimiques qui se produisent, soit sur la surface de l'électrode, soit dans la solution. Les substances impliquées dans les réactions peuvent être transportées vers l'électrode ou à partir de celle-ci vers le sein de la solution sous l'effet de forces très diverses. La recherche des réactions partielles d'électrode et des types de transport dont l'ensemble constitue le mécanisme d'électrode, forme le problème fondamental de la cinétique électrochimique. Cette recherche s'exécute à l'aide de plusieurs méthodes. Parmi celles-ci, nous accorderons la plus grande importance à la mesure de l'impédance faradique car, nous le verrons, elle semble une des plus intéressantes. Les principaux aspects théoriques développés jusqu'à maintenant l'ont été par H. GERISCHER [1], [2], [3] et D.C. GRAHAME [4]. Leurs modèles sont basés sur des hypothèses simples, suffisantes dans bien des cas. Mais ils ne permettent pas d'expliquer le comportement de certaines électrodes solubles. Par exemple, l'impédance mesurée pendant la dissolution de certaines anodes subissant le polissage électrolytique présente un caractère inductif dans un domaine de fréquence limité.

Or, la double couche électrique, les couches solides qui recouvrent parfois les électrodes et les processus d'électrode simples considérés jusqu'à présent entraînent tous l'apparition d'impédances à caractère capacitif, quelle que soit la fréquence.

Les modèles simples sont donc insuffisants. C'est pourquoi nous avons essayé de généraliser les théories existantes pour des modèles plus complexes, en nous attachant particulièrement à la méthode des impédances. Nous avons vérifié l'intérêt de ces théories nouvelles pour la recherche du mécanisme de dissolution lors du polissage électrolytique. Ce travail se divise donc en deux parties : une partie théorique et une partie consacrée à une application.

Dans la première partie nous avons rappelé d'abord les résultats relatifs aux processus les plus simples (chap. I) et un peu plus complexes (chap. II) extraits de la littérature en montrant l'intérêt d'une nouvelle représentation de l'impédance. Nous avons montré ensuite (chap. III) comment on peut relier les variations de l'impédance avec la tension et les courbes courant-tension pour des processus comprenant deux réactions de transfert. Puis, nous avons proposé des calculs permettant d'aboutir aux

équations caractéristiques donnant les variations de l'impédance avec la fréquence quand on tient compte des éléments suivants : présence de plusieurs réactions en surface ou en volume, transport par diffusion, migration et convection (chap. IV). Nous avons enfin exposé des méthodes de calcul numérique qui permettent de vérifier les différentes formules donnant l'impédance en fonction de la fréquence (chap. V).

Nous avons exposé dans la seconde partie des résultats expérimentaux relatifs à un exemple particulier de polissage électrolytique, celui de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Nous avons d'abord rappelé certains résultats déjà connus dans la littérature, relatifs au polissage électrolytique et les diverses théories auxquelles ils ont donné lieu (*Introd.*, 2^e part.). Nous avons exposé les résultats obtenus par une technique d'impulsions (§ 6,1) et surtout par la méthode d'impédances (§§ 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6) en fonction des divers paramètres envisagés dans la première partie. Nous avons enfin résumé dans la discussion (§ 6,7) les résultats obtenus et montré les renseignements qu'on peut en déduire sur le mécanisme d'électrode.

NOTATIONS

A, A ⁻ , A ^{z-}	Symbole chimique d'un agent complexant.
a	Constante de migration = $\frac{zF}{RT}$.
α	Coefficient de transfert.
α	Angle de dispersion dû à la migration.
α_1, α_2	Angles de dispersion (formules de Cole-Cole).
b_1, b_2	} Coefficients de Tafel.
b, b'	
β	Angle de dispersion (formule de Davidson et Cole).
C.....	Capacité.
C _d	Capacité de double couche.
C*, C**	Capacités complexes.
C ₁ , C ₂	Parties réelle et imaginaire de C* ou C**.
C ₀ , C _∞	Limites de C* à fréquence nulle et infinie.
c _i	Concentration en volume de S _i .
⁰ c _i	Valeur de c _i à l'équilibre.
D _i	Coefficient de diffusion de S _i .
Δq	Variation alternative de q.
E.....	Champ électrique.
e ⁻	Électron.
ε	Potentiel.
ε*, ε ₀ , ε _∞	Permittivité complexe et ses limites à fréquence nulle et infinie.
η	Viscosité cinématique.
f	Fréquence du courant alternatif.
F.....	Valeur du faraday.
Φ.....	Flux d'une substance.
φ	Angle de phase de l'impédance.
G	Partie imaginaire changée de signe de l'impédance.
g	Facteur de l'impédance de transport dû à la substance oxydée.
γ	Terme caractérisant l'influence de la migration sur l'impédance.
h.....	Facteur de l'impédance de transport dû à la substance réduite.
I	Courant faradique.
I ⁺	Courant partiel anodique.
I ⁻	Courant partiel cathodique.
I ₀	Courant d'échange.
J.....	Densité de courant.

j	$\sqrt{-1}$.
j	Rang d'une réaction.
K	Facteur de Z_R fonction de V .
k_1, k_2	Constantes de vitesse des réactions de transfert.
k, k'	Constantes de vitesse des réactions chimiques.
L	Courant limite.
L	Inductance.
L_j	Courant limite pour $c_i(x=0) = 0$.
M	Symbole chimique d'un métal.
ν_i	Coefficient stoechiométrique de S_i .
ν_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j .
Ox	Symbole chimique d'une substance oxydée à l'électrode.
o_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j (côté oxydé).
p_i^j, p_i^j	Ordres de réaction de S_i dans la réaction j .
q	Symbole d'une grandeur quelconque.
\bar{q}	Valeur stationnaire de q .
q^e	Valeur à l'équilibre de q .
ω	Pulsation du courant alternatif.
\Re	Partie réelle de Z .
R	Constante des gaz parfaits.
R	Résistance.
R_1	Facteur d'une impédance de réaction positive.
R_2	Facteur d'une impédance de réaction négative.
R_T	Résistance de transfert.
R_s	Résistance en série.
R_0, R_∞	Résistances limites à fréquence nulle et infinie.
Red	Symbole chimique d'une substance réduite à l'électrode.
r_i^j	Coefficient stoechiométrique de S_i dans la réaction j (côté réduit).
ρ	Densité.
ρ_e	Résistivité de l'électrolyte.
S_i	Substance intervenant dans un processus donné.
s_i	Concentration en surface de S_i .
s_i^e	Concentration en surface de S_i à l'équilibre.
T	Température absolue.
t	Temps.
t_A, t_B	Nombre de transport des ions A et B.
l	Rayon vecteur joignant un point courant au point limite à fréquence nulle.
θ_j	Temps de transition caractéristique de S_i .
τ, τ_1, τ_2	Temps de relaxation des grandeurs complexes.
u	Fréquence réduite.
V	Surtension.
v	Rayon vecteur joignant un point courant au point limite à fréquence infinie.
\vec{v}	Vitesse de la solution en un point.

v^j	Vitesse de la réaction de rang j .
W	Énergie d'activation de la viscosité.
X_j	Fréquence de relaxation du $j^{\text{ème}}$ terme de l'impédance.
x	Distance à l'électrode plane.
ξ	Longueur d'onde complexe des concentrations.
y	Distance verticale le long de l'électrode.
Z	Impédance faradique.
Z_1, Z_2, Z_3	Termes de l'impédance : premier terme positif, terme négatif, terme positif en BF.
Z_R	Impédance de réaction.
Z_{red}	Impédance réduite.
z	Valence de transfert.
z^j	Valence de transfert pour la réaction de rang j .
ζ	Potentiel de la double couche diffuse.

PREMIÈRE PARTIE

DÉTERMINATION DES PHÉNOMÈNES ÉLÉMENTAIRES
AUX ÉLECTRODES

INTRODUCTION

PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

Diverses méthodes expérimentales quantitatives permettent de déterminer la nature des phénomènes qui se produisent à une électrode puis de préciser les espèces chimiques impliquées dans les diverses étapes de la réaction globale. Les résultats obtenus ne sont utilisables quantitativement qu'à une condition : il faut connaître l'influence de ces phénomènes sur les grandeurs mesurées. Ceci nécessite le développement de calculs théoriques différents pour chaque type de réaction globale et pour chaque méthode. Comme les formules obtenues à partir des modèles les moins simplifiés sont assez compliquées, il faut enfin mettre au point des procédés numériques qui permettent d'en effectuer la vérification à partir des résultats expérimentaux.

On peut diviser les méthodes expérimentales actuellement utilisées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes cinétiques.

Les premières sont employées depuis très longtemps. Elles consistent à relever les courbes stationnaires courant-tension, chaque point correspondant à l'établissement d'un régime permanent. Mais il est difficile de séparer l'influence des divers processus par l'analyse de la courbe dès que le mécanisme devient un peu complexe.

Cette difficulté a entraîné la mise au point des méthodes cinétiques. Celles-ci comprennent actuellement :

- 1° les méthodes d'impulsions;
- 2° les méthodes potenti- et intensiocinétiques;
- 3° les relevés des spectres de l'impédance différentielle;
- 4° l'étude du redressement faradique.

Les méthodes d'impulsions peuvent être subdivisées en :

1° méthodes d'impulsions soit potentiostatique soit galvanostatique et en la méthode de double impulsion.

a) La méthode d'impulsions potentiostatique consiste à imposer une brusque variation de la tension et à relever la courbe donnant le courant en fonction du temps.

b) La méthode galvanostatique consiste à imposer une brusque variation du courant et à relever la courbe donnant la tension en fonction du temps.

Pour abrégé le langage, nous désignerons par la suite les courbes ainsi obtenues : courbes transitoires. On pourrait aussi distinguer les impulsions de mise en circuit et celles de coupure, mais nous verrons dans la seconde partie que les deux types présentent de grandes ressemblances.

c) La méthode de double impulsion galvanostatique a été mise au point par H. GERISCHER et M. KRAUSE [5] pour éliminer l'influence de la charge de la double couche dans l'étude des processus rapides et a été beaucoup utilisée depuis (par *ex.* [6], [7]). Elle consiste à imposer à l'électrode une impulsion de courant très brève mais de valeur très élevée, destinée à charger la double couche, puis une seconde impulsion de valeur beaucoup plus faible mais de durée beaucoup plus élevée.

2° Les méthodes potenti- (ou intentio-) cinétiques consistent à relever le courant (ou la tension) quand on impose à la tension (ou au courant) des variations continues en fonction du temps suivant une loi déterminée, le plus souvent une loi linéaire [8], [9]. Remarquons que pour des vitesses de variation suffisamment faibles, les résultats tendent vers ceux obtenus au moyen des méthodes stationnaires. Pour des vitesses quelconques, on aboutit à des formules extrêmement complexes même pour des processus simples [8], [9]. La théorie n'a pu encore être développée que pour un nombre très restreint de processus, ce qui limite actuellement l'intérêt de la méthode.

3° Le relevé des spectres d'impédance s'effectue à l'aide d'une polarisation alternative de faible amplitude associée ou non à une polarisation continue [3], [4]. L'impédance qu'on mesure, que nous désignerons par impédance différentielle globale, comprend en série l'impédance différentielle de chaque électrode et la résistance de l'électrolyte. La capacité propre de la cellule, en parallèle sur cette résistance est, en général, négligeable. Si l'aire d'une électrode est très supérieure à celle de l'autre, on peut négliger l'impédance de cette première électrode. L'impédance mesurée ne comprend plus alors que la résistance de l'électrolyte en série sur l'impédance différentielle de la petite électrode. Celle-ci comprend la capacité de double-couche en parallèle sur une impédance dite faradique qui est la grandeur recherchée. Nous la définirons comme le rapport des variations alternatives ΔV et ΔI de la tension et du courant associées uniquement aux processus d'électrode qui aboutissent au passage du courant permanent, ΔV ou ΔI étant imposé et choisi assez petit pour que ce rapport ne dépende pas du

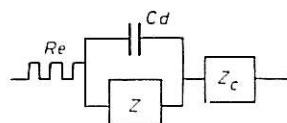


Fig. 1. — Schéma représentatif de l'impédance mesurée.

niveau alternatif. Nous excluons ainsi de la notion d'impédance faradique, la contribution Z_c à l'impédance mesurée due à des couches de nature quelconque présentes éventuellement sur l'électrode; une telle contribution se branche en série sur l'ensemble impédance faradique-capacité de double couche (*fig. 1*).

Insistons sur le fait que cette définition de l'impédance faradique, conforme à la terminologie de K. J. VETTER [10] est très générale. Nous verrons dans la suite que l'impédance faradique englobe ainsi un certain nombre de termes dus à des phénomènes très divers.

Remarquons que les renseignements fournis par les méthodes d'impulsions simples et ceux obtenus à partir des spectres d'impédance sont théoriquement équivalents dans certaines conditions de linéarité puisque la transformation de Laplace-Carson permet de déduire ces spectres des courbes transitoires [11].

4° Quand les processus d'électrode sont très rapides, même pour des tensions alternatives de quelques millivolts, ΔI par exemple ne peut plus être assimilé à une fonction sinusoidale si c'est ΔV qui est imposé, et la notion d'impédance doit être élargie. ΔI (ou ΔV) s'exprime à l'aide d'un développement en série de puissances de

fonctions trigonométriques qui peut se ramener à une série de Fourier comprenant un terme constant. C'est l'étude de celui-ci qui fait l'objet de la méthode du redressement faradique [12], [13], [14], [15], etc.

Une nouvelle méthode très intéressante a été développée ces dernières années, celle de l'électrode tournante. Comme son utilisation doit faire l'objet d'une autre thèse préparée au laboratoire, nous ne nous y intéresserons pas ici.

Nous ne ferons allusion dans ce mémoire qu'aux méthodes stationnaires, aux méthodes d'impulsions simples et aux mesures d'impédance. En effet, nous avons affaire dans la seconde partie à des processus lents où les méthodes de double impulsion et de redressement faradique présentent peu d'intérêt. D'autre part, les résultats obtenus par les mesures d'impédance indiquant clairement que nous étudions un mécanisme complexe, nous avons laissé de côté les méthodes potentio- ou intentiocinétiques et nous serons amenés à nous intéresser presque exclusivement à la méthode d'impédance.

La seconde partie concerne des anodes solubles, mais les théories présentées dans la première partie peuvent trouver une application plus générale. Elles pourraient éventuellement être appliquées aux électrodes inattaquables. Il est donc intéressant de présenter les différents types d'électrodes métalliques.

PROCESSUS SIMPLES

Dans tout ce qui va suivre, nous considérerons uniquement des électrodes métalliques planes dont les dimensions sont suffisantes pour qu'on puisse négliger tout effet de bord. La généralisation à d'autres formes d'électrodes, par exemple la forme sphérique ne présente d'ailleurs pas en général de grandes difficultés.

1,1 LE TRANSFERT DE CHARGE. SURTENSION DE TRANSFERT

Tout mécanisme d'électrode comprend nécessairement un échange d'électrons entre l'électrode et une substance adsorbée issue de la solution. On considère généralement que cet échange ou transfert s'effectue sur la surface de l'électrode puisque les solutions électrolytiques ne sont pas conductrices d'électrons. On distingue deux sortes de réactions de transfert : celles qui s'effectuent entre des produits existant en solution ou réactions rédox et celles qui concernent le dépôt d'un métal sur l'électrode ou la dissolution de celle-ci.

1,11 Réactions rédox.

Elles sont symbolisées par l'équation :



Red et Ox sont les substances réduite et oxydée présentes en solution et z est la valence de transfert souvent égale à 1. Au voisinage de l'interface électrode-solution, il existe une barrière de potentiel qui doit être surmontée par le porteur de charge pour que la réaction se produise. A l'équilibre, c'est-à-dire quand les courants dans les deux sens se compensent, la barrière a la même valeur pour les deux sens de réaction ; mais l'effet d'un champ électrique est d'augmenter la barrière dans un sens et de la diminuer dans l'autre. Le courant anodique I^+ et le courant cathodique I^- sont donc différents en présence d'un champ électrique. Si on néglige l'effet du potentiel ζ de la double couche diffuse et si aucun autre phénomène n'introduit de perturbation notable, le courant s'écrit :

$$(1,12) \quad I = I^+ - I^- = k^+ c_{\text{red}} \exp\left(\frac{\alpha zP}{RT} \varepsilon\right) - k^- c_{\text{ox}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon\right]$$

où ε est la différence de potentiel aux extrémités de la double couche d'Helmoltz; α le

coefficient de transfert, c'est-à-dire la fraction de potentiel servant à l'activation de la réaction dans le sens anodique; T la température absolue; R la constante des gaz parfaits; z la valence de transfert; F la valeur du faraday; k^+ et k^- les constantes de vitesse dans les directions anodique et cathodique; c_{red} et c_{ox} les concentrations à la surface des substances oxydée et réduite. ε n'est pas une grandeur accessible à l'expérience. On définit une nouvelle grandeur, la surtension, que nous noterons V :

$$(1,13) \quad V = \varepsilon - \varepsilon_0$$

où ε_0 est la valeur de ε à l'équilibre.

On peut alors écrire (1,2) sous la forme :

$$(1,14) \quad I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} V \right) - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} V \right] \right\}.$$

On définit ainsi un courant d'échange I_0 qui dépend des constantes de vitesse, des concentrations à la surface, du potentiel d'équilibre ε_0 et du coefficient de transfert. La surtension qui apparaît dans (1,14) est dite surtension de transfert [10]. La détermination des constantes de vitesse revient à celle de I_0 et α . Pour montrer qu'on a affaire à un processus de transfert simple, il suffit de vérifier que la courbe expérimentale $I = f(V)$ obéit à (1,14). Notons que l'expression du courant d'échange dépend de paramètres non explicités dans (1,12), quand une des substances oxydée ou réduite résulte de l'équilibre chimique dû à des réactions rapides ou encore quand le potentiel ζ de la double couche diffuse a une valeur notable devant la surtension ([10], pp. 111-113).

Pour des surtensions suffisamment élevées, anodiques ou cathodiques, et quand l'un des deux termes de (1,14) est négligeable, on obtient les deux relations de TAFEL, de la forme :

$$(1,15) \quad \log I = a + b V$$

évidemment très faciles à vérifier, où les deux couples de coefficients a et b se déduisent immédiatement de (1,14).

Le calcul de l'impédance faradique est très simple pour un processus de transfert puisqu'il se réduit à la dérivation de (1,14), soit :

$$(1,16) \quad \frac{1}{Z} = \frac{I_0 z F}{RT} \left\{ \alpha \exp \left(\frac{\alpha z F V}{RT} \right) + (1 - \alpha) \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F V}{RT} \right] \right\}.$$

Z se réduit évidemment à une résistance pure, dite résistance de transfert. Beaucoup de mesures ont été réalisées en alimentant la cellule uniquement en courant alternatif, dans des conditions où $V = 0$. C'est donc à l'expression simple :

$$(1,17) \quad R_T = (Z)_{V=0} = \frac{RT}{I_0 z F},$$

qu'on réserve parfois le nom de résistance de transfert (par ex., [10], p. 134). Quand le potentiel ζ n'est pas négligeable, comme une au moins des substances réduite ou oxydée est chargée, la migration électrique peut intervenir et nous verrons plus loin (chap. IV, § 4,32) son influence pour divers processus d'électrode.

1,12 Réactions de transfert dans le cas d'un dépôt métallique sur l'électrode ou d'une électrode soluble.

Dans les réactions rédox, le rôle de l'électrode se réduit à conduire les électrons; elle ne subit aucune modification, aux phénomènes d'adsorption près. Nous allons considérer maintenant les réactions de transfert au cours desquelles la surface de l'électrode se modifie, soit par apport de métal ou dépôt, soit par dissolution de l'électrode. Le dépôt correspond à une surtension cathodique et la dissolution à une surtension anodique. Dans les deux cas, on peut symboliser la réaction de transfert la plus simple par l'équation :



M est le métal qui se dépose ou celui de l'électrode soluble; A est l'agent de solvation ou accepteur de cations; $M^{z+}A$ est l'ion métallique solvaté ou à l'état de complexe dans la solution. La courbe courant-tension obéit encore à l'équation (1,14), I_0 dépendant des concentrations à la surface de l'électrode des substances contenues dans (1,18). Tous les résultats décrits dans le paragraphe 1,11 se généralisent donc à ce nouveau cas. Toutefois, aux très faibles surtensions cathodiques, il faut tenir compte de la diffusion en surface vers les positions cristallines de croissance [16], [17]. On pourrait imaginer que la dissolution comprend une étape semblable pour les faibles surtensions anodiques. W. LORENZ [16] a calculé l'influence de la diffusion en surface sur l'impédance faradique. Nous ne nous y attarderons pas puisque nous nous intéresserons dans la suite uniquement aux surtensions élevées.

1,2

**LE TRANSPORT DE MASSE
SURTENSION DE CONCENTRATION**

1,21 Généralités.

La formule (1,12) a été établie en supposant que les concentrations sur l'électrode ne dépendent pas de la surtension : cette hypothèse implique que les processus de transport de masse n'interviennent pas, c'est-à-dire que la vitesse d'arrivée ou de départ des ions est grande devant celle du transfert de charge. Dans le cas contraire, les concentrations c_i des substances S_i impliquées varient au voisinage de l'interface électrode-solution avec la distance x à l'électrode, mais tendent vers leurs valeurs en absence de courant ${}_0c_i$, pour de grandes valeurs de x . Il apparaît une nouvelle surtension appelée surtension de concentration ou de transport, donnée par la formule de Nernst :

$$(1,21) \quad V = \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \log \frac{c_i(x=0)}{{}_0c_i},$$

où la somme est étendue à toutes les substances S_i qui interviennent dans la réaction de transfert. ν_i est le facteur stoechiométrique correspondant à S_i . La variation des concentrations peut être due, à la diffusion, à la migration, à la convection ou à des réactions chimiques s'effectuant sur l'électrode ou à son voisinage. On s'est borné en général, pour l'étude en courant alternatif, à calculer l'influence de la diffusion et des réactions chimiques. Dans tout ce qui va suivre jusqu'au paragraphe 4,3, nous négligerons

également l'influence des autres facteurs. Nous distinguerons alors ([10], pp. 256 à 261) la surtension de diffusion et la surtension de réaction. Les deux types ont pour effet l'apparition d'un courant limite pour une concentration nulle à l'électrode de la substance qui diffuse ou provient d'une réaction. Mais les expressions des courbes $I = f(V)$, des courbes transitoires et des spectres de l'impédance faradique sont différentes pour chaque type de processus. H. GERISCHER [3] a donné une relation générale très importante qui relie l'impédance de concentration aux paramètres de la réaction de transfert. En explicitant les concentrations de la substance réduite et de la substance oxydée dans la réaction de transfert, c_{red} et c_{ox} , le courant stationnaire s'écrit :

$$(1,22) \quad \bar{I} = \bar{I}^+ - \bar{I}^- = \bar{I}_0 \left\{ \frac{\bar{c}_{\text{red}}(x=0)}{o c_{\text{red}}} \exp \left[\frac{\alpha z F V}{RT} \right] - \frac{\bar{c}_{\text{ox}}(x=0)}{o c_{\text{ox}}} \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F V}{RT} \right] \right\}.$$

Nous notons \bar{q} la valeur stationnaire de toute grandeur q et oq , sa valeur en absence de courant. A l'aide d'une méthode de calcul que nous reprendrons plus loin dans un exemple plus complexe, H. GERISCHER trouve pour l'impédance faradique une relation générale :

$$(1,23) \quad Z = \frac{RT}{zF} \frac{1}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} + \frac{RT}{zF} \left[\frac{\bar{I}^+ h}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} + \frac{\bar{I}^- g}{\alpha \bar{I}^+ + (1-\alpha) \bar{I}^-} \right].$$

avec :

$$(1,24) \quad h = \frac{-1}{\bar{c}_{\text{red}}(x=0)} \frac{\Delta c_{\text{red}}(x=0)}{\Delta I}; \quad g = \frac{1}{\bar{c}_{\text{ox}}(x=0)} \frac{\Delta c_{\text{ox}}(x=0)}{\Delta I}.$$

Nous notons Δq la variation alternative de toute grandeur q . g et h varient avec la fréquence suivant des fonctions caractéristiques du processus de transport. Le premier terme de (1,23) est la résistance de transfert. Le second est l'impédance de concentration. On voit qu'elle dépend des courants partiels anodique et cathodique et de α . Elle dépend de la fréquence par l'intermédiaire des variations de concentration suivant des lois différentes pour chaque type de processus. La formule (1,23) montre l'intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension d'électrode. Nous verrons plus loin celui des mesures en fonction de la fréquence.

1,22 Surtension de diffusion.

1,221 ÉTUDES EN COURANT CONTINU.

Quand le processus d'électrode est tel que la surtension de transfert soit négligeable devant la surtension de diffusion, l'équation de la courbe $I = f(V)$ se déduit immédiatement de la loi de Nernst (1,21) en y reportant:

$$(1,25) \quad \frac{c_i(x=0)}{o c_i} = 1 - \frac{I}{L_i},$$

où L_i est le courant limite correspondant à une concentration nulle de la substance S_i sur l'électrode. On trouve :

$$(1,26) \quad V = \frac{RT}{zF} \nu_i \log \left(1 - \frac{I}{L_i} \right).$$

L'obtention de cette loi nécessite des conditions de migration particulières. Elle est valable en présence d'un excès d'électrolyte support ou en présence d'un électrolyte binaire à un facteur constant près ([10], pp. 139 à 149).

Si la surtension de transfert n'est pas négligeable, il faut considérer les variations de concentration dans l'équation de transfert, donc utiliser (1,22). En y reportant (1,25), si on peut négliger un des courants partiels, par exemple le courant cathodique et si la diffusion de la substance réduite intervient seule, créant un courant limite L , on obtient :

$$(1,27) \quad I = I_0 \left(1 - \frac{I}{L}\right) \exp\left(\frac{\alpha zFV}{RT}\right).$$

(1,25) et (1,27) donnent une variation exponentielle en fonction de V de $L - I$ ou de $\frac{L - I}{I}$ si une seule substance intervient. Mais les expressions sont bien plus compliquées dans le cas de plusieurs substances.

Ainsi la présence d'un gradient de concentration au voisinage de l'électrode peut faire apparaître une surtension. Mais, de plus, si l'appauvrissement en ions diminue la conductibilité, ce gradient entraîne l'apparition d'une chute ohmique importante dans la couche de diffusion. Pour une couche de diffusion linéaire, on trouve [18], [10], p. 297) :

$$(1,28) \quad V_{\Omega} = t_A \frac{RT}{z_A F} \left(1 + \left|\frac{z_A}{z_B}\right|\right) \log\left(1 - \frac{I}{L}\right),$$

où z_A et z_B sont les nombres de charges portés par les ions de l'électrolyte et t_A le nombre de transport de A. Il est très remarquable que cette chute ohmique varie avec le courant comme la surtension et peut avoir un ordre de grandeur comparable.

1,222 ÉTUDES EN COURANT ALTERNATIF.

J.E.B. RANGLES [19] et B. ERSCHLER [20] établissent en 1947 le calcul de l'impédance faradique pour le cas où le transport par diffusion des substances impliquées dans la réaction de transfert limite le courant. K.J. VETTER [21] généralise pour le cas où la réaction de transfert comprend plus de deux substances pouvant diffuser et H. GERISCHER [3] pour la superposition d'une polarisation continue à la polarisation alternative. Dans les trois cas, l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert et de l'impédance de diffusion Z_d . Celle-ci varie en fonction de la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ comme :

$$(1,29) \quad Z_d \propto (1 - j) \omega^{-1/2}$$

où $j = \sqrt{-1}$.

Une fois éliminée la capacité de double couche, si l'on représente la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance faradique en fonction de $\omega^{-1/2}$, on obtient deux droites. La seconde passe sur l'origine et l'écart représente la résistance de transfert.

Comme le processus de diffusion se rencontre souvent, notamment en polarographie, ce type de représentation est couramment utilisé. Mais il ne donne des graphiques simples, donc intéressants, que pour ce processus particulier. Comme nous l'illustrerons par la suite, il est beaucoup plus intéressant d'avoir recours à une autre représentation que nous utilisons dans notre laboratoire et que nous allons décrire : l'impédance y est donnée par un seul diagramme tracé dans le plan complexe $Z = \Re - jG$, où \Re est la partie réelle et $-G$ la partie imaginaire de l'impédance, chaque point étant gradué en fréquence. Nous introduisons le signe moins dans la définition de G afin que les réactances

capacitives habituelles en cinétique électrochimique correspondent à des valeurs de G positives. D'après (1,29), on voit que le diagramme caractéristique du processus étudié ici est une droite inclinée à 45° sur les axes, coupant l'axe réel en un point dont l'abscisse représente la résistance de transfert.

1,223 ÉTUDES PAR IMPULSIONS.

Les méthodes de mises en circuit galvanostatiques ou potentiostatiques ne sont intéressantes pour l'étude du mécanisme que si la charge de la double couche se produit avec une vitesse suffisamment grande. On peut alors admettre que la courbe transitoire ne dépend que du processus d'électrode. Par exemple, pour une diffusion pure, la méthode galvanostatique donne [22] :

$$(1,210) \quad V = \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \log \left(1 \pm \sqrt{\frac{t}{\theta_i}} \right),$$

où t représente le temps après l'impulsion et θ_i le temps de transition, caractéristique de la substance S_i et proportionnelle à son coefficient de diffusion. Il représente le temps nécessaire pour que la concentration c_i s'annule à l'électrode. On trouve des expressions plus compliquées que (1,210) si la surtension de transfert ou la convection ne sont pas négligeables ([10], pp. 184-188 et pp. 275-279). L'analyse des variations de V en fonction du temps en utilisant (1,210) n'est possible que s'il existe une seule substance diffusante ou si les temps de transition ont des ordres de grandeur très différents.

1,23 Surtension de réaction.

1,231 ÉTUDES EN COURANT CONTINU.

La surtension de réaction est due à des réactions chimiques précédant ou suivant le transfert de charge. On s'est d'abord intéressé uniquement aux réactions qui peuvent être considérées comme s'effectuant en un seul stade et qui aboutissent à la formation de substances solubles ou gazeuses. Les premières correspondent souvent à des réactions qui se déroulent dans le volume de la solution situé au voisinage de l'électrode (réactions homogènes) [1], [3]. Les secondes ont plutôt lieu sur la surface même de l'électrode (réactions hétérogènes) [2], [3]. Pour la première catégorie, la distribution des concentrations au voisinage de l'électrode dépend de la diffusion des substances. Par contre, la diffusion peut ne pas intervenir dans la deuxième catégorie de réactions. Dans les deux cas, on peut symboliser le processus le plus simple (une seule réaction chimique) par le système :



La substance S_3 étant supposée en excès, la réaction chimique est du pseudo-premier ordre si $\nu_2 = 1$.

Contrairement aux réactions de transfert, la vitesse des réactions purement chimiques ne dépend pas du potentiel. La surtension de réaction provient, d'après l'équation de Nernst (1,21), des variations dues aux réactions chimiques de la concentration de S_1 à l'électrode.

Les deux types de réaction entraînent l'existence d'un courant limite, mais les expressions des courbes $I = f(V)$ sont assez complexes. De même, les fonctions du temps [10] qui apparaissent quand on emploie les méthodes d'impulsions semblent très difficiles à vérifier. Nous allons voir par contre que les études en courant alternatif conduisent à des résultats relativement simples.

1,232 ÉTUDES EN COURANT ALTERNATIF.

1.2321 Réactions en volume.

Si la substance S_3 du système (1,211) est présente en excès, le calcul de l'impédance faradique est relativement simple [1], [3]. L'impédance de réaction Z_R , qui s'ajoute à la résistance de transfert, est la somme de deux termes Z_1 et Z_2 [1] tels que :

$$(1,212) \quad \frac{1}{Z_1^2} \propto D_1(j\omega + k') + D_2(j\omega + k) \pm \left\{ \left[D_1(j\omega + k') + D_2(j\omega + k) \right]^2 - 4 D_1 D_2 \left[(j\omega)^2 + j\omega(k + k') \right] \right\}^{1/2},$$

où D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion de S_1 et S_2 , k et k' les constantes de vitesse de la réaction chimique [éq. (1,211)].

Si $D_1 = D_2 = D$, la formule de l'impédance se simplifie considérablement et peut s'écrire, pour une réaction du premier ordre :

$$(1,213) \quad Z_R \propto \frac{0c_1}{\sqrt{k + k' + j\omega}} + \frac{0c_2}{\sqrt{j\omega}},$$

où $0c_1$ et $0c_2$ sont les concentrations à l'équilibre de S_1 et S_2 . Le second terme de (1,213) a la forme d'une impédance de diffusion. Nous avons calculé le diagramme qui représente le premier terme dans le plan complexe en utilisant des coordonnées réduites :

$$(1,214) \quad Z_{1,red} = \frac{Z_1}{Z_1(\omega = 0)}$$

et

$$(1,215) \quad u = \frac{\omega}{k + k'}$$

soit :

$$(1,216) \quad Z_{1,red} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju}}$$

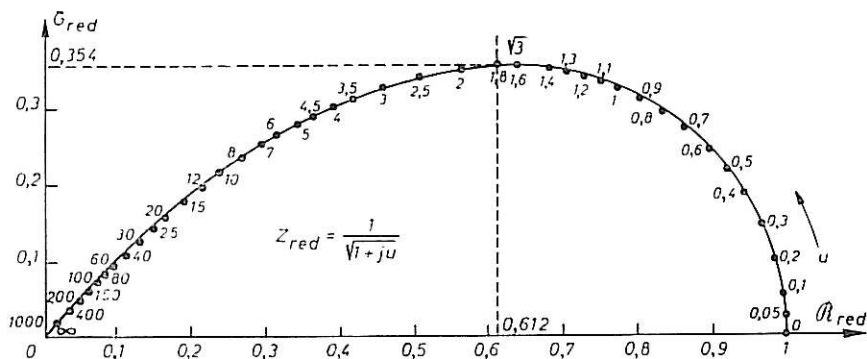


Fig. 2

Nous avons reporté ce diagramme sur la *figure 2*. On montre d'après (1,216) que la courbe obtenue est un quart de lemniscate, forme géométrique facile à reconnaître.

Nous allons montrer que les diagrammes s'écartent peu de cette forme quand D_1 et D_2 sont différents.

D'après (1,212), si $D_1 \gg D_2$, on a, approximativement :

$$(1,217) \quad \frac{1}{Z_1^2} < 2D_1(j\omega + k'); \quad \frac{1}{Z_2^2} < \frac{2D_2 j\omega(j\omega + k + k')}{j\omega + k'}$$

De même, si $D_2 \gg D_1$:

$$(1,218) \quad \frac{1}{Z_1^2} < 2D_2(j\omega + k); \quad \frac{1}{Z_2^2} < \frac{2D_1 j\omega(j\omega + k + k')}{j\omega + k}$$

On voit que dans les deux cas, le premier terme est représentable par une lemniscate tandis que le second terme garde la forme d'une impédance de diffusion pour toutes les fréquences si une des constantes de vitesse est très supérieure à l'autre, ou seulement pour les plus hautes et les plus basses fréquences dans le cas général.

Il reste à envisager le cas où D_1 et D_2 sont différents mais du même ordre de grandeur. Nous avons effectué le calcul des diagrammes dans quelques cas pour le premier terme, à partir de son expression réduite à l'aide des paramètres :

$$(1,219) \quad \delta = \frac{k}{k + k'}, \quad \eta = \frac{D_2 - D_1}{D_1}, \quad u = \frac{\omega}{k + k'}$$

D'après (1,20) et (1,27)

$$(1,220) \quad Z_{1,\text{red}} = \frac{\sqrt{2(1 + \eta x)}}{\sqrt{1 + \eta x + (2 + \eta)ju + \sqrt{(1 + \eta x)^2 + 2\eta(2x - 1 + \eta x ju + \eta^2(ju)^2)}}$$

Pour les exemples calculés ($\delta = 0,9$, $\eta = 1$ et $\delta = 0,9$, $\eta = 0,2$), nous avons retrouvé à 0,5 % près les valeurs correspondant à l'expression (1,216). Ainsi un écart de 100 % entre les valeurs de D_1 et D_2 n'entraîne qu'un écart minime par rapport à (1,216). La forme en lemniscate apparaît donc comme beaucoup plus générale qu'il ne semble au premier abord.

D'après les formules simplifiées, comme d'après les formules générales, l'impédance de réaction en volume est donnée par des fonctions irrationnelles de $j\omega$. Nous observerons donc qu'elle ne peut jamais être représentée à l'aide d'un schéma équivalent, si nous restreignons l'usage de ce terme à un schéma constitué de résistances, de capacités, voire d'inductances dont les éléments ne varient pas avec la fréquence. Nous éviterons ainsi la confusion avec la notion de schéma représentatif dont les éléments varient avec cette grandeur [23].

1.2322 Réactions en surface.

Ce type de réactions se rencontre en particulier aux électrodes à dégagement gazeux.

Contrairement au cas précédent, si la diffusion des substances n'intervient pas, l'impédance s'exprime rationnellement en fonction de la fréquence. On a [2], [3] :

$$(1,221) \quad Z_R < \frac{1}{m + j\omega},$$

où m est lié aux constantes de vitesse. Cette impédance admet un schéma équivalent qui comprend une résistance R en parallèle sur une capacité C :

$$(1,222) \quad Z_R = \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

Nous avons effectué le calcul du diagramme représentant l'impédance dans le plan complexe en utilisant des coordonnées réduites comme précédemment, mais avec :

$$(1,223) \quad u = \frac{\omega}{m},$$

soit :

$$(1,224) \quad Z_{R,red} = \frac{1}{1 + ju}$$

Nous avons représenté le diagramme sur la *figure 3*. C'est un demi-cercle centré sur l'axe réel et passant par l'origine pour $\omega = \infty$.

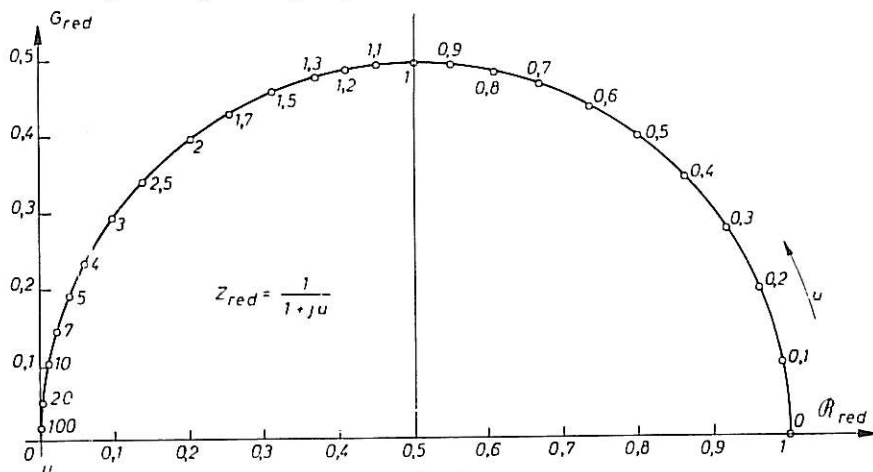


Fig. 3

Si la diffusion des substances intervient, il apparaît des termes en $(j\omega)^{-1/2}$, l'impédance augmente indéfiniment quand la fréquence tend vers zéro. On a :

$$(1,225) \quad Z_R < \frac{1}{j\omega + \frac{1}{\frac{1}{m'} + E(j\omega)^{-1/2}}}$$

où m' et E ne dépendent pas de la fréquence [3]. Il est clair que dans ce cas, l'impédance de réaction n'admet plus de schéma équivalent. La représentation dans le plan complexe des impédances donnerait une famille de courbes à un paramètre, asymptotiques en haute fréquence au cercle caractéristique des réactions en surface et en basse fréquence à la droite à 45° caractéristique de la diffusion.

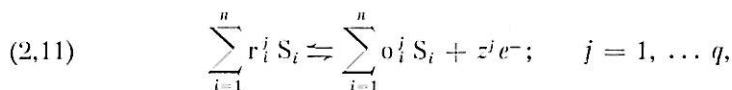
**QUELQUES EXEMPLES DE MÉCANISMES
D'ÉLECTRODES COMPLEXES**

Nous avons rapporté dans le chapitre précédent les résultats théoriques concernant les processus les plus simples. Beaucoup d'études expérimentales ont donné des résultats conformes à ces prévisions théoriques. Mais celles-ci ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en cinétique électrochimique. Mais on ne trouve dans la littérature qu'une étude très fragmentaire des mécanismes électrode plus complexes. Nous les définirons comme l'association de plusieurs stades analogues à ceux étudiés dans le chapitre premier. Mais une telle association, si complexe soit elle, ne suffit pas pour épuiser l'étude de tous les processus d'électrode possibles. En effet, plusieurs facteurs négligés dans le chapitre premier peuvent avoir une influence importante sur le courant faradique. Nous étudierons dans les chapitres suivants quelques-uns de ces facteurs. Dans le chapitre II, nous considérerons d'abord quelques exemples extraits de la littérature concernant l'influence de la division de la réaction d'électrode en plusieurs stades. Nous y adjoindrons une étude rapide sur la contribution à l'impédance différentielle d'impédances non faradiques.

2,1 **INFLUENCE DE LA SUBDIVISION
DE LA RÉACTION D'ÉLECTRODE
EN RÉACTIONS PARTIELLES**

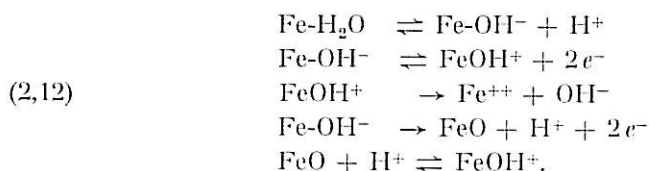
2,11 **Méthodes stationnaires.**

Le problème a été traité successivement par K.J. VETTER [24], R. PARSONS [25], H. MAUSER [26] et A.C. RIDDIFORD [27]. Ce dernier auteur donne la présentation la plus générale. Il a étudié une réaction d'électrode décomposable en un nombre q de réactions partielles qui peuvent comprendre, éventuellement, un transfert de charge et concernant n substances S_i pouvant diffuser dans la solution :



r_i^j et o_i^j sont les coefficients stoechiométriques et z^j les valences de transfert (nulles pour un stade purement chimique). A.C. RIDDIFORD trouve une expression assez complexe de la courbe courant-tension et une expression de la résistance différentielle en courant continu : $\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{I=0}$ qui est la somme des résistances différentielles dues au transfert, aux réactions et à la diffusion. On en déduit la détermination des substances qui participent aux réactions et des facteurs stoechiométriques par l'étude de la variation du courant d'échange en fonction des concentrations [28].

A titre d'exemple, nous citerons une étude concernant la corrosion du fer et relative à des réactions en surface [29]. Le schéma supposé de la dissolution est le suivant :



La notation Fe-S_i signifie qu'une molécule ou un ion S_i est adsorbé sur un atome de fer.

La cinétique du processus est régie par quatre équations différentielles couplées, reliant les concentrations en surface des substances qui interviennent dans (2,12). Ces équations traduisent la concurrence des diverses réactions sur la surface de l'électrode. Mais les auteurs ne résolvent le système différentiel que pour des conditions stationnaires. La variation du courant avec le potentiel est compliquée et seule la variation avec le pH pourrait apporter des arguments en faveur du schéma proposé.

2,12 Méthodes par impulsions.

A.C. TESTA et W.H. REINMUTH [30] ont déterminé les relations entre le courant d'échange et les temps de transition θ . Ces auteurs généralisent les calculs de T.J. BERZINS et P. DELAHAY [31] pour le cas de trois réactions (de transfert et en volume) et donnent les conditions permettant de déterminer l'ordre de succession des deux types de réactions.

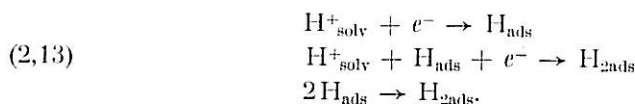
2,13 Relevé des spectres d'impédance.

2131, INFLUENCE DU RECOUVREMENT TOTAL DE L'ÉLECTRODE PAR LES SUBSTANCES RÉDUITE ET OXYDÉE LORS D'UNE RÉACTION DE TRANSFERT RÉVERSIBLE.

L'étude en a été réalisée par H.A. LAITINEN et J.E.B. RANGLES [32]. L'impédance faradique admet un schéma équivalent constitué par une capacité et une résistance en série.

2,132 INFLUENCE DU RECOUVREMENT DE L'ÉLECTRODE DANS LE CAS DE PLUSIEURS RÉACTIONS.

Dans leur étude sur le dégagement cathodique d'hydrogène, H. GERISCHER et W. MEHL [33] effectuent le calcul pour le cas où deux réactions de transfert et une réaction chimique se partagent la surface de l'électrode. L'exemple étudié est symbolisé par le schéma de réactions suivant :



La cinétique du processus est déterminée par une équation différentielle donnant la concentration en surface de H_{ads} .

L'impédance calculée peut s'écrire :

$$(2,14) \quad \frac{1}{Z} = a - \frac{b}{1 + j\omega c}$$

b est inférieur à a et peut être positif ou négatif. a , b , c dépendent des densités de courant partielles. On peut voir facilement que cette impédance s'exprime à l'aide d'un schéma équivalent. Celui-ci est composé d'une résistance en parallèle sur un ensemble comprenant une autre résistance, en série soit avec une capacité (b négatif), soit avec une inductance (b positif). En attribuant des valeurs convenables aux paramètres caractéristiques des réactions de transfert, on peut montrer que l'éventualité b positif n'est pas impossible. Ce travail montre donc qu'une impédance faradique peut être inductive. Les auteurs trouvent que celle de l'électrode d'hydrogène est capacitive, mais il existe des exemples que nous analyserons dans la seconde partie, en particulier celui du polissage électrolytique en présence d'ions ClO_4^- où des impédances d'électrode inductives ont pu être mesurées. Un autre auteur, R. BRODD [34], étudie l'influence des réactions en surface au cours d'une discussion sur l'impédance des piles Leclanché mesurée expérimentalement. Il montre qu'on peut obtenir des suites de résistances et capacités en parallèle. Ceci permettrait d'interpréter l'allure des diagrammes représentant l'impédance dans le plan complexe, obtenus par J. EULER [35] et attribuée par cet auteur à la présence de couches sur les électrodes.

2.133 INFLUENCE D'UNE SUBSTANCE PRÉSENTE EN FAIBLE QUANTITÉ SUR L'ÉLECTRODE.

Ce cas a été étudié par D.C. GRAHAME [4]. Si la substance ne s'adsorbe pas sur l'électrode aussi vite qu'elle est formée, elle ne peut être considérée comme un constituant de la double couche; elle entraîne l'apparition d'une capacité faradique d'expression :

$$(2,15) \quad C = \frac{RT}{zF} \frac{\bar{I}}{\alpha \bar{I}^+ + (1 - \alpha) \bar{I}^-} \bar{c}(x = 0),$$

où $\bar{c}(x = 0)$ est la concentration stationnaire de la substance considérée sur l'électrode. La valeur de cette capacité doit être extrêmement élevée, de l'ordre de $3\,000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. D'après GRAHAME, son influence est négligeable devant celle des autres impédances faradiques. Effectivement, aucune publication à notre connaissance ne rapporte la mesure d'une capacité faradique de cet ordre de grandeur. Remarquons que celui-ci est lié, comme pour une couche matérielle, à la faible épaisseur de la substance. Mais répétons qu'il s'agit pourtant d'une capacité faradique qui se branche en série sur les autres impédances faradiques tandis que la capacité de la double couche se branche en parallèle sur l'ensemble.

2,2 INFLUENCE DES COUCHES RECOUVRANT L'ÉLECTRODE

2,21 Généralités.

Pour beaucoup de processus électrochimiques, on a montré (ou seulement supposé dans certains cas) que la surface métallique n'est pas en contact immédiat avec la solution électrolytique. La substance qui recouvre l'électrode, complètement ou partiellement, peut se manifester par sa structure, son épaisseur et son mode d'adhérence de façons extrêmement diverses. La substance peut être adsorbée ou présente sous forme d'une couche solide. Même dans le cas de l'adsorption, l'épaisseur peut être celle d'une molécule ou beaucoup plus [36]. La réaction de transfert peut s'effectuer grâce au passage des ions dans les défauts de l'édifice cristallin de la couche solide [37], [38]. Dans d'autres cas, une telle couche peut avoir un effet de blocage (formation d'une couche-barrière d'oxyde). C'est ainsi, par exemple, que plusieurs chercheurs interprètent les phénomènes de passivité [39], [40] alors que d'autres invoquent l'action d'une couche adsorbée [41]. Le même problème se pose dans l'interprétation du polissage électrolytique et nous l'étudierons plus en détail dans la seconde partie. Ces exemples montrent la difficulté qu'on rencontre pour déterminer si on a affaire à une couche adsorbée ou à une couche solide. Nous allons voir comment peut se manifester le second type lorsqu'on utilise les méthodes électrochimiques décrites dans l'introduction.

2,22 Caractérisation des couches par les méthodes de la cinétique électrochimique.

Il arrive, en effet, que les couches solides influencent les résultats obtenus par les méthodes de la cinétique électrochimique d'une façon parfois très particulière : comme l'indique la *figure 1*, l'impédance comprend un nouveau terme non faradique Z_c .

Dans certains exemples d'oxydation anodique, le courant conserve une valeur stationnaire quand on augmente la tension [42]. Il se forme une couche résistante dont l'épaisseur est proportionnelle à la tension appliquée. Si on coupe le courant et si la majeure partie de la tension est consommée par chute ohmique dans la couche, la tension doit diminuer aussi vite que le courant, sauf s'il faut tenir compte de la capacité de la couche. Si la résistivité et la permittivité sont constantes dans toute l'épaisseur, la décroissance du courant est donnée par la formule classique de la décharge à travers un condensateur et une résistance en parallèle. Quand la résistivité varie à cause d'un gradient d'ions interstitiels, il semble plus indiqué d'utiliser la méthode d'impédance, car on peut trouver en haute fréquence des expressions approchées assez simples [43] pour Z_c . Par contre, les phénomènes électrochimiques qui peuvent se produire sur les parois des pores engendrent une impédance faradique. D'après R. de LEVIE [44] elle est proportionnelle à la racine carrée de l'impédance relative au même processus pour une électrode plane si les pores ont une longueur assez élevée devant leur diamètre.

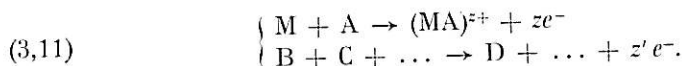
**ÉTUDE DES VARIATIONS DU COURANT
ET DE L'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TENSION
POUR UN MÉCANISME D'ÉLECTRODE
COMPRENANT DEUX RÉACTIONS DE TRANSFERT**

Nous avons indiqué dans les chapitres I et II le comportement qu'on peut prévoir pour une électrode obéissant aux modèles les plus simples considérés en général, puis aux modèles plus complexes, considérés plus rarement et développés dans la littérature. Nous constaterons dans la seconde partie qu'aucun de ces modèles ne permet d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors de certains exemples de polissage électrolytique. Nous avons établi de nouveaux modèles que nous allons présenter avec le calcul des impédances faradiques correspondantes. Nous avons vu dans le cas d'une seule réaction de transfert que l'impédance est le produit de deux facteurs. Le premier ne dépend que de la tension d'électrode et le second varie avec la fréquence suivant une loi variable pour chaque processus. Avant d'établir dans le chapitre suivant les lois caractéristiques de nouveaux modèles, nous allons étudier ici comment varie l'impédance avec la tension dans le cas où l'électrode est le siège de deux réactions de transfert indépendantes. Un modèle ne comportant qu'un seul transfert semble en effet insuffisant pour comprendre l'allure bien connue des courbes courant-tension caractéristiques du polissage électrolytique. La qualité du polissage augmente avec la tension quand on décrit le palier du courant puis diminue brusquement après la fin du palier quand le courant remonte très rapidement. L'augmentation du courant correspond soit à un dégagement gazeux, soit à une dissolution de l'anode. En pensant à cette application, nous nous limiterons au calcul du courant et de l'impédance pour les cas où une seule réaction de transfert (celle qui est prédominante aux plus faibles tensions) est gênée par des phénomènes de transport. Nous sommes alors amenés à distinguer deux cas : celui où le transport concerne la substance oxydable, c'est-à-dire l'accepteur de cations issu de la solution et celui où il concerne la substance oxydée, c'est-à-dire le produit de dissolution.

3,1 UN PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT GÊNE L'ARRIVÉE A L'ANODE DE L'ACCEPTEUR DE CATIONS

3,11 **Calcul de la courbe** $I = f(V)$.

On peut symboliser le mécanisme à l'aide du système de réactions suivant :



A est l'accepteur, ion ou molécule neutre issu de la solution par un processus comprenant éventuellement des réactions chimiques. Négligeons le transport supposé rapide des substances $(MA)^{z+}$ et B, C, D... Une de ces dernières représente le métal M si la deuxième réaction de transfert comporte une dissolution. Nous supposons que cette réaction n'intervient de façon sensible qu'aux tensions les plus élevées. Si I_0 est le courant d'échange de la première réaction et I'_0 celle de la seconde, ceci implique que :

$$(3,12) \quad I'_0 \ll I_0.$$

Si I est le courant donné par la première réaction et I' celui donné par la seconde, le courant total I_t s'écrit :

$$(3,13) \quad I_t = I + I' = I_0 \left[\frac{c_1(x=0)}{c_1} \right] \exp(bV) + I'_0 \exp(b'V).$$

Nous avons utilisé nos notations habituelles en posant $A = S_1$; b et b' sont les deux coefficients de Tafel. L'équation (3,3) suppose que l'interaction entre les deux courants sur l'électrode est négligeable. Une telle hypothèse est valable tant que les concentrations à la surface des substances impliquées dans la deuxième réaction de transfert restent faibles. D'après H. GERISCHER [3], on peut écrire :

$$(3,14) \quad \frac{c_1(x=0)}{c_1} = 1 - \frac{I}{L_1}$$

où la valeur du courant limite L_1 dépend du type de transport et est proportionnel au coefficient de diffusion D_1 . En reportant (3,14) dans (3,13) et résolvant en I , on trouve :

$$(3,15) \quad I_t = \frac{L_1}{1 + \frac{L_1}{I_0} \exp(-bV)} + I'_0 \exp(b'V).$$

Compte tenu de (3,12) on voit que l'expression (3,15) permet de prévoir une courbe courant-tension présentant un palier suivi d'une branche exponentielle.

3,12 **Calcul des variations de l'impédance avec la tension.**

Nous nous inspirerons pour effectuer ce calcul de la méthode utilisée par H. GERISCHER dans le cas d'une seule réaction de transfert [3] (voir § 1,21). La super-

position d'une tension alternative ΔV entraîne l'apparition de variations alternatives du courant total ΔI_t et la concentration Δc_1 . D'après (3,13) :

$$(3,16) \quad \Delta I_t = I_0 \frac{\Delta c_1(x=0)}{oc_1} \exp(b\bar{V}) + I_0 \frac{\bar{c}_1(x=0)}{oc_1} b \exp(b\bar{V}) \Delta V + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}) \Delta V$$

et d'après (3,14) et (3,15) :

$$(3,17) \quad \Delta I_t = I_0 \frac{\Delta c_1(x=0)}{oc_1} \exp(b\bar{V}) + \frac{L_1 b \Delta V}{1 + \frac{L_1}{I_0} \exp(b\bar{V})} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

On trouve donc :

$$(3,18) \quad \frac{1}{Z} = \frac{\Delta I_t}{\Delta V} = \frac{L_1 b}{\left[1 + \frac{L_1}{I_0} \exp(-b\bar{V})\right] \left[1 - \frac{I_0 \exp(b\bar{V}) \Delta c_1(x=0)}{oc_1 \Delta I}\right]} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}),$$

soit approximativement, dès que la tension est supérieure à celle où débute le palier :

$$(3,19) \quad \frac{1}{Z} = \frac{L_1 b oc_1}{I_0 \exp(b\bar{V}) \left[-\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta I}\right]} + I'_0 b' \exp(b'\bar{V}).$$

On voit que l'impédance faradique comprend deux termes en parallèle. Le premier est un facteur de $\Delta c_1(x=0)$. Sur le palier, l'impédance se réduit donc approximativement à l'impédance de transport : la résistance de transfert est négligeable. Le second terme qui est négligeable sur le palier est l'inverse de la résistance de transfert due à la deuxième réaction (3,11).

Étudions comment varie Z avec la tension. En général, $-\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta I_t}$ ne dépend que de la fréquence. Ce terme est rigoureusement indépendant de la tension si le transport ne comporte que des réactions chimiques du premier ordre. Il l'est encore approximativement s'il comporte des réactions d'ordre supérieur [3].

Dans le domaine de tension où l'on peut négliger l'influence de la deuxième réaction de transfert, c'est-à-dire sur le palier et pour les tensions inférieures, on voit facilement d'après (3,18) ou (3,19) que l'impédance est une fonction croissante de la tension.

On peut en outre remarquer que sur le palier, l'impédance de transport est inversement proportionnelle au courant limite L_1 .

Envisageons maintenant le domaine de tension où I' n'est plus négligeable devant I . Le premier terme (3,18) décroît avec la tension comme $\exp(-b\bar{V})$. Le second croît au contraire comme $\exp(b'\bar{V})$. Quelles que soient les valeurs de b' et de I'_0 , le second terme devient prépondérant pour une tension suffisamment élevée. L'impédance finit donc par être décroissante. Autrement dit, elle admet un maximum.

Comme l'impédance de transport tend vers zéro quand la fréquence augmente indéfiniment, il est clair que ce maximum de l'impédance sera surtout visible aux plus basses fréquences.

3,2 LE PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT GÈNE LE DÉPART VERS LA SOLUTION DE LA SUBSTANCE OXYDÉE

3,21 Calcul de la courbe $I = f(V)$.

Le mécanisme peut s'écrire à l'aide du même système de réactions soit (3,11) mais, maintenant, le seul transport lent est celui de $(MA)^{2+}$ que nous noterons S_2 pour simplifier l'écriture. On a :

$$(3,21) \quad I_t = I + I' = I_0 \left[1 - \frac{c_2(x=0)}{c_{2s}} \right] \exp(bV) + I'_0 \exp(b'V),$$

où c_{2s} est la concentration à saturation de S_2 sur la surface. On exprime ainsi la limitation du courant due à l'accumulation du produit de la réaction de transfert. On suppose que la fraction de surface occupée par la deuxième réaction de transfert est faible.

Puisque le courant est proportionnel à la différence de concentration, à l'électrode et au sein de la solution, et doit tendre vers une limite L_2 quand la concentration à l'électrode atteint la concentration à saturation, on a :

$$(3,22) \quad \frac{c_2(x=0) - {}_0c_2}{c_{2s} - {}_0c_2} = \frac{I}{L_2},$$

soit en reportant dans (3,10)

$$(3,23) \quad I_t = \frac{L_2}{1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(bV)} + I'_0 \exp(b'V).$$

On trouve une expression semblable à (3,15), la courbe (V, I) a donc strictement la même allure que si le transport affecte l'accepteur. Par contre, on voit facilement que si S_2 ne s'accumule pas sur l'anode, le courant n'admet pas de palier.

3,22 Calcul des variations de l'impédance avec la tension.

D'après (3,21), on a :

$$(3,24) \quad \Delta I_t = -I_0 \frac{\Delta c_2(x=0)}{c_{2s}} \exp(b\bar{V}) + b I_0 \left[1 - \frac{c_2(x=0)}{c_{2s}} \right] \exp(b\bar{V}) \Delta V + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

soit d'après (3,21) et (3,23) :

$$(3,25) \quad \Delta I_t = -I_0 \frac{\Delta c_2(x=0)}{c_{2s}} \exp(b\bar{V}) + \frac{bL_2}{1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(b\bar{V})} \Delta V + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}) \Delta V,$$

d'où l'on tire :

$$(3,26) \quad \frac{1}{Z} = \frac{\Delta I_t}{\Delta V} = \frac{bL_2}{\left[1 + \frac{L_2}{I_0} \frac{c_{2s}}{c_{2s} - {}_0c_2} \exp(-b\bar{V}) \right] \left[1 + \frac{I_0}{c_{2s}} \frac{\Delta c_2(x=0)}{\Delta I} \exp(b\bar{V}) \right]} + b' I'_0 \exp(b'\bar{V}).$$

Cette expression est identique à (3,18) à des facteurs constants près. Elle permet donc de montrer que, cette fois encore, l'impédance de transport admet un maximum.

3,23 Intérêt des mesures d'impédance en fonction de la tension.

Les calculs précédents viennent de nous montrer l'intérêt des comparaisons entre les allures de variation du courant et de l'impédance en fonction de la tension. Nous avons trouvé des modèles qui permettent d'expliquer la présence d'un maximum pour l'impédance faradique. Nous verrons dans la deuxième partie que ces modèles peuvent être appliqués au polissage électrolytique. En effet, pour tous les exemples où l'on a effectué au laboratoire des mesures d'impédance, on a pu constater la présence d'un maximum pour une tension légèrement supérieure à celle qui définit approximativement la fin du palier. Mais il existe un autre modèle qui conduit à des courbes $I = f(V)$ ayant même allure que celles envisagées ici. C'est celui où le produit de dissolution précipite dans la solution [45]. En effectuant le calcul de l'impédance, nous avons vérifié que ce modèle ne permet pas de trouver un maximum d'impédance. Mais nous avons vu qu'on peut trouver ce dernier pour deux processus différents. Sa présence ne constitue donc pas un critère absolu. Il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes. Nous allons voir dans le chapitre suivant si la variation de l'impédance avec la fréquence permet de faire la distinction.

CHAPITRE IV

RELATION ENTRE LES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT OU LES RÉACTIONS CHIMIQUES ET LES IMPÉDANCES FARADIQUES ET LEUR CARACTÈRE INDUCTIF

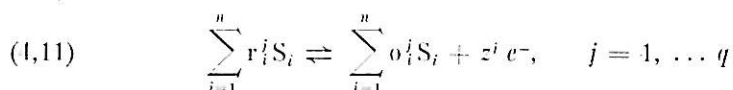
Il est clair que les processus d'électrode décrits dans les chapitres I et II ne permettent pas de prévoir une impédance présentant un caractère inductif dans un domaine de fréquence limité. Pourtant un tel comportement a été observé, comme nous le verrons en détail dans la seconde partie, lors du polissage électrolytique dans des solutions contenant les ions ClO_7^- . Nous avons donc été amenés à développer à partir de nouveaux modèles des calculs dont une partie a déjà été publiée récemment [46]. En effet, tous les processus d'électrode possibles n'ont pas été considérés. On a étudié l'influence d'une réaction chimique, mais pas celle de plusieurs réactions. On a étudié l'influence de la diffusion, mais pas celle des autres types de transport, si on excepte quelques publications récentes relatives à l'effet de migration dans la double couche diffuse. Nous avons essayé de combler ces lacunes à l'aide des calculs que nous allons maintenant décrire.

Nous présenterons d'abord le calcul pour un mécanisme d'électrode qui comprend plusieurs réactions se déroulant sur la surface, dont certaines peuvent être des réactions de transfert. Nous nous intéresserons ensuite au mécanisme d'électrode caractérisé par plusieurs réactions chimiques qui se produisent dans le volume de la solution situé au voisinage de l'électrode et qui précèdent la réaction de transfert ou lui succèdent. Nous étudierons ensuite, à l'aide d'une approximation dont nous verrons l'intérêt, l'influence de la migration sur l'impédance de transport dans les différents cas. Puis nous discuterons l'influence de la convection. Nous calculerons enfin l'influence des gradients de viscosité sur l'impédance de diffusion.

4,1

**LA RÉACTION D'ÉLECTRODE
SE SUBDIVISE EN UN NOMBRE QUELCONQUE
DE RÉACTIONS EN SURFACE**

En utilisant les notations de A. C. RIDDIFORD [27] comme dans le paragraphe 2,11, nous écrirons ainsi la suite des q réactions partielles écrites dans un ordre quelconque :



avec :

$$(4,12) \quad o_i^j r_i^j = 0$$

puisque la même substance ne peut pas être à la fois dans les deux membres de la même équation chimique. Au moins une valeur de z^j n'est pas nulle, sinon le système de réactions n'aboutirait à aucun courant. Les réactions de transfert apparaissent, on le voit, comme une classe particulière de réactions en surface. Nous supposons ici : 1° que toutes ces réactions ont lieu seulement à la surface de l'électrode; 2° que toute surtension de diffusion est négligeable; 3° que les concentrations des substances qui ne restent pas sur l'électrode sont assez grandes pour qu'on puisse négliger leurs variations. La cinétique du processus ne dépend alors que des m substances présentes sur l'électrode (telles que $i = 1$ à m). Appelons k^j et k'^j les constantes cinétiques dans chaque sens pour la j ième réaction. Soit s_i la fraction de surface de l'électrode recouverte par S_i et c_i les concentrations en volume des substances qui ne séjournent pas sur l'électrode. Les m valeurs de s_i sont données par le système d'équations différentielles suivant [46] :

$$(4,13) \quad \frac{ds_i}{dt} = \sum_j k'^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j} - k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}$$

où la somme est étendue aux valeurs de j telles que S_i apparaisse dans la réaction j . Le signe \sum se rapporte aux différentes réactions et le signe \prod aux différentes substances qui interviennent dans chaque réaction.

La résolution d'un tel système est très complexe pour une loi de variation quelconque de la tension en fonction du temps et même pour des conditions stationnaires où tous les $\frac{ds_i}{dt}$ sont nuls. Mais nous allons montrer que même dans le cas de n réactions, nous pouvons déduire de ce système des propriétés générales de l'impédance faradique.

La densité du courant est donnée par :

$$(4,14) \quad J = \sum_{j=1}^q J_j = \sum_{j=1}^q z^j F \left[k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j} - k'^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j} \right].$$

Si on superpose une tension alternative ΔV de faible amplitude :

$$(4,15) \quad \Delta V = |\Delta V| e^{j\omega t},$$

il apparaît une composante ΔJ de la densité de courant, fonction linéaire des termes $\frac{\partial k^j}{\partial V}$ et Δs_i . Les coefficients se déduisent immédiatement de (4,14). Les différentes composantes Δs_i se calculent à partir du système suivant, déduit de (4,13) :

$$(4,16) \quad \frac{d\Delta s_i}{dt} = \sum_{l=1}^m A_{i,l} \Delta s_l + B_i \Delta V,$$

en introduisant un nouvel indice l pour éviter la confusion avec i .

On a :

$$(4,17) \quad A_{i,l} = \sum_j \frac{k^{j'} \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j}}{s_l} o_i^j - \frac{k^j \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}}{s_l} r_i^j$$

et :

$$(4,18) \quad B_i = \sum_j \frac{\partial k^{j'}}{\partial V} \prod_{i=1}^m (s_i)^{o_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{o_i^j} - \frac{\partial k^j}{\partial V} \prod_{i=1}^m (s_i)^{r_i^j} \prod_{i=m+1}^n (c_i)^{r_i^j}.$$

Les sommes sont étendues aux valeurs de j telles que S_i apparaisse dans la réaction correspondante.

Comme :

$$(4,19) \quad \frac{d\Delta s_i}{dt} = j \omega \Delta s_i,$$

on voit que le système (4,16) se réduit à un système linéaire en Δs_i qui comprend n fois le terme $j\omega$. La résolution de ce système donne pour les termes Δs_i des fractions rationnelles en $j\omega$, dont le numérateur et le dénominateur sont de degré d avec $d < n$. Connaissant ces termes, on peut calculer l'admittance faradique par unité de surface :

$$(4,110) \quad \frac{\Delta J}{\Delta V} = \sum_j \frac{\Delta J_j}{\Delta V}$$

et on trouve une fraction rationnelle du même type :

$$(4,111) \quad \frac{\Delta J}{\Delta V} = \frac{a_0 + a_1(j\omega) + a_2(j\omega)^2 + \dots + a_d(j\omega)^d}{b_0 + b_1(j\omega) + b_2(j\omega)^2 + \dots + b_d(j\omega)^d}.$$

Le degré d dépend du nombre de réactions de transfert, pour lesquelles on a : $\frac{\partial k^j}{\partial V} \neq 0$. Considérons par exemple le cas particulier du système (4,11), où chaque substance intermédiaire n'apparaît que dans deux réactions successives : celle où elle est formée et celle où elle est consommée [46], [47]; si z^j est différent de zéro pour toutes les réactions on a : $d = q - 1$. La valeur de d dépend aussi de la variation des constantes de vitesse avec le potentiel. Si tous les B_i sont nuls, le système déduit de (4,16) et (4,19) est homogène. Tous les termes Δs_i sont nuls, l'impédance se réduit alors à une résistance pure. Celle-ci est la résistance de transfert qu'on obtient à partir de l'équation globale. Dans ce cas, la subdivision en réactions partielles ne joue aucun rôle. Mais dans le cas général, l'impédance est complexe et varie avec la fréquence.

On peut déduire de (4,111) un schéma équivalent. Il comprend au plus $d + 1$ résistances (dont certaines peuvent être négatives et d réactances, soit capacités soit inductances. Pour obtenir ce schéma, on peut effectuer des divisions sur (4,111) et sur les restes partiels inversés. Cela revient à isoler de l'impédance des éléments simples successivement en série et en parallèle jusqu'à l'obtention d'un terme du premier degré (capacité ou inductance) ou de degré zéro (résistance). Pour $d = 2$, si tous les quotients obtenus sont positifs, on peut ainsi trouver le schéma équivalent représenté sur la *figure 4*. A titre d'exemple, la *figure 5* donne un diagramme réduit

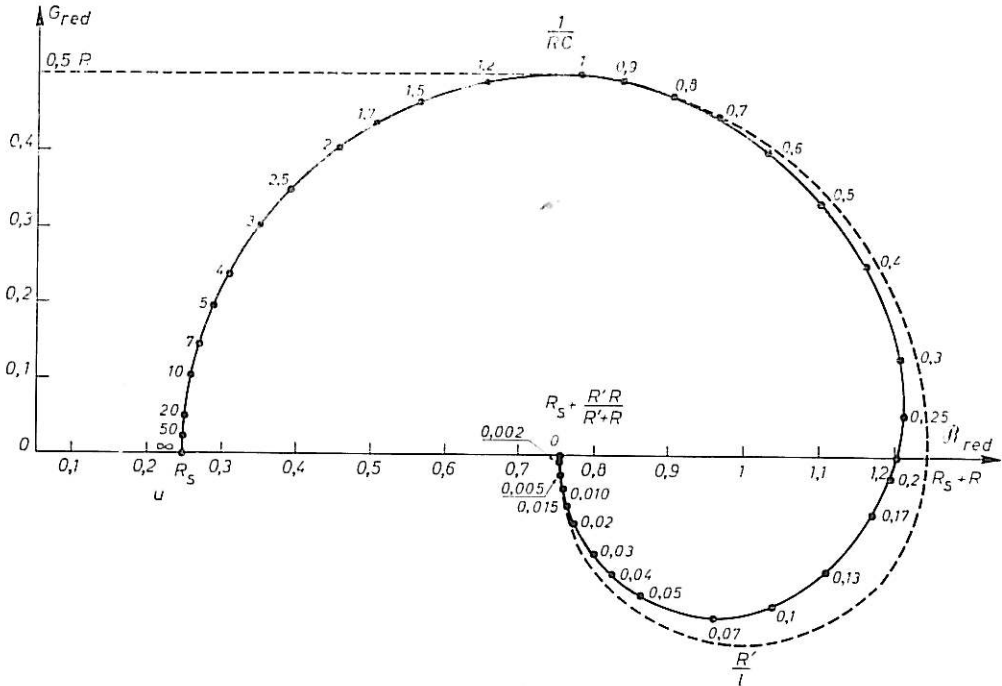
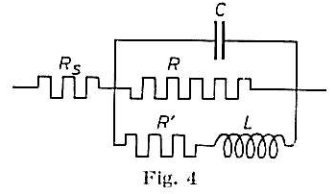


Fig. 5. — Schéma équivalent avec inductance et diagramme correspondant.

d'impédance dans le plan complexe correspondant à ce schéma, dans un cas où on a : $RC \ll L/R'$, avec les valeurs suivantes des éléments :

$$R = R' = C = 1, R_s = \frac{1}{4}, L = 200.$$

Le processus du paragraphe (2,132) étudié par H. GERISCHER et W. MEHL [33] apparaît comme un cas particulier du calcul général précédent avec $d = 1$. Un tel processus ne peut conduire qu'à une seule capacité ou inductance. Il ne peut donc prévoir, contrairement au cas général, une impédance à caractère inductif dans une gamme de fréquence limitée observée lors de certains cas de polissage électrolytique.

Les résultats obtenus dans ce paragraphe montrent l'intérêt de la méthode de l'impédance faradique pour étudier un processus complexe. D'après (4,13) et (4,14), il faut s'attendre à des expressions extrêmement complexes donc impossibles à vérifier, lorsqu'on utilise les méthodes stationnaires et les autres méthodes cinétiques. La méthode des impé-

dances fournit au contraire toujours un schéma équivalent dont les éléments dépendent de la tension, si toute surtension de diffusion est négligeable. Nous proposerons dans le chapitre V des méthodes de calcul qui permettent de vérifier le schéma équivalent le plus complexe. Nous verrons d'ailleurs dans la seconde partie que l'impédance mesurée lors du polissage électrolytique n'admet pas de schéma équivalent. Le mécanisme d'électrode décrit dans ce paragraphe ne convient donc pas dans ce cas particulier. Nous allons donc voir maintenant si d'autres modèles pourront convenir.

4,2

LA RÉACTION D'ÉLECTRODE COMPREND UN NOMBRE QUELCONQUE DE RÉACTIONS EN VOLUME

4,21 **Calcul général.**

Dans le paragraphe précédent, nous avons trouvé une impédance qui obéit à un schéma équivalent dont les éléments dépendent de la tension. Nous n'avons donc pas calculé séparément la résistance de transfert et l'impédance de réaction. Par contre, dans le cas de réactions en volume, conformément à la formule (1,23) (une réaction de transfert) ou aux formules (3,18) et (3,26) (deux réactions de transfert), il est plus commode de calculer séparément l'impédance de réaction. En effet, celle-ci est proportionnelle à $\frac{\Delta c (x = 0)}{\Delta I}$ où c est la concentration de la substance réduite ou oxydée dans la réaction de transfert qui subit l'influence des phénomènes de transport.

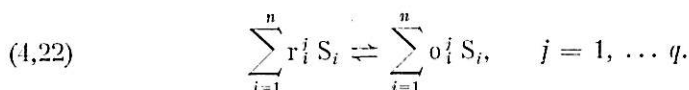
Nous considérerons donc le schéma suivant, où la réaction de transfert :



ou bien :



(où z peut être positif ou négatif), soit suivie (ou précédée) de q réactions en volume faisant intervenir n substances S_i telles que :



Pour i et j fixés, une substance S_i ne peut être contenue à la fois dans le premier et le second membre donc :

$$(4,23) \quad o_i^j r_i^j = 0.$$

Simplifions l'écriture de (4,22) en posant :

$$(4,24) \quad v_i^j = o_i^j - r_i^j,$$

D'après (4,23), v_i^j peut être positif ou négatif et si S_i n'intervient pas dans la $j^{\text{ème}}$ réaction, on a $v_i^j = 0$. (4,22) s'écrit donc :

$$(4,25) \quad 0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^n v_i^j S_i, \quad j = 1, \dots, q,$$

Chaque réaction est caractérisée par sa « vitesse » v^j telle que :

$$(4,26) \quad v^j = k^j \prod_{i=1}^n (c_i)^{p_i^j} - k'^j \prod_{i=1}^n (c_i)^{p'_i{}^j},$$

où c_i est la concentration de S_i , k^j et k'^j les constantes de vitesse dans les deux sens, p_i^j et $p'_i{}^j$ les ordres de réaction pour les substances S_i dont les coefficients v_i^j sont respectivement positifs ou négatifs. p_i^j et $p'_i{}^j$ sont égaux ou proportionnels à la valeur absolue de v_i^j .

On a donc d'après (4,23) :

$$(4,27) \quad p_i^j p'_i{}^j = 0.$$

Soit :

$$(4,28) \quad \Delta I = |\Delta I| e^{j\omega t},$$

le courant alternatif de faible niveau superposé au courant I . ΔI crée une variation alternative des différentes grandeurs qui interviennent dans les équations précédentes. On a, avec des notations semblables à celles définies dans le paragraphe 4,1 :

$$(4,29) \quad \Delta v^j = \sum_{i=1}^n a_i^j \Delta c_i,$$

où a_i^j , compte tenu de (4,27), peut s'écrire :

$$(4,210) \quad a_i^j = k^j \frac{p_i^j}{c_i^{p_i^j}} \prod_{i=1}^n (c_i)^{p_i^j} - k'^j \frac{p'_i{}^j}{c_i^{p'_i{}^j}} \prod_{i=1}^n (c_i)^{p'_i{}^j},$$

où au moins un des deux monômes est nul.

On voit que si a_i^j n'est pas nul, son signe est celui de v_i^j :

$$(4,211) \quad a_i^j v_i^j \geq 0.$$

Nous effectuerons le calcul en supposant que le courant continu et le courant alternatif ont des influences séparées [3]. Cela se produit d'ailleurs rigoureusement si toutes les réactions sont du premier ordre ou du pseudo-premier ordre, c'est-à-dire si elles ne contiennent dans chaque membre pas plus d'une substance et que les substances présentes ont un ordre égal à un, ou si les substances supplémentaires sont présentes en excès. Les valeurs de a_i^j sont alors indépendantes des concentrations pendant l'électrolyse. Si toutes les réactions ne sont pas du premier ordre, le courant continu et le courant alternatif n'ont plus des variations séparées puisque certains coefficients a_i^j dépendent alors de certaines concentrations c_i , donc de x . Mais le calcul peut être mené approximativement en remplaçant ces grandeurs par leurs valeurs à $x = 0$ puisque le calcul a pour but d'aboutir à la valeur de Δc ($x = 0$).

Le calcul est faisable si chaque substance S_i est affectée d'un coefficient de diffusion D_i différent, mais l'expression des résultats est beaucoup plus compliquée, comme on le voit déjà dans le cas d'une seule réaction [1]. Nous nous contenterons d'effectuer le calcul dans le cas où toutes les substances admettent le même coefficient D . Ce calcul est

relativement simple, même dans le cas général de n réactions et nous verrons dans la seconde partie qu'il peut être suffisant pour interpréter certains résultats.

La distribution des concentrations devant une électrode plane est donnée par le système de n équations aux dérivées partielles.

$$(4,212) \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \sum_{j=1}^q v_j^i v^j, \quad i = 1 \dots n.$$

Le premier terme du second membre exprime la variation de concentration due à la diffusion et le second terme la variation due aux différentes réactions. Les concentrations c_i obéissent aux conditions aux limites suivantes :

$$(4,213) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\pm J}{zFD}; \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0, \quad i \neq 1.$$

On doit adopter le signe $+$ ou $-$ dans la première équation (4,213), selon que les réactions précèdent ou suivent la réaction de transfert.

Quand x tend vers l'infini, les concentrations tendent vers leurs valeurs à l'équilibre. Les variations de concentration sont données par le système :

$$(4,214) \quad \frac{\partial \Delta c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial x^2} - \sum_{j=1}^q v_j^i \Delta v^j; \quad i = 1 \dots n,$$

soit :

$$(4,215) \quad \frac{\partial \Delta c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_i}{\partial x^2} - \sum_{l=1}^n b_{i,l} \Delta c_l; \quad i = 1 \dots n,$$

où

$$(4,216) \quad b_{i,l} = \sum_{j=1}^q a_j^i v_j^l$$

avec les conditions aux limites :

$$(4,217) \quad \left(\frac{\partial \Delta c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\pm \Delta J}{zFD}; \quad \left(\frac{\partial \Delta c_i}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0, \quad i \neq 1,$$

$$(4,218) \quad x \rightarrow \infty, \quad \Delta c_i \rightarrow 0, \quad i = 1 \dots n.$$

On peut résoudre en posant :

$$(4,219) \quad \Delta c_i = A_i \exp \left(-\frac{x}{\xi} + j\omega t \right),$$

où ξ est un nombre dont la partie réelle est positive pour satisfaire à (4,218) et dont la partie imaginaire donne l'onde de concentration. Posons :

$$(4,220) \quad \frac{D}{\xi^2} - j\omega = X.$$

D'après (4,215) :

$$(4,221) \quad (b_{i,i} - X) A_i + \sum_{l \neq i} b_{i,l} A_l = 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Les n équations (4,221) forment un système linéaire homogène. Celui-ci n'admet des solutions non nulles que si le déterminant formé avec le tableau des coefficients est nul. Cette condition fournit une équation du $n^{\text{ème}}$ degré en X . Montrons que si n est supérieur à q , cette équation admet la solution $x = 0$ avec un ordre au moins égal à $n - q$. Le déterminant déduit de (4,221) s'écrit :

$$(4,222) \quad \left| \begin{array}{cccc} -X + \sum_{j=1}^q v_1^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_1^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_1^j a_1^j, \dots & \sum_{j=1}^q v_1^j a_n^j \\ \sum_{j=1}^q v_2^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_2^j a_2^j - X, & \dots & \sum_{j=1}^q v_2^j a_1^j, \dots & \sum_{j=1}^q v_2^j a_n^j \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^q v_i^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_i^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_i^j a_1^j - X, \dots & \sum_{j=1}^q v_i^j a_n^j \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^q v_n^j a_1^j, & \sum_{j=1}^q v_n^j a_2^j, & \dots & \sum_{j=1}^q v_n^j a_1^j, \dots & \sum_{j=1}^q v_n^j a_n^j - X \end{array} \right| = 0.$$

Désignons par L_i la ligne de rang i . On ne modifie pas les solutions du déterminant en remplaçant une ligne quelconque, par exemple la première, par une combinaison linéaire de toutes les lignes, soit :

$$(4,223) \quad L_1 \rightarrow \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \dots + \alpha_n L_n,$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ sont des constantes non toutes nulles.

Le $i^{\text{ème}}$ terme de la première ligne devient :

$$(4,224) \quad \left[\alpha_1 \sum v_1^j a_1^j + \alpha_2 \sum v_2^j a_1^j + \dots + \alpha_n \sum v_n^j a_1^j \right] - \alpha_i X.$$

Pour que l'expression entre crochets soit nulle, il faut que les α satisfassent aux conditions rassemblées dans le système :

$$(4,225) \quad \begin{cases} \alpha_1 v_1^1 + \alpha_2 v_2^1 + \dots + \alpha_n v_n^1 = 0 \\ \alpha_1 v_1^2 + \alpha_2 v_2^2 + \dots + \alpha_n v_n^2 = 0 \\ \dots \\ \alpha_1 v_1^q + \alpha_2 v_2^q + \dots + \alpha_n v_n^q = 0 \end{cases}$$

On peut se donner *a priori* la valeur d'un des coefficients α_i ; soit par exemple $\alpha_n = 1$. Les coefficients α_i sont donnés par un système de q équations à $n - 1$ inconnues. Ce système n'admet en général des solutions non toutes nulles que si $q \leq n - 1$. Les expressions entre crochets dans (4,224) sont alors nulles pour les différentes valeurs de i . Le terme général de la première ligne devient $-\alpha_i X$. En développant le déterminant par rapport à la première ligne, on mettrait donc en évidence la solution $X = 0$. Conservant ainsi la première ligne du déterminant, on peut de même essayer de remplacer L_2 par une combinaison de toutes les lignes sauf L_1 :

$$(4,226) \quad L_2 \rightarrow \beta_2 L_2 + \beta_3 L_3 + \dots + \beta_n L_n.$$

Pour que le terme général de L_2 se réduise de même à $\beta_i X$, les coefficients β_i doivent satisfaire à un système analogue à (4,225) comprenant q équations à $n - 2$ inconnues puisqu'on peut se fixer une des valeurs β_i . Plus généralement si $q < n$, il est possible de remplacer $n - q$ lignes du déterminant par des lignes dont les termes sont proportionnels à X . Le nombre de ces lignes peut être supérieur à $n - q$ si les coefficients v_i^j satisfont à des conditions telles que des mineurs de (4,225) soient nuls. (4,222) admet donc la solution $X = 0$ avec un ordre au moins égal à $n - q$.

Ainsi (4,222) fournit r valeurs possibles pour $X : X_1, X_2, \dots, X_r$, donc pour $\xi : \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r$, avec :

$$r \leq q + 1.$$

Comme le système (4,221) est linéaire, on a :

$$(4,227) \quad \Delta c_i = \sum_{f=1}^r A_{i,f} \exp\left(-\frac{x}{\xi_f} + j\omega t\right),$$

où les facteurs $A_{i,f}$ peuvent être calculés à partir de (4,221) et (4,217). Il suffit de calculer les facteurs A_{1f} puisque l'impédance de réaction Z_R est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta J}$:

$$(4,228) \quad Z_R = K \left[\pm \frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta J} \right],$$

où K dépend des paramètres de la réaction de transfert et de $c_1(x=0)$. Ce facteur a une valeur différente suivant que les réactions précèdent ou suivent le transfert.

Posons :

$$(4,229) \quad \frac{z F D A_{1,f}}{\xi_f (\pm \Delta J)} = x_f.$$

Les x_f sont des nombres sans dimension, fonction uniquement des coefficients v_i^j et a_i^j . On calcule à partir de (4,217) et (4,221). D'après les équations précédentes et (4,220), l'impédance de réaction varie avec la fréquence suivant une loi de la forme :

$$(4,230) \quad Z_R = \frac{K}{z F \sqrt{D}} \sum_{f=1}^r \frac{x_f}{\sqrt{X_f + j\omega}}.$$

Cette formule généralise celle trouvée par H. GERISCHER [1], [3] pour une seule réaction en volume. Le terme qui varie comme une impédance de diffusion correspond à $X_f = 0$ et l'impédance de réaction proprement dite peut comprendre plusieurs termes tels que celui représenté par un diagramme réduit sur la *figure 2*. Remarquons qu'à un facteur 2π près, les coefficients X_f sont analogues à des fréquences de relaxation. Ils ne correspondent pas à la fréquence où la partie imaginaire est maximale, mais à un angle de phase égal à $22,5^\circ$. Ils caractérisent donc le domaine de fréquence où le terme de l'impédance de rang f subit des variations notables entre sa limite à fréquence nulle et à fréquence infinie (sauf pour $X_f = 0$).

Comme dans le cas d'une seule réaction, on voit que l'impédance de réaction en volume ne peut obéir à un schéma équivalent puisque son expression en fonction de la fréquence est irrationnelle.

4,22 **Gas particulier de deux réactions.**

4,221 DEUX SUBSTANCES EN FAIBLE QUANTITÉ.

Nous allons d'abord chercher si le terme de diffusion peut être absent et remplacé par un terme inductif. Il faut que deux substances seulement subissent des variations notables de concentrations. Le système (4,25) s'écrit alors :

$$(4,231) \quad \begin{cases} 0 \rightleftharpoons \nu_1^1 S_1 + \nu_2^1 S_2 (+ \nu_3^1 S_3 + \dots) \\ 0 \rightleftharpoons \nu_1^2 S_1 + \nu_2^2 S_2 (+ \nu_3^2 S_3 + \dots), \end{cases}$$

où S_3 est présent en excès.

En effectuant le calcul comme il vient d'être indiqué, on trouve comme équation aux X correspondant au déterminant (4,222) :

$$(4,232) \quad X^2 - (\nu_1^1 a_1^1 + \nu_2^1 a_2^1 + \nu_1^2 a_1^2 + \nu_2^2 a_2^2)X + (a_1^1 a_2^2 - a_1^2 a_2^1) (\nu_1^1 \nu_2^2 - \nu_1^2 \nu_2^1) = 0.$$

Si

$$(4,233) \quad \begin{cases} a_1^1 a_2^2 \neq a_1^2 a_2^1 \\ \nu_1^1 \nu_2^2 \neq \nu_1^2 \nu_2^1, \end{cases}$$

un des deux termes de l'impédance ne se réduit pas à une impédance de diffusion ($X_f = 0$). En résolvant, on trouve :

$$(4,234) \quad x_1 + x_2 = 1,$$

$$(4,235) \quad x_1 x_2 < (a_1^1 \nu_2^1 + a_1^2 \nu_2^2) (a_2^1 \nu_1^1 + a_2^2 \nu_1^2).$$

(4,234) montre qu'une des valeurs de x_1 ou x_2 au moins est positive. (4,235) montre alors qu'on peut avoir une solution négative si on a par exemple :

$$(4,236) \quad \nu_2^1 < 0, a_1^1 |\nu_2^1| > a_1^2 \nu_2^2.$$

(4,231) s'écrit alors :

$$(4,237) \quad \begin{cases} (S_3) \xrightleftharpoons[k'^1]{k^1} \nu_1^1 S_1 + \nu_2^1 S_2 \\ S_1 \xrightleftharpoons[k'^2]{k^2} \nu_2^2 S_2, \end{cases}$$

avec

$$(4,238) \quad \begin{cases} \nu_1^1, \nu_2^1, \nu_2^2 > 0 \\ k'^2 > k^1 > k'^1 > k^2. \end{cases}$$

Remarquons qu'une telle série d'inéquations n'est possible que si les réactions précèdent le transfert, car dans le cas contraire, elles signifieraient que la substance oxydée dans la réaction de transfert est produite de façon concurrente dans l'électrolyte ce qui semble un cas très peu probable.

On peut alors écrire l'impédance sous la forme :

$$(4,239) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/N_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/N_2}}.$$

La *figure 2* donnait la représentation dans le plan complexe du premier terme. Nous donnons sur la *figure 6* celle du deuxième terme en représentation réduite, soit

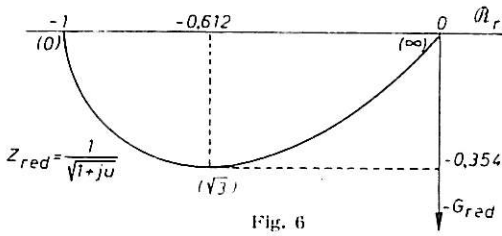


Fig. 6

$-\frac{1}{\sqrt{1+ju}}$. On voit que l'effet d'un tel terme est de diminuer la partie réelle et de déplacer la partie imaginaire de l'impédance totale dans le sens des inductances, comme le ferait une inductance en parallèle.

Quand X_1, X_2, R_1 et R_2 sont réels, les liaisons imposées aux paramètres entraînent un recouvrement important entre les lemniscates. On obtient par contre un angle inductif notable si X_1 et X_2 , et par suite R_1 et R_2 , sont imaginaires conjugués et si un coefficient stœchiométrique est supérieur à 1. La *figure 7* donne un diagramme correspondant à ce cas avec $\text{tg } \psi = 0,3$ et $u_0 = 1,7$, représentant l'impédance réduite :

$$(4,240) \quad Z_{\text{red}} = \frac{\exp(-j\psi)}{\sqrt{1+j(u+u_0)}} + \frac{\exp(j\psi)}{\sqrt{1+j(u-u_0)}}$$

où u est la nouvelle fréquence réduite, u_0 la tangente de la phase de X_1 et ψ la phase de R_2 .

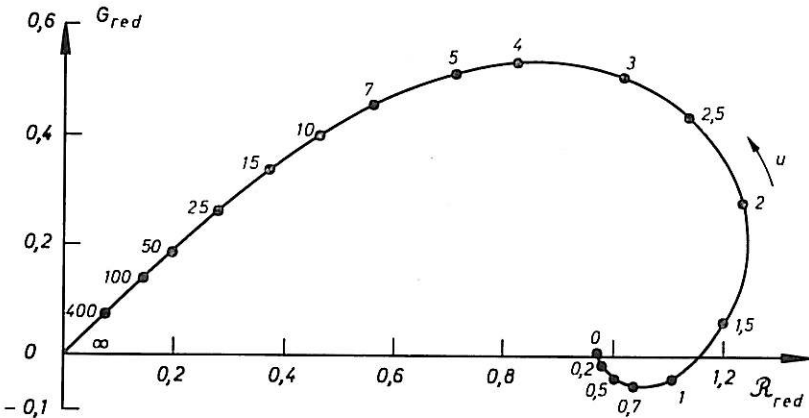


Fig. 7.

4,222 ON TIEN T COMPTE DE LA TROISIÈME SUBSTANCE.

Les calculs devenant vite inextricables, nous étudierons successivement différentes formes que peut prendre le système des réactions chimiques.

La plus simple est la suivante :



où k, k', h et h' sont les constantes de vitesse dans les deux sens des deux réactions.

Le déterminant (4,222) prend alors la forme :

$$(4,242) \quad \begin{vmatrix} -X + k', & -k, & 0 \\ -k', & -X + k + h', & -h \\ 0, & -h', & -X + h \end{vmatrix} = 0.$$

Il fournit la solution $X_3 = 0$ et les deux solutions X_1 et X_2 racines de :

$$(4,243) \quad X^2 - X(k + k' + h + h') + (hk + hk' + h'k') = 0.$$

En procédant comme précédemment et en utilisant les fonctions symétriques de X_1, X_2 d'après (4,243), on trouve :

$$(4,244) \quad x_1 x_2 = \frac{kk'^2 h'^2 (kh + k'h + k'h')^2}{[(k + k' - h - h')^2 + 4h'k]}$$

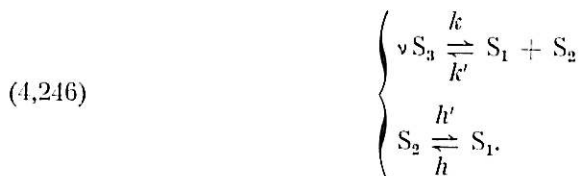
Comme ce terme est toujours positif, on ne peut avoir avec le système de réactions (4,241) d'impédance inductive.

L'impédance s'écrit alors :

$$(4,245) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}} + \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega\tau_2}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$$

où $R_1, R_2, d, \tau_1, \tau_2$ sont des constantes positives.

Considérons maintenant une série de réactions, telle que la substance S_1 puisse se former à la fois directement et indirectement :



En posant :

$$(4,247) \quad k'c_1 = K', \quad k'c_2 = K'', \quad \nu kc_3^{\nu-1} = H,$$

le déterminant (4,222) s'écrit :

$$(4,248) \quad \begin{vmatrix} K'' + h - X, & K' - h', & -H \\ k'' - h, & K' + h' - X, & -H \\ -k''\nu, & -K'\nu, & H\nu - X \end{vmatrix} = 0.$$

En procédant comme précédemment et en utilisant pour l'élimination de Δc_2 et Δc_3 les deux premières équations correspondant aux deux premières lignes de (4,248), on trouve :

$$(4,249) \quad x_1 x_2 < \frac{\text{Num.}}{\text{Dén.}}$$

avec :

(4,250)

$$\text{Num.} = [Hv(h+h') + 2(K'h + K''h')] [Hv h^2 (h+h') + 2 h^2 (K' h + K'' h') - h (Hv + K' + K'' + h + h') (Hvh + K'h + K''h') + (Hvh + K'h + K''h')^2],$$

(4,251)

$$\text{Num.} < (h - h') [(K'h + K''h') h - K'' (K'h + K''h' + Hvh)],$$

(4,252)

$$\text{Dén.} = (h - h') (H + 2 K' - 2 h')$$

On voit que si $2 h' > H$ et si K' est assez petit, le dénominateur est négatif, tandis que le numérateur reste positif et que les facteurs non écrits de x_1 et x_2 sont essentiellement positifs. L'idéalité signifie que la première réaction (4,246) dans le sens direct est plus lente que la deuxième réaction dans le sens direct ou que la substance S_3 est présente en très faible concentration. Si cette condition est respectée, $x_1 x_2$ peut être négatif et l'impédance comprend un terme inductif.

L'impédance de réaction peut alors s'écrire :

$$(4,253) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega\tau_2}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$$

où les différents paramètres sont positifs. Cette fois l'impédance ne tend plus vers l'axe réel quand la fréquence tend vers zéro comme dans (4,240) puisqu'il s'ajoute un terme qui varie comme une impédance de diffusion.

4,23 Discussion sur les impédances de réaction en volume.

En supposant que toutes les substances impliquées dans les réactions admettent le même coefficient de diffusion, nous avons trouvé une expression de l'impédance de réaction relativement simple. Elle est constituée d'une suite de radicaux positifs ou négatifs, l'un d'eux pouvant se réduire à un terme de diffusion pure :

$$(4,254) \quad Z_R = \sum_{\mu} \frac{R_{\mu}}{\sqrt{1 + j\omega/X_{\mu}}} - \sum_{\lambda} \frac{R_{\lambda}}{\sqrt{1 + j\omega/X_{\lambda}}} + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$$

Le calcul pourrait être généralisé pour le cas où les coefficients de diffusion sont différents en posant au lieu de (4,220) :

$$(4,255) \quad \frac{D_i}{x_i^2} - j\omega = X_i,$$

On pourrait qualitativement retrouver les mêmes résultats mais avec une expression de l'impédance énormément plus compliquée que (4,254). Dans le cas d'une réaction, nous avons vu au paragraphe 1,232 que la complication de la formule n'affecte les valeurs de l'impédance pour une différence de 100 % entre les coefficients de diffusion qu'à moins de 1 % près. Il semble donc qu'il soit permis d'utiliser (4,254) pour des variations des valeurs de D_i du même ordre. Si on se limite à deux réactions, la présence des termes négatifs n'est possible que dans le cas où elles précèdent la réaction de transfert. Nous allons voir dans le paragraphe suivant si l'influence des divers types de transport permet également de caractériser l'ordre de succession des réactions.

4,3 INFLUENCE DE LA MIGRATION, DE LA CONVECTION ET DES GRADIENTS DE VISCOSITÉ

4,31 Généralités.

Comme nous l'avons déjà noté, le seul type de transport de masse considéré en général dans la littérature relative aux impédances faradiques est la diffusion. D'autre part, on néglige généralement les variations des coefficients de diffusion au voisinage de l'électrode. Or, les gradients de concentration créés par les phénomènes de transport peuvent les modifier considérablement en particulier par l'intermédiaire de la viscosité. On peut craindre que les approximations courantes ne soient pas valables lorsqu'on est en présence de solutions concentrées, donc visqueuses, comme celles qui nous intéresseront dans la deuxième partie. Nous avons donc étudié l'influence de la migration, de la convection et des gradients de viscosité sur les variations de l'impédance avec la fréquence et c'est ce dont nous allons traiter maintenant.

Chaque mode de transport entraîne l'existence d'un flux particulier pour chaque substance transportée. Au flux de diffusion :

$$(4,31) \quad \Phi_D = - D \text{ grad } c$$

il faut donc ajouter les flux de migration et de convection. Le premier est dû à l'action du champ électrique sur les particules chargées, soit [48] :

$$(4,32) \quad \Phi_m = c \frac{DzF}{RT} E,$$

où E est le champ électrique sur le côté solution de la double couche d'Helmoltz ($x = 0$).

Quant au flux de convection, il est dû au mouvement de la solution toute entière, et non plus seulement des particules chargées par rapport à la solution. Si \vec{v} est la vitesse de la solution en un point, le flux de convection s'écrit :

$$(4,33) \quad \Phi_C = c\vec{v}.$$

Au total, la contribution de l'ensemble des phénomènes de transport aux variations de concentration permet d'écrire :

$$(4,34) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = - \text{div.} (\Phi_D + \Phi_m + \Phi_C).$$

Le transport par diffusion se produit toujours, tandis que la migration et la convection peuvent être absentes ou négligeables. Nous montrerons donc successivement l'influence sur l'impédance d'un transport par diffusion — migration puis par diffusion — convection. L'exposé sera ainsi plus facile qu'en étudiant à la fois l'influence des trois types de transport. Nous indiquerons enfin l'influence des gradients de viscosité.

4,32 Influence de la migration.

4,321 LA RÉACTION D'ÉLECTRODE NE COMPORTE PAS DE RÉACTION CHIMIQUE.

On a alors d'après (4,31), (4,32) et (4,34) :

$$(4,35) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_1}{\partial x},$$

où :

$$(4,36) \quad a = \frac{zFE}{RT},$$

tandis que c_1 représente la concentration de la substance S_1 qui intervient dans la réaction de transfert et dont le transport ralentit le processus global. Par exemple, pour un processus anodique, a est positif si S_1 représente l'accepteur de cations (le flux de migration converge vers l'électrode); par contre, a est négatif si S_1 représente le cation dissous (le flux de migration diverge de l'électrode).

Comme lors du calcul de l'impédance de réaction en volume, nous poserons dans tout ce paragraphe :

$$(4,37) \quad \Delta c_1 = A \exp\left(-\frac{x}{\xi} + j\omega t\right).$$

(4,35) donne alors :

$$(4,38) \quad j\omega\Delta c_1 = \left(\frac{D}{\xi^2} - \frac{aD}{\xi}\right)\Delta c_1.$$

En résolvant, on trouve :

$$(4,39) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{1}{2} \left[a + \sqrt{a^2 + 4j\omega/D} \right].$$

Or, on a :

$$(4,310) \quad \Delta J = \pm zF\Delta\Phi = zF \left[D \left(\frac{\partial \Delta c_1}{\partial x} \right) + aD\Delta c_1 \right].$$

L'impédance est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1(x=0)}{\Delta J}$ et le coefficient de proportionnalité K ne dépend que des paramètres de la ou des réactions de transfert et de la concentration $c_1(x=0)$ (voir §§ 1,21, 3,1, 3,2). On trouve donc, en résolvant comme précédemment, pour l'impédance par unité de surface,

$$(4,311) \quad Z_R = K \frac{2}{zFD|a|} \frac{1}{\pm 1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}}.$$

Il faut choisir le signe — au dénominateur si S_1 est transportée vers l'électrode et le signe + si elle en diverge.

On voit que (4,311) se réduit à l'expression connue pour l'impédance de diffusion aux hautes fréquences. Pour étudier l'allure dans tout le spectre, utilisons comme plus haut des expressions réduites. Dans le cas d'un transport de cations, on a :

$$(4,312) \quad Z_{\text{red}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + ju}}.$$

Quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance tend vers une limite finie. Dans le cas d'un transport vers l'électrode, écrivons :

$$(4,313) \quad Z_{\text{red}} = \frac{1}{-1 + \sqrt{1 + ju}},$$

l'impédance tend vers l'infini mais suivant une loi différente de celle caractéristique de l'impédance de diffusion. En exprimant l'impédance Z_R par la capacité $C_m = \frac{1}{Z_R j \omega}$ on trouve d'après (4,311) :

$$(4,314) \quad C_m = \frac{\frac{2zF}{K|a|}}{1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}} = \frac{2RT}{KE} \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 4j\omega/Da^2}}$$

On voit que l'expression de la capacité réduite C_{red} est identique à celle donnée dans (4,312) pour Z_{red} .

Quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance tend donc vers une capacité pure dont la valeur est $\frac{RT}{KE}$.

La *figure 8* représente correspondant à la fonction (4,312) ou (4,314) dans le plan des impédances ou des capacités. Le diagramme ressemble beaucoup à celui qui représente l'impédance de réaction $\left(\frac{1}{\sqrt{1+j\omega}}\right)$ mais il est plus aplati puisque le rapport du maximum de la partie imaginaire au maximum de la partie réelle est 0,3 au lieu de 0,35.

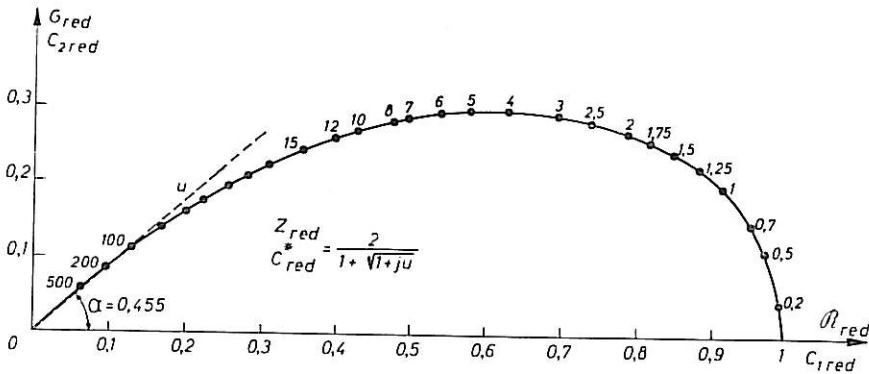


Fig. 8

La *figure 9* représente la fonction (4,313) à deux échelles différentes. En conclusion, en basse fréquence, l'impédance est assimilable à une résistance en série avec une capacité pure si le transport affecte un accepteur et seulement à une résistance si le transport affecte le produit de dissolution (*fig. 8*).

Ces résultats très simples proviennent de la simplification apportée en supposant le champ constant. Comme l'ont fait H. MATSUDA [49] et S. K. RANGARAJAN [50], [51], [52] on pourrait tenir compte des variations du champ, déterminées à l'aide de la formule de Poisson-Boltzmann. On arrive à des expressions extrêmement complexes à l'aide de calculs qui ne sont pas généralisables à des processus comprenant des réactions. Par contre, le calcul très simple que nous avons donné (basé sur le remplacement dans les équations d'une grandeur variable par sa valeur à $x = 0$) permet, comme nous allons le voir une telle généralisation.

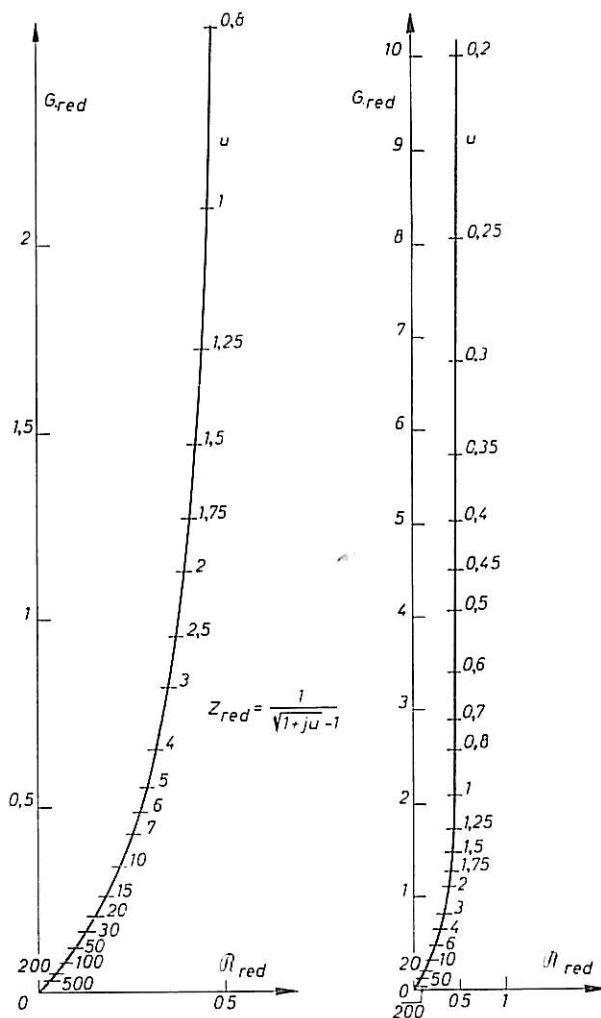


Fig. 9

4,322 LA RÉACTION GLOBALE D'ÉLECTRODE COMPORTE UNE RÉACTION CHIMIQUE EN VOLUME.

Soit :



L'équation (4,35) doit alors être remplacée par le système suivant, si les deux substances impliquées dans la réaction chimique sont chargées et si les deux coefficients de diffusion sont égaux :

$$(4,316) \quad \begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_1}{\partial x} - kc_1 + k'c_2 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + aD \frac{\partial c_2}{\partial x} + kc_1 - k'c_2. \end{cases}$$

En posant :

$$(4,317) \quad \Delta c_i = A_i \exp \left(-\frac{x}{\xi} + j \omega t \right),$$

ce système donne :

$$(4,318) \quad \begin{cases} j \omega \Delta c_1 = \left[D \left(\frac{1}{\xi^2} - \frac{a}{\xi} \right) - k \right] \Delta c_1 + k' \Delta c_2 \\ j \omega \Delta c_2 = \left[D \frac{1}{\xi^2} - \left(\frac{a}{\xi} \right) - k' \right] \Delta c_2 + k \Delta c_1. \end{cases}$$

En posant :

$$(4,319) \quad \frac{D}{\xi^2} - \frac{aD}{\xi} - j \omega = X,$$

on est ramené au système qu'on trouve sans tenir compte de la migration. On trouve deux solutions X_1 et X_2 ($X_2 = 0$), donc deux valeurs de ξ :

$$(4,320) \quad \frac{1}{\xi_1} = \frac{a + \sqrt{a^2 + \frac{4(j\omega + X_1)}{D}}}{2}$$

et

$$(4,321) \quad \frac{1}{\xi_2} = \frac{a + \sqrt{a^2 + \frac{4j\omega}{D}}}{2}.$$

D'après (4,310), en continuant le calcul, comme dans le paragraphe 4,2, on trouve que l'impédance de réaction peut s'écrire :

$$(4,322) \quad Z_R = \frac{R_1}{\pm 1 + \sqrt{1 + \frac{4(j\omega + X_1)}{a^2 D}}} + \frac{R_2}{\pm 1 + \sqrt{1 + \frac{4j\omega}{a^2 D}}},$$

où le signe — correspond au transport d'accepteurs.

Le deuxième terme de (4,322) est identique à (4,311). On peut écrire le premier en valeurs réduites :

$$(4,323) \quad Z_{I_{red}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma + ju} \pm 1},$$

où γ est supérieur à 1. S'il est très grand, c'est-à-dire si X_1 est grand devant a , (4,323) se réduit à la même expression qu'en absence de migration. Le diagramme présente la même allure que celui représentant $\frac{1}{\sqrt{1 + ju}}$ (fig. 2), comme on peut le voir sur la figure 10 qui donne deux exemples relatifs à un transport d'accepteurs pour $\gamma = 2$ et 16. Mais pour ce type de transport, on peut noter plusieurs différences :

1° le rapport du maximum de la partie imaginaire au maximum de la partie réelle est plus élevé : 0,435 et 0,375 pour ces deux exemples contre 0,35;

2° le diagramme présente en haute fréquence un point d'inflexion;

3° l'angle de phase est supérieur à 45° dans un certain domaine de fréquence.

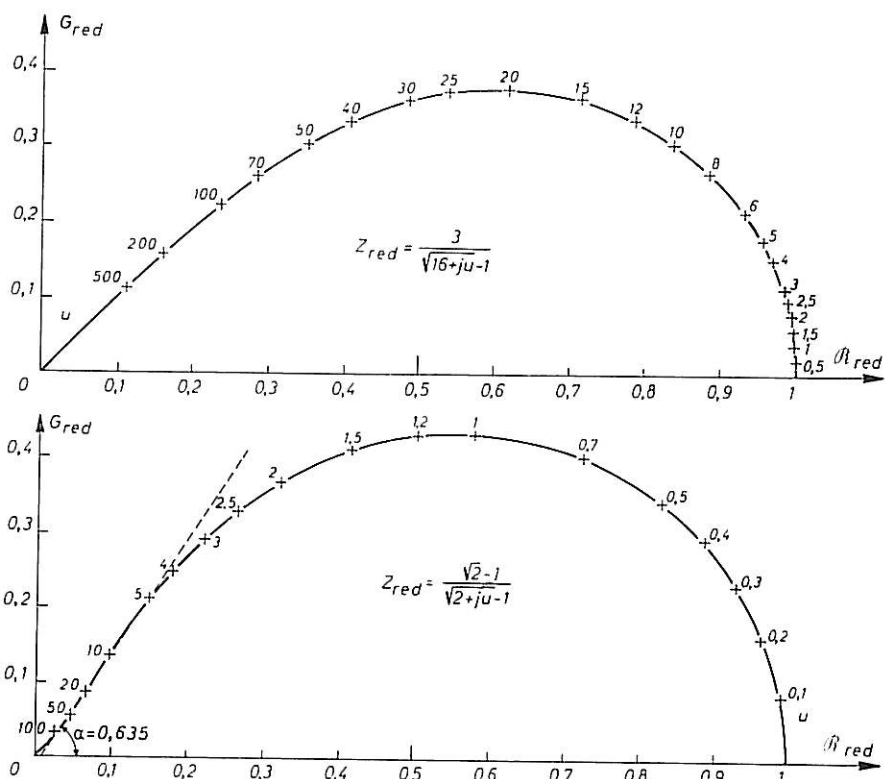


Fig. 10

Dans le cas d'un transport de cations, l'expression du premier terme est intermédiaire entre $\frac{1}{\sqrt{1+ju}}$ et l'expression (4,311) représentée sur la *figure 8*. Le diagramme doit alors être plus aplati que celui de la *figure 2*, le rapport précédemment défini variant entre 0,3 et 0,35. Il ne présente ni point d'inflexion, ni angle de phase supérieur à 45°.

4,323 LA RÉACTION D'ÉLECTRODE COMPREND PLUSIEURS RÉACTIONS CHIMIQUES EN VOLUME.

Le système (4,316) doit alors être remplacé par un système de n équations qui comprennent toutes un terme en $-\frac{aD}{\xi} \Delta c_i$ si toutes les substances S_i qui interviennent sont chargées. En continuant le calcul comme précédemment, on trouve donc un système de valeurs pour ξ dont une est identique à (4,321) et dont plusieurs peuvent être identiques à (4,320), avec différentes valeurs de X . On peut alors écrire l'impédance sous la forme générale :

$$(4,324) \quad Z_R = \sum_i \frac{R_i}{\sqrt{\gamma_i + j\omega\tau_i} \pm 1} - \sum_j \frac{R_j}{\sqrt{\gamma_j + j\omega\tau_j} \pm 1} + \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega\tau} \pm 1}$$

qui généralise (4,322).

4,33 **Influence de la convection.**

Comme nous le verrons, il n'est pas nécessaire ici de traiter successivement les différents cas. Nous nous limiterons donc au processus où la réaction d'électrode comporte une réaction chimique en volume.

D'après (4,32), (4,33) et (4,34), on a :

$$(4,325) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c_1}{\partial x} - v_y \frac{\partial c_1}{\partial y} - kc_1 + k'c_2,$$

$$(4,326) \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c_2}{\partial x} - v_y \frac{\partial c_2}{\partial y} + kc_1 - k'c_2,$$

où y représente la distance verticale le long de l'électrode et v_x et v_y les composantes en x et y de la vitesse \vec{v} .

La condition d'incompressibilité du liquide s'écrit :

$$(4,327) \quad \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0.$$

Les gradients de concentration peuvent être déterminés dans plusieurs cas simples, celui d'une convection forcée et celui de la convection naturelle avec électrode verticale. Nous nous limiterons à ce dernier cas.

On peut en effet compléter le système (4,325), (4,326) et (4,327) par l'équation de Navier-Stokes qui s'écrit ici [53], [54] :

$$(4,328) \quad \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = \eta \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} \right) + g \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0},$$

où η est la viscosité cinématique, g l'accélération de la pesanteur, ρ et ρ_0 la densité en un point et à l'équilibre. Comme la densité est fonction linéaire des concentrations, on peut écrire :

$$(4,329) \quad g \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = -ac_1 - bc_2,$$

où a et b sont des constantes.

Les gradients de concentrations et de vitesses sont complètement déterminés, une fois fixées les conditions aux limites :

$$(4,330) \quad x = 0, \quad v_x = v_y = 0, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0, \quad \Phi(c_1) = \frac{1}{zF},$$

$$(4,331) \quad x \rightarrow \infty, \quad c_1 \rightarrow c_1^0, \quad c_2 \rightarrow c_2^0, \quad v_x \text{ et } v_y \rightarrow 0.$$

Si on superpose une tension alternative ΔV à la tension continue, toutes les grandeurs qui viennent d'être définies prennent des variations alternatives, et on peut écrire :

$$(4,332) \quad \frac{\partial \Delta c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} - \Delta v_x \frac{\partial c_1}{\partial x} - v_x \frac{\partial \Delta c_1}{\partial x} - \Delta v_y \frac{\partial c_1}{\partial y} - v_y \frac{\partial \Delta c_1}{\partial y} - k \Delta c_1 + k' \Delta c_2,$$

(4,333)

$$\frac{\partial \Delta c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial y^2} - \Delta v_x \frac{\partial c_2}{\partial x} - v_x \frac{\partial \Delta c_2}{\partial x} - \Delta v_y \frac{\partial c_2}{\partial y} - v_y \frac{\partial \Delta c_2}{\partial y} + k \Delta c_1 - k' \Delta c_2,$$

(4,334)

$$\frac{\partial \Delta v_x}{\partial x} + \frac{\partial \Delta v_y}{\partial y} = 0,$$

(4,335)

$$\frac{\partial \Delta v_y}{\partial t} + \Delta v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_x \frac{\partial \Delta v_y}{\partial x} + \Delta v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_y \frac{\partial \Delta v_y}{\partial y} = \eta \left(\frac{\partial^2 \Delta v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta v_y}{\partial y^2} \right) - a \Delta c_1 - b \Delta c_2,$$

avec les conditions aux limites :

$$(4,336) \quad x = 0, \quad \Delta v_x = \Delta v_y = 0, \quad \frac{\partial \Delta c_2}{\partial x} = 0, \quad \Delta \Phi(c_1) = \frac{\Delta I}{2F},$$

$$(4,337) \quad x \rightarrow \infty, \quad \Delta c_1 \text{ et } \Delta c_2 \rightarrow 0, \quad \Delta v_x \text{ et } \Delta v_y \rightarrow 0.$$

Il est donc clair que les gradients de concentration sont modifiés par la convection. Mais le calcul de l'impédance fait intervenir Δc_1 ($x = 0$). Or, au voisinage de $x = 0$, les deux premières équations du système différentiel peuvent être assimilées aux équations suivantes, obtenues en remplaçant les paramètres par leurs valeurs à $x = 0$, d'après (4,330) et (4,336) :

$$(4,338) \quad \frac{\partial \Delta c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} - k \Delta c_1 + k' \Delta c_2,$$

$$(4,339) \quad \frac{\partial \Delta c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 \Delta c_2}{\partial y^2} + k \Delta c_1 - k' \Delta c_2.$$

On voit qu'au voisinage de $x = 0$, les variations alternatives de concentration sont indépendantes des variations alternatives de vitesse et ceci se généralise aisément à tous les types de convection. D'autre part, comme la couche de diffusion a une épaisseur très faible devant les dimensions de l'électrode :

$$(4,340) \quad \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2} \ll \frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial x^2}.$$

En négligeant $\frac{\partial^2 \Delta c_1}{\partial y^2}$ dans (4,338) et (4,339), on retrouve les équations obtenues en ne considérant comme processus de transport que la diffusion. On trouve donc qu'en première approximation les variations de l'impédance sont données par les mêmes équations qu'en absence de convection. Toutefois, nous allons voir que les variations de l'impédance avec la fréquence peuvent être modifiées.

Tout d'abord, l'impédance est proportionnelle à $\frac{\Delta c_1(x=0)}{c_1(x=0)}$ et le calcul de G.H. KEULEGAN [54] pour un processus simple de diffusion — convection [système (4,326), (4,327) et (4,328) avec $k = k' = 0$] montre que les concentrations sont modifiées. Ce fait se produit *a fortiori* si le processus est compliqué par une réaction chimique.

L'influence de la convection est donc toujours de modifier par un facteur numérique la valeur de l'impédance. Mais ceci ne change pas la forme des équations, ni la valeur des fréquences de relaxation.

Or, ces deux éléments eux-mêmes peuvent être modifiés si les réactions ne sont pas du premier ordre. Dans ce cas, en effet, les constantes de vitesse qui déterminent les fréquences de relaxation dépendent des concentrations. Or, celles-ci varient d'un point à l'autre de la surface sous l'influence de la convection.

Pour une électrode rectangulaire de hauteur H , orientée verticalement par exemple, le bord inférieur étant situé à la hauteur H_0 , l'impédance globale mesurée est donc (en supposant négligeable l'influence de la double couche et de la résistance de transfert) :

$$(4,341) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{H} \int_{H_0}^{H_0+H} \frac{dy}{Z(y)},$$

soit pour un processus avec plusieurs réactions :

$$(4,342) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{H} \int_{H_0}^{H_0+H} \frac{dy}{\sum \frac{R_i(y)}{\sqrt{1 + j\omega/X_i(y)}}},$$

où les fonctions $X_i(y)$ en particulier dépendent du type de convection.

Donc, si au moins une des réactions chimiques qui précèdent la réaction de transfert ou lui succèdent n'est pas du premier ordre, la convection entraîne une dispersion des fréquences de relaxation, donc une modification de la fonction caractéristique représentant l'impédance en fonction de la fréquence. Il est clair que cette dispersion entraîne des effets comparables à ceux de la dispersion du temps de relaxation en spectroscopie dipolaire [55] : le domaine de fréquence où un terme de l'impédance subit des variations notables entre sa limite à fréquence nulle et sa limite à fréquence infinie est élargi — le diagramme représentatif de l'impédance dans le plan complexe est plus aplati.

Remarquons que la dispersion peut n'apparaître que dans un seul terme de l'impédance, si dans les autres termes, la constante de réaction dépendant d'une concentration n'apparaît pas ou bien s'ajoute à une autre constante d'ordre de grandeur supérieur.

En résumé, la convection change toujours la grandeur de l'impédance. Elle peut faire apparaître un aplatissement du diagramme si la réaction d'électrode comprend une réaction chimique en volume d'ordre supérieur à un. Contrairement à la migration, elle ne peut donc expliquer l'existence d'angles de phase supérieurs à 45°. Ces conclusions résultent de la substitution dans les équations des valeurs pour $x = 0$. Les modifications apportées par la convection seraient beaucoup plus importantes si le transfert d'électrons pouvait s'effectuer dans la solution ($x \neq 0$).

4.34 Influence des gradients de viscosité.

Nous ne donnerons le calcul que pour un processus de diffusion pure.

D'après (4,31) et (4,34), pour une électrode plane, c étant la concentration de l'espèce diffusante, on doit écrire :

$$(4,343) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

En général, on suppose que D ne varie pas au voisinage de l'électrode et cette équation se réduit à l'équation très simple et bien connue :

$$(4,344) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Or, la viscosité d'un liquide varie très rapidement quand la concentration des espèces dissoutes augmente. Nous verrons dans la seconde partie que la théorie, confirmée pour une substance par nos expériences, montre que la viscosité varie exponentiellement avec cette concentration. Lors d'une dissolution anodique, il faut s'attendre à des concentrations de substances dissoutes très élevées au voisinage de l'anode. L'existence d'un gradient de concentration entraîne donc celle d'un gradient de viscosité. D'après (4,343) il faut ajouter à (4,344) un nouveau terme :

$$(4,345) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Nous allons étudier l'influence de ce terme dans les différents cas possibles : diffusion du produit de dissolution d'un accepteur de cations dissous ou enfin du solvant.

4,341 DIFFUSION DU PRODUIT DE DISSOLUTION.

Supposons que la viscosité varie exponentiellement avec la concentration.

Si la variation de D est due uniquement à celle de la viscosité, on a alors :

$$D = k \exp\left(-\frac{c}{c_x}\right),$$

k et c_x étant des paramètres indépendants de c .

En reportant dans (4,345) il vient :

$$(4,346) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{c_x} D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2.$$

La variation de concentration alternative due à la superposition d'un courant alternatif de faible amplitude obéit alors à l'équation :

$$(4,347) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} - \frac{2}{c_x} D \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \Delta c}{\partial x}.$$

Le calcul de l'impédance nécessite celui de $\Delta c(x=0)$. On aura donc une valeur approximative en résolvant l'équation :

$$(4,348) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = (D)_{x=0} \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} - \frac{2}{c_x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \frac{\partial \Delta c}{\partial x},$$

obtenue en remplaçant dans la précédente les facteurs variables avec x par leur valeur à $x=0$.

Comme $\frac{\partial c}{\partial x}$ est négatif, on est ramené à la résolution d'une équation du type étudié dans le paragraphe 4,32 : influence de la migration sur le transport d'un accepteur de cations.

En posant :

$$(4,349) \quad (D)_{x=0} = D_0 \text{ et } a = \frac{-2}{c_x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0},$$

on trouve :

$$(4,350) \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} + a D_0 \frac{\partial \Delta c}{\partial x},$$

qui donne en utilisant (4,37) :

$$(4,351) \quad j\omega = \frac{D_0}{\xi^2} - \frac{a D_0}{\xi},$$

d'où :

$$(4,352) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}.$$

Or le flux de diffusion s'écrit :

$$(4,353) \quad \Phi = D \frac{\partial c}{\partial x},$$

d'où on tire :

$$(4,354) \quad \Delta \Phi = D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} - \frac{D}{c_x} \frac{\partial c}{\partial x} \Delta c = \left(-\frac{1}{\xi} + \frac{a}{2} \right) D \Delta c.$$

Or :

$$(4,355) \quad \Delta J = + zF(\Delta \Phi)_{x=0}.$$

On trouve donc :

$$(4,356) \quad \frac{\Delta c}{\Delta J} = \frac{-1}{zFD_0 \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}}.$$

D'après la formule (1,23), on trouve donc que l'impédance est proportionnelle à

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}},$$

terme qui a la même forme que le premier terme d'une impédance de réaction [éq. (1,213)], qui est représentable dans le plan complexe par un quart de lemniscate comme celle de la figure 2.

Si la viscosité varie avec la concentration suivant une loi quelconque mais croissante, on trouve encore un quart de lemniscate, mais cette fois le coefficient a n'est pas indépendant de D_0 .

4,342 DIFFUSION DE L'ACCEPTEUR DE CATIONS DISSOUS.

(4,345) est encore vérifié, mais $\frac{\partial c}{\partial x}$ est positif. En effectuant le calcul comme précédemment, on trouve au lieu de (4,351) :

$$(4,357) \quad j\omega = \frac{D_0}{\xi^2} + \frac{a D_0}{\xi},$$

avec cette fois :

$$(4,358) \quad a = \frac{2}{c_x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

En continuant le calcul, on trouve encore une impédance proportionnelle à :

$$\sqrt{\frac{1}{\frac{a^2}{4} + \frac{j\omega}{D_0}}}.$$

4,343 DIFFUSION DU SOLVANT.

Le calcul s'effectue encore de la même façon en posant :

$$(4,359) \quad D = k \exp\left(\frac{c}{c_x}\right),$$

puisque la viscosité augmente quand la concentration du solvant diminue. En adoptant comme valeur de a celle donnée par (4,358), puisque $\frac{\partial c}{\partial x}$ est encore positif, on aboutit à une formule en ξ identique à (4,350), puis à la même impédance que précédemment.

4,344 DISCUSSION.

On voit que dans les trois cas, l'impédance de diffusion se comporte comme le premier terme d'une impédance de réaction simple et tend vers une limite réelle finie quand la fréquence tend vers zéro. L'angle de phase est égal à 45° en haute fréquence et tend vers zéro avec la fréquence.

Nous n'avons pas reporté le calcul de l'impédance pour un processus comprenant une ou plusieurs réactions en volume. Dans le cas d'une réaction, le calcul est beaucoup plus complexe qu'avec les modèles plus simples. On peut s'attendre à trouver deux termes dont le premier a une représentation dans le plan complexe plus aplati qu'une lemniscate.

En résumé, la variation du coefficient de diffusion avec la concentration a une influence très différente de celle de la migration. Elle ne fait pas apparaître d'angle de phase supérieur à 45° ; dans tous les cas, elle donne une borne à l'impédance en basse fréquence et l'impédance admet une limite réelle à fréquence nulle.

4,4 INFLUENCE DE LA DOUBLE COUCHE INTÉRÊT DES MESURES D'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons calculé dans ce quatrième chapitre les variations avec la fréquence de l'impédance faradique due aux gradients de concentrations présents devant l'électrode. En comparant entre eux les diagrammes tracés dans le plan complexe qui représentent les fonctions trouvées, on voit que ces diagrammes ont des propriétés géométriques différentes pour chaque processus (voir, par exemple, les figures 2 et 3). Mais l'impédance mesurée comprend, en parallèle sur l'impédance faradique, la capacité de la double couche qui peut modifier l'aspect géométrique des diagrammes (voir fig. 1). Nous avons

représenté sur la *figure 11*, en valeurs réduites, les diagrammes montrant l'effet de valeurs

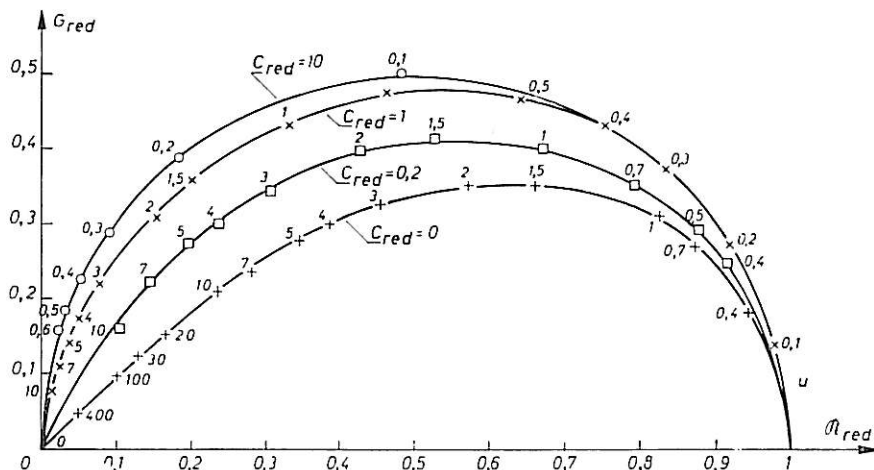


Fig. 11. — Diagramme d'impédance réduite pour une capacité en parallèle sur une impédance de réaction en volume.

croissantes de cette capacité supposée sans perte sur l'impédance de réaction en volume

$\frac{R}{\sqrt{1 + j\omega/\lambda}}$. Les diagrammes représentent ainsi la fonction :

$$(4,41) \quad Z_{red} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju + jC_{red}u}}$$

avec :

$$(4,42) \quad C_{red} = RXC_d,$$

pour plusieurs valeurs de C_{red} .

Pour des valeurs assez grandes, le diagramme est assimilable à un demi-cercle comme si l'impédance faradique se réduisait à une simple résistance. Pour des fréquences suffisamment élevées, si la capacité n'est pas rigoureusement nulle, le terme $jC_{red}u$ est toujours prédominant et le diagramme tend vers une perpendiculaire à l'axe réel. Inversement, si le domaine correspondant n'occupe à partir de l'origine qu'un tout petit arc, c'est que la capacité en parallèle est très faible et on peut en déterminer une limite supérieure. Celle-ci peut donner à son tour une limite inférieure pour l'épaisseur de la double couche. Dans les exemples que nous traiterons dans la seconde partie, nous verrons précisément que la capacité de double couche a une influence négligeable dans le domaine de fréquence que nous avons exploré, ce qui correspond à une double couche très épaisse.

On peut changer les valeurs relatives de l'impédance de double couche et de l'impédance faradique en faisant varier les paramètres caractéristiques de l'électrolyse. En particulier, il est intéressant de faire varier la viscosité de la solution, par exemple par l'intermédiaire de la température. La capacité de la double couche ([10], pp. 68 à 74) et les paramètres de l'impédance de réaction en surface varient peu avec la température. Par contre, les coefficients de diffusion sont inversement proportionnels à la viscosité

du milieu et cette grandeur varie très vite avec la température. D'après ce que nous avons vu dans le chapitre III par exemple [éq. (3,19) ou (3,26)], pour une tension correspondant au palier, dans le cas où le courant est réglé par un phénomène de transport, pour chaque tension, l'impédance est inversement proportionnelle au courant de palier. Et d'après les formules (4,210), (4,222) et (4,230), si les constantes de vitesse des réactions en volume sont inversement proportionnelles à la viscosité, il en est de même de la fréquence de relaxation X . En conséquence, si la diffusion est le phénomène de transport principal, quand la viscosité varie, les diagrammes se déforment homothétiquement et les points représentatifs de l'impédance pour une fréquence donnée se déplacent sur le diagramme. En effet, si on a, par exemple :

$$(4,43) \quad Z = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}},$$

on peut écrire :

$$(4,44) \quad Z_{\text{red}} = \frac{1}{\sqrt{1 + ju}} - \frac{m}{\sqrt{1 + jun}},$$

avec :

$$(4,45) \quad \frac{\omega}{u} = X_1, \quad m = \frac{R_2}{R_1}, \quad n = \frac{X_1}{X_2}.$$

m et n ne dépendent plus de la viscosité d'après ce que nous venons de voir, et il en est de même du diagramme réduit.

Quand il en est ainsi, il n'est pas nécessaire de vérifier la formule donnant les variations de l'impédance pour chaque température. Il suffit de vérifier que plusieurs grandeurs définies géométriquement à partir des diagrammes ont des variations proportionnelles. Parmi ces grandeurs, on doit distinguer deux catégories : les valeurs du module pour des angles de phase donnés, et les valeurs correspondantes des fréquences. La première catégorie doit varier comme les paramètres R_1 ou R_2 , la seconde comme les paramètres X_1 ou X_2 dans la formule (4,43).

Remarquons que si on étudie l'influence d'un paramètre quelconque sur l'impédance, il est erroné de l'étudier à fréquence fixe. Il convient au contraire de la faire varier de façon à maintenir fixe l'angle de phase (une fois éliminées toutes résistances en série ou capacités en parallèle). On est donc obligé de relever l'impédance dans le domaine de fréquence le plus étendu possible pour chaque valeur étudiée du paramètre.

En prenant ces précautions, une étude de l'impédance en fonction de la fréquence peut aussi être complétée utilement par une étude en fonction de la température. On voit là une nouvelle analogie avec la spectroscopie hertzienne où fréquence et température jouent un rôle très complémentaire [56]. Nous verrons plus loin qu'on peut envisager d'autres analogies plus formelles avec cette discipline.

Les résultats obtenus dans les chapitres III et IV montrent ainsi que les mesures d'impédance ne peuvent fournir des renseignements intéressants que si elles sont effectuées dans de larges domaines, en fonction de la fréquence, de la température et de la tension d'électrode. Sauf pour les travaux effectués dans notre laboratoire, cette condition très importante semble ne pas avoir toujours retenu l'attention des auteurs.

Les résultats rappelés dans les chapitres I et II permettaient déjà de comprendre l'intérêt des mesures d'impédance pour la recherche des mécanismes d'électrode dans les cas les plus simples ou un peu plus complexes. Mais pour ces mécanismes, les mesures d'impédance ne constituent qu'une méthode parmi d'autres et l'utilisation des courbes courant-tension ou des courbes transitoires peut donner des résultats intéressants. Au contraire, pour des mécanismes plus compliqués, la seule façon de distinguer entre les divers cas semble d'étudier les variations de l'impédance. Quant aux méthodes d'impulsions, elles donnent des résultats peu sensibles. Nous verrons d'ailleurs dans la seconde partie, à propos d'un exemple de polissage électrolytique, les limites de cette méthode.

Les renseignements les plus importants sont fournis par les mesures en fonction de la fréquence. Mais pour pouvoir les recueillir, il faut pouvoir vérifier, à partir des résultats expérimentaux, l'une des formules caractéristiques. Nous allons décrire dans le chapitre suivant les méthodes de calcul pratique qui peuvent permettre d'effectuer cette vérification.

UTILISATION DES MESURES D'IMPÉDANCE POUR LA RECHERCHE DES MÉCANISMES D'ÉLECTRODE

Les formules « classiques » donnant l'impédance faradique pour différents processus, sont contenues dans les chapitres I et II. D'autre part, nous avons établi, dans le chapitre IV, des formules donnant l'impédance pour des processus plus complexes. Nous avons groupé l'ensemble des formules dans le tableau I. Ce tableau montre que la variation de l'impédance avec la fréquence est caractéristique du mécanisme d'électrode.

Nous allons décrire des procédés pour vérifier ces formules qui utilisent les propriétés géométriques de diagrammes tracés dans le plan complexe. Cette représentation s'impose en effet de préférence aux deux graphiques $\mathcal{R}(\omega^{-1/2})$ et $G(\omega^{-1/2})$ souvent utilisés. L'intérêt de ceux-ci n'est évident que pour les impédances de diffusion pure, quand on a éliminé la capacité de double couche ou quand cette capacité a une influence négligeable.

On peut classer les termes contenus dans les formules du tableau I en quatre catégories :

1° des fonctions rationnelles de $j\omega$, caractéristiques des processus qui s'effectuent sur la surface de l'électrode;

2° des termes proportionnels à $\frac{1}{\sqrt{1 + j\omega/X}}$;

3° des termes proportionnels à $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$ caractéristiques de la diffusion et pouvant accompagner les deux premières catégories;

4° des termes plus compliqués quand on tient compte de la migration. La ressemblance entre les formules entraîne celle entre les propriétés géométriques des diagrammes. Si l'impédance contient une capacité non shuntée par une résistance mais ne contient pas de terme en $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$, elle tend en basse fréquence vers une valeur infinie et le diagramme tend vers une droite parallèle à l'axe imaginaire. Si l'impédance ne contient pas une telle capacité mais contient au moins un terme en $\frac{1}{\sqrt{j\omega}}$, elle tend encore vers une valeur infinie, mais le diagramme tend vers une droite à 45° sur les deux

axes. Les autres termes de l'impédance tendent vers une valeur finie quand la fréquence tend vers zéro.

Nous allons étudier séparément les méthodes de vérification pour les processus en surface, puis celles valables pour les processus où interviennent des phénomènes qui se produisent dans le volume de la solution.

Dans tout ce qui suit, nous supposons éliminées de l'impédance mesurée ces résistances en série dues à des couches solides ou à l'électrolyte. On obtient en général ces résistances par mesure de l'impédance à une fréquence suffisamment élevée ou par extrapolation de l'impédance à fréquence infinie. Nous étudierons donc l'impédance d'électrode Z_e constituée par la capacité de double couche en parallèle sur l'impédance faradique. Bien entendu, nous négligerons toute dispersion des formules dues par exemple à des irrégularités de l'électrode. L'écart entre les formules théoriques et les résultats expérimentaux doit être discuté dans chaque cas, de façon à déterminer s'il est dû au choix de la formule, à la méthode de calcul ou à des dispersions dont l'origine peut être prévue.

5,1 ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE DANS LE CAS DES RÉACTIONS EN SURFACE

5,11 Processus 1.

L'impédance d'électrode peut être représentée par un schéma équivalent très simple, constitué d'une résistance et d'une capacité en parallèle; la résistance est celle de transfert et la capacité celle de la double couche C_d . On a :

$$(5,11) \quad Z_e = \frac{R_T}{1 + jR_T C_d \omega}.$$

Le diagramme est un demi-cercle centré sur l'axe réel passant par l'origine (voir *fig. 3*). C'est une forme géométrique facile à reconnaître, mais il faut encore vérifier que les déplacements en fonction de la fréquence sur le diagramme expérimental sont conformes au schéma équivalent. En faisant coïncider par une homothétie convenable le diagramme expérimental et le diagramme réduit de la *figure 3*, on doit trouver pour le rapport des valeurs de u (fréquence réduite) et f (fréquence de mesure), pour chaque point, une valeur constante (égale à $2\pi R_T C_d$).

On peut encore procéder comme suit : l'angle de phase φ est tel que :

$$(5,12) \quad \operatorname{tg} \varphi = R_T C_d \omega.$$

On vérifie cette formule en calculant $\frac{\operatorname{tg} \varphi}{f}$ pour chaque fréquence de mesure donnant une valeur précise pour $\operatorname{tg} \varphi$. Le rapport doit être constant et sa valeur permet de calculer C_d . On peut aussi représenter $\log \operatorname{tg} \varphi$ en fonction de $\log f$; on doit trouver une droite à 45° sur les deux axes si les échelles sont égales.

5,12 Processus 2 et 3.

Si on connaît la capacité de double couche (par exemple à l'aide de mesures dans des conditions où l'électrolyse ne se produit pas, où, par conséquent, l'impédance

TABLEAU I

N°	Définition du processus	Expression de l'impédance
1	Une réaction de transfert, surtension de diffusion négligeable.	$Z_1 = R_T$
2	Diffusion pure, surtension de transfert négligeable.	$Z_2 = \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
3	Une réaction de transfert, surtension de diffusion non négligeable.	$Z_3 = R_T + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
4	Une réaction de transfert réversible occupant toute la surface.	$Z_4 = R_T + \frac{1}{jC\omega}$
5	Substance en faible quantité sur l'électrode.	$Z_5 = Z + \frac{1}{jC\omega}$
6	Deux réactions en surface dont une avec transfert, surtension de diffusion négligeable.	$Z_6 = R_T + \frac{R}{1 + j\omega RC}$
7	Deux réactions en surface dont une avec transfert, surtension de diffusion non négligeable.	(1,225) , (5,112)
8	Plusieurs réactions en surface comprenant plusieurs réactions de transfert, diffusion négligeable.	(4,110) , (5,113)
9	Une réaction de transfert, surtension de diffusion, coefficient de diffusion variable.	$Z = R_T + \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega\tau}}$
10	Une réaction de transfert, une réaction en volume. coefficients de diffusion égaux.	$Z_{10} = Z_9 + \frac{d}{\sqrt{j\omega}}$
11	Une réaction de transfert, plusieurs réactions en volume coefficients de diffusion égaux.	(4,254)
12	Une réaction précédant la réaction de transfert. Influence de la migration.	(4,322)
13	Plusieurs réactions précédant (succédant à) la réaction de transfert. Influence de la migration.	(4,324)

TABLEAU I (suite)

Propriétés du diagramme	Schéma équivalent	Référence
Avec la capacité de double couche, un demi-cercle.	Une résistance R_T .	§ 1,11
Une droite inclinée à 45° passant par l'origine.	Néant	§ 1,222
Une droite inclinée à 45° passant par $Z = R_T$.	Néant	[19] , [20] § 1,222
Une droite verticale d'abscisse R_T .	Une résistance R_T et une capacité C en série.	[32] § 2,131
Voir 4.	Une capacité en série sur le reste de l'impédance faradique.	[4] § 2,133
Un demi-cercle passant par $Z = R_T$ centré sur l'axe réel.	1 résistance R_T en série sur l'ensemble d'une résistance R et d'une capacité en parallèle.	[2] , [3] § 1,232
Diagramme asymptotique à (3) en BF et (5) en HF.	Néant	[3] § 1,232
Un exemple <i>figure 5</i> .	Un exemple <i>figure 4</i> .	[46] , [35] §§ 2,132 et 4,1
Quart de lemniscate (<i>fig. 2</i>)	Néant	§ 4,34
<i>Figure 2</i> complétée par une droite inclinée à 45° .	Néant	[1] , [3] § 1,232
Un exemple <i>figure 7</i> .	Néant	[46] 4,2
Exemples <i>figures 8 et 9</i> .	Néant	4,32
Même allure générale que <i>figure 5</i> mais angles de phase en HF supérieurs à 45° .	Néant	4,32

faradique est infinie), on peut l'éliminer de l'impédance mesurée. L'impédance qui reste est l'impédance faradique. Elle est représentable par une droite à 45° passant par l'origine (processus 2) ou par $Z = R_T$ (processus 3) pour une fréquence infinie. En comptant le module à partir de ce point limite, on a :

$$(5,13) \quad |Z| = \frac{d}{\sqrt{\omega}}$$

Cette formule se vérifie en représentant $\log |Z|$ en fonction de $\log f$. On doit trouver une droite de pente $-\frac{1}{2}$ si les échelles sont égales.

Si on ne connaît pas la capacité de double couche, mais si on peut effectuer des mesures à fréquence assez élevée, on peut déterminer cette grandeur comme suit. Il ne convient pas d'utiliser le plan complexe des impédances, mais celui des capacités tel que :

$$(5,14) \quad C^* = \frac{1}{Zj\omega} = C_1 - jC_2.$$

La valeur de la capacité complexe correspondant à l'impédance d'électrode pour le processus 3 est donnée par la formule :

$$(5,15) \quad C^* = C_d + \frac{1}{\sqrt{j\omega} (d + R \sqrt{j\omega})}$$

En haute fréquence, le diagramme tend perpendiculairement à l'axe réel vers le point limite $C^* = C_d$.

D'autre part, J. H. SLUYTERS [57] a donné différents procédés graphiques applicables à ce processus.

5,13 Processus 4 et 5.

S'il n'existe qu'une surtension de transfert, le processus 5 donne la même impédance que le processus 4. On obtient de même pour C^* :

$$(5,16) \quad C^* = C_d + \frac{1}{1 + jR_T C \omega}$$

En comparant avec (5,11), on voit que (5,16) est représenté par un demi-cercle centré sur l'axe réel dans le plan des capacités défini par (5,14). La vérification s'effectue comme pour (5,11). S'il existe une surtension de diffusion, il s'ajoute à l'impédance un terme en $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$. Le diagramme de C^* permet seulement de déterminer C_d . Si on élimine C_d , la limite à fréquence infinie de l'impédance faradique est R_T . Si on élimine alors R_T et qu'on multiplie par $\sqrt{j\omega}$, le résultat s'écrit :

$$(5,17) \quad (Z - R_T) \sqrt{j\omega} = d + \frac{1}{C \sqrt{j\omega}}$$

Cette fonction est représentable dans le plan complexe par une droite à 45° dont le prolongement coupe l'axe réel en un point d'abscisse d . Le module mesuré à partir de ce point permet de déterminer C pour chaque fréquence comme indiqué au

paragraphe 5,12. Les différences entre les diverses déterminations permettent de déterminer la précision du procédé qu'on peut essayer d'améliorer par des retouches aux différentes valeurs obtenues au cours du calcul.

5,14 **Processus 6.**

L'admittance d'électrode s'écrit ici :

$$(5,18) \quad \frac{1}{Z_e} = \frac{1}{R_T + \frac{R}{1 + j\omega RC}} + jC_d\omega,$$

ce qu'on peut mettre sous la forme :

$$(5,19) \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_T + R} + jC_d\omega + \frac{j\omega R^2 C}{(R_T + R)(R_T + R + j\omega RR_T C)}.$$

$R_T + R$ est la limite de l'impédance à fréquence nulle, Z_0 ; cette valeur peut être déterminée expérimentalement si on dispose de mesures effectuées à des fréquences assez basses. On peut alors calculer la capacité complexe C^{**} telle que :

$$(5,110) \quad C^{**} = \frac{1}{j\omega} \left(\frac{1}{Z} - \frac{1}{Z_0} \right).$$

(5,19) donne :

$$(5,111) \quad C^{**} = C_d + \frac{R^2 C}{(R_T + R)(R_T + R + j\omega RR_T C)}.$$

Cette formule a la même structure que (5,16) et se vérifie de la même façon.

5,15 **Processus 7.**

L'expression étant plus complexe, la méthode graphique nécessite un plus grand nombre d'opérations :

1° éliminer la contribution de C_d , limite à fréquence infinie de C^* comme dans le paragraphe 5,12;

2° éliminer R_T de l'impédance faradique, R_T est sa limite à fréquence infinie;

3° il reste alors l'impédance de réaction :

$$(5,112) \quad Z_R = \frac{R}{j\omega RC + \frac{1}{1 + \frac{d}{R}(j\omega)^{-1/2}}},$$

en haute fréquence $\frac{1}{Z_R}$ est équivalent à $\frac{1}{R} + j\omega C$, ce qui permet de déterminer C ;

4° on calcule enfin :

$$\frac{1}{\frac{1}{Z_R} - j\omega C},$$

on doit trouver $R + d(j\omega)^{-1/2}$, terme de même forme que l'impédance du processus 3 et qui se vérifie comme nous avons indiqué dans le paragraphe 5,12.

5,16 **Processus 8.**

La méthode de vérification est une généralisation des méthodes données pour les processus 4, 5 et 6. On représente dans les plans complexes correspondants des fonctions telles qu'impédances, admittances ou capacités partielles obtenues après élimination de termes définis par extrapolation à fréquence nulle ou infinie. On abaisse ainsi le degré de la fraction rationnelle jusqu'à l'obtention d'une fonction homographique de $j\omega$ représentable par un demi-cercle et vérifiable comme nous l'avons indiqué. Soit, par exemple, le cas où l'impédance faradique serait une fonction rationnelle du deuxième degré. On élimine d'abord la capacité de double couche en parallèle comme précédemment. En faisant apparaître la limite à fréquence infinie R_s de l'impédance faradique, celle-ci s'écrit :

$$(5,113) \quad Z = R_s + \frac{a_0 + a_1 j \omega}{b_0 + b_1 j \omega + b_2 (j \omega)^2}$$

$$(5,114) \quad \frac{1}{Z - R_s} = \frac{b_0}{a_0} + \frac{a_0 b_1 - a_1 b_0 + b_2 j \omega}{a_0 + a_1 j \omega} j \omega$$

$\frac{b_0}{a_0}$ est la limite à fréquence infinie de $\frac{1}{Z - R_s}$. $\frac{1}{j \omega} \left(\frac{1}{Z - R_s} - \frac{b_0}{a_0} \right)$ est une capacité complexe, fonction homographique de $j\omega$.

Plus le degré de la fraction rationnelle de départ est élevé et plus il faut d'opérations. La méthode nécessite évidemment des mesures précises et effectuées dans un domaine de fréquence étendu.

5,2 **ANALYSE DES DIAGRAMMES D'IMPÉDANCE
DANS LE CAS DES PROCESSUS EN VOLUME**

5,21 **Processus 9 et 10.**

Une fois éliminée la capacité de double couche, il reste, dans le cas du processus 9 :

$$(5,21) \quad Z = R_T + \frac{R}{\sqrt{1 + j \omega \tau}}$$

R_T s'obtient par extrapolation en haute fréquence. R est la différence entre les limites en basse et en haute fréquence. τ s'obtient en comparant $Z - R_T$ avec le diagramme réduit de la *figure 2*. Après homothétie de rapport $\frac{1}{R}$, on doit observer la coïncidence des diagrammes et la constance des rapports $\frac{u}{j}$ pour chaque point de mesure.

On peut aussi utiliser un procédé tout à fait différent, analogue à une méthode graphique utilisée en spectroscopie hertzienne. En effet, D.W. DAVIDSON et R.H. COLE [58] montrent que la permittivité de certains liquides suit la loi suivante :

$$(5,22) \quad \epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta},$$

où β est une constante comprise entre 0 et 1. On voit facilement l'analogie entre (5,21) et (5,22) si $\beta = \frac{1}{2}$. En coordonnées polaires r et φ , le pôle étant choisi au point d'affixe $\epsilon^* = \epsilon_\infty$, on a, d'après (5,22) :

$$(5,23) \quad r = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cos \beta \frac{\varphi}{\beta},$$

$$(5,24) \quad \lg \frac{\varphi}{\beta} = \omega\tau'.$$

Le diagramme représentatif de ϵ^* dans le plan complexe des permittivités est assimilable, en haute fréquence, à un segment de droite faisant l'angle $\frac{\pi}{2}$ avec l'axe réel et, en basse fréquence, à un axe de cercle centré sur cet axe. En représentant $\log \operatorname{tg} \frac{\varphi}{\beta}$ en fonction de $\log f$, on trouve une droite de pente 1 qui coupe la droite $f = \frac{1}{2\pi}$ au point d'ordonnée τ' . Mais en haute fréquence, $\frac{\varphi}{\beta}$ est voisin de $\frac{\pi}{2}$ et on n'a qu'une faible précision sur $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{\beta}$. Nous proposons donc de compléter en haute fréquence par un nouveau graphique représentant $\log r$ en fonction de $\log f$. On a en effet dans ce domaine :

$$(5,25) \quad r \cong \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{|j\omega\tau'|^\beta}.$$

Le graphique donne pour cette fonction une droite de pente $-\beta$. On peut appliquer une méthode semblable pour l'impédance d'électrode si on a éliminé C_d ou si cette capacité a une influence négligeable dans presque tout le domaine de fréquence où Z subit des variations mesurables.

D'autre part, si R_T est très faible devant R (surtension de transfert faible devant la surtension de diffusion), on peut déduire de la méthode précédemment décrite, deux nouvelles méthodes qui n'exigent le tracé que d'un seul diagramme.

On a d'abord, C^{**} étant encore définie par (12,10) :

$$(5,26) \quad C^{**} = \frac{\sqrt{1 + j\omega\tau} - 1}{Rj\omega},$$

soit en coordonnées réduites :

$$(5,27) \quad u = \omega\tau, \quad C_{\text{red}}^{**} = \frac{R}{\tau} C^{**},$$

$$(5,28) \quad C_{\text{red}}^{**} = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + ju}}.$$

Cette fonction est représentée dans le plan complexe sur la *figure 12*. La capacité de double couche n'affecte ce diagramme que par une translation parallèle à l'axe réel. La largeur du diagramme permet de calculer τ . La vérification complète pourrait

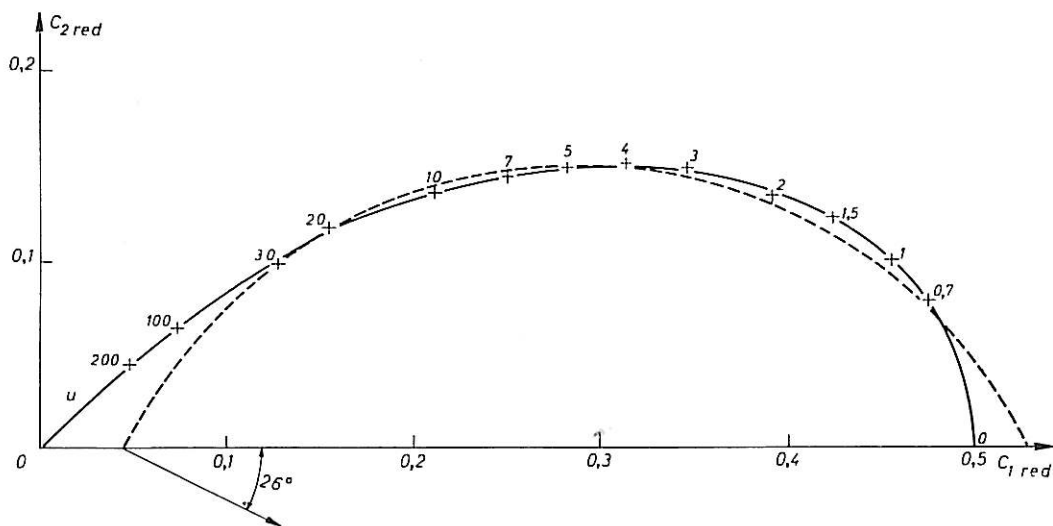


Fig. 12. — Diagramme de la capacité réduite qui, en parallèle sur la résistance unité est équivalente à l'impédance de la *figure 2*.

s'effectuer en superposant comme dans les cas précédents le diagramme réduit et le diagramme déduit des mesures. Mais l'intérêt de ce diagramme réduit est autre. On peut remarquer qu'il est très voisin dans presque tout le domaine de fréquence où les variations de C^{**} sont notables d'un arc de cercle centré dans le demi-plan $C_2 < 0$. Ceci permet de mettre à profit une nouvelle analogie avec la spectroscopie hertzienne. La permittivité de certaines substances obéit à la loi empirique de Cole-Cole [59] qu'on peut écrire en fonction de capacités, proportionnelles aux permittivités :

$$(5,29) \quad G' = C_x + \frac{C_0 - C_x}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}}$$

Cette formule est purement empirique. Toutefois W. KAUFMANN [60] a montré que les formules très compliquées, déduites à partir de différents modèles de dispersion [61], [62], [63], donnent des résultats pratiquement assimilables dans presque tout le domaine de fréquence où se produit la variation de permittivité à ceux donnés par la formule de Cole-Cole.

On peut la vérifier très rapidement à l'aide du procédé suivant : si on appelle l et v les rayons vecteurs qui joignent un point courant aux deux points limite C_0 et C_x , on a :

$$(5,210) \quad \frac{l}{v} = (\omega\tau_1)^{1-\alpha_1};$$

en représentant $\log \frac{l}{v}$ en fonction de $\log f$, on trouve une droite dont les caractéristiques permettent le calcul de α_1 et τ_1 tandis que C_0 et C_x sont déterminés par simple lecture sur le diagramme.

Or, on constate, sauf pour les plus hautes et les plus basses fréquences, qu'une capacité telle que C' associée à une résistance en parallèle représente empiriquement l'impédance de réaction. En effet, en appliquant le procédé que nous venons de décrire au diagramme réduit de la *figure 12* et en utilisant par exemple l'arc de cercle tracé sur cette figure, nous avons trouvé approximativement une droite pour le graphique $\log\left(\frac{t}{v}\right)$, $\log u$. La pente donne $\alpha_1 \sim 0,3$ (voir *fig. 13*).

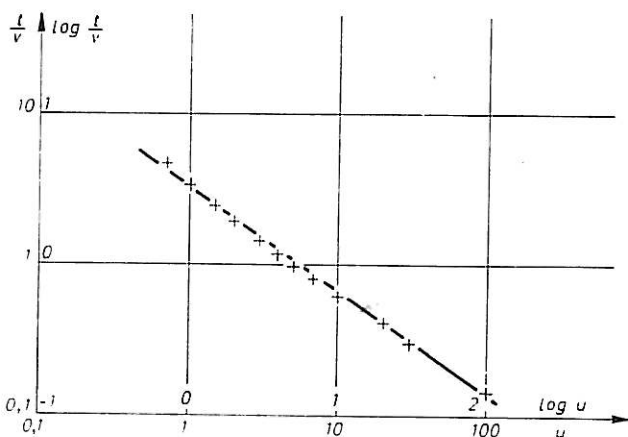


Fig. 13. — Vérification de la formule de Cole-Cole à partir du diagramme de la *figure 12*.

Cette méthode est évidemment très empirique, mais elle est intéressante, car elle permet de procéder d'une façon unique pour la recherche du mécanisme quand on ignore si les réactions ont lieu en surface ou en volume. Quand on trouve des diagrammes de capacité assimilables à des cercles centrés sur l'axe réel ou tendant perpendiculairement vers cet axe en haute fréquence, il s'agit de réactions en surface. Quand on trouve, au contraire, des diagrammes voisins d'arc de cercles centrés dans le demi-plan $C_2 < 0$, on a affaire à une réaction en volume.

Mais la détermination de C^{**} est peu précise en basse fréquence. La fonction C^* définie par (5,14) donne au lieu de (5,26) :

$$(5,211) \quad C^* = \frac{\sqrt{1 + j\omega\tau}}{Rj\omega};$$

si on pose

$$(5,212) \quad \omega\tau = \operatorname{tg} \theta,$$

il vient :

$$(5,213) \quad C^* = \frac{\tau}{R} \frac{\sqrt{\cos \theta}}{\sin \theta} \left(\sin \frac{\theta}{2} - j \cos \frac{\theta}{2} \right);$$

si on appelle ψ l'argument de C^* , on a :

$$(5,214) \quad \psi = \frac{\pi - \theta}{2},$$

donc :

$$(5,215) \quad \omega\tau = \operatorname{tg} (\pi - 2\psi),$$

Cette formule est à comparer avec (5,24) et (5,12). En représentant $\log \operatorname{tg} (\pi - 2 \varphi)$ en fonction de $\log f$, on obtient une droite de pente 1 d'où on en déduit τ . La capacité de double couche n'a pour effet qu'une simple translation du diagramme.

On voit qu'on dispose d'un certain éventail de procédés graphiques. Au vu du diagramme d'impédance expérimental, on choisit celui qui conduit aux calculs les plus précis dans chaque cas particulier. Le cas du processus 10 peut se ramener facilement à celui du processus 9. En effet, l'impédance faradique s'obtient par l'adjonction d'un terme $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$. Celui-ci est prépondérant en basse fréquence. On calcule la valeur de d comme dans le paragraphe 5,12. On soustrait le terme $\frac{d}{\sqrt{j\omega}}$ de l'impédance faradique et il reste alors les termes qui se retrouvent dans le processus 9.

5,22 Processus 11.

Nous nous intéresserons seulement à un exemple illustré dans la seconde partie, où l'impédance de réaction se réduit à un terme capacitif et à un terme inductif correspondant à des valeurs imaginaires conjuguées des paramètres X_1 et X_2 , R_1 et R_2 . Comme la détermination de ces paramètres est assez difficile, il est plus commode de représenter formellement l'impédance par la formule :

$$(5,216) \quad Z_R = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X_1}} - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}},$$

où les paramètres sont réels et $X_1 > X_2$.

On détermine C_d et le premier terme de (5,216) comme précédemment, puis le second terme à l'aide des points en basse fréquence où on a :

$$(5,217) \quad Z_R \sim R_1 - \frac{R_2}{\sqrt{1 + j\omega/X_2}}$$

(5,217) ne diffère de (5,21) que par un signe et les paramètres se déterminent donc de la même façon.

Mais comme X_1 n'est pas très grand devant X_2 , les deux domaines de variation des termes de (5,216) s'interpénètrent. La valeur de R_1 ne peut pas être déterminée avec précision par simple lecture sur le diagramme d'impédance. On peut alors procéder par approximations successives : on calcule à l'aide du domaine de fréquences le plus commode, les valeurs qui semblent les plus probables pour les paramètres d'un des termes; puis on élimine le terme correspondant des valeurs expérimentales dans le domaine de fréquences où l'autre terme est prépondérant; on en déduit les valeurs les plus probables pour les paramètres de ce terme; on pourrait recommencer le processus ou bien chercher à modifier légèrement, par une série de retouches successives, les valeurs de tous les paramètres de façon à rapprocher au maximum, pour toutes les fréquences, les points calculés des points expérimentaux.

Remarquons qu'on peut utiliser une méthode empirique semblable à celle indiquée dans le paragraphe précédent. Il existe un domaine de fréquence où (5,217) est valable. L'admittance correspondante se déduit géométriquement du diagramme de la *figure 2* : une translation parallèle à l'axe réel et une inversion en prenant le pôle

à l'origine. Or, le diagramme de la *figure 2* se comporte en haute fréquence comme celui d'une impédance de diffusion et, en basse fréquence, comme un arc de cercle centré sur l'axe réel. Le diagramme d'admittance se termine donc par deux arcs de cercle faisant avec l'axe réel un angle de 45° et 90°. Empiriquement, il se confond sur une grande partie, sauf aux extrémités, avec un cercle osculateur faisant avec l'axe réel un angle compris entre 45° et 90°. L'expression analytique de celui-ci est comprise entre les deux expressions :

$$(5,218) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + (j\omega\tau_2)^{1/2}}$$

et

$$(5,219) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + j\omega\tau_2}$$

valables respectivement en haute et basse fréquence avec des valeurs sensiblement différentes de R_0 , R_x et τ_2 . L'expression empirique suivante représentant un arc de cercle :

$$(5,220) \quad \frac{1}{Z_R} = \frac{1}{R_x} + \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}}$$

où α_2 est compris entre 0 et 0,5, permet de représenter le diagramme pour les fréquences moyennes. La vérification est très rapide puisque (5,220) a la même allure que (5,29). L'intérêt de cette formule c'est qu'elle permet, comme (5,29), de procéder de façon unique, quand on ignore si le comportement inductif de l'impédance est dû à des réactions en surface ou en volume. Dans le premier cas, l'impédance obéit à un schéma équivalent et on peut vérifier (5,220) avec $\alpha_2 = 0$ ou voisin de zéro. (5,220) est alors équivalent à la résistance R_x en parallèle sur un élément comprenant une résistance r' telle que $\frac{1}{r'} = \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_x}$ et une inductance L telle que $L = \tau_2 r'$. Si on trouve α_2 compris entre 0 et 0,5, ceci est un indice selon lequel l'impédance est due à des réactions en volume.

Insistons sur le fait qu'il ne faut pas chercher une précision extrême dans l'emploi des formules empiriques (5,29) et (5,210). La *figure 11* montre bien que α_1 peut être déterminé à quelques degrés près, mais cette formule a été établie en supposant parfaitement connue la valeur de R_1 , ce qui n'est pas exact quand l'impédance comprend un terme inductif. La détermination de α_1 devient alors imprécise. Ainsi, les formules (5,29) et (5,210) peuvent être intéressantes mais à titre purement indicatif. L'impossibilité de trouver une valeur de R_x conduisant simultanément à une valeur de α_1 et α_2 voisines de zéro indique que l'impédance n'est pas due à des réactions en surface. Pour déterminer le mécanisme qui lui a donné naissance, il convient alors d'utiliser les méthodes décrites dans le paragraphe relatif aux autres processus.

5,23 Processus 12.

Nous avons vu dans le paragraphe 4,32 que le premier terme de l'impédance : $\frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega/X} + 1}$ peut toujours se ramener à la forme réduite $\frac{1}{1 + \sqrt{1 + ju}}$ (impédance

ou capacité) qui reste finie pour toutes les valeurs de la fréquence réduite u . Cette fonction est représentée sur la *figure 8*.

On voit sur le diagramme que le domaine de fréquence où ce terme est assimilable à $\frac{1}{\sqrt{ju}}$ (droite à 45°) est très réduit. Sauf au voisinage de l'origine, le diagramme est plutôt assimilable en haute fréquence à une droite faisant l'angle $0,455 \frac{\pi}{2}$ avec l'axe réel. Or, en représentant $\log |Z|_{red}$ en fonction de $\log u$ (voir *fig. 14*), on trouve

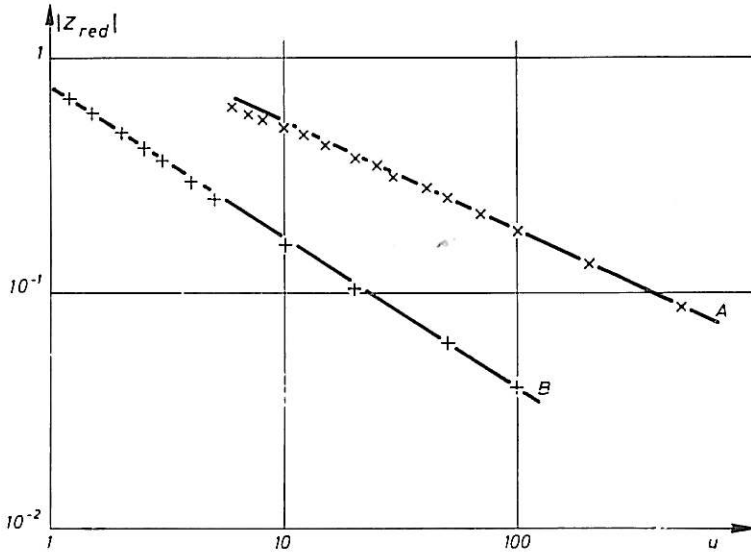


Fig. 14. — Variations du module en fonction de la fréquence réduite pour les hautes fréquences, déterminées à partir de la *figure 10*.

une courbe assimilable à une droite pour des fréquences allant presque jusqu'à celle du maximum de Z_{red} . La pente de la droite est $0,455$, valeur qu'on obtient d'ailleurs avec une meilleure précision que par lecture de l'angle sur le diagramme. En conséquence, l'impédance (ou la capacité) réduite Z_{red} peut être représentée en haute fréquence par la fonction empirique $\frac{1}{(ju)^\alpha}$ avec $\alpha = 0,455$. Une telle variation est facilement reconnaissable à partir des résultats expérimentaux. Si on dispose de points situés sur la partie courbe du diagramme, la vérification peut se faire comme précédemment, en cherchant à faire coïncider le diagramme expérimental et le diagramme réduit de la *figure 8* par une homothétie de rapport convenable. Il suffit alors de vérifier pour chaque point la proportionnalité des valeurs de f et de u lues sur le diagramme. On déduit immédiatement des deux rapports les valeurs de R_2 et X .

La séparation du premier et du deuxième terme est relativement aisée dans le cas d'un transport vers l'électrode, puisque alors le deuxième terme tend vers l'infini comme une capacité tandis que le premier tend vers une résistance pure quand la fréquence tend vers zéro. La vérification du deuxième terme se fait comme celle du premier. On voit sur la *figure 10* que si γ est suffisamment faible (1 à la limite), la partie du diagramme assimilable à un segment de droite à 45° sur l'axe réel est encore très limitée.

Pour un transport vers l'électrode, le diagramme est au contraire assimilable autour du point d'inflexion, à une droite faisant un angle supérieur à 45° ($0,635 \frac{\pi}{2}$ pour $\gamma = 2$, comme on le voit sur la *figure 10*) et coupant l'axe réel en un point distinct mais très voisin de l'origine. En représentant $\log |Z_{\text{red}}|$ en fonction de $\log u$, on trouve encore une droite dont la pente pour $\gamma = 2$ est 0,635 (voir *fig. 14 b*). Pour un transport vers le sein de la solution, on peut s'attendre à une pente comprise entre 0,455 et 0,5 puisque le diagramme est intermédiaire entre celui de la *figure 8* et celui de la *figure 2* représentant $\frac{1}{\sqrt{1 + ju}}$.

Le second terme est encore assimilable en haute fréquence à une fonction du type $\frac{1}{(ju)^\alpha}$, avec α supérieur à $\frac{1}{2}$ pour un transport vers l'électrode, et compris entre 0,455 et 0,5 pour un transport vers le sein de la solution.

Si on dispose de points situés sur la partie curviligne du diagramme, on procède comme il vient d'être dit pour le premier terme.

Si les deux termes s'interpénètrent, il faut procéder par approximations successives, comme nous l'avons indiqué pour le processus 11.

5,24 **Processus 13.**

Il s'agit ici d'une généralisation du processus 11. Si l'impédance tend en basse fréquence vers une droite à 45° , les méthodes décrites dans le paragraphe 5,12 peuvent suffire. Mais si, à mesure que la fréquence diminue le diagramme se relève vers le haut tendant vers une droite verticale, on met en évidence l'influence de la migration sur un processus de transport vers l'électrode. Si le diagramme s'incurve vers l'axe réel, il peut s'agir d'un transport vers le sein de la solution, à moins que l'incurvation ne soit due à une réaction de transfert supplémentaire provoquant l'apparition d'une résistance de transfert en parallèle. La méthode à utiliser pour vérifier la fonction de la fréquence est une synthèse des méthodes décrites pour les processus 11 et 12. On utilise les diagrammes réduits représentant les différents termes. On détermine celui qu'il faut utiliser pour l'impédance de réaction en utilisant les représentations de $\log |Z|$ en fonction de $\log f$ qui donne la valeur de α . On choisit dans un atlas de courbes semblables à celle de la *figure 9*, celle qui donne la valeur de α convenable. On effectue alors des approximations successives comme il a été indiqué au paragraphe 5,22, jusqu'à trouver le meilleur accord.

5,3

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nous avons présenté dans cette première partie théorique de notre travail des calculs permettant de prévoir le comportement de l'impédance faradique à partir de modèles plus complexes que ceux considérés généralement. Les résultats nous ont montré que le relevé des impédances est une méthode très intéressante à condition d'étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que tension d'électrode, température et surtout fréquence. Mais nous avons vu que l'étude en fonction de la fréquence ne peut donner

des renseignements sûrs que si elle est effectuée dans un très large domaine, car c'est seulement dans ces conditions qu'on peut déterminer la loi de variation caractéristique. Nous avons montré l'intérêt des diagrammes représentant l'impédance dans le plan complexe pour effectuer cette opération. Parmi les processus étudiés, nous en avons trouvé qui permettent de prévoir une impédance faradique inductive.

Nous appliquerons dans la seconde partie ces résultats à l'étude d'une catégorie de dissolutions anodiques, le polissage électrolytique en présence d'ions ClO_4^- . La raison principale de notre intérêt pour ce type de dissolution est le caractère inductif très net de l'impédance mesurée, découvert il y a une dizaine d'années, mais resté inexplicable jusqu'à présent.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DE L'ALUMINIUM
EN SOLUTION ÉTHYLIQUE DE PERCHLORATE

INTRODUCTION

RAPPEL DES THÉORIES DU POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE ET DE QUELQUES PARTICULARITÉS DE CE TYPE DE DISSOLUTION

Les mécanismes des dissolutions anodiques dans les solutions concentrées sont en général mal connus et des hypothèses contradictoires ont été émises à leur sujet.

En particulier, le cas du polissage électrolytique semble facile à étudier puisque l'interface métal-électrolyte reste semblable à lui-même dès que les conditions stationnaires sont établies; cette circonstance ne se présente pas en général quand on étudie les électrodes solides. Pourtant le mécanisme d'électrode qui conduit au polissage électrolytique reste inconnu. Ce type de phénomène ne se produit souvent qu'en présence de surtensions anodiques très élevées. Malgré l'allure très différente des courbes courant-tension pour l'oxydation anodique, ce fait peut suggérer qu'il existe une ressemblance entre les deux mécanismes. Voici comment on interprète souvent cette ressemblance comme le rappelle F. SACCHI par exemple [64].

Quand l'électrolyte est un acide faible, il se forme sur l'anode un oxyde que l'acide ne peut attaquer. L'oxyde offre une très grande résistance à sa traversée par de nouveaux ions métalliques oxydés à la sortie de la couche. Celle-ci augmente d'épaisseur, sa résistance augmente, le courant diminue et finit par s'annuler. L'épaisseur finale est proportionnelle à la tension appliquée. On a affaire ici à des couches barrières non poreuses.

En présence d'électrolytes moyennement agressifs, tels que l'acide sulfurique, le courant stationnaire n'est pas nul, la couche est attaquée à une vitesse très peu inférieure à celle avec laquelle elle se forme. On peut obtenir des épaisseurs stationnaires très élevées, donc des couches visibles à l'œil nu après l'électrolyse. L'observation au microscope électronique en montre la structure cellulaire et poreuse.

Le cas du polissage électrolytique correspondrait à un électrolyte très agressif tel qu'une couche d'oxyde épaisse n'ait pas le temps de se construire. Mais la présence d'une couche d'oxyde très fine rendrait la dissolution uniforme, ce qui conduirait au brillantage de l'anode. Parmi les partisans de cette explication, citons T.P. HOAR [37], [65] et N.P. FEDOTEV [66].

En fait, dans certains exemples de polissage électrolytique, par exemple celui de l'aluminium dans l'acide phosphorique concentré, le microscope électronique permet de voir une couche à structure cellulaire et poreuse [67], [68] semblable à celle observée

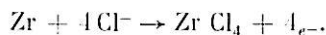
pour une oxydation anodique. Mais cette structure n'apparaît pas dans tous les cas de polissage électrolytique. Les couches amorphes très minces observées sur les surfaces métalliques polies dans les bains à base d'ions ClO_4^- [69] sont probablement dues à l'oxydation à l'air après la fin du traitement. D'autre part, le bon polissage des alliages et celui qui se réalise dans les sels fondus ne peuvent s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde. Une autre interprétation proposée pour la suppression de la corrosion cristallographique invoque l'influence de la diffusion.

La présence de ce type de transport dans un exemple de polissage électrolytique (celui du cuivre dans l'acide phosphorique) avait été mise en évidence par W. ELMORE [70]. La controverse règne d'ailleurs sur la nature de l'espèce diffusante. D'après les uns [70], [71], [72], [73], la vitesse de dissolution est déterminée par la diffusion loin de l'anode des ions métalliques dissous. D'après les autres [74], [75], le courant est au contraire déterminé par l'arrivée à l'anode d'accepteurs de cations issus de la solution. D'après J. EDWARDS par exemple [74], la suppression de la corrosion proviendrait de la distribution due au seul hasard de tels accepteurs de cations transportés par diffusion convective. Autrement dit, d'après les uns, le transport qui joue le rôle principal dans la dissolution a lieu après la réaction de transfert; d'après les autres, il a lieu avant. Remarquons toutefois que, d'après les calculs de S.I. KRICHMAR [76], la diffusion ne pourrait expliquer que l'aplanissement à grande échelle. Elle ne permettrait donc pas de comprendre l'apparition du brillantage.

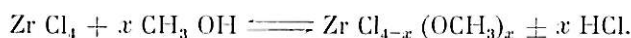
E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77] proposent une explication en abordant le problème sous un aspect tout à fait différent. Les anions serviraient uniquement à créer une couche adsorbée à la surface de l'anode donnant une énergie suffisante pour l'extraction des cations métalliques et expliquant la présence de tensions élevées.

L'adsorption serait facilitée par la formation (dans les solutions aqueuses) d'une couche anhydre au voisinage de l'anode de permittivité beaucoup moindre que celle de la solution.

Les observations déjà réalisées sur divers exemples de polissage électrolytique ne permettent pas encore de rallier les auteurs autour d'une seule théorie. Certains des résultats obtenus semblent toutefois intéressants. D'après J.R. AYLWARD et E.M. WHITENER [78], le polissage du zirconium dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique dans le méthanol s'effectuerait par l'intermédiaire d'un sel sur l'anode, un tétrachlorure, formé par l'intermédiaire d'un chlorure chargé à partir des ions Cl^- adsorbés :



Le sel réagirait avec le solvant pour donner un mélange de différents méthoxydes de chlorozirconium :



La présence de ces corps dans la solution après l'électrolyse est mise en évidence par spectroscopie optique. L'analyse montre que les principaux produits en solution sont ZrCl_4 et $\text{ZrCl}_3\text{OCH}_3$. Pour les fortes concentrations d'HCl, le courant diminue. Les auteurs attribuent cet effet à la diminution de la solubilité de la couche saline. Du

moins pour les solutions non aqueuses, ces résultats montrent que le polissage n'est pas conditionné par une couche d'oxyde. Par contre, un point extrêmement intéressant à relever est l'influence du solvant. Ceci est à rapprocher des observations de P.A. JACQUET et P. ROCQUER [79]. Ces auteurs analysent une solution constituée au départ d'acide perchlorique et d'anhydride acétique après dissolution d'une anode de fer. Ils trouvent dans la couche visqueuse le complexe $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ qui aurait même structure que le complexe $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]^+\text{ClO}_4^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cité dans la littérature [80]. Ce complexe se serait formé évidemment sous l'action du solvant.

L'apparition d'un sel sur l'anode, conformément aux idées de J.R. AYLWARD et E.M. WHITENER, est à rapprocher des observations de M. FROMENT, au microscope en lumière polarisée [81].

Il apparaît des cristaux sur des anodes de nickel, de fer et de magnésium polies dans une solution dans l'éthanol de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Ces cristaux se forment et se dissolvent continuellement pendant l'électrolyse. Ils disparaissent instantanément dès qu'on coupe le courant. Si les résultats qui viennent d'être cités pourraient sembler faciles à interpréter, il n'en est pas de même pour toutes les observations.

Des phénomènes très particuliers, quoique non strictement restreints aux dissolutions accompagnées du polissage électrolytique interdisent les interprétations trop rapides. Par exemple, dans le dernier type de solution cité, la valence de dissolution calculée en appliquant la loi de Faraday à la masse de métal dissous prend pour certains métaux, tels l'aluminium, une valeur fractionnaire inférieure à la plus petite valence stable connue. Cette valence dépend de la tension pour les faibles valeurs dans le domaine où l'électrode est couverte d'une couche d'oxyde, mais garde une valeur constante en absence de cette couche (c'est-à-dire pendant le polissage) dans un grand domaine de tension, de température et de concentration. Ceci peut être interprété [81] en supposant que la dissolution fait apparaître des ions instables tels que Al^+ attaquant les ions ClO_4^- pour donner des ions Cl^- . Ces derniers peuvent être mis en évidence et dosés. Les résultats obtenus n'infirmant pas cette interprétation.

Un autre phénomène très important qui peut s'observer lors de certaines dissolutions anodiques dans les solutions concentrées (polissage ou oxydation) a retenu toute notre attention : c'est le caractère inductif de l'impédance différentielle anodique; cette impédance ne peut être décrite par des schémas qui contiendraient seulement des résistances et des capacités. C'est lors du polissage des métaux dans les solutions, de perchlorate dans l'éthanol que ceci a été observé pour la première fois. Une première indication est l'existence d'un maximum de la partie réelle de l'impédance quand la fréquence varie, démontrée en 1952 par I. EPELBOIN [82]. Puis en 1954, à l'aide d'un pont de capacité usuel et d'anodes symétriques, C. CHALIN constate que la partie imaginaire s'annule pour une fréquence bien déterminée et qu'elle est impossible à mesurer avec ce montage pour une fréquence inférieure [83]. Il est donc prévisible que l'impédance en plus basse fréquence doit avoir une partie imaginaire positive. C'est effectivement ce que constatent, en 1960, I. EPELBOIN et J. LORIC [84]. Le caractère inductif a été vérifié à l'aide de montages très variés [85] : montage de substitution avec phasemètre électronique, montage avec filtre et impédancemètre à lecture directe et dispositif avec oscillographe à plusieurs voies permettant de mesurer le déphasage par l'écart entre deux sinusoïdes.

Le caractère inductif n'est pas propre au polissage électrolytique dans les solutions à base d'ions ClO_4^- , car on l'observe aussi lors du polissage de l'aluminium dans H_3PO_4 concentré et lors de l'oxydation anodique poreuse de ce métal dans une solution aqueuse d' H_2SO_4 . D'autre part, L. GOUGEROT et R. ALFIERI [86] trouvent un argument inductif à des fréquences de l'ordre du hertz pour l'impédance de cathodes de fer en milieu sulfo-chromique. Les résultats de mesures effectuées par ces auteurs et reportées dans une publication récente [87] semblent d'ailleurs indiquer qu'il s'agit de phénomènes comparables.

Pour expliquer la présence d'inductance, on a d'abord pensé à des effets d'inertie. C. CHALIN [83] attribuait l'impédance à la double couche et supposait que celle-ci peut vibrer d'un bloc. M^{lle} M. BOUGON [88] invoquait l'influence de la masse des ions. Mais plusieurs processus de cinétique électrochimique décrits dans la première partie (chapitre IV) permettent de concevoir l'existence d'impédances faradiques inductives. Les études qui sont décrites dans cette seconde partie ont été effectuées pour essayer de déterminer l'interprétation la plus probable, compte tenu des théories existantes, et de rejeter avec certitude les autres interprétations. Nous verrons si on peut en même temps en déduire des renseignements sur les mécanismes d'électrode. Nous nous limiterons aux dissolutions dans les solutions à base d'ions ClO_4^- . Nous avons choisi, en effet, l'exemple pour lequel la formation d'une couche d'oxyde semble la plus improbable. Nous avons utilisé les solutions de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'éthanol à faible concentration en eau (10 % en poids) qui permettent d'obtenir un bon polissage dans un large domaine de température (— 80° à + 70° environ) et de concentrations (20 à 300 g de perchlorate). Pour abrégé, nous désignerons désormais par P.A. cette solution (perchlorate-alcool).

Nous rapporterons d'abord les résultats obtenus par une méthode d'impulsions, puisque l'on obtient ainsi indirectement des informations sur l'impédance. Nous analyserons ensuite les variations de l'impédance différentielle en fonction de la fréquence, puis de la température. Nous serons alors amenés à étudier les variations de l'impédance en fonction de la tension anodique, puis de la viscosité de la solution en les comparant à celles du courant. Nous discuterons au fur et à mesure les diverses interprétations évoquées rapidement ci-dessus et nous terminerons en exposant les renseignements obtenus à l'aide de cette étude.

RÉSULTATS

6,1

ÉTUDE A L'AIDE D'IMPULSIONS

Comme nous l'avons rappelé dans la première partie (§ 1,1), les courbes transitoires relevées après mise en circuit ou coupure pratiquement instantanées peuvent conduire à une détermination indirecte de l'impédance. Un avantage des méthodes d'impulsions galvanostatiques est qu'elles permettent de déterminer facilement la part qui revient dans la tension d'électrode globale en régime stationnaire aux chutes ohmiques. Par exemple, en utilisant la méthode de coupure, celles-ci disparaissent en même temps que le courant. Si l'impulsion est suffisamment rapide, la charge de la double couche ne varie pas pendant l'impulsion. On obtient alors la résistance pure totale en effectuant la différence entre la tension initiale V_0 et la tension mesurée juste après l'impulsion et en divisant par le courant stationnaire. Un autre intérêt de la méthode est qu'on peut espérer détecter l'influence d'un terme inductif.

La méthode de coupure galvanostatique a été appliquée au laboratoire aux exemples que nous étudions à l'aide d'un interrupteur électronique permettant d'effectuer en des temps variables la coupure du courant suivant une fonction linéaire [89]. Nous reproduisons sur la *figure 15 A*, la *figure 12* de la référence [89]. Les cercles donnent les valeurs de la tension transitoire après coupure pour une tension initiale de 20 V, appliquée à une anode d'aluminium de 100 mm² polie dans une solution P.A. à 100 g/l et 25°C. Les croix correspondent à une tension initiale de 40 V. Les segments verticaux donnent la valeur de la tension résiduelle V_R pour une tension initiale de 20 V en tenant compte des erreurs de lecture sur les différents clichés dues à la linéarité non rigoureuse de la chute du courant. La tension résiduelle est reportée en fonction du temps de coupure t_0 . Les segments verticaux avec tiretés correspondant à $V_0 = 40$ V. On voit que la valeur maximale de V_R pour la valeur minimale $5 \mu s$ de t_0 vaut environ 85 % de V_0 . Les courbes qui donnent $\frac{V_R}{V_0}$ en fonction de t_0 montrent que la limite de V_R pour $t_0 = 0$ doit être peu différente de cette valeur. Les 15 % restants ont été perdus pendant la coupure, principalement par chute ohmique. Ces résultats montrent clairement que les tensions élevées qui accompagnent le polissage doivent peu à des chutes ohmiques. Elles ne peuvent donc être attribuées à une couche résistance recouvrant l'électrode.

Nous verrons plus loin que les 15 % de chute ohmique peuvent être attribués à la résistance de l'électrolyte.

Nous allons maintenant essayer d'obtenir de nouveaux renseignements à partir des courbes transitoires à l'aide d'une analyse quantitative. On sait que la transformation de Carson-Laplace permet de déduire l'expression de l'impédance en fonction de la fréquence à partir d'une courbe transitoire de mise en circuit [11]. Nous allons montrer que cette transformation peut être appliquée également aux coupures. Par exemple, dans le cas des coupures galvanostatiques qui nous intéressent ici, en admettant que le temps de coupure $5 \mu.s$ peut être considéré comme infiniment petit, on a :

$$(6,11) \quad \begin{cases} i < 0, & i = i_0, & v = v_0; & t > 0, & i = 0, & v < v_0; \\ & & & & i \rightarrow \infty, & v \rightarrow 0, \end{cases}$$

si $t = 0$ est l'instant de la coupure.

Nous désignerons, dans la suite de ce paragraphe exclusivement, le courant et la tension par i et v et les transformées de Carson-Laplace par les lettres capitales correspondantes.

$i = i_0, v = v_0$ est une solution particulière du système différentiel linéaire qui donne i et v en fonction du temps. Donc les fonctions :

$$(6,12) \quad j = i - i_0; \quad w = v - v_0,$$

nulles pour $t < 0$, sont également solutions du système.

On a donc :

$$(6,12) \quad \frac{W(p)}{J(p)} = Z(p), \quad p = j\omega,$$

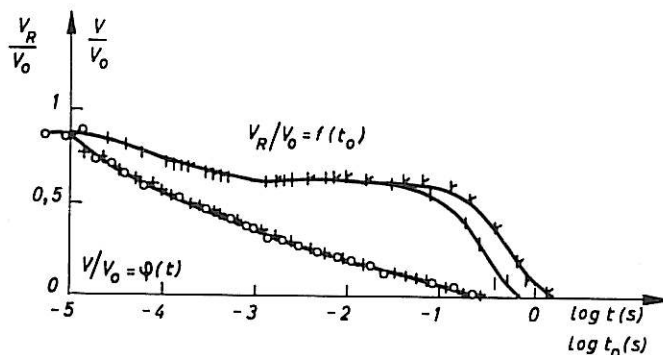
D'après (6,11) et (6,12) :

$$(6,14) \quad J(p) = -i_0.$$

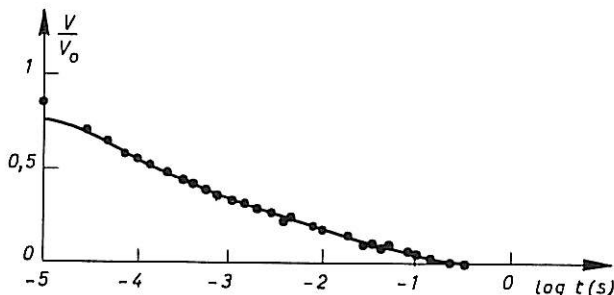
Or, la *figure 15 A* montre que $\frac{v(t)}{v}$ obéit à la même équation pour deux valeurs de v_0 (20 V et 40 V) choisies sur le palier. D'après (6,13) et (6,14), la loi de variation de l'impédance en fonction de la fréquence est donc la même quelle que soit la tension initiale. Nous allons montrer maintenant que l'impédance traduite par la courbe transitoire n'est pas l'impédance mesurée directement pendant la polarisation par superposition d'un courant alternatif de faible niveau. Pour cela, il faut connaître l'équation de la courbe transitoire et effectuer les transformations résumées par l'équation (6,13). Comme aucun calcul n'a été fait, prévoyant quelle doit être cette équation pour les différents mécanismes, nous avons représenté la courbe transitoire par une série de fonctions arbitrairement choisies. Nous avons utilisé une série d'exponentielles puisque les transformées de ces fonctions sont des fonctions homographiques de $j\omega$. Chaque exponentielle représente donc un dipôle R_i, C_i en parallèle. Nous avons représenté approximativement la tension transitoire après la coupure par une somme de trois exponentielles :

$$(6,15) \quad \frac{v}{v_R} = 0,318 \exp(-1,8 \cdot 10^4 t) + 0,324 \exp(-1,6 \cdot 10^3 t) + 0,358 \exp(-37 t),$$

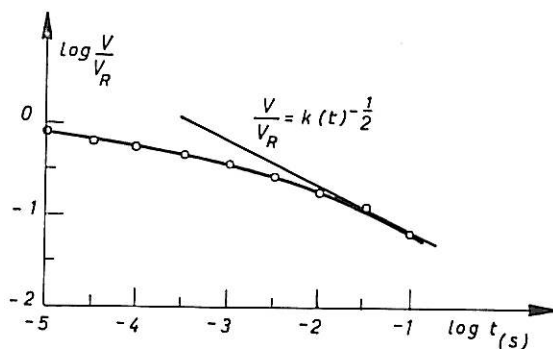
où t est exprimé en secondes. La courbe tracée sur la *figure 15 B* représente cette fonction multipliée par $\frac{v_R}{v_0}$ et les cercles noirs sont reproduits à partir de la *figure 15 A*. On voit que (6,15) représente bien des résultats expérimentaux, sauf au voisinage immédiat de la coupure.



A



B



C

Fig. 15. — Tension transitoire V ou tension résiduelle V_R en fonction du temps ou du temps de coupure t_0 .

La transformée de (6,15) donne l'impédance, la résistance en série étant éliminée.

Pour $v_0 = 20$ V, $i_0 = 23$ mA, les coefficients de (6,15) permettent de calculer les valeurs des éléments R_i et C_i :

$$R_1 = 277 \ \Omega, \quad C_1 = 0,2 \ \mu\text{F}, \quad R_2 = 282 \ \Omega, \quad C_2 = 2,3 \ \mu\text{F}, \quad R_3 = 312 \ \Omega, \quad C_3 = 31 \ \mu\text{F}.$$

Pour $v_0 = 40$ V, on trouve :

$$R_1 = 554 \ \Omega, \quad C_2 = 0,1 \ \mu\text{F}, \quad R_2 = 564 \ \Omega, \quad C_2 = 1,15 \ \mu\text{F}, \quad R_3 = 624 \ \Omega, \quad C_3 = 15,5 \ \mu\text{F}.$$

La *figure 16* donne la représentation dans le plan complexe du spectre correspondant à ces valeurs et du spectre relevé après coupure et stabilisation (donc en polarisation spontanée) à l'aide d'un courant alternatif superposé. La stabilisation exige un temps de l'ordre de plusieurs minutes.

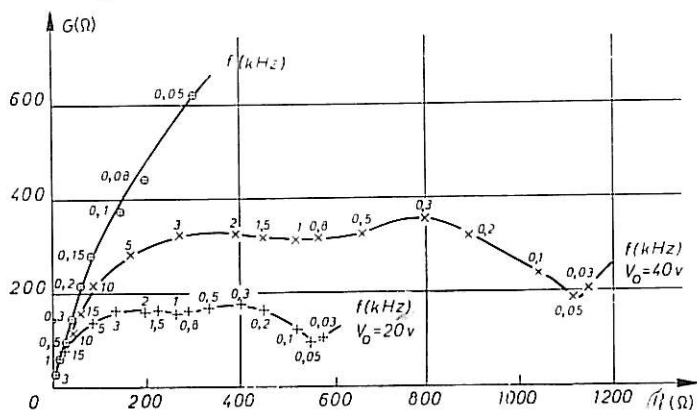


Fig. 16. — Diagramme d'impédance relevé après la coupure et diagrammes calculés à partir de la figure 15 B pour les tensions initiales 20 et 40 V.

Remarquons que l'impédance calculée ne contient pas d'inductance, contrairement à l'impédance relevée directement en présence de polarisation, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent. La valeur du module et l'argument pour toutes les fréquences sont de même très différents. La courbe transitoire ne traduit donc pas les phénomènes qui se produisent dans des conditions stationnaires, soit avant, soit après la coupure. Ainsi, la méthode de coupure peut donner seulement des renseignements sur les phénomènes transitoires qui séparent les deux états stationnaires. Or, la polarisation entraîne la formation au voisinage de l'électrode d'un gradient de concentration. On peut donc penser que la courbe transitoire traduit la destruction de ce gradient. La *figure 15 C* donne la courbe correspondant à la courbe transitoire de la *figure 15 A*, en utilisant des coordonnées logarithmiques sur les deux axes. On constate que la courbe semble tendre vers une droite de pente $-\frac{1}{2}$. Comme la valeur $\frac{1}{2}$ pour la méthode potentiostatique est caractéristique de la diffusion, on peut imaginer que le gradient de concentration disparaisse à l'aide de ce type de transport.

Ainsi, la méthode de coupure nous a permis de montrer que les tensions anodiques élevées, rencontrées en particulier pendant le polissage, ne sont pas dues à des chutes ohmiques dans des couches résistantes recouvrant l'anode. Cette conclusion s'étend d'ailleurs aux tensions rencontrées dans l'oxydation anodique de l'aluminium, dans l'acide sulfurique [89]. Dans le cas du polissage, il semble que ces tensions soient liées d'une certaine manière à des gradients de concentration. Elles ne sont pas dues d'autre part à des couches solides capacitives. En effet, les impédances mesurées avant et après polarisation, celle déduite de la courbe transitoire et, comme nous le verrons plus loin, celle mesurée au cours d'une polarisation stationnaire sont foncièrement différentes.

Remarquons ici que le fait d'attribuer l'origine des tensions élevées à la formation d'un gradient de concentration n'est pas en contradiction avec les hypothèses de E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77] rappelées plus haut sur le rôle de la couche anhydre et l'adsorption des anions. La couche anhydre peut être due au processus de transport lui-même créant les tensions et celles-ci peuvent avoir pour conséquence l'adsorption sélective des anions. On voit qu'une méthode d'impulsions a pu nous fournir certains renseignements. Toutefois, ces méthodes sont insuffisantes pour déterminer l'origine de la polarisation. Comme nous l'avons montré dans la première partie, c'est à partir des mesures d'impédance par superposition d'un courant alternatif de faible amplitude qu'on peut espérer recueillir cette information.

C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressé à cette dernière méthode. Nous décrivons maintenant les résultats ainsi obtenus après avoir exposé les méthodes expérimentales utilisées.

6,2 MESURES D'IMPÉDANCE. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Parmi tous les dispositifs qui ont été conçus pour la mesure des impédances électrochimiques, un des plus commodes est celui que nous avons utilisé. Il comprend comme partie essentielle l'impédancemètre conçu par M. BOYER [90]. Le principe de la mesure est basé sur la comparaison des tensions qui apparaissent aux bornes de deux diviseurs montés en parallèle sur la sortie du générateur BF. Le premier est constitué de deux résistances étalonnées R_1 et R_2 et le second d'une résistance R_3 et de l'impédance inconnue Z à mesurer (voir *fig. 17*). Le comparateur comprend deux voies identiques, constituées par des amplificateurs apériodiques à contre-réaction A_1 et A_2 , reliés aux enroulements d'un logomètre M_2 dont le cadran est gradué en module d'impédance et en rapport d'amplitudes. M_1 indique la tension aux bornes de Z . Un écrêteur E et une bascule de Schmitt S sont placés à la sortie de chaque amplificateur. Les signaux de sortie des deux bascules S déclenchent un bistable d'Ecclès-Jordan B . Les anodes des tubes de B sont reliées à un galvanomètre M_3 gradué en déphasage. L'impédancemètre permet de mesurer le module de l'impédance avec une précision de l'ordre de 2 % et le déphasage entre $+ 90^\circ$ et $- 90^\circ$ à $1,5^\circ$ près. Le générateur BF permet d'effectuer les mesures entre 20 Hz et 100 KHz. Mais l'erreur augmente rapidement au-delà de 40 KHz. On peut étendre le domaine jusqu'à quelques hertz en utilisant un générateur extérieur. L'avantage de l'impédancemètre sur tous les dispositifs de substitution ou en pont, c'est qu'il permet de relever l'impédance dans

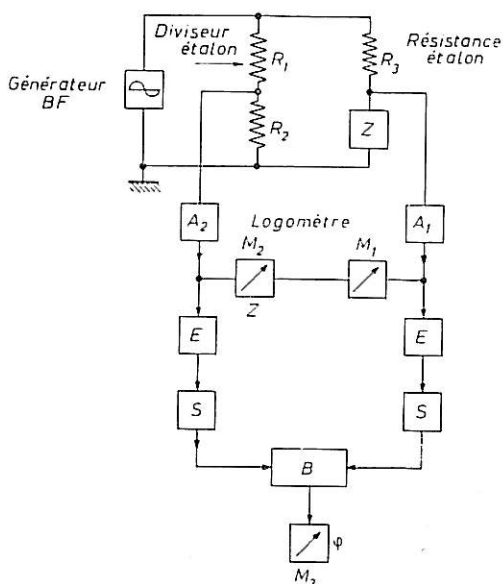


Fig. 17. — Schéma de principe de l'impédancemètre ANBF 1.

Le générateur BF permet d'effectuer les mesures entre 20 Hz et 100 KHz. Mais l'erreur augmente rapidement au-delà de 40 KHz. On peut étendre le domaine jusqu'à quelques hertz en utilisant un générateur extérieur. L'avantage de l'impédancemètre sur tous les dispositifs de substitution ou en pont, c'est qu'il permet de relever l'impédance dans

tout le domaine des fréquences acoustiques avec une très grande rapidité, par simple lecture sur une graduation.

Pour les mesures électrochimiques, cet appareil est associé à un potentiostat. Or, les potentiostats classiques empêchent la superposition du courant alternatif. Il faut donc utiliser un potentiostat spécial tel que par exemple celui conçu spécialement à cet usage par M. BOYER [47], [90 (1)]. Le circuit continu rappelle celui des potentiostats classiques, toutefois l'étage de sortie est sensiblement modifié. La tension alternative est superposée à la tension pilote, mais la superposition peut aussi s'effectuer directement dans l'étage de sortie. La triode T_1 (voir fig. 18) débite, d'une part, sur la cellule branchée côté cathode et

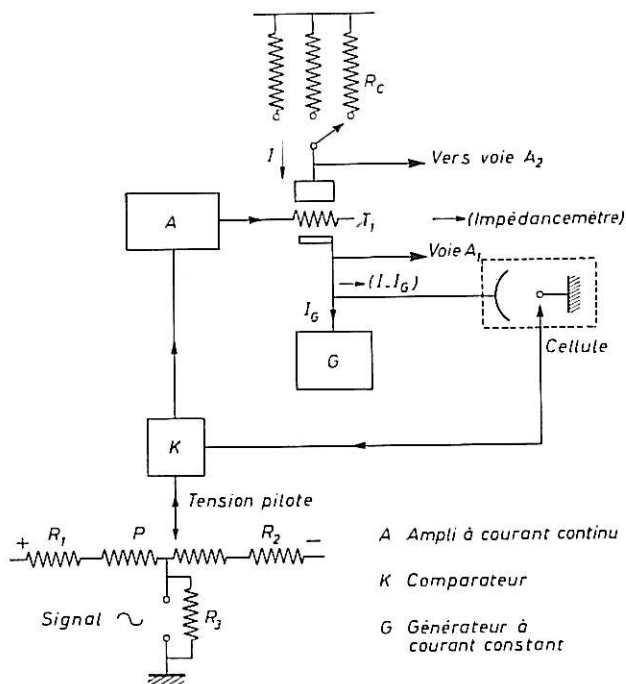


Fig. 18. — Schéma de principe du potentiostat Boyer pour superposition de courant alternatif

d'autre part, sur des résistances étalonnées commutables disposées côté anode. Ce tube permet, d'une part, de superposer le courant et le courant alternatif et d'autre part, de séparer les circuits de mesure correspondants sans utiliser d'inductance comme il est généralement nécessaire. Le générateur de courant G débite un courant constant (amplificateur à courant continu à très forte contre-réaction d'intensité). Le rapport des tensions alternatives qui apparaissent aux bornes de la cellule et de la résistance R_c représente alors l'impédance de la cellule à un facteur constant près.

Les mesures peuvent être effectuées avec une tension alternative inférieure à 20 mV. Dans ces conditions, le courant alternatif superposé n'a pas d'influence, ni sur les courbes courant-tension ni sur la valeur des impédances que nous avons étudiées. Nous avons utilisé une cellule dissymétrique, l'aire de la cathode étant plus de 100 fois supérieure à celle de l'anode. L'impédance mesurée avec le montage qui vient d'être décrit ne comprend donc que l'impédance différentielle de l'anode en série avec la résistance de l'électrolyte. Dans une cellule dissymétrique, celle-ci est restreinte au voisinage de la

petite électrode. Elle est équivalente à un cylindre s'appuyant sur celle-ci et dont la hauteur vaut quelques millimètres pour une cellule dont l'anode a une aire inférieure à 1 cm² et dont la cathode est constituée par un cylindre de 10 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. En absence d'autre résistance pure en série, celle de l'électrolyte est donnée par la limite de l'impédance à fréquence infinie. On peut la déterminer en effectuant la mesure dans un domaine de tension tel que l'impédance faradique varie peu avec la fréquence et que l'électrode ne soit pas recouverte par une couche d'oxyde.

Insistons sur le fait que le montage de mesure ne comprend aucune inductance. Le caractère inductif des impédances mesurées ne peut donc provenir de l'influence de l'appareillage. Remarquons en outre que le même montage peut servir pour le relevé des courbes courant-tension et pour le relevé des spectres d'impédance. Nous allons donner maintenant les résultats obtenus à l'aide de cette méthode. L'emploi d'un potentiostat n'est pas rigoureusement indispensable pour des points de la courbe $I = f(V)$ situés sur le palier de polissage. Une alimentation stabilisée pour le courant continu est suffisante, mais il faut rendre indépendants l'un de l'autre le courant continu et le courant alternatif. Ceci s'effectue grâce à la présence d'une inductance de grande valeur dans le circuit continu et d'une capacité dans le circuit alternatif; ces deux éléments doivent avoir une valeur très élevée pour ne pas avoir d'influence sur l'impédance mesurée (voir *fig. 19*). Nous avons

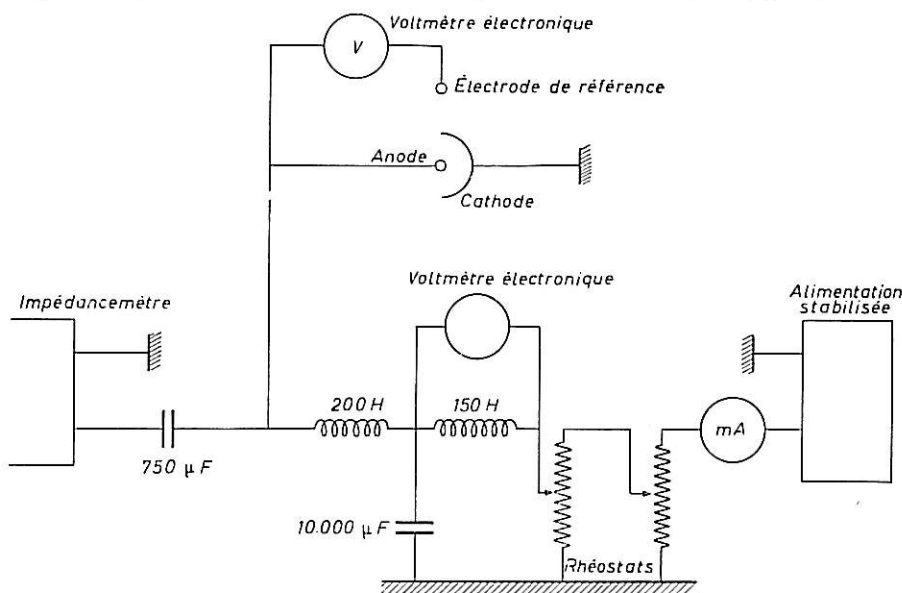


Fig. 19. — Schéma de principe du montage de mesure non potentiostatique.

obtenu les mêmes spectres avec les deux types de montage. Ceux-ci ont permis d'effectuer le relevé systématique des impédances anodiques qui présentent un caractère inductif dans la gamme des fréquences acoustiques pour de nombreux métaux et plusieurs types de solutions dans un large domaine de tensions, de températures et de concentrations [91], [92], [47]. Mais comme nous l'avons déjà indiqué, nous exposerons seulement des résultats obtenus avec des anodes d'aluminium polies dans la solution perchlorate-alcool. Pour les illustrer, nous choisirons, parmi toutes les courbes obtenues, les plus caractéristiques. Parmi celles-ci, certaines ont été relevées au laboratoire par M. KEDDAM (*fig. 20 à 22, 26, 33 et 35*, d'autres par M. DAGUENET (*fig. 23, 31, 32 et 40*).

6,3 ÉTUDE DES VARIATIONS DE L'IMPÉDANCE AVEC LA FRÉQUENCE

6,31 Généralités.

Nous avons vu dans la première partie (§4,4) l'importance de cette étude pour la détermination des phénomènes mis en jeu à l'électrode. Nous avons montré l'intérêt de représenter l'impédance par des diagrammes tracés dans le plan complexe où l'abscisse représente la partie réelle et l'ordonnée la partie imaginaire, chaque point étant gradué en fréquence. Les figures suivantes donnent des exemples de diagrammes relevés sur des anodes d'aluminium de 28 mm², dans une solution P.A. à 25°, sous une tension anodique de 20 V, relevée comme dans tous les exemples qui seront décrits par la suite, par rapport à une électrode de référence au calomel. Cette tension permet un polissage correct de l'anode. La *figure 20* représente les diagrammes relatifs à une électrode verticale et à une

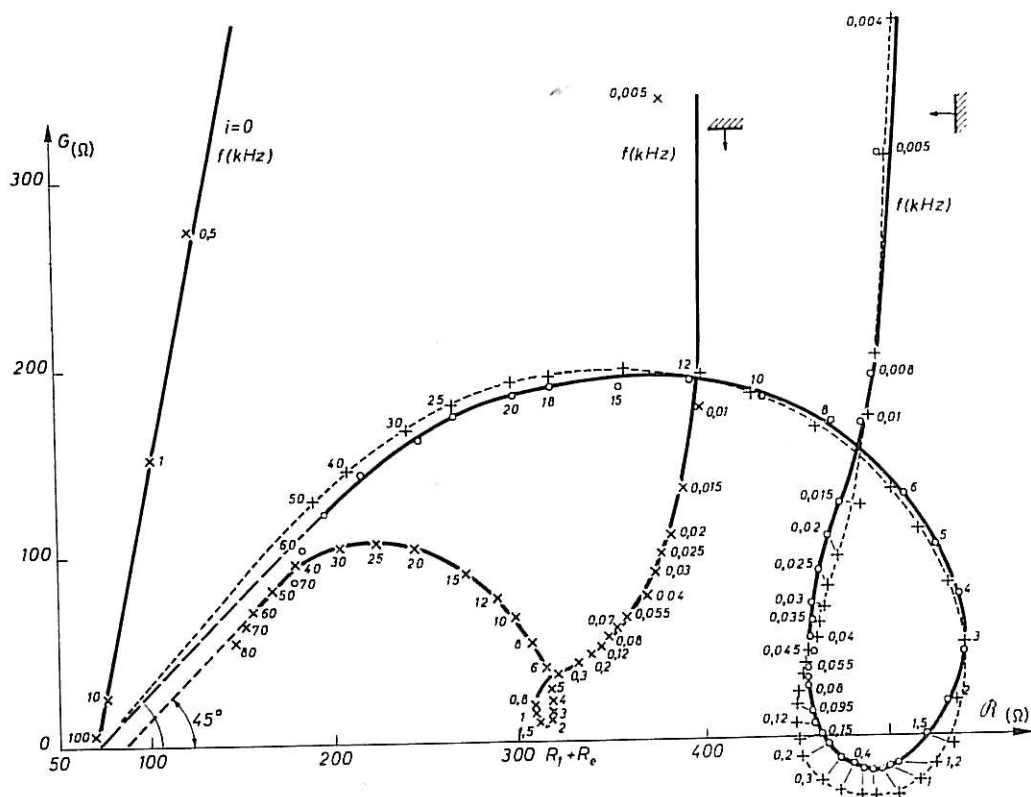


Fig. 20

électrode horizontale et tournée vers le bas, tandis que la *figure 21* représente un diagramme relatif à une électrode horizontale mais tournée vers le haut.

Le second diagramme présente la particularité de comprendre un arc situé dans le demi-plan inductif ($G < 0$), entouré par deux arcs situés dans le demi-plan capacitif ($G > 0$). Ainsi, dans un domaine de fréquence limité, pour une fréquence donnée, tout schéma représentatif de l'impédance comprend obligatoirement une inductance. Les deux autres diagrammes sont situés entièrement dans le demi-plan capacitif, mais la

présence de la boucle ne peut s'expliquer encore que par le caractère inductif de l'impédance. Celui-ci présente en effet deux éléments : une décroissance de la partie réelle \Re quand la fréquence diminue et une valeur positive de la partie imaginaire (ou négative de G). Ce deuxième élément, tout comme d'ailleurs le premier, peut être masqué par l'influence des domaines voisins.

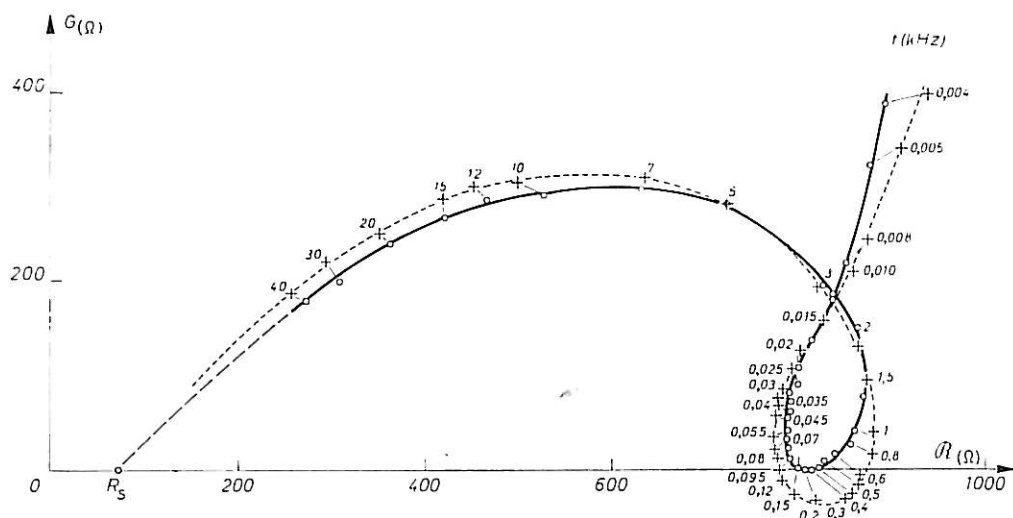


Fig. 21. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium horizontale orientée vers le haut (28 mm², 20 V, 20°C, 100 g/l) et courbe calculée.

Les diagrammes de ce type n'ont été relevés jusqu'à présent que sur des anodes subissant le polissage électrolytique ou l'oxydation anodique. On peut caractériser ces diagrammes par la présence de trois domaines successifs mais aux limites imprécises : le domaine des plus hautes fréquences où l'effet inductif semble négligeable, le domaine moyen où cet effet est prépondérant ou important, un nouveau domaine capacitif vers les plus basses fréquences où l'effet inductif est à nouveau négligeable. La gamme de fréquence nécessaire pour couvrir la totalité de ces trois domaines déborde les possibilités du montage décrit plus haut, avec lequel ont été réalisées ces expériences. On voit en effet, sur les exemples précédents, que le domaine des hautes fréquences n'est pas complètement décrit. On peut remédier à cela à l'aide de deux procédés.

Le premier consiste à déterminer indépendamment la limite de l'impédance à fréquence infinie qui est une résistance pure. Pour cela, après polissage, on polarise l'électrode à une tension où le mécanisme est différent et pour laquelle l'extrapolation à fréquence infinie soit possible avec l'appareil utilisé. Nous avons choisi la tension très faible où le courant est nul. La *figure 20*, sur laquelle a été reporté le diagramme correspondant, illustre ce procédé. Le second met à profit une propriété de l'impédance que nous verrons plus en détail dans le paragraphe suivant. Quand la température varie, on constate une variation de l'échelle du diagramme et une variation de la fréquence correspondant à un angle de phase donné. En élevant ou en abaissant la température, on déplace progressivement la partie du diagramme accessible à la mesure, soit vers les hautes, soit vers les basses fréquences. Les termes de l'impédance prédominants en haute fréquence s'étudient donc avec la meilleure précision aux basses températures et les termes prédominants en basse fréquence aux températures élevées. Le choix des solutions perchlorate-alcool

permet de réaliser de grandes variations de température puisqu'elles restent liquides et sans danger dans un très grand domaine (− 80° à + 70°C environ).

6,32 Étude aux fréquences les plus élevées.

Cette étude nous a permis d'abord d'obtenir des renseignements sur la résistance en série qui correspond à la limite de l'impédance pour une fréquence infinie.

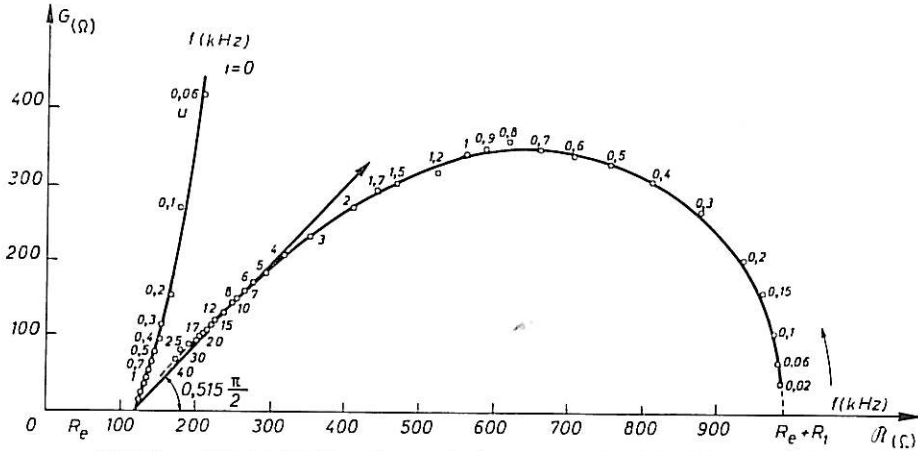


Fig. 22. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (480 mm², − 47°C, 100 g/l, 20 V et *i* = 0).

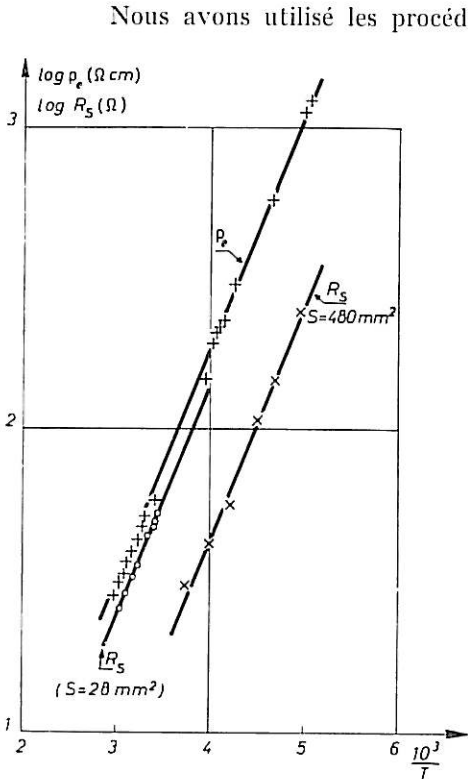


Fig. 23. — Résistivité ρ_e et résistance en série en fonction de la température.

Nous avons utilisé les procédés décrits dans le paragraphe 6,31. Comme le montre la figure 22 qui donne les diagrammes d'impédance relevés sur une anode de 480 mm² polarisée à − 47°C dans une solution P. A. à 100 g/l à 0 et 20 V, les deux diagrammes admettent la même limite. Comme celle-ci est atteinte pour des fréquences plus basses pour le diagramme sans polarisation, celui-ci permet de déterminer avec une meilleure précision la résistance série R_s . Celle-ci correspond à la résistance de l'électrolyte. On le montre en comparant R_s avec la résistivité de l'électrolyte ρ_e , mesurée directement à l'aide d'une cellule de conductibilité. La figure 23 donne $\log \rho_e$ et R_s en fonction de $\frac{1}{T}$. R_s étant mesurée à partir d'une anode de 480 mm² aux basses températures et de 28 mm² aux hautes températures [91]. Ce changement d'anode permet de mesurer des impédances qui restent dans les gammes de l'appareil. Le parallélisme des droites obtenues montre la proportionnalité des valeurs de ρ_e et R_s . Cette proportionnalité se vérifie aussi, mais avec

une moindre précision quand on fait varier la concentration en anions comme le montre le tableau II.

TABLEAU II
($t = 25^\circ$, $S = 28 \text{ mm}^2$)

C (g/l)	50	100	150	200
ρ_e (Ω/cm)	108 ± 5	60 ± 3	44 ± 2	36 ± 2
R_s (Ω)	124 ± 14	96 ± 10	58 ± 6	52 ± 6
R_s/ρ_e (cm)	1,2	1,6	1,3	1,45

$\frac{R_s}{\rho_e}$ n'est constant qu'à $\pm 15 \%$ près alors que les mesures sont plus précises. Cet écart provient sans doute des gradients de concentration qui s'établissent dans la solution pendant la polarisation. Cette idée sera renforcée, comme nous le verrons plus loin, par l'analyse des spectres d'impédance.

La première conclusion qu'on peut tirer de ces résultats est que la polarisation n'entraîne pas l'apparition d'une résistance-série supplémentaire, donc d'une couche résistante. Ceci confirme et précise les résultats obtenus par la méthode des coupures. Nous allons montrer maintenant que les diagrammes ne semblent pas non plus pouvoir s'interpréter par l'hypothèse d'une couche à la fois résistante et capacitive.

Dans la partie moyenne de son premier arc capacitif, le diagramme est assimilable à un arc de cercle centré sur l'axe réel (voir *fig. 20, 21 et 22*). Le prolongement du cercle dans le sens des basses fréquences coupe l'axe réel en un point dont nous avons désigné l'affixe par R_1 (une fois la résistance en série éliminée). Pour les fréquences où l'effet inductif semble négligeable, nous avons représenté l'impédance par une capacité C^{**} en parallèle sur R_1 . Nous avons obtenu une grandeur complexe représentable dans le plan $C_1 - jC_2$. Les diagrammes de C^{**} ne peuvent être assimilés à un demi-cercle centré sur l'axe C_1 . Il est donc impossible de représenter l'impédance à l'aide d'un schéma comprenant une ou deux capacités. On constate au contraire que les diagrammes sont proches d'arcs de cercle centrés dans le demi-plan C_2 négatif. Or, ceci est caractéristique d'une variation avec la fréquence suivant la loi empirique de Cole-Cole [éq. (5,29)] que nous avons pu effectivement vérifier. A titre d'exemple, nous donnons le calcul effectué à partir de la *figure 22*. La *figure 24 A* donne le diagramme de C^{**} correspondant et la *figure 24 B* donne $\log \frac{t}{v}$ en fonction de $\log f$ (t et v étant les rayons vecteurs qui joignent un point courant aux deux points limite à fréquence nulle et infinie). Comme on trouve une droite, on vérifie la formule de Cole-Cole (voir § 5,21), la pente donne $\alpha = 0,3$; nous avons vu que cette valeur est caractéristique d'une impédance de réaction en volume. A cause du choix arbitraire de R_1 , α_1 est déterminé avec une erreur minimale qu'on peut estimer à 10 %. On a trouvé [91] que α_1 reste sensiblement constant à cette erreur près quand la tension anodique varie dans le domaine du polissage.

L'examen de la *figure 24 A* montre qu'en extrapolant en haute fréquence suivant une droite à 45°, on n'atteint pas l'origine. Ceci pourrait s'interpréter en supposant l'exis-

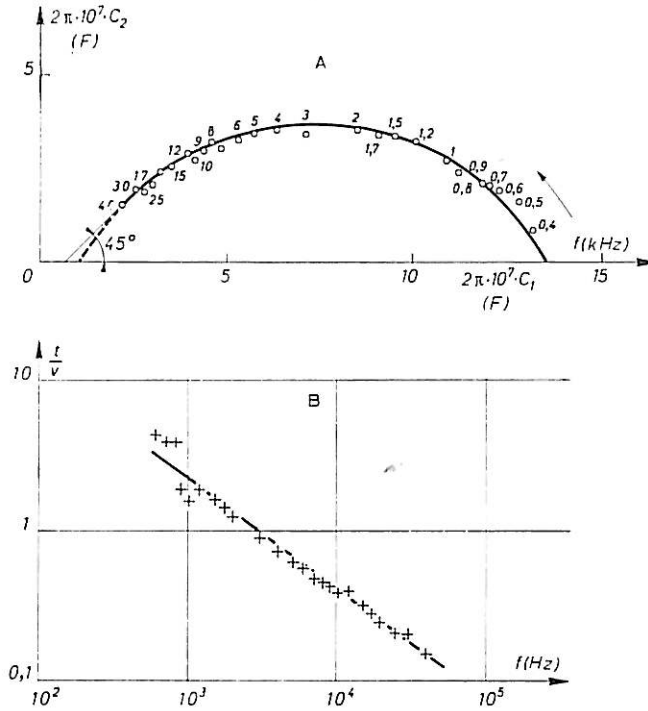


Fig. 24. — A : Diagramme de capacité déduit de la *figure 22* ;
B : Vérification de la formule de Cole-Cole.

tence d'une capacité pure en parallèle sur l'impédance. En éliminant cette capacité, déterminée à partir de la *figure 24 A* ($C = \frac{0,7}{2\pi} 10^{-7}$ F), on trouve le diagramme donné sur la *figure 25 A*. Les cercles donnent les valeurs ainsi calculées. Les croix correspondent aux valeurs déduites de la formule :

$$(6,31) \quad Z = \frac{R_1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_1}}$$

avec $R_1 = 900 \ \Omega$ et $\tau_1 = 3,65 \cdot 10^{-4}$ s. L'écart est de l'ordre de 5 %. Les valeurs de R_1 et τ_1 ont été obtenues comme nous l'avons indiqué dans la première partie. La *figure 25 B* donne $\log |Z|$ et $\log \operatorname{tg} 2\varphi$ en fonction de $\log f$. L'obtention de deux droites de pente $\frac{1}{2}$ et 1 fournit la vérification de (6,31) et donne R_1 et τ_1 . Mais on remarque sur la *figure 25 A* que les points calculés à l'aide de la formule sont systématiquement au-dessous des points expérimentaux.

Il semble donc que l'erreur soit due au choix de la formule plus qu'à l'imprécision des mesures. C'est ce qu'on peut montrer à l'aide de l'exemple suivant (*fig. 26*) relevé dans les mêmes conditions que précédemment. Seule la tension est différente (40V au lieu de 20). Sur la courbe A, les cercles donnent les points expérimentaux. Nous avons supprimé quelques points intermédiaires pour ne pas encombrer le dessin. On remarquera que l'extrapolation

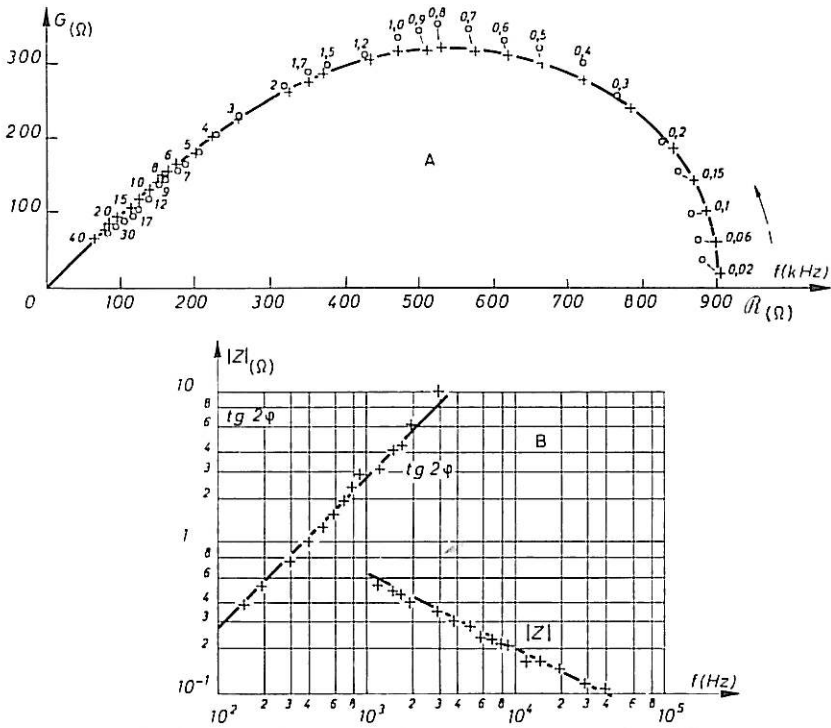


Fig. 25. — A : Diagramme d'impédance déduit de la figure 22 après élimination d'une capacité en parallèle déterminée sur la figure 24 A et courbe calculée. B : Vérification de l'équation correspondante.

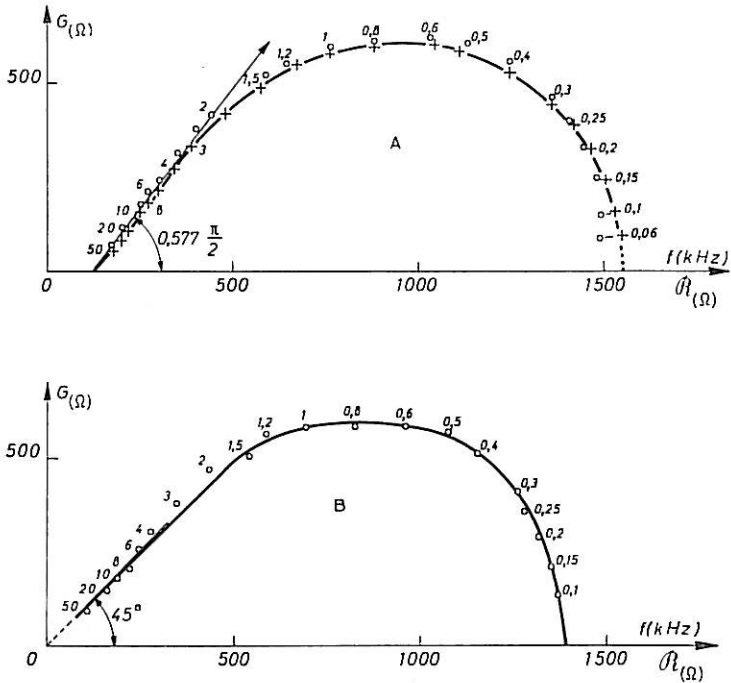


Fig. 26. — A : Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (488 mm², — 47°C, 100 g/l, 40 V). B : Diagramme d'impédance correspondant après élimination d'une capacité en parallèle déterminée sur la figure 27.

en haute fréquence donne la même résistance que pour la *figure 23*. La courbe B donne les points calculés après élimination de la capacité $\frac{0,8}{2\pi} 10^{-7}$ F. Celle-ci s'obtient en assimilant en haute fréquence la représentation de la capacité complexe $\frac{1}{Zj\omega}$ à une droite inclinée à 45° sur l'axe réel (voir *fig. 27*). Il est manifeste que la courbe B n'obéit pas à la formule (6,31) puisque le rapport du maximum de G au maximum de R est de 0,41 contre

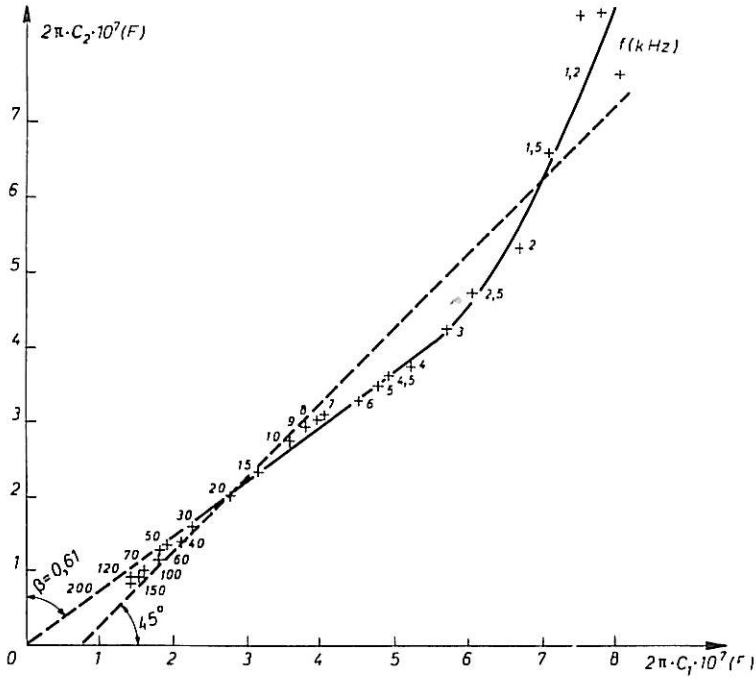


Fig. 27. — Diagramme de la capacité équivalente à l'impédance d'électrode de la *figure 26 A*.

0,35 pour la formule (6,31) (voir *fig. 2*, § 1,232, 1^{re} part.). D'ailleurs, l'assimilation du diagramme 27 à une droite inclinée à 45° semble incorrecte. Celui-ci est plus voisin d'une droite faisant un angle plus faible et passant par l'origine. Mais dans beaucoup d'exemples, tels que ceux obtenus à partir des trois courbes des *figures 20* et *21* et représentés sur la *figure 28*, en supposant que le diagramme de capacité est assimilable en haute fréquence à une droite à 45° , cette droite tend vers l'origine.

Or, si on représente, dans le domaine de fréquence où le diagramme n'est pas assimilable à un arc de cercle, le logarithme du module de l'impédance (résistance série éliminée) en fonction du logarithme de la fréquence, on trouve des droites de pente supérieure à $\frac{1}{2}$ (voir *fig. 29* déterminée à partir des *figures 25 A* et *26 A*). Pour 20 V, on trouve 0,515 et pour 40 V, 0,577. Or, on voit sur les *figures 23* et *26* qu'il est possible d'assimiler en haute fréquence le diagramme à une droite faisant l'angle $0,515 \frac{\pi}{2}$ et $0,577 \frac{\pi}{2}$ respectivement avec l'axe réel. Il existe donc un domaine de fréquence où l'impédance varie comme $K(j\omega)^{-\alpha}$ ou $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$.

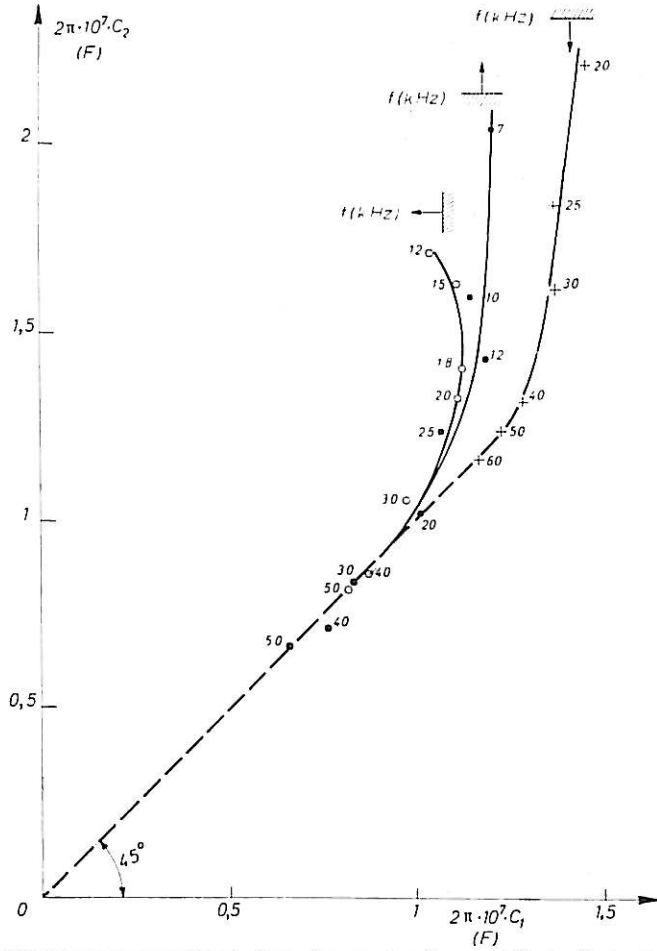


Fig. 28. — Diagrammes des capacités équivalentes aux impédances d'électrode des figures 20 et 21.

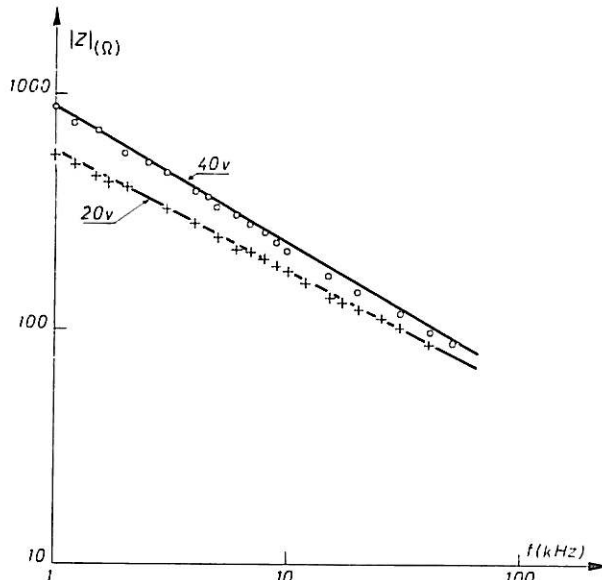


Fig. 29. — Variation aux plus hautes fréquences du module de l'impédance d'électrode des figures 22 et 26 A. Comparer avec la figure 14.

Nous remarquerons que cette circonstance peut s'expliquer si on tient compte, par exemple, de l'influence de la migration sur le transport de masse, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4,3. L'hypothèse d'une capacité en parallèle pour expliquer l'allure vers les plus hautes fréquences semble donc incorrecte. Nous avons effectivement vérifié sur l'exemple de la *figure 26*, que l'impédance semble obéir à la formule caractéristique du transport par diffusion — migration quand le transport précède la réaction de transfert et comprend une réaction en volume (§ 4,33), soit :

$$(6,32) \quad Z = \frac{R_1 (\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1} + j \omega \tau_1 - 1}.$$

Nous avons choisi $\gamma_1 = 2,5$ qui donne pour α une valeur voisine de celle déterminée sur le graphique donnant $\log |Z|$, $\log f$. Les croix représentées sur la *figure 26 a* donnent les points calculés en posant $R_1 = 1\,440 \, \Omega$ et $\tau_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$ s. L'écart avec les points expérimentaux est de l'ordre de 1° sur la phase, et de 5 % sur le module en haute fréquence et 2 % en basse fréquence.

Ainsi, l'analyse séparée de l'arc capacitif en haute fréquence nous a permis d'obtenir plusieurs résultats que nous résumons : la polarisation ne fait pas apparaître de résistance pure supplémentaire et l'impédance n'obéit pas à un schéma équivalent. Elle semble obéir par contre à une formule donnant l'impédance faradique pour un processus exposé dans la première partie.

L'analyse du diagramme dans son ensemble, que nous allons maintenant effectuer, va nous permettre de préciser ce processus.

6,33 Analyse du diagramme dans son ensemble.

L'analyse du diagramme relevé à basse température dans des conditions où l'effet inductif semble négligeable dans le domaine de fréquence exploré nous a suggéré que l'impédance mesurée est faradique, provient de la présence d'une réaction chimique précédant le transfert et que le transport s'effectue en partie par migration. Or, nous avons vu dans la première partie (§ 4,2) que si une telle réaction chimique se subdivise en deux réactions partielles dont la première est d'ordre supérieur à l'unité et dont la seconde redonne en partie la substance réactive, l'impédance faradique peut être inductive. Les résultats précédents nous suggèrent donc que le caractère inductif de l'impédance, tel qu'il apparaît par exemple sur les *figures 20* et *21*, pourrait être dû à un mécanisme de ce type. Nous avons vu que l'impédance devrait alors comporter trois termes irrationnels s'ajoutant algébriquement. L'un d'eux est responsable du caractère inductif. Un des termes croît indéfiniment quand la fréquence tend vers zéro. Si la migration est négligeable, le diagramme d'impédance tend alors vers l'infini suivant une droite à 45° sur l'axe réel. Si la migration joue un rôle non négligeable, le diagramme tend au contraire vers une droite perpendiculaire à l'axe réel et devient analogue à une résistance en série sur une capacité pure.

Or, on voit sur les *figures 19* et *20* que l'impédance suit précisément en très basse fréquence ce comportement.

Pour le processus qui vient d'être défini, si on tient compte de la migration, et si on utilise l'hypothèse d'un champ électrique constant, on peut utiliser pour l'impédance la formule suivante :

$$(6,33) \quad Z = \frac{R_1(\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1 + j\omega\tau_1} - 1} - \frac{R_2(\sqrt{\gamma_2} - 1)}{\sqrt{\gamma_2 + j\omega\tau_2} - 1} + \frac{R_3}{\sqrt{1 + j\omega\tau_3} - 1}$$

Si les valeurs de τ_1 , τ_2 et τ_3 étaient suffisamment différentes, chacun des trois termes varierait dans des domaines de fréquence successifs et pourrait être analysé séparément comme nous l'avons vu dans le chapitre V. Il n'en est malheureusement pas ainsi dans les exemples étudiés. Les méthodes décrites dans le chapitre V ne fournissent pour chaque terme qu'une première approximation. Pour obtenir les valeurs des huit paramètres contenus dans (6,33), il faut procéder par essais et erreurs en modifiant successivement les paramètres de façon à rapprocher au maximum le diagramme obtenu expérimentalement du diagramme calculé à partir de la formule (6,33) en y reportant les valeurs de ces paramètres. Ce genre de calcul est très fastidieux, même en utilisant les diagrammes réduits reproduits dans la première partie.

En multipliant le nombre des essais, il semble qu'on ne puisse pas faire confondre exactement point par point le diagramme calculé et le diagramme expérimental. Les écarts les plus grands correspondent à une erreur de l'ordre de 3 à 4 % sur le module et 2,5° sur l'argument, comme on le voit sur les figures 20 et 21 où les croix représentent les points calculés en prenant respectivement $R_1 = 528 \Omega$, $\gamma_1 = 4$, $\tau_1 = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $R_2 = 178 \Omega$, $\tau_2 = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, en négligeant l'influence de la migration sur le second terme, $R_3 = 360 \Omega$, $\tau_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ (fig. 20), puis $R_1 = 880 \Omega$, $\gamma_1 = 10$, $\tau_1 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $R_2 = 260 \Omega$, $\tau_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $R_3 = 2\,200 \Omega$, $\tau_3 = 0,35 \text{ s}$ (fig. 21).

L'impédance réelle semble présenter un caractère inductif moins prononcé que celui de l'impédance calculée.

Parmi les trois courbes des figures 20 et 21 correspondant aux trois orientations de l'anode, c'est celle correspondant à l'anode tournée vers le bas qui semble permettre la plus grande commodité dans la détermination du troisième terme. La figure 30 donne le

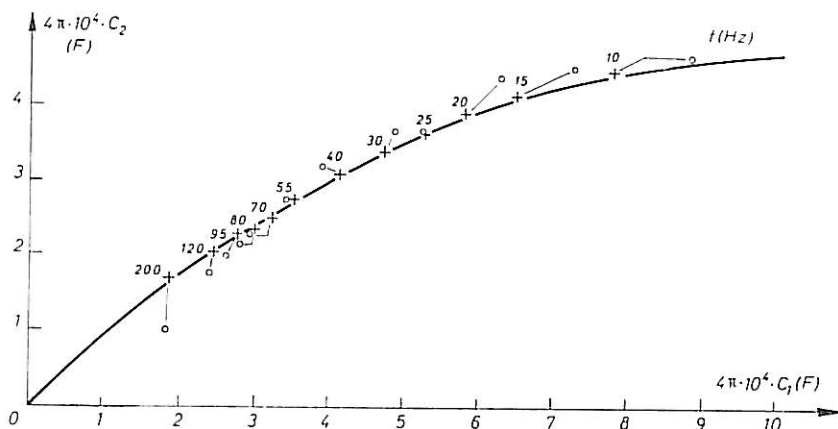


Fig. 30. — Diagramme de la capacité équivalente au troisième terme de l'impédance de la figure 21.

diagramme représentant la capacité équivalente à ce terme Z_3 soit $\frac{1}{Z_3 j \omega}$, calculée en prenant pour origine du terme Z_3 : $R_3 + R_1 - R_2 = 296 \Omega$. Les croix donnent les points calculés en prenant $R_3 = 870 \Omega$ et $\tau_3 = 0,106 \text{ s}$. L'accord est de l'ordre de 10 %, soit 5 % sur l'impédance globale.

On peut constater sur les différents diagrammes que l'accord est excellent sauf vers les plus basses fréquences, l'impédance semblant tendre vers la capacité pure plus vite que ne le prévoit la formule. Ceci est manifeste, surtout sur la *figure 31*, où nous avons représenté des diagrammes relevés sur une anode tournante de 3,15 mm² dans une solution P.A. à 100 g/l et 25°C polarisée sous 20 V. On remarque que la résistance en série équivalente à la limite du troisième terme à fréquence nulle a une valeur plus importante comparée à R₁ que dans les autres figures.

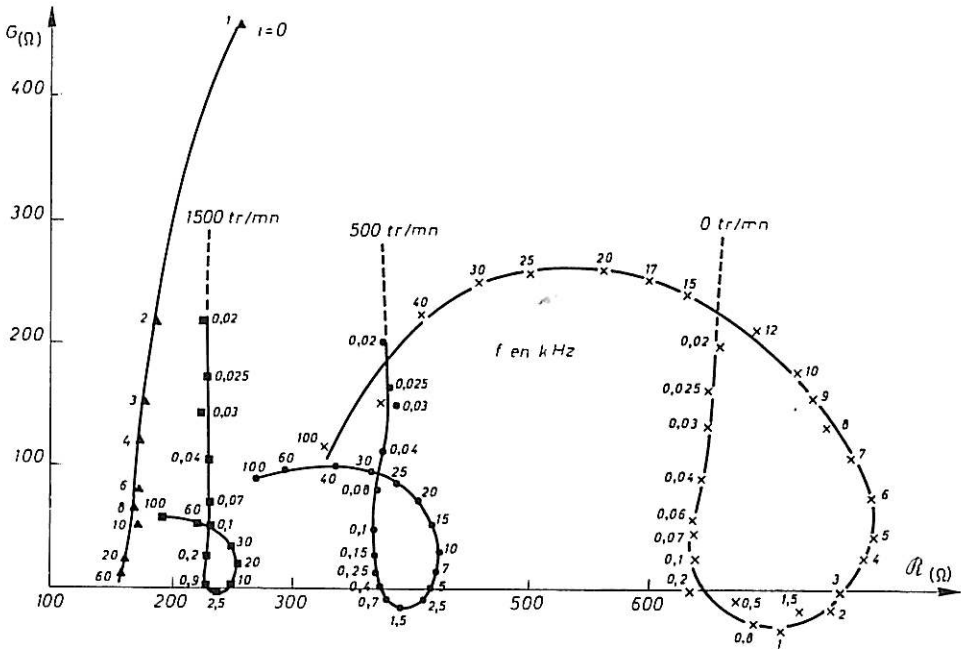


Fig. 31. — Diagrammes d'impédance relevés sur une anode d'aluminium horizontale orientée vers le bas (3,15 mm², 100 g/l, 25°C, 20 V) et tournant à plusieurs vitesses et diagramme pour une polarisation nulle (*i* = 0).

Aux hautes températures, le troisième terme de l'impédance, dans presque tout son domaine de fréquence caractéristique, est assimilable à une capacité pure, comme le montre la *figure 32* donnant un diagramme relatif à une anode de 28 mm² polie à 20 V dans une solution P.A. à 100 g/l à 55°C. Le tableau III donne la valeur de la capacité calculée pour chaque fréquence :

TABLEAU III

<i>f</i> (Hz).....	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>G</i> (Ω)	430 ± 20	328 ± 16	282 ± 12	245 ± 10	220 ± 10	194 ± 8	169 ± 8	145 ± 6
<i>C'</i> (F).....	111 ± 6	121 ± 6	113 ± 5	107 ± 4	103 ± 4	103 ± 4	105 ± 4	110 ± 4

$$(6,34) \quad C' = \frac{1}{G 2\pi f}$$

en admettant une erreur d'un degré sur la phase.

On trouve environ $C' = 108 \pm 10 \mu\text{F}$ soit $380 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Un fait digne d'attention est que la capacité en basse fréquence semble à peu près indépendante de l'orientation de l'électrode, contrairement aux autres paramètres de l'impédance. Elle ne varie pas non plus, que l'électrode soit au repos ou agitée d'un mouvement de rotation uniforme, comme on le voit sur la figure 31.

6,34 Discussion sur les résultats des mesures en fonction de la fréquence.

Rappelons les résultats que nous a fourni l'analyse des variations de l'impédance avec la fréquence :

1° Quand la fréquence tend vers une valeur très grande, l'impédance tend vers la résistance de l'électrolyte; jusqu'à des fréquences de l'ordre de 100 KHz la présence d'une capacité en parallèle est négligeable;

2° à 4 ou 5 % près, l'impédance globale obéit à la formule :

$$(6,35) \quad Z = R_s + \frac{R_1 (\sqrt{\gamma_1} - 1)}{\sqrt{\gamma_1} + j\omega\tau_1 - 1} - \frac{R_2 (\sqrt{\gamma_2} - 1)}{\sqrt{\gamma_2} + j\omega\tau_2 - 1} + \frac{R_3}{\sqrt{1} + j\omega\tau_3 - 1};$$

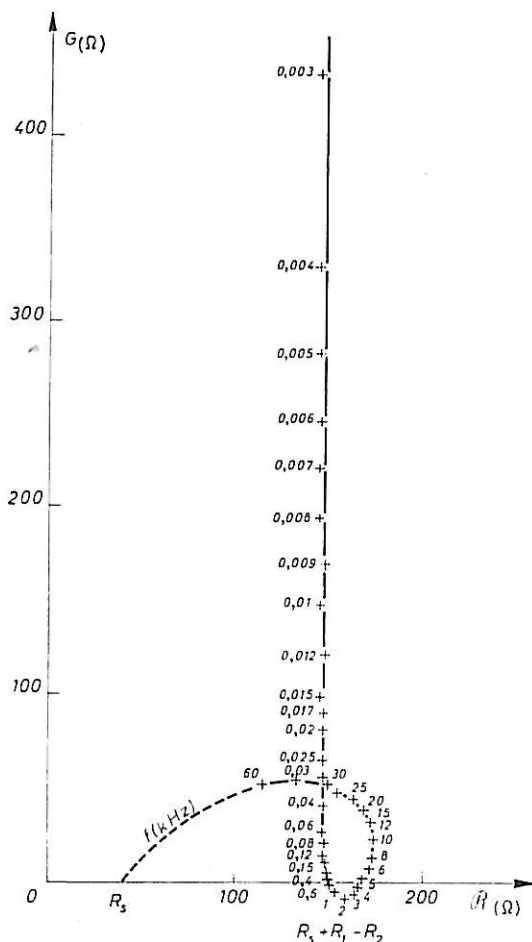


Fig. 32. — Diagramme d'impédance relevé sur une anode d'aluminium verticale (28 mm², 100 g/l, 55°C, 20 V).

12	15	17	20	25	30	40	60	80	120
120 ± 6	98 ± 4	89 ± 4	81 ± 4	64 ± 4	54 ± 4	40 ± 2	27 ± 2	20 ± 1	14 ± 1
110 ± 4	108 ± 4	105 ± 4	98 ± 5	100 ± 6	98 ± 7	100 ± 7	108 ± 8	100 ± 5	95 ± 7

cette formule donne l'impédance pour un processus caractérisé par une réaction chimique précédant le transfert d'électrons. Cette réaction se subdivise en une réaction d'ordre supérieur à un et en une deuxième réaction redonnant partiellement la substance réagissante. L'impédance admet cette expression quand les substances sont chargées et quand le transport par migration est notable, le champ électrique pouvant être considéré comme constant dans la couche de réaction. Les déviations par rapport à cette formule sont systématiques : en particulier, le caractère inductif réel est moins prononcé et l'impédance tend en basse fréquence plus vite vers une capacité pure. La valeur de cette capacité semble ne pas dépendre de l'orientation de l'anode ni de sa vitesse de rotation.

Nous allons voir maintenant quelles conclusions on peut déduire de ces résultats si on admet que l'impédance est effectivement faradique et que le processus anodique est du type décrit.

1° Puisque l'impédance ne comprend pas d'autre résistance-série que la résistance de l'électrolyte, la polarisation ne fait pas apparaître de couche résistante. Si l'impédance mesurée est faradique, il faut exclure également l'idée d'une couche solide recouvrant l'électrode et traversée à la fois par un courant de conduction et par un courant de déplacement.

La capacité de double couche C_d est toujours en parallèle sur l'impédance faradique. En haute fréquence, cette dernière varie comme $K(j\omega)^{-1/2}$ tandis que l'impédance due à la capacité de double couche est $(jC_d \omega)^{-1}$. Aux très hautes fréquences, la capacité de double couche doit donc jouer un rôle prédominant et le diagramme doit aboutir perpendiculairement sur l'axe réel. Or, pour les plus hautes fréquences explorées et même à basse température où on peut s'approcher davantage de la limite à fréquence infinie, on n'observe pas une telle incurvation des diagrammes. Si on admet que l'écart en haute fréquence avec l'angle de 45° est dû à l'influence de la migration, l'incurvation du diagramme vers un angle de phase de 90° devrait donc apparaître seulement à des fréquences encore plus élevées.

Cela signifierait que la capacité de double couche a une valeur extrêmement faible, donc que l'épaisseur de la double couche est très élevée. Cela entraînerait que la partie diffuse de la double couche joue le rôle prédominant. On peut alors calculer une limite inférieure de son épaisseur, connaissant l'ordre de grandeur de la permittivité de la solution. Il est de 20 pour la solution initiale [93], [94], mais on suppose, comme nous le verrons plus loin, que la solution est pauvre en solvant au voisinage de l'anode, il est préférable de considérer que la permittivité est de l'ordre de 3 pour le calcul d'une limite inférieure. La valeur maximale de la capacité se lit sur les diagrammes tels que ceux des figures 27 (-47°C , anode 480 mm^2) et 28 (25°C , anode 28 mm^2 , trois orientations). C'est la valeur lue sur l'axe réel en extrapolant à fréquence infinie le long de la droite assimilable au diagramme en haute fréquence. Cette droite ne fait un angle avec l'axe réel égal à 45° que pour la figure 28. On trouve environ $\frac{0,5}{2\pi} 10^{-7}\text{ F} \sim 10^{-8}\text{ F}$ pour la figure 27 et $\frac{0,1}{2\pi} 10^{-7}\text{ F} \sim 2 \cdot 10^{-9}\text{ F}$ pour la figure 28. En extrapolant suivant une droite à 45° , on trouverait pour la figure 27 environ $\frac{10^{-7}}{2\pi}\text{ F} \sim 2 \cdot 10^{-8}\text{ F}$. En appliquant la formule du condensateur plan, on trouve ainsi 0,1 ou $0,05\ \mu$ pour la figure 27 et $0,5\ \mu$ pour la figure 28.

Ces nombres nous permettraient de supposer que la double couche diffuse a une épaisseur dont l'ordre de grandeur est au moins un dixième de micron.

L'analyse de l'impédance ne nous a pas permis de mettre en évidence une résistance de transfert. L'écart en haute fréquence avec la droite à 45° ne peut être attribué à un tel élément. En effet, on peut voir facilement que le décalage de phase se produirait alors en sens inverse. Ce résultat peut ainsi s'énoncer : la résistance de transfert est négligeable devant l'impédance de concentration. Ceci est conforme au modèle considéré puisque les tensions anodiques fixées lors des mesures sont très élevées.

2° Nous allons voir maintenant si on peut expliquer avec ce modèle les écarts constatés entre l'impédance mesurée et l'impédance calculée. Nous avons utilisé les formules valables quand la convection joue un rôle négligeable (§ 4,2). Mais il n'en est certainement pas ainsi puisque l'impédance prend des valeurs très différentes suivant les diverses orientations de l'anode, comme le montrent les *figures* 20 et 21. Ces orientations correspondent à différentes conditions de convection naturelle. Nous avons vu dans la première partie (§ 4,33) que la convection peut entraîner une dispersion des formules d'impédance quand les réactions chimiques ne sont pas du premier ordre. D'autre part, l'impédance faradique ne peut être inductive que si une des réactions est d'ordre supérieur à l'unité. Les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes calculées peuvent donc s'expliquer facilement par l'influence de la convection.

En outre, les formules qui tiennent compte de la migration (§ 4,32) ont été établies en supposant que toutes les substances qui interviennent dans les réactions sont chargées et admettent le même coefficient caractéristique. Or, celui-ci est proportionnel à la charge. Si une des substances n'est pas chargée ou bien a une charge supérieure à celle des autres, les formules doivent être modifiées. Rappelons enfin les complications qu'il faudrait apporter aux formules si on tenait compte de la distorsion du champ électrique dans la double couche diffuse.

Ainsi, l'influence de la convection et celle de la migration peuvent expliquer que le caractère inductif est moins prononcé que celui prévu par la formule utilisée et que l'impédance tend plus vite vers la capacité limite en basse fréquence. Le premier point s'explique aussi facilement par la présence de composantes imaginaires des paramètres. Reste à expliquer pourquoi la capacité ne dépend pas des conditions de convection.

Or, d'après (4,31-4) et (3,18), l'expression de la capacité de migration limite pour une tension correspondant au palier est :

$$(6,36) \quad (C_m)_{lim} = \frac{\alpha zF}{I_0 e^{b\eta}} \frac{L_1 \bar{c}_1(x=0)}{E}.$$

Si la structure de la double couche diffuse ne dépend que des propriétés d'un électrolyte indifférent, d'après la théorie de GOUY-CHAPMAN ([10], pp. 68 à 74), le champ électrique ne dépend pas de la surtension. D'après (6,36), $(C_m)_{lim}$ devrait alors dépendre de L_1 , donc varier avec les conditions de convection. Mais dans le cas que nous étudions, il n'est pas du tout certain qu'une substance joue le rôle d'électrolyte indifférent dans la double couche. Or, en absence d'électrolyte indifférent, la distribution des charges qui créent le champ électrique peut dépendre du type de surtension; dans ce cas, la théorie classique de la double couche diffuse ne s'applique plus : le problème électrostatique et le

problème de cinétique électrochimique ne peuvent plus être séparés. Comme le potentiel ζ de la double couche diffuse est proportionnel à la charge d'espace, on pourrait supposer que le champ électrique est alors proportionnel au courant donc à L_1 pour une tension correspondant au palier. Si les deux problèmes ne peuvent être séparés pour le calcul de la courbe $I = f(V)$, on peut supposer qu'ils le sont pour celui de l'impédance faradique, puisqu'un courant alternatif de très faible amplitude ne peut modifier sensiblement la structure de la double couche diffuse. Les théories de l'impédance faradique utilisées seraient alors encore valables. Dans ce cas, on voit que L_1 n'apparaît plus explicitement dans (6,36). $\bar{c}_1(x=0)$ ne doit dépendre que de la tension. Pour une tension donnée, on peut donc trouver une capacité qui ne dépende pas des conditions de convection. On pourrait aussi supposer que la capacité observée est due toute entière ou en partie à un autre processus. Nous avons vu aux paragraphes 3,1 et 3,2 qu'une réaction de transfert supplémentaire pourrait expliquer la montée brusque du courant après la fin du palier et nous verrons plus loin que les variations de l'impédance avec la tension confirment cette interprétation. Si cette réaction est réversible, nous avons vu au paragraphe 2,131 qu'elle donne une impédance faradique constituée par une résistance et une capacité en série. Cette impédance est en parallèle sur celle due au premier processus. Si cette seconde capacité est très supérieure à celle due à la migration, c'est elle qui est prédominante en basse fréquence et on comprend qu'elle ne dépende pas des conditions de convection.

D'autre part, en haute fréquence, la variation de l'impédance proportionnelle à $(j\omega)^{-1/2}$ ou $(j\omega)^{-\alpha}$ pourrait aussi être prévue par la théorie de R. de LEVIE [44] (voir § 2,2). Si une électrode est couverte d'une couche poreuse dont les pores ont un diamètre très petit devant leur longueur, l'impédance d'électrode se comporte comme la racine carrée de l'impédance correspondant au même processus pour une électrode plane. On pourrait enfin supposer que certains termes ont une origine non faradique (interprétation mécanique du caractère inductif). Les angles de phase supérieurs à 45° pourraient encore interpréter en supposant qu'une réaction chimique s'effectue partie en volume et partie sur la surface de l'anode. La présence même de réactions chimiques en volume peut être contestée, puisque d'après le paragraphe 4,34, une variation de viscosité associée à un processus de diffusion simple peut donner la même impédance. Si on est certain que l'impédance est faradique, la présence de réactions en volume pourrait se déduire du caractère inductif. Mais il faut alors admettre que nous avons développé dans la première partie tous les modèles possibles. Cette supposition semble peu probable d'autant plus qu'on ne peut exclure l'hypothèse suivant laquelle la solution aurait, au voisinage de l'électrode, des propriétés tout à fait particulières, dues par exemple à des interactions telles que celles envisagées plus haut, ou à tout autre cause. Ainsi, l'étude en fonction de la fréquence présente un intérêt primordial, mais elle ne permet pas, à elle seule, de conclure. Nous avons donc été amenés à la compléter par une étude en fonction d'autres paramètres. Nous allons d'abord considérer l'influence de la température. Nous avons montré dans la première partie (§ 4,4) l'intérêt de cette étude. Nous allons voir qu'elle permet en outre d'éliminer les interprétations mécaniques du caractère inductif.

6,4 ÉTUDE DE L'IMPÉDANCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

6,41 Résultats expérimentaux.

Nous avons vu (§§ 4,4 et 5,2) que l'étude de l'impédance faradique fait apparaître plusieurs analogies assez étroites avec la dispersion dipolaire où fréquence et température jouent un rôle complémentaire [56]. Nous allons voir dans ce paragraphe que la variation de la température peut effectivement apporter des renseignements d'intérêt comparable à ceux obtenus par l'étude en fonction de la fréquence. Mais étant donné la complication des variations avec la fréquence, la température ne peut ici jouer un rôle rigoureusement complémentaire : il serait erroné d'opérer à fréquence fixe. Il est préférable de relever le spectre le plus complet possible pour chaque température étudiée et d'en déduire des paramètres dont on puisse effectuer la comparaison aux différentes températures. Nous avons vu dans la première partie (§ 4,4) qu'on peut utiliser des paramètres faciles à déterminer sans avoir à rechercher pour chaque spectre la formule qui le décrit au mieux. Il s'agit du module de l'impédance d'une part, et de la valeur de la fréquence d'autre part, correspondant à un angle de phase fixe, l'origine étant prise au point limite à fréquence infinie. On peut considérer en effet, que l'importance relative des différents termes de l'impédance est à peu près constante à angle de phase constant, si les diagrammes sont à peu près homothétiques quand la température varie. C'est ce qu'on peut constater sur la *figure 33* qui donne des diagrammes relevés sur une anode de

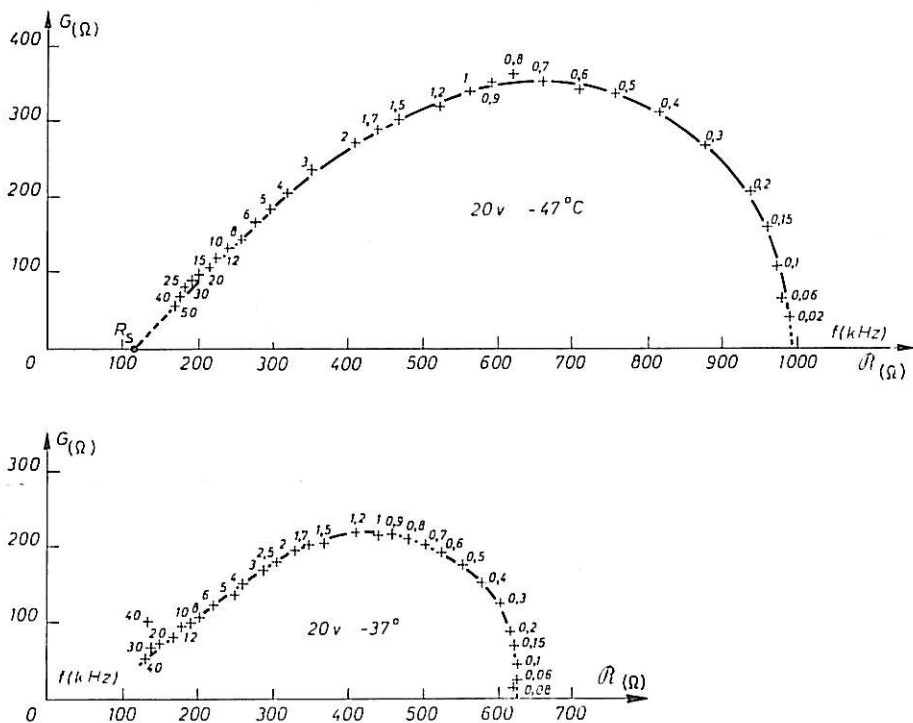


Fig. 33. — Diagrammes d'impédance relevés sur une anode d'aluminium verticale à différentes températures (180 mm^2 , 100 g/l).

180 mm^2 dans une solution P.A. à 100 g/l maintenue sous 20 V aux températures de -37 et -47°C . Ces températures étaient obtenues en plaçant la cellule électrolytique

dans un vase Dewar contenant un liquide réfrigérant constitué par un mélange d'acétone et de glace carbonique. La température était lue au $1/2^\circ$ de degré près par un thermomètre plongé dans la solution au voisinage de l'anode. A cette précision près, la température lue restait constante pendant un temps très long devant celui qui est nécessité par le relevé du spectre (quelques minutes).

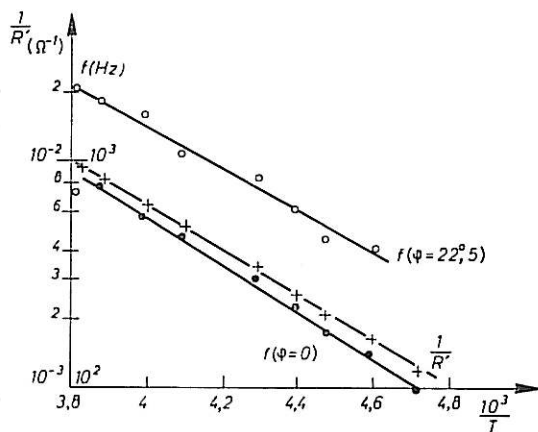


Fig. 34

Nous avons reporté sur la *figure 34* les paramètres de l'impédance tels que ceux définis plus haut, à savoir $\frac{1}{R'}$ où $R' = Z (\varphi = 0)$, $f (\varphi = 22,5^\circ)$, $f (\varphi = 0)$.

Les paramètres sont reportés par leurs logarithmes et en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous avons obtenu ces paramètres par lecture sur des diagrammes que nous avons relevés sur une anode identique, dans les mêmes conditions que celles décrites un peu plus haut et pour une tension de 10 V.

On constate que l'inverse de l'impédance et les fréquences caractéristiques augmentent avec la température, les points des graphiques se disposant approximativement sur des droites de pentes égales.

Ce fait signifie en premier lieu que les numérateurs (le terme réel sous le radical au dénominateur étant pris égal à 1) et que les fréquences de relaxation des deux premiers termes de l'impédance varient respectivement de la même façon avec la température, puisque les angles de phase choisis correspondent à des domaines de fréquence où seuls les deux premiers termes jouent un rôle notable. Nous allons voir que ce résultat ne permet pas d'attribuer l'impédance à une dispersion dipolaire dans une couche recouvrant l'électrode, comme le supposent les interprétations mécaniques du caractère inductif.

6,42 Critique des interprétations mécaniques.

Supposons que la couche anodique soit traversée par des porteurs de charge de différentes espèces i , de densité en volume ρ_i , de charge e_i , de souplesse $\frac{1}{K_i}$ et de coefficient d'amortissement r_i , pour un mouvement de translation alternatif imposé par un champ électrique. Il se produit une absorption qu'on peut décrire par une contribution complexe à la constante diélectrique :

$$(6,41) \quad \Delta \epsilon^* = \sum_i \frac{\rho_i e_i^2}{-m_i \omega^2 + j r_i \omega + K_i}$$

Chaque substance i entraîne donc l'apparition d'une impédance Z_i , soit, au total, une impédance Z :

$$(6,42) \quad \frac{1}{Z} = \sum_i \frac{1}{Z_i}$$

avec

$$(6,43) \quad Z = jL_i \omega + R_i + \frac{1}{jC_i \omega},$$

où

$$(6,44) \quad L_i = \frac{d}{S} \frac{m_i}{\rho_i e_i^2},$$

$$(6,45) \quad R_i = \frac{d}{S} \frac{r_i}{\rho_i e_i^2},$$

$$(6,46) \quad C_i = \frac{S}{d} \frac{\rho_i e_i^2}{K_i};$$

d et S sont l'épaisseur et l'aire de la couche.

En supposant la présence de plusieurs types de porteurs de charge de dimensions très différentes, de sorte que les coefficients m_i , r_i et K_i soient très différents d'un type à l'autre, on peut donc prévoir un schéma équivalent quelconque. En supposant en outre que ρ_i varie dans l'épaisseur de la couche, il apparaît une dispersion telle que Z n'obéit plus à un schéma équivalent. On pourrait donc avoir un diagramme quelconque. Mais les coefficients d'amortissement varient en général avec la température suivant une loi d'Arrhénius, c'est-à-dire comme $\exp\left(\frac{W}{RT}\right)$. Le temps de relaxation correspondant à une résistance R_i et à une inductance L_i en série :

$$(6,47) \quad \tau_i = \frac{m_i}{r_i}$$

varie comme $\exp\left[-\left(\frac{W}{RT}\right)\right]$ tandis que celui correspondant à une résistance R_i en parallèle sur la capacité statique C varie comme $\exp\left(\frac{W}{RT}\right)$.

Autrement dit, la fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire dans le sens capacitif devrait augmenter avec la température et la fréquence correspondant au maximum dans le sens inductif devrait diminuer.

Ce dernier point est évidemment en contradiction avec les résultats expérimentaux exprimés sur la *figure 34*. Cette contradiction apparaît quelle que soit la dimension des porteurs de charge, que ceux-ci se réduisent aux ions présents dans la solution, comme dans l'interprétation de M^{lle} BOUGON [88], ou que l'on considère comme porteur de charge unique la totalité de la double couche vibrant d'un bloc comme dans l'interprétation de C. CHALIN [83]. Il est donc inutile de montrer que les dimensions des ions et celles de la double couche ne peuvent expliquer simultanément, à une température donnée, les ordres de grandeur de capacité ou d'inductance observés. Il est également inutile de donner le calcul pour des porteurs de taille intermédiaire, en imaginant que le produit de dissolution de l'anode recristallise et prenne une structure analogue à celle des silicates, par exemple.

Nous avons donc éliminé l'hypothèse suivant laquelle l'impédance mesurée est due à une couche recouvrant l'électrode. Cela nous amène donc à supposer que cette impédance est faradique, c'est-à-dire due à un certain processus d'électrode comme nous l'avons considéré plus haut.

Elle doit alors varier avec la tension d'électrode. Nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'il en est bien ainsi et que, de plus, le sens des variations peut s'expliquer à la lumière des calculs théoriques développés dans la première partie (chapitre III). Nous verrons ensuite que les variations de l'impédance avec la température peuvent s'expliquer par celles de la viscosité de la solution, ce que nous vérifierons en faisant varier celle-ci à température fixe.

6,5 ÉTUDE EN FONCTION DE LA TENSION ANODIQUE

En cinétique électrochimique, l'étude en fonction de la tension d'électrode présente beaucoup d'intérêt. Les variations de la tension avec les différents paramètres de l'électrolyse sont caractéristiques du processus d'électrode (voir, par ex., chap. I). L'étude de l'impédance en fonction de la tension anodique doit donc confirmer si l'impédance mesurée est bien d'origine faradique. Ce point étant acquis, cette étude permet en outre de préciser les connaissances sur le type de processus d'électrode, connaissant l'allure de la courbe courant-tension. Nous avons vu en effet, dans le chapitre III, que des processus très différents pouvant conduire à la même allure de courbe courant-tension, donnent des sens de variation différents pour l'impédance. Cette propriété est d'autant plus importante que la courbe courant-tension stationnaire est souvent difficile à relever. Cet inconvénient se présente en particulier dans le cas du polissage électrolytique où il est difficile d'obtenir des courbes montantes et descendantes superposables. On peut donc craindre qu'il soit illusoire de tirer des conclusions à partir de l'équation d'une courbe courant-tension, déterminée par l'analyse des résultats expérimentaux. Autrement dit, la vérification approximative de l'équation de la courbe courant-tension correspondant au processus incriminé est un indice, mais non une preuve de ce processus; il ne faut pas, d'autre part, essayer de tirer des conclusions à partir de la valeur des paramètres obtenus par l'analyse de la courbe. En conséquence, nous avons étudié quelques courbes courant-tension, mais nous nous sommes surtout intéressés aux courbes impédance-tension.

Dans tout ce qui suit, les tensions sont relevées par rapport à une électrode de référence au calomel. Nous avons vu au paragraphe 1,21 que l'impédance anodique due au transport de masse avant ou après la réaction de transfert peut s'écrire :

$$(6,51) \quad Z = K(V) \cdot g(f),$$

où K ne dépend que de la tension par l'intermédiaire des paramètres de la réaction de transfert, tandis que g ne dépend que de la fréquence pour des réactions du premier ou du pseudo-premier ordre et peut dépendre légèrement de la tension pour des réactions d'ordre supérieur par l'intermédiaire des concentrations à l'électrode.

En négligeant la variation de g avec la tension, la fonction $K(V)$ s'obtient expérimentalement à un facteur près par une grandeur de Z liée au module, comme les paramètres R_1 ou R_2 utilisés dans le paragraphe 6,3. Mais nous avons vu (§5,2) que la détermination de ces termes est assez pénible et, de plus, relativement imprécise. Il est préférable de définir $K(V)$ à l'aide d'une grandeur déterminée par simple lecture sur le diagramme représentant le spectre. Nous avons choisi la valeur de l'impédance correspondant au point où le diagramme traverse l'axe réel, la résistance série étant éliminée.

Cette impédance se réduit à une résistance pure que nous noterons R' . L'utilisation de R' est plus précise que par exemple celle du module pour une fréquence donnée puisqu'on observe une légère variation de la phase quand la fréquence varie, ce qui peut entraîner une erreur variable sur la fonction $K(V)$.

D'autre part, le point correspondant à l'angle de phase nul est en général accessible quelles que soient les conditions de l'électrolyse, sauf en régime de convection forcée, pour une vitesse de rotation de l'anode assez élevée, ou encore aux basses tensions, dans le domaine où l'anode ne se polit pas. Mais, même pour ces cas particuliers, l'utilisation de R' est possible, car ce paramètre peut être déterminé avec une bonne précision (de l'ordre de la précision des mesures) en extrapolant à partir du diagramme. La figure 35 donne une courbe $I = f(V)$, relevée dans le début du domaine anodique (faibles et moyennes tensions) sur une anode de 28 mm^2 dans une solution P.A. à 100 g/l à 25°C . Nous donnons sur la même figure les valeurs de R' obtenues par lecture sur les diagrammes. On constate que les variations de R' sont manifestement liées à celles du courant. La liaison entre le courant et l'impédance semble différente pour les tensions supérieures à celle du point A qui correspond approximativement au début du polissage. Ceci indique que le mécanisme d'électrode est différent aux faibles tensions. On pouvait s'en douter puisqu'on

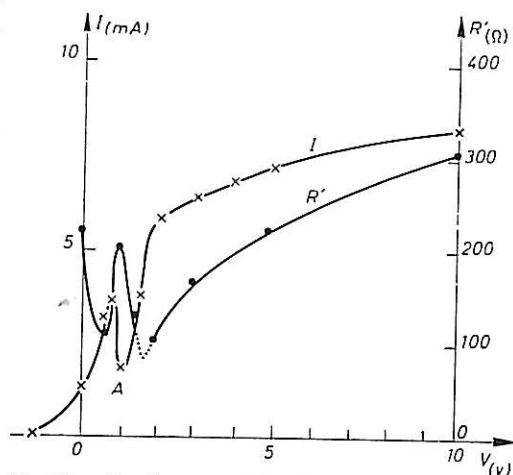


Fig. 35. — Courbes courant-tension et impédance-tension relevées sur une anode d'aluminium verticale (28 mm^2 , 25°C , 100 g/l).

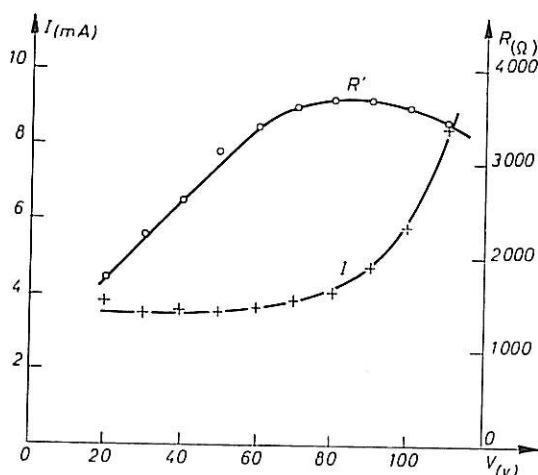


Fig. 36. — Courbes courant-tension et impédance-tension relevées sur une anode d'aluminium verticale (28 mm^2 , -10°C , 100 g/l).

sait que l'électrode se recouvre alors de couches biréfringentes visibles au microscope [92]. Retenons le fait que pour des tensions inférieures à celles du palier mais situées dans le domaine du polissage, l'impédance augmente avec la tension. Nous donnons maintenant des résultats obtenus dans le domaine de tension supérieur sur une anode de 28 mm^2 dans une solution P.A. à -1°C (fig. 36). On constate que l'impédance présente un maximum pour une tension légèrement supérieure à celle où on distingue la fin du palier. L'existence de ce maximum a d'ailleurs été signalée il y a longtemps [95].

Les courbes courant-tension semblent indiquer que le courant est constitué de deux parties. La première qui donne un courant limite indique la présence d'une réaction

de transfert gênée par un processus de transport de masse. Le courant donné par la seconde est négligeable pour les tensions correspondant au palier et inférieures. Pour les tensions supérieures à celles du palier, ce courant semble croître exponentiellement. Il peut s'expliquer par la présence d'une seconde réaction de transfert. Remarquons que ce courant supplémentaire participe à la dissolution comme l'a montré M. FROMENT [81] : la valence apparente de dissolution ne change pas pour les tensions supérieures à celles du palier.

Or, nous avons montré dans le chapitre III qu'un processus d'électrode, caractérisé par la présence de deux réactions de transfert dont une est gênée par un transport de masse, engendre une impédance faradique d'abord croissante avec la tension, puis décroissante, le maximum étant situé peu après la fin du palier. Les autres processus qui peuvent donner une courbe $I = f(V)$ de même allure ne prévoient pas un tel comportement.

L'étude en fonction de la tension confirme donc celle en fonction de la température. L'impédance mesurée serait due principalement à un processus de cinétique électrochimique. Les études en fonction de la fréquence, décrites dans le paragraphe 6,3, suggèrent alors que les phénomènes qui déterminent l'impédance se déroulent dans la solution même. Les variations avec la température seraient alors liées à celles de la viscosité de la solution. C'est ce que nous allons vérifier dans le prochain paragraphe en considérant non seulement l'influence de la température, mais celle des concentrations de diverses substances.

6,6

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ ET DES CONCENTRATIONS

6,61 **Généralités. Méthodes expérimentales.**

Nous avons vu dans le chapitre IV que les divers paramètres contenus dans l'expression de l'impédance contiennent les coefficients de diffusion des substances qui interviennent dans les réactions. Or ces coefficients sont donnés par la formule de Stokes-Einstein :

$$(6,61) \quad D = \frac{RT}{6\pi rN\eta} = \frac{k_1T}{\eta},$$

où r est le rayon des particules diffusantes, N le nombre d'Avogadro, η la viscosité cinématique et k_1 une constante pour une espèce diffusante donnée. Or, la viscosité varie très rapidement avec la température. Tout facteur agissant sur la viscosité doit agir également sur l'impédance. Remarquons qu'elle doit agir également sur la valeur du courant limite. Nous étudierons donc conjointement les trois grandeurs.

Nous avons mesuré la viscosité de nos solutions dans le laboratoire de M. le Professeur EMSCHWILLER avec l'appareillage fourni par M. LAMBERT. Nous avons utilisé des tubes viscosimétriques de Baume, d'origine Prolabo. Le liquide à étudier et le tube étaient situés dans une éprouvette plongée dans un thermostat de 50 dm³. La circulation d'eau dans celui-ci permettait de régler la température à 0,1°C.

Cette précision est requise d'après le constructeur des tubes pour obtenir une précision sur le résultat de l'ordre du pour cent. L'éprouvette était fermée par un bouchon

en caoutchouc percé de deux orifices pour introduire le tube viscosimétrique et un tube cylindrique pour adapter une poire. Les risques d'évaporation sont réduits au minimum avec cet appareillage. Nous avons vérifié l'étalonnage des tubes viscosimétriques en mesurant la viscosité de l'eau distillée à plusieurs températures et nous avons retrouvé les valeurs de la littérature [96] à moins de 1 % près comme le montre le tableau ci-dessous :

TABLEAU IV

t (d° C)	21,5	35,5	40,5	49,5
η (cp) litt.	0,97	0,718	0,650	0,555
η (cp) mesuré	0,98	0,716	0,650	0,557

Le calcul de la viscosité fait intervenir la densité du liquide que nous avons mesuré avec des densimètres sensibles à 0,1 % près. La comparaison entre la viscosité de l'alcool étudié et celle des mélanges alcool-eau donnée dans la littérature [96] indique que nous utilisons un alcool à 90 % à 1 % près. Cela résulte de la *figure 37* où nous avons reporté $\log \eta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour plusieurs concentrations d'alcool d'après la littérature, ainsi que les points relatifs à l'alcool étudié. Nous avons vérifié que l'évaporation aux plus hautes températures avait joué un rôle très faible en refaisant une mesure à la température ordinaire après refroidissement. L'écart avec la valeur primitive était de 2 % environ.

6,62 Étude en fonction de la température.

Nous avons vérifié que la viscosité de l'alcool utilisé varie avec la température absolue comme :

$$(6,62) \quad \eta = \frac{k_0}{RT} \exp\left(\frac{W}{RT}\right).$$

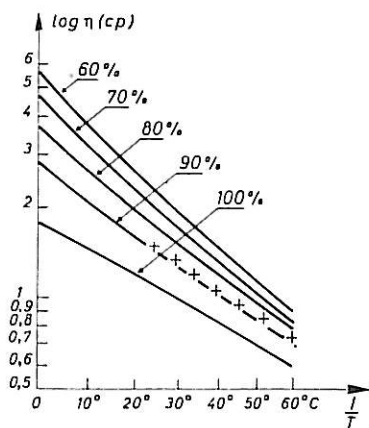


Fig. 37. — Variations de la viscosité en fonction de la température pour divers mélanges éthanol-eau (en pour cent d'éthanol).

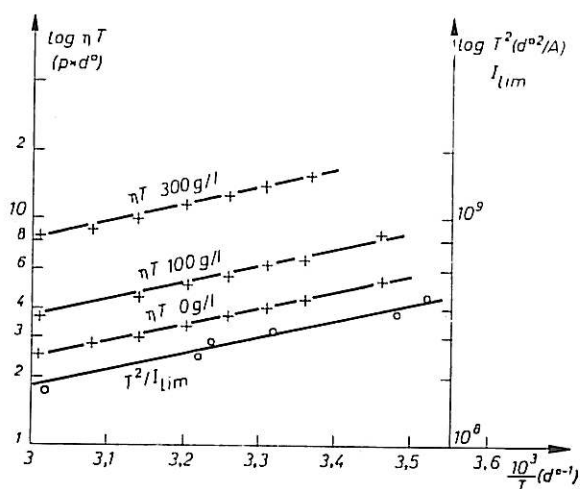


Fig. 38. — Variations de la viscosité de la solution pour plusieurs concentrations et du courant limite (100 g/l) en fonction de la température.

Nous avons reporté pour cela (voir *fig. 38*) $\log (\eta T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On trouve que W vaut 14 kJ/mole à $\pm 3 \%$ près. Nous avons représenté aussi sur la *figure 38* les mêmes grandeurs relatives à deux solutions P.A. avec des concentrations différentes en anions (100 g/l et 300 g/l). On voit que l'addition de perchlorate à l'alcool augmente considérablement la viscosité mais ne change pas son énergie d'activation. La *figure 37* indique que celle-ci dépend par contre de la concentration en eau. D'après (6,61) et (6,62), on a, k_3 étant une constante :

$$(6,63) \quad D = k_3 T^2 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

Si la limitation du courant est dû à un processus de transport, le courant limite I_{lim} est proportionnel à un coefficient de diffusion; on doit donc avoir :

$$(6,64) \quad \frac{T^2}{I_{lim}} = k_4 \exp\left(\frac{W}{RT}\right),$$

k_4 étant une constante.

D'autre part, d'après la formule (1,23) et ce que nous avons vu dans le paragraphe 4,4, si l'impédance est due à un phénomène de transport, on a :

$$(6,65) \quad Z = k_5 \frac{RT}{D},$$

soit

$$(6,66) \quad Z = \frac{k_6}{RT} \exp\left(\frac{W}{RT}\right),$$

k_5 et k_6 étant des constantes.

Si le phénomène de transport comprend des réactions chimiques et si leurs constantes de vitesse sont inversement proportionnelles aux coefficients de diffusion, les fréquences caractéristiques X (voir § 4,2) sont telles que :

$$(6,67) \quad X = k_7 T^2 \exp\left(\frac{W}{RT}\right).$$

Nous avons vérifié (6,64) en reportant sur la *figure 38* $\log \frac{T^2}{I_{lim}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. I_{lim} étant déterminé à l'aide d'une anode de 480 mm² placée verticalement dans une cellule contenant une solution P.A. à 100 g/l et placée dans un thermostat d'une dizaine de litres, réglant la température à 0,1 % près. La reproductibilité des courbes courant-tension est de l'ordre de 5 à 10 %. On trouve un écart de cet ordre entre les points expérimentaux et la droite représentant (6,64). Nous avons vérifié (6,66) et (6,67) en reportant les valeurs de $\log RT$, $\log \frac{f(\varphi = 0)}{T^2}$, $\log \frac{f(\varphi = 22^\circ,5)}{T^2}$ d'après la *figure 34* sur la *figure 39* où nous avons reporté également les valeurs de I_{lim} mesurées au cours du relevé de l'impédance, ainsi que la valeur de $\frac{1}{\eta T}$ pour la solution étudiée à partir de la *figure 38*.

Comme toutes les fonctions représentées donnent approximativement des droites de même pente, on voit que les variations de l'impédance, comme celles du

courant, en fonction de la température peuvent s'interpréter uniquement par l'influence de la viscosité. Ceci confirme l'idée d'un processus s'effectuant en volume. On pourrait en effet supposer qu'elles ont lieu en surface à l'intérieur des pores traversant une couche recouvrant l'électrode. Rappelons que, d'après le calcul de R. de LÉVIE [44], l'impédance

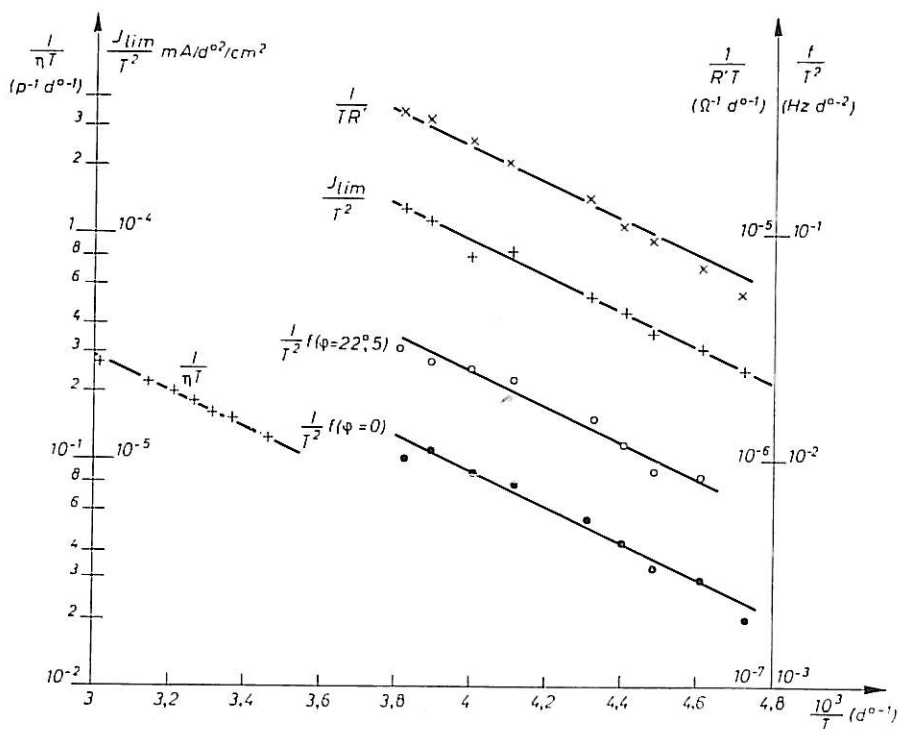


Fig. 39. — Variations de la viscosité, de la densité de courant limite et de plusieurs paramètres de l'impédance relevés pour une anode d'aluminium verticale (28 mm², 100 g/l) en fonction de la température.

mesurée serait alors la racine d'une impédance de réaction en surface. Ceci pourrait expliquer que le diagramme en haute fréquence tend vers une droite faisant avec l'axe réel un angle voisin de 45°. Mais ceci n'explique pas les variations des fréquences caractéristiques avec la viscosité. Les résultats reportés dans ce paragraphe sont également incompatibles avec l'hypothèse suivant laquelle le terme prédominant en haute fréquence serait dû à un processus en volume, tandis que le terme donnant le caractère inductif serait dû à des réactions en surface. En effet, l'influence de la viscosité est sensible sur les deux termes et on comprend mal comment elle pourrait influencer les paramètres caractéristiques d'une réaction en surface. Ainsi, le modèle utilisé dans le paragraphe 63 est le seul modèle existant qui explique l'influence de la viscosité.

Nous allons maintenant vérifier l'influence de cette grandeur en la faisant varier à température fixe. La concentration en perchlorate ayant une grande action sur la viscosité, comme le montre la *figure 38*, nous avons étudié l'influence de ce paramètre.

6,63 Influence de la concentration en perchlorate et en eau.

Nous avons représenté sur la *figure 40* les variations du logarithme de la viscosité en fonction de la concentration en perchlorate exprimée en grammes par litre

(température 25°C). A la précision des mesures près, on obtient une droite. Ainsi, la viscosité varie exponentiellement avec la concentration c en perchlorate.

$$(6,68) \quad \eta = k_8 \exp(ac),$$

k_8 étant une constante, avec $a = 5,3 \cdot 10^{-3}$ si c est exprimé en grammes par litre.

La théorie de C. SURYANARAYANA et G. GOVINDASWAMY [97] explique qu'on puisse trouver une telle fonction : la viscosité d'une solution varie exponentiellement avec la pression interne des constituants, et celle-ci est une fonction linéaire de leurs activités.

Nous avons aussi représenté sur la *figure 40* l'inverse du courant limite et plusieurs paramètres caractéristiques de l'impédance déterminés comme dans le paragraphe 6,62 et déduits de mesures sur des anodes verticales [91]. Les points expérimentaux

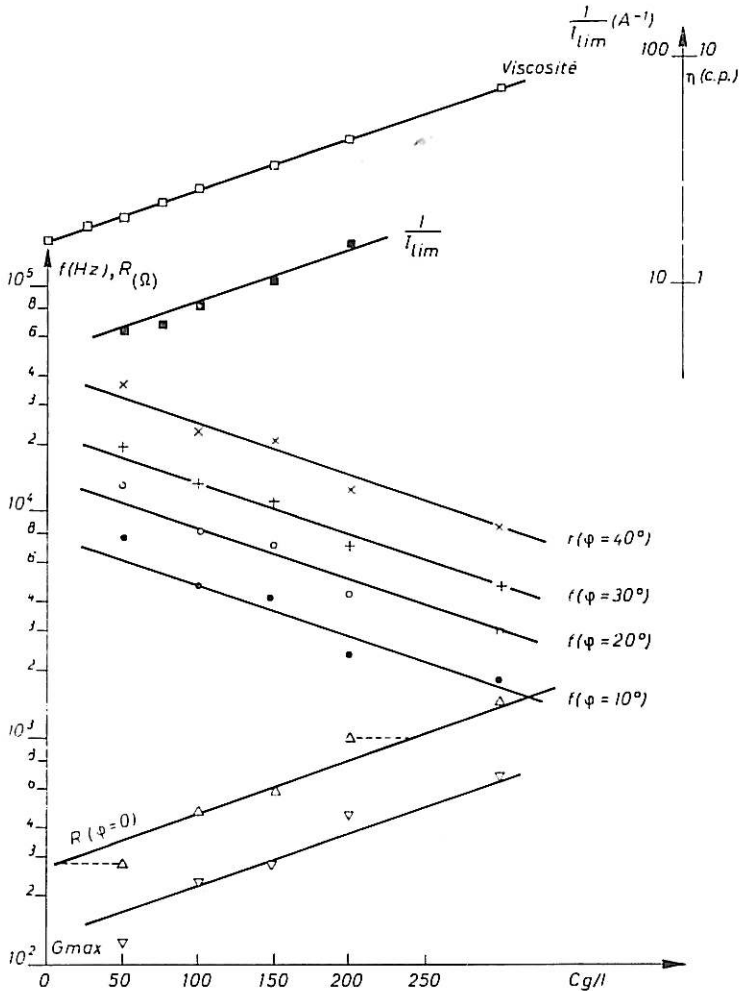


Fig. 40. — Variations de la viscosité du courant limite et de plusieurs paramètres de l'impédance relevés pour une anode d'aluminium verticale (28 mm², 25°C) en fonction de la concentration de la solution en perchlorate.

s'alignent grossièrement sur des droites dont la pente est celle de la viscosité. La précision est bien inférieure à celle obtenue pour les variations en fonction de la température. Ceci

n'est pas étonnant puisque les différents processus de transport doivent modifier la concentration en perchlorate dans la couche anodique. Les concentrations à reporter sont donc différentes des concentrations à l'équilibre. On peut montrer que l'excès d'erreur est dû à cette variation de concentration. Pour cela, nous avons choisi arbitrairement une valeur corrigée de sorte que les points expérimentaux pour un des paramètres se disposent sur une droite dont la pente soit celle de la viscosité. En reportant les autres paramètres de l'impédance en fonction de ces concentrations modifiées, on constate que les points s'alignent avec une précision bien supérieure sur des droites de pente identique (voir *fig. 41*).

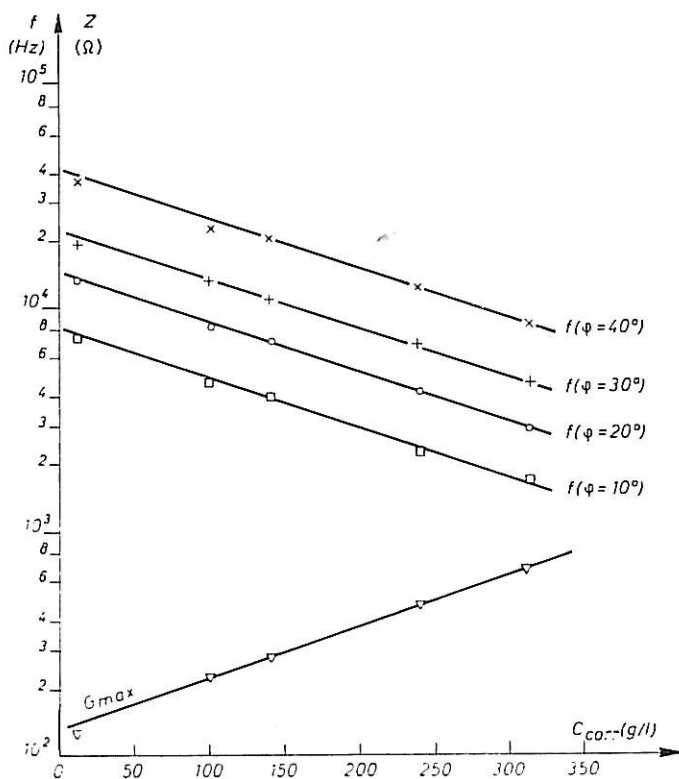


Fig. 41. — Figure déduite de la *figure 40* après correction de la concentration.

Cette étude en fonction de la concentration en perchlorate confirme donc les résultats de l'étude en fonction de la température sur le rôle de la viscosité. Elle apporte aussi un renseignement nouveau sur la cinétique de la dissolution. Pourvu qu'une concentration minimale de perchlorate soit présente en solution [81], l'addition ultérieure de ClO_4^- n'a pratiquement pas d'autre effet sur le courant et l'impédance que celui dû à la viscosité. Il serait donc incompréhensible que l'ion perchlorate soit la substance dont le transport depuis le sein de la solution jusqu'à l'anode limite le courant.

Or, la solution ne contient, avant la mise de la cellule sous tension, que de l'éthanol, de l'eau et du perchlorate. Si on admet le mécanisme d'électrode que nous avons proposé (transport d'accepteur), ce transport ne peut être que celui de l'eau ou de l'éthanol. Mais il est bien connu qu'un excès d'eau dans un bain de polissage à solvant organique détériore progressivement le polissage [98], [99]. La quantité minimale de perchlorate

nécessaire pour amorcer le polissage dans une solution P.A. augmente avec la concentration en eau [81].

Pour étudier l'influence de l'eau, nous avons distillé de l'éthanol en présence d'un excès de sodium. Les mesures de viscosité indiquent que le distillat est un alcool à $99 \pm 1 \%$. Puis nous avons dissous, à l'abri de l'air, 100 g de perchlorate déclaré anhydre par le fabricant, par litre de solution. Malheureusement ce sel, très hygroscopique, contenait encore de l'eau comme l'a montré M. GARREAU au laboratoire en appliquant la méthode de Fischer à la solution. Le perchlorate apporte 7 g d'eau pour 100 g. Un litre de solution contient donc environ 15 g d'eau. Nous avons relevé les courbes $I = f(V)$ avec une anode de $3,15 \text{ mm}^2$ en aluminium polie dans cette solution à 25°C (voir *fig. 42*) puis

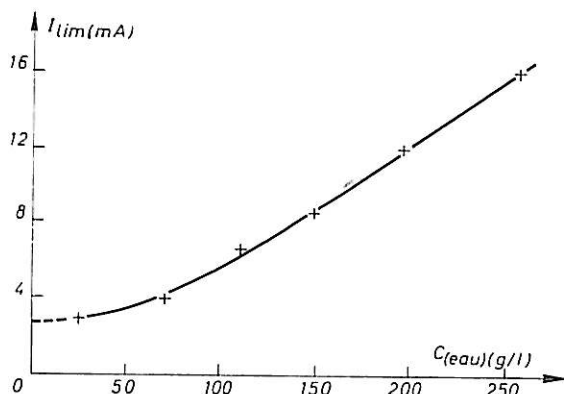


Fig. 42. — Courbe courant-tension relevée sur une anode d'aluminium verticale (28 mm^2 , 25°C , 100 g/l) pour une solution dans l'éthanol distillé.

après des additions d'eau distillée successives. Nous utilisons une cellule fermée où nous faisons barboter l'azote d'une bouteille après passage dans un dessiccateur au perchlorate. Nous donnons sur la *figure 43* les valeurs du courant limite pour des additions d'eau allant jusqu'à 230 g par litre de solution. La viscosité n'ayant diminué que de 5 % par rapport à celle de la solution initiale après la dernière addition d'eau, la variation du courant ne peut être attribuée ici à celle de cette grandeur. L'augmentation du courant limite pour les grandes additions semble indiquer que l'eau doit jouer un rôle au moins indirect dans la dissolution. Mais pour les faibles additions, l'augmentation du courant est très faible. Si on extrapole la courbe de la *figure 43* sans changer de courbure pour une concentration en eau

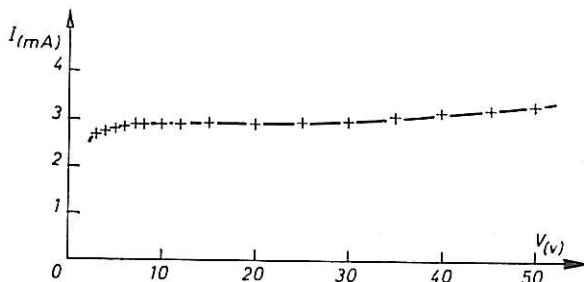


Fig. 43. — Variation du courant limite en fonction de la concentration en eau (28 mm^2 , 25°C , 100 g/l).

nulle, on n'atteint pas l'origine. Cela signifierait que l'eau n'a qu'une influence indirecte. Mais on peut supposer que dans ce domaine de concentration voisin de l'origine, la courbe

admet un changement de courbure susceptible de la faire passer par l'origine. Nos résultats ne permettent donc pas d'éliminer avec certitude l'eau comme facteur primordial de la dissolution anodique étudiée. Ceci ne pourra être obtenu éventuellement qu'en utilisant une solution rigoureusement anhydre. Mais une telle solution est très difficile à obtenir et le problème est en cours d'étude au laboratoire. Quoi qu'il en soit, si on admet le modèle que nous avons proposé (transport d'un accepteur vers l'anode), les résultats présentement acquis conduisent à considérer que la dissolution est déterminée par le transport à l'anode du solvant, que le solvant soit l'eau, l'éthanol ou les deux substances agissant indépendamment.

6,7

DISCUSSION

Nous allons rappeler brièvement les résultats décrits dans cette seconde partie qui concernent la dissolution avec polissage électrolytique de l'aluminium dans une solution de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Nous discuterons de la possibilité de déduire des renseignements sur le mécanisme de la dissolution à la lumière de ces résultats.

La dissolution se produit en présence de tensions très élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de Volts. La courbe transitoire relevée après coupure du courant et les variations de l'impédance aux fréquences élevées ne s'interprètent simplement que si ces tensions ne proviennent pas d'une chute ohmique dans une couche solide ou de diffusion. Tous les paramètres caractéristiques de l'impédance, à l'exception de la capacité limite en très basse fréquence, dépendent des propriétés de la solution (viscosité). L'impédance ne semble donc pas provenir d'une couche traversée à la fois par un courant de conduction et un courant de déplacement, ni d'une couche solide poreuse dont la surface des pores serait le siège de réactions chimiques et de transfert.

L'impédance présente une particularité qui n'a encore été signalée dans la littérature que pour quelques types d'électrolyse très particuliers : elle est inductive dans un domaine de fréquence limité. La variation avec la température de ce caractère inductif indique qu'il ne peut être dû à l'inertie des porteurs de charge contenus dans une couche recouvrant l'électrode. L'influence de la viscosité peut s'expliquer si on suppose que l'impédance mesurée est faradique et traduit la présence de processus s'effectuant dans la solution au voisinage de l'anode. L'étude aux fréquences les plus élevées montre alors que l'influence de la double couche est négligeable. Elle aurait une épaisseur très importante. Une valeur minimale serait de l'ordre au moins du dixième de micron. Le potentiel dans la double couche diffuse aurait donc une valeur non négligeable et on peut s'attendre à ce que la migration dans la double couche diffuse se manifeste dans les résultats expérimentaux. L'allure des diagrammes d'impédance tracés dans le plan complexe peut effectivement se comprendre en tenant compte de la migration et aussi de tous les autres types de transport y compris des réactions chimiques. Avec les modèles dont nous disposons, le caractère inductif ne peut, en effet, s'expliquer qu'en supposant le transport vers l'anode d'une substance issue de la solution et transformée par l'intermédiaire de deux réactions chimiques réversibles. Ce processus permet alors d'interpréter le comportement de l'impédance aux plus basses fréquences. La capacité limite en basse fréquence serait due à l'influence de la migration et aussi, éventuellement, à celle d'une réaction de transfert

réversible supplémentaire. Or, la comparaison des courbes courant-tension et impédance-tension suggère que l'augmentation du courant observée aux très hautes tensions est due à une réaction de transfert indépendante de la première et non gênée par un phénomène de transport. Nous expliquerons ainsi l'apparition du maximum de l'impédance vers la fin du palier trouvé depuis longtemps dans notre laboratoire. Il suffirait de supposer que cette deuxième réaction de transfert est réversible pour les tensions correspondant au palier où elle donne un courant négligeable. Cette hypothèse éviterait de supposer la modification de structure de la double couche diffuse au cours des variations de surtension et permettrait d'expliquer également pourquoi la capacité limite ne dépend pas des conditions de convection.

Il ne semble pas que la dissolution due à la deuxième réaction de transfert provoque également le polissage électrolytique, puisque celui-ci se détériore après la fin du palier et l'aire de l'anode varie. L'étude devient ainsi très difficile aux très hautes tensions; nous n'avons donc pas pu l'entreprendre, mais il ne semble pas qu'elle puisse apporter des renseignements sur le mécanisme même du polissage.

Que la capacité limite soit due à la migration, à la réversibilité de la deuxième réaction de transfert ou à une autre cause, le modèle que nous avons proposé permet d'expliquer le comportement de l'impédance pour les fréquences où cette capacité a une influence négligeable. D'après ce modèle, la dissolution conduisant au polissage électrolytique nécessiterait le transport vers l'électrode d'un accepteur. Reste à déterminer celui-ci. Les seuls accepteurs possibles *a priori* sont l'eau, l'éthanol, l'ion ClO_4^- ou une substance quelconque issue de celles-ci. Mais la présence d'un excès d'eau gêne le polissage. D'autre part, à partir d'une concentration minimale en perchlorate, les modifications du courant après des additions ultérieures de ce corps sont dues uniquement aux variations de viscosité de la solution. Même en admettant que le courant limite en absence complète d'eau soit nul, ce dernier résultat suggère que la substance consommée dans la réaction de transfert provient du solvant. Ce dernier pourrait être soit l'éthanol seul ou associé à l'eau, soit l'eau seule. Des trois hypothèses, la dernière nous semble la moins probable à cause de l'influence sur le polissage, signalée un peu plus haut, d'un excès d'eau.

Mais même à partir de ce modèle hypothétique, les seules substances qu'on puisse considérer sont le produit de dissolution et le solvant, ce dernier intervenant avant la réaction de transfert comme dans notre interprétation ou après. Dans ce dernier cas, on aurait encore appauvrissement en solvant à l'électrode.

Remarquons que cette hypothèse permet de comprendre la présence du complexe $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ mise en évidence par P. A. JACQUET et P. ROCQUET dans une solution d'acide perchlorique dans l'anhydride acétique ayant dissous anodiquement du fer [79]. Elle permet de comprendre également la présence de méthoxydes de chlorozirconium constatée par J. R. AYLWARD et E. M. WHITENER [78] dans une solution d'acide chlorhydrique dans le méthanol après polissage d'une anode de zirconium.

Tout cela est à rattacher à l'hypothèse de E. DARMOIS et I. EPELBOIN [77], [95] selon laquelle le polissage électrolytique ne peut se produire dans une solution aqueuse que par la formation d'une couche anhydre au voisinage de l'anode facilitant l'adsorption des anions. Nous sommes donc amenés à généraliser cette hypothèse pour les solutions non aqueuses en supposant la formation d'une couche pauvre en solvant, celui-ci intervenant dans la réaction anodique d'une manière difficile encore à préciser.

L'intervention du solvant dans le processus de la dissolution peut se comprendre si on suppose que l'électrode est couverte d'ions ClO_4^- adsorbés incapables de se décharger directement. La décharge ne pourrait alors s'effectuer que par l'intermédiaire du solvant, ce qui entraînerait l'apparition d'une tension de concentration.

Remarquons que le caractère inductif n'apparaît pas pour tous les exemples de polissage. Il est absent par exemple lors du polissage du cuivre dans l'acide phosphorique. Il semble général lors du polissage dans les solutions à base d'ions ClO_4^- (solutions P. A. ou acéto-perchloriques) [91-92] et se rencontre en outre dans certains exemples d'oxydation anodique [84].

Remarquons encore que l'allure des spectres d'impédance est la même pour les métaux qui se dissolvent avec une valence apparente anormale (pour l'aluminium, $z \neq 1$) ou normale (pour le nickel, $z = 2$). Pourtant, dans le premier cas, on a mis en évidence l'existence d'une réaction supplémentaire aboutissant à la formation d'ions Cl^- . Quelle que soit cette réaction, on peut donc conclure qu'elle est très rapide devant les autres phénomènes qui déterminent l'impédance.

CONCLUSION

Les études de cinétique électrochimique parues jusqu'à présent dans la littérature sont basées sur des modèles relativement simples. Nous avons montré que ceux-ci ne s'appliquent pas dans le cas de certaines anodes solubles. Nous avons développé le calcul de l'impédance faradique pour plusieurs modèles plus complexes en tenant compte de facteurs qui sont habituellement négligés. Ceci nous a permis de montrer l'importance générale des mesures d'impédance en fonction de la fréquence à condition d'opérer dans un domaine étendu, en fonction de la température, de la tension d'électrode et de la viscosité de la solution. Nous avons appliqué ces considérations à l'étude de la dissolution de l'aluminium dans les solutions de perchlorate de magnésium dans l'éthanol. Un des intérêts de cette dissolution est qu'elle permet la mesure d'impédances différentielles inductives dans un domaine de fréquence limité.

Un des modèles élaborés conduit à des allures d'impédance compatibles avec les résultats expérimentaux. En utilisant ce modèle, on est amené à attribuer le rôle prépondérant dans la dissolution au transport à l'anode par diffusion, convection et migration du solvant transformé en cours de route par des réactions en volume, le produit étant consommé au cours de la réaction de transfert. Étant donné les tensions élevées qui règnent au voisinage de l'anode, on peut craindre que la solution ne soit douée dans cette région de propriétés particulières. Celles-ci pourraient se traduire par des modèles nouveaux qui permettraient peut-être d'expliquer de façon différente les résultats expérimentaux. Ceux-ci ne nous permettent donc pas de conclure définitivement. Ils permettent pourtant d'éliminer l'attribution de l'impédance à une couche anodique solide. Ils nous ont aussi amenés à compléter et généraliser l'hypothèse de E. DARMOIS et I. EPELBOIN sur la présence d'une couche anhydre au voisinage de l'anode déterminant le polissage. Notre hypothèse est donc la suivante : il se forme dans cette région une couche pauvre en solvant par suite de sa disparition sous forme libre par consommation à l'anode lors de la dissolution.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIÈRE PARTIE

- [1] H. GERISCHER, *Z. für physikalische Chemie* (1951), *198*, p. 286.
- [2] H. GERISCHER, *Ibid.* (1952), *201*, p. 55.
- [3] H. GERISCHER, *Ibid.* (1954), *1*, 5/6, p. 278.
- [4] D. C. GRAHAME, *J. of the Electrochemical Society* (1952), *99*, 12, p. 370 C.
- [5] H. GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. für Physikalische Chemie* (1957), *10*, 3/4, p. 264.
- [6] H. MATSUDA et P. DELAHAY, *J. of Physical Chemistry* (1960), *64*, 3, p. 332.
- [7] H. GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. für Physikalische Chemie* (1958), *14*, 3/4, p. 184.
- [8] P. DELAHAY, *New instrumental methods in Electrochemistry*. Interscience Pub. Inc., New-York (1954), chapitre 6.
- [9] J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electrochimica Acta* (1963), *8*, 12, p. 905.
- [10] K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*. Springer Verlag, Berlin (1962).
- [11] W. LORENZ, *Z. für Physikalische Chemie* (1956), *205*, p. 311.
- [12] K. B. OLDHAM, *Trans. of the Faraday Society* (1957), *53*, p. 80.
- [13] G. C. BARKER, *Analytica Chimica Acta* (1958), *18*, p. 118.
- [14] K. S. G. DOSS et H. P. AGARWALL, *J. of Scientific and Industrial Research* (1960), *9 B*, p. 280.
- [15] P. DELAHAY, M. SENDA et C. H. WEISS, *J. of the American Chemical Society* (1961), *83*, 2, p. 312.
- [16] W. LORENZ, *Z. für Naturforschung* (1954), *9 a*, p. 716.
- [17] H. KITA, M. ENYO, J. O'M BOCKRIS, *Canadian J. of Chemistry* (1961), *39*, 8, p. 1670.
- [18] J. N. AGAR et F. P. BOWDEN, *Proc. of the Royal Society* (1938), *169 A*, 937, p. 206.
- [19] J. E. B. RANGLES, *Disc. Faraday Society* (1947), *1*, p. 11.
- [20] B. ERSCHLER, *Ibid.*, p. 269.
- [21] K. J. VETTER, *Z. für Physikalische Chemie* (1952), *199*, 5/6, p. 285.
- [22] H. J. S. SAND, *Ibid.* (1900), *35*, p. 641.
- [23] I. EPELBOIN, *Bull. de la Société Française des Électriciens* (1955), *5*, 58, p. 679.
- [24] K. J. VETTER, 1. *Z. für Physikalische Chemie* (1950), *194*, p. 284.
2. *Z. für Naturforschung* (1952), *7 a*, p. 328.
- [25] R. PARSONS, *Trans. Faraday Society* (1951), *47*, p. 1332.
- [26] H. MAUSER, *Z. für Elektrochemie* (1958), *62*, 4, p. 419.
- [27] A. C. RIDDIFORD, *J. Chemical Society* (1960), mars, p. 1175.
- [28] K. J. VETTER, *Z. für Electrochemie* (1955), *59*, p. 596.

- [29] K. A. CHRISTIANSEN, H. HØEG, K. MICHELSEN, G. NIELSEN-BECH et H. NORD, *Acta Chemica Scandinavia* (1961), 15, 2, p. 300.
- [30] A. C. TESTA et W. H. REINMUTH, *Analytical Chemistry* (1961), 33, p. 1320.
- [31] T. J. BERZINS et P. DELAHAY, *J. of the American Chemical Society* (1953), 75, p. 2486.
- [32] H. A. LAITINEN et J. E. B. RANDES, *Trans. of the Faraday Society* (1955), 51, p. 55.
- [33] H. GERISCHER et W. MEHL, *Z. für Elektrochemie* (1955), 59, 10, p. 1049.
- [34] R. BRODD, *J. of Physical Chemistry* (1961), 65, p. 275.
- [35] J. EULER, *Braunsch. Wiss. Ges.* (1959), 11, p. 67.
- [36] A. FRUMKIN, *J. of the Electrochemical Society* (1960), 107, 5, p. 461.
- [37] T. P. HOAR et J. A. S. HOWATT, *Nature G. B.* (1950), 165, p. 64.
- [38] G. T. CROFT et D. TUONI, *J. of the Electrochemical Society* (1961), 108, 10, p. 915.
- [39] K. ARNOLD et K. J. VETTER, *Z. für Elektrochemie* (1960), 64, 3, p. 407.
- [40] G. H. CARTLEDGE, *J. of Physical Chemistry* (1961), 60, p. 1571.
- [41] H. H. UHLIG et P. F. KING, *Ibid.* (1959), 63, p. 2026.
- [42] H. FRY et M. WHITAKER, *J. of the Electrochemical Society* (1959), 106, 7, p. 606.
- [43] L. YOUNG, *Trans. of the Faraday Society* (1955), 51, p. 1250.
- [44] R. DE LEVIE, 14^e réunion du CITCE, Moscou (1963), Thèse Amsterdam (1963).
- [45] M^{me} J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. de la Société Chimique* (1954), 3, p. 370.
- [46] D. SCHUHMAN, *J. de Chimie Physique* (1963), 60, 3, p. 359.
- [47] M. BOYER, M. DAGUENET, I. EPELBOIN et D. SCHUHMAN, CITCE, Rome, 1962.
- [48] V. B. LEVITCH, Trad. anglaise : *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall inc. New-York (1962).
- [49] H. MATSUDA, *J. of Physical Chemistry* (1960), 64, 3, p. 339.
- [50] S. K. RANGARAJAN, *J. Electroanal. Chemistry* (1963), 5, 4, p. 253.
- [51] S. K. RANGARAJAN, *Australian J. of Chemistry* (1963), 16, 4, p. 565.
- [52] S. K. RANGARAJAN, *Canadian J. of Chemistry* (1963), 41, 4, p. 1007.
- [53] J. N. AGAR, *Disc. of the Faraday Society* (1947), 1, p. 26.
- [54] G. H. KEULEGAN, *J. of Research, National Bureau of Standards*, 1951, 47, 3, p. 156.
- [55] C. P. SMYTH, *Dielectric behaviour and structure*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New-York (1955).
- [56] R. FREYMAN et M. FREYMAN, *J. de Physique et le Radium* (1948), 9, p. 10.
- [57] J. H. SLUYTERS, *Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas*, (1960) 79, 9/10, p. 1092.
- [58] D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. of Chemical Physics* (1951), 19, 12, p. 1484.
- [59] R. S. COLE et R. H. COLE, *Ibid* (1941), 9, p. 341.
- [60] W. KAUFMANN, *Rev. Modern Physics* (1942), 14, p. 12.
- [61] K. W. WAGNER, *Ann. Physics* (1913), 40, p. 817, Arch. Elek. (1914), 3, p. 63.
- [62] W. A. YAGER, *Physics* (1936), 7, p. 434.
- [63] R. W. FUOSS et J. G. KIRKWOOD, *J. of the American Chemical Society* (1941), 63, p. 385.

DEUXIÈME PARTIE

- [64] F. SACCHI, *Galvanotecnica* (1960), 11, 9, p. 193.
- [65] M. COLE et T. P. HOAR, CITCE Madrid (1956), *Butterworth Scient. Pub.*, p. 158.
- [66] N. P. FEDOTEV et S. Ia. GRILIKHES, Trad. anglaise de A. BEHS : *Electropolishing, anodizing and electrolytic pickling of metals*, R. Draper Ltd, Teddington (1959).
- [67] M^{me} M. GY HOLLO, *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* (1960), 57, 1, p. 23.
- [68] M^{me} E. LICHTENBERGER-BAJZA, *Z. für Physikalische Chemie* (1960), 214, 5/6, p. 264.
- [69] H. RAETHER, *Métaux et Corrosion* (1950), 293, p. 1.
- [70] W. ELMORE, *J. of Applied Physics* (1939), 10, p. 724.
- [71] A. HICKLING et J. K. HIGGINS, *Trans. Inst. Metal. Finish* (1953), 29, p. 274.
- [72] J. K. HIGGINS, *J. of the Electrochemical Society* (1959), 106, 12, p. 999.
- [73] F. K. LORRING, *J. Austral. Inst. Metal* (1959), 4, p. 22. *Electrochimica Acta* (1962), 7, p. 101.
- [74] J. EDWARDS, *J. of the Electrochemical Society* (1953), 100, p. 189 C.
- [75] C. WAGNER, *Ibid.* (1954), 101, p. 325.
- [76] S. I. KRICHMAR, *Zh. fiz. Khim. SSSR* (1963), 37, 2, p. 265.
- [77] E. DARMOIS et I. EPELBOIN.
1. *C. R. de l'Académie des Sciences* (1953), 237, p. 501.
2. *Bulletin de la Société Française des Électriciens* (1954), 4, p. 344.
- [78] J. R. AYLWARD et E. M. WHITENER, *J. of the Electrochemical Society* (1962), 109, 2, p. 97.
- [79] P. A. JACQUET et P. ROCQUET, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1939), 208, p. 1012.
- [80] WEINLAND, *Z. für Anorganische Chemie* (1926), 152, p. 1.
- [81] M. FROMENT, Thèse Paris (1958), *Corrosion et Anticorrosion* (1958 et 1959), 6 et 7, n° 11 et 1-2-3-4 p. 412 et 13-46-98-134.
- [82] I. EPELBOIN, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1952), 234, p. 950.
- [83] C. CHALIN, Thèse, Paris (1954), *Revue Générale de l'Électricité* (1956), 65, p. 87.
- [84] I. EPELBOIN et G. LORIC, *J. de Physique et le Radium* (1960), 21, 1, p. 74.
- [85] G. LORIC, Dipl. d'Et. Sup. Paris, Oct. 1959.
- [86] L. GOUGEROT et R. ALFIERI, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1959), 248, p. 402.
- [87] L. GOUGEROT et R. ALFIERI, *J. de Chimie Physique*. (1964), 61 p. 843.
- [88] M^{lle} M. BOUGON, Dipl. d'Et. Sup., Paris (1955).
- [89] M^{lle} C. JOLY, J. P. BARRET et I. EPELBOIN, *Revue Générale de l'Électricité* (1960), 69, 9, p. 475.
- [90] 1. M. BOYER, Thèse, Paris (1964);
2. M. BOYER et L. VIET, 13^e réunion du CITCE, Rome, 1962.
- [91] M. DAGUENET, Dipl. d'Et. Sup., Paris (1961).
- [92] M. DAGUENET, I. EPELBOIN et D. SCHUHMAN, *J. de Chimie Physique* (1962), 60, p. 423.
- [93] I. EPELBOIN, M. FROMENT, L. VIET, *Arch. des Sciences. Fasc. spé.* (1957), 10, p. 76.

- [94] J. C. LESTRADE, Thèse Paris (nov. 1959) et *Revue Générale de l'Électricité* (1961), 70, p. 99.
- [95] I. EPELBOIN, *J. de Chimie Physique* (1952), 49, 2, p. C 214.
- [96] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical rubber pub. Co. Cleveland, Ohio, USA.
- [97] C. SURYANARAYANA et G. GOVINDASWAMY, *Acta Chem. Acad. Sc. Hungar.* (1962), 31, 4, p. 373.
- [98] J. HEYES, *Metalloberfläche* (1961), 15, 12, p. 373.
- [99] Ph. BROUILLET et I. EPELBOIN, *C. R. de l'Académie des Sciences* (1953), 237, p. 562.