

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

9/88

THESE

Présentée par Madame **BEDDEK Malika née HABEL**
INGENIEUR E. N. P.

pour l'Obtention du Diplôme de MAGISTER EN ELECTRONIQUE APPLIQUEE

SUJET

SYSTEME D'ACQUISITION ET DE
TRAITEMENT DE DONNEES
ELECTROCHIMIQUES

SOUTENUE LE 10 AVRIL 1988 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Mr. R. BELABBES	Professeur	(E. N. P.)	Président
Mr. H. BEGORRE	Maître de Conférences	(I.N.P.L.)	Examineur
Mr. B. BOUSSEKSOU	Chargé de Cours	(E. N. P.)	Examineur
Mr. M. HADDADI	Chargé de Cours	(E.N.P.)	Examineur
Mr. Y. FLAMANT	Professeur	(U. S. T. H. B.)	Rapporteur
Mr. SALEM	Maître de Conférences	(U.S.T.H.B.)	Invité
Mr. D. CHITOUR	Professeur Agrégé	(I. S. M.)	Invité

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE

Presentee par Mme HABEL BEDDEK Malika

INGENIEUR E.N.P

pour l'obtention du diplome de MAGISTER EN ELECTRONIQUE APPLIQUEE

SUJET

SYSTEME D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT
DE DONNEES ELECTROCHIMIQUES

SOUTENUE LE 10 AVRIL 80 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

Mr R.BELABDES	Professeur	E.N.P	President
Mr H.BEGORRE	Maitre de conference	I.N.P.I.	Examinateur
Mr M.HADDADI	Charge de cours	E.N.P	Examinateur
Mr B.BOUSSEKSOU	Charge de cours	E.N.P	Examinateur
Mr Y.FLAMANT	Professeur	U.S.T.I.B	Rapporteur
Mr SALEM	Maitre de conference	U.S.T.I.B	Invite
Mr D.CHITOUR	Professeur agrege	I.S.M	Invite

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Traitement de signal du département d'électronique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger.

Je tiens à remercier Monsieur Y.FLAMANT, Professeur à l'USTHB, pour l'avoir dirigé.

Que Monsieur H.BEGORRE, Professeur agrégé à l'ENSEM de Nancy, trouve ici la marque de ma gratitude pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés, notamment en ce qui concerne la mesure simultanée de vitesse et de concentration par la méthode électrochimique.

Je remercie également Monsieur SALEM, Directeur du laboratoire de mécanique des fluides de l'USTHB, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me demandant d'introduire dans mon travail, la mesure de vitesse et de concentration dans un écoulement.

Mes remerciements vont également à Monsieur R.BELABBES, Professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs M.HADDADI et B.BOUSSEKSOU, chargés de cours à l'ENP, d'avoir bien voulu accepter de siéger à ce jury.

Monsieur D.CHITOUR, Professeur agrégé à l'IGN, est assuré de ma reconnaissance pour l'aide matérielle qu'il m'a apporté pour la finalisation de cette thèse et pour avoir accepté de faire partie du jury.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I

Introduction

I-Principe de la voltamétrie

I-1 Equations des courbes intensité-potentiel

I-1-1 Cinétique mixte d'activation-diffusion

I-1-2 Cinétique d'activation pure

I-1-3 Cinétique de diffusion pure

II-Régulation de la polarisation de l'interface

II-1 Différents types de régulation

III-Techniques de relaxation

III-1 L'impédance électrochimique

III-1-1 Concepts généraux sur l'impédance électrochimique

III-1-1 Couche de diffusion d'épaisseur finie (condition de Nernst)

III-1-2 Couche de diffusion d'épaisseur infinie

III-2 Contraintes de mesure de l'impédance électrochimique

III-2-1 Domaine de fréquences à explorer

III-2-3 Conditions de linéarité

III-2-3 Rapport signal/bruit

IV-Techniques de mesure de l'impédance électrochimique

IV-1 Méthodes analogiques

IV-2 Les techniques numériques

V Applications de la voltamétrie

V-1 Utilisation des courbes intensité-potentiel

V-1-1 Analyse des phénomènes

V-1-2 Prédiction des réactions et leur mise en oeuvre

V-2 Analyse dynamique

Chapitre II

Introduction

I-Principe de la mesure

II-Mise en oeuvre de la méthode

II-1 Choix de la fréquence

II-2 Influence des fluctuations de concentration

III-Conclusion

Chapitre III

Introduction

I- METHODE DE MESURE

I-1 Principe de base

I-2 Mesure d'impédance en présence de bruit

I-2-1 Estimation de paramètres

I-2-2 Méthode du maximum de vraisemblance. Définitions

I-2-2-1 Estimation à vraisemblance maximale des paramètres d'un signal de forme connue : cas continu.

I-2-2-2 Estimation à vraisemblance maximale de l'amplitude d'un signal de forme connue : cas discret.

I-2-2-3 Estimation à vraisemblance maximale de la phase d'un signal sinusoïdal.

I-2-3 Mesure de la fonction de transfert par la méthode harmonique: démodulation synchrone.

I-2-3-1 Rapport signal sur bruit

I-2-3-2 La détection synchrone

II-Architecture du système

II-1 Module analogique

II-1-1 Génération du signal d'attaque de la cellule

II-1-1-1 Signal continu $E(t)$

- II-1-1-2 Signal alternatif
- II-1-2 Acquisition de la réponse de la cellule
- II-1-3 Le potentiostat
 - II-1-3-1 Principe de réalisation
 - II-1-3-1-1 Régulation
 - II-1-3-1-2 Critères de stabilité
- II-1-4 Réalisation de l'horloge d'échantillonnage
 - II-1-4-1 principe de la boucle à verrouillage de phase
 - II-1-4-2 Multiplication de fréquence
- II-2 Module numérique
 - II-2-1 Techniques à mettre en oeuvre
 - II-2-1-1 Conversion analogique-numérique
 - II-2-1-2 Transfert des données à l'unité centrale
 - II-2-1-3 Conversion numérique-analogique
 - II-2-2 Conception de la carte
 - II-2-2-1 Choix de la loi d'échantillonnage
 - II-2-2-1-1 Signal non bruité
 - II-2-2-1-2 Signal bruité
 - II-2-2-2 Choix des signaux synchrones utilisés
 - II-2-3 Réalisation du module numérique
 - II-2-3-1 Considérations sur la fréquence d'échantillonnage
 - II-2-3-2 Echantillonnage et maintien
 - II-2-3-3 Contrôle de l'accès direct en mémoire
 - II-2-3-4 Mode d'utilisation de la conversion numérique-analogique

III- Conclusion

Chapitre IV

Introduction

- I-Etude d'une cellule électrochimique en statique
 - I-1 Lissage de la caractéristique
 - I-1-1 Les méthodes de lissage général
 - I-1-2 Les méthodes de lissage local
 - I-1-3 Les méthodes de lissage mixte
 - I-2 Détermination des changements de pentes
- II-Exploitation en régime dynamique
 - II-1 Tracé du diagramme d'impédance

- II-1-1 Essais et résultats
- II-2 Tracé de l'impédance électrochimique du couple étudié
 - II-2-1 Domaine de linéarité
 - II-2-2 Tension de polarisation et niveau d'excitation.
 - II-2-3 Rapport signal sur bruit
 - II-2-4 Gamme de fréquences
- II-3 Interprétation de diagrammes d'impédance
 - II-3-1 Circuits équivalents d'une cellule électrochimique
 - II-3-1-1 Modèle relatif à une couche de diffusion d'épaisseur finie
 - II-3-1-2 Modèle relatif à une couche de diffusion d'épaisseur infinie
 - II-3-2 Algorithme d'analyse de l'impédance
 - II-3-2-1 Méthodes des moindres carrés appliquée à une parabole
 - II-3-2-2 Processus d'analyse de l'impédance
 - II-3-2-3 Type de cellule étudiée
- II-4 Essai du système et résultats.
 - II-4-1 Essai à l'aide de cellules fictives
 - II-4-2 Application à la cellule électrochimique $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$
- III- Mesure de vitesse et de concentration
 - III-1 Mise en oeuvre et résultats

IV-Conclusion

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les domaines d'application des analyses électrochimiques sont aussi nombreux que variés. Par ailleurs les grandeurs mises en jeu, courant et tension, se prêtent naturellement à une automatisation. Cette dernière peut permettre l'analyse des processus régissant la cinétique électrochimique et ce aussi bien en statique qu'en dynamique.

L'exploitation de la caractéristique stationnaire d'une cellule électrochimique autorise en effet une appréciation des phénomènes dont cette interface est le siège. Des techniques de relaxation sont également utilisées, pour obtenir des informations supplémentaires par une étude en régime dynamique.

Afin de faciliter ces deux types d'analyse, nous avons conçu un système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques. Ce dernier peut mener aussi bien à la modélisation d'une cellule électrochimique qu'à des applications spécifiques dans divers domaines comme celui de la mécanique des fluides, de la médecine ou encore de la pharmacie.

Nous allons, pour commencer, rappeler dans le chapitre I, les éléments théoriques d'électrochimie qui ont permis de constater la faisabilité du système et d'en jeter les bases.

Le chapitre II concerne, quant à lui, l'étude du principe de la mesure simultanée de vitesse et de concentration dans un écoulement par la méthode électrochimique. Le choix de cette application particulière a été guidé par le besoin qu'en a exprimé le laboratoire de mécanique des fluides.

Notre réalisation s'est appuyée sur une carte d'évaluation dont le microprocesseur constitue le cœur du système développé. Ce dernier a nécessité la mise au point de deux modules permettant :

- La génération des signaux d'excitation en régime statique comme en régime dynamique.
- La régulation de la polarisation de l'interface et l'acquisition de la réponse de la cellule.
- L'obtention de deux horloges d'échantillonnage

de fréquence variable, dont l'une par logiciel.

- La conversion rapide des signaux à traiter à l'aide d'un "convertisseur" à structure parallèle, obtenu par l'association de convertisseurs relativement lents.
- Des sorties analogiques utilisées soit pour la commande, soit pour la visualisation des résultats.

La conception de ces modules a été fondée sur le choix d'une analyse harmonique à faible niveau pour une gamme de fréquences assez étendue (10MHz.. 10KHz), afin d'estimer la fonction de transfert de la cellule étudiée. Cette estimation a été réalisée par l'utilisation d'une méthode de traitement, adaptée aux mesures à partir d'un signal noyé dans du bruit: la **démodulation synchrone**. Le chapitre III va nous permettre de développer les fondements théoriques de cette méthode et leur application à l'optimisation de notre système. Nous y avons également décrit les cartes réalisées. A ce stade, l'étude statique autorisée concerne le tracé de la caractéristique stationnaire ou **polarogramme** et celui du **diagramme d'impédance $Z=f(\omega)$** , obtenu en dynamique.

Pour pouvoir interpréter ces relevés, nous avons décrit dans le chapitre IV, des algorithmes de traitement qui mènent d'une part à la détermination des caractéristiques du polarogramme, comme les courants limites de diffusion ou le potentiel de demi-vague, d'autre part à l'étude d'un modèle de la cellule électrochimique, à partir de ceux donnés par la bibliographie. Ceci aboutit à la quantification des composants du circuit électrique, équivalent à la cellule électrochimique considérée.

Ce dernier chapitre renferme également les différents tests réalisés et les résultats obtenus.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES SUR LES METHODES ELECTROCHIMIQUES

Introduction

C'est sur des mesures d'impédance, de courant et de temps que sont fondés les procédés électrochimiques d'analyse et les études des propriétés d'électrolytes.

La nécessité d'un développement des méthodes électrochimiques d'analyse se justifie non seulement par l'utilité des méthodes de séparation et de dosage mais peut-être encore davantage par l'importance des raisonnements analytiques en vue de nombreuses applications importantes. Les réactions électrochimiques possèdent, en effet, un certain nombre de propriétés que le chimiste a mises à profit pour préciser ses connaissances dans le domaine de la chimie des solutions et dans celui de l'analyse chimique [1].

Parmi l'ensemble des méthodes électrochimiques qui tirent profit des relations entre deux variables, l'on s'intéresse tout particulièrement aux courbes intensité-potentiel. De telles études sont rassemblées sous le nom de "voltamétrie". Elles peuvent être statiques ou dynamiques, auquel cas elles se basent sur des techniques de traitement de signal adaptées aux caractéristiques des cellules électrochimiques [2].

I-Principe de la voltamétrie

La voltamétrie est fondée sur

le phénomène du transfert de masse et (ou) de charges électriques, au cours d'une réaction électrochimique locale [3].

On réalise la réduction électrochimique d'un réactif ionique en solution dans un liquide en contact avec une électrode métallique. Lorsque cette électrode est polarisée, l'équilibre entre l'oxydant et le réducteur se déplace. Ceci s'accompagne d'un déplacement des ions au sein du réactif, ce qui entraîne un échange d'électrons à la cathode. Si l'on ferme le circuit, à l'aide d'une contre électrode, un courant d'intensité I peut être mesuré.

La voltamétrie et l'analyse voltamétrique concernent l'étude de relations entre cette intensité, le temps et la tension appliquée à une micro-électrode de métal inerte comme l'or ou le platine.

La contre-électrode utilisée conjointement est une électrode de grande surface, ou électrode auxiliaire, dont la densité de courant est négligeable. Les variations de concentration ou de potentiel n'affectent donc que la micro-électrode dont le courant est éventuellement limité par la vitesse de déplacement des espèces électroactives. Cette vitesse dépend en général des modes de transport; la convection, la migration et la diffusion [4]:

- la convection résulte de la présence de gradients de température, de concentration ou d'une agitation mécanique.

- la migration, provoquée par l'existence d'un champ électrique agissant sur une particule chargée, ne concerne que les espèces ioniques. Son importance dépend de la concentration, de la charge de cet ion et de la vitesse qu'il acquiert dans le champ électrique.

- la diffusion, elle, n'est pas de nature électrique. Le régime de diffusion s'installe au voisinage immédiat de l'électrode. Il dépend bien évidemment de la température et de la concentration mais pas de la tension appliquée.

Les conditions expérimentales doivent être telles que la voltamétrie puisse être régie pratiquement par un processus diffusif. Pour cela il faut [1]:

a- la présence dans la solution d'un électrolyte indifférent de manière à permettre de s'affranchir de l'effet de migration.

b- l'existence d'une convection stable obtenue par agitation de la solution ou la rotation de l'électrode, ou celle d'une convection se reproduisant régulièrement (électrode à goutte de mercure).

c- l'utilisation d'une électrode de petite surface de telle sorte que la quantité d'ions consommée par la réaction électrochimique reste négligeable devant celle présente dans la solution.

La concentration C de toute espèce électroactive X au voisinage de l'électrode varie avec la distance x à l'électrode et avec le temps t . Nous la désignons par $C(x,t)$. La concentration à l'électrode $C(0,t)$ sera désignée par $C(t)$ et celle dans le bain par $C^b(t)$. A chaque instant t , la fonction $C(x,t)$ définit un profil de

concentration en espèce X. En l'absence d'agitation, ce profil, c'est à dire la zone de diffusion, s'étend théoriquement à l'infini. Par contre, si l'électrolyte est agité, la concentration en X reste constante jusqu'au voisinage de l'électrode et le profil de concentration prend alors l'aspect représenté par la figure 1.

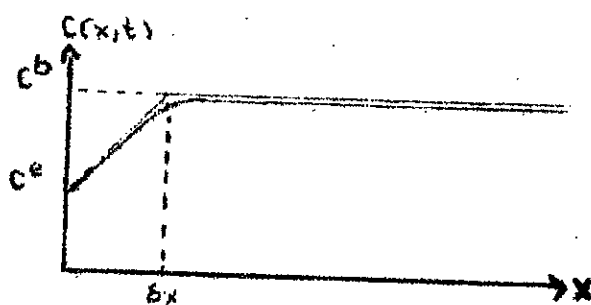


Fig.1 : profil de concentration.

Il existe, au contact de l'électrode, une couche d'électrolyte immobile. Le passage de cette couche immobile à la zone agitée est évidemment continu bien qu'assez rapide, mais le flux de diffusion au temps t pour $x=0$, qui résulte du profil, est le même que si la diffusion s'effectuait uniquement dans une couche d'épaisseur δx définie comme l'indique la figure 1, avec un gradient de concentration constant, égal à:

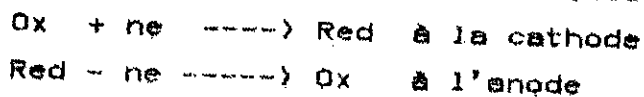
$$(dc/dx)_{x=0} = (1/\delta x(t))C(t) - C(t)$$

C'est cette couche que l'on appelle usuellement couche de diffusion ou couche de Nernst [5].

Quand le régime stationnaire est établi, toutes les concentrations deviennent indépendantes du temps et il en est de même de l'épaisseur de la couche de diffusion.

I-1 Equations des courbes intensité-potentiel

Toute solution électrochimique polarisée met en jeu deux réactions:



Considérons les phénomènes à l'anode par exemple; pour caractériser la réaction électrochimique qui s'y produit, indépendamment des phénomènes cathodiques, il suffit de repérer le potentiel de l'anode non pas par rapport à celui de la cathode mais par rapport à celui d'une troisième électrode dite électrode de référence. Le potentiel de cette dernière est indépendant de la composition de la solution et de l'intensité de courant circulant entre l'anode et la cathode (Fig.2) [1],[3],[5].

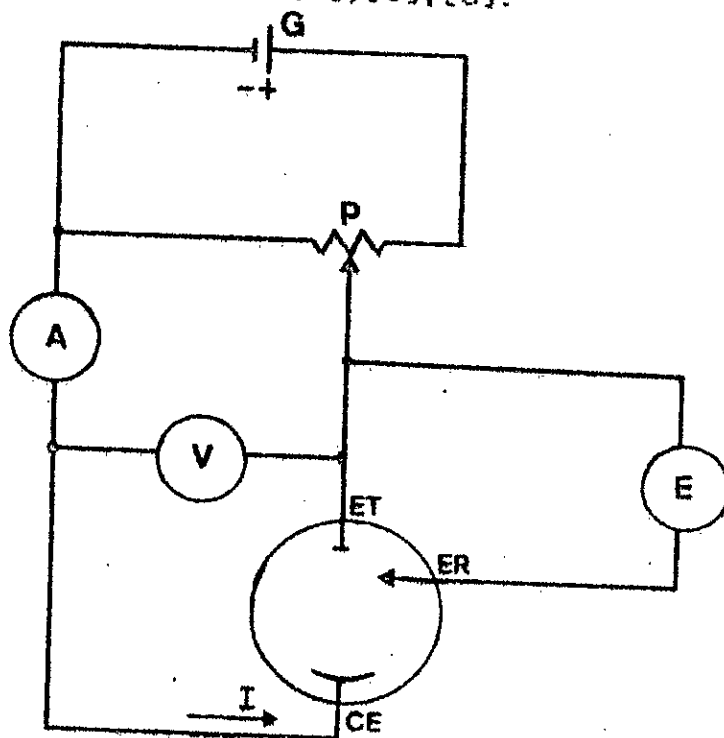


Fig.2 : électrolyse à trois électrodes.

Lors de cette réaction électrochimique, les seuls facteurs susceptibles de varier sont les concentrations des réactifs et la température. La vitesse de réaction est déterminée par l'énergie d'activation Q qui dépend elle-même de la configuration de l'état de transition. Il est en général impossible d'exercer un contrôle précis sur la vitesse de réaction. On peut, par contre, agir sur le courant, c'est à dire sur la vitesse de la plupart des processus dont l'électrode est le siège et cela, en jouant sur la valeur de la tension appliquée. Cette possibilité de contrôle résulte du fait que l'on peut changer la valeur de la barrière en énergie associée

à cette réaction. Ainsi un accroissement de la valeur négative du potentiel favorise la réaction dans le sens direct et l'énergie d'activation diminue d'une quantité égale à $\alpha(E-E_{eq})nF$. De la même façon, l'énergie d'activation relative à la réaction inverse augmente de $\beta(E-E_{eq})nF$ [1]. Les coefficients de transfert α et β vérifient $\alpha+\beta=1$. La figure 3 illustre ces modifications.

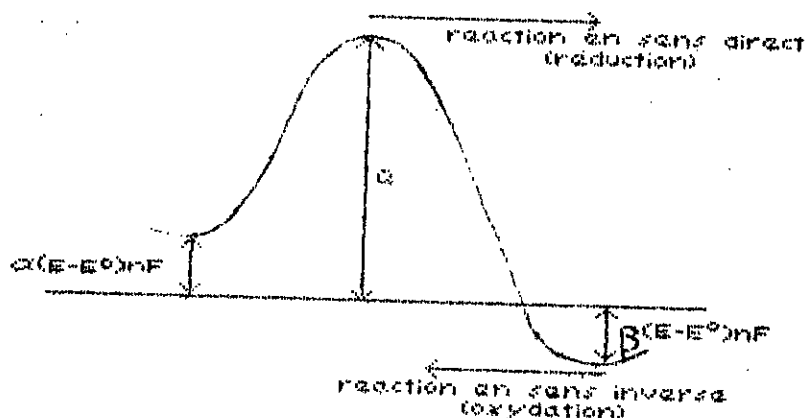


Fig.3 : modification de l'énergie d'activation pour les réactions en sens direct et inverse.

La tension à l'équilibre, E_{eq} , est obtenue lorsque les deux vitesses de réaction et donc, les deux courants de réduction I_r et d'oxydation I_o , sont égales. Cette tension obéit à la loi de Nernst:

$$E_{eq}(I=0) = E^{\circ} + (RT/nF) \cdot \ln(C_o/C_r)$$

où E° est la tension normale du couple Red/Ox considéré.

La réaction globale d'électrode met donc en jeu un processus de diffusion en même temps que le processus de transfert de charges à travers la double couche. Ce dernier phénomène (correspondant à une énergie d'activation importante) est souvent appelé "étape de transfert" ou "étape d'activation".

A chacun de ces processus correspond une constante caractéristique de leur vitesse propre dans les conditions de l'expérience (courant d'échange i_0 pour le processus de transfert, courant limite I_L pour le processus de diffusion). Dans le cas général, aucune de ces constantes n'est infiniment grande et les deux processus élémentaires interviennent pour fixer la vitesse du processus global en régime stationnaire (atteint au bout d'un temps théoriquement

infini). On a affaire à une "cinétique mixte d'activation-diffusion". Si, par contre, l'une des constantes est infiniment grande par rapport à l'autre, le processus correspondant n'intervient pas. Le régime stationnaire est atteint dès le début de l'expérience et on distinguera donc les deux cas limites:

- i₀ fini, I₁ infini: cinétique d'activation pure
- i₀ infini, I₁ fini: cinétique de diffusion pure.

Le premier cas correspond aux systèmes dit lents ou irréversibles; le second, au contraire, décrit un système rapide ou réversible [5]. Suivant que l'on s'intéresse au transfert de matière ou à la cinétique même des processus électrochimiques, l'étude portera sur des systèmes rapides ou lents.

I-1-1 Cinétique mixte d'activation-diffusion

La consommation ou la production des espèces électroactives ne peut alors pas être compensée immédiatement par la diffusion et les concentrations interfaciales se modifient jusqu'à ce que la valeur du gradient de concentration $(dC/dx)_{x=0}$ correspondent à la vitesse de consommation ou de production de l'espèce X.

Quand le régime stationnaire est atteint, les vitesses de transfert et de diffusion sont égales. La densité de courant est alors donnée par la première loi de Fick [6]:

$$I = nF \cdot D_x \cdot (C - C_0) / \delta$$

où D_x désigne le coefficient de diffusion de l'espèce X.

Les courants limites anodique et cathodique, correspondant à $C_x=0$ sont donnés par les expressions:

$$I_{1r} = nF \cdot D_r \cdot C_r / \delta_r$$

et $I_{1o} = nF \cdot D_o \cdot C_o / \delta_o$

On aboutit à:

$$C_i = C_i \cdot (1 - I / I_{1i})$$

La loi générale de la surtension s'écrit alors:

$$I = i_0 \left((1 - I / I_{1r}) \exp(\alpha n F (E - E_{0a}) / RT) - (1 - I / I_{1o}) \exp(-\beta n F (E - E_{0a}) / RT) \right)$$

I-1-2 Cinétique d'activation pure

Les courants limites sont considérés comme infinis et :

$$I = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F (E - E_{e,q})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta n F (E - E_{e,q})}{RT}\right) \right)$$

avec $i_0 = i^0 \cdot (Co) / (Cr)^{(1-\alpha)}$.

$K = i^0 / nF$ est la constante de vitesse standard et $E - E_{e,q}$ est appelée surtension d'activation ou surtension de transfert de charge n_t .

I-1-3 Cinétique de diffusion pure

i_0 tend vers l'infini et :

$$E - E_{e,q} = (RT/nF) \cdot (\ln((I_{lr} - I) / (I_{lo} - I)) + \ln(I_{lo} / I_{lr}))$$

En pratique, i_0 n'est jamais infini et il existe toujours une faible surtension d'activation $n_t(I)$:

$$E = E_{e,q} + (RT/nF) \cdot (\ln((I_{lr} - I) / (I_{lo} - I)) + \ln(I_{lo} / I_{lr})) + n_t(I)$$

n_t est caractéristique de l'écart à la réversibilité de la réaction électrochimique.

La figure 4 représente l'allure de la courbe courant-tension d'un processus contrôlé par la diffusion. Cette courbe caractérise qualitativement et quantitativement le système Red/Ox étudié.

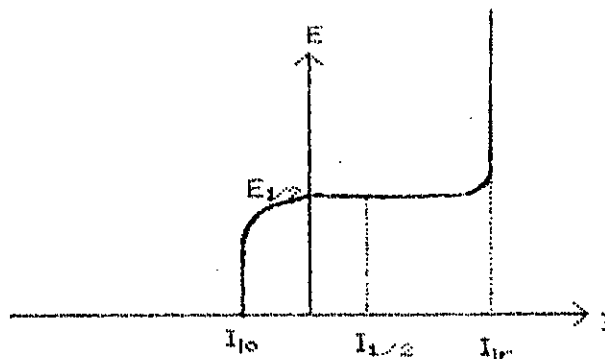


Fig.4 : courbe de polarisation anodique et cathodique d'un système réversible.

a/ Les concentrations C_r et C_o sont données par les courants limites I_{lr} et I_{lo} (paliers de diffusion) qui sont de la forme:

$$I_{lr} = k_r \cdot C_r$$

$$I_{lo} = k_o \cdot C_o$$

Les constantes k_i , relatives aux espèces Red et Ox, dépendent du milieu, de la température et de l'agitation.

b/ La tension E de l'électrode peut être écrite:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln(C_o/C_r) + (RT/nF) \ln((I_{lo} - I)/(I_{lr} - I) \cdot I_{lr}/I_{lo})$$

$$= E^{\circ} + (RT/nF) \ln(k_r/k_o) + (RT/nF) \ln((I - I_{lr})/(I_{lo} - I))$$

Au point d'inflexion de la courbe $E=f(I)$, la densité de courant est

$$I_{1/2} = (I_{lo} + I_{lr})/2$$

la tension, dite tension de demi-vague, a pour valeur:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln(k_r/k_o) = (E^{\circ} + RT/nF) \ln(D_r \cdot S_o / D_o \cdot S_r)$$

Elle est caractéristique du système Red/Ox, indépendamment de la concentration. Elle dépend cependant de l'électrolyte support et des conditions matérielles de l'électrolyse.

Ainsi, le fait que les équilibres entre les électrodes et la solution évoluent dans le temps nécessite de modifier constamment la tension appliquée afin de compenser l'erreur de chute ohmique RI . Cette difficulté a pu être éliminée par l'introduction d'une régulation automatique de la différence de potentiel E imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II- Régulation de la polarisation de l'interface

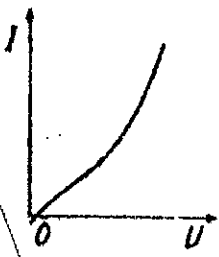
La régulation est réalisée de façon classique en faisant appel à des dispositifs spécifiques asservissant le courant ou la tension.

La tâche de cette régulation est d'imposer et de maintenir le système électrochimique dans l'état que l'on désire étudier. Le problème principal qui se pose est celui de l'accessibilité de cet

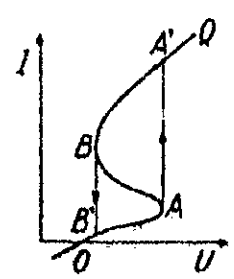
état, ce qui revient à l'adaptation de la régulation à la caractéristique courant-tension du système étudié.

II-1 Différents types de régulation

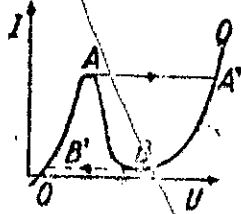
Dans le cas d'une excitation électrique, la caractéristique stationnaire correspond au courant I , traversant l'interface, fonction de la tension appliquée E , différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. La figure 5 représente quelques exemples de courbes stationnaires non linéaires [16].



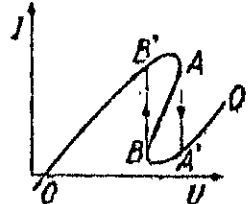
(a)- caractéristique monotone contrôlée par un dispositif potentiométrique.



(b)- caractéristique gouvernable en courant, contrôlée par un potentiostat.



(c)- caractéristique gouvernable en tension, contrôlée par un galvanostat.



(d)- caractéristique multivoque, contrôlée par un potentiostat.

Fig. 5 : Exemples de caractéristiques courant-tension

Pour que tous les états d'un type particulier de courbe puissent être déterminés sans ambiguïté, une méthode appropriée de contrôle de la polarisation doit être utilisée [6],[16],[17],[18]. La contrainte est imposée comme une variable indépendante et, lorsqu'elle ne convient pas au système étudié, des commutations de tension (ou de courant) ont lieu, formant un cycle d'hystérésis.

La figure 4 montre que lorsque l'excitation (courant pour b), ten-

sion pour c) et d)) augmente, une commutation de la valeur de la quantité relevée apparaît (point A). Quand on diminue cette contrainte, un phénomène similaire est observé dans le sens opposé (point B). Expérimentalement, un cycle d'hystérésis O-A-A'-B-B' est obtenu, ce qui met en évidence le fait que les états caractérisés par la branche A-B sont inaccessibles dans ce cas.

Ces phénomènes de commutation pourraient être justifiés plus complètement en s'appuyant sur la notion de stabilité des états stationnaires. Il est évident que ce comportement particulier ne doit pas, en toute rigueur, s'analyser uniquement sur la forme des caractéristiques courant-tension stationnaires mais aussi à partir du comportement dynamique du système. En effet, en chaque point de polarisation donné par l'intersection de ces caractéristiques et de la régulation, il faudrait effectuer une étude de stabilité en petits signaux qui indiquerait si l'état trouvé est stable ou non. Cependant, les électrochimistes considèrent que l'analyse sur les courbes stationnaires est suffisante [2].

De manière générale, une contrainte extérieure au système est décrite par un ensemble d'équations appelé "loi de contrôle". Cette loi dépend des entrées qui sont elles-mêmes contrôlées par l'expérimentateur. Dans le cas où le système et son environnement présentent plusieurs états d'équilibre possibles; il est nécessaire d'établir, en utilisant la loi de contrôle, quels sont les états accessibles en partant de l'état initial (point O de la Fig. 5). Il est alors évident que seuls les états accessibles et stables peuvent être étudiés expérimentalement.

Très souvent, la régulation impose une loi de contrôle indépendante du temps. Dans ce cas cette loi peut s'écrire:

$$E = E_0 + RI$$

où E correspond à l'entrée et R au paramètre de contrôle.

Ce type de contrainte est appelée droite de charge.

On définit quatre types de contrôle de polarisation d_1, d_2, d_3 et d_4 correspondant respectivement à quatre valeurs types du paramètre de contrôle R positif, nul, infini ou négatif. (Fig. 6)

Pour qu'une droite de charge soit fonctionnelle, il faut que le point de polarisation (E, I) soit choisi de manière à ce que cette

droite de charge ne soit pas tangente à la courbe stationnaire. Ainsi, pour assurer l'accessibilité du point de polarisation, il est nécessaire qu'une succession d'états stables puisse être établie entre le point de polarisation et l'état initial; ce qui s'obtient en faisant varier E_0 ou (et) R .

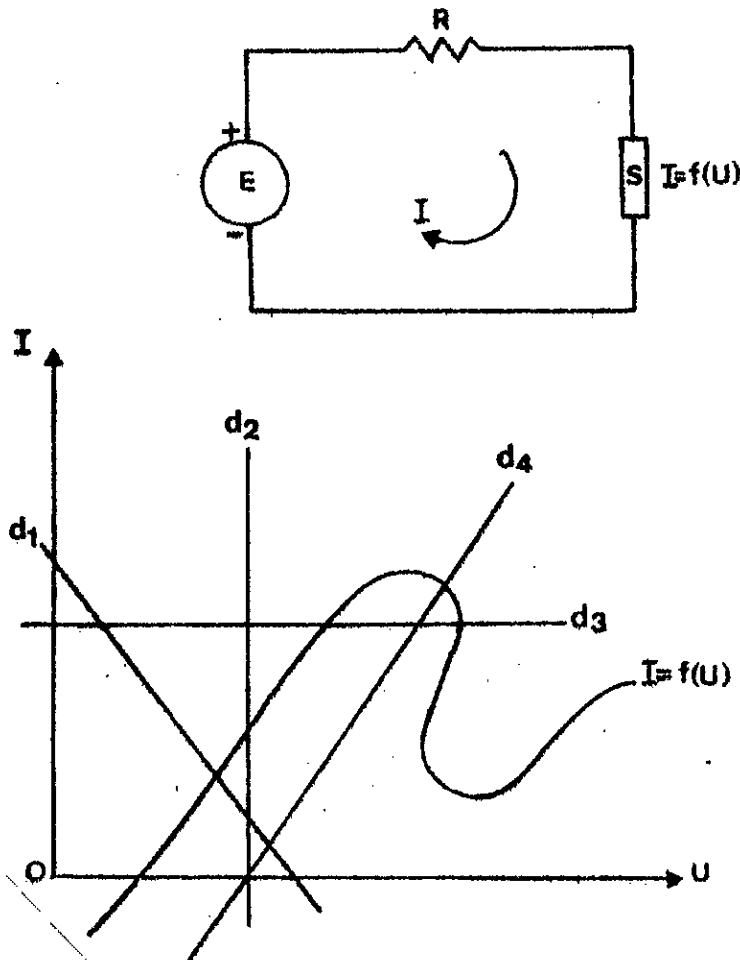


Fig. 4 : a-schéma d'une régulation (E_0, R), chargée par un système S.
 b-exemple de caractéristique $I=f(E)$, avec les 4 positions types de la droite de charge.

Le potentiostat est le système de régulation usuel qui permet d'explorer le plus grand domaine possible [18]. Il fait apparaître, tout de même, un cycle d'hystérésis dans les systèmes multistationnaires qui ne peuvent être étudiés complètement que grâce à une régulation à impédance interne négative [15], [16], [19]. Ce type de régulation peut être obtenue par l'utilisation d'un potentiostat

tat et d'un circuit additionnel simple [20].

L'exploitation des courbes stationnaires ainsi obtenues, constitue l'un des moyens les plus puissants utilisés pour recueillir "in situ" des informations sur les phénomènes dont l'interface électrochimique est le siège: c'est ce qu'on appelle la "voltamétrie classique".

Cette méthode bien que très utile ne peut, dans le meilleur des cas, identifier que le plus lent des processus mis en jeu par le passage du courant électrique. Elle ne suffit pas à établir une description fine de l'imbrication spatiale et temporelle des processus élémentaires se déroulant à l'interface [2].

Une vaste gamme de techniques non stationnaires, dites de relaxation, sont ou ont été utilisées dans le but d'obtenir des informations supplémentaires.

III- Techniques de relaxation

Le principe de base de ces techniques repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeurs (potentiel, pression, température, etc...). Une perturbation de l'une de ces grandeurs par l'expérimentateur, altère l'état du système. La vitesse avec laquelle il tend vers un nouvel état stationnaire, dépend de ses paramètres caractéristiques (constantes de vitesse des réactions, coefficient de diffusion, etc...). L'analyse du régime transitoire apportera donc des informations sur ces paramètres et sur les équations phénoménologiques qui les relient. L'étude des processus élémentaires se déroulant à l'interface électrode-électrolyte s'effectue fréquemment en examinant la réponse à une perturbation électrique (signal rampe, échelon, sinusoïdal, ...). Dans le cas général, il est très difficile d'extraire d'une telle expérience des informations quantitatives. Aussi, choisit-on le plus souvent d'appliquer des perturbations d'amplitude assez faible pour qu'on puisse considérer la réponse comme linéaire.

Les deux types de signaux les plus utilisés sont les signaux sinusoïdal et échelon. Il conduisent respectivement à une analyse

harmonique et à une analyse indicielle, théoriquement équivalentes. On préfère cependant réserver la méthode transitoire qu'est la mesure de la réponse indicielle, à l'étude de processus évoluant lentement avec le temps mais pouvant, tout de même, être considérés comme quasi-invariants pendant des laps de temps relativement courts (de l'ordre de quelques secondes) [7].

Notre travail porte sur l'analyse harmonique de systèmes n'évoluant pas en fonction du temps, ce qui nous amène à l'étude des variations de l'impédance en fonction de la fréquence.

III-1 L'impédance électrochimique

L'étude d'un phénomène physique amène souvent à l'élaboration d'un modèle. En d'autres termes, cette étude revient à un problème d'identification de processus. Ce modèle doit correspondre à une représentation rationnelle, souvent mathématique, tenant compte des caractéristiques essentielles des conditions d'analyse. Un modèle de ce type doit répondre à deux objectifs; d'une part prendre en compte les résultats expérimentaux, d'autre part pouvoir prédire le comportement du système dans différentes conditions. D'une manière générale, la modélisation d'un système est obtenue en se basant soit sur sa structure réelle, soit sur l'étude de sa réponse à une excitation donnée. En électrochimie, la première prend en compte la cinétique des réactions et du transport de matière à l'aide d'équations d'évolution exprimant des bilans de matière et de charges électriques; la seconde est obtenue expérimentalement [8].

III-1-1 Concepts généraux sur l'impédance électrochimique

En s'appuyant principalement sur des considérations expérimentales, la cellule électrochimique est souvent représentée par le circuit [2] de la figure 7.

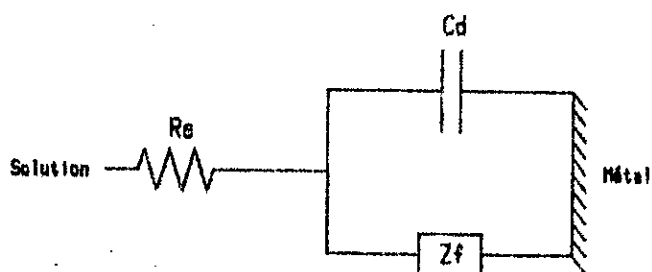


Fig.7 : circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

L'impédance électrochimique totale sera donc de la forme:

$$Z_t = R_e + (Z_f // C_d)$$

R_e correspond à la résistance de l'électrolyte indifférent.

C_d , "capacité de double-couche", traduit le fait que l'interface entre l'électrode et la solution présente un effet capacitif dépendant de la nature de l'électrode, du potentiel imposé et de la composition de la solution [3].

L'impédance faradique Z_f est caractéristique du processus électrochimique [9]. Elle peut être décrite par divers modèles, le plus utilisé est celui de Randles: un transfert d'électrons associé à un transport de masse par diffusion. L'impédance faradique est alors constituée d'une résistance pure R_t dite de transfert, en série avec une impédance de diffusion Z_d dite de Warburg $k/(j\omega)^{1/2}$ où k ne dépend pas [10] de ω .

On définit $R_t = (dI_f/dE)^{-1} \frac{1}{C_i}$

L'impédance de Warburg est fonction de la répartition de concentration de l'espèce dans la couche de diffusion d'épaisseur δ .

L'expression de cette impédance a été déterminée [11],[12] à partir de conditions aux limites en se basant sur deux hypothèses.

III-1-1-1 Couche de diffusion d'épaisseur finie (condition de Nernst)

Dans ce cas Z_d est donnée par:

$$Z_d = \sigma_i \cdot \omega^{-1/2} (1-j) \cdot \text{th}(\delta(j\omega/D_i)^{1/2})$$

avec $\sigma_i = (dI/dC_i) / ((dI/dE) \cdot F \cdot D_i^{1/2})$; coefficient de Warburg

à $w=0$

$$Z_d = R_d = \delta \sigma_i \cdot (2/D_i)^{1/2}$$

Souvent, l'impédance de diffusion est représentée sous sa forme réduite:

$$Z_{dr} = Z_d/R_d = \text{th}(j\omega)^{1/2} / (j\omega)^{1/2}$$

où $\omega = \delta^2 w / D_i$ correspond à la fréquence réduite.

L'impédance électrochimique totale Z_t peut, alors, être déduite de l'expression: $1/(Z_t - R_e) = (1/(R_t + R_d \cdot \text{th}(j\omega)^{1/2} / (j\omega)^{1/2})) + j\omega \cdot C_d$

Le diagramme de cette impédance est illustré par la figure 8.

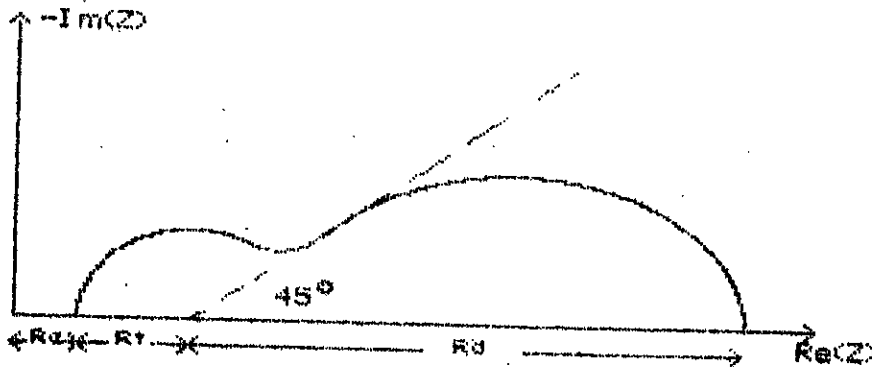


Fig. 8 : diagramme d'impédance d'une cellule électrochimique pour une couche limite d'épaisseur finie.

III-1-1-2 Couche de diffusion d'épaisseur infinie

Si la condition de Nernst n'est pas prise en compte (δ infinie), on obtient:

$$Z_d = \sigma \cdot w^{-1/2} (1-j)$$

et $(1/(Z_t - R_e)) = (1/(R_t + \sigma \cdot w^{-1/2} (1-j))) + j\omega \cdot C_d$

Le diagramme correspondant est illustré par la figure 9.

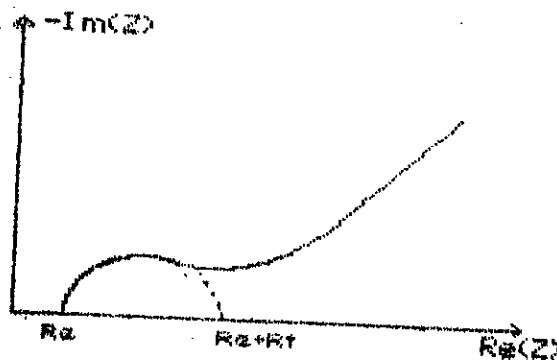


Fig. 9 : variation de l'impédance électrochimique pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie.

La limite haute fréquence correspond à R_e , alors qu'en basse fréquence, on retrouve une impédance de diffusion telle que:

$$\operatorname{Re}(Z_t) = R_e + R_t + \sigma \cdot \omega^{-1/2} - 2\sigma^2 \cdot C_d$$

$$\operatorname{Im}(Z_t) = \sigma \cdot \omega^{-1/2}$$

C'est sur la comparaison des résultats expérimentaux à ces modèles théoriques que sont basées l'étude de divers mécanismes électrochimiques ainsi que l'obtention de leurs paramètres caractéristiques [9],[13],[14],[15]. Cependant, la détermination expérimentale de l'impédance pose des problèmes touchant à la fois à la régulation des conditions électrochimiques et à la mesure proprement dite. En effet, les propriétés de l'interface électrode-électrolyte imposent des impératifs tenant essentiellement au fait que l'on a affaire à un système non linéaire dont on doit, d'une part, réguler l'état en imposant soit le potentiel soit le courant, d'autre part mesurer l'impédance dans une bande de fréquences s'étendant du continu à plusieurs dizaines de KHz.

III-2 Contraintes de mesure de l'impédance électrochimique

Toute mesure d'impédance dépend de sa forme de représentation; polaire ou cartésienne. Le choix d'une forme plutôt que l'autre n'est pas sans importance. En effet la relation partie réelle-partie imaginaire est biunivoque pour un système électrochimique d'après les relations de KRAMERS-KRONING [21]. Théoriquement, il suffit donc de mesurer une seule de ces composantes dans toute l'étendue du spectre. Par contre la relation module-phase n'est pas toujours biunivoque; ainsi, pour les systèmes à déphasage non minimal, les relations de Bode ne s'appliquent pas. Or, à priori, la nature de l'impédance mesurée n'est pas connue. Elle peut être à déphasage non minimal pour un système électrochimique.

Bien que la mesure simultanée de la partie réelle et de la partie imaginaire dans toute l'étendue du spectre soit de nature redondante, il est tout de même intéressant d'opérer de cette manière

car cette redondance contribue à augmenter la précision des mesures [2].

Le domaine de fréquences à explorer, le respect des conditions de linéarité ainsi que le problème du rapport signal/bruit imposent certaines contraintes qui mènent à une spécification rigoureuse de l'instrumentation utilisée pour la mesure d'impédance.

III-2-1 Domaine de fréquences à explorer

Les résultats expérimentaux recueillis ces dernières années [7], montrent que les constantes de temps mises en jeu par les systèmes électrochimiques sont souvent très supérieures à la seconde. Ainsi, la limite basse fréquence n'est souvent atteinte que pour des fréquences de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} Hz. Elle correspond à la résistance de polarisation R_p , égale à l'inverse de la pente de la courbe courant/tension stationnaire au point de polarisation. Par ailleurs, compte tenu de l'effet capacitif dû à la double couche, l'impédance de l'interface doit être mesurée dans un très large domaine de fréquences allant jusqu'à plusieurs dizaines de KHz, afin d'atteindre la limite haute fréquence de l'impédance qui est égale à la résistance d'électrolyte R_e .

III-2-3 Conditions de linéarité

Le comportement d'un système non-linéaire peut être entièrement décrit par un ensemble d'équations linéaires et ce, en chaque point de sa caractéristique stationnaire.

D'un point de vue expérimental, l'impédance d'une cellule électrochimique peut être mesurée à un point de polarisation (E, I) , en utilisant une perturbation de faible amplitude dE . Ainsi l'amplitude dE doit être maintenue dans certaines limites définissant le domaine de linéarité qui dépend du point de polarisation.

Schématiquement, le domaine de linéarité se construit à partir de deux éléments; un domaine statique d'amplitudes et un domaine

dynamique de fréquences. Il sera donc défini pour chaque point de polarisation dans un plan amplitude-fréquence. La limite inférieure est déterminée par le rapport signal/bruit minimal admissible par l'appareil de mesure. La limite supérieure est effectivement donnée par les non-linéarités. Pour un système électrochimique, le domaine de linéarité se présente généralement sous la forme schématisée sur la figure 10 [2], où l'amplitude maximale admise est plus faible en basse fréquence qu'en haute fréquence.

En pratique, un signal d'excitation d'amplitude constante est utilisé sur toute l'étendue du domaine de fréquences, cette amplitude étant déterminée par la limite supérieure à la fréquence la plus critique. Par ailleurs, le potentiel de polarisation imposé sera toujours compris entre $E_1/4$ et $E_2/4$, sachant qu'un potentiel correspondant au pied de la courbe stationnaire sera surtout fonction de la réaction chimique, tandis qu'un potentiel voisin du palier de la courbe donnera une impédance caractéristique de la diffusion [9].

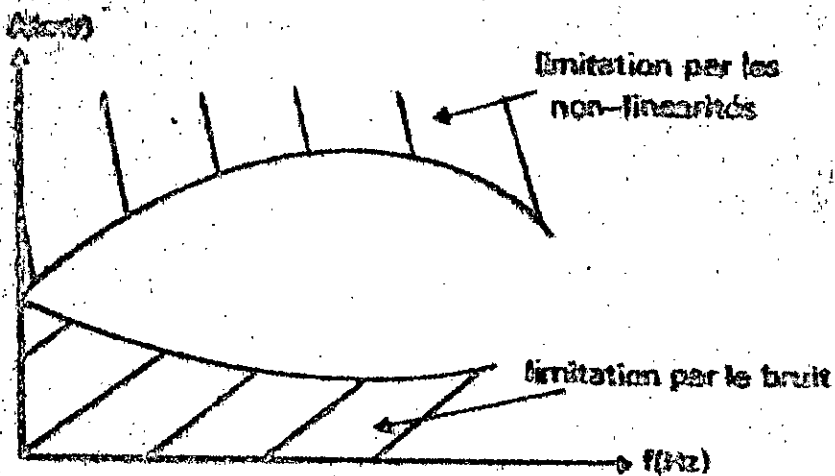


Fig.10 : domaine de linéarité.

III-2-4 Rapport signal/bruit

Dans le cas des systèmes électrochimiques, le bruit qui perturbe le signal de mesure a des origines diverses qui peuvent être classées en trois catégories principales

- bruit de régulation,
- bruit provenant de divers rayonnements parasites,
- bruit propre de la cellule.

Ceci conduit, en général, à un rapport S/B d'autant plus faible que l'analyse est faite en petits signaux.

Ces différentes conditions de linéarité, de gamme de fréquence et de rapport S/B, ont mené à l'utilisation de diverses techniques [2] présentant plus ou moins de limitations quant à la précision, le temps d'acquisition ou de traitement, la bande de fréquences etc...

IV-Techniques de mesure de l'impédance électrochimique

La mesure d'impédance, pour l'étude des cellules électrochimiques, ayant connu un essor remarquable; diverses techniques de mesure analogiques ou numériques ont été développées [22],..., [26].

IV-1 Méthodes analogiques

Elles présentent toutes l'inconvénient, majeur en électrochimie, de ne pas permettre d'effectuer des mesures à des fréquences inférieures à 1Hz.

Ainsi les ponts, hérités des mesures de conductivité des électrolytes, ont été longtemps utilisés pour mesurer les impédances électrochimiques [22]. En fait, leur implantation est telle, dans les laboratoires, que de nombreux expérimentateurs les utilisent encore [2]. Bien qu'ils permettent une grande précision, ils sont d'un emploi lent et délicat. De plus la gamme de fréquences utiles ($f \geq 10\text{Hz}$) est trop restreinte pour mener à bien de nombreuses études effectuées en électrochimie. La méthode de Lissajou ainsi que l'utilisation d'un enregistreur classique pour les tracés

simultanés du courant et de la tension ont permis des résultats dans la même gamme de fréquences [25].

Depuis une dizaine d'années, la mesure automatique de l'impédance a été réalisée en utilisant le principe de la démodulation synchrone [26]. Différentes variantes sont possibles, mais elles reviennent toujours à mesurer successivement la composante en phase et la composante en quadrature de la réponse de la cellule au signal d'analyse, en les comparant à ce dernier (Fig.11).

Un générateur envoie simultanément le signal de mesure dans le système à étudier et dans une chaîne de référence. La réponse du système est comparée à l'aide d'un détecteur de phase alternativement, d'une part au signal d'analyse déphasé de $\delta\theta$ dans un déphaseur étalonné et d'autre part, au même signal déphasé de $\delta\theta + \pi/2$.

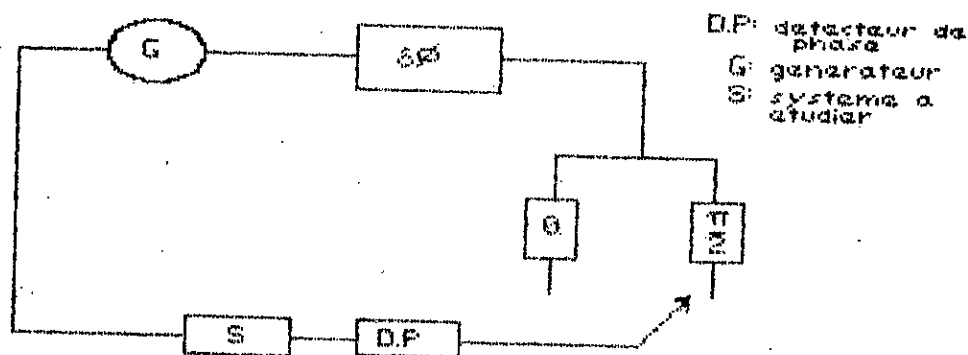


Fig.11 : principe de la détection synchrone.

En ajustant $\delta\theta$, on obtient la composante en phase et en quadrature. Les performances de ce dispositif dépendent du détecteur de phase utilisé. Un détecteur privilégié existe; c'est l'analyseur de fonction de transfert sur lequel sont basés bien des dispositifs expérimentaux. Son principe de fonctionnement (Fig.12) a permis la réalisation d'un appareil entièrement analogique [27].

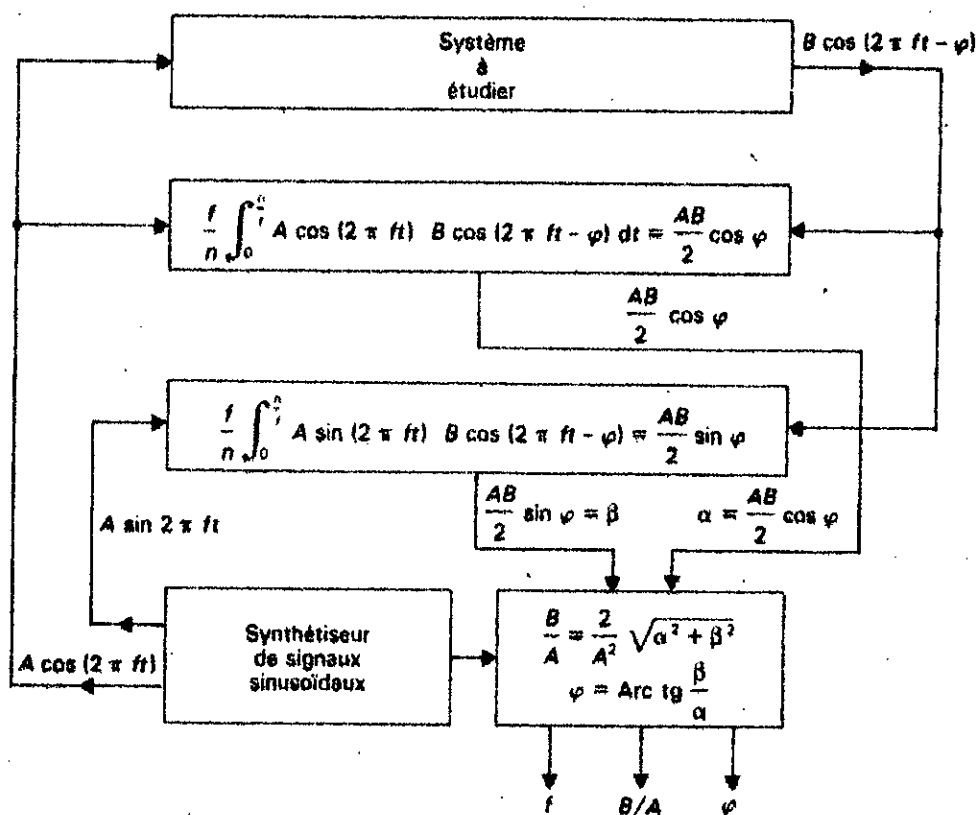


Fig.12 : principe d'un analyseur de fonction de transfert.

Cependant, pour un grand nombre d'études mettant en jeu de très basses fréquences, il faut utiliser les techniques numériques qui diminuent le plus possible les dérives propres aux systèmes analogiques.

IV-2 Les techniques numériques

L'analyseur numérique de fonction de transfert [28] permet l'utilisation d'un dispositif de mesure (surtout de phase) particulièrement adapté aux très basses fréquences et ayant une grande précision sur une large gamme de fréquences. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que les mesures doivent être faites point par point. Par ailleurs, l'analyseur de fonction de transfert est encore actuellement assez onéreux.

L'obtention du spectre complet grâce à une seule mesure a été l'une des premières applications d'un ordinateur pour effectuer des transformations de signaux de mesure dans le domaine des fréquences. Ces applications semblent en effet avoir été liées à la détermination des spectres d'impédance opérationnelle [29].

Une utilisation plus récente correspond à celle de la transformée de Fourier rapide [23]. Cette méthode est indépendante de la forme de la perturbation et de nombreux signaux d'analyse à large bande ont pu être utilisés: échelon, bruit blanc pseudo-aléatoire, signal formé de la superposition de plusieurs fréquences ou signal multi-fréquences [24]. De cette façon, il est possible d'éviter la mesure point par point. Cependant, étant donné le bruit inhérent au signal de mesure, l'analyse par FFT doit être répétée plusieurs fois afin de pouvoir utiliser une technique de moyennage pour éliminer le bruit. Ainsi, le gain de temps considéré comme l'avantage majeur d'une perturbation à large bande et de l'analyse par FFT n'est pas aussi évident qu'il le paraît au prime abord.

Par ailleurs, on remarque que la méthode point par point permet de choisir les fréquences de mesure. Généralement, ces valeurs sont telles que le rapport df/f reste constant (df étant le pas de fréquence et f la fréquence de mesure) [30]. L'algorithme de FFT fixe, lui, une valeur constante de df/f sur toute la gamme de fréquences à explorer. Cette contrainte entraîne, si l'on a une bonne résolution pour les basses fréquences, une redondance pour les fréquences plus hautes, ce qui nécessite une capacité mémoire beaucoup plus importante que dans l'analyse point par point. En pratique on préfère, quand on a affaire à un système stationnaire, utiliser l'analyseur de fonction de transfert pour la précision élevée qu'il offre, alors que la FFT est réservée à l'étude des systèmes évoluant dans le temps et (ou) lorsque la précision exigée n'est pas critique et que l'on n'est pas limité en mémoire (disponibilité d'un système évolué).

V-Applications de la voltamétrie

Utilisée tant en chimie minérale et organique qu'en médecine, la voltamétrie présente un champ d'applications tellement large qu'il n'est pas question d'en faire, ici, un examen complet et détaillé. Il nous suffira de donner une idée des diverses possibilités offertes, tant par l'étude de la caractéristique stationnaire $I=f(E)$ d'un système électrochimique, que par l'interprétation de son diagramme d'impédance $Z=f(\omega)$.

V-1 Utilisation des courbes intensité-potentiel

On distingue deux types d'applications:

V-1-1 Analyse des phénomènes

Le tracé des courbes intensité-potentiel et leur analyse permettent de déterminer tant les coefficients de la réaction électrochimique que les caractéristiques cinétiques du système oxydo-réducteur [5].

Par ailleurs, le déplacement des courbes intensité-potentiel au cours d'une (ou par une) réaction chimique, permet d'étudier celle-ci. Le moyen habituel consiste à tracer les courbes $E_{1/2}$ en fonction de la concentration d'un des corps participant à la réaction chimique, ou les courbes décrivant le courant limite de diffusion en fonction de la concentration.

L'analyse de ces différentes courbes fournit les caractéristiques, coefficients et constantes d'équilibre de la réaction chimique étudiée [4],[14],[30]. On dit que l'analyse voltamétrique qualitative est fondée sur la détermination des potentiels de demi-vague et leur confrontation avec des valeurs tabulées de ces potentiels pour différents corps [1].

L'analyse quantitative, elle, repose sur la mesure de la hauteur des vagues correspondant aux courants limites. En effet, en raison de la possibilité qu'elle offre de travailler sur des concentrations

faibles de produits, la méthode sert chaque jour de dosage de traces dans un large éventail d'opérations industrielles. De telles applications vont du dosage d'impuretés présentes à l'état de traces dans les produits chimiques du commerce, à la détermination de substances minérales dans l'eau, les effluents, le pétrole, les aliments et les produits biologiques... [32],[33].

La méthode est générale puisqu'elle permet d'identifier et de doser simultanément plusieurs substances électroactives. Les applications directes en chimie organique ayant été gênées, dans le passé, par le fait que des vagues relatives à des composés apparentés sont proches, la nécessité d'augmenter la sensibilité et le pouvoir de résolution de la voltamétrie classique s'est faite sentir [1].

De nombreuses méthodes ont été développées au cours des dix dernières années pour accroître la sensibilité et la sélectivité et pour rendre aussi faible que possible l'interférence des substances à fortes concentration sur le dosage des éléments mineurs. Parmi ces méthodes, celle basée sur l'utilisation d'une tension sinusoïdale superposée à la tension continue, permet d'améliorer nettement le pouvoir de résolution [34].

Il est à noter que la bibliographie fait beaucoup plus souvent référence à l'analyse polarographique plutôt qu'à l'analyse voltamétrique; la polarographie est un cas particulier de la voltamétrie qui a pour objet l'étude des phénomènes de polarisation à une électrode à goutte de mercure. En effet, les avantages de cette électrode, provenant en particulier du renouvellement continu de la surface métallique, sont tels que son emploi s'est généralisé de façon remarquable [1]..[6].

V-1-2 Prédiction des réactions et leur mise en oeuvre

La connaissance des courbes intensité-potentiel permet de prévoir un certain nombre de réactions de nature électrochimique [3]:

- l'attaque des métaux, en particulier par les acides et les bases, la corrosion ou inversement la passivation,
- la réduction par les métaux et par les amalgames,
- la catalyse hétérogène des réactions d'oxydo-réduction, par des métaux, des oxydes ou des sels métalliques conducteurs.

Les moyens dont disposent les chimistes pour provoquer ou empêcher des réactions électrochimiques sont nombreux (nature et surface de l'électrode, température, agitation, moyens chimiques...). Ils sont mis en oeuvre pour réaliser des réactions en chimie préparative organique ou minérale, pour effectuer des séparations, des dosages et des contrôles en cours de fabrication.

En plus des applications courantes des courbes courant-tension (analyse toxicologique, contrôle de qualité des produits dans l'industrie pharmaceutique...), [32], [33], une technique de développement récente, la "neuro-électrochimie" in vivo [35], est utilisée pour tenter de mesurer la présence et la quantité de molécules particulières dans le milieu extra-cellulaire d'organes vivants.

Pour terminer notons que Les mécaniciens des fluides ont également mis à profit cette méthode pour l'étude de divers écoulements et de leurs caractéristiques [8], [10], [36].

V-2 Analyse dynamique

Elle consiste essentiellement en l'interprétation de la variation de l'impédance électrochimique sur une large gamme de fréquences. Cette interprétation conduit à mettre en cause, selon la fréquence considérée, des aspects très différents des propriétés de l'interface.

Actuellement, l'utilisation la plus fructueuse de ces mesures semble résider dans une confrontation de l'expérience à un modèle. Grâce à cette phase d'identification, la connaissance de l'impédance d'un système électrochimique peut présenter un intérêt pratique certain [7].

Une étude récente porte sur la réalisation d'une série de programmes utilitaires correspondant à la modélisation de diverses réactions chimiques [37]. Ce qui offre la possibilité d'ajuster l'expérience à la théorie (et vice-versa) et donc, de calculer les paramètres théoriques.

L'estimation de la valeur réelle de la capacité de double couche et de la résistance d'électrolyte permet de corriger leurs effets; celle de l'impédance faradique peut être utilisée pour le calcul des constantes cinétiques et des coefficients de diffusion [9].

L'utilisation d'une régulation et d'une technique de mesure adéquate a permis l'étude de systèmes de plus en plus complexes. Les réactions hétérogènes, chimiques et électrochimiques, ont pu être étudiées et décrites par des modèles satisfaisants [16].

L'analyse de l'impédance électrochimique dE/dI , avec la fréquence, rend ainsi compte de l'ensemble des processus associés au passage du courant à travers l'interface, pourvu que le domaine de fréquences soit suffisamment large [38]. [40].

Dans le cas particulier de l'étude des problèmes où la cinétique est, en partie ou en totalité, limitée par le transport de matière; il a été proposé, sur la base de l'utilisation d'une électrode spécifique (l'électrode à disque tournant), une méthode intéressante [41], [42]. Elle consiste à mesurer non plus l'impédance électrochimique mais l'impédance électromécanique (appelée également électrohydrodynamique) dw/dI correspondant à l'analyse de la réponse en courant à une perturbation dw de la vitesse de rotation de l'électrode, en fonction de la fréquence de modulation du signal. La mesure est faite au courant limite de diffusion. Elle ne rend compte que de l'ensemble des processus dépendant de la vitesse de rotation instantanée, c'est à dire le transport de matière et de quantité de mouvement. Cette méthode a permis d'extraire la composante diffusionnelle d'un courant global et de déterminer le nombre de Schmitt d'une solution donnée; ce qui est d'un grand intérêt pour la compréhension du couplage entre les processus de transport et les réactions électrochimiques mises en jeu à la surface de l'électrode.

VI-Conclusion

Une revue rapide des différentes applications de la voltamétrie, tant statique que dynamique, nous a permis de constater à quel point elles étaient étendues.

L'étude des techniques de mesure de l'impédance et des caractéristiques des systèmes électrochimiques, a dégagé une méthode de détection privilégiée: la détection synchrone (amélioration du rapport signal sur bruit). L'apport d'un ordinateur rend cette technique encore plus efficace et permet l'automatisation à laquelle la voltamétrie, faisant intervenir des signaux électriques, se prête naturellement. En nous basant sur les particularités des systèmes électrochimiques, qui ont été évoquées tout au long de ce chapitre, ainsi que sur les différentes recherches faites dans le domaine; nous allons proposer un système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques.

Ce système a été conçu de manière à être utilisé soit pour l'élaboration d'un modèle pratique à comparer à un modèle théorique; soit pour des applications particulières, à une fréquence bien définie, pour la détermination de paramètres caractéristiques.

CHAPITRE II

APPLICATION A LA MESURE
SIMULTANEE DE LA
CONCENTRATION ET DU GRADIENT
PARIETAL DE VITESSE

Introduction

L'intérêt de la mise au point d'une méthode de mesure simultanée de vitesse et de concentration est double:

-d'une part, et naturellement, quand on a besoin de connaître simultanément les fluctuations de ces deux paramètres et d'une façon générale, pour mieux connaître les propriétés diffusionnelles d'un écoulement.

-d'autre part, les méthodes de mesure de l'un seulement des deux paramètres font en réalité appel à la connaissance de l'autre mesuré par ailleurs. Ainsi, les méthodes utilisant les phénomènes de transfert de masse nécessitent la connaissance de la concentration des réactifs pour la mesure de vitesse [43] et inversement, il faut un écoulement calibré pour déterminer les concentrations.

Ce type de mesures est possible grâce à la méthode électrochimique qui est basée sur l'utilisation d'électrodes solides, toute sophistication ne pouvant venir que du traitement du signal issu de l'électrode de travail et non pas d'une réaction chimique ou biologique intermédiaire à l'interface; ce qui permet d'éviter toute perturbation bactériologique du liquide.

I-Principe de la mesure

Nous partons des résultats d'une étude [44] montrant la faisabilité d'avoir accès séparément mais simultanément à la vitesse et à la concentration.

Cette application de la méthode polarographique à la mécanique des fluides est basée sur l'utilisation de couples électrochimiques, donnant lieu à une réaction d'oxydo-réduction rapide, ce qui permet de se ramener à l'équation courant-tension d'une cinétique de diffusion pure:

$$E = E_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 - I/I_{lr}}{1 - I/I_{lo}} \right] + n_1(I)$$

L'intensité limite I_{le} , caractéristique du transfert de masse local, a été exprimée en fonction de la vitesse locale u (à coeur) de l'écoulement:

$$I_{le} = K \cdot C_i \cdot u$$

K dépendant de la géométrie de l'électrode (conique ou à ailettes) ou du gradient pariétal S de vitesse (en paroi de l'écoulement) [45], [46]:

$$I_{le} = -0.807 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} (S/l)^{1/3} C_i^b \quad \text{avec } S = \left. \frac{\delta u}{\delta y} \right|_{y=0}$$

l étant la longueur de l'électrode.

Les réactifs (le couple ferri-ferrocyanure de potassium est le plus utilisé avec $n=1$) doivent être en concentration constante et mesurée par ailleurs (spectrophotométrie d'absorption). Il faut vérifier qu'il n'y a pas de dérive de ces concentrations tout au long des mesures.

Le développement apporté par l'étude, citée en référence, consiste à superposer à la tension E une excitation sinusoïdale:

$$j(\omega t - \phi)$$

$$E = E_0 + E_m \cdot e$$

On observe alors un courant sinusoïdal de même fréquence:

$$I = I_0 + I_m \cdot e^{j\omega t}$$

Cette excitation crée une onde de concentration sinusoïdale amortie, allant de la surface de l'électrode vers l'électrolyte.

L'expression de $C_i(y, t)$ est donnée par Vetter [11] quand le fluide est au repos et $I=0$:

$$C_i(y, t) = C_i + \frac{I_m}{F \cdot A \cdot D_i \cdot \omega} \exp\left(-\frac{\omega}{\sqrt{2D_i}} y\right) \cdot \exp\left(j\left(\omega t - \frac{\omega}{\sqrt{2D_i}} y - \pi/4\right)\right)$$

Quand le fluide est en mouvement et $I \neq 0$, cette onde de concentration existe toujours et peut modifier la répartition de concentration dans la couche de diffusion. Or, d'après l'équation ci-dessus, l'échelle de pénétration de cette onde y , pour l'espèce i , dépend de la fréquence:

$$y = \frac{2D_i}{\omega}$$

Cette échelle est à comparer avec l'échelle de diffusion convective δ_1 caractérisant l'épaisseur de la zone siège du flux de matière par convection et où donc, la concentration de chaque espèce varie.

Cette épaisseur est définie par la relation :

$$\frac{C_i(y=\delta_1)}{C} = 0.99$$

On arrive à :

$$\delta_1 = 1.24 (D_i \cdot t / S)^{1/2}$$

Pour des fréquences suffisamment hautes (quelques centaines de Hz), $\omega \tau_i \ll \delta_1$. L'onde de concentration pénètre à peine la couche de diffusion et ne modifie pas la répartition de concentration dans cette zone. Seules les fluctuations sinusoïdales autour de la concentration moyenne, à l'interface électrolyte-microélectrode, sont induites.

L'impédance, Z_f , due à la réaction électrochimique peut s'écrire :

$$E_m \cdot e^{j(\omega t - \phi)} = Z_f \cdot I_m \cdot e^{j\omega t} = (R_t + Z_d) \cdot I_m \cdot e^{j\omega t}$$

$$\text{avec } E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 - I/I_{lr}}{1 - I/I_{lo}} \right] + n_e(I)$$

On pose $X = I/I_{lo}$ et $a = -I_{lo}/I_{lr}$ ($a > 0$)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 - ax}{1 - x} \right] + n_e(I)$$

Avec n_e telle que $I = A \cdot i_0 \left[\exp(anFn_e/RT) - \exp(-BnFn_e/RT) \right]$

Pour une réaction rapide i_0 a une valeur assez élevée et l'influence du transfert de charge est donc faible. Cela se traduit par $n_e \ll RT/F$ et autorise un développement limité des exponentielles :

$$I = A \cdot i_0 \frac{nF}{RT} n_e$$

La résistance de transfert de charge R_t , indépendante de la fréquence, s'écrit :

$$R_t = \frac{dnt}{dI} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{A i_0}$$

Avec $i_0 = i(Co)^a (Cr)^{1-a}$

i est la densité de courant d'échange standard; elle dépend des vitesses de réaction, de la concentration Co ou Cr , du choix de l'électrode de référence ainsi que de la nature et de l'état de surface de l'électrode de travail.

Si l'on appelle R_d la résistance de diffusion en régime stationnaire, on aura:

$$R_d = \frac{dE}{dI} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{-1-a}{I i_0 (1+ax)(1-x)}$$

Cette résistance est minimale au point d'inflexion de la courbe $I=f(E)$, soit au potentiel de demi-vague pour $I=I_x$, on a:

$$x = \frac{I_{1/2}}{I_0} = \frac{I_0 + I_r}{2I_0} = \frac{\alpha-1}{2\alpha}$$

et

$$R_{d,1/2} = \frac{RT}{-I_0 \cdot n \cdot F} \cdot \frac{4\alpha}{1+\alpha}$$

En alternatif, le calcul de l'impédance de diffusion Z_d se fait en posant:

$$\frac{dE}{dt} = Z_d \frac{dI}{dt} = j\omega \cdot Z_d \cdot e$$

Par ailleurs, E est fonction de I mais également des concentrations à l'électrode des formes oxydée et réduite $Co(O,t)$ et $Cr(O,t)$.

On peut donc écrire :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta E}{\delta I} \frac{\delta I}{\delta t} + \frac{\delta E}{\delta Co(O,t)} \frac{\delta Co(O,t)}{\delta t} + \frac{\delta E}{\delta Cr(O,t)} \frac{\delta Cr(O,t)}{\delta t}$$

$$\frac{\delta E}{\delta Co(O,t)} = \frac{RT}{nF Co^a (1-x)} \quad \text{et} \quad \frac{\delta Co(O,t)}{\delta t} = \frac{Im \cdot j\omega \cdot \exp(j(\omega t - \pi/4))}{nFA \omega D_0}$$

$$\frac{\delta E}{\delta Cr(0,t)} = \frac{RT}{nFCr} = \frac{-RT}{nF} \frac{1}{Cr^b(1+ax)} \text{ et } \frac{\delta Cr(0,t)}{\delta t} = \frac{Im \cdot j\omega \cdot \exp(j(\omega t - \pi/4))}{nFA \cdot \omega Dr}$$

On obtient donc:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta E}{\delta I} \frac{\delta I}{\delta t} + \frac{RT}{n^2 F^2 A} Im j\omega \left[\frac{1}{Co^b(1-x) \omega Do} + \frac{1}{Cr^b(1+ax) \omega Dr} \right] e^{j(\omega t - \pi/4)}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dI}{dt} \left[\frac{\delta E}{\delta I} + \frac{RT}{n^2 F^2 A} Im j\omega \left[\frac{1}{Co^b(1-x) \omega Do} + \frac{1}{Cr^b(1+ax) \omega Do} \right] e^{-j\pi/4} \right]$$

On pose

$$a' = \frac{Co^b}{Cr^b} \cdot \left[\frac{Do}{Dr} \right]^{1/6}$$

d'où

$$Z_d = \frac{\delta E}{\delta I} + \frac{RT}{n^2 F^2 A \cdot \omega \cdot Do} \cdot \frac{1}{Co^b} \left[\frac{1}{1-x} + \frac{a'}{1+ax} \right] e^{-j\pi/4}$$

Dans le cas où l'échange électronique est réversible et où des réactions chimiques n'interviennent pas, on admet que la courbe $I=f(E)$ est assez abrupte pour que $\delta E/\delta I$ puisse être négligé dans Z_d .

On aura alors:

$$Z_d = \frac{RT}{n^2 F^2 A \cdot \omega \cdot Do} \cdot \frac{1}{Co^b} \left[\frac{1}{1-x} + \frac{a'}{1+ax} \right] e^{-j\pi/4}$$

$$\frac{a}{a'} = \left[\frac{Do}{Dr} \right]^{1/6}$$

Pour des coefficients de diffusion peu différents $a \approx a'$. C'est le cas du couple ferri-ferrocyanure de potassium, utilisé dans cette application, pour lequel a et a' diffèrent de moins de 2%.

Pour $a=a'$ on aura:

$$Z_d = \frac{RT}{n^2 F^2 A \cdot \omega \cdot Do} \cdot \frac{1+a}{Co^b(1-x)(1+ax)} e^{-j\pi/4}$$

et

$$Z_d = \frac{1}{nFA \cdot \omega D_o \cdot C_o^b} \cdot (-I_{10}) R_d \cdot e^{-j\pi/4}$$

Z_d est donc minimale en même temps que R_d , c'est-à-dire au potentiel de demi-vague:

$$Z_d\% = \frac{RT}{n^2 F^2 A \cdot \omega \cdot D_o} \cdot \frac{4e}{C_o^b (1+a)} \cdot e^{-j\pi/4}$$

Ce résultat fondamental montre que $Z_d\%$ ne dépend pas comme I_{10} des caractéristiques locales de l'écoulement. Sa mesure donnera la concentration indépendamment de sa vitesse locale.

On remarque qu'à partir de l'expression générale de l'impédance donnée dans le chapitre I, on retrouve bien R_d et Z_d respectivement en quasi-stationnaire et en haute fréquence.

II-Mise en oeuvre de la méthode

L'application de la méthode électrochimique à la mesure simultanée de vitesse et de concentration, nécessite donc des conditions particulières tant sur le plan fréquence de travail que tension de polarisation. On verra que ceci implique la connaissance, au départ, des valeurs minimales de concentration et de vitesse à mesurer. Par ailleurs, les fluctuations de cette concentration ne doivent pas être trop rapides.

II-1 Choix de la fréquence

L'impédance totale Z_t entre les électrodes comprend non seulement la résistance de transfert de charge R_t et l'impédance de diffusion Z_d mais aussi la capacité de double couche C_d et la résistance R_e de l'électrolyte indifférent (Fig.5).

Le tracé expérimental de la représentation de Z dans le plan complexe pour toutes les pulsations (Fig.6 et 7) peut donner les valeurs numériques de C_d et R_e .

Dans notre application R_e peut être négligée devant R_t et R_d ; C_d est de l'ordre de 25 nF [44].

Pour déterminer la concentration, on doit pouvoir mesurer $R_{\text{éel}}(Z_t)$. Pour cela, il faut travailler à une fréquence fixe qui satisfasse les deux conditions :

$a/\gamma_p \ll \delta_i$ pour que Z_d ne dépende pas des conditions locales de l'écoulement donc :

$$\frac{2D_0}{\sqrt{u}} \ll \delta_{\text{Omin}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\delta_{\text{Omin}}} \frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi}} \ll \sqrt{f}$$

b/ $C_d \cdot w$ faible afin que cette admittance intervienne de façon négligeable dans l'admittance totale $1/Z_t$:

$$\frac{1}{C_d \cdot w} \gg |Z_d|$$

Pour a donné, on a :

$$\frac{RT}{n^2 F^2 A (1+a)} \frac{4a}{\sqrt{u D_0} \cdot C_{\text{Omin}}} \ll \frac{1}{C_d \cdot w}$$

On arrive ainsi à des limites haute et basse fréquence :

$$\frac{1}{\delta_{\text{Omin}}} \frac{\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi}} \ll \sqrt{f} \ll \frac{3 C_{\text{Omin}} n^2 F^2 A \cdot D_0}{8\sqrt{2\pi} RT \cdot C_d}$$

La fréquence évoluant de manière logarithmique, la valeur optimale choisie est la moyenne géométrique de ces deux limites.

$$f_{\text{opt}} = \frac{3 n^2 F^2 A D_0 C_{\text{Omin}}}{8\sqrt{2\pi} RT C_d \delta_{\text{Omin}}}$$

On voit donc qu'on doit se fixer les valeurs minimales de concentration C_0 à mesurer et d'épaisseur δ_0 de la couche de diffusion. Ce qui revient à se fixer également une valeur minimale de gradient pariétal S (quand S varie de 10 s^{-1} à 10^4 s^{-1} , δ_0 passe de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ [44]).

II-2 Influence des fluctuations de concentration

Dans le cas d'un champ de diffusion monodimensionnel, on a :

$$C_i(0, t) = C_i^b \left[1 - \frac{I}{I_{li}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \cdot \exp(-t/(4 \cdot \theta_i)) \right]$$

avec $\theta_i = \delta_i^2 / (\pi^2 D_i)$

En dérivant cette expression, on obtient pour la forme oxydée :

$$\frac{dC_o(0, t)}{dt} = \frac{dC_o^b}{dt} \frac{C_o(0, t)}{C_o^b} - C_o^b \frac{2}{\pi^2 \theta_o} \exp(-t/(4 \cdot \theta_o))$$

Le premier terme correspond aux variations de concentration au sein du fluide; le second aux variations de concentration à l'électrode, liées à l'établissement du champ de concentration, et du courant I.

Pour que la mesure de I soit instantanée, il faut que le premier terme soit, en valeur absolue, négligeable devant le second et ceci, au moment où se produit une fluctuation de concentration au sein du fluide; c'est à dire pour $t=0$ dans l'équation précédente.

Ceci conduit à :

$$\left| \frac{dC_o}{dt} \right| \ll \frac{C_o^b}{\theta_o} \frac{2x}{\pi^2}$$

Les fluctuations de concentration doivent être assez lentes et ce peut être une limitation de la méthode dans certaines applications.

Conclusion

Si l'on tient compte des conditions d'utilisation développées précédemment, la méthode présentée permet bien de mesurer simultanément la concentration et le gradient pariétal de vitesse S . Les seuls paramètres à connaître sont le coefficient de diffusion D_i du réactif et la géométrie de l'électrode de travail (A, l) .

- _ Une première série de mesures en statique permet de déterminer $I_{li, E1/2}$ et a .
- _ Une mesure en dynamique à $E1/2$, après calcul de la fréquence optimale, autorise un calcul de la concentration C_i à partir de $Réel(Zd)$.
- _ Connaissant C_i , on peut déterminer le gradient pariétal de vitesse S ou la vitesse au coeur de l'écoulement en utilisant les équations correspondantes.

Il est à signaler que les conditions de mise en oeuvre de cette méthode limitent son utilisation à des applications de laboratoire. Ces conditions sont en effet trop restrictives pour l'industrie.

CHAPITRE III

CONCEPTION ET REALISATION DU SYSTEME

Introduction

Les éléments de théorie développés dans les chapitres précédents nous ont conduit à la réalisation d'un système d'acquisition et de traitement de données; le but final étant l'étude et l'analyse d'une cellule électrochimique en statique et en dynamique.

Notre conception a été guidée par la recherche d'un optimum tant sur le plan du principe de mesure que sur celui de l'architecture du système. Ce dernier rassemble les fonctions de polarisation, d'excitation, de régulation. Il permet le relevé et le traitement d'une part, des courbes stationnaires $I=f(E)$ et d'autre part, de la fonction de transfert $Z=f(\omega)$ avec un balayage automatique de fréquences (10 mHz à 10 KHz). L'implantation de ces différentes fonctions a été facilitée par l'utilisation d'un microprocesseur dont les possibilités ont été exploitées au maximum de manière à pouvoir contrôler de façon continue les conditions expérimentales (génération du signal d'attaque, contrôle éventuel de la température, de la pression, ...) et de préparer le traitement qui, lui, se fait en temps différé.

Une chaîne électronique adaptée aux mesures électrochimiques a ainsi été développée (Fig.13). Le choix du type d'analyse (harmonique), de la technique de mesure de l'impédance électrochimique (démodulation synchrone) et de la gamme de fréquences à explorer a mené à la conception et à la réalisation de deux cartes spécifiques.

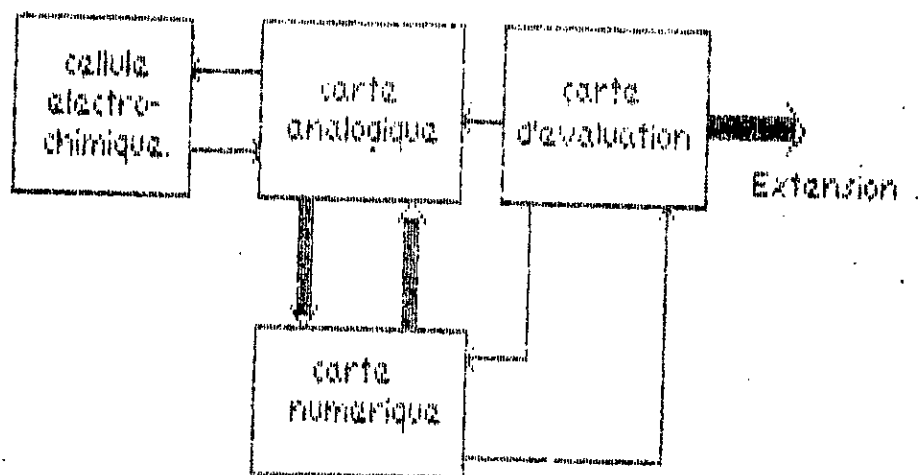


Fig.13 : schéma fonctionnel du système réalisé

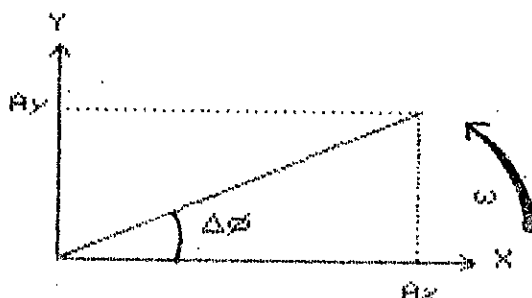
I - METHODE DE MESURE

Les capteurs utilisés en électrochimie sont souvent source de bruit [47], ce qui peut conduire à une estimation erronée de la mesure.

Nous avons cité antérieurement la démodulation synchrone comme étant la méthode optimale de détection d'un signal en présence de bruit. Nous allons, maintenant, développer l'application de cette méthode à l'identification de l'impédance d'un système quelconque.

I-1 Principe de base

Soit la réponse $S(t)$ d'un système quelconque à une excitation harmonique. On suppose que le repère de la figure ci-dessous est tournant à la vitesse angulaire ω .



$$S(t) = A \sin(\omega t + \Delta\phi)$$

$$S(t) = A_y \sin(\omega t) + A_x \cos(\omega t) = S_1(t) + S_2(t)$$

avec $A_y = A \cos \Delta\phi$ et $A_x = A \sin \Delta\phi$

Dans notre cas, nous cherchons à extraire A_y et A_x , ce qu'on obtient en démodulant $S_1(t)$ et $S_2(t)$. Ceci revient à les multiplier par des signaux de même fréquence et à calculer la valeur moyenne du produit ainsi obtenu.

Les deux fonctions $S_1(t)$ et $S_2(t)$ étant orthogonales, on a :

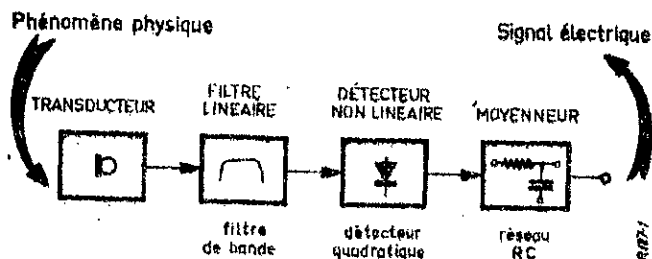
$$\frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin \omega t dt = \frac{1}{T} \int_0^T S_1(t) \sin \omega t dt = k_1 A_y$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T s(t) \cos \omega t dt = \frac{1}{T} \int_0^T s_2(t) \cos \omega t = k_2 A x$$

Ainsi, une double démodulation synchrone est capable de décomposer le signal de sortie en deux composantes perpendiculaires. L'application de cette propriété à la mesure simultanée de la partie réelle et de la partie imaginaire d'une impédance est évidente.

I-2 Mesure d'impédance en présence de bruit

De manière générale, toute chaîne de mesure (figure ci-dessous) se ramène à la succession des opérations de traduction, filtrage, détection et moyenne.



La réduction des erreurs s'appuie sur la notion de moyenne du premier ordre (ou espérance mathématique) qui permet de tendre vers la valeur la plus probable:

$$E(x) = \langle X \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot p(x) dx$$

avec $p(x)$: densité de probabilité.

Cette simple détection, qui relève de l'aspect énergétique si la détection est quadratique, a néanmoins pour inconvénient de placer sur le même plan signal et bruit et de confondre d'autant plus leurs effets que leur caractéristiques sont proches (signal noyé dans du bruit). Les méthodes de corrélation, par contre, offrent l'énorme avantage de séparer les phénomènes redondants c'est à

dire à caractère permanent, déterministe, des phénomènes stochastiques, c'est à dire procédant du hasard [48].

On peut distinguer quantitativement signal et bruit grâce à leurs propriétés statistiques d'ordre plus élevé. La méthode repose sur la comparaison de l'évolution temporelle des deux signaux: la moyenne n'est plus prise sur un seul signal mais sur l'ensemble des deux signaux, l'un servant de fenêtre d'observation pour l'autre. De ce fait, la statistique devient du deuxième ordre et porte sur les éléments communs aux deux signaux, mettant en évidence de manière séparée les données déterministes et les données aléatoires. Ainsi, une fenêtre sinusoïdale ne reconnaît à plus ou moins long terme (suivant l'importance du bruit superposé) que les fonctions sinusoïdales.

I-2-1 Estimation de paramètres

Soit un signal $S(t)$ dont on cherche à évaluer les paramètres à partir d'une observation bruitée $X(t)$: c'est le but de l'estimation classique en traitement des signaux. La théorie classique de l'estimation postule la connaissance d'une densité de probabilité $p(X, a)$ du signal observé $X(t, a)$, dépendant de M paramètres inconnus représentés par le vecteur:

$$a = (a_1, a_2, \dots, a_M)$$

En présence de bruit additif $b(t)$, le signal observé est:

$$X(t, a) = S(t, a) + b(t)$$

On recherche une stratégie de traitement qui minimise une certaine distance $d(a, \hat{a})$ entre l'estimation \hat{a} et la grandeur estimée a . Une distance usuelle est l'erreur quadratique moyenne $E\{(a - \hat{a})^2\}$. A partir d'un vecteur de N échantillons $X = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ sur un intervalle T , l'estimation consiste à attribuer une valeur au vecteur \hat{a} . Différentes stratégies sont utilisables à cet effet selon l'information a priori disponible. La méthode du maximum de vraisemblance [49] s'applique lorsque l'on ignore la statistique des paramètres ou que ceux-ci ne sont tout simplement pas aléatoires.

I-2-2 Méthode du maximum de vraisemblance. Définitions

Si a est un vecteur de paramètres non aléatoires mais inconnus, l'estimation doit se baser sur la seule connaissance à priori de la densité de probabilité conditionnelle du vecteur d'observation X dépendant du vecteur de paramètres a et de la statistique du bruit $p(X/a)$. Cette densité est appelée fonction de vraisemblance [49].

L'estimation au sens du maximum de vraisemblance consiste à choisir pour \hat{a} le vecteur noté \hat{a}_{mv} qui rend $p(X/a)$ maximum (Fig.14) donc celle qui correspond à l'observation X la plus fréquente (mesurée dans un petit intervalle δX).

Elle est en général obtenue en résolvant l'ensemble des équations de vraisemblance :

$$\frac{\delta p(x/a_k)}{\delta a_k} \bigg|_{a_k = \hat{a}_{mv}} = 0 \quad \text{avec } k=1, 2, \dots, M$$

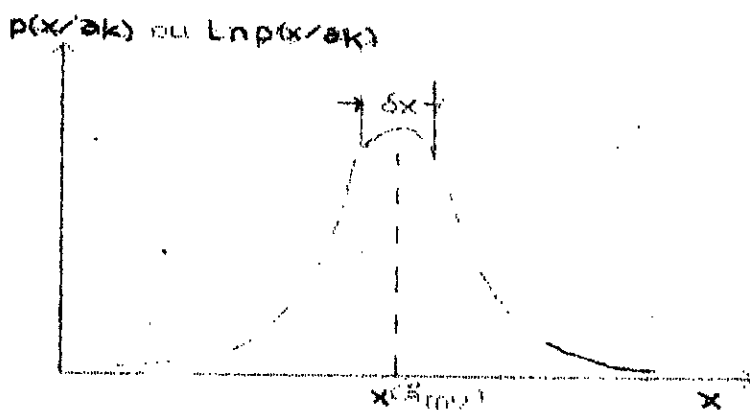


Fig.14 : fonction de vraisemblance

Comme le logarithme est une fonction monotone, il est parfois préférable (bruit gaussien, etc ...) de dériver la fonction $\text{Ln}(p(X/a_k))$.

I-2-2-1 Estimation à vraisemblance maximale des paramètres d'un signal de forme connue : cas continu.

Soit le signal $X(t)$ observé pendant un intervalle de temps T :

$$X(t) = S(t, a) + b(t) \quad 0 \leq t \leq T$$

où $S(t, a)$ est un signal de forme connue dépendant d'un paramètre a (amplitude, phase, fréquence, etc ...) et $b(t)$ est un bruit de fonction d'autocorrélation $R_n(\tau)$. Le logarithme du rapport $p(X/a)/p_0(X)$ est une forme de fonction de vraisemblance où $p_0(X)$ dénote la distribution qu'aurait l'observation $X(t)$ en l'absence du signal $S(t, a)$. Elle peut se mettre sous la forme:

$$l(a) = \ln \frac{p(x/a)}{p_0(x)} = \int_0^T x(t)g(t, a)dt - \frac{1}{T} \int_0^T S(t, a)g(t, a)dt$$

où $g(t, a)$ est la solution de l'équation intégrale :

$$S(t, a) = \int_0^T R_n(t-\tau)g(\tau, a)d\tau \quad (1)$$

Si $T \rightarrow \infty$, la fonction $g(t, a)$ tend vers la réponse impulsionnelle d'un filtre linéaire tel que $S(t, a)$ représente l'intercorrélation entre les signaux d'entrée et de sortie lorsque l'entrée est $b(t)$. Dans le cas d'un bruit blanc gaussien, de densité spectrale de puissance bilatérale $\tilde{R}_n(f) = (1/2)n$ et de fonction d'autocorrélation $R_n(\tau) = (1/2)n\delta(\tau)$, la solution de (1) est $g(t, a) = (2/n) S(t, a)$ d'où :

$$l(a) = \frac{2}{n} \int_0^T x(t)S(t, a)dt = \frac{1}{n} \int_0^T S^2(t, a)dt$$

L'estimateur à vraisemblance maximale \hat{a}_{mv} est la valeur de a qui maximise $p(a)$ et satisfait l'équation :

$$\int_0^T [x(t) - S(t, a)] \cdot \frac{\delta S(t, a)}{\delta a} dt \Big|_{a=\hat{a}_{mv}} = 0$$

I-2-2-2 Estimation à vraisemblance maximale de l'amplitude d'un signal de forme connue : cas discret.

Soit $X(t) = a \cdot S(t) + b(t)$ où $S(t)$ est un signal de forme connue (sinusoïde, impulsion, etc ...) et

La première caractéristique de la régulation est sa stabilité qui doit être inconditionnelle. Le problème est d'obtenir une impédance de sortie quasiment nulle pour échapper le plus possible aux instabilités dues au caractère non-biunivoque des courbes courant-tension [2].

Une autre caractéristique du potentiostat est sa bande passante, fixée par la gamme de fréquences à explorer.

Une qualité non moins importante est l'absence de dérive. Il faut distinguer trois types de dérives selon les erreurs auxquelles elles conduisent dans les déterminations d'impédance électrochimique:

Une dérive à court terme, c'est-à-dire une fluctuation relativement rapide du potentiel régulé, est susceptible d'entacher d'erreur la mesure d'impédance à une fréquence donnée. Cette dérive doit représenter une fraction négligeable de la perturbation de tension dV_c imposée au système.

On peut qualifier de dérive à moyen terme l'instabilité du potentiel pendant la durée totale des mesures d'impédance, en fonction de la fréquence en un point donné. Ce type de dérive déforme le diagramme d'impédance que l'on cherche à obtenir, car cette impédance dépend du point de polarisation.

Enfin, dans le but d'obtenir des résultats reproductibles, il est souhaitable de réduire la dérive à long terme qui se manifeste sur une journée ou plus.

Le dernier point à traiter est celui du bruit. En effet, celui-ci conditionne en grande partie le niveau minimal de signal utilisable. Si ce niveau est trop élevé, le potentiostat est impropre aux mesures d'impédances dont on a vu qu'elles devaient s'effectuer à faible niveau pour avoir un sens. Pour cela on utilise des dispositifs ayant un bruit parasite faible.

II-1-3-1 Principe de réalisation

La bibliographie a permis de retenir deux types de potentiostats [55], [56]. Une étude de la

stabilité relative de ces deux montages a été menée à bien en tenant compte de l'influence des différents éléments de la cellule électrochimique [57],[58]. Des mesures stabilisatrices ont été proposées quand cela a été jugé nécessaire.

II-1-3-1-1 Régulation

La nécessité d'obtenir une impédance de sortie très faible entraîne le choix d'une contre-réaction de tension. De plus pour obtenir une impédance d'entrée élevée entre électrode de travail et électrode de référence, on est conduit à utiliser une contre réaction tension-tension.

On distingue deux types de potentiostat (Fig. 21a et 21b).

La présence du suiveur de tension (A2) dans la configuration additionnelle est nécessaire pour augmenter la valeur de l'impédance vue de l'électrode de référence élevée ($>10^7$ ohms). Cette configuration permet d'ajouter très facilement un signal variable à la tension de consigne.

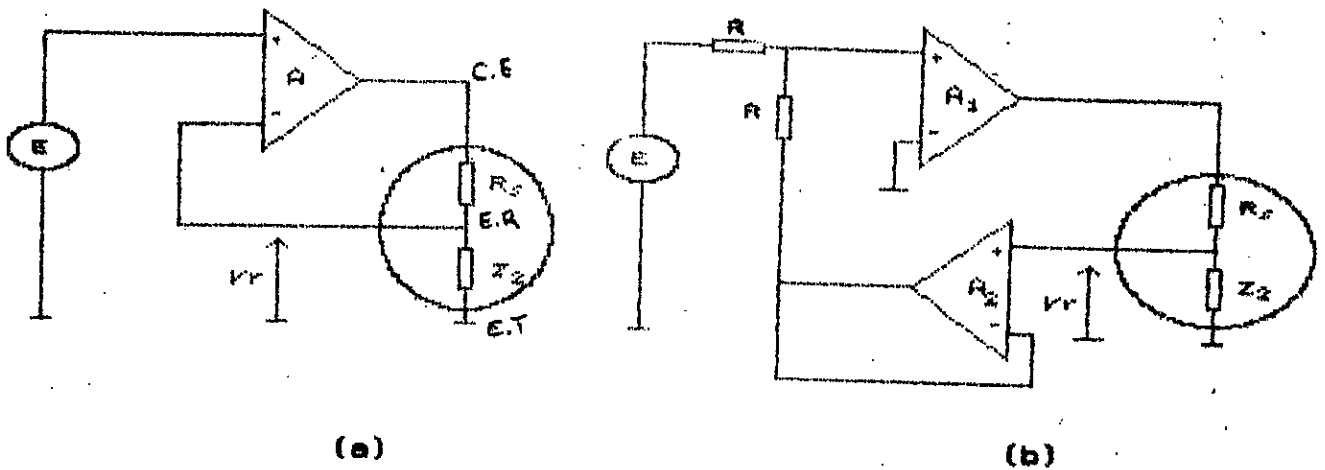


Fig. 21 : configuration différentielle (a) et additionnelle (b)

II-1-3-1-2 Critères de stabilité

Si nous considérons le potentiostat le plus simple appliqué à une cellule électrochimique

(Fig.22), l'amplificateur est du type à gain élevé et son gain est fonction de la fréquence ($G=K(1+jf/f_0)^{-1}$) et présente une rotation de phase entre l'entrée et la sortie. Le signal de retour va également introduire un déphasage, par rapport à la sortie de la régulation. Si la somme de ces deux déphasages dépasse 180° (par rapport à l'entrée E_0), à une fréquence où le gain est supérieur à l'unité, la contre-réaction se transformerait alors en réaction positive de taux de contre-réaction supérieur à l'unité et le système entrerait en oscillation.

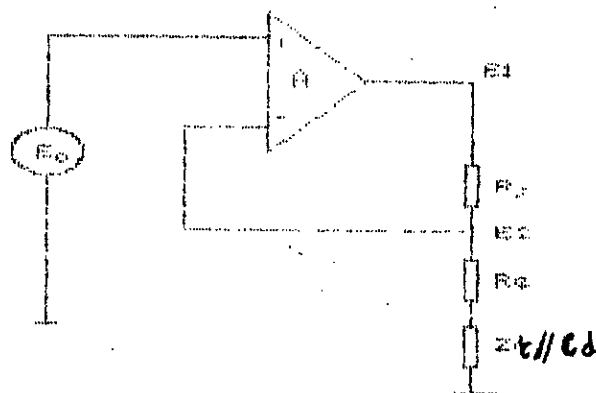


Fig.22 : configuration différentielle appliquée à la cellule électrochimique.

Le calcul et l'expérience montrent que dans les amplificateurs actuels, l'augmentation de l'atténuation est très vite de 6dB par octave et le déphasage tend vers une limite de 90° [59]. Ce qui permet une marge de phase de 90° pour la cellule électrochimique (cas critique où Z_t est purement capacitive).

1/ choix de la configuration du potentiostat

Nous considérons

le cas critique où $Z_t = C$ (Fig.23-a et 23-b) dans l'analyse de stabilité qui va suivre:

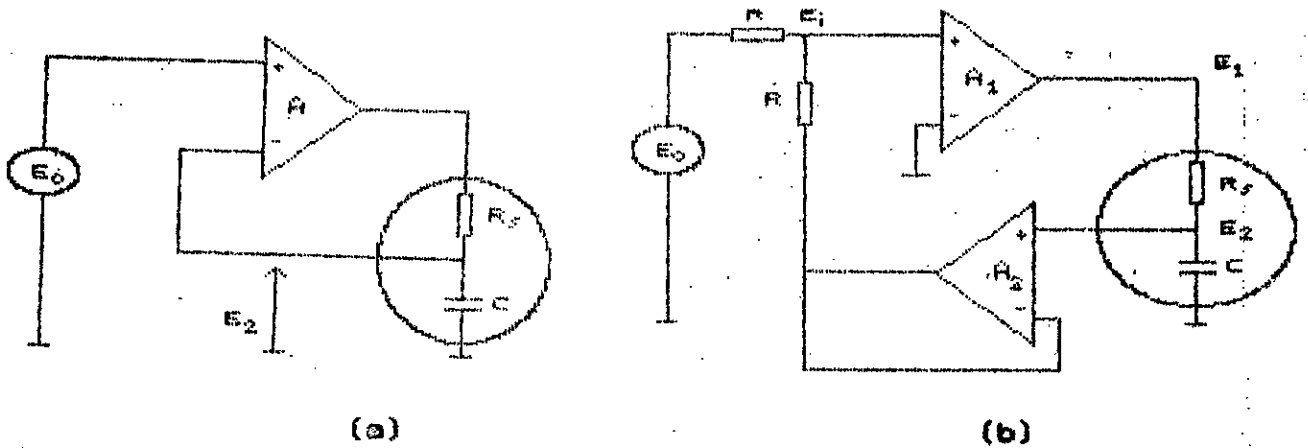


Fig.23 : cas critique où $Z_t=0$

Les impédances d'entrée sont considérées comme infinies et le gain du premier ordre de la forme:

$$G=K/(1+rs \cdot p)$$

K: gain en continu,

rs: constante de temps en boucle ouverte de l'amplificateur A.

a) Pour le circuit de la figure 23a nous avons:

$$E_1=G \cdot (E_0-E_2)$$

On définit la fonction de transfert, $A_2=E_2/E_1$, représentant l'atténuation de la cellule.

$$\text{on a donc : } E_2/A_2=G \cdot (E_0-E_2)$$

La fonction de transfert qui nous intéresse est :

$$X = \frac{E_2}{E_0} = \frac{A_2}{A_2+G-1} \quad \text{et} \quad A_2 = \frac{(1/j\omega C)}{R_s+1/j\omega C} = \frac{1}{1+rs \cdot p}$$

avec $rs=Rs \cdot C$

Le gain total, G_s , du système est égal à $G \cdot A_2$

$$G_s = \frac{K}{(1+rs \cdot p)(1+rs \cdot p)}$$

Le système électrochimique est stable lorsque le déphasage correspondant à un gain unité est inférieur à -180° (de préférence de l'ordre de -150° à -160°) [60].

$$X = \frac{K}{K(1+1/K)+((rs+rs)p)+(rs^2)p^2} \quad (1)$$

On néglige $1/K \Rightarrow$ la fréquence de référence $\omega_n = \left[\frac{T_a \cdot T_s}{K} \right]^{-1/2}$

le facteur d'amortissement est $z_1 = \frac{T_a + T_s}{2 \cdot (K \cdot T_a \cdot T_s)}$

b) Pour le circuit de la figure 23b nous avons:

$$A_2 = E_2/E_1 = 1/(1 + T_s \cdot p)$$

$$((-E_0 - E_1)/R) + ((E_2 - E_1)/R) = 0 \Rightarrow E_1 = (-1/2)(E_0 - E_2)$$

$$E_1 = -E_1 \cdot G = (1/2) \cdot G \cdot (E_0 - E_2).$$

On obtient:

$$X' = \frac{E_2}{E_0} = \frac{1}{1 + 2(A_2 \cdot G)^{-1}} = \frac{K}{K + 2 \cdot (1 + T_s \cdot p)(1 + T_a \cdot p)}$$

on néglige $2/K \Rightarrow X' = \frac{K}{K + 2 \cdot (T_a + T_s)p + 2T_a \cdot T_s \cdot p^2}$ (2)

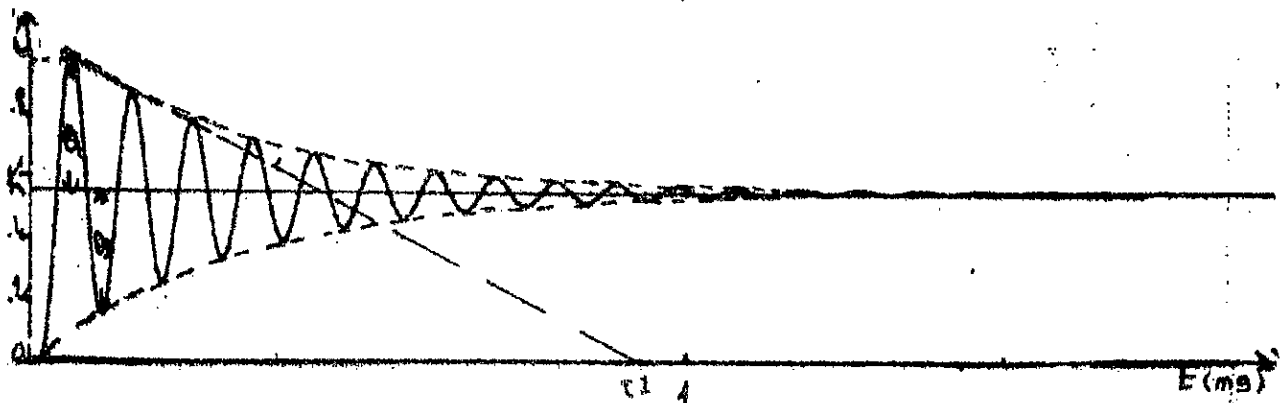
On observe que les expressions (1) et (2) sont identiques, excepté que dans (2) K est remplacé par K/2. Le facteur d'amortissement est maintenant de la forme:

$$z_2 = \frac{T_a + T_s}{(K \cdot T_a \cdot T_s)}$$

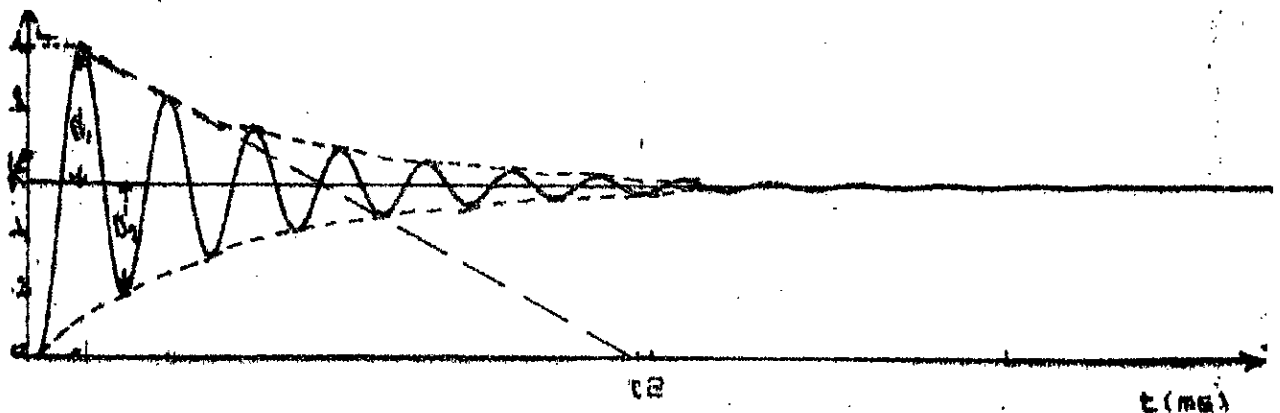
il est double de celui du montage (a); la configuration additive est donc asymptotiquement plus stable [60] que la configuration différentielle. Le tracé (Fig. 24) de la réponse indicielle $q_{1,2}(t)$ [61] de ces deux systèmes a permis de visualiser cette amélioration de la convergence (T/τ) pour des valeurs usuelles de R_s, C, C_a et K (100 ohms, 1 microF, 0.1s et 10^5).

$$q_{1,2}(t) = K' \left[1 - \frac{\sin(\omega_{p1,2} \cdot t + \xi_{1,2})}{\sin \xi_{1,2}} \exp \left[(-\cot \xi_{1,2}) \cdot \xi_{1,2} \cdot t \right] \right]$$

avec $\omega_{p1,2} = \omega_n \sqrt{1 - z_{1,2}^2}$ et $\xi_{1,2} = \text{Arcos}(z_{1,2})$; ω_p étant la pulsation propre et ω_n la pulsation naturelle ou pulsation de référence.



configuration différentielle



configuration additionnelle

Fig.24 : réponses indicielles des deux configurations.

2/ Influences de R_e et Z_f

Nous avons étudié précédemment le cas d'une impédance électrochimique ramenée à la seule capacité de double couche. Nous allons voir que ceci correspond bien à un cas critique, la résistance R_e de l'électrolyte ainsi que l'impédance faradique Z_f ayant, en effet, une influence stabilisatrice sur la réponse du potentiostat considéré.

a) Influence de R_e

Elle fait intervenir une troisième constante de temps $\tau_e = R_e \cdot C$. La nouvelle fonction de transfert sera:

$$X' = E_3 / E_0$$

$$\text{avec } E_1 = -E_2 = (1/2) \cdot G \cdot (E_0 - E_2)$$

$$E1 = (1/2) \cdot G \cdot (E0 - E3(1 + te \cdot p))$$

$$\Rightarrow \frac{E3}{E0} = \frac{1}{1 + te \cdot p + 2G^{-1} \cdot (E1/E3)}$$

$$X'' = \frac{K}{K + 2 + 2((ta + ts + te) + K \cdot te) + 2ta(ts + te)p^2}$$

d'où un coefficient d'amortissement $z_3 = \frac{ta + ts + te}{Kts(ts + te)} + \frac{te \cdot K}{te(ts + te)}$

pour $Re \ll Rs$, on obtient:

$$z_3 \approx z_2 + \frac{te}{2} \cdot \frac{K}{ta \cdot ts}$$

On voit donc que le coefficient d'amortissement diminue linéairement avec Re et le cas le plus critique correspond bien à $Re = 0$.

b) Influence de l'impédance faradique Z_f

Si nous faisons intervenir une impédance faradique Z_f en parallèle sur la capacité de double couche, on obtient:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1}{1 + ts \cdot p + Rs/Z_f}$$

$$X''' = \frac{K}{K + 2 + 2(ta + ts(1 + Rs/Z_f))p + 2ta(ts + te)p^2}$$

$$z_4 = \frac{ta + ts(1 + Rs/Z_f)}{Kta \cdot ts} \quad \Rightarrow \quad z_4 = z_2 + \frac{ts \cdot Rs/Z_f}{Kta \cdot ts}$$

Si l'on reprend l'exemple étudié plus haut, nous constatons que Z_f doit être inférieur à 12 pour pouvoir doubler le coefficient d'amortissement. L'influence de Z_f sur la stabilité du système est donc beaucoup moins importante que celle de Re .

2/ Influences destabilisatrices

Nous n'avons pas tenu compte précédemment de l'élément parasite qu'est la fonction de transfert de l'électrode de référence définie (Fig.25) par $R(p) = V_2/V_1$ et une constante de temps $\tau = R_r \cdot C_r$.

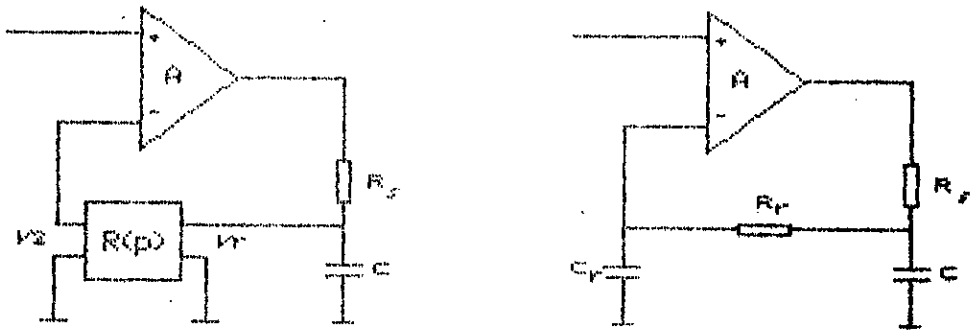


Fig.25 : quadripôle équivalent de l'électrode de référence

On voit, sur la figure 26, que la fréquence propre, en l'absence de R_p , est $\omega_0 = K/(\tau_a \cdot \tau_s)$. Pour $\omega_0 \gg \tau_s^{-1}$, la pente du diagramme de Bode est de -2 et le déphasage tend très vite vers une limite de $-\pi$ et donc vers une marge de phase très faible. Un déphasage additionnel quelconque autour de cette fréquence va faire basculer cette marge dans le domaine négatif.

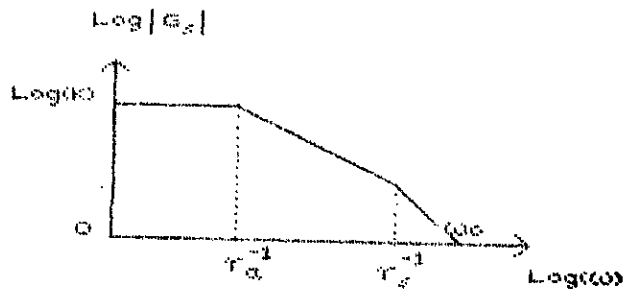


Fig.26 : réponse en fréquence en l'absence de l'électrode de référence

En conséquence, la plus grande valeur acceptable de τ^{-1} est ω_0 . En pratique la "non-idéalité" des amplificateurs opérationnels impose une valeur de τ^{-1} encore plus faible.

Une autre cause de destabilisation provient du convertisseur courant-tension, inséré entre l'électrode de travail et la masse. L'impédance l'entrée de ce convertisseur est de la forme:

$$Z_{ex} = \frac{R_1(1+\tau_2 \cdot p)}{1+K_2+\tau_2 \cdot p}$$

où K_2 et τ_2 correspondent respectivement au gain en continu et à la constante de temps de l'amplificateur utilisé.

En basse fréquence, cette impédance est proche de zéro (R_1/K_2) mais à fréquence plus élevée, elle tendra vers R_1 avec les déphasages correspondants. Si l'on considère $K_2=K$ et $\tau_2=\tau_a$ (on utilisera des amplificateurs opérationnels identiques), la nouvelle fonction de transfert, pour la configuration additionnelle, sera:

$$X' = \frac{1}{1+2(A_2 \cdot G)^{-1}}$$

$$A_2' = \frac{E_2}{E_1} = \frac{Z_1 \cdot C \cdot p + 1}{Z_1 \cdot C \cdot p + \tau_s \cdot p + 1}$$

On pose $R_1 \cdot C \cdot p = \tau_1 \cdot p$ et $K \gg 1 \Rightarrow A_2' = \frac{K+p(\tau_a+\tau_1)p+\tau_a \cdot \tau_1 \cdot p^2}{K+(\tau_a+\tau_1+K \cdot \tau_s)p+(\tau_a \cdot \tau_1+\tau_a \cdot \tau_s)p^2}$

L'analyse des réponses indicielles pour plusieurs valeurs de R_1 (Fig.27) montre que la stabilité asymptotique augmente avec R_1 . Nous avons donc opté pour des valeurs de R_1 comprises entre 1K Ω et 1M Ω ce qui nous ramène à une gamme de courants allant de 20nA à 5mA. Cet ordre de grandeur correspond en effet à celui des courants limites de diffusion relevés lors d'études voltamétriques [5],[6]. Une dernière cause d'instabilité a été soulevée par des auteurs [57] qui considèrent que certains types d'impédances faradiques peuvent destabiliser le système. Cette instabilité est donc spécifique à la cellule électrochimique étudiée.

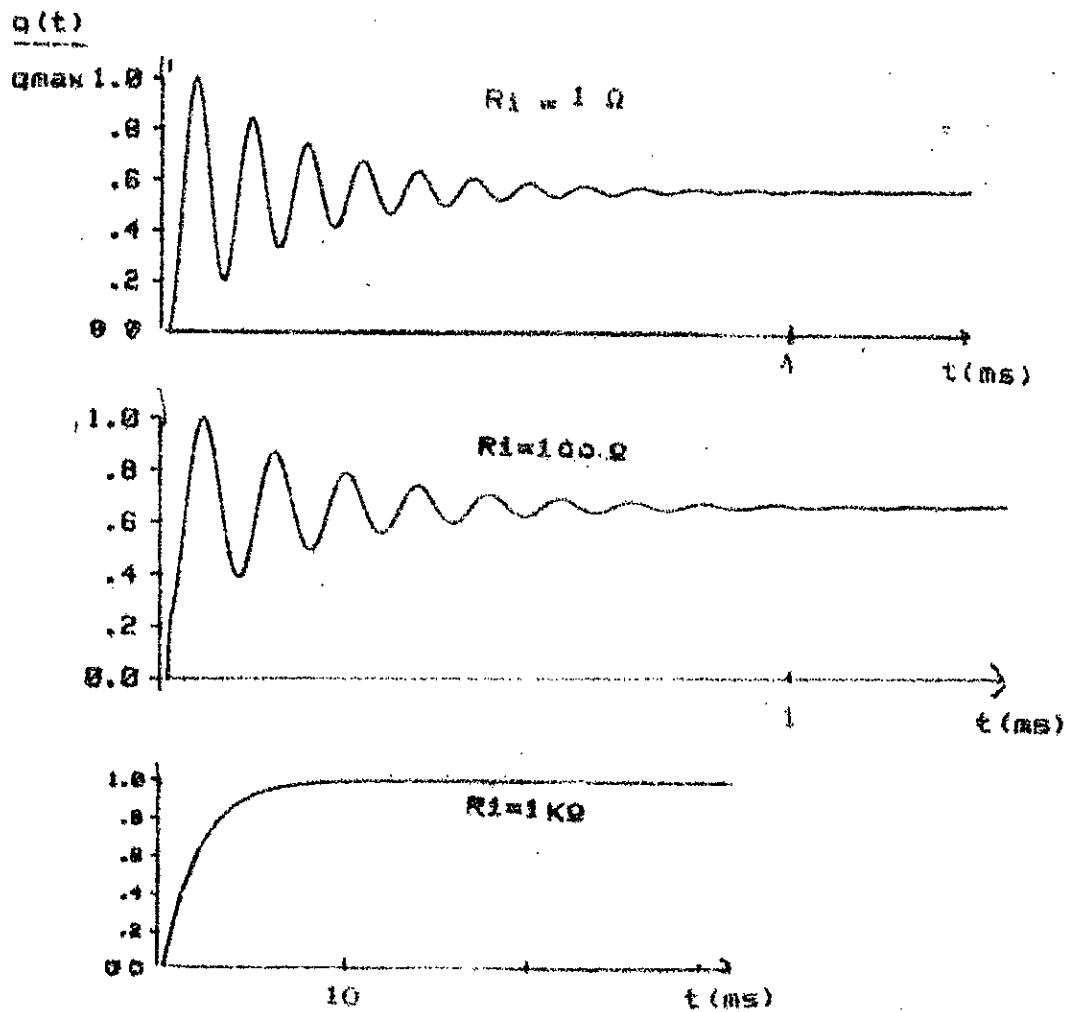


Fig.27 : réponses indicielles en fonction du gain R_i

3/ Influence de la tension pilote

Dans la dérive du point de polarisation, la stabilité de la tension pilote est le facteur le plus important. Dans notre cas, cette tension est obtenue par l'intermédiaire d'un convertisseur numérique-analogique qui fonctionne avec une tension générale d'alimentation déjà stabilisée.

4/ Mesures stabilisatrices

Etant donnée l'influence du gain statique sur la valeur du coefficient d'amortissement, la première mesure a été de choisir des amplificateurs à gain pas trop élevé.

Pour améliorer la stabilité du système; nous avons opté par ailleurs, pour l'utilisation de capacités shunts C1 et C2 (Fig.28).

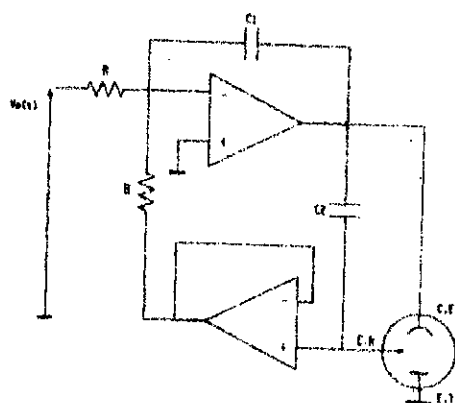


Fig.28 : configuration additionnelle avec capacités de stabilisation

La capacité C1 est utilisée couramment et existe dans la majorité des potentiostats de construction industrielle [17].

L'introduction d'une deuxième chaîne de réaction nous amène à une fonction de transfert de la forme:

$$X'' = \frac{K}{K + K r_1 \cdot p + K r_1 \cdot r_2 \cdot p^2 + p^3} \quad \text{avec } r_1 = R \cdot C_1$$

L'étude des réponses indicielles (Fig.29) de cette fonction de transfert a permis de mettre en évidence le fait que la capacité C1 permettait d'augmenter effectivement l'amortissement du système et donc son degré de stabilité, mais des valeurs élevées de r1 ($> 10^{-3}$) correspondent à un amortissement beaucoup trop grand (bande passante trop étroite).

Il a donc fallu opter pour un compromis où la valeur du dépassement indicial, amplitude relative de la première oscillation est de l'ordre de 20% ($C_1 = 1 \text{ nF}$). Quant à la capacité C2, on voit immédiatement sur le schéma de la Figure 30 où Rr et Cr sont dues à l'électrode de référence, qu'elle tend à faire décroître le déphasage introduit par le cellule.

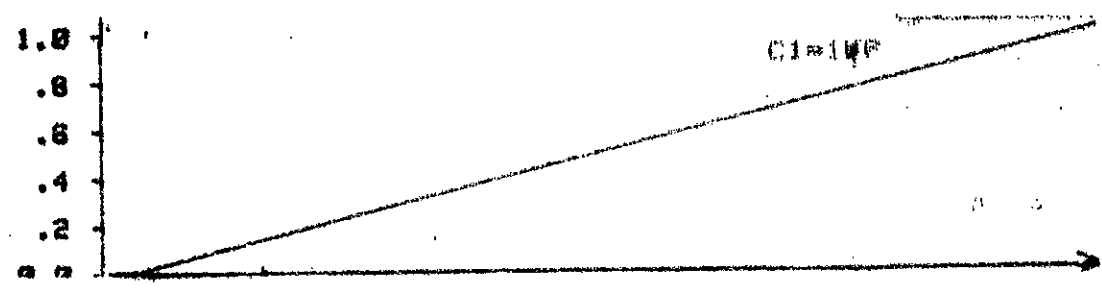
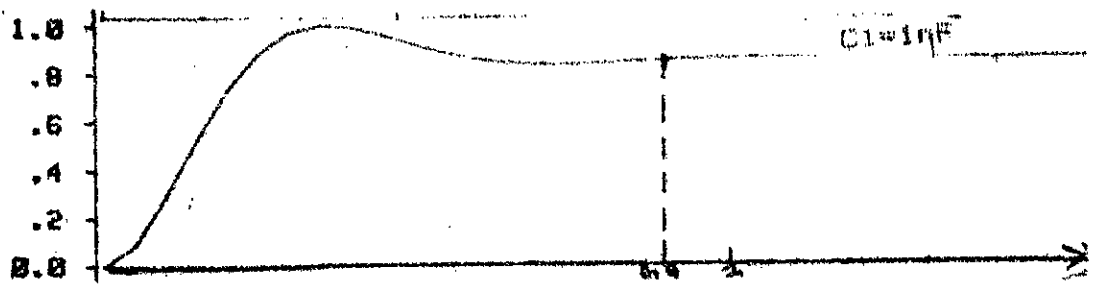
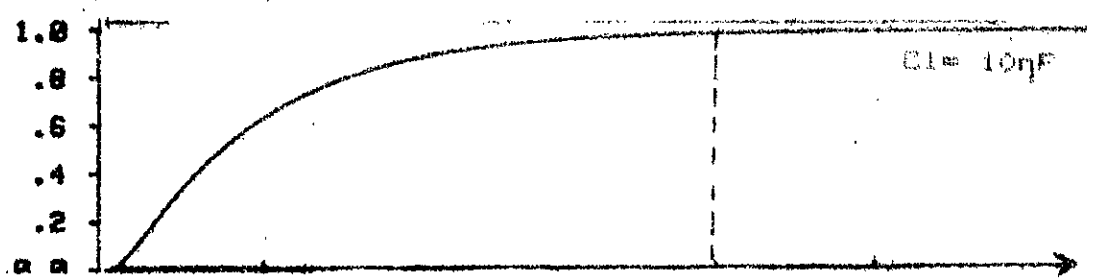
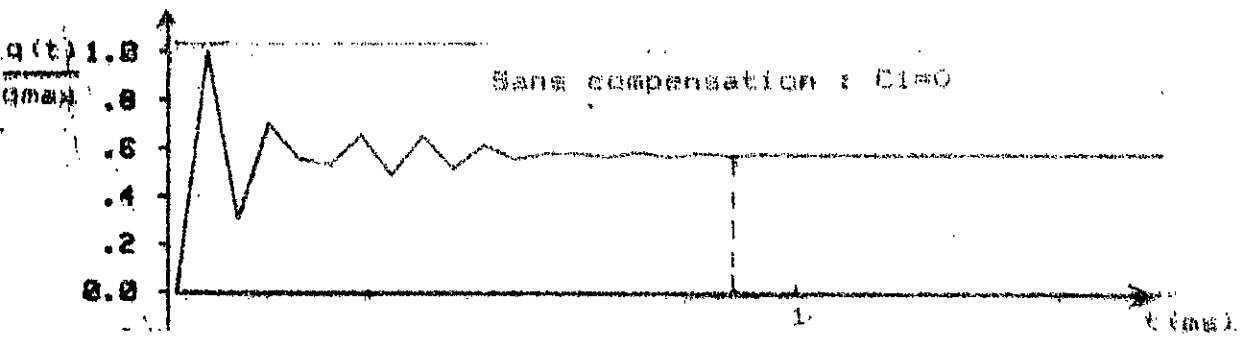


Fig.29 : réponses indicielles pour C_1 variable.

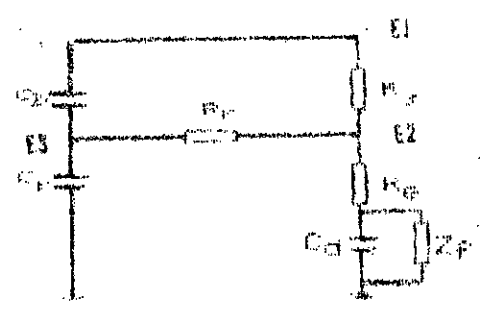


Fig.30 : influence de la capacité C_2

pour $R_u=0$, $Z_f \rightarrow \infty$, la fonction de transfert du système sera:

$$X'''' = \frac{1}{1+2(A3 \cdot G)^{-1}}$$

avec $A3=E3/E1$.

Le tracé de la fonction de transfert $E3/E1$ (Fig.31) pour des valeurs croissantes de $\tau=RrC2$ et pour les valeurs usuelles [57] de $R_s=1K\Omega$, $C=1\mu F$ (pour le cas le plus défavorable où $R_e=0$ et $Z_f \rightarrow \infty$) montre que le déphasage se déplace vers les valeurs positives avant de redescendre vers zéro, ce qui est de loin préférable, sur le plan de la stabilité marginale, au déphasage initial de -90° avant l'adjonction de la capacité shunt $C2$.

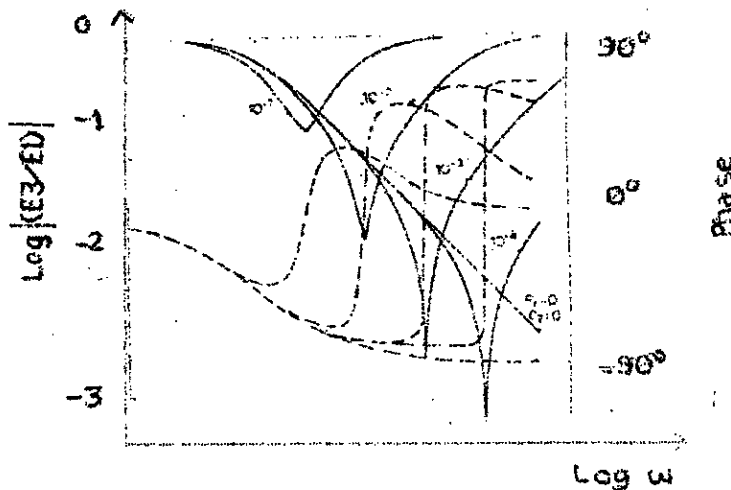


Fig.31 : fonction de transfert $E3/E1$.

3/ Précision du potentiostat

Le système de régulation est un système de classe zéro [60]. Il s'ensuit que l'erreur statique est inversement proportionnelle à K , gain en boucle ouverte. On voit ainsi apparaître le compromis entre stabilité et précision. Si on impose au potentiostat une excursion linéaire de tension d'amplitude E ; l'erreur est proportionnelle au temps, sa valeur maximale est E/K . Si l'on applique une entrée de la forme $X(t)=X_m \cdot \sin \omega t$, on sait qu'en régime établi, toutes les grandeurs du système sont des

fonctions sinusoïdales du temps de même pulsation que X. Soient e_m et E_m les amplitudes de l'erreur e et du signal d'erreur e ($e=Ke$) et Y la sortie (Fig. 32).

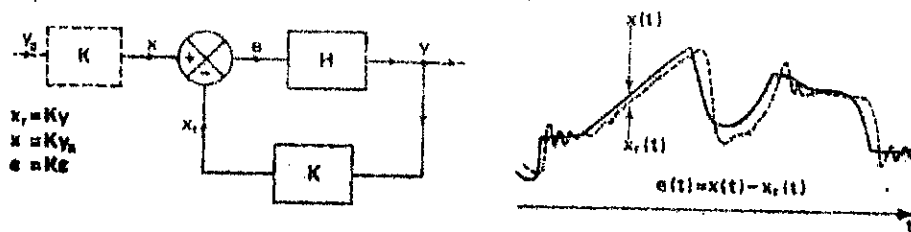


Fig. 32 : signal d'erreur

$$X_r = K \cdot Y_a ; e = K \cdot \varepsilon \text{ et } -T = K \cdot H = X_r / e$$

On a :

$$\frac{e_m}{Y_m} = \frac{E_m}{X_m} = \frac{1}{|1 + T(j\omega)|}$$

La précision en régime harmonique, pour une valeur donnée de ω , est d'autant meilleure que le gain réduit en boucle ouverte G est plus grand avec $G = 20 \cdot \log |T(j\omega)|$. Mais, en pratique, $|T(j\omega)|$ dépend de la pulsation ω et diminue quand celle-ci augmente, de sorte qu'on obtient les résultats suivants, ω_{co} étant la pulsation pour laquelle $|T(j\omega)| = 1$:

- Si $\omega \ll \omega_{co}$, $|T| \gg 1$: la précision est bonne, $E_m/X_m = (1/|T(j\omega)|) \ll 1$ et $X_r = X$
- Si $\omega \gg \omega_{co}$, $|T| \ll 1$: la précision est médiocre, $(E_m/X_m) \approx 1$ et $e = X$

La précision en régime harmonique n'est acceptable que pour $\omega \ll \omega_{co}$, l'erreur e étant d'autant plus faible que ω_{co} est grand.

4/ Influence du bruit

Le système asservi agit comme un filtre passe-bas et coupe les fréquences élevées. Il apparaît ainsi qu'une bande passante très grande, favorable à une bonne précision vis à vis de X , a l'inconvénient de rendre le système trop sensible aux perturbations de fréquences élevées.

Ces considérations nous ont amené à opter pour la configuration de la figure 28. Les valeurs des éléments ont été choisies de manière à obtenir un compromis acceptable stabilité-bande passante (12KHz).

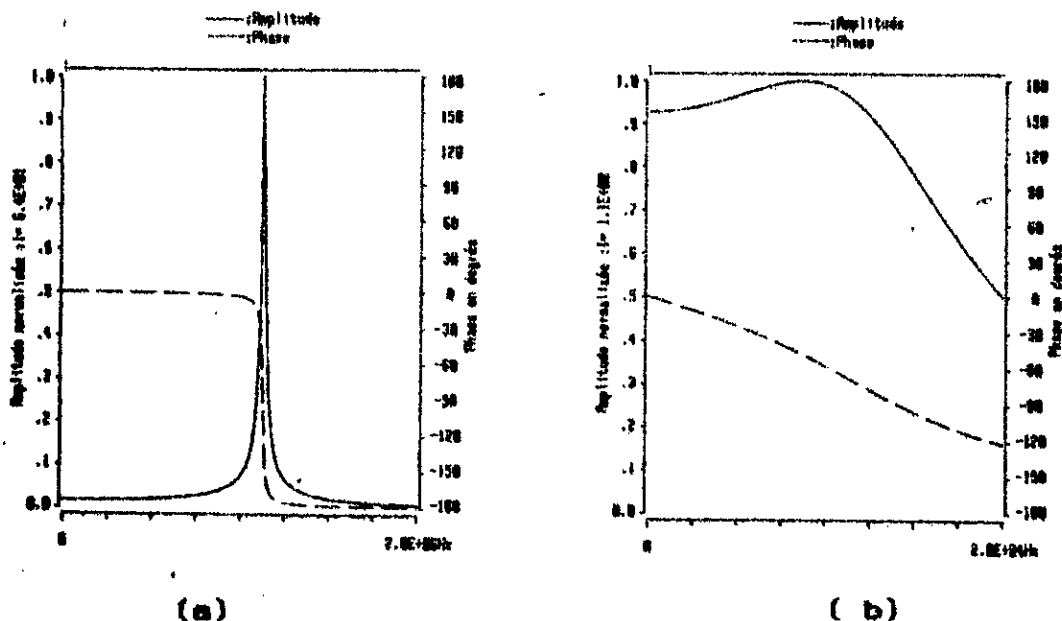


Fig.33 : Comparaison des réponses en fréquence du potentiostat sans (a) et avec (b) capacités de stabilisation.

II-1-4 Réalisation de l'horloge d'échantillonnage

Pour pouvoir utiliser le principe de la détection synchrone, nous avons généré un signal carré $R(t)$ synchrone du système du signal sinusoïdal $X(t)$ d'attaque de la cellule. Il est obtenu par l'intermédiaire d'un détecteur de zéro. Par ailleurs le traitement numérique nécessite un échantillonnage du signal analogique recueilli, $S(t)$. L'horloge d'échantillonnage doit être en phase avec le signal $R(t)$ et de fréquence $N.f$; N étant le nombre d'échantillons par période et f la fréquence de $R(t)$ et donc, de $S(t)$. La solution utilisée, valable sur un large domaine de fréquences, est un montage avec une boucle à verrouillage de phase (phase locked loop ou PLL).

II-1-4-1 principe de la boucle à verrouillage de phase

La fonction d'une telle boucle consiste à comparer la phase, θ_1 , d'une onde incidente à celle, θ_2 , d'une référence interne dont la fréquence est asservie à celle de l'incidente: la figure 34 rappelle sa structure générale

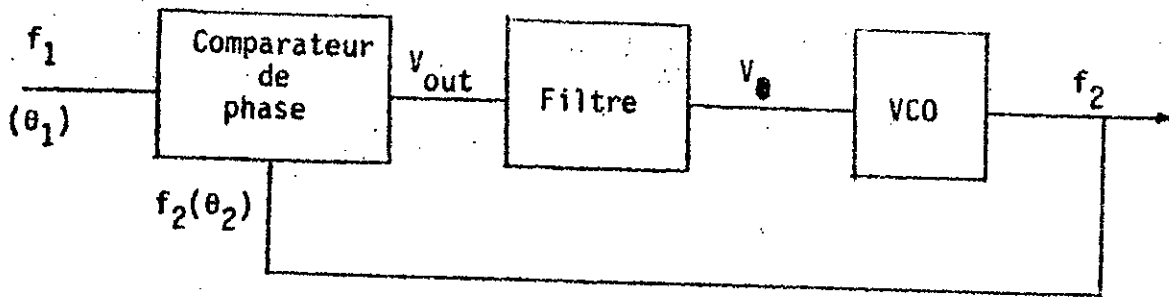


Fig.34 : Structure d'une boucle à verrouillage de phase.

Lorsque la boucle est "accrochée", la fréquence f_0 à laquelle travaille le VCO est égale à la fréquence du signal de commande extérieur f_1 .

Le déphasage entre les deux ondes dépend de la nature du comparateur de phase utilisé. Dans notre cas nous avons utilisé un circuit intégré, le CD4046, comprenant un comparateur à coïncidence de phase. Les signaux dont il s'agit de comparer la phase sont des créneaux; le signal de sortie a une valeur moyenne qui est directement proportionnelle au déphasage ϕ entre les deux signaux d'entrée. Cette moyenne V_0 est extraite par un simple filtrage R,C. Tant que la phase θ_1 du signal incident est différente de celle θ_2 du signal de retour, V_0 varie. La variation de fréquence du VCO qui en résulte fait diminuer l'écart entre θ_1 et θ_2 . A l'équilibre le signal d'erreur est nul ($\theta_1 = \theta_2$). Le signal incident et le signal de retour ont même phase donc, même fréquence $f_1 = f_0$.

II-1-4-2 Multiplication de fréquence

Si on intercale un diviseur de fréquence dans la boucle (Fig.33), on a $f_2=f_0/N$.

La comparaison se fait entre θ_2 et θ_1 . Lorsque le verrouillage s'opère, $\theta_2=\theta_1 \implies f_1=f_2=f_0/N$. La tension de commande du VCO est constante. Elle lui impose une fréquence f_0 constante égale à $N \cdot f_2$.

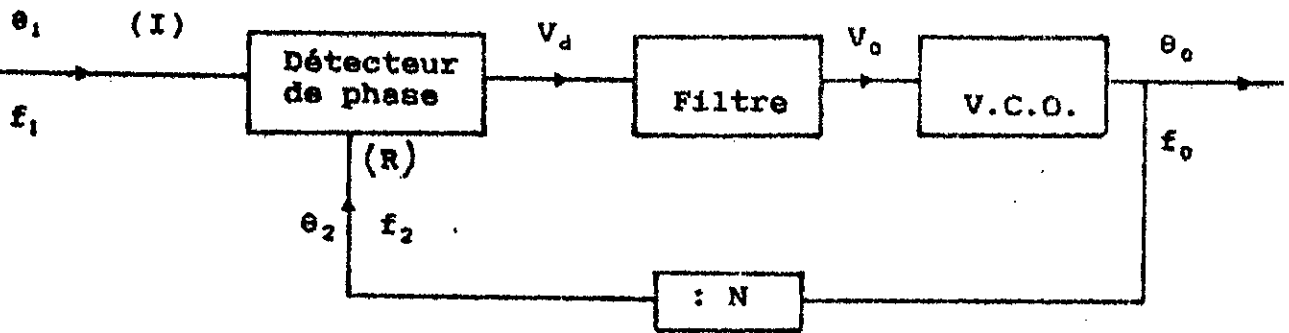


Fig.35 : circuit de multiplication de fréquence.

L'utilisation de la PLL est limitée par le fait que la fréquence de l'oscillateur varie entre deux valeurs f_{min} et f_{max} , fonctions des éléments du filtre, que l'on peut déterminer à l'aide d'abaques fournis par le constructeur. Ces deux valeurs délimitent ce qu'on appelle la plage de capture de la PLL. En dehors de cette plage la boucle ne "s'accroche" pas. Dans notre cas f_{min} a été fixée à 500 Hz, f_{max} à 12KHz:

$$H'(p) = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{K_o \cdot K_d (1/N) F(p)}{p + K_o \cdot K_d (1/N) F(p)}$$

II-2 MODULE NUMERIQUE

Il constitue l'interface entre le micro-ordinateur et la carte analogique qui délivre le signal $S(t)$, réponse de la cellule à une excitation $X(t)$, dont la fréquence peut varier de 10 mHz à 10KHz. Cette carte a deux fonctions essentielles (Fig.36):

- a-l'acquisition des données du signal analogique se traduit par:
- l'échantillonnage de ce signal et le maintien de la valeur des échantillons,
 - la conversion analogique-numérique de ces échantillons,
 - le transfert des données numériques en mémoire du micro-ordinateur.

Ces différentes étapes sont synchronisées par une logique de commande générée à partir de l'horloge d'échantillonnage.

b-la conversion numérique-analogique de données provenant du micro-ordinateur et destinées à la carte analogique.

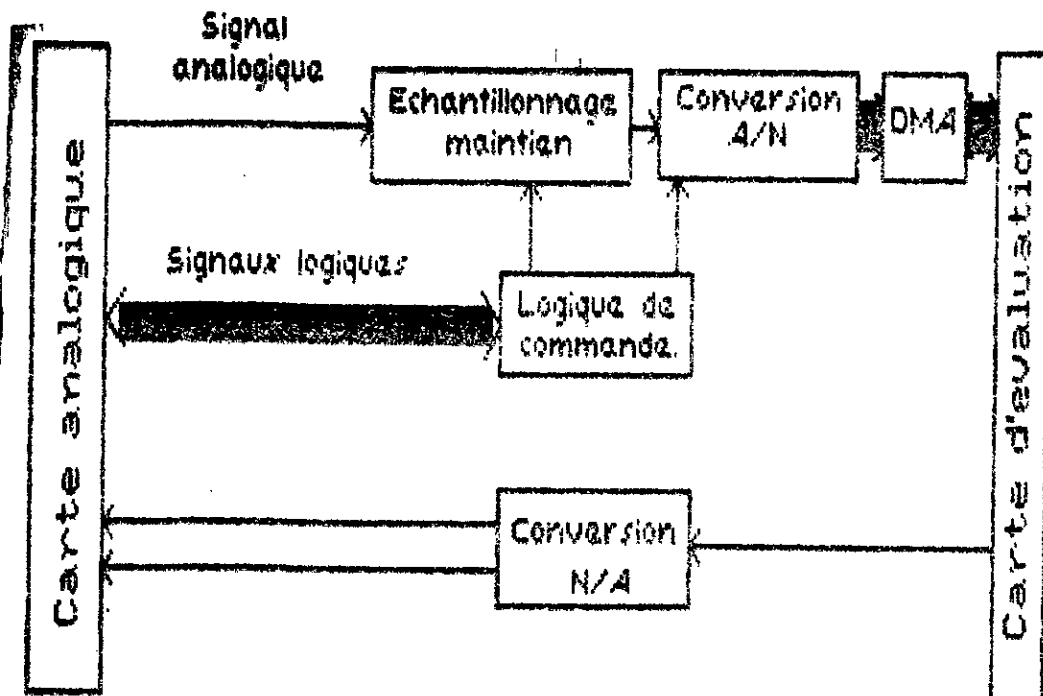


Fig.36 : synoptique de la carte numérique.

II-2-1 Techniques à mettre en oeuvre

II-2-1-1 Conversion analogique-numérique

Elle fait correspondre au signal analogique d'entrée $X(t)$ une suite de nombres X_k usuellement codés sous forme binaire. Chaque nombre correspond à l'amplitude de $X(t_k)$ d'un échantillon du signal prélevé à l'instant t_k . Chacun de ces échantillons peut prendre en principe une infinité de valeurs du fait de la nature analogique du signal. Toutefois, la précision avec laquelle ces amplitudes peuvent être connues est nécessairement limitée par toutes sortes de considérations pratiques. On est amené à remplacer la valeur exacte de l'échantillon par la plus proche valeur approximative tirée d'un assortiment fini de valeurs discrètes. Chacune de ces valeurs discrètes est alors codée sous forme binaire. Ce nombre est compris entre deux valeurs limites qui fixent la plage de conversion. Chaque nombre X_k représente ainsi un ensemble de valeurs analogiques contenues dans un intervalle de largeur Δ_k appelé pas de quantification. On distingue les méthodes de conversion directes et indirectes.

Pour des raisons de complexité - donc de coût - et de précision, on emploie généralement des convertisseurs à approximations successives basés sur la seconde méthode. L'inconvénient de cette dernière est sa lenteur en raison de sa nature sérielle [49].

a- quantification.

La quantification est une règle de correspondance entre le nombre infini des valeurs possibles du signal d'entrée $X(t)$ et un nombre fini de valeurs assignées au signal de sortie $X_q(t)$. La loi de quantification de loin la plus fréquemment utilisée est la loi uniforme qui revient à une subdivision de la plage de conversion en pas égaux. Toutes les valeurs d'entrée appartenant au même intervalle sont donc représentées par le même niveau quantifié. Un tel processus introduit naturellement une distorsion : $a(t) = X_q(t) - X(t)$.

Cette distorsion est proportionnelle au nombre de bits n du convertisseur. Celui nous avons utilisé, l'ADC 804, est un convertisseur à 8 bits dont la plage de conversion est de 5V.

Cette dynamique a été ramenée à $-5V \rightarrow +5V$ afin de permettre l'acquisition d'échantillons négatifs. Le temps de conversion quant à lui est de 100 μ s.

b-variation du signal pendant la durée de conversion

La conversion analogique-numérique n'est pas une opération instantanée. Soit V la plage de conversion. Pour une loi de quantification uniforme, cette plage est subdivisée en 2^n intervalles de largeur constante $q=V/2^n$. La procédure de conversion assigne alors la valeur $X_k=kq$ à chaque échantillon d'amplitude comprise entre $kq-q/2$ et $kq+q/2$.

Si le signal varie pendant la durée de conversion τ_c , le résultat numérique risque d'être incorrect. En première approximation, la variation dx du signal analogique pendant la durée τ_c vaut :

$$dx = \tau_c \cdot (dx/dt)$$

Une exigence de précision courante est de limiter la variation de dx à $d/2$. L'erreur globale introduite est donc :

$$(dx/dt)_{\max} = d/(2 \cdot \tau_c) = V/(2^{n+1} \cdot \tau_c)$$

On arrive ainsi [49], pour un signal sinusoïdal à une fréquence maximale tolérée $f_{\max} = (1/2^{n+1} \pi \tau_c)$ et pour un signal aléatoire gaussien à :

$$B_{\max} = 1.73 \cdot (1/(2^{n+1} \pi \cdot \tau_c))$$

Pour $n=8$ et $\tau_c=100\mu$ s, on obtient $f_{\max}=6.22$ Hz et $B_{\max}=10.76$ Hz

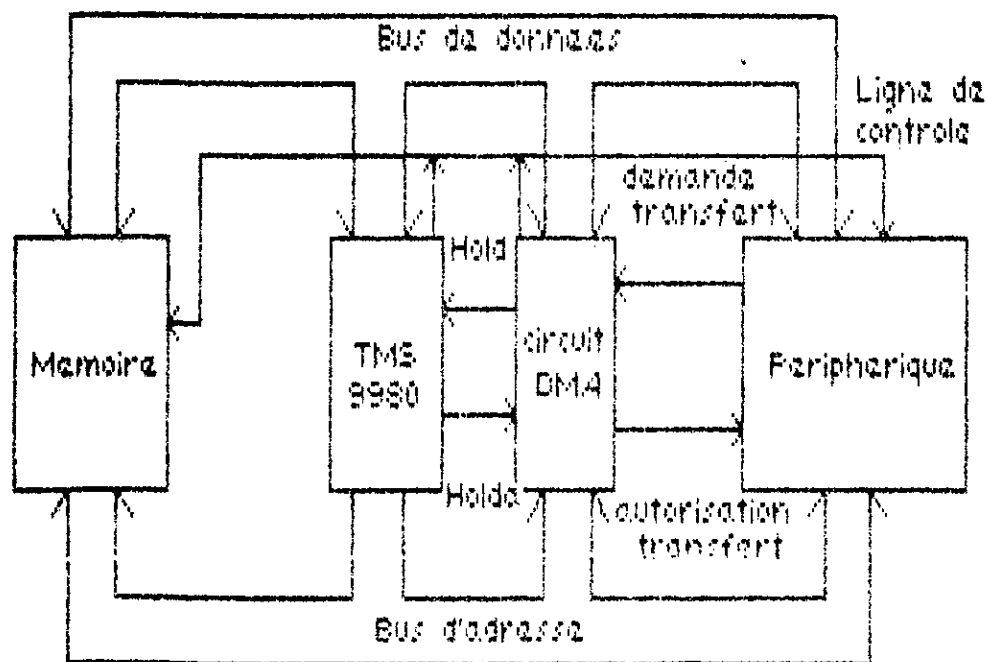
c-mémorisation analogique temporaire par échantillonneur-bloqueur

Un convertisseur, de durée de conversion τ_c , est en principe capable de travailler à une fréquence d'échantillonnage $f_e=1/\tau_c$. En vertu du théorème d'échantillonnage, la fréquence maximale du signal d'entrée pourrait donc atteindre $B_{\max}=1/2\tau_c$. C'est une valeur de $2^n \pi$ plus élevée que les fréquences limites tolérées. Les possibilités du convertisseur sont dans ce

ces, largement sous-employées. On évite cet inconvénient en utilisant un circuit de mémorisation temporaire de la valeur de chaque échantillon pendant la durée de conversion.

II-2-1-2 Transfert des données à l'unité centrale

Une étude des différents modes d'entrée-sortie offerts par la carte d'évaluation utilisée a dégagé trois possibilités [63]: le mode entrelacé avec la mémoire, le mode "CRU" spécifique à la famille TMS 9900 (Controler Unit Register) et l'accès direct mémoire ou DMA (Direct Memory Acces). Les deux premiers sont les plus simples mais un calcul rapide a permis de constater qu'ils étaient trop lents pour notre application, du moins à partir d'une certaine fréquence, aussi avons-nous intégré, à notre carte numérique, un contrôleur d'accès direct en mémoire. Le synoptique d'un échange DMA est représenté sur la figure 37.



Hold: Signal du CDMA indiquant au CPU qu'un transfert est demandé.
Holds: signal d'acquittement du CPU, indiquant au CDMA que la demande de transfert est prise en compte.

Fig.37 : synoptique d'un échange DMA.

II-2-1-3 Conversion numérique-analogique

Un convertisseur numérique analogique est un dispositif produisant une grandeur de sortie quantifiée Y qui possède 2^n valeurs distinctes. Celui que nous avons utilisé (DAC 83D) est à loi uniforme, les valeurs Y étant régulièrement réparties sur une plage allant de zéro à $2^n \cdot q$ selon la loi [49]:

$$Y = q \cdot (S_1 \cdot 2^{n-1} + \dots + S_n \cdot 2^0)$$

où q est le pas de quantification. La grandeur de sortie Y est un courant.

Le fonctionnement de notre "carte analogique" a nécessité des tensions de commande provenant de la "carte numérique". Ces tensions sont obtenues par l'intermédiaire de deux DAC 83D. La dynamique de ces derniers étant de 0-5V, elle a été ramenée à $-2.5V \rightarrow +2.5V$, par l'addition d'une tension de $-2.5V$ dérivée de l'alimentation.

II-2-2 conception du module numérique

Elle dérive de considérations tant sur le type de signaux à acquérir (bruités ou non), de leur gamme de fréquences et du traitement associé que des contraintes dues aux circuits utilisés.

II-2-2-1 Considérations sur la fréquence d'échantillonnage

Vu la méthode de traitement choisie et l'utilisation de convertisseurs relativement lents nous avons essayé de déterminer le nombre d'échantillons optimum qui nous permettrait de faire nos mesures avec la plus grande précision possible. Si on appelle N_t le nombre d'échantillons total sur toute la durée d'observations, N le nombre d'échantillons par période et P le nombre de périodes, on a :

$$N_t = N \cdot P$$

La rapidité des convertisseurs limite N en haute fréquence alors

que P doit être réduit en basse fréquence pour que la durée de la mesure ne soit pas trop importante. Partant de ces deux contraintes nous avons cherché à optimiser Nt en absence puis en présence de bruit en jouant, soit sur N soit sur P.

II-2-2-1-1 Signal non bruité

La démodulation synchrone revient au calcul de:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A \cdot S(t) \cdot R(t) dt$$

R(t) étant le signal synchrone utilisé.

Si on considère un signal non bruité $S(t) = A \cdot \sin(\omega t + \phi)$, il suffira de faire la moyenne du produit sur une période pour retrouver:

$$A_x \propto \cos \phi \text{ ou } A_y \propto \sin \phi$$

Considérons le cas où $R(t) = \sin \omega t$.

On a :

$$A_x = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A \cdot \sin(\omega t + \phi) \cdot \sin(\omega t) dt$$

$$= \frac{A}{2} \cos(\phi) - \frac{A}{2T} \int_0^T \cos(2\omega t + \phi) dt = \frac{A}{2} \cos(\phi)$$

donc le nombre minimum d'échantillons nécessaire à notre calcul correspondra au nombre d'échantillons nécessaire pour que le calcul discret de l'intégrale se fasse avec une précision acceptable. Le passage de la forme continue à la forme discrète nous donne :

$$A_x = \frac{A}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \sin(\omega_i \delta t + \phi) \cdot \sin(\omega_i \delta t)$$

δt est la période d'échantillonnage avec, $T = N \cdot \delta t$

L'expression précédente peut aussi s'écrire:

$$Ax = \frac{A}{2} \cos(\varphi) - \frac{A}{2N} \sum_{i=0}^{N-1} \cos(\omega i \delta t + \varphi)$$

Le calcul de la somme de cette expression nous donne:

$$Ax = \frac{A}{2} \cos(\varphi) - \frac{A \cdot \sin(\omega N \delta t)}{2N \sin(\omega \delta t)} \cos((N-1)\omega \delta t + \varphi)$$

$$Ax = \frac{A}{2} \cos(\varphi) - \frac{A \cdot \sin(2\pi)}{2N \sin(\frac{2\pi}{N})} \cos(\frac{2\pi}{N} (N-1) + \varphi)$$

De cette expression, on déduit que pour $N \gg 2$, $Ax = \frac{A}{2} \cos(\varphi)$

Il suffit donc de trois échantillons pour que notre moyenne linéaire converge vers le même résultat que l'intégrale.

Un programme de calcul de cette moyenne nous a permis de constater que la précision de la méthode n'est limitée que par celle du calculateur.

Les calculs précédents ayant porté sur un signal non bruité, nous avons voulu évaluer l'erreur introduite par l'adjonction d'un bruit.

II-2-2-1-2 Signal bruité

Le problème consiste à déterminer non plus l'erreur due au passage de l'intégrale à la somme discrète mais celle relative à un nombre limité d'échantillons et donc, à un rejet incomplet du bruit.

Comme il a été souligné, la méthode de corrélation offre dans ce cas, une amélioration du rapport signal sur bruit fonction du nombre Nt d'échantillons utilisés. Le développement apporté à ce sujet concerne une diminution de la variance du bruit, donc de son écart type.

Ces deux paramètres ne sont pas des erreurs au sens déterministe mais définissent une probabilité (gaussienne) d'erreur.

Pour étudier le gain en rapport signal sur bruit apporté par la corrélation, nous avons généré un bruit gaussien de moyenne nulle, de variance σ . Nous avons ensuite évalué l'amélioration, introduite par la corrélation, de cette variance en fonction de Nt .

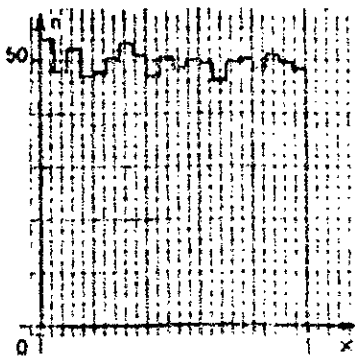
a/génération d'un signal pseudo-aléatoire gaussien

La génération d'un signal pseudo-aléatoire possédant une distribution gaussienne, à partir d'un signal pseudo-aléatoire à distribution uniforme, est une application directe du théorème bien connu en statistique, appelé théorème central-limite [64]. Ce théorème indique qu'une variable aléatoire, obtenue par combinaison linéaire de variables aléatoires indépendantes de distribution quelconque, possède une distribution approximativement gaussienne.

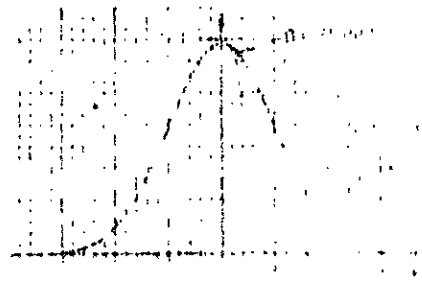
A partir de N échantillons d'un signal pseudo-aléatoire $u(i)$ à distribution uniforme, facilement généré par voie numérique, la transformation de Hadamard [65] d'ordre N produit N échantillons d'un signal $q(i)$. Même si les $u(i)$ sont statistiquement indépendants, les $q(i)$ ne le sont pas à cause de la nature particulière de la combinaison linéaire choisie. On effectue alors un changement de signe aléatoire sur les $q(i)$.

Le nouveau signal ainsi obtenu possède une distribution gaussienne.

Sans aller jusqu'à l'application du théorème central limite, la mise en oeuvre d'un algorithme [65] a permis, par la sommation de N variables aléatoires indépendantes uniformément réparties entre $-1/2$ et $1/2$, de générer un bruit gaussien de variance unité (Fig. 38).



(a)



(b)

Fig.38 : répartition uniforme (a) et gaussienne (b)

La répartition uniforme de la fig.38-a est obtenue en mettant en oeuvre la relation $i_{n+1} = ki_n \pmod{2^p}$ où i et k sont des entiers p le nombre de bits du calculateur utilisé, bit de signe exclu.

En raison du nombre fini d'états de ce calculateur, on retrouve inéluctablement un état X_0 déjà obtenu et les états suivants se succèdent alors de la même façon que lors du premier passage par X_0 . Pour avoir une périodicité maximum, il faut choisir:

$$i_0 \text{ impair}$$

$$k = 8m \pm 3$$

Cette périodicité est alors de 2^{p-2} .

Pour obtenir une variable aléatoire uniformément répartie sur $(0,1)$, il faut diviser le résultat par 2^p . La variable gaussienne Y est obtenue par:

$$Y = \sum_{i=1}^n x_i \text{ avec } p_i(x_i) = 1 \text{ pour } -1/2 \leq x_i \leq 1/2$$

alors :

$$E(Y) = \sum_{i=1}^n E(x_i) = 0$$

$$E(Y^2) = \sum_{i=1}^n E(x_i^2) = n/12$$

et

$$P_Y(Y) = p_1(Y) * \dots * p_n(Y)$$

où $*$ représente l'opérateur de convolution.

Pour $n=12$, le produit de convolution approche $(1/\sqrt{2\pi})\exp(-Y^2/2)$ de façon convenable comme le montre la figure 38-b.

Nous avons donc mis en oeuvre:

$$i_0 \text{ impair}$$

$$i_{n+1} = K i_n$$

$$x_n = i_n 2^{-p}$$

$$Y_p = -6 + \sum_{k=1}^n x_{12p-k+1}$$

Le résultat obtenu, pour $p=500$, est illustré par la figure (39a).

L'histogramme correspondant est représenté par la figure (39b).

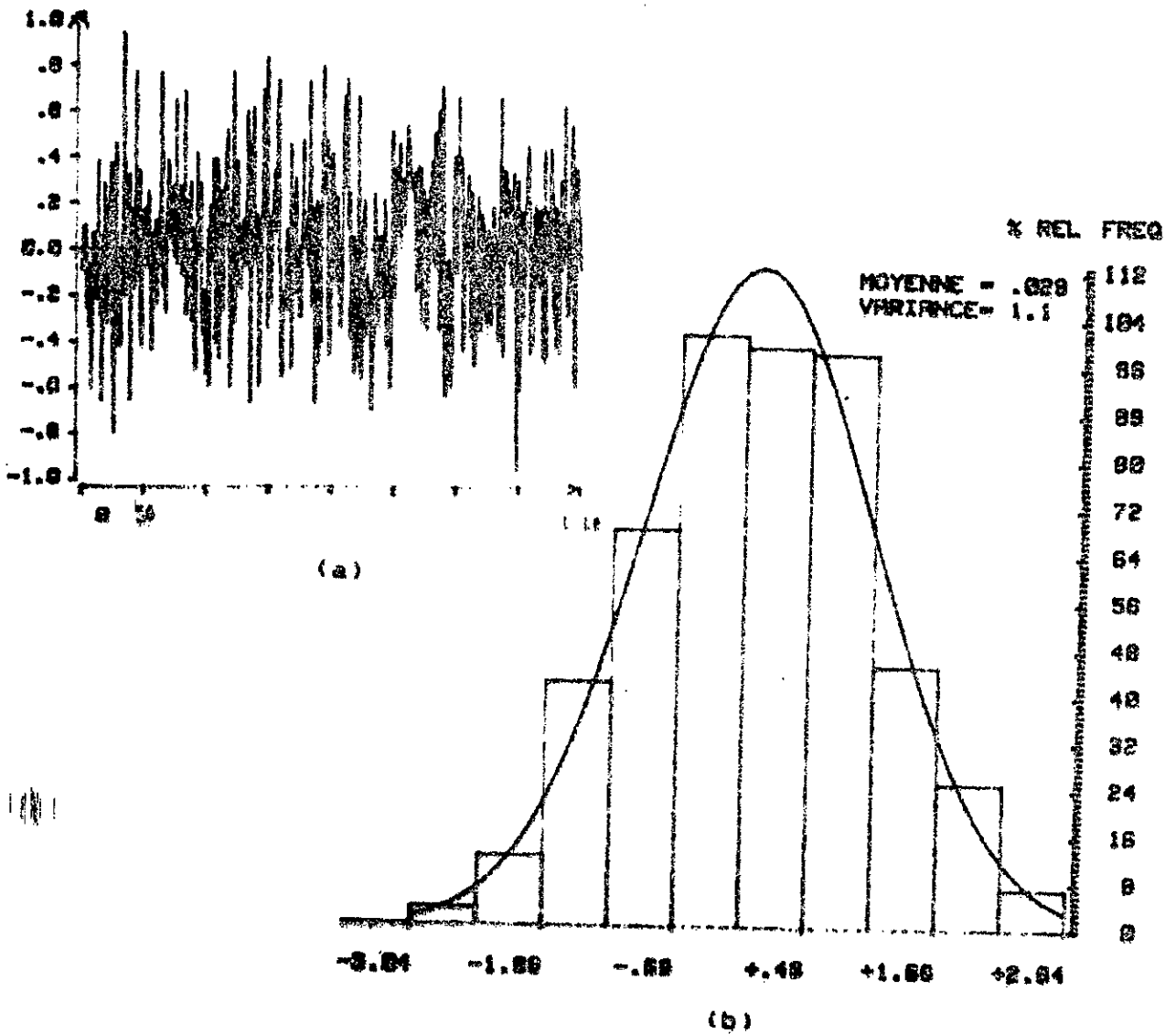


Fig.39 : bruit généré sur 500 points.(a) et son histogramme (b)

b/Amélioration apportée par l'opération de corrélation

Nous savons que cette amélioration du rapport S/B revient à un rejet du bruit proportionnel au nombre d'échantillons N_t . Nous avons donc réalisé, à partir d'un bruit simulé et pour N_t variable, les corrélations suivantes:

$$E_{rs} = \frac{1}{N_t} \sum_{i=0}^{N-1} \cos(\omega_i \delta t) \cdot b(i \delta t)$$

$$E_{rc} = \frac{1}{N_t} \sum_{i=0}^{N-1} \sin(\omega_i \delta t) \cdot b(i \delta t)$$

E_{rs} et E_{rc} représentent la distribution de l'erreur, pour la partie réelle et la partie imaginaire, de la fonction de transfert recherchée. La figure 40 illustre les résultats obtenus pour diverses valeurs de N_t et ce, pour N et P variables.

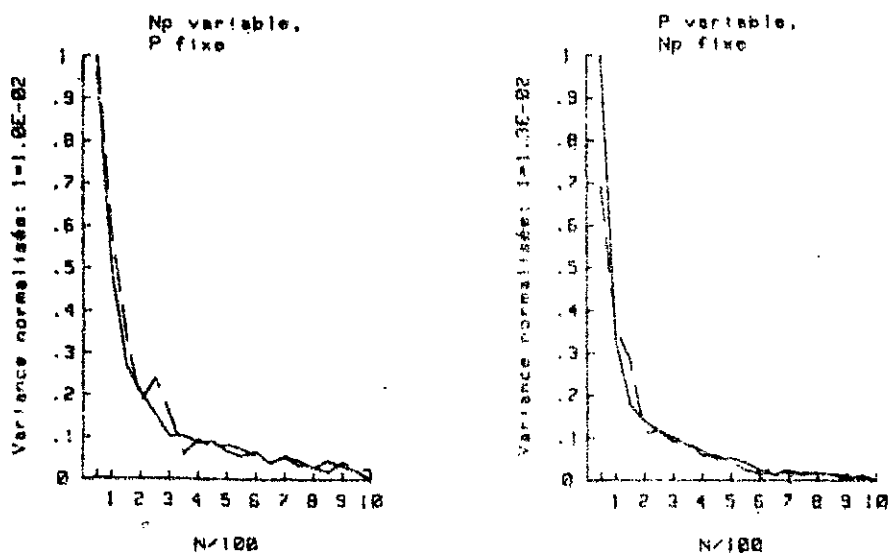


Fig.40 : amélioration, en fonction de $N_t = N \cdot P$, de la variance du bruit dans le cas de l'estimation de $Re(Z)$ (---) et $Im(Z)$ (—).

elle diminue effectivement quand N_t augmente. Par ailleurs, cette variance est bien fonction du produit $N \cdot P$ et non pas de N ou de P .

Partant de là nous avons établi une loi d'échantillonnage portant d'une part, sur un nombre total d'échantillons fonction de la puissance de bruit à l'entrée et d'autre part, sur les valeurs respectives de N et P suivant que l'on travaille en basse fréquence (N croissant et P décroissant) ou en haute fréquence (diminution de N et augmentation de P).

II-2-2-2 Choix des signaux synchrones à utiliser

La mesure de la fonction de transfert est basée sur la démodulation synchrone. Cette dernière est réalisée par l'utilisation des fonctions orthogonales $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$. Pour faciliter son implantation sur un système minimal, nous avons envisagé la mise en oeuvre de la détection synchrone. Cette possibilité semble en effet attrayante sur le plan numérique. Le problème qui s'est posé concerne la fréquence d'échantillonnage minimale à respecter [67].

L'approximation d'un signal carré par une succession de 1 et de -1 n'est valable que si le signal en question est correctement reconstitué, ce qui nous amène à l'analyse spectrale de ce signal (Fig.41).

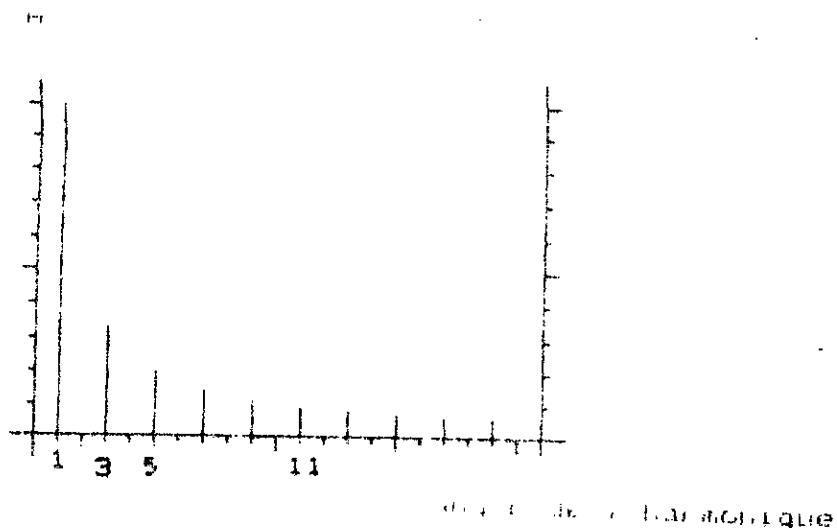


Fig.41 : Représentation spectrale du signal rectangulaire.

Soit C le rapport A_i/A_0 , A_0 étant l'amplitude de l'harmonique fondamentale et A_i celle de l'harmonique d'ordre i .

Le spectre de la figure 41 met en évidence le fait qu'on n'arrive à $C=10\%$ qu'à $i=11$. Donc, si on applique le théorème de Shannon, on voit tout de suite que la détection synchrone nous est interdite en haute fréquence puisque le nombre d'échantillons par période N est limité. Par contre en basse fréquence, on peut se permettre d'augmenter ce nombre.

Le compromis adopté consiste à utiliser, en haute fréquence, des fonctions trigonométriques jusqu'à la fréquence de 500 Hz (16 échantillons par période). Les valeurs correspondantes $\sin(\omega_i \cdot dt)$ et $\cos(\omega_i \cdot dt)$ sont enregistrés une fois pour toutes, l'occupation mémoire entraînée n'étant pas prohibitive. En basse fréquence par contre, nous utilisons la détection synchrone donc un signal rectangulaire $R(t)$ en phase avec $X(t)$ et ce, en générant une séquence de 1 et de -1; le nombre d'échantillons considérés par période étant d'au moins 32. Ce qui correspond à la synthèse du signal $R(t)$ en tenant compte des quinze premières harmoniques. La figure 42a montre que la reconstitution est alors acceptable.

Le signal $R'(t)$, déphasé de $\pi/2$, est obtenu par l'ajout d'un retard correspondant (Fig. 42b).

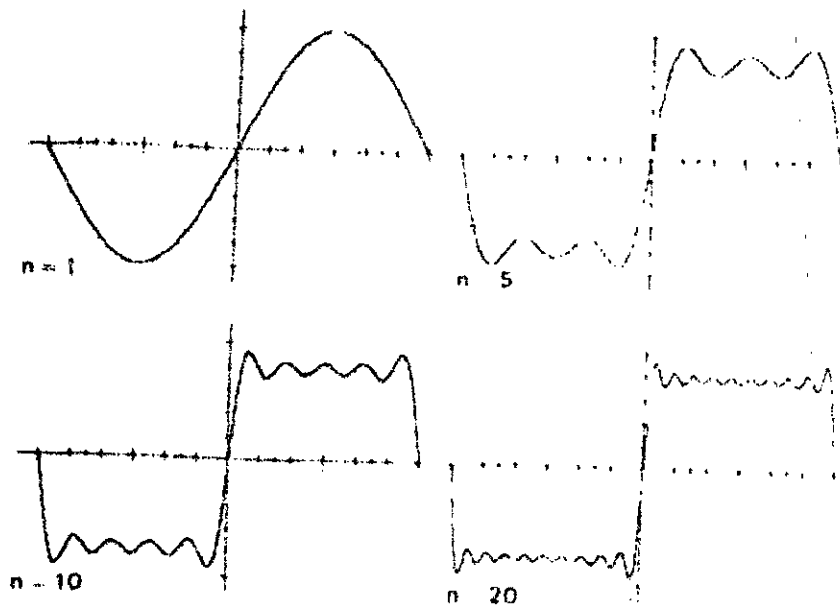


Fig. 42a : synthèse d'un signal rectangulaire à partir de n harmoniques.

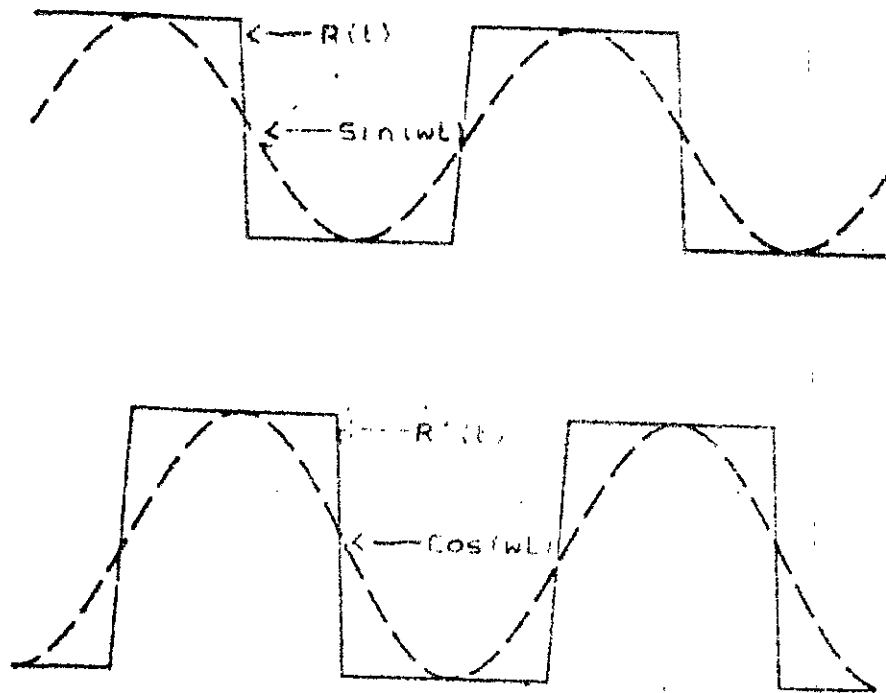


Fig.42b : signaux de démodulation pour la détection synchrone.

Un essai des résultats obtenus par l'utilisation de ces signaux dans le calcul de la corrélation (détection de la phase et de l'amplitude d'une sinusoïde simulée auparavant) a donné une erreur relative de l'ordre de 4% ; erreur inférieure à celle due au bruit.

II-2-3 Réalisation du module numérique

Les tests précédents ont mis en évidence le fait que l'optimisation de notre système impose une structure suffisamment souple pour permettre un nombre d'échantillons et un nombre de périodes variables suivant la fréquence de travail.

III-2-3-1 carte d'acquisition

La contrainte, Ne24, nous a imposé l'utilisation de quatre convertisseurs en parallèle. En effet pour $f=10\text{KHz}$, l'ADC 804 ne permet l'acquisition que d'un seul échantillon par période. Nous avons donc pensé à

recueillir les quatre échantillons nécessaires par quatre convertisseurs différents commandés par une logique qui les retarde l'un par rapport à l'autre (Fig.43).

Cette structure aboutit à un convertisseur ayant un temps de conversion de 25µs et autorise donc une fréquence d'échantillonnage maximale quatre fois plus grande que celle de départ.

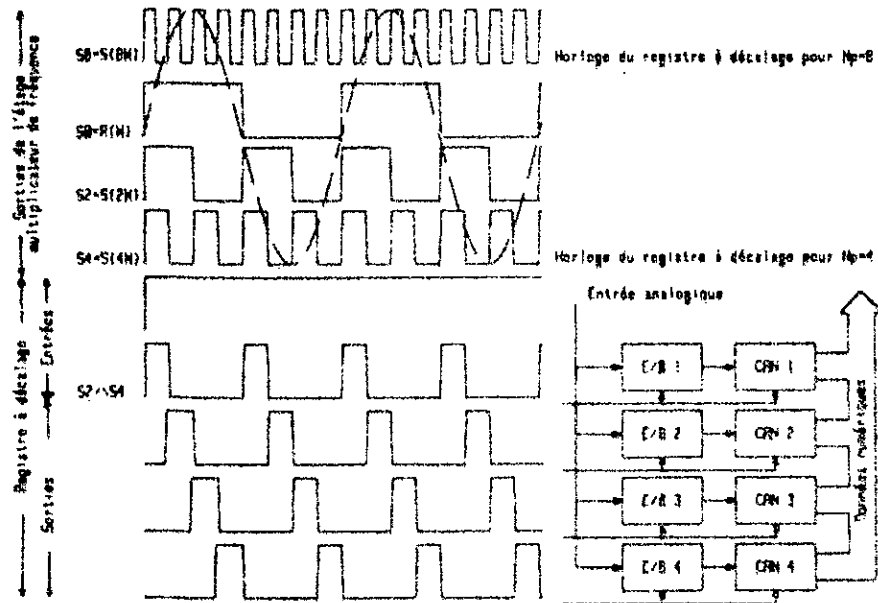


Fig.43 : structure parallèle et signaux de commande associés.

Les quatre signaux de commande ont été générés [6.3] par un registre à décalage série-parallèle dont les entrées A et B sont obtenues à partir de l'horloge d'échantillonnage (Fig.45). Il est à noter qu'un simple commutateur commandé par le micro-ordinateur permet de passer de $N_p=4$ à $N_p=8$ pour les fréquences plus basses.

Un second point à relever est lié au détachage de la PLL, nous avons vu précédemment que cette dernière n'opérait pas en dehors de la plage de capture fixée, aussi l'horloge d'échantillonnage est-elle inhibée en dessous de la fréquence limite 500 Hz.

On n'a plus besoin alors de la structure parallèle puisqu'à cette

fréquence, un seul ADC 804 peut acquérir jusqu'à 20 échantillons par période, aussi cette structure est-elle déconnectée, on ne travaille plus qu'avec un seul convertisseur: l'horloge d'échantillonnage est maintenant générée grâce à un programme de temporisation, le convertisseur utilisé étant adressé comme une position mémoire. Le choix du mode d'acquisition (rapide ou lent) est assuré par le micro-ordinateur en fonction de la plage de fréquences considérée. Les différentes possibilités d'acquisition en fonction de la gamme de fréquences sont représentées par l'organigramme de la figure 44.

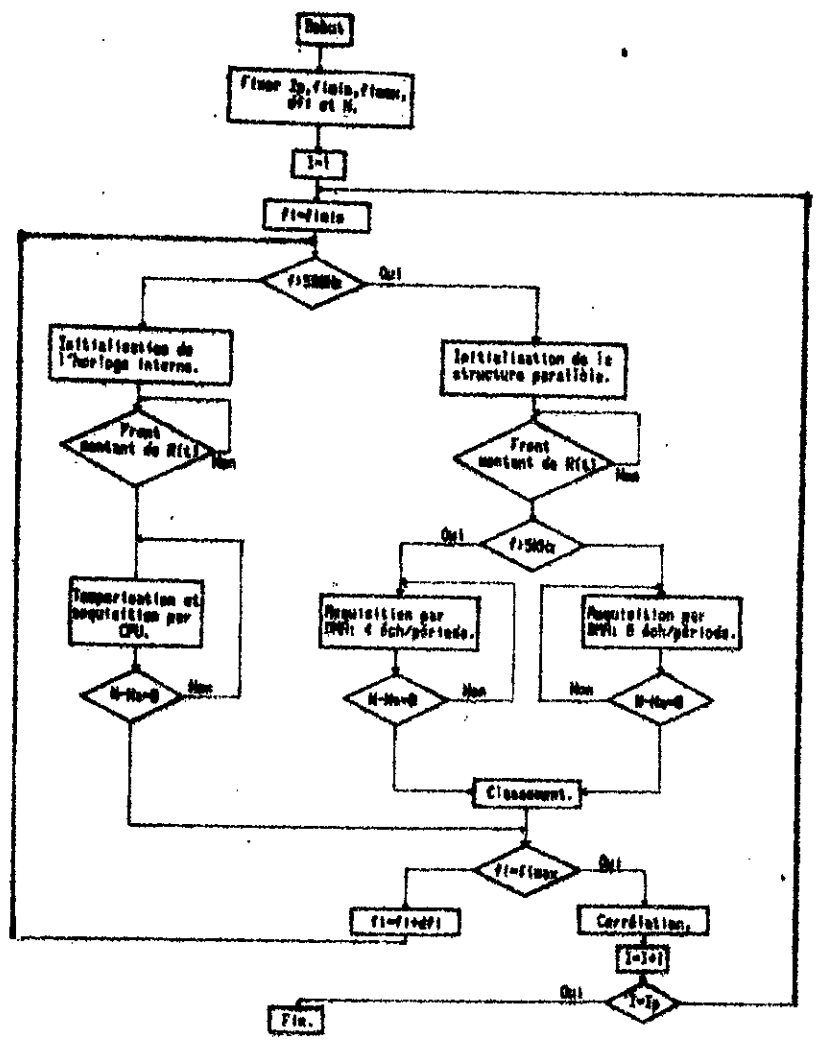


Fig. 44 : choix de la loi d'échantillonnage suivant la gamme de fréquences.

En plus du bloc conversion et logique de commande, la "carte numérique" comprend un bloc échantillonnage et maintien, un contrôleur d'accès direct en mémoire ainsi qu'une partie conversion numérique-analogique.

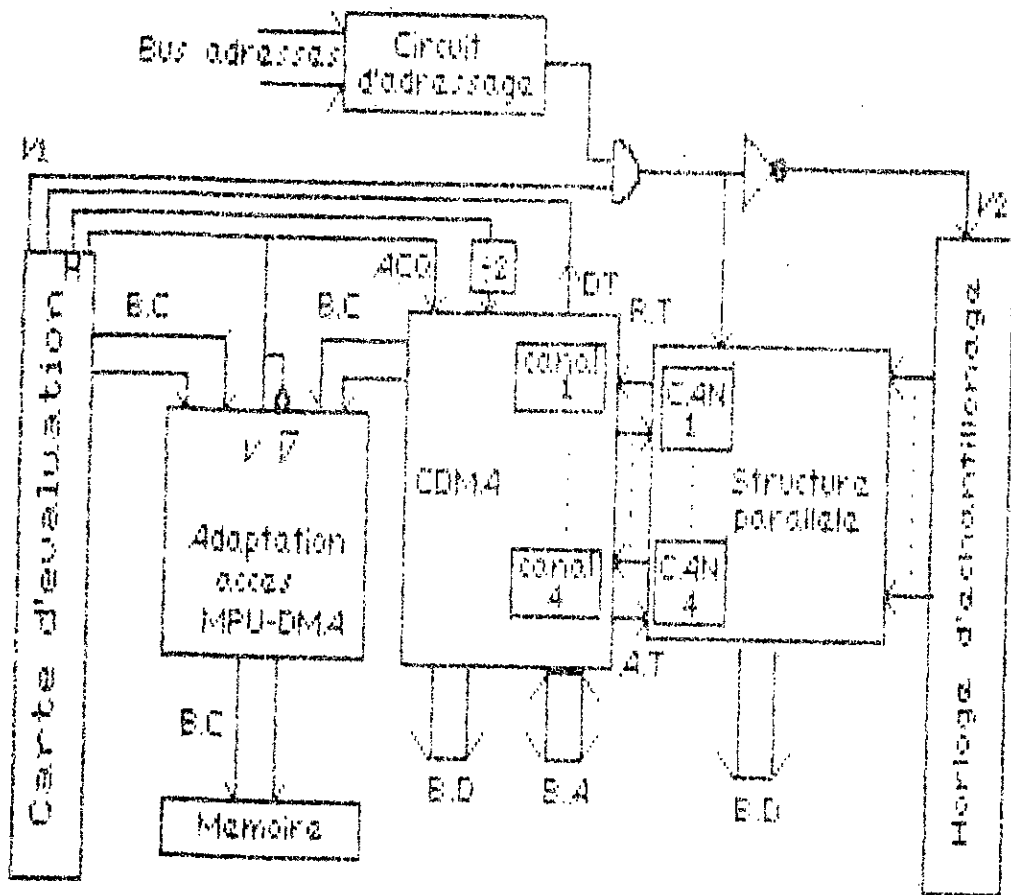
II-2-3-2 Echantillonnage et maintien

La fréquence de travail devant aller jusqu'à 10 KHz, nous avons prévu, pour chaque convertisseur, un échantillonneur-bloqueur qui permet de maintenir constante la valeur de l'échantillon pendant le temps de conversion qui est maintenant de 25µs. Les circuits utilisés ont un temps de maintien de 10µs.

II-2-3-3 Contrôle de l'accès direct en mémoire

Une dernière contrainte dans notre réalisation a été l'utilisation, avec la carte Texas d'un contrôleur d'accès direct en mémoire (MC 6844) de la famille 6800. Certains signaux du contrôleur ont ainsi nécessité une logique appropriée afin de les adapter aux signaux de la carte citée (Fig.45).

Cette adaptation a surtout consisté en l'utilisation d'un buffer 3 états qui a permis d'éviter les conflits d'accès aux lignes, de manière à ce que le système puisse aussi bien fonctionner en mode DMA pour le transfert de données qu'en mode MPU pour la programmation du contrôleur d'abord et le traitement des données ensuite. Le contrôleur utilisé comportant quatre canaux [66], nous avons associé chaque convertisseur à un canal. La demande de transfert est déclenchée par le signal "fin de conversion" de chaque convertisseur qui est "inhibé" pendant tout le transfert. A la fin de ce dernier, le contrôleur remet le convertisseur en état "possibilité de conversion".



- BC : bus de contrôle
- BD : bus de données
- AT : requête de transfert
- V1, V2 : validation mode lent/rapide
- ACQ : acquittement du processeur
- BA : bus d'adresse
- RT : requête de transfert
- H : horloge
- DT : demande de transfert
- V : validation MPU/DMA

Fig.45 : adaptation carte d'évaluation-DMAC

Notons qu'un programme de "classement des échantillons" doit être réalisé. Le plan mémoire est tel que chaque convertisseur transfère ses données vers une zone mémoire différente de celle du convertisseur précédent donc, du canal précédent. Le classement consiste à insérer après chaque échantillon de la zone 1 un échantillon de

chacune des trois autres zones. Ainsi les échantillons sont classés dans l'ordre chronologique à des adresses successives. Ce classement ne peut évidemment être fait avant la fin de l'acquisition. Cette dernière est détectée lorsque $N_t - N_a = 0$, N_a étant le nombre d'échantillons acquis et N_t le nombre fixé au départ. Quant au prélèvement des données, il est commandé par le micro-ordinateur au premier front montant de $R(t)$. Ce qui permet d'éviter l'introduction éventuelle d'erreurs, sur la phase et l'amplitude à mesurer, qui seraient dues au décalage entre le signal de démodulation et le signal d'entrée.

II-2-3-4 Mode d'utilisation de la conversion numérique-analogique

Comme décrit précédemment, le fonctionnement de la carte analogique est conditionné par deux signaux de commande délivrés par deux DAC 830.

Pour pouvoir visualiser les résultats du traitement des données, nous avons, de plus, prévu l'utilisation de ces deux convertisseurs comme sorties vers un enregistreur analogique. Ils fonctionnent donc suivant deux modes :

- le premier mode, pendant l'acquisition des données, où ils génèrent les tensions continues nécessaires à la carte analogique.
- le deuxième mode, après le traitement, où ils sont utilisés pour restituer l'information analogique équivalente.

Des commutateurs, commandés par le CRU, permettent de passer d'un mode à l'autre.

III- Conclusion

Ce chapitre a permis de voir comment, à partir de contraintes spécifiées au départ, nous avons essayé d'avoir une structure optimale. Ceci a été obtenu par la conception de cartes spécifiques ainsi que par l'implantation de programmes de calcul et de gestion permettant d'offrir le maximum de souplesse d'utilisation à l'opérateur. Une étude du rejet du bruit, souvent rencontré dans les mesures électrochimiques, a permis par ailleurs de dégager, grâce à une approche statistique, une durée d'observation optimale en haute fréquence et en basse fréquence. A ce stade, le système conçu autorise, en plus du tracé de la caractéristique stationnaire celui de la fonction de transfert d'une cellule électrochimique. Cette étude peut être faite sur une gamme de fréquences fixée par l'utilisateur (10MHz à 10KHz) et ce en diagramme de Nyquist ou de Bode. La plage de fréquences de travail étant fixée par l'opérateur ce dernier a également la possibilité de sélectionner une fréquence donnée pour une application spécifique. Ce qui est le cas pour la mesure de vitesse et de concentration qui a fait l'objet de notre précédent chapitre.

L'élaboration de logiciels de mise en oeuvre de ce système, autres que ceux concernant le calcul et le tracé de l'impédance, a porté sur l'identification de la fonction de transfert. Ce point sera abordé dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

MISE EN OEUVRE DU SYSTEME REALISE

Introduction

La mise en oeuvre du système final, à partir de l'aspect matériel décrit dans le chapitre précédent, a nécessité le développement d'algorithmes spécifiques aux applications envisagées pour une cellule électrochimique donnée: à savoir:

-le relevé de la caractéristique statique. De là, on peut déduire les paramètres particuliers associés à cette cellule .

-l'acquisition de la réponse en courant, à une excitation harmonique. Le relevé et le traitement de ces réponses, sur une bande de fréquences préfixée, autorise le calcul et le tracé de la fonction de transfert en l'absence ou en présence de bruit. Par ailleurs un programme développé a permis, à partir du diagramme établi $Z=f(\omega)$, d'affecter des valeurs aux constituants du modèle électrique de la cellule électrochimique.

-la mesure simultanée de vitesse et de concentration dans un écoulement, un couple électrochimique connu étant utilisé comme traceur.

Ces diverses opérations sont obtenues à partir des deux cartes réalisées, commandées par le micro-ordinateur suivant l'organigramme de la figure 46.

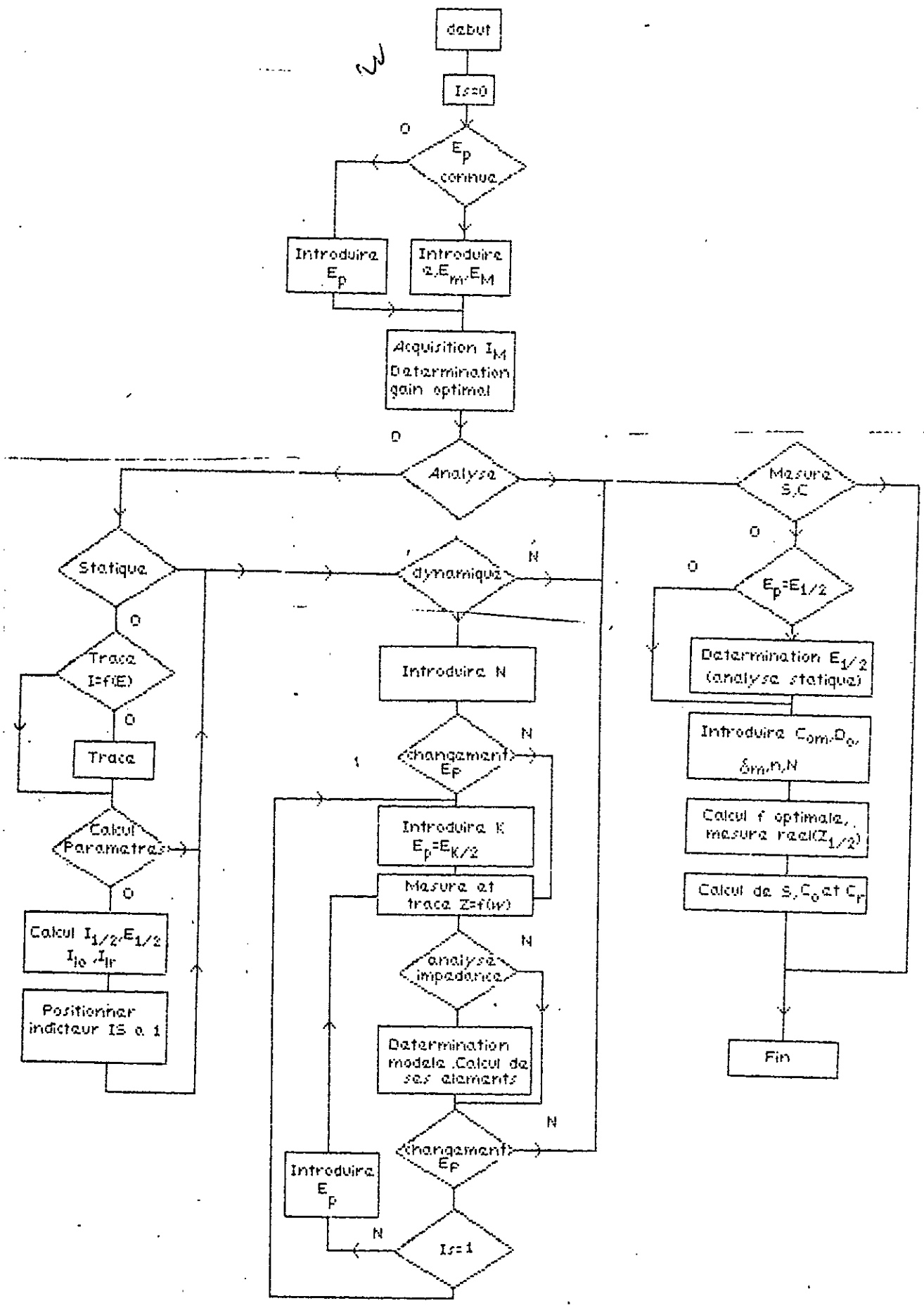


Fig.46 : organigramme général de fonctionnement

I-Etude d'une cellule électrochimique en statique

On impose une tension continûment variable à la solution électrochimique et on relève sa réponse en courant. Les essais ont été menés à l'aide d'un montage à trois électrodes:

- une électrode de mesure: microélectrode de platine dont l'aire A est de l'ordre de 10^{-3}cm^2 .
- une contre électrode: plaque plane de platine d'environ 5cm^2
- une électrode de référence: électrode au calomel saturé.

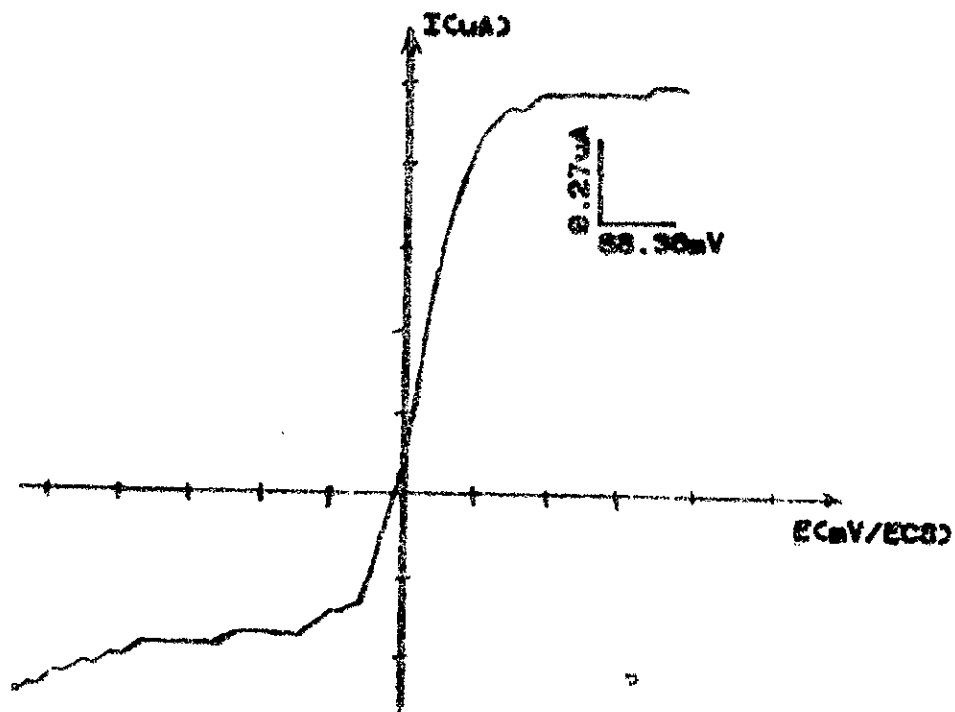
Une rampe de tension de pente donnée, générée par convertisseur, attaque la cellule par l'intermédiaire du potentiostat.

Après conversion en tension, la réponse en courant est acquise par le système. Le couple électrochimique utilisé est le couple ferri-ferrocyanure de potassium, en présence de chlorure de potassium en excès.

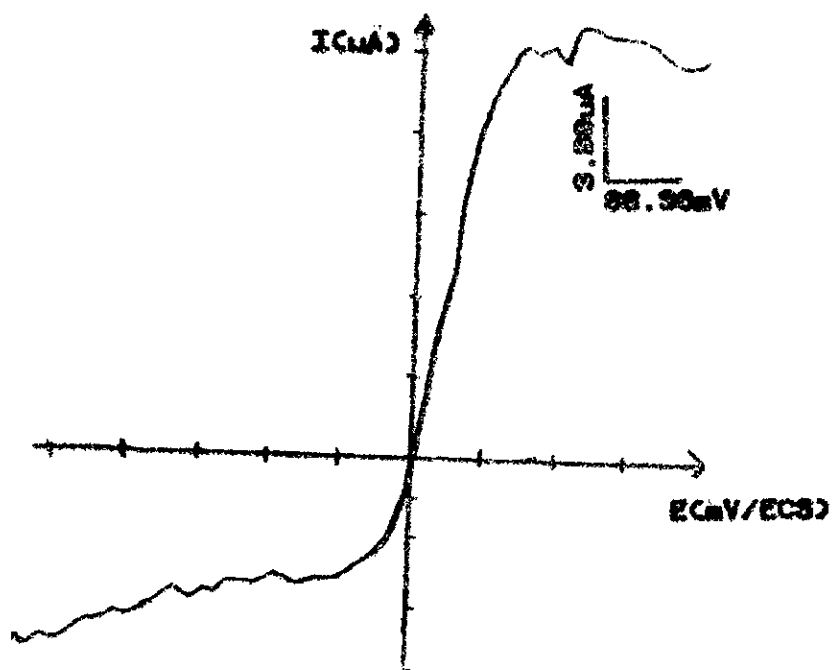
Le premier polarogramme a été obtenu pour une solution non agitée. Pour la deuxième expérience, nous avons utilisé un agitateur magnétique afin de pouvoir considérer que le processus est contrôlé par la diffusion. On remarque (Fig.47) que les courants limites sont effectivement plus importants que précédemment. Cette opération nous a permis par ailleurs, de vérifier le bon fonctionnement de notre amplificateur à gain variable. En effet la résistance de contre-réaction est passée de $1 \text{M}\Omega$ à $110 \text{K}\Omega$.

La caractéristique obtenue présente bien l'allure en "S" du polarogramme de la réaction $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ [3]. On y remarque des oscillations dues essentiellement, d'une part, aux convertisseurs utilisés qui engendrent une certaine imprécision sur les tensions appliquées et recueillies et d'autre part, à l'électrode de travail qui peut être source de bruit [47]. Ces perturbations sont en effet plus nettes dans les régions où les variations en courant sont faibles.

Les données relevées devant être traitées, ces oscillations peuvent fausser les résultats, aussi procède-t-on au lissage des valeurs tabulées.



(a)



(b)

Fig.47 : courbes statiques relevées.
 a-solution non agitée ($R_i=1M\Omega$)
 b-solution agitée ($R_i=110K\Omega$)

I-1 Lissage de la caractéristique

Soient Y_i les valeurs de courant pour un pas d'amplitude donné, on appelle y_i les valeurs lissées. On peut classer les méthodes de lissage en trois catégories [68]; les méthodes de lissage général, local ou mixte.

I-1-1 Les méthodes de lissage général

Elles consistent à représenter les y_i par une expression analytique telle que:

$$Y(x) = a_0 \cdot X_0(x) + a_1 \cdot X_1(x) + \dots + a_n \cdot X_n(x)$$

où les X_i sont des fonctions que l'on se fixe et les a_i des coefficients obtenus en traitant par les moindres carrés le système des $Y(x)$ où x prend toutes les valeurs de la table en nombre supérieur à $n+1$.

Les méthodes de lissage général équivalent donc à la recherche d'une expression analytique valable dans toute la table. Ce résultat n'est atteint qu'au prix de beaucoup de calculs et d'une grande capacité mémoire.

I-1-2 Les méthodes de lissage local

Elles consistent à exprimer Y au moyen des Y_i voisins.

$$Y_i(x) = a_m \cdot Y_{m+1} + a_{m-1} \cdot Y_{m+1-1} + \dots + a_0 \cdot X_{m-1}$$

Les a_i étant des coefficients que l'on détermine une fois pour toutes et qui ne dépendent que de la méthode. Les calculs qu'impliquent ces méthodes sont relativement simples et facilement programmables. L'occupation mémoire est fonction de l'ordre m .

I-1-3 Les méthodes de lissage mixte

Ces méthodes, comme les méthodes de lissage général, utilisent toutes les données de la table pour le calcul d'une valeur lissée quelconque mais n'imposent pas de forme

analytique à la fonction. Cependant, elles sont assez longues et complexes et nécessitent toujours beaucoup de calculs et une capacité mémoire importante.

Notre but n'étant pas de déterminer l'expression analytique de $I=f(E)$ et ne disposant par ailleurs que d'un système minimal, nous avons opté pour un lissage local. Celui-ci peut être obtenu à partir de diverses méthodes [68], basées sur l'utilisation de polynômes de degré n de fonctions linéaires. La procédure que nous avons adoptée consiste à substituer aux valeurs Y_i de la table les valeurs y_i données par l'expression:

$$y_i = \frac{Y_{i-m} + \dots + Y_{i-1} + Y_i + Y_{i+1} + \dots + Y_{i+m}}{2m+1}$$

Nous avons pu constater que $m=2$ représente un optimum dans notre cas. En effet, cette valeur nous permet de lisser la caractéristique sans trop l'aplatir au risque de rendre impossible la détermination des changements de pente, ce qui est l'objectif final de notre analyse statique. Nous avons pu ainsi obtenir des résultats satisfaisants (Fig.48) avec un minimum de calcul.

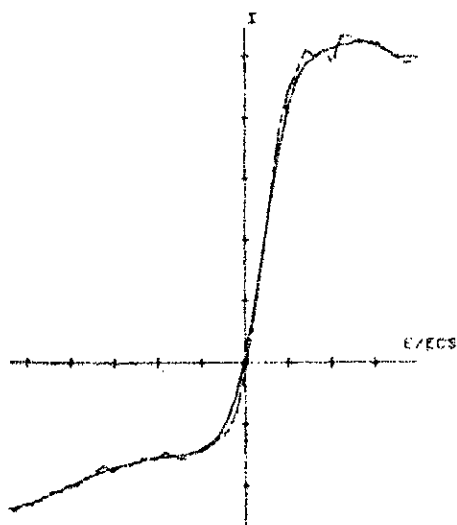


Fig.48 : polerogramme avant (---) et après lissage(—).

Les courbes relevées admettent un point d'inflexion pour le potentiel $E=E_{1/2}$ et des paliers, correspondants aux courants limites I_{lo} et I_{lr} . Nous nous sommes intéressés à la détermination de ces points particuliers qui correspondent aux points de cassure de la caractéristique relevée. Pour ce faire, nous avons pensé à les déduire par le biais du calcul de la dérivée et de la gestion des tables de valeurs associées à cette dernière et à la courbe mère.

I-2 Détermination des changements de pentes

L'allure du polarogramme lissé met en évidence l'existence d'un maximum (I_{lo}), d'un minimum (I_{lr}) et d'un point d'inflexion ($I_{1/2}$). Ces trois points correspondent aux zéros de la dérivée $f'(I)$ et à son maximum.

Le calcul de cette dérivée repose sur l'utilisation de la formule de Taylor :

$$f(x_0+h) = f(x_0) + h \cdot f'(x_0) + \frac{h^2}{2} f''(x_0) + \dots + \frac{h^n}{n!} f^{(n)}(x_0) + \theta(h^{n+1})$$

$$\text{En posant } f'(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0+h) - f(x_0-h)}{2h} = \lim_{h \rightarrow 0} A(h)$$

On peut montrer que pour h donné, $A(h)$ est une approximation d'ordre 2 en h de $f'(x_0)$; ce que l'on note par :

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0+h) - f(x_0-h)}{2h} + \theta(h^2)$$

Il existe d'autres formules [67] d'ordre 4, 6, 8, ... qui fournissent de meilleures approximations de $f'(x_0)$ mais, en ce qui nous concerne, l'approximation d'ordre 2 s'est avérée suffisante (Fig. 49).

Les valeurs des courants limites I_{lo} , I_{lr} , du courant de demi-vague $I_{1/2}$ et du potentiel correspondant sont ensuite obtenues par la détermination du maximum de la dérivée, de ses zéros et des abscisses correspondantes. Une fois ces dernières connues, un simple balayage des valeurs tabulées de la caractéristique lissée permet de retrouver I_{lr} et I_{lo} .

La figure ci-dessous donne la valeur de ces paramètres pour la solution étudiée.

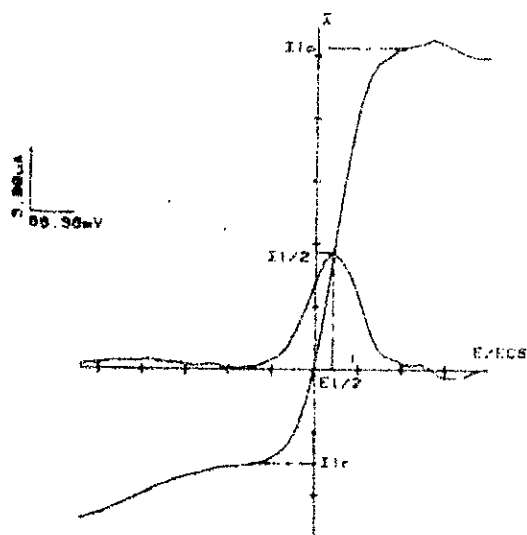


Fig.49 : détermination des paramètres du polarogramme par dérivation

On arrive ainsi à déterminer $a = -(I_{10}/I_{1/2})$.

De la même manière; on peut écrire $E_{1/2} = (RT/F) \log(a) + n_1(I)$, avec $n_1(I) = Rtx_{1/2} \approx 1mV$.

II-Exploitation en régime dynamique

Nous avons pu voir, dans le chapitre I, que l'étude dynamique d'une cellule donnée est un outil de travail apprécié par les électrochimistes pour l'analyse des phénomènes ayant lieu à l'interface électrode-solution et des réactions en solution.

Après avoir brièvement examiné les différentes possibilités quant au choix du signal d'excitation, nous avons opté pour une analyse harmonique basée sur la démodulation synchrone, afin d'arriver à l'estimation de la fonction de transfert de la cellule étudiée.

Cette méthode revient à corrélérer le signal de sortie avec deux signaux synchrones de référence, l'un en phase et l'autre en quadrature avec le signal d'excitation $X(t)$. La limitation en fréquence d'échantillonnage due à la lenteur relative de nos convertisseurs, nous a amené à utiliser deux types de signaux synchrones: $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$ au dessus d'une fréquence de 500 Hz et des signaux rectangulaires $R(t)$ et $R'(t)$ en dessous de cette fréquence.

II-1 Tracé du diagramme d'impédance

Le signal d'excitation, généré par le XR2206, présente des distorsions (Fig.50). Pour évaluer le taux de cette distorsion, nettement visible en basse fréquence (Fig.50a), nous avons eu recours à une analyse spectrale du signal considéré, tant en haute fréquence qu'en basse fréquence (Fig.51). L'inertie du circuit analogique semble induire en effet, un bruit supplémentaire en dessous d'une fréquence de 1Hz.

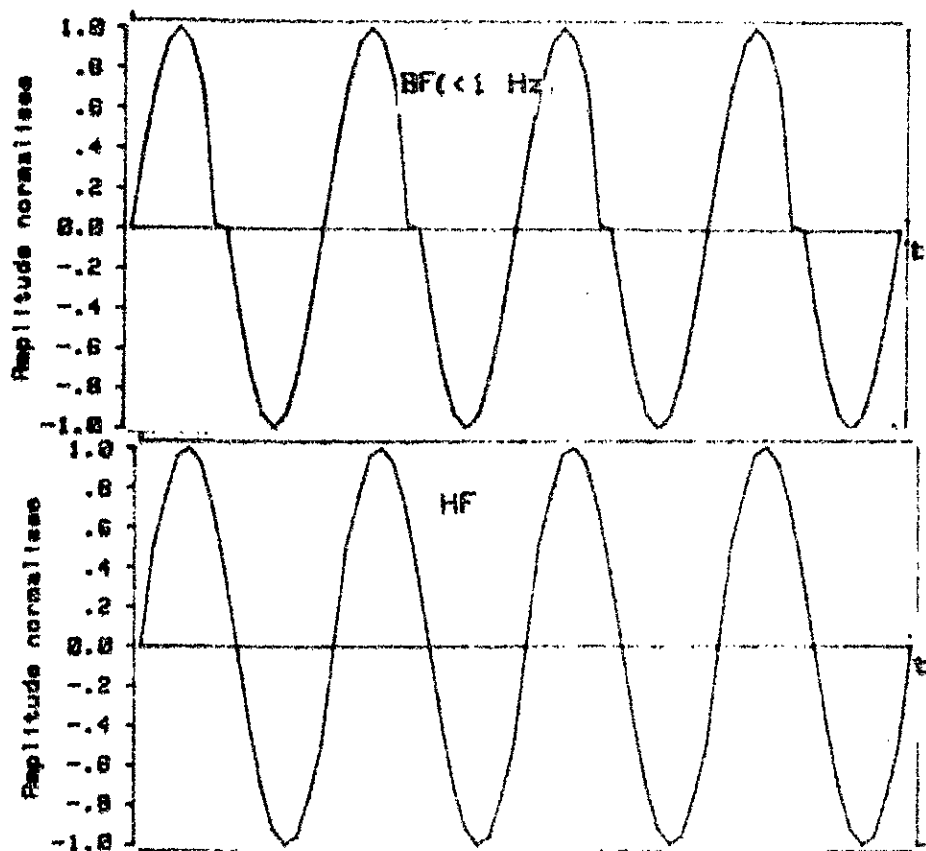


Fig.50 : Signaux en sortie du générateur de fonctions.

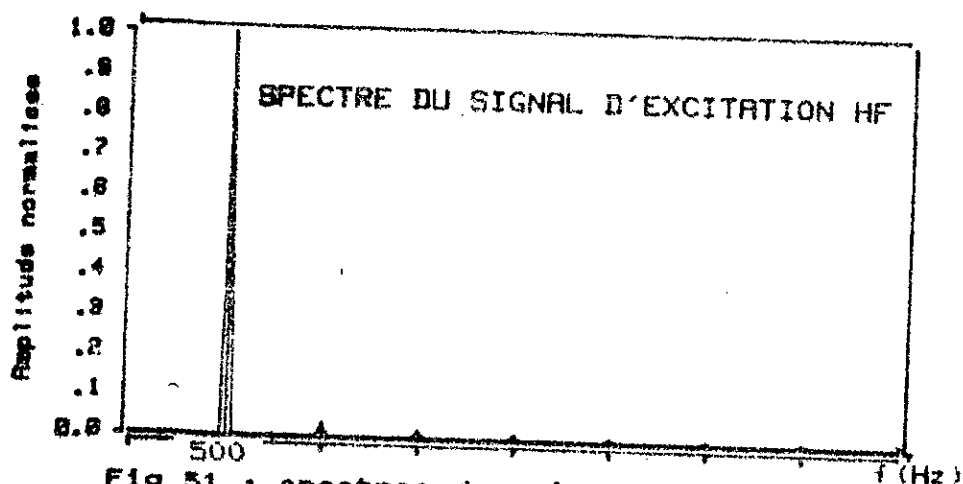
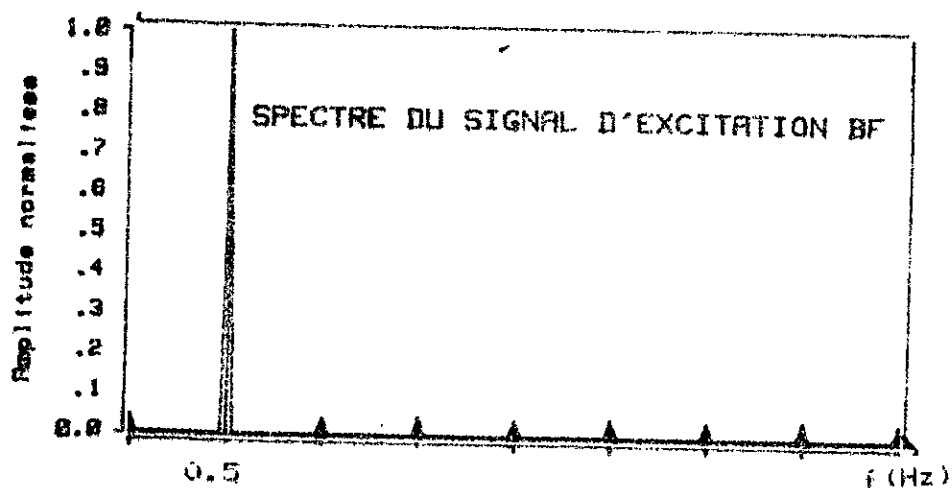


Fig.51 : spectres des signaux générés.

Les spectres obtenus permettent de constater que le taux de distorsion est acceptable (<10%), même en basse fréquence où le bruit constaté se traduit par une composante continue de l'ordre de 0.5mV. Elle est donc négligeable devant la tension de polarisation qui ne peut être inférieure à 20mV (résolution du convertisseur numérique-analogique utilisé).

L'utilisation de ce signal d'excitation et de la démodulation synchrone a consisté à réaliser, sur un domaine de fréquences préfixé, les opérations suivantes:

$$\text{Re}(Y(\omega)) = \frac{G}{\sqrt{R_i \cdot N}} \sum_1^N M(dt, \omega) \cdot S_i(dt, \omega)$$

$$M, M' \rightarrow \perp \quad \text{Im}(Y(\omega)) = \frac{G}{\sqrt{R_i \cdot N}} \sum_1^N M(dt, \omega) \cdot S_i(dt, \omega)$$

Suivant la plage de fréquence, on a :

$$(M(t), G) = (R(t), 2/v) \quad \text{et} \quad 0.01 \leq f \leq 500\text{Hz}$$

$$(M(t), G) = (\sin(\omega t), 0.5) \quad \text{et} \quad 500 < f \leq 10\text{KHz}$$

dt correspond à la période d'échantillonnage et N au nombre d'échantillons.

Les points calculés représentent donc l'admittance $Y(\omega)$ de la cellule étudiée.

L'impédance est obtenue en posant :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{\text{Re}(Y(\omega)) - j\text{Im}(Y(\omega))}{\sqrt{\text{Re}^2(Y(\omega)) + \text{Im}^2(Y(\omega))}}$$

II-1-1 Essais et résultats

Les expressions précédentes ont été appliquées à des échantillons de courant correspondant à la réponse d'une cellule fictive conforme au modèle d'une cellule électrochimique (Fig.5). Le problème de linéarité ne se posant pas dans ce cas particulier, nous avons pu jouer sur le niveau du signal d'excitation ainsi que sur l'amplification variable du signal de sortie de manière à ce qu'il présente une dynamique de -2.5 à +2.5V. Nous avons donc pu limiter la durée d'intégration à 1 période et le nombre d'échantillons à 4 (rapport signal sur bruit élevé). Les erreurs relatives, déduites de la comparaison de nos mesures à celles de A et Ø obtenues par ailleurs, ont été estimées pour les différentes fréquences de travail (Fig.52a). Elles sont inférieures à 3% .

La même cellule a servi au test de l'adéquation de la méthode exposée à la mesure d'impédance à partir d'un signal noyé dans du bruit. Pour ce faire, au signal de réponse est ajouté un bruit, dérivé d'une source extérieure, de variance telle que le rapport signal sur bruit soit inférieur à 1. Les courbes d'erreurs rela-

tives montrent alors, pour un nombre d'échantillons $N=500$, une valeur inférieure à 11% (Fig.52b).

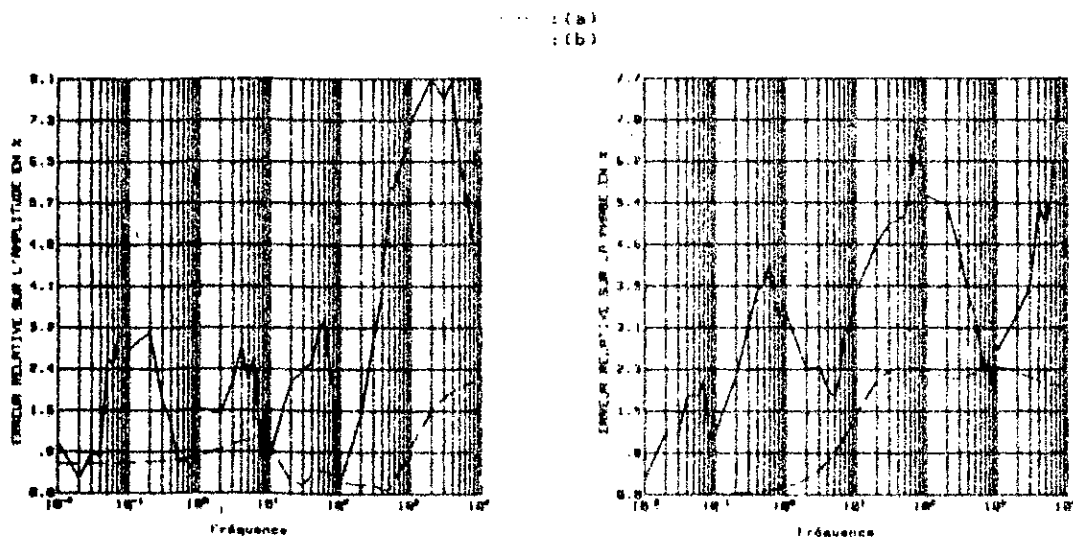


Fig.52 : Erreurs relatives en phase et en amplitude pour un signal non bruité (a) ou bruité (b).

II-2 Tracé de l'impédance électrochimique du couple étudié

Avant de passer à la mesure proprement dite, nous nous sommes préoccupés des conditions de linéarité et du rapport signal sur bruit. Ces deux contraintes fixent, en effet, tant le niveau du signal d'excitation que la durée de l'acquisition.

II-2-1 Domaine de linéarité

La méthode d'étude dynamique des systèmes que nous avons adoptée est fondée sur la notion de fonction de transfert et suppose donc formellement la linéarité des systèmes en question. Le transfert de charge dans une cellule électrochi-

mique obéit, lui, à une loi exponentielle bien connue, dite loi² de Tafel, de la forme:

$$I = I_0 (1 - \exp(-E/\tau_v))$$

Les systèmes électrochimiques n'étant donc pas linéaires, nous avons eu recours à une opération de "quasi-linéarisation" [69] utilisée de manière assez générale pour l'analyse des systèmes non linéaires. Cette opération revient à définir, pour chaque point de polarisation, dans un plan amplitude-fréquence, un domaine de linéarité où s'applique le principe de superposition. On y admet qu'une tension alternative superposée à la tension de polarisation ne perturbe pas le régime stationnaire. Les équations en régime alternatif et en régime stationnaire se résolvent donc séparément.

Pour une tension $E = E_0 + \delta E \cdot \sin(\omega t)$, on obtient un courant:

$$I = I_0 + \delta I \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Le développement limité du courant I au point I_0 est donné par la formule de Taylor:

$$\delta I = \left. \frac{dI}{dE} \right|_{E_0, I_0} \delta E + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 I}{dE^2} \right|_{E_0, I_0} \delta E^2 + \dots$$

L'amplitude δE du signal alternatif doit être telle que les termes d'ordre supérieur à 1 soient négligeables afin que l'on puisse considérer le régime linéaire.

Dans notre cas, on obtient :

$$\delta I = \left. \frac{I_0}{\tau_v} \right|_{E_0, I_0} \delta E + \frac{1}{2} \left. \frac{I_0^2}{\tau_v} \right|_{E_0, I_0} \delta E^2 + \dots$$

on pose $\left. \frac{I_0}{\tau_v} \right|_{E_0, I_0} \delta E \ll \frac{1}{2} \left. \frac{I_0^2}{\tau_v} \right|_{E_0, I_0} \delta E^2$ au point E_0, I_0

On arrive à l'approximation $\delta E \ll 0.2\tau$ au point E_0, I_0 .

est déterminé grâce à la caractéristique relevée précédemment.

Autour du point (E_0, I_0) , on peut écrire :

$$I - I_0 = I_{10} \left[\frac{E - E_0}{r} \right] \quad \text{---->} \quad r = I_{10} (E - E_0) / (I - I_0)$$

Si on prend E et I connus autour de (E_0, I_0) , on a immédiatement la valeur de r .

II-2-2 Tension de polarisation et niveau d'excitation.

Elle doit être comprise entre $E_{1/4}$ et $E_{3/4}$ [9]. Pour nos essais, nous avons fixé $E_0 = E_{1/2}$ de façon à mesurer une impédance dépendant aussi bien de la réaction chimique que de la diffusion. Autour de ce point, les mesures en statique nous ont conduit à déduire une constante r de 134 mV. Nous avons donc appliqué une tension alternative d'amplitude $\delta E = 20$ mV.

II-2-3 Rapport signal sur bruit

Une analyse spectrale du signal de sortie, sans excitation alternative, a montré (Fig. 53) une puissance de bruit, dans le cas le plus défavorable, inférieure à 200 (mV)^2 .

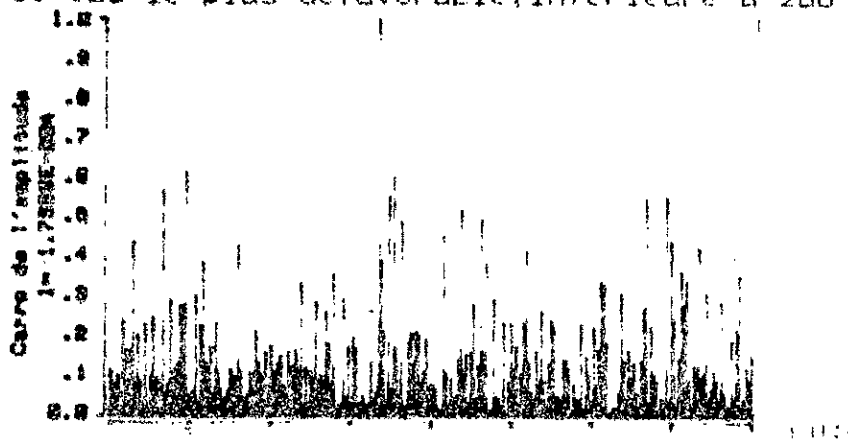


Fig. 53 : spectre de puissance du bruit introduit par la cellule.

d'après la loi d'amélioration de la variance de bruit en fonction du nombre d'échantillons, nous avons approximé N à 100.

II-2-4 Gamme de fréquences

En un premier essai, un balayage logarithmique a permis de limiter la fréquence inférieure à 0.8 Hz. En effet, les résultats en dessous de cette fréquence sont redondants et leur obtention nécessite un temps assez important. Les mesures finales ont donc été faites sur la gamme 0.8Hz--10KHz avec 10 points par décade, à raison de 100 échantillons pour chaque point. Le traitement appliqué à ces échantillons est celui décrit plus haut pour le signal bruité.

Les résultats obtenus ont été représentés sous la forme de deux types de diagramme d'impédance: Nyquist et Bode (Fig.54 a et b). Le premier est le plus usité en électrochimie [2]. Etant donné l'aspect capacitif des cellules étudiées, l'axe des imaginaires est inversé de manière à ce que les valeurs correspondantes soient portées sur le premier cadran.

Si l'on compare ce diagramme d'impédance à ceux donnés par la bibliographie [12], on voit que son allure correspond bien à celle de l'impédance d'une solution de couche limite d'épaisseur finie.

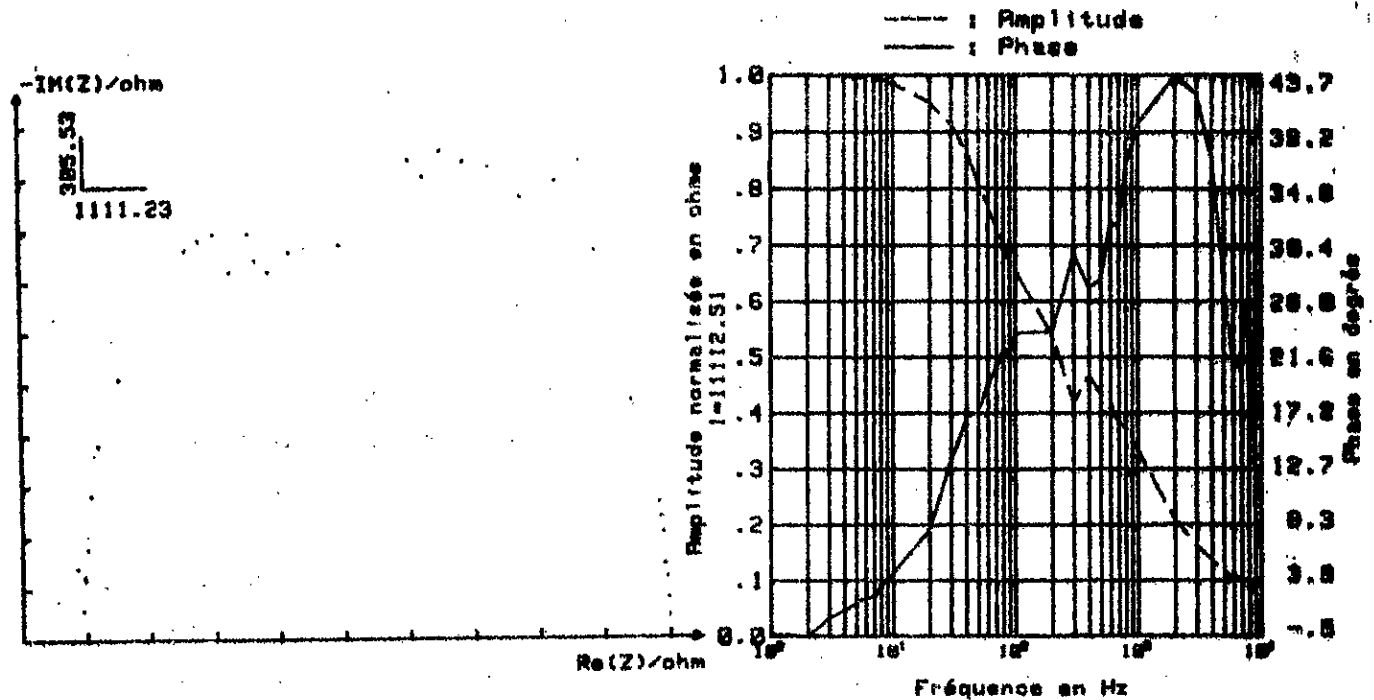


Fig.54 : diagrammes d'impédance de la solution étudiée

II-3 Interprétation de diagrammes d'impédance

Pour essayer de pousser plus loin l'interprétation de ces diagrammes, nous avons voulu exploiter les données correspondantes à des fins d'analyse de l'impédance. Un programme approprié a donc été intégré au système développé. Cette analyse consiste à quantifier l'influence de chaque constituant d'une cellule électrochimique donnée.

Pour arriver au but fixé, nous sommes partis des modèles électriques connus [55] pour ce type de cellule.

II-3-1 Circuits équivalents d'une cellule électrochimique

Ces modèles correspondent à des combinaisons série ou parallèle de "composants" simples tels que des résistances, des capacités et une impédance Z_d caractéristique de la diffusion. Nous avons vu au chapitre I que cette impédance, appelée également impédance de Warburg, s'exprime sous deux formes différentes suivant l'épaisseur de la couche de diffusion: finie ou infinie.

En nous basant sur ces modèles mathématiques, nous avons essayé de caractériser Z_d .

II-3-1-1 Modèle relatif à une couche de diffusion d'épaisseur finie

$$\begin{aligned} Z_d &= \sigma_1 \omega^{-1/2} (1-j) \operatorname{th}[(\delta(j\omega/D_1))^{1/2}] \\ \omega \rightarrow 0 \quad Z_d &= R_d = \delta \sigma_1 (2/D_1)^{1/2} \\ \text{à } \omega \rightarrow \infty \quad Z_d &= \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \end{aligned}$$

Si on appelle R_p et C_p la résistance et la capacité d'un circuit équivalent parallèle, on obtient $R_p = 2\sigma \omega^{-1/2}$ et $C_p = 1/R_p$.
L'impédance totale Z sera:

$$Z = R_e + (Z_d // (R_t + Z_d))$$

Nous considérerons pour ce cas, ce que nous appellerons le modèle du premier type (Fig. 55).

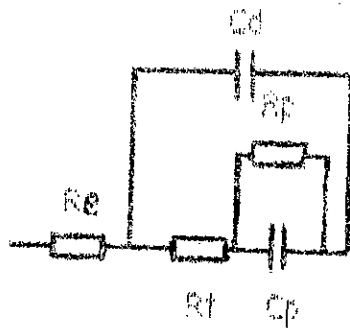


Fig.55 : premier type de modèle.

II-3-1-2 modèle relatif à une couche de diffusion d'épaisseur infinie

$$Z_d = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)$$

$\sigma \omega \rightarrow 0$

$Z_d \rightarrow \infty$

Cette constatation nous a amené à modéliser Z_d par une capacité C . L'impédance totale $Z = R_s + (Z_{od} // R_f + Z_c)$ pourra être représentée par le circuit de la figure 56.

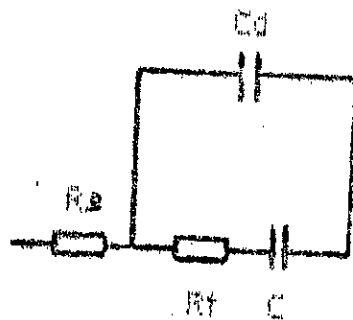


Fig.56 : deuxième type de modèle

C'est ce que nous nommerons par la suite modèle de type 2. Une simulation de ces deux circuits et le tracé de leurs diagrammes d'impédance, dans le plan complexe (Fig.57a et 57b), nous ont permis de constater que cette dernière évolue bien comme prévu par les modèles mathématiques, élaborés à partir des équations qui tiennent compte de la cinétique des réactions et du transport de matière.

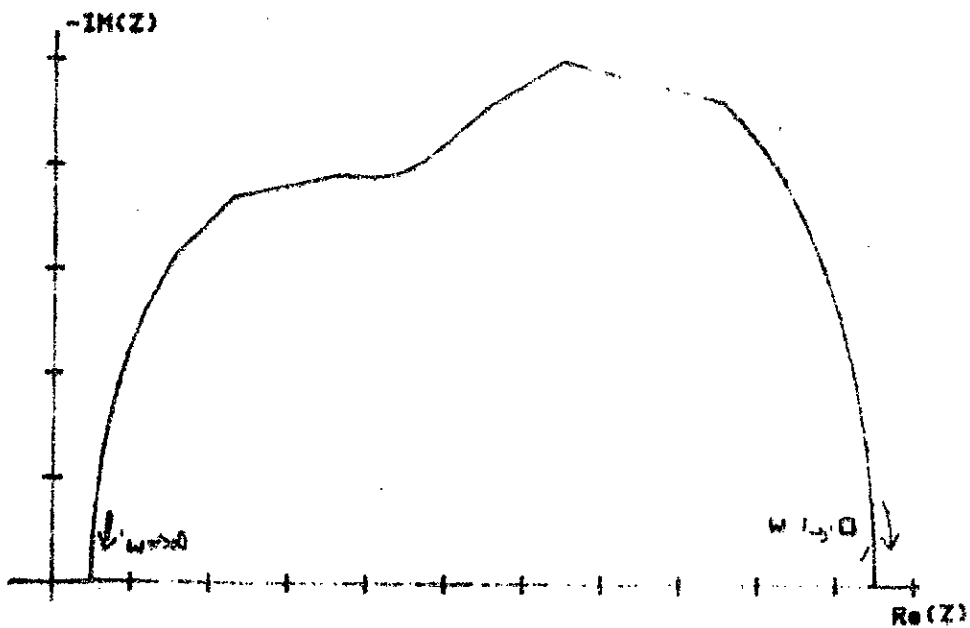


Fig.57a : diagramme d'impédance de la cellule de type 1

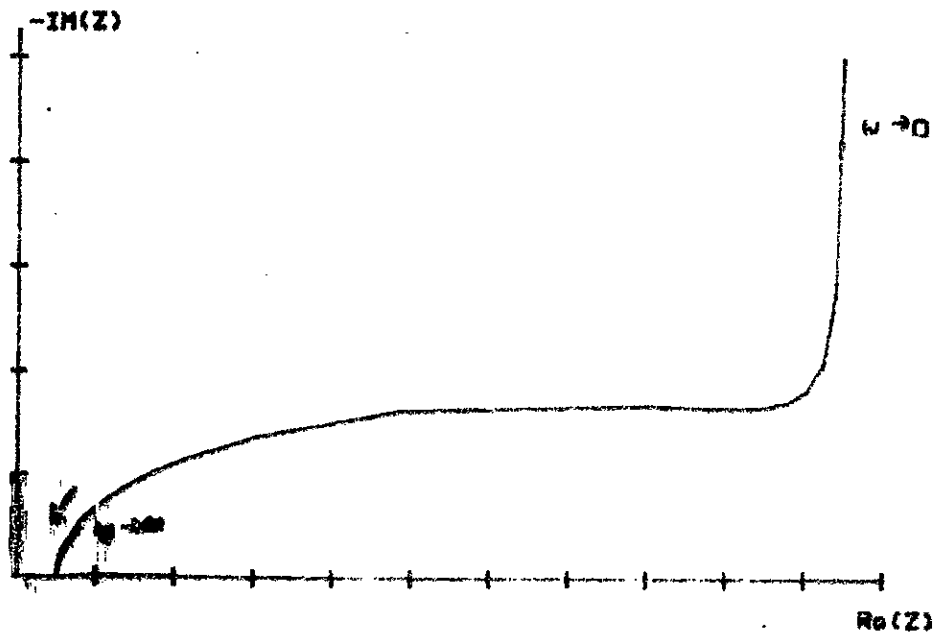


Fig.57b : diagramme d'impédance de la cellule de type 2

Ainsi, si l'on considère la variation de l'impédance en fonction de la constante cinétique de la réaction chimique (Fig.58a) [9], on constate que l'on peut simuler le même type d'évolution en jouant sur le paramètre $K=Cd/Cp$ (Fig.58 b) et donc sur le rapport diffusion-réaction chimique.



Fig.58: évolution de l'impédance en fonction de la constante cinétique

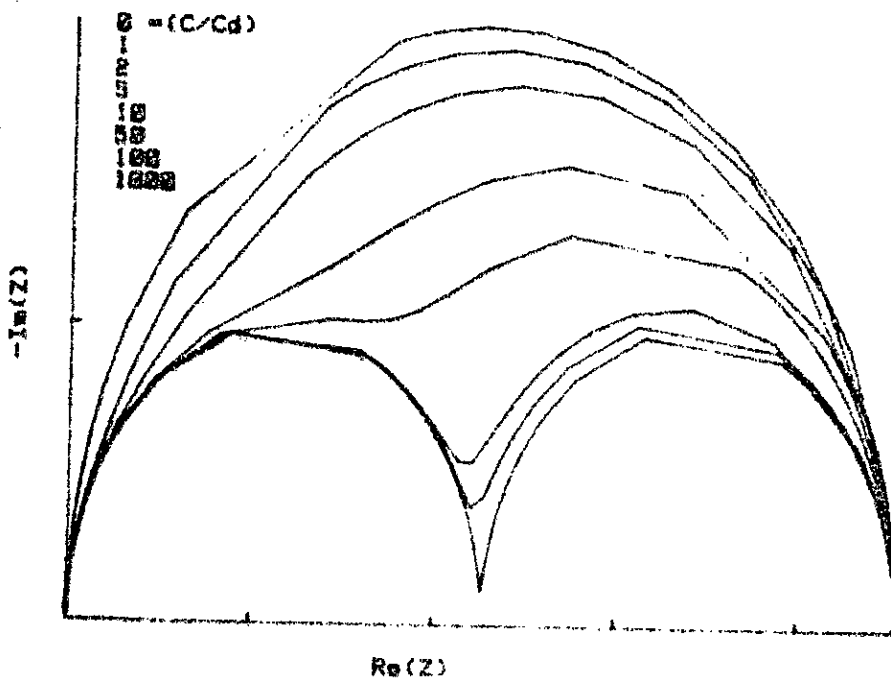


Fig.58b : évolution de l'impédance en fonction rapport C/Cd

II-3-2 Algorithme d'analyse de l'impédance

L'évaluation de la contribution des différents éléments de la cellule étudiée peut à priori être

obtenue grâce à diverses méthodes de synthèse d'une fonction de transfert en général [70] et à celles relatives aux bipôles RC en particulier [71].

Dans la plupart des cas, les problèmes de synthèse n'ont pas une solution unique et il faut choisir entre les différentes solutions en fonction de critères d'ordre technologique ou économique. En ce qui nous concerne, il n'en est rien. Nous partons de l'hypothèse de deux types de configurations possibles mais déjà figées; ce qui nous ramène à la notion d'analyse et non pas de synthèse même si les méthodes utilisées peuvent être semblables. En effet, l'analyse que nous allons développer est basée sur le calcul des valeurs des constituants par extraction de bipôles; procédé bien connu pour la synthèse de structures en échelle [72]. Cette structure résulte de l'agencement de plusieurs bipôles élémentaires en série ou en parallèle.

Dans notre cas, ces bipôles sont des cellules RC, ce qui revient au niveau du diagramme $Z=f(w)$ à une combinaison de demi-cercles ou de demi-cercles et de droites [73]. En utilisant cette propriété, nous avons ramené le principe analytique de l'extraction d'un bipôle, à celui de la détermination graphique d'intersections de courbes avec les axes.

Pour cela, il a fallu procéder à une extrapolation des points calculés. Ce qui a été réalisé en tenant compte du fait que le tracé $Z=f(w)$ est entaché d'erreurs. En effet, même si les données expérimentales sont les meilleures possibles, un bruit résiduel quelconque peut fausser des points correspondant à des fréquences données. De plus, les différents arcs de courbes caractérisant l'impédance peuvent être distordus si les constantes de temps des cellules composant le circuit ne sont pas nettement différentielles. Ainsi, nous avons été amené à ajuster la courbe $Z=f(w)$ par le tracé d'une parabole et ce dans la région proche de l'axe considéré. Cette approximation a consisté en la détermination de coefficients de polynômes du second degré par la méthode des moindres carrés.

II-3-2-1 Méthodes des moindres carrés appliquée à une parabole

Cette méthode, d'un usage courant, est basée sur le principe que la courbe la mieux ajustée aux données est celle pour laquelle la somme des carrés des résidus est minimum.

Ainsi pour une équation du second degré, l'application de la définition énoncée précédemment permet d'obtenir les équations normales, définissant les paramètres a, b et c, à partir de N mesures.

II-3-2-2 Processus d'analyse de l'impédance

Si l'on considère la représentation de l'impédance électrochimique dans le plan complexe, la partie proche de l'origine correspond aux données hautes fréquences. L'intersection avec l'axe réel donne la résistance R_e de l'électrolyte. En effet, on a dans le cas où $Z_d = R_p // C_p$:

$$Z_t = R_e + (R_t + (R_p // C_p) // C_d = X + jY$$

pour $\omega \rightarrow \infty$, $\text{R}é\text{el}(Z) = R_e = X$ et $\text{I}m\text{a}g(Z) = Y = 0$

Ce point, même quand il est atteint au niveau expérimental, est déterminé par extrapolation. Celle-ci est réalisée en approximant le tracé des points haute fréquence par une parabole dont le foyer est sur l'axe des abscisses.

Une fois R_e connue, elle est soustraite des données expérimentales et l'on travaille sur le bipôle résiduel ainsi obtenu.

Pour pouvoir déterminer C_d , les nouvelles données $(X - R_e, Y)$ sont converties en admittance:

$$X' = \frac{X - R_e}{(X - R_e)^2 + Y^2} \quad \text{et} \quad Y' = \frac{-Y}{(X - R_e)^2 + Y^2}$$

$$Y = Y_c d + \frac{1}{R_t + (C_p // R_p)} X' + jY'$$

On constate que, de nouveau pour les hautes fréquences, $(Y/w) = Cd$. L'ensemble des nouvelles données x', y' est donc divisé par w et le nouveau diagramme d'admittance Y/w tracé (Fig. 59). Cd est déterminée maintenant par l'intersection d'une parabole, approximée toujours en haute fréquence, dont le foyer est sur l'axe Y' des ordonnées.

Comme précédemment, on soustrait la valeur déterminée à l'ensemble des données; ce qui nous ramène à un circuit série identique à celui du départ. On repasse donc du plan de l'admittance, à celui de l'impédance:

$$Z_t = R_t + (C_p // R_p)$$

Cette procédure est ensuite répétée (Fig. 59) pour déterminer les valeurs de R_t, C_p et R_p .

Il est à noter que les points ne seront alors plus répartis sur des paraboles, mais sur des droites de pente nulle d'abord (R_t et C_p) puis concentrés en un seul point (R_p). Cette constatation nous a mené à utiliser, pour la détermination des éléments considérés, non plus la méthode des moindres carrés, mais une simple moyenne des données restantes à chaque fois (impédance ou admittance).

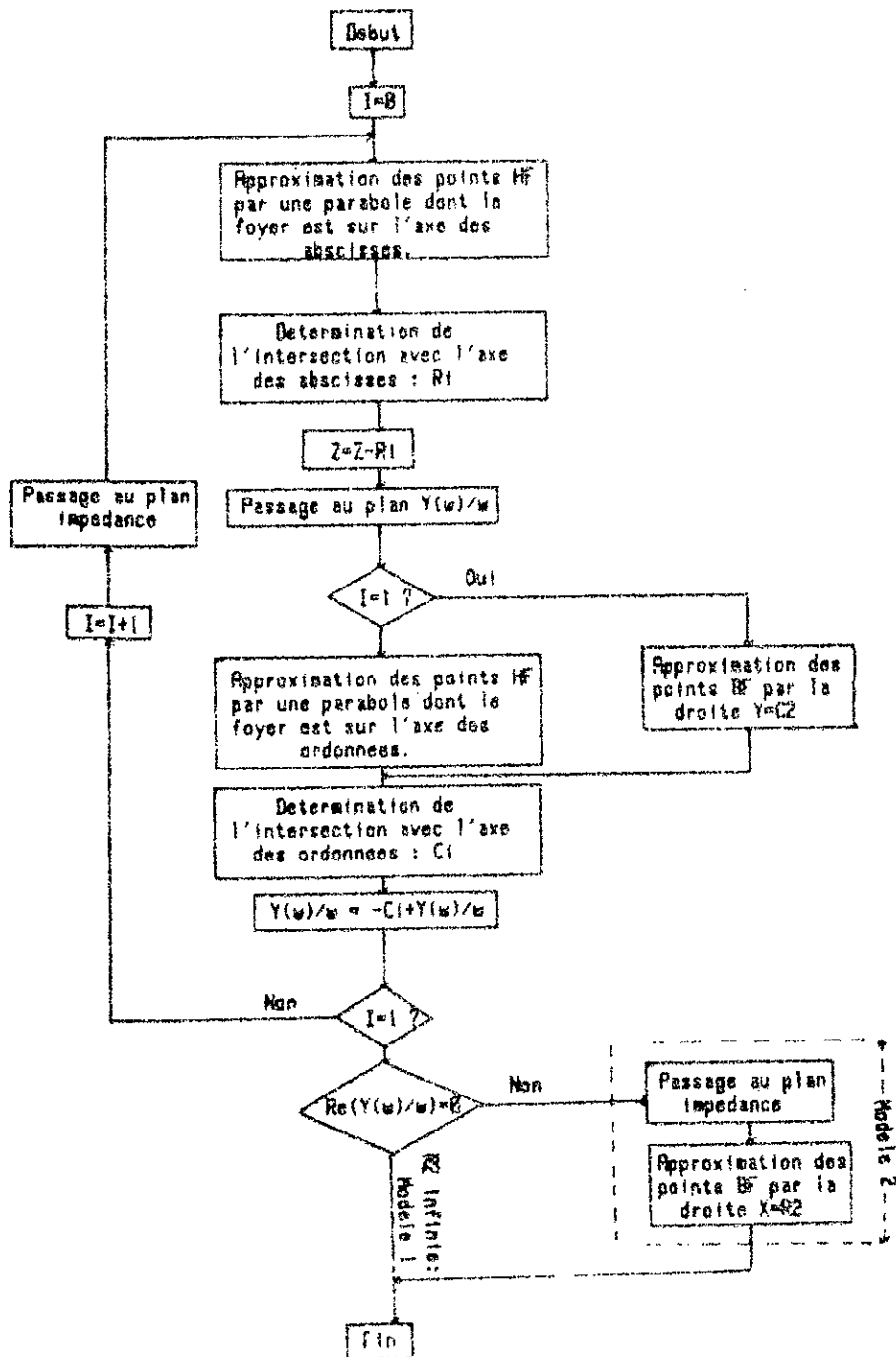
II-3-2-3 Type de cellule étudiée

L'analyse précédente permet par ailleurs de déterminer de manière très simple si l'on a affaire à une cellule de type 1 ou 2.

Pour cela, nous avons prévu, dans le programme d'analyse, un test de l'impédance Z_d . Ce test intervient après le calcul et la soustraction de R_t et porte sur la partie réelle de l'impédance restante.

Si $\text{Réel}(Z' - R_t)$ est nul, on en déduit que la cellule étudiée peut être représentée par le modèle 2 dont les éléments sont tous connus à ce stade du calcul. Dans le cas inverse, il reste à déterminer C_p et R_p à partir de l'admittance Y telle que:

$$Y = C_p // R_p$$



g.59 : Organigramme d'analyse de l'impédance électrochimique.

Les deux fonctions de transfert correspondant aux modèles décrits ont été simulées pour des valeurs données de R_e, R_t, C_d et C_p (plus R_b dans le cas d'une cellule de type 1).

Notre algorithme d'analyse a pu ainsi être vérifié. Les différentes phases d'analyse sont illustrées par les figures 60a et 60b.

Chacune de ces phases aboutit à la détermination d'un composant du réseau simulé, le résultat final étant le modèle "quantifié".

Nous pouvons remarquer, sur ces figures, que les données haute fréquence sont distordues vers la fin du traitement; ceci est dû aux différentes extrapolations, soustractions et divisions. Les points sur lesquels devront porter les dernières approximations (moyennes correspondront donc aux données basse fréquence, afin de minimiser l'erreur de l'algorithme.

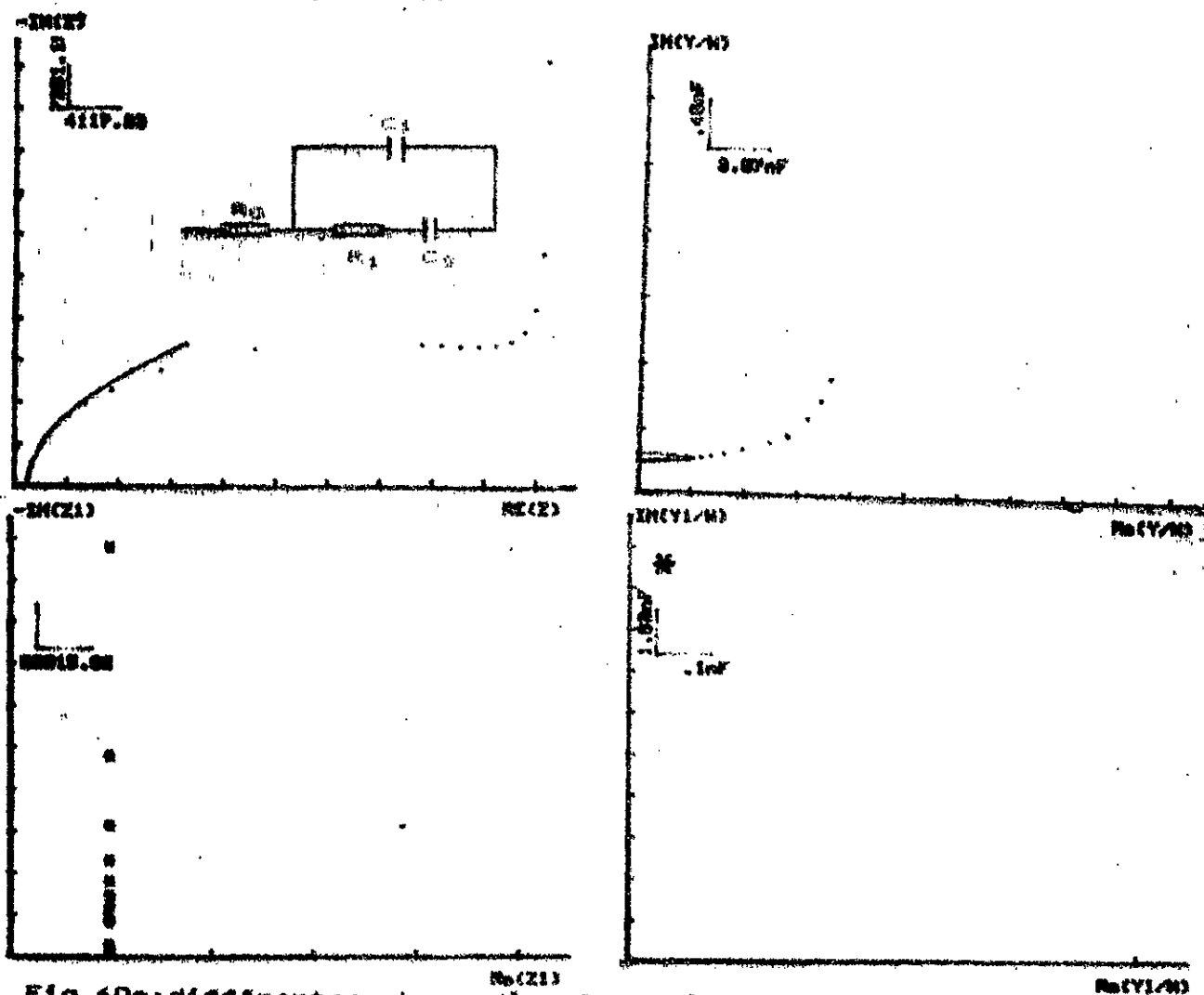


Fig. 60a: différentes phase d'analyse d'impédance du modèle type 2

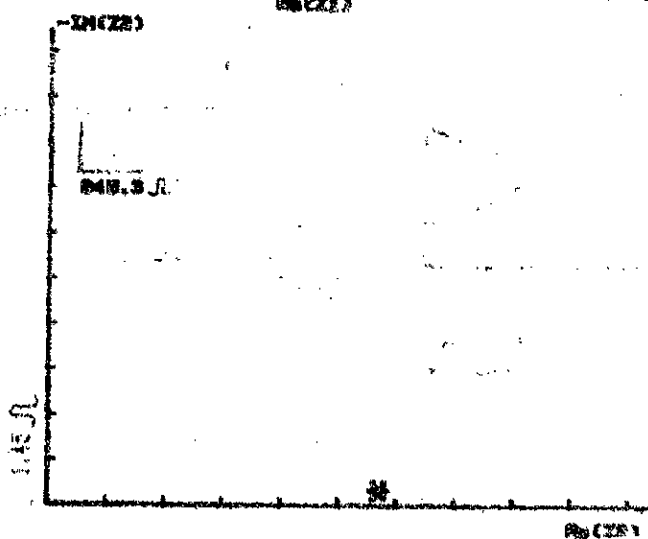
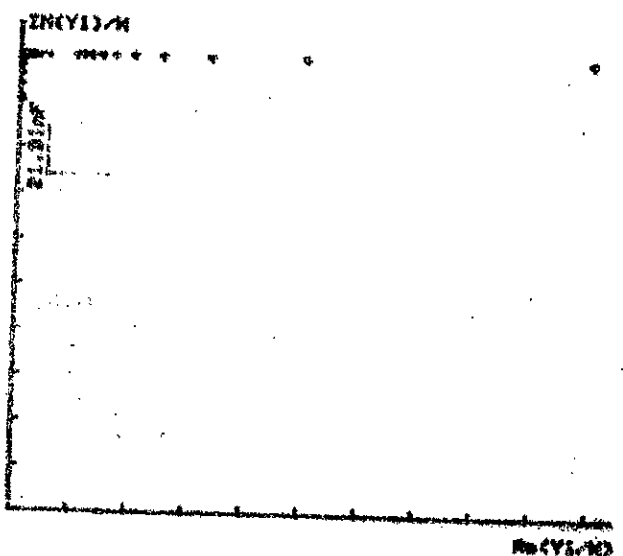
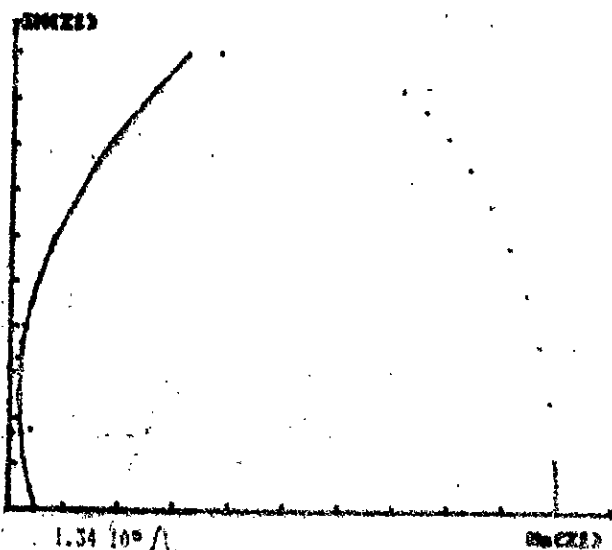
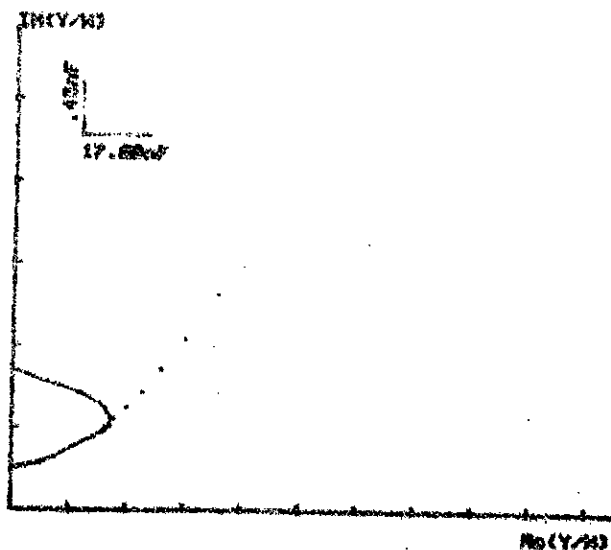
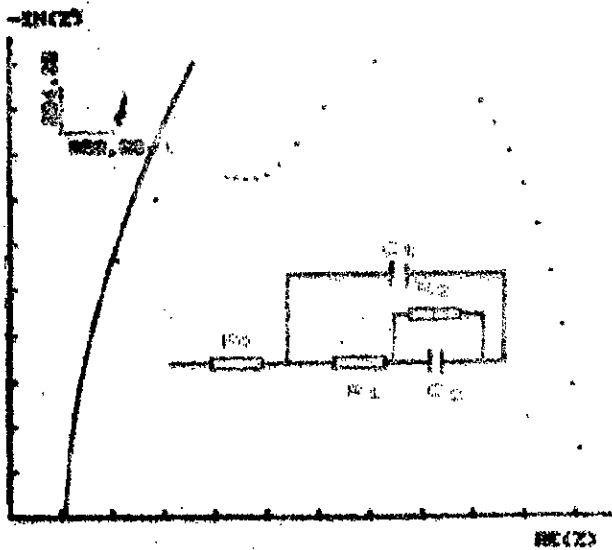


Fig. 60b: différentes phase d'analyse d'impédance du modèle type 1.

II-4 Essai du système et résultats.

L'implantation des algorithmes décrits a permis la mise en oeuvre finale du système réalisé.

II-4-1 Essai à l'aide de cellules fictives

Pour apprécier la validité des résultats que notre système permettrait d'obtenir, à partir d'une cellule électrochimique de type 1 ou 2, nous avons été amené à analyser deux cellules fictives répondant aux modèles cités. Une première étape a consisté à déterminer avec exactitude la valeur des éléments utilisés. L'ordre de grandeur de ces éléments a été choisi de manière à être conforme aux valeurs usuelles en électrochimie. L'analyse du tableau ci-dessous fait ressortir une erreur relative inférieure à 7%.

Elément	Valeur de référence	Valeur mesurée
R ₀	1000 Ω	1000.023 Ω
C ₁	21 nF	19.98 nF
R ₁	50000 Ω	52423.68 Ω
C ₂	217 nF	225 nF
R ₂	5000 Ω	4665.29 Ω

ayant travaillé dans les mêmes conditions que précédemment, nous pouvons considérer que l'influence du bruit sur la mesure est négligeable. Il faut noter cependant, que toutes les manipulations arithmétiques décrites précédemment n'ont été possibles que grâce au développement, en langage machine, d'un programme de calcul en virgule flottante sur la carte d'évaluation dont la capacité mémoire restreinte a limité l'arithmétique à cinq chiffres significatifs introduisant ainsi des erreurs de troncature [74]. Par ailleurs, le caractère récursif de l'algorithme de détermination des éléments de la cellule induit un cumul d'erreur. Nous pouvons donc conclure que l'erreur constatée est due essentiellement aux moyens de calcul.

II-4-2 Application à la cellule électrochimique $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$

Pour terminer nos essais, nous avons utilisé notre système pour l'analyse de la cellule électrochimique étudiée. Les résultats obtenus (tableau ci-dessous) semblent corrects: Cd et Re étant effectivement faibles devant Rt et Cp. La valeur de Cd est pourtant plus importante que prévue si on se réfère à la surface théorique de l'électrode de travail utilisée ($1 \text{ cm}^2: \approx 25 \text{ nF}$) [44]. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation de la cellule active due à des dépôts organiques de la solution.

Élément	Valeur mesurée	
Re	994.52	Ω
Cd	49.11	nF
Rt	1112.24	Ω
Cp	198.47	nF
Rb	42520.2	Ω

III- Mesure de vitesse et de concentration

Nous avons pu voir au chapitre I, que cette mesure découlait directement de celle de la partie réelle de l'impédance (ou de l'admittance) de diffusion de la solution considérée et ce au potentiel de demi-vague et à une fréquence bien déterminée. On a:

$$Co = \frac{nRT}{AF^2} \frac{(1+a)}{2a} - \frac{D_0}{2a} \quad (2D_0) \cdot Re(Z_d) \quad (1)$$

le couple oxydo-réducteur utilisé comme traceur étant connu, on dispose des valeurs de D_0 et n . La constante $a = I_{10}/I_{1r}$ est déterminée par une étude statique de la solution en mouvement. En posant $(2D_0/w)^{1/2} \ll \delta_{\text{min}}$ et $(1/wCd) \gg |Z_d|$, on obtient:

$$f = \frac{3}{8\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{F^2 A}{nRT} \cdot \frac{I_0}{Cd} \cdot \frac{\delta_{\text{min}}}{\delta_{\text{min}}} \quad (2)$$

Cette fréquence f est obtenue par programme après que l'on se soit fixé une valeur minimale de concentration à mesurer ainsi qu'une limite sur la vitesse admissible des fluctuations de cette concentration. De ce calcul de la concentration au sein du fluide, on déduit le gradient pariétal de vitesse $S=(\delta u/\delta y)$ par :

$$S = \left. \frac{\delta u}{\delta y} \right|_{y=0} = \frac{1}{Do^2} \cdot \frac{1}{(0.807nAF)^3} \cdot \frac{(Il_0)^3}{(Co)^3} \quad (3)$$

III-1 Mise en oeuvre et résultats

Nos essais ont été réalisés à partir de la même cellule électrochimique. Nous avons tracé la courbe Réel($Yd1/2$) en fonction de la concentration (Fig. 61a et 61b): une solution de référence concentrée a été faite avec pesée des produits ferri et ferrocyanure de potassium solide. Ensuite, des ajouts successifs de cette solution ont été apportés avec une pipette graduée. Cette manipulation correspond en fait à un étalonnage en concentration, étalonnage indispensable pour suivre l'évolution de l'état de surface de l'électrode. On constate qu'on a bien $Re(Yd1/2) \propto Co$; dans notre cas le facteur de proportionnalité est de 68.7 u.MKSA.

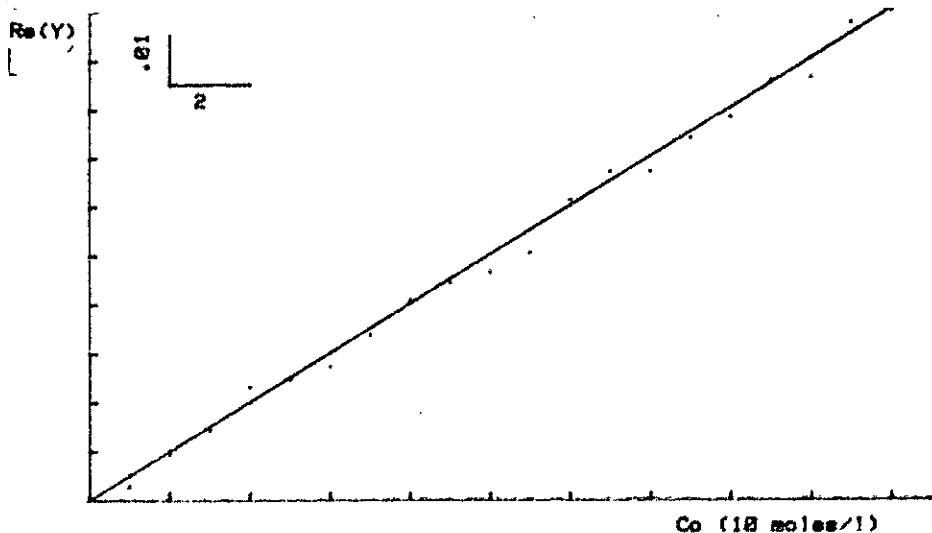


Fig. 61 : variation de Réel($Yd1/2$) en fonction de la concentration.

La réponse en concentration de notre solution a été également tracée en fonction du potentiel appliqué à la cellule (Fig.62). Comparée aux résultats que donne la bibliographie pour une électrode en or [75], la courbe relevée marque l'empoisonnement de l'électrode que nous avons utilisée et donc une erreur assez importante sur la connaissance de la surface de cette électrode.

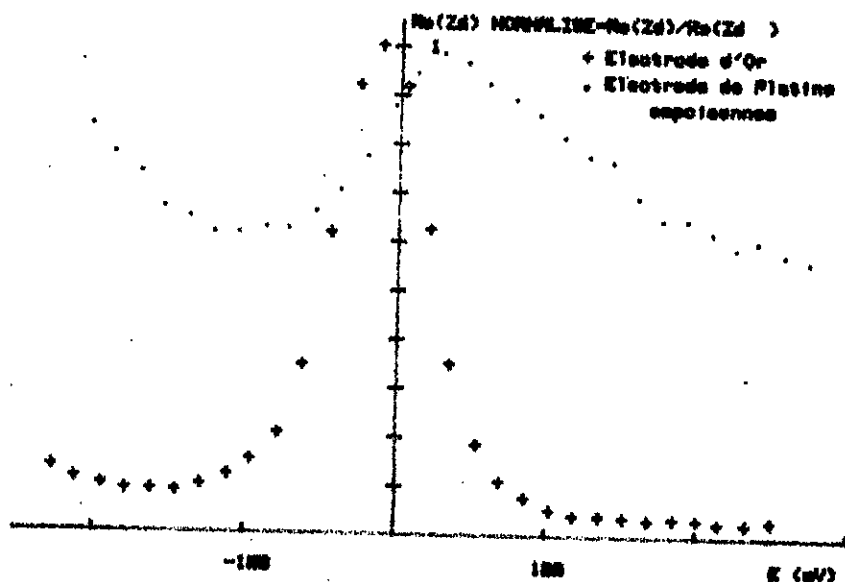


Fig.62 : empoisonnement de l'électrode utilisée.

En fixant δ_{min} à $2 \cdot 10^{-4}$ et $C_{min} = 10^{-6}$ moles/litre, on arrive à $f = 250$ Hz. La mesure de $R_{d1/2}$ à cette fréquence donne $R_{d1/2} = 3800 \Omega$. Le calcul final de C_0 et de S étant subordonné à la connaissance précise de A et de l (1), (3); nous n'avons pas pu les mener à bien. Cependant; nous pouvons conclure que, l'empoisonnement de l'électrode n'étant pas pris en considération, la méthode décrite permet d'accéder à la mesure simultanée de la vitesse et de la concentration dans un écoulement [75].

VI-Conclusion

Les algorithmes décrits dans ce chapitre ont autorisé la mise en oeuvre du système tant sur le plan statique que dynamique. Les résultats obtenus en ce qui concerne la mesure et l'analyse de l'impédance d'une cellule électrochimique fictive, matérialisée par un réseau RC, ont été concluants.

La possibilité d'estimer correctement à partir d'une réponse de rapport signal sur bruit faible a également été mise en évidence. La précision obtenue bien qu'acceptable peut être améliorée par l'utilisation de convertisseurs plus rapides, offrant une résolution plus élevée.

Nous noterons que l'utilisation du système pour la mesure simultanée de vitesse et de concentration n'est possible que par la connaissance précise des caractéristiques de l'électrode utilisée; Dans notre cas, nous n'avons pu que constater l'empoisonnement de cette électrode d'où l'inaccessibilité relative des valeurs de Co, Cr et S.

Un dernier point à soulever concerne la possibilité d'une exploitation plus poussée des mesures grâce à l'utilisation d'un système évolué [76]. Dans cette optique une liaison RS232 est adjointe au système. En effet, l'analyse de la fonction de transfert d'une interface peut mener à l'étude de mécanismes électrochimiques et à l'évaluation de divers paramètres, tels que la conductivité par exemple [77], les constantes cinétiques, les coefficients de diffusions ou encore le PH de la solution.

CONCLUSION

Un système d'acquisition, de traitement et d'aide à l'interprétation de données électrochimiques a été décrit. Sa conception a été guidée par la recherche d'un maximum de souplesse. Une automatisation poussée permet ainsi de faire, après initialisation, des mesures soit en statique soit en dynamique sans aucune intervention de l'opérateur. Ceci représente un avantage certain dans le cas des mesures d'impédance en basse fréquence qui sont relativement lentes (le temps nécessaire à une seule mesure est d'au moins une période, donc de 100s pour $f=0.01\text{Hz}$).

La détermination expérimentale de cette impédance électrochimique a nécessité la conciliation des impératifs posés par les propriétés de l'interface électrode-électrolyte. Ces contraintes ont tenu essentiellement au fait que l'on avait affaire à un système non linéaire dont on devait, d'une part, réguler l'état en imposant le potentiel de polarisation, d'autre part mesurer l'impédance dans une gamme de fréquences aussi large que possible.

La régulation a été obtenue de façon classique (potentiostat) ; le dilemme stabilité-précision ayant pu être réglé par une étude de stabilité assez poussée. La réalisation de ce potentiostat a ainsi permis de surmonter les difficultés de nature électrochimique prévues au départ (caractère non biunivoque des courbes courant-tension).

Le problème de l'étude d'un système non linéaire a été résolu par la méthode de "quasi-linéarisation" qui revient à maintenir le signal de mesure dans un certain domaine, dit de linéarité, dépendant du point de polarisation et de la forme du signal.

La volubilité a été atteinte, quant à elle, grâce à la commande d'un générateur de fréquences intégré qui a imposé la limite basse fréquence (0.01Hz). Par ailleurs, les mesures en haute fréquence ont nécessité une vitesse d'acquisition plus élevée que celle des convertisseurs analogique-numériques disponibles. Ce problème a pu être contourné par la conception d'une carte de conversion à structure parallèle qui a permis de multiplier par quatre la fréquence d'échantillonnage maximale initiale; ce qui nous a mené à

une limite supérieure de 10KHz, courante en électrochimie. Les conditions de linéarité ayant imposé l'utilisation de signaux d'excitation de faible amplitude, l'ordre du rapport signal sur bruit risquait de rendre les mesures plus délicates. Nous avons donc opté pour une technique de mesure basée sur l'analyse harmonique et ce, par le biais de la démodulation synchrone qui offre une réjection optimale du bruit ou encore une précision maximale de l'estimation du gain et de la phase entre l'entrée et la sortie de la cellule électrochimique.

L'utilisation de logiciels spécifiques autorise l'analyse de cette impédance de manière à déterminer l'influence relative des différents processus qui interviennent au niveau de l'interface électrochimique.

Certains sont principalement liés aux propriétés chimiques des constituants de la cellule étudiée, d'autres dépendent des conditions électriques ou hydrodynamiques.

La connaissance de la caractéristique en statique et (ou) en dynamique d'une cellule électrochimique permet donc l'étude de divers phénomènes.

Nous sommes ainsi à caractériser une cellule électrochimique en quantifiant les composants du modèle électrique équivalent.

Nous avons, par ailleurs, traité un aspect particulier ayant trait au transport de matière. Cette application a concerné la mesure simultanée de vitesse et de concentration dans un écoulement, grâce à un traceur électrochimique. A l'encrassement près de l'électrode (problème non négligeable), les résultats obtenus peuvent être considérés comme positifs et le système constitue alors une chaîne fidèle qui permet vraiment d'étudier les propriétés diffusionnelles des écoulements en laboratoire au prix d'un nettoyage fréquent de l'électrode.

Une extension de cette méthode au domaine industriel (mesures en ligne sur des chaînes de fabrication de boissons par exemple) peut être entrevue à long terme avec le développement de capteurs sélectifs et jetables dès la manifestation d'une dérive ou perte de sensibilité.

Pour terminer nous rappellerons que notre système comporte une liaison RS232. Si cette dernière a été d'un grand secours lors du développement des différents logiciels et de la sortie des résultats, elle permet également d'envisager l'utilisation d'un ordinateur hôte tant pour augmenter les performances du système décrit que pour diversifier ses applications.

Le signal d'excitation pourrait être ainsi de forme variable (sinusoïde, échelon, signal carré, ...) généré par transformée de Fourier inverse, sans limitation de fréquence inférieure. L'adjonction d'une carte de conversion rapide repousserait, elle, la limite haute fréquence du signal à acquérir. Il est à noter que cette extension ne serait utile que pour l'étude de systèmes nécessitant réellement un signal d'excitation de très large bande. Il est évident par ailleurs, qu'un système évolué permettrait un traitement plus élaboré pouvant mener à des interprétations plus fines, dans les différents domaines où la méthode électrochimique est utilisée. On peut ainsi citer la détermination des constantes cinétiques à l'aide de bibliothèques de modèles de réactions chimiques ou encore la mise en oeuvre d'une double électrode pour mesurer les deux composantes de vitesse (axiale et transversale) dans un écoulement ou pour calculer le coefficient de diffusion turbulent, par corrélation entre la composante transversale et les fluctuations de concentration.

Les variations de paramètres comme la température ou la pression et l'étude de leur influence sur la résistance d'électrolyte et la capacité de double couche ainsi que le calcul de facteurs thermodynamiques peuvent être également menés à bien.

On voit que les possibilités de traitement, à partir de la même base de données, sont aussi vastes que spécifiques à chaque domaine d'application de la méthode électrochimique. Les perspectives offertes par une utilisation optimale du système relié à un ordinateur hôte, ne dépendraient donc que des besoins de l'opérateur.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] D.R CROW et J.V WESTWOOD, Polarographie, Armand Colin, 72
- [2] C.GABRIELLI, "Cinétique électrochimique", Techniques de l'ingénieur D-901, 80
- [3] J.ROBIN, Introduction à l'électrochimie, Ed. Masson, 1967
- [4] D.R BROWNING, Méthodes électrochimiques d'analyse, Ed. Masson, 67
- [5] G.MILAZZO, Electrochimie T1, Dunod 69
- [6] J.BESSON et J.GUITTON, Manipulations d'électrochimie, Masson et Cie, 72
- [7] C.GABRIELLI et M.KEDDAM, "Progrès récents dans la mesure des impédances électrochimiques en régime sinusoïdal", Electrochemica Acta, Vol. 19, 1974
- [8] I.DESLOUIS et C.EPELBOIN, "Impédance de diffusion d'un disque tournant en régime hydrodynamique laminaire. Etude expérimentale et comparaison avec le modèle de Nernst", Electroanal. Chem. and Interfac, 70
- [9] D.LELIEVRE et V.PLICHON, "Mesure de l'impédance faradique pour l'étude de mécanismes E.C", Electrochimica Acta, VOL. 23, 78
- [10] D. Shuhmann, "Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence", C.R Acad. Sc., Paris, T. 262, 66
- [11] K.J.VETTER, Electrochemical kinetics, Acad. Press. New-York, 67
- [12] M.SLUYTERS-REHBACH and J.H.SLUYTERS, Electroanalytical Chem., Ed. A.BARD, Dekker, New-York, 70
- [13] W.H SMYRL, "Digital faradic impedance measurements on corroding copper in acid solution", A.S.T.M Symposium progress in electrochemical corrosion, 79
- [14] HIROYUKI KOJIMA and A.J BARD, "An A.C Technique for determining the rates of rapid electrode reactions of aromatic compounds in aromatic media", J. Electroanal. Chemistry, 75
- [15] J.EPELBOIN, C.GABRIELLI et M.KEDDAM, "Rôle de la diffusion dans les phénomènes de passivation et de corrosion localisée du Fer en milieu acide", Corrosion Science, Vol. 15, 75

- [16] C. GABRIELLI, "Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du Fer", *Metaux Corrosion Industrie*, 73
- [17] SOLEA-TACUSSEL, Appareils de mesure pour l'électrochimie, Notice d'utilisation, 77
- [18] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et J. C. LESTRADE, "Etude et réalisation d'un potentiostat destiné aux mesures d'impédance électrochimique", *R. G. E.* 79, 70
- [19] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, ELISAC et H. TAKENOUTI, "Etude du comportement anodique de l'interface Fer-Acide nitrique à l'aide d'une régulation à résistance négative", *Electrochemical Acta*, Vol. 27, 76
- [20] D. DEROD, J. P. DIARD, J. GUITTON et B. LEGORREC, "Dispositif de commande des systèmes électrochimiques à états stationnaires multiples", *J. Electroanal Chem.* Vol. 67, 76
- [21] R. L. VAN MEIRHAEGHE, E. C. DUTOIT, F. CARDON et W. P. GOMES, "On the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependance of electrode impedance", Vol. 20, 75
- [22] R. D. ARMSRONG, W. PRACE et N. R. THIRSK, "The determination of electrode impedance over an extended frequency by ac bridge methods", *Electrochemica Acta*, 68
- [23] D. E. SMITH, "Data processing in electrochemistry. The acquisition of electrochemical spectra by on line FFT", *Analytical Chemistry*, Vol. 48, 76
- [24] B. F. CUSSET et D. A. MOLLICHAMP, "On line identification of process dynamics. A multifrequency response method", *Ind. Eng. Chem. Process*, 75
- [25] M. KEDDAM, Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution par analyse de l'impédance faradique, Thèse, Paris 68
- [26] J. MAX, Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques, T2, Ed. Masson, 84
- [27] T. A. TALAMON et C. GABRIELLI, Analyseur de fonction de transfert analogique, Invention, Dossier ANVAR 4795

- [28] ENERTEC, Analyseur de réponse en fréquence, SOLATRON, Série 1250, 87
- [29] E. LEVART, E. POIRIER d'Ange d'Orsay, "Etude théorique de l'utilisation de l'impédance opératoire dans les méthodes transitoires", J. Electroanal Chem., 68
- [30] C. DELOUIS, B. TRIBOLLET et L. VIET, "Local and overall mass transfer rates to a rotating disk in turbulent and transition flow", Electrochimica Acta, Vol. 25, 80
- [31] A. TARDY, La détermination des concentrations au moyen des méthodes polarographiques, Les Houches, Ed. Université de STRASBOURG, 78
- [32] C. MADEC, F. QUENTEL, G. COURTOT-COUCPEZ et M. DORE, "Principales méthodes analytiques applicables au dosage de traces de chlore, de chlorite et de chlorate lors du traitement des eaux douces par le dioxyde de chlore.", Analisis Vol. 15 N°2, 87
- [33] J. VOLKE, "Polarographic and voltammetric methods in pharmaceutical chemistry and pharmacology", Bioelectrochem, Bioenergetics, Vol. 10, 83
- [34] A. J. BARD, "A.C polarography and related techniques. Theory and practice", Advances in electroanalytical chemistry, Vol. 1, 66
- [35] R. N. ADAMS et C. A. MARSDEN, "Electrochemical detection methods for monoamine measurements in vitro and in vivo", Hand book of psychopharmacology, Vol. 15, Ed. L. LIVERSEN, S. D. LIVERSEN and S. SNYDER, New-York, 83
- [36] M. LÉBOUCHE, Contribution à l'étude des mouvements turbulents des liquides par la méthode polarographique, Thèse Doctorat ès sciences, Nancy, 68
- [37] J. A. HARRISSON and C. E. SMALL, "The automation of electrode kinetic measurements. The instrumentation and the fitting of the data using a library of reactions schemes", Electrochimica acta, Vol. 25, 80
- [38] A. CAPRANI, "Investigations by electrohydrodynamic admittance measurements of the influence of cell morphology, wall potential and hematocrit in the flow suppressions of red blood cells in vicinity of the wall", Bioelectrochemistry and bioenergetics, Vol. 6, 79

- [39] L. POSPISIL, "Faradaic admittance with reactant absorption. Absorption detection limits for redox systems with finite charge transfer rate", J. Electroanal chem, Vol. 74, 76
- [40] G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM, "Etude des comportements déterministes et stochastique de l'interface électrochimique à l'aide de corrélateurs numériques", Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, Vol. 62, 75
- [41] C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et B. TRIBOLLET, "Impédance électro-mécanique obtenue à courant limite de diffusion à partir d'une modulation sinusoidale de la vitesse de rotation d'une électrode à disque", J. Electroanal chem., 77
- [42] A. CAPRANI, C. DESLOUIS, M. KEDDAM, P. H. MOXEL et B. TRIBOLLET, "Study of partially blocked electrodes by means of electrochemical impedance measurements", Electrochemical acts, 78
- [43] M. LÉBOUCHE, "Transfert de matière en régime de couche limite bidimensionnelle et à nombre de Schmidt grand", C.R Acad. Sc. Paris, T. 270, 70
- [44] H. BEGORRE et M. LÉBOUCHE, "Mesure simultanée de la concentration et du gradient pariétal de vitesse dans un écoulement", Heat mass transfer, Vol. 23, 80
- [45] H. G. DIMOPOULOS et T. J. HANRATTY, "Velocity gradients at the wall for flow around cylinder for Reynolds 60 and 360", J. Fluid Mecan, 68
- [46] M. LÉBOUCHE, "Sur la mesure polarographique du gradient pariétal de vitesse dans les zones d'arrêt amont et de décollement du cylindre", CR Acad. Sc, T 276 Serie A, 79
- [47] G. C. BARKER, "Noise connected with electrode processes", Electroanal chem., T. 21, 69
- [48] J. MAX, "Théorie de l'information appliquée aux mesures", Techniques de l'ingénieur, R. 353, 82
- [49] F. DE COULON, Théorie et traitement de signal, Ed. Georgi Lausanne 1983
- [50] J. MAX, Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques, T. 1, Ed. Masson, 84

- [51] Les filtres de poursuite, Electronique application, N°28, 83
- [52] D. DOROMAN et B. DJILLALI, Carte analogique pour le relevé d'un polarogramme, Thèse d'ingénieur, ENP, 85
- [53] Un générateur de fonctions simple, Elector, Mai/juin 78
- [54] C. LAMY et C. C. HERRMANN, "Stability and bandpass analysis, including the effect of faradic impedance", Electroanal Chem. and interfacial electrochem, Vol. 59, 75
- [55] E. R. BROWN and E. SMITH, "A study of operational amplifier potentiostat employing positive feedback for IR compensation" J. Anal Chem., Vol. 40, 68
- [56] C. GABRIELLI, M. KSOURI et R. VIART, "Compensation de la chute ohmique par une méthode analogique". Application à la mesure des impédances électrochimiques et à la détermination des courbes de polarisation", Electrochimica Acta, Vol. 22, 77
- [58] D. BRITZ, "IR elimination in electrochemical cell", J. Electroanal chem, Vol. 88, 78
- [59] J. GUINET, Théorie et pratique des circuits de l'électronique et des amplificateurs, Ed. DUNOD, 68
- [60] J. MAINGUENAUD, Cours d'automatique, Ed. Masson, 74
- [61] F. LHOUE, Analyse temporelle, Techniques de l'ingénieur, R. 7150
- [62] TMS 9900 microprocesseur data manuel, Texas instruments, 77
- [63] R. BABA AISSA et R. SEFFOUH, Conception et réalisation d'une carte d'acquisition rapide, Thèse d'ingénieur, ENP, 85
- [64] A. MONJALLON, Méthode statistique, Viubert, 80
- [65] LABARRERE, J. P. KRIEF et R. GIMONET, Le filtrage et ses applications, Ed. CEPADUES
- [66] AUMIAUX, Systèmes à microprocesseur, Ed. Masson, 82
- [67] A. REVERCHON et M. DUCHAMP, Mathématiques sur ordinateur, T1, Analyse, Ed. Eyrolles, 68
- [68] H. MINEUR, Techniques de calcul numérique, Ed. DUNOD, 66
- [69] J. W. WHITE, Proc of the annual Princeton conference on information sciences and systems, 72
- [70] H. HASTER et J. NEIRYNCK, Les filtres électriques, Traité d'électricité, d'électronique et d'électrotechnique, Ed. GEORGI, 81

- [71] "Synthesis of terminal RC networks", IEEE Trans. in circuit and theory, May 73
- [72] J. COX, Les filtres électriques, Ed. Dunod, 83
- [73] R. D. ARMSTRONG, M. F. BELL and A. MEKKALFE, "Method for automatic impedance measurement and analysis", J. Electroanal chem, 77
- [74] BELLANGER, Traitement numérique du signal, Ed. Masson, 81
- [75] H. BEGORRE, Méthode électrochimique de mesure simultanée de concentration et de vitesse dans un écoulement, Thèse d'état à paraître, Nancy
- [76] ROBERT de LEVIE, J. W. THOMAS and K. M. ABBEY, "Membrane admittance measurements under computer control", Electroanal Chem. and Interfacial Electrochem, Vol. 62, 75
- [77] U. V. ALPEN, K. GRAF, M. HAFENDORFER, "Data acquisition system for electrochemical applications", J. of Applied electrochem, Vol. 8, 78
- [78] M. BEDDEK, Y. FLAMANT, R. SADOUN et H. BEGORRE, "Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques", J. T. E. A., SFAX, 86