

-----o-----
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS
SÉTIF

MÉMOIRE

Présenté par

MOKEDDEM Diab

Pour obtenir le titre de **Magister**
de l'Institut d'Électronique

Option

Contrôle Industriel

**ÉTUDE DES ALGORITHMES ADAPTATIFS POUR LA
COMMANDE DES PROCESSUS**

Application pratique : Régulation du pH d'une solution par commande
adaptative et action PID

Date de soutenance : 15 novembre 1998

Devant le jury composé de :

Président :	Mr. R. H. BEKKA	M. C. Université de Sétif
Rapporteurs :	Mr. A. KHELLAF	Prof. Université de Sétif
	Mr. A. LAMAMRA	C. C. Université de Sétif
Examineurs :	Mr. R. ABDESSEMED	M. C. Université de Batna
	Mr. A. HAMMOUCHE	M. C. Université de Sétif
	Mr. NANCIB	M. C. Université de Sétif

Année 1998/99



CHAPITRE I

DEVELOPPEMENT D'ALGORITHMES DE CONTROLE ADAPTATIF DU pH BASES SUR UNE APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE

I-1) Introduction :

L'acidité ou l'alcalinité des solutions qui est indiquée par une valeur du pH est un moyen important de contrôle des processus chimiques ou biotechnologiques surtout dans le traitement des eaux usées [2].

La signification de la valeur du pH dans les processus industriels réside dans le fait que plusieurs phénomènes, tels que la flottation, la précipitation et la coagulation, se produisent mieux à une certaine valeur du pH [1].

Dans les industries agro-alimentaires par exemple où la fermentation constitue un paramètre très important, son efficacité repose sur une valeur très précise du pH.

Les stations d'épurations des eaux usées domestiques ont un double objectif:

- Production et accroissement des ressources en eau.
- Protection de l'environnement.

La neutralité de l'eau avant son évacuation sur le milieu récepteur est garantie par une opération de chloration prévue dans le dernier ouvrage de la station cette opération repose sur une consigne de la valeur du pH.

DEDICACE

A mes parents pour leurs patience

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, tout particulièrement Monsieur A.KHELLAF, Professeur à l'institut d'électronique de Sétif, de m'avoir proposé ce sujet. Je tiens à lui exprimer mes sentiments de gratitude pour le soutien qu'il m'a apporté et la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard.

Je remercie particulièrement Monsieur R.H BEKKA, Maître de conférence à l'institut d'électronique de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Que Monsieur R. ABDESSEMED, Maître de conférence à l'institut d'électronique de Batna, trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté d'être l'un des examinateurs de ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur A.HAMMOUCHE, Maître de conférence à l'institut de Chimie de Sétif, qui a bien voulu participer à l'évaluation de mon travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur N.NACIB, Maître de conférence à l'institut de Biologie de Sétif, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements sincères à Monsieur A.LMAMRA, chargé de cours à l'institut d'électrotechnique de sétif, pour son appui scientifique et humain dont il a constamment fait preuve à mon égard.

Je remercie également mes collègues Karim REGGAD et Lahcène ZOUAOUI respectivement responsables du laboratoire de circuit imprimé et des équipements pour leurs encouragements et leur soutien matériel.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. DEVELOPPEMENT D'ALGORITHMES DE CONTROLE ADAPTATIF DU PH	
BASES SUR UNE APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE.	
I-1 Introduction	4
I.2 Les difficultés du contrôle du pH	5
I.3 Description du processus et performance du régulateur - Explication.....	5
I.4 Modèle chimique du processus.....	8
I.5 Estimation des concentrations et construction du régulateur.....	10
I.6 L'algorithme de contrôle.....	12
I.6.1 Calcul du signal erreur.....	12
I.6.2 Algorithme d'estimation.....	13
II. FILTRE DE KALMAN ET CALCUL DES PARAMETRES DU REGULATEUR PID.	
II.1 Méthode du filtre de KALMAN.....	17
II.2 Modèle mathématique du filtre.....	18
II.3 Expression de la matrice de covariance de l'erreur:.....	19
II.4 Expression du gain du filtre de Kalman.....	20
II.5 Initialisation et mise en oeuvre du filtre de Kalman	20
a-) Initialisation.....	20
b-) Modèle générant l'observation.....	20
c-) Equation de récursion	21
II.6 Méthode de calcul des paramètres du régulateur PID	22
II.6.1 Méthode basée sur le placement de pôles	22
II.6.2 Principe de la méthode.....	22
II.6.3 Choix de l'équation caractéristique.....	23
II.7 Résultats de Simulation.....	24
III. SIMULATION.	
III.1 Application du filtre de Kalman.....	27
III.1.a) Les équations de prédiction	27
III.1.b) Les équations de correction	28
III.2 Simulation.....	28
IV. DESCRIPTION GENERALE DU BANC DE MESURE.	
IV.1 Description de l'électrode de mesure.....	32
IV.2 Temps de réponse.....	33
IV.3 Etalonnage de l'électrode.....	34
IV.4 Description de la partie analogique.....	35
IV.4.1 Amplification et filtrage d'entrée.....	35
IV.4.2 Le système d'acquisition.....	36

V. ALGORITHME DE KURZ	
V.1 Commande adaptative.....	38
V.1.1 Introduction.....	38
V.1.2 Principe de la commande adaptative.....	39
V.2 Commande adaptative indirecte.....	40
V.3 Commande adaptative directe.....	41
V.4 Commande prédictive.....	42
V.5) Algorithme de KURZ	44
V.5.1) L'algorithme de contrôle.....	44
V.5.2) Application.....	46
V.5.3) Résultat expérimentaux	48

CONCLUSION.....	51
------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

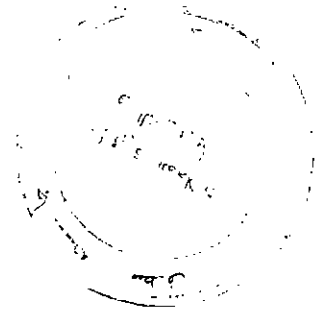
Résumé

L'étude porte essentiellement sur la régulation adaptative du pH d'une solution par l'algorithme du KURZ qui est une forme simplifiée du Filtre de Kalman.

La modélisation et l'identification du processus sont amplement détaillées.

La réalisation expérimentale est composée d'un capteur (électrode de pH) qui constitue la source du signal de faible amplitude et bruité. Après un traitement analogique par un dispositif conçu à cet effet le signal reçoit un traitement numérique grâce à une carte d'interface pour la construction de la commande escomptée.

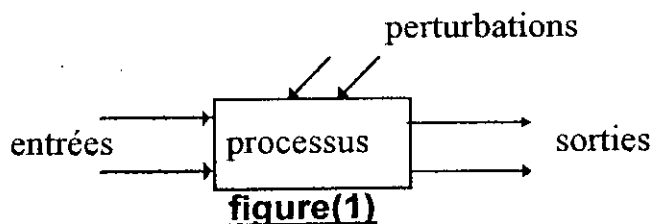
INTRODUCTION



On peut considérer actuellement et à la lumière du développement considérable qu'a connu la biotechnologie qu'une théorie visant l'étude des processus n'est intéressante que si l'on perçoit d'une part ses fondements, d'autre part l'incidence de son application sur le secteur socio-économique. D'une manière générale l'étude d'un processus de quelque nature que ce soit comporte trois étapes.

- La première est gouvernée par le cahier des charges, la définition des grandeurs mesurables, les variables de commande et le système d'acquisition.
- La deuxième consiste en la représentation mathématique du système pour sa modélisation et son identification.
- La troisième doit aboutir au système de commande.

Tout d'abord qu'est ce qu'un processus ? [12] La définition la plus simple consiste à dire que c'est un "système" physique qui évolue au cours du temps sous l'effet de divers influences internes et externes parmi lesquelles figure le temps lui-même. Pour éclaircir les idées on peut se contenter du schéma suivant:

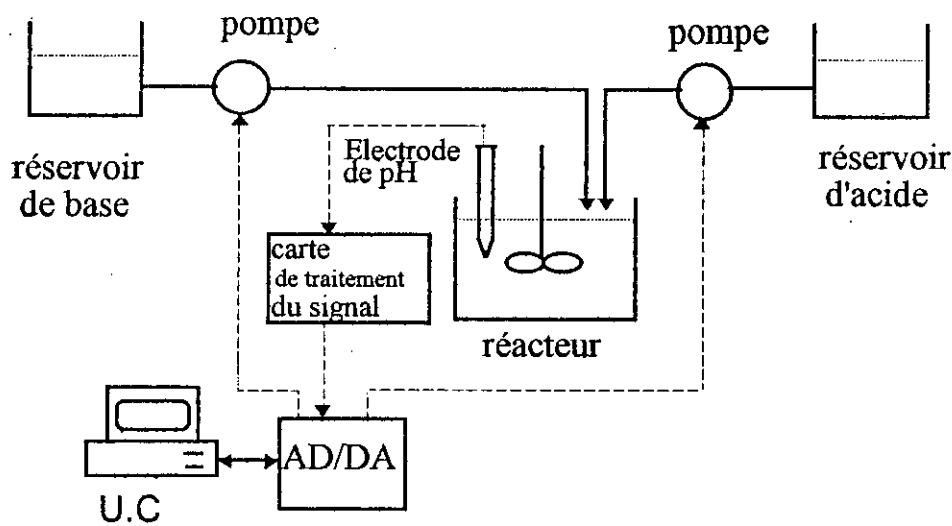


Dans ce sens, on peut dire qu'un processus est traversé par les flux de matière, d'énergie et d'information. Les sorties sont des variables mesurables, ou du moins perceptibles, caractéristiques de l'évolution du processus.

Un exemple:

L'étude du contrôle du pH d'une solution peut éclairer tout ce qui précède et donner une idée très précise sur les équipements utilisés pour la réalisation de ce travail.

Considérons le dispositif donné par le schéma ci dessous :



figure(2) Shéma du processus

Ses parties principales sont:

- 1-) Le capteur.
- 2-) La carte de traitement analogique.
- 3-) La carte de traitement numérique.
- 4-) Le calculateur.

La grandeur mesurable pour ce cas est le pH.

La représentation mathématique du système (sa modélisation) est le choix d'un système d'équations pouvant traduire les effets de l'entrée et la sortie du système.

Cet aspect est amplement développé dans le cadre de cette étude.

A priori on a tendance à croire dans cet exemple qu'un système asservi classique est suffisant pour produire la régulation escomptée. Ceci est impossible, le processus étant non linéaire et nécessite ainsi une commande beaucoup plus robuste basée sur le principe du filtre de Kalman [1] et exploitant l'algorithme de Kurz [3].

Nous avons également étudiée la voltammétrie des solutions à la demande des collègues de l'institut de chimie. Les résultats obtenus garce aux logiciels développés ont augmente l'importance du système traité.

En fin une carte visant le traitement analogique du signal délivré par une électrode d'oxymètre est réalisée au laboratoire. Jumelée à celle du pH mètre le tout devrait en toute logique nous conduire à la conception du fermenteur.

Organisation du mémoire :

- Le premier chapitre présente l'aspect théorique des algorithmes étudiés.
- Le deuxième chapitre traite principalement le filtre de Kalman, la méthode des placement des pôles qui comme nous le verrons est d'une importance capitale pour la détermination complète du régulateur PID.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude par la simulation.
- Le quatrième chapitre porte sur la réalisation expérimentale.
- Le cinquième chapitre vise à l'étude et l'exploitation de l'algorithme adaptatif de régulation selon l'idée de Kurz.
- Les annexes.

CHAPITRE I

DEVELOPPEMENT D'ALGORITHMES DE CONTROLE ADAPTATIF DU pH BASES SUR UNE APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE

I-1) Introduction :

L'acidité ou l'alcalinité des solutions qui est indiquée par une valeur du pH est un moyen important de contrôle des processus chimiques ou biotechnologiques surtout dans le traitement des eaux usées [2].

La signification de la valeur du pH dans les processus industriels réside dans le fait que plusieurs phénomènes, tels que la flottation, la précipitation et la coagulation, se produisent mieux à une certaine valeur du pH [1].

Dans les industries agro-alimentaires par exemple où la fermentation constitue un paramètre très important, son efficacité repose sur une valeur très précise du pH.

Les stations d'épurations des eaux usées domestiques ont un double objectif:

- Production et accroissement des ressources en eau.
- Protection de l'environnement.

La neutralité de l'eau avant son évacuation sur le milieu récepteur est garantie par une opération de chloration prévue dans le dernier ouvrage de la station cette opération repose sur une consigne de la valeur du pH.

I.2) Les difficultés du contrôle du pH :

La principale difficulté, pour le contrôle du pH dans le cas d'un processus continue, du point de vue algorithmique de calcul provient de deux (02) caractéristiques essentielles:

- a-) La non linéarité du pH dans les réactions.
- b-) L'effet " tampon" qui se traduit par une dissociation incomplète des acides(bases) faibles.

Si les courbes de titration prises sur les échantillons d'un processus ne changent pas dans la forme, une régulation à action P.I.D ou une commande tout ou rien peuvent être envisagées pour le contrôle du pH, c'est le cas des acides(bases) faibles.

Si les opérations de titration se traduisent par un changement notable des courbes une commande adaptative est alors nécessaire, c'est le cas des acides(bases) forts.

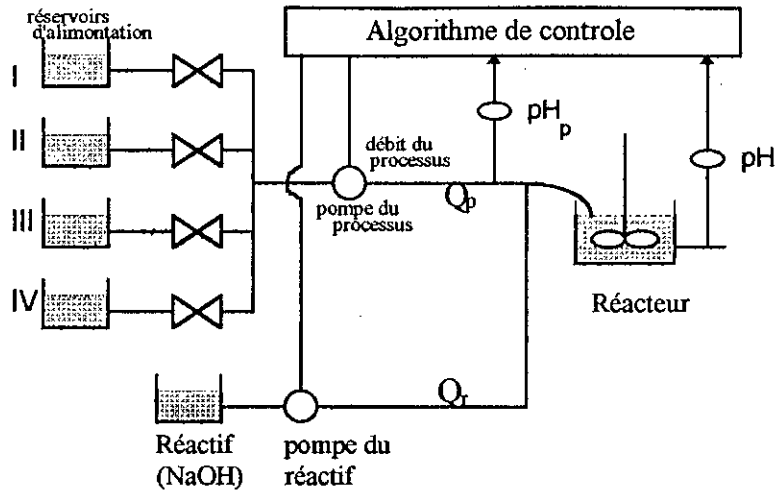
I.3) Description du processus et performance du régulateur : [1],[2],[3]

L'exemple que nous proposons est un processus continue. Il est constitué de quatre(04) réservoirs contenant chacun une solution. Toutes les solutions ont la même composition mais les concentrations sont différentes figure(I.1). La commande dans ce cas correspond au débit Q_p . L'opération consiste à puiser les solutions des différents réservoirs pendant des durées déterminées qui seront versées dans le réacteur. Une consigne du pH étant préalablement fixée, l'acidité de la solution obtenue sera régulée par un réactif prévu à cet effet. Dans notre cas il s'agit de la base NaOH.

Considérons l'opération suivante:

soit la séquence: III-IV-III-I-II-I-III-IV-III ; que nous expliquerons plus loin.

- Débit du processus $Q_p=1\text{l/min}$.
- Concentration du réactif (NaOH)=0.11 mole/l.



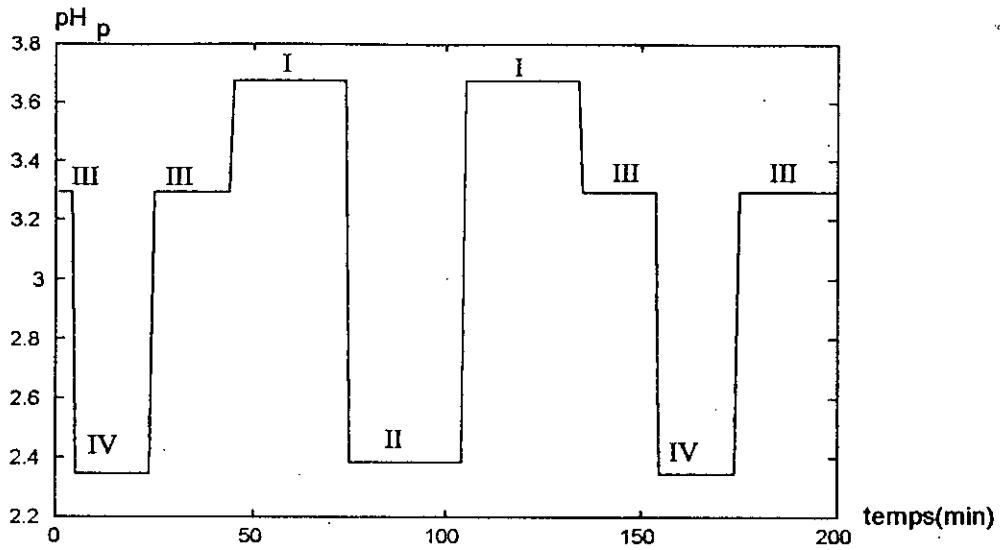
figure(I.1) Shéma du processus

La composition chimique, les concentrations et les constantes de dissociation sont données par le tableau (I.1)

les éléments	constants de dissociation	Concentrations (mole/l)			
		I	II	III	IV
hydrochloric acid (C_A)	∞	0.0025	0.0065	0.0015	0.0055
4-nitrophenol($C_{\alpha 1}$)	$K_{a1}=7.24 \cdot 10^{-8}$	0.0002	0.0002	0.01	0.01
pyridine ($C_{\beta 1}$)	$K_{b1}=1.5 \cdot 10^{-9}$	0.002	0.002	0.0005	0.0005
ammonia ($C_{\beta 2}$)	$K_{b2}=1.78 \cdot 10^{-5}$	0.00035	0.00035	0.0005	0.0005

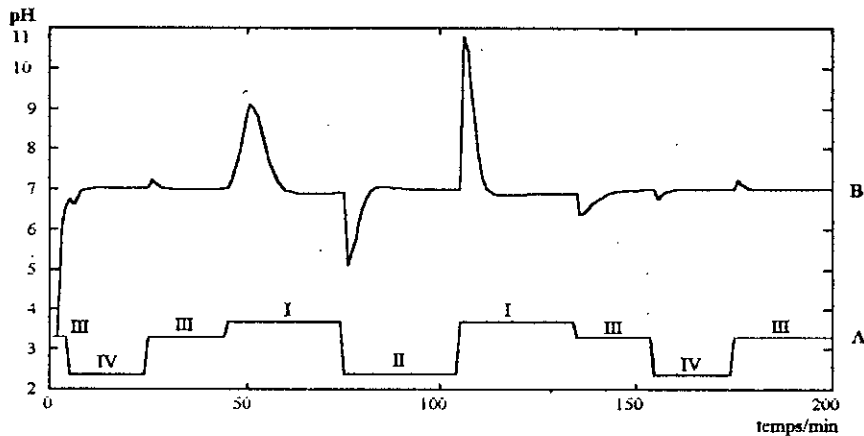
Tableau(I.1) Constantes de dissociation et concentration des espèces dans les réservoirs d'alimentation.

Afin de comprendre le principe de fonctionnement et apprécier les performances du régulateur, nous allons considérer la régulation de l'acidité de la solution résultante dans le réacteur grâce à la séquence considérée figure(I.2) que nous tacherons de mieux expliciter.



figure(I.2) séquence d'entrée

Ceci consiste à partir de la solution III débitée pendant (5min) de lui ajouter la solution IV pendant (20min) la III pendant (20min)... et observer la correction émanant du régulateur. Nous obtenons le phénomène suivant figure(I.3) :



**figure(I.3) (A): pH d'entrée .
(B): Réponse du régulateur**

- explication:

Le passage de III à IV qui est celui d'un acide faible à un acide plus faible nécessite une petite quantité de base. Ceci se traduit par un léger pic dirigé vers le bas.

Un effet beaucoup plus apparent se traduit à la transition III-I : passage d'acide faible à un acide fort. Cette réaction nécessite un apport important en solution basic qui entraîne un dépassement de seuil et l'action du régulateur intervient pour atténuer le débit de la pompe du réactif (NaOH) jusqu'à l'obtention du pH de référence.

I.4) Modèle chimique du processus: [1],[5]

La solution chimique considérée dans l'étude du processus se compose comme suit:

C_A : concentration de l'acide fort (Hcl).

C_B : concentration de la base forte ($C_B=0$).

4-nitrophenol : Acide à faible concentration $C_{\alpha 1}$.

Pyridine et amonia: bases de faibles concentration $C_{\beta 1}, C_{\beta 2}$

La concentration du réactif est notée C_r le réactif utilisé est le (NaOH).

L'équation d'équilibre dans l'eau diluée est alors:

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - C_A + C_B - \frac{K_{a1}}{C^+ + K_{a1}} C_{\alpha 1} + \frac{K_{b1} C^+}{K_{b1} C^+ + K_w} C_{\beta 1} + \frac{K_{b2} C^+}{K_{b2} C^+ + K_w} C_{\beta 2} + C_r = 0 \quad (I.1)$$

Où :

C^+ : est la concentration des ions d'hydrogène.

K_w : produit ionique de l'eau.

K_{a1}, K_{b1}, K_{b2} les constantes de dissociation.

Dans ce qui suit nous adoptons les notations suivantes pour l'équation (I.1):

$$y - C_A + C_B - H(y)C_{\alpha\beta} + C_r = 0 \quad (I.2)$$

Où le scalaire y et le vecteur $C_{\alpha\beta}$ sont donnés par :

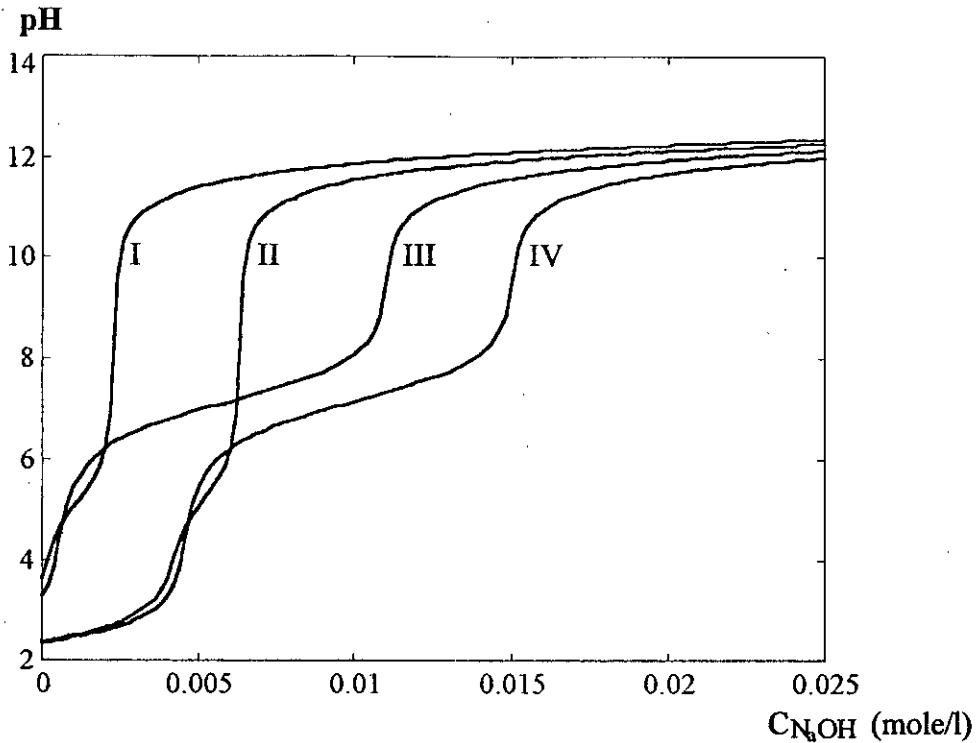
$$y = C^+ - \frac{K_w}{C^+} \quad \text{et} \quad C_{\alpha\beta} = [C_{\alpha 1}, C_{\beta 1}, C_{\beta 2}]^T \quad (I.3)$$

La valeur du pH est donnée par :

$$\text{pH} = -\log[C^+ (\text{mole} / \text{l})] \quad (I.4)$$

La condition d'équilibre est valable à chaque point du réacteur.

La résolution de l'équation (I.1) en s'aidant de (I.4) conduit aux courbes de titration de la figure(I.4).



figure(I.4) Courbes de titration .

Le phénomène dynamique chimique dans le réacteur se traduit par les équations différentielles du 1^{er} ordre:

$$c_{\alpha\beta} = \frac{Q_p}{V} c_{\alpha\beta p} \left(t - \frac{vd}{Q_p + Q_r} \right) - \frac{Q_p + Q_r}{V} c_{\alpha\beta} (t) \quad (I.5)$$

$$(c_A - c_B) = \frac{Q_p}{V} (c_A - c_B)_p \left(t - \frac{vd}{Q_p + Q_r} \right) - \frac{Q_p + Q_r}{V} (c_A - c_B)(t) \quad (I.6)$$

$$c_r = \frac{Q_r}{V} c_{rc} \left(t - \frac{vd}{Q_p + Q_r} \right) - \frac{Q_p + Q_r}{V} c_r (t) \quad (I.7)$$

Où:

Q_p : le débit du processus.

Q_r : le débit du réactif.

V : volume du réacteur. ($V=3.20$ l)

Vd : volume du piston. ($Vd=0.166$ l).

C_{rc} : concentration du réactif dans le stock.

C_r : concentration du réactif à la sortie du réacteur.

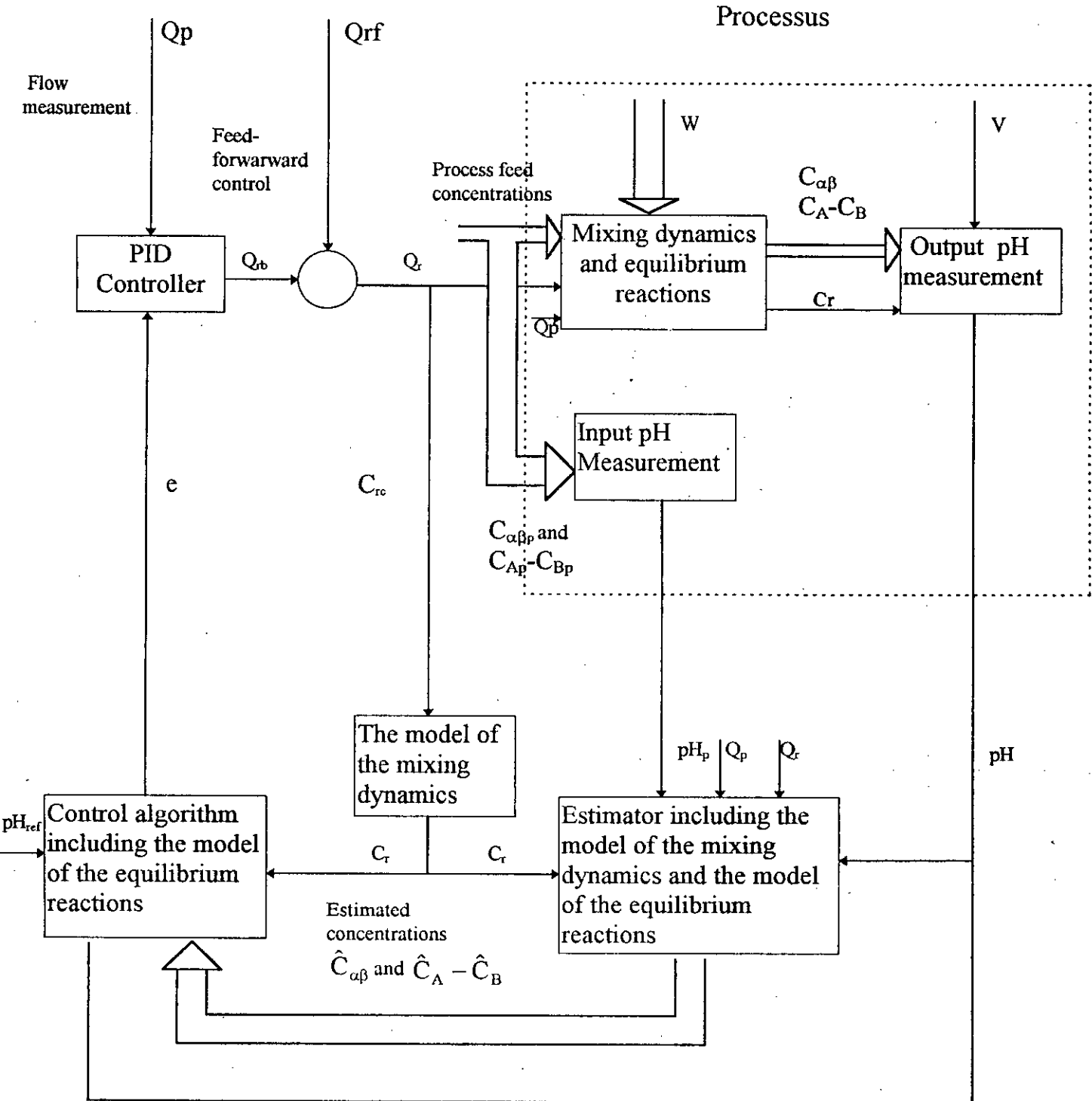
$C_{\alpha\beta p}$, $(C_A - C_B)_p$, $C_{\alpha\beta}$ et $(C_A - C_B)$ sont les concentrations des solutions à l'entrée et à la sortie du réacteur.

I.5) Estimation des concentrations et construction du régulateur: [12],[15],[16],

La méthode déjà exploitée par Jutila suppose la connaissance des concentrations et de la composition chimique à l'entrée et à la sortie du réacteur. Etant donné que les réactions chimiques en phase liquide sont rapides, les relations temporelles entre le volume du réacteur et le pH du processus en sortie (courbe de titration) peuvent être obtenues en résolvant les équations (I.1) et (I.4).

Quand le modèle chimique est connu l'algorithme de contrôle peut être élaboré de telle sorte qu'une boucle linéaire de commande résulte.

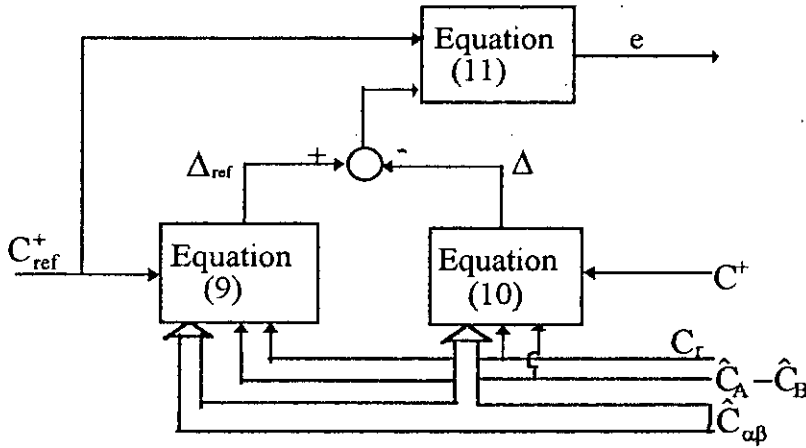
Si le modèle chimique du processus n'est pas connu des hypothèses particulières sont nécessaires. Seuls le pH en entrée et en sortie sont accessibles mais pas les concentrations appropriées. Ainsi une étude en dynamique est nécessaire pour leurs évaluation. Ces valeurs estimées sont alors utilisées dans la linéarisation de la boucle de contrôle: le signal erreur résultant de l'algorithme pilote un contrôleur à action P.I.D. Le schéma de la boucle de contrôle est représenté par la figure(I.4) ci dessous, cette méthode est appelée à « contrôle de concentration » par Jutila [1]. L'algorithme d'estimation des grandeurs utilisées s'apparente à celui connu sous le nom de filtre de Kalman.



figure(I.5) Schéma fonctionnel de la commande adaptative selon Filtre de Kalman

I.6) L'algorithmes de contrôle

La construction de l'algorithmes pour le calcul de l'erreur est schématisé par la figure(I.6)



figure(I.6) schema du construction du signal de l'erreur

Il ressort que l'exploitation de l'algorithmes nécessite les valeurs instantanées des grandeurs estimées $\hat{C}_A - \hat{C}_B$ et $\hat{C}_{\alpha\beta}$ de C_r , C^+ et C_{ref}^+ .

La quantité C_r peut être calculée par la résolution de l'équation (I.7) par la méthode d'intégration de Runge-Kutta.

La quantité C_{ref}^+ est définie par $C_{ref}^+ = 10^{-pH_{ref}}$ (I.8)

I.6.1) Calcul du signal erreur :

Pour la référence en utilisant les grandeurs estimées, l'équation (I.1) s'écrit:

$$C_{ref}^+ - \frac{Kw}{C_{ref}^+} - (\hat{C}_A - \hat{C}_B) - H_{\alpha\beta}(C_{ref}^+)\hat{C}_{\alpha\beta} + C_r = \Delta_{ref} \tag{I.9}$$

Et pour un instant (t) quelconque

$$C^+ - \frac{Kw}{C^+} - (\hat{C}_A - \hat{C}_B) - H_{\alpha\beta}(C^+)\hat{C}_{\alpha\beta} + C_r = \Delta \tag{I.10}$$

l'erreur s'écrit:

$$e = \Delta - \Delta_{ref} \tag{I.11}$$

Un contrôleur PID classique aura la forme :

$$\Delta Q_r = K_c \left\{ (e_n - e_{n-1}) + \frac{T}{T_i} e_n + \frac{T_d}{T} (e_n - 2e_{n-1} + e_{n-2}) \right\} \quad (I.12)$$

Où :

T : période d'échantillonnage.

K_c : Constante de proportionnalité.

T_i : temps pour l'action intégrale.

T_d : temps pour l'action dérivée.

Les grandeurs K_c, T_i, T_d seront déterminées ultérieurement par la méthode des placement des pôles.

La commande en amont est:

$$Q_{rb}(n) = Q_{rb}(n-1) + \Delta Q_r \quad (I.13)$$

Dans le cas des acides (bases) forts une alimentation directe visant à compenser les effets dus aux changements de concentration est prévue. Elle se traduit par:

$$Q_{rf} = - \frac{(C_p^+ - \frac{K_w}{C_p}) - \left\{ C_{ref}^+ - \frac{K_w}{C_{ref}^+} - [H_{\alpha\beta}(C_{ref}^+) - H_{\alpha\beta}(C_p^+)] C_{\alpha\beta} \right\}}{- C_{rc} - \left\{ C_{ref}^+ - \frac{K_w}{C_{ref}^+} - [H_{\alpha\beta}(C_{ref}^+) - H_{\alpha\beta}(C_p^+)] C_{\alpha\beta} \right\}} Q_p \quad (I.14)$$

Où :

Q_p: le débit instantané du processus:

$$\text{et } C_p^+ = 10^{-pH_p} \quad (I.15)$$

la commande est calculée par l'expression simple:

$$Q_r(n) = Q_{rf}(n) + Q_{rb}(n) \quad (I.16)$$

I.6.2) Algorithme d'estimation:

Ecrivons l'équation de l'équilibre ionique avant l'addition du réactif (C_r = 0)

$$C_p^+ - \frac{K_w}{C_p^+} - (C_A - C_B)_p - H_{\alpha\beta}(C_p^+) C_{\alpha\beta p} = 0 \quad (I.17)$$



Supposons que le processus contient seulement des solutions fortes, nous pouvons alors définir la quantité $(\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fitp}$ par :

$$C_p^+ - \frac{K_w}{C_p^+} - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fitp} = 0$$

$$\text{d'où } (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fitp} = C_p^+ - \frac{K_w}{C_p^+} \quad (I.18)$$

Cette quantité est liée aux concentrations $C_{\alpha\beta p}$ à l'entrée du réacteur par la relation :

$$(C_A - C_B)_p = (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fitp} - H_{\alpha\beta}(C_p^+)C_{\alpha\beta p} \quad (I.19)$$

à la sortie du réacteur la condition d'équilibre est valable et s'écrit:

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - (C_A - C_B) - H_{\alpha\beta}(C^+)C_{\alpha\beta} + C_r = 0 \quad (I.20)$$

Quand l'état stationnaire est atteint, l'équation écrite à la sortie du réacteur reste vraie puisque $H_{\alpha\beta}(C_p^+)$ est constant.

$$(C_A - C_B) = (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} - H_{\alpha\beta}(C_p^+)C_{\alpha\beta} \quad (I.21)$$

$$\text{et } (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} = \frac{Q_p}{V}(\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fitp} \left(t - \frac{V_d}{Q_p + Q_r}\right) - \frac{Q_p + Q_r}{V}(\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} \quad (I.22)$$

L'état dynamique est élaboré comme suit:

$$(C_A - C_B) = (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} - H_{\alpha\beta}(C_{p-dcl}^+)C_{\alpha\beta} \quad (I.23)$$

$$\tilde{y}_p = C_p^+ - \frac{K_w}{C_p^+}$$

$$\dot{\tilde{y}}_{p-dcl} = \frac{Q_p + Q_r}{V}(\tilde{y}_p \left(t - \frac{V_d}{Q_p + Q_r}\right) - \tilde{y}_{p-dcl}) \quad (I.24)$$

$$\text{et } \tilde{C}_{p-dcl}^+ = \frac{1}{2}(\tilde{y}_{p-dcl} + \sqrt{\tilde{y}_{p-dcl}^2 + 4K_w})$$

Les quantités $(\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit}$ et \tilde{y}_{p-dcl} sont spécifiées par le rapport de délutions défini par l'équation (I.22).

Substituant l'équation (I.23) dans l'équation (I.20) on obtient:

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} - [H_{\alpha\beta}(C^+) - H_{\alpha\beta}(C_{p-del})]C_{\alpha\beta} + C_r = 0 \quad (I.25)$$

Soit en notation compacte :

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} - H_{mod}(C^+, \tilde{C}_{p-del})C_{\alpha\beta} + C_r = 0 \quad (I.26)$$

La quantité C_r présente dans l'équation (I.20), (I.25) et (I.26) est définie par l'équation (I.7).

Le problème d'estimation est maintenant bien posé. L'équation d'observation est:

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fit} - H_{mod}(C^+, \tilde{C}_{p-del})C_{\alpha\beta} + C_r = v \quad (I.27)$$

où (v) traduit à la fois une condition d'équilibre encore inachevée et une imprécision liée à l'évaluation du pH

Le modèle dynamique discret est traduit par l'équation suivante (en faisant abstraction du temps de retard) :

$$C_{\alpha\beta}(k+1) = a(k)C_{\alpha\beta}(k) + (1-a(k))C_{\alpha\beta p}(k) + w(k) \quad (I.28)$$

$$a(k) = \exp\left(-\frac{Q_p + Q_r}{V} T\right)$$

où $w(k)$ est une grandeur aléatoire (bruit d'état) qui représente une perturbation non identifiable sur la forme du modèle dynamique lui même.

Les équations de l'estimation sont établies d'une manière à minimiser la fonction de coût définie par la fonctionnelle :

$$J_k = \frac{1}{2} \|C_{\alpha\beta}(0) - C_{\alpha\beta 0}\|^2 R_w^{-1} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \left[\|W(i-1)\|^2 R_w^{-1} + \|v(i)\|^2 R_w^{-1} \right] \quad (I.29)$$

L'optimisation est étudiée en respectant la contrainte dynamique définie par l'équation (I.28).

R_w , R_v et R_0 sont des matrices de pondération définies positives et $C_{\alpha\beta 0}$ est le vecteur donnant l'estimation initiale de concentration.

Ce problème d'estimation est appelé *filtrage linéaire d'état*. Cette appellation est justifiée par le fait que les quantités $C_{\alpha\beta p}(k)$ étant inconnues une estimation $\hat{C}_{\alpha\beta}(k)$ est alors nécessaire.

CHAPITRE II

FILTRE DE KALMAN ET CALCUL DES PARAMETRES DU REGULATEUR PID

II.1) Méthode du filtre de KALMAN: [4],[16],[20]

Le filtre de Kalman-Bucy permet l'estimation linéaire des composantes d'un vecteur d'état. Il se présente sous forme d'un ensemble d'équations différentielles ou récurrentes plus faciles à résoudre sur ordinateur.

Sa réalisation bien adaptée en traitement numérique fournit non seulement l'estimée optimale mais aussi la variance de l'erreur d'estimation. Le filtre de Kalman généralise le filtrage optimale aux systèmes non stationnaires en présence des conditions initiales et d'entrées déterministes. C'est un outil de base dans le domaine aérospatial.

L'estimation de l'état $\mathbf{x}(t)$ d'un système dynamique soumis à des entrées déterministes et aléatoires à partir de mesure $y(t)$ bruitée peut être dévisée en trois (03) classes distinctes selon l'intervalle d'observation (t_0-t_1) .

- * $t > t_1$: Il s'agit dans ce cas de prévoir une estimation du vecteur d'état, c'est ce qu'on appelle de *la prédiction ou extrapolation*.
- * $t = t_1$: Il s'agit dans ce cas de déterminer une estimation de l'état, compte tenu de

toutes les mesures disponibles à l'instant (t_1) c' est le cas *du filtrage*.

* $t < t_1$: On ne prendra en compte qu'une partie des mesures disponibles, on a alors à faire à *un lissage ou une interpolation* .

II.2) Modèle mathématique du filtre:

Etant donné un système linéaire stochastique dont l'évolution dynamique est modélisée à l'aide de l'équation d'état:

$$x(k+1) = \Phi(k+1, k)x(k) + u(k) + w(k) \quad (\text{II.1})$$

$$y(k) = H(k)x(k) + v(k) \quad (\text{II.2})$$

ou $k \geq 0$ représente les instants successifs du temps,

- $x(k)$, l'état du système de dimension (n).
- $y(k)$, la sortie (mesure ou observation) de dimension (m).
- $u(k)$, l'entrée de dimension (ℓ).
- $w(k)$, le bruit d'entrée (ou dynamique) de dimension (ℓ).
- $v(k)$, le bruit de mesure de dimension (m).

Les matrices $\Phi(k+1)$, $H(k)$ sont de dimension convenables.

L'état initial $x(0)$ est non corrélé avec les bruit de sortie $v(k)$ et de dynamique $w(k)$.

$$E[x(0)] = m_0 \quad (\text{II.3})$$

$$\text{et de variance } E[(x(0) - m_0)(x(0) - m_0)^T] = p_0 \quad (\text{II.4})$$

Les séquences de bruit $\{w(k)$ et $v(k)\}$ sont des séquences indépendantes de bruit blancs centrés.

$$E\{w(k)\} = 0$$

$$E\{v(k)\} = 0$$

$$E\{w(k)v(\ell)\} = 0$$

$$E\{w(k)w(\ell)^T\} = Q(k) \delta(k, \ell)$$

$$E\{v(k)v(\ell)^T\} = R(k) \delta(k, \ell)$$

avec $Q(k)$ et $R(k)$ sont des matrices symétriques définies positives.

Notre objectif est d'avoir une estimation récursive du vecteur d'état, qui à partir d'une estimation à l'instant (k).

Nous adopterons une estimation linéaire de la forme:

$$\hat{x}(k/k) = \hat{x}(k/k-1) + K(k)[y(k) - H(k)\hat{x}(k/k-1)]. \quad (\text{II.5})$$

La fonction poids est choisie de sorte que l'erreur entre l'état et son estimation soit minimale.

$K(k)$ est appelé gain du filtre de Kalman. L'erreur d'estimation est définie par :

$$\tilde{x}(k) = x(k) - \hat{x}(k/k) \quad (\text{II.6})$$

Ceci revient donc à minimiser la quantité

$$P(k/k) = E[(x(k) - \hat{x}(k/k))(x(k) - \hat{x}(k/k))^T] \quad (\text{II.7})$$

$$P(k/k) = E[\tilde{x}(k)\tilde{x}^T(k)]$$

$P(k/k)$ est appelée matrice de covariance de l'erreur.

II.3) Expression de la matrice de covariance de l'erreur:

Nous allons à partir des équations d'état et de la relation linéaire de l'estimation, expliciter la matrice de covariance $P(k/k)$ en fonction du gain $K(k)$.

$$\text{Soit } \hat{x}(k/k-1) = E\{x(k)/y(k-1)\} \quad (\text{II.8})$$

Or la linéarité de l'estimation optimale se traduit par :

$$\hat{x}(k/k-1) = \Phi(k, k-1)\hat{x}(k-1/k-1) + u(k) \quad (\text{II.9})$$

$$x(k) = \Phi(k, k-1)x(k-1) + u(k) + w(k)$$

Il vient alors :

$$x(k) - \hat{x}(k/k-1) = \Phi(k, k-1)[x(k-1) - \hat{x}(k-1/k-1)] + w(k) \quad (\text{II.10})$$

$$\text{or } P(k/k) = E[(x(k) - \hat{x}(k/k))(x(k) - \hat{x}(k/k))^T] \quad (\text{II.11})$$

$$\text{d'où } P(k/k+1) = E[(x(k) - \hat{x}(k/k-1))(x(k) - \hat{x}(k/k-1))^T] \quad (\text{II.12})$$

Soit en prenant l'espérance mathématique des deux membres de l'équation (II.10)

$$P(k/k-1) = \Phi(k, k-1)E[(x(k-1) - \hat{x}(k-1/k-1))(x(k-1) - \hat{x}(k-1/k-1))^T]\Phi(k, k-1) + E\{w(k)w(k)^T\} \quad (\text{II.13})$$

Cette relation peut être simplifiée en tenant compte de ce qui suit:

$$E[x(k-1) - \hat{x}(k-1/k-1)]x(k-1) - (x(k-1) - \hat{x}(k-1/k-1)) = P^T(k-1/k-1) \quad (\text{II.14})$$

$$E[w(k)w^T(k)] = Q(k) \delta(k, \ell) \quad (\text{II.15})$$

On obtient la relation suivante :

$$P(k/k-1) = \Phi(k,k-1)P(k-1/k-1) \Phi^T(k,k-1) + Q(k-1) \quad (II.16)$$

Nous pouvons à ce stade du calcul exprimer $p(k/k)$ en fonction de $p(k/k-1)$.

Pour ce faire, reprenons l'expression de l'erreur $\tilde{x}(k)$:

$$\tilde{x}(k) = x(k) - \hat{x}(k/k)$$

or
$$\hat{x}(k/k) = \hat{x}(k/k-1) + K(k)[y(k) - H(k)\hat{x}(k/k-1)]$$

donc
$$\tilde{x}(k/k) = x(k) - \hat{x}(k/k-1) - K(k)[H(k)x(k) + v(k) - H(k)\hat{x}(k/k-1)] \quad (II.17)$$

$$\tilde{x}(k/k) = (I - K(k)H(k))(x(k) - \hat{x}(k/k-1)) - K(k)v(k)$$

or
$$P(k/k) = E[\tilde{x}(k/k)\tilde{x}^T(k/k)] \quad (II.18)$$

Remplaçant l'expression de $\hat{x}(k/k)$ dans celle de $P(k/k)$ soit en tenant compte de la relation $(AB)^T$:

$$P(k/k) = (I - K(k)H(k))P(k/k-1)(I - K(k)H(k))^T + K(k)R(k)K^T(k) \quad (II.19)$$

II.4) Expression du gain du filtre de Kalman:

Le problème revient à trouver une expression de $K(k)$ qui minimise le critère quadratique : $J = E[(\tilde{x}^T(k/k)\tilde{x}(k/k)] \quad (II.20)$

avec $J = \text{trace } P(k/k)$

L'optimalité est obtenue en résolvant l'équation suivante

$$\frac{\partial J}{\partial K(k)} = 0$$

soit
$$-[I - K(k)H(k)]P(k/k-1)H^T(k) + K(k)R(k) = 0$$

d'ou
$$K(k) = P(k/k-1)H^T(k)[H(k)P(k/k-1)H^T(k) + R(k)]^{-1} \quad (II.21)$$

II.5) Initialisation et mise en oeuvre du filtre de Kalman :

a-) Initialisation:

il faut connaître $\hat{x}(0)$ et $P(0/0)$

b-) Modèle générant l'observation:

$$x(k+1) = \Phi(k+1,k)x(k) + u(k) + w(k)$$

$$y(k) = H(k)x(k) + v(k)$$

$$E[w(k)]=0$$

$$E[v(j)]=0$$

$$E[w(k)w^T(k)]=Q(k) \delta(k, \ell)$$

$$E[v(k)v^T(k)]=R(k) \delta(k, \ell)$$

$$E[v(k)w(k)]=0$$

c-) Equation de récursion :

$$\hat{x}(k/k) = \hat{x}(k/k-1) + K(k)[y(k) - H(k) \hat{x}(k/k-1)]$$

$$K(k) = P(k/k-1)H^T(k)[H(k)P(k/k-1)H^T(k) + R(k)]^{-1}$$

$$P(k/k) = (I - K(k)H(k))P(k/k-1)$$

$$P(k/k-1) = \Phi(k, k-1)P(k-1/k-1) \Phi^T(k, k-1) + Q(k-1)$$

le déroulement des différentes opérations peut être observé comme suit :

$$k=1 \text{ on calcul } P(1/0) \rightarrow K(1) \rightarrow \hat{x}(1) \rightarrow P(1/1)$$

$$k=2 \text{ on calcul } P(2/0) \rightarrow K(2) \rightarrow \hat{x}(2) \rightarrow P(2/2)$$

⋮
⋮
⋮

CALCUL DES PARAMETRES DU REGULATEUR PID

II.6) Méthode de calcul des paramètres du régulateur PID : [16],[17],[18],[23]

II.6.1) Méthode basée sur le placement de pôles :

La méthode de placement de pôles est l'une des plus utilisées dans les contrôleurs à réglage automatique en raison de sa simplicité et de sa rapidité. Cette technique permet de déterminer les paramètres d'un régulateur en imposant une dynamique du processus.

II.6.2) Principe de la méthode :

On part de la fonction reliant la consigne et la sortie :

$$G_d(z^{-1}) = \frac{z^{-r} B_d(z^{-1})}{A_d(z^{-1})} \quad (\text{II.22})$$

où A_d et B_d sont premiers entre eux et A_d peut se mettre sous la forme de produit de polynômes de degré 1.

- A_d et B_d sont tels que la fonction de transfert a la particularité d'avoir un gain unité au basses fréquences c'est à dire:

$$\frac{B_d(1)}{A_d(1)} = 1.$$

Considérons un processus défini par la fonction de transfert discrète suivante :

$$G(z^{-1}) = \frac{z^{-r} B(z^{-1})}{A(z^{-1})}$$

On suppose que **A** et **B** sont premiers entre eux et que le retard (**r**) (Entrée / Sortie) est supérieur ou égal à 1 ($r > 1$).

L'équation caractéristique de ce système en présence d'un régulateur PID, ayant pour fonction de transfert :

$$D(z^{-1}) = \frac{R(z^{-1})}{S(z^{-1})} \text{ est donnée par : } S(z^{-1})A(z^{-1}) + z^{-r} R(z^{-1})B(z^{-1}) = 0.$$

Il est facile de voir que : $A_d(z^{-1}) = 1 + \sum_{i=1}^{n_c} C_i z^{-i}$.

$$\text{On obtient : } S(z^{-1})A(z^{-1}) + z^{-r} R(z^{-1})B(z^{-1}) = A_d(z^{-1}) \quad (\text{II.23})$$

Il est alors possible de calculer les coefficients du régulateur $R(z^{-1})$ et $S(z^{-1})$.

II.6.3) Choix de l'équation caractéristique :

D'une manière générale, cette équation caractéristique a la forme suivante.

$$A_d(z^{-1}) = (1 - 2e^{-\rho} \cos(\theta)z^{-1} + e^{-2\rho}z^{-2})(1 + \alpha_1 z^{-1}) \dots (1 + \alpha_i z^{-1}) \quad (\text{II.24})$$

$$\text{avec } \theta = \omega_n T_e \sqrt{1 - \xi^2}$$

$$\rho = \frac{\theta \xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} = \omega_n T_e \xi$$

Dans la pratique, les α_i sont les pôles les moins dominants et ils sont choisis proches de l'origine.

Le polynôme restant est constitué des pôles dominants et il correspond bien à un système continu de deuxième ordre ayant :

- Une coefficient d'amortissement ξ .
- Une fréquence propre ω_n .
- une période d'échantillonnage T_e .

Il est alors facile de choisir ξ et ω_n tel que le système obtenu donne les propriétés désirées.

Le coefficient d'amortissement est souvent choisi dans l'intervalle [0.5 ; 0.8]. La fréquence de résonance ω_n est à son tour choisi en se basant sur les exigences en temps de montée et en temps de réponse.

II.7) Résultats de Simulation :

La fonction de transfert du réacteur est donnée par :

$$G(P) = \frac{C_{rc} / Q_p}{P \frac{V}{Q_p} + 1} e^{-(V_d / Q_p)P} \quad (\text{II.25})$$

où $C_{rc} = 0,11$ mole / l, $Q_p = 1$ l/min, $V_d = 0,166$ l, $V = 3,20$ l.

La fonction de transfert discrète de processus est

$$G(z) = B_0(z) \cdot TZ\{ G(P) \}$$

Où
$$B_0(P) = \frac{1 - e^{-TP}}{P}$$

d'où
$$G(z) = z^{-1} \frac{0.0264}{1 - 0.21z^{-1}} \quad (\text{II.26})$$

$$G(z^{-1}) = \frac{z^{-1}b_1}{1 + a_1z^{-1}} \quad (\text{II.27})$$

La transmittance d'un correcteur PID continu est donnée par :

$$R(P) = k \left(1 + \frac{1}{T_i P} + \frac{T_d P}{1 + (T_d / N)P} \right)$$

(II.28)

Le terme $(1 + (T_d / N)P)$ introduit un filtrage sur l'action dérivée.

La fonction de transfert discrète associée à ce régulateur est :

$$D(z^{-1}) = \frac{R(z^{-1})}{S(z^{-1})} = k \left[1 + \frac{T_e / T_i}{1 - z^{-1}} + \frac{(NT_d / (T_d + NT_e))(1 - z^{-1})}{(1 - (T_d / (T_d + NT_e))z^{-1})} \right] \quad (\text{II.29})$$

Les polynômes $R(z^{-1})$ et $S(z^{-1})$ ont la forme:

$$\begin{aligned} R(z^{-1}) &= r_0 + r_1 z^{-1} + r_2 z^{-2} \\ S(z^{-1}) &= (1 - z^{-1})(1 + s_1 z^{-1}) \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Les paramètres de régulateur sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} k &= \left| \frac{r_0 s_1 - r_1 - (2 + s_1)r_2}{(1 + s_1)} \right| \\ T_r &= \left| \frac{T_e k (1 + s_1)}{(r_0 + r_1 + r_2)} \right| \\ T_d &= \left| \frac{T_e s_1^2 r_0 - s_1 r_1 + r_2}{(1 + s_1)^3} \right| \\ \frac{T_d}{N} &= - \frac{s T_e}{1 + s_1} \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

L'équation caractéristique en présence du régulateur :

$$\begin{aligned} E(Z^{-1}) &= s(Z^{-1})A(Z^{-1}) + Z^{-1}R(Z^{-1})B(Z^{-1}) \\ &= 1 + (b_1 r_0 + s_1 + a_1 - 1)z^{-1} + (b_1 r_1 - a_1 - s_1 + s_1 a_1)z^{-2} + (b_1 r_2 - s_1 a_1)z^{-3} \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

On désire avoir l'équation caractéristique

$$Ed(z^{-1}) = 1 + d_1 z^{-1} + d_2 z^{-2} \quad (\text{II.33})$$

En identifiant les deux équations on obtient :

$$\begin{aligned} r_0 b_1 + s_1 + a_2 - 1 &= d_1 \\ r_1 b_1 + s_1 a_1 + s_1 - a_1 &= d_2 \\ r_2 b_1 - a_1 s_1 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}r_0 &= \frac{1}{b_1}(d_1 - s_1 - a_1 + 1) \\r_1 &= \frac{1}{b_1}(d_2 + s_1 + a_1 - s_1 a_1) \\r_2 &= \frac{1}{b_1} a_1 s_1 \\d_1 &= -2e^{-\xi \omega_n \cos(\omega T_e \sqrt{1-\xi^2})} \\d_2 &= e^{-2\xi \omega_n T_e}\end{aligned}\tag{II.35}$$

avec

$$\omega_n = 0.7 \text{ rad/s}$$

$$\xi = 0.7$$

$$T_e = 5 \text{ s}$$

On trouve que:

$$k = 2.280$$

$$T_i = 0.8758$$

$$T_d = 0.0041$$



CHAPITRE III

SIMULATION

III.1) Application du filtre de Kalman :

Dans cette section l'algorithme de filtre de Kalman vise l'estimation des concentrations $C_{\alpha\beta}(k)$.

Notre système étant modélisé par les équations (I.27) et (I.28):

$$C_{\alpha\beta}(k+1) = a(k)C_{\alpha\beta}(k) + (1-a(k))C_{\alpha\beta p}(k) + w(k)$$

$$C^+ - \frac{K_w}{C^+} - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{\text{fit}} + C_r = H_{\text{mod}}(C^+, \tilde{C}_{p\text{-del}})C_{\alpha\beta} + v$$

Les équations de l'estimateur s'écrivent comme suit :

III.1.a) Les équations de prédiction :

$$\hat{C}_{\alpha\beta}(k+1) = \hat{C}_{\alpha\beta} \tag{III.1}$$

$$\bar{P}(k+1) = \exp\left(-\frac{2(Q_p + Q_r)}{V}T\right)P(k) + R_w \tag{III.2}$$

Où T est le période d'échantillonnage.

III.1.b) Les équations de correction :

$$\hat{C}_{\alpha\beta}(k+1) = \hat{C}_{\alpha\beta}(k) + K(k+1) \{ y(k+1) - (\tilde{C}_A - \tilde{C}_B)_{fr}(k+1) - H_{mod}^T [C^+(k+1), \tilde{C}_{p-del}^+(k+1)] \hat{C}_{\alpha\beta}(k) + \tilde{C}_r(k+1) \} \quad (III.3)$$

$$K(k+1) = \bar{P}(k+1) H_{mod}^T (*, *) [H_{mod}(*, *) \bar{P}(k+1) H_{mod}^T (*, *) + R_v]^{-1} \quad (III.4)$$

$$P(k+1) = \bar{P}(k+1) - K(k+1) H_{mod}(*, *) \bar{P}(k+1) \quad (III.5)$$

où $H_{mod}(*, *) = H_{mod}(C^+, C_{p-del}) = [H_{\alpha\beta}(C^+) - H_{\alpha\beta}(C_{p-del})]$

$$H_{\alpha\beta}(C^+) = \begin{bmatrix} \frac{-K_{a1}}{C^+ + K_{a1}} & \frac{K_{b1}}{K_{b1}C^+ + K_w} & \frac{K_{b2}}{K_{b2}C^+ + K_w} \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_{\alpha\beta} = [\hat{C}_{a1} \quad \hat{C}_{b1} \quad \hat{C}_{b2}]$$

Les équations de l'estimateur ont une forme identique à celles connues sous le nom de filtre de Kalman .

On ne connaît pas de méthode pouvant évaluer l'observation du système considéré.

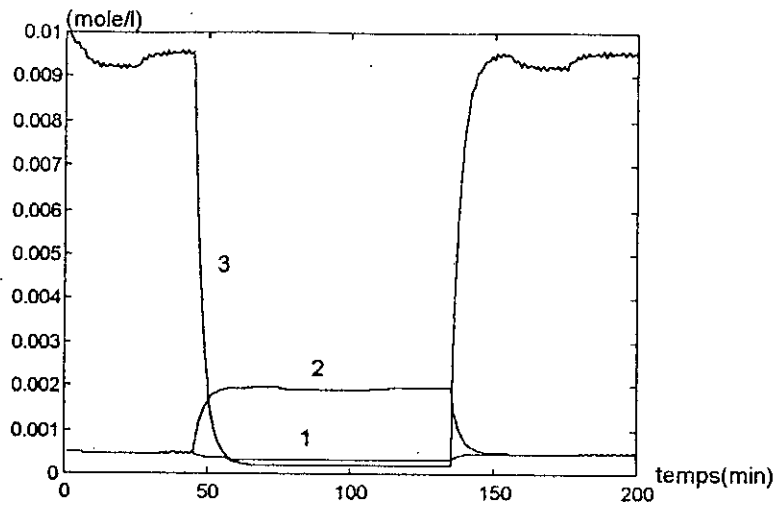
Ainsi l'étude par la simulation demeure une idée convenable et joue un rôle important pour l'exploitation de la méthode proposée.

III.2) Simulation :

L'estimation successive des concentrations $C_{\alpha\beta}$ joue un rôle important dans le fonctionnement de la boucle de régulation.

La figure (III.1) présente les concentrations durant les séquences de test à la sortie du réacteur qui sont calculées à partir de la résolution de l'équation (1.5) grâce à la méthode d'intégration de Rung-Kuta d'ordre 5.

Le période d'échantillonnage $T=5s$



figure(III.1) Concentrations instantané : (1) ammonia
 (2) pyridine
 (3) 4-nitrophenol

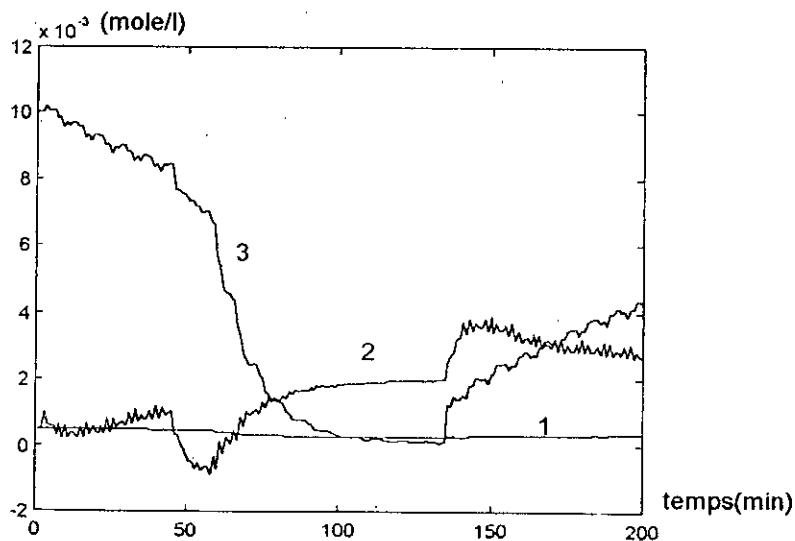
La figure (III.2) représente les concentrations estimées durant les séquences de test avec les conditions initiale suivantes:

$$P(0)=[1\ 0\ 0; 0\ 1\ 0; 0\ 0\ 1]$$

$$\hat{C}_{\alpha\beta} = [0.01\ 0.0005\ 0.0005]$$

Les matrices de covariance utilisées étant :

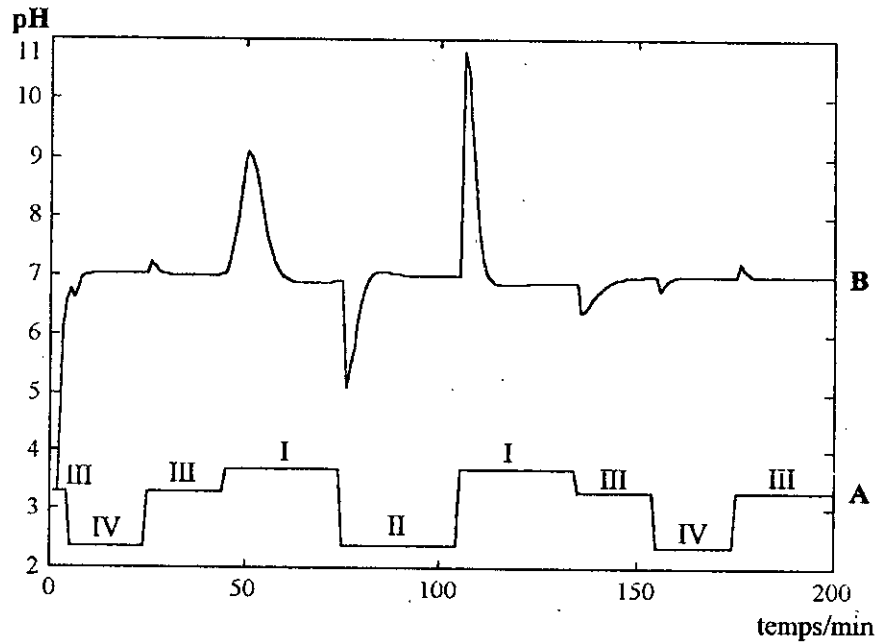
$$R_w = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ et } R_v=1$$



figure(III.2) Concentrations estimées : (1) ammonia
 (2) pyridine
 (3) 4-nitrophenol

L'objectif visé consiste à obtenir un pH de sortie égal à celui fixé par la référence qui est de ($\text{pH}_{\text{ref}}=7$) grâce à l'action PID.

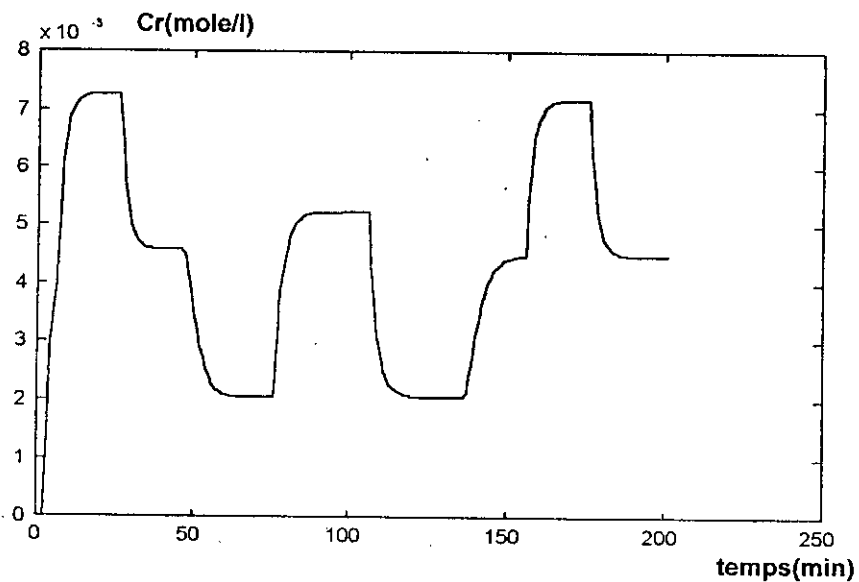
La figure (III.3) montre le pH d'entrée et le pH de sortie:



figure(III.3) (A): pH d'entrée .

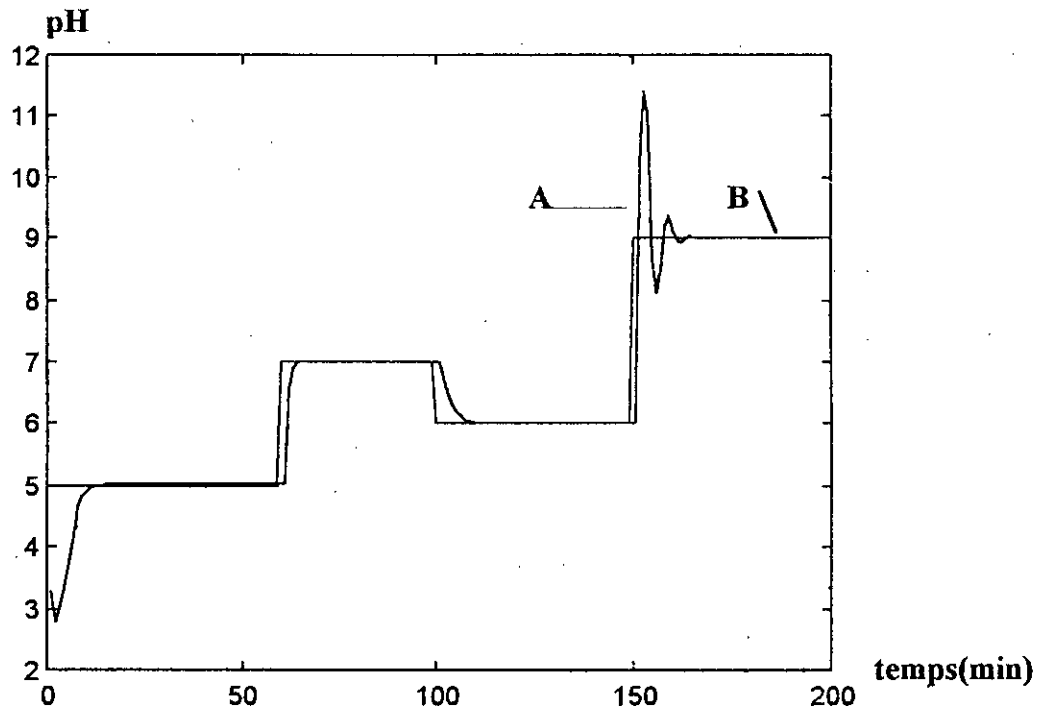
(B): Réponse du régulateur

La figure (III.4) montre l'allure de commande Q_r



figure(III.4) Variation de la commande

Si on utilise seulement la solution du réservoir (I) durant le test et pour plusieurs valeurs du pH de référence on obtient l'allure suivante figure(III.5):



figure(III.5) A : Réponse de régulateur.

B : pH de référence.

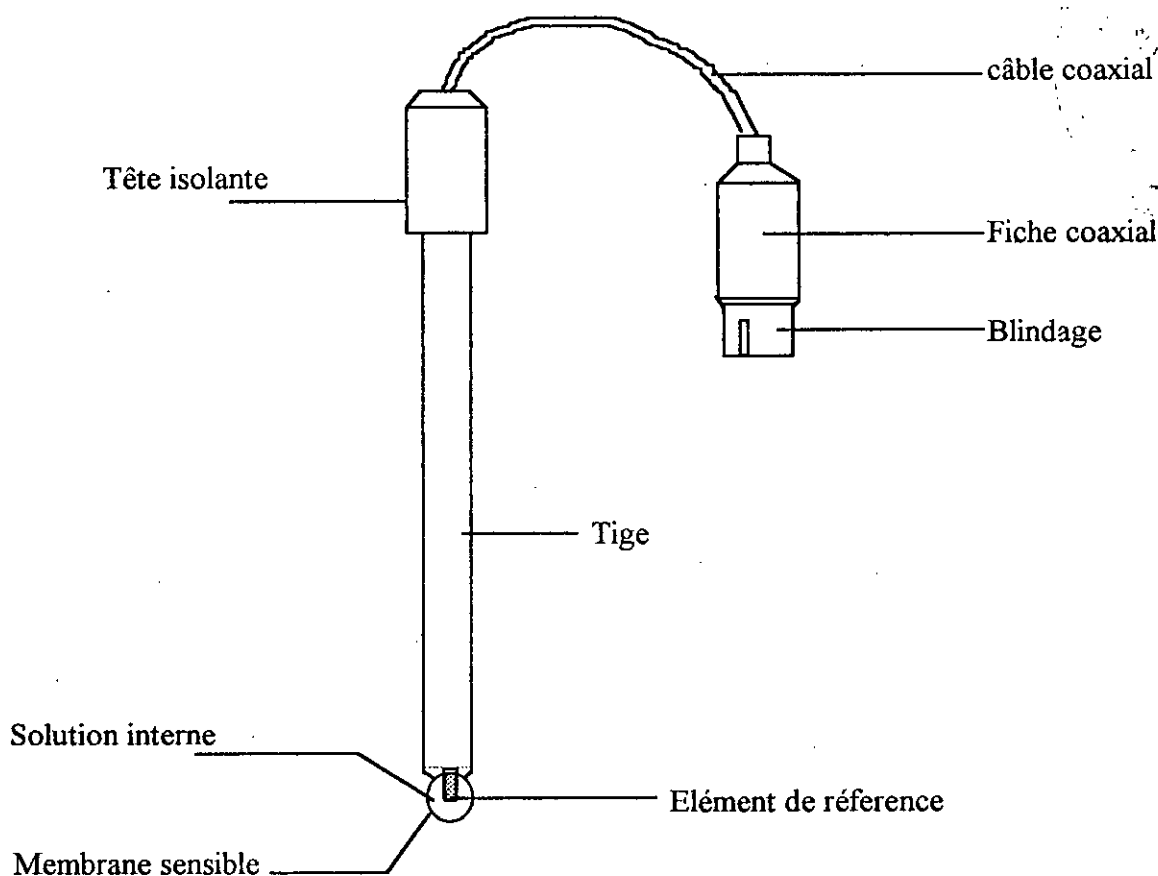
CHAPITRE IV

DESCRIPTION GENERALE DU BANC DE MESURE

IV.1) Description de l'électrode de mesure : [10],[11],[13]

L'électrode commerciale *SOLEA-TACUSSEL* est celle que nous avons utilisée comme électrode de mesure du pH. C'est une électrode sélective à membrane de verre destinée à la détermination de l'activité des ions H^+ , une description schématique est illustrée sur la figure(IV.1).





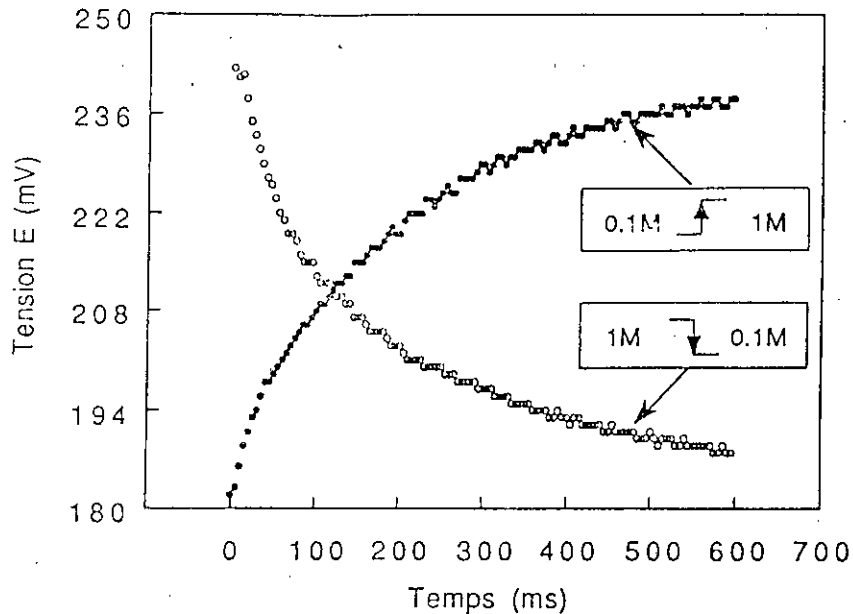
figure(IV.1) Structure globale de l'électrode TACUSSEL

IV.2) Temps de réponse :

Le temps de réponse de l'électrode correspond au délai de stabilisation du potentiel dû à l'activité des ions.

Ainsi pour un fonctionnement correcte du banc de mesure il faut que la réponse du capteur soit nettement moins rapide que le temps correspondant à la variation de l'activité électrochimique .

La figure (IV.2) ci-dessous donne une idée sur le temps de réponse d'une électrode ce type.



figure(IV.2) réponse de l'électrode Tacussel

IV.3) Etalonnage de l'électrode :

Le calculateur doit reconnaître automatiquement les tampons utilisés pour l'étalonnage .

Cette opération est primordiale pour la détermination de la caractéristique de l'électrode ou en d'autre terme de la relation « pH-tension » de l'électrode pour le traitement numérique ultérieur.

Le jeu des solutions tampons utilisée est selon la norme Tacussel pH 4 ;7 et parfois 10.

La procédure d'étalonnage utilisée est sur (2) points. L'opération est très simple : il suffit de plonger l'électrode dans le premier tapon et attendre que la mesure se stabilise. Un logiciel mis au point à cet effet permet de déterminer la pente exacte de la caractéristique du capteur.

IV.4) Description de la partie analogique : [4],[6],[13],[22]

IV.4.1) Amplification et filtrage d'entrée :

Le premier problème qui se pose pour l'amplification des signaux faibles à haute impédance de source est la protection contre le bruit et contre les courants de fuite aux voisinage des entrées sensibles qui peuvent altérer le signal issu du capteur.

En effet, le dispositif constitué par le capteur, et ses fils de liaison avec l'amplificateur, est susceptible de recueillir des signaux parasites dont l'amplitude peut être très supérieure à celle du signal à mesurer.

En d'autre terme le capteur (électrode) se présente comme un dispositif à fort impédance d'entrée (quelque $M\Omega$) délivrant un signal de faible amplitude et bruité qui nécessite par conséquent un traitement préalable avant de subir d'autre transformation.

Cette opération constitue le traitement analogique du signal et sera réalisée par une amplification suivie d'un filtrage figure(IV.3).

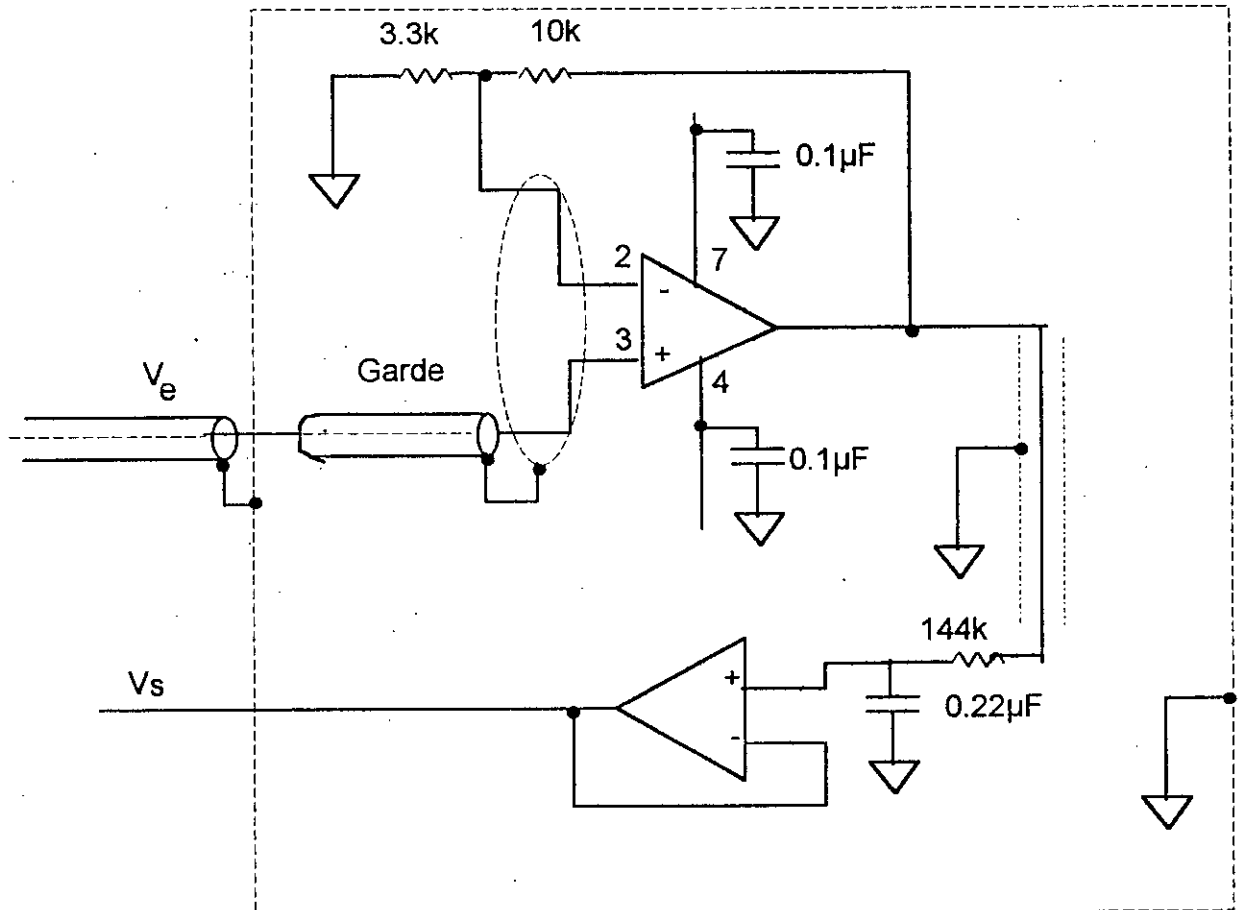


Figure (IV.3) schéma électronique de l'amplificateur et du filtre d'entrée

Le filtre succède à l'amplification d'entrée qui assure l'adaptation, il est réalisé avec une cellule à amplificateur opérationnel mises en cascade et limitant le signal à une fréquence de coupure de -3dB à 5Hz. L'objectif étant d'éliminer principalement le bruit produit par le secteur.

Dans notre cas, comme nous l'avons déjà précisé, l'impédance d'entrée de l'amplificateur opérationnel doit être élevée ($>10^9 \Omega$).

Ce qui nous amène à utilisé le TL 81 qui est un amplificateur d'instrumentation de faible bruit dont le réglage de l'offset ne dépasse pas 5mv ce qui est très intéressant pour notre cas.

Pour éviter l'influence de parasite nous avons utilisé un câble coaxiale pour véhiculer le signal en vue d'un traitement numérique.

Pour une meilleure compréhension et une bonne prise en charge des phénomènes parasites qui sont toujours présents lors des manipulation des signaux faibles nous avons prévu en annexe(A) quelques détails sur la réduction du bruit dans le système de mesure.

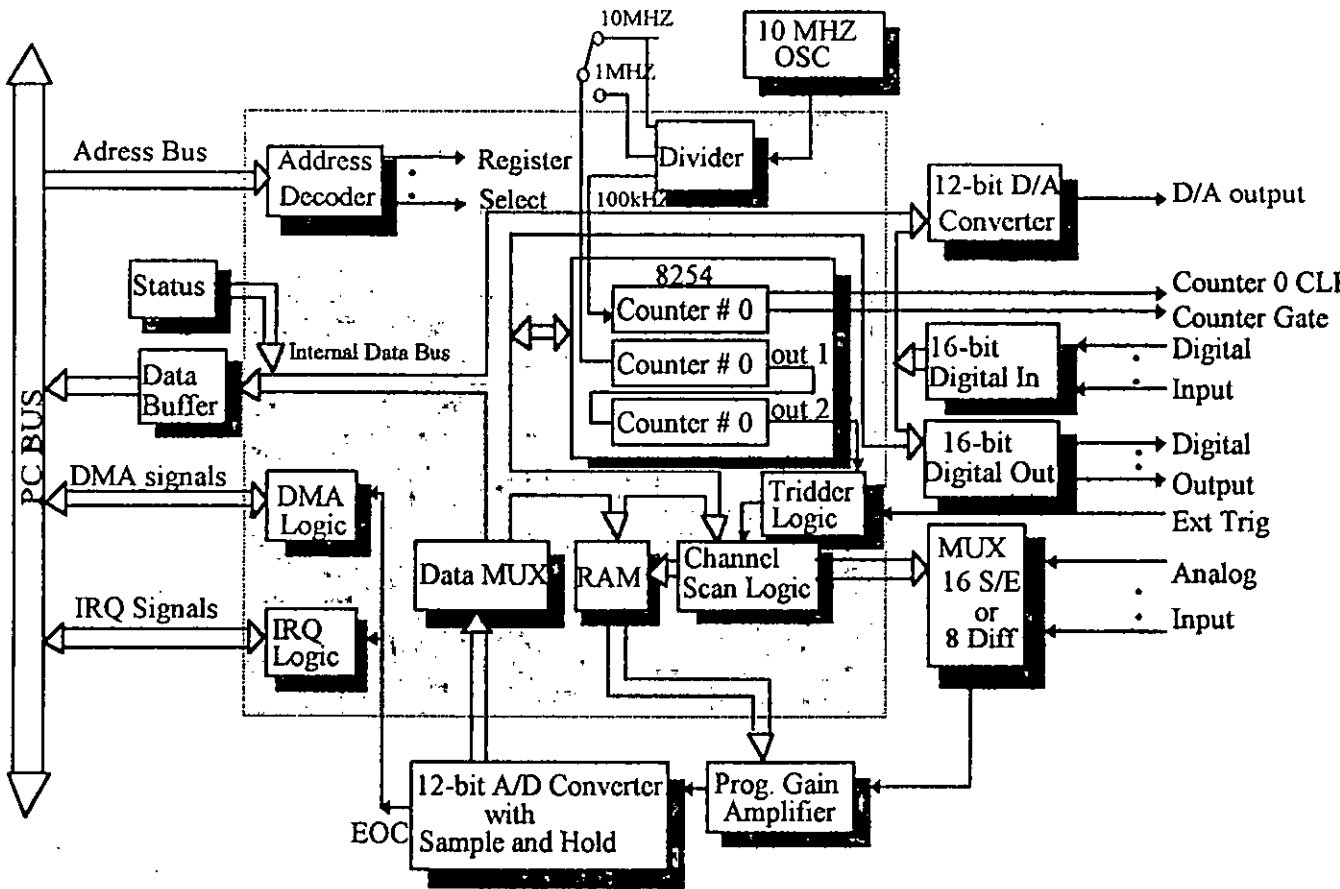
IV.4.2) Le système d'acquisition :

Dans le cadre de l'application pratique nous avons utilisé une carte d'acquisition commerciale adaptable PC et dont le software d'accompagnement peut être implanté dans un environnement Windows ce qui constitue une grande souplesse pour le fonctionnement du banc d'essai.

La carte d'acquisition se caractérise comme suit :

- ◆ Type PCL 818 L.
- ◆ Nombre d'entrées analogiques simples (à gain programmable) : 16
- ◆ Nombre d'entrées analogiques différentielles (à gain programmable) : 8
- ◆ une chaîne analogique de sortie.
- ◆ Convertisseur A/D à 12 bits.
- ◆ Fréquence d'échantillonnage : 40kHz.
- ◆ Nombre d'entrées(ou sorties) numériques : 16

La structure interne de la carte est donnée par la figure ci dessous :



figure(IV.4) Structure interne de la carte d'acquisition

CHAPITRE V

ALGORITHME DE KURZ

V.1) Commande adaptative [12],[23]

V.1.1) Introduction:

Les systèmes conventionnels de commande à contre-réaction ont été largement utilisés, ces dernières années, en automatique des procédés continus, grâce à leur simplicité de mise en oeuvre.

Leur domaine d'application reste, cependant, essentiellement restreint au cas linéaire et invariant ou lentement variable dans le temps.

Or, la majorité des systèmes réels, ont une dynamique mal connue et/ou variables dans le temps. Cette variation nécessite des modifications de la commande pour maintenir les performances souhaitées du système bouclé (dépassement, amortissement, temps de réponse).

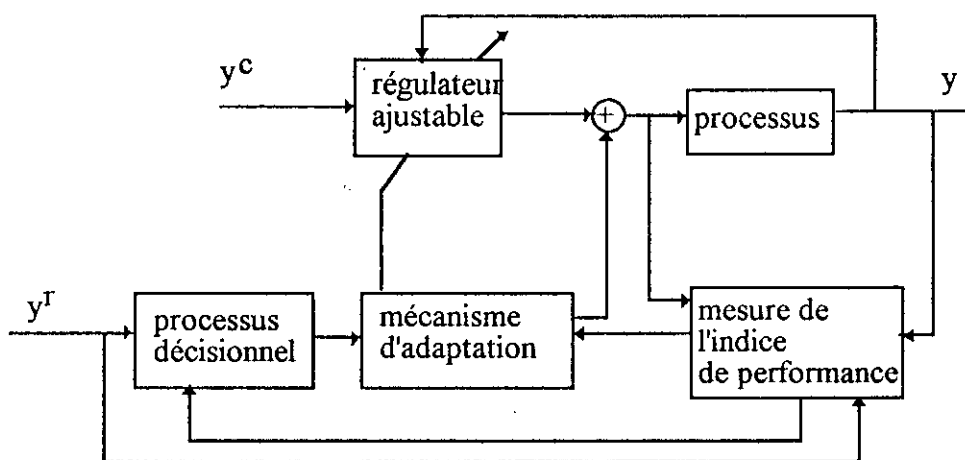
Dans ce cas, la régulation classique est inadaptée. Une solution à ce problème est apportée par l'approche "*commande adaptative*". On peut définir, brièvement la commande adaptative comme un ensemble de techniques utilisées pour l'ajustement automatique, en ligne et en temps réel, des régulateurs des boucles de commande.

Les régulateurs auto-ajustables, cas particulier de cette commande adaptative, sont les plus utilisés en raison de leur simplicité de réglage.

V.1.2) Principe de la commande adaptative:

La réalisation d'une commande adaptative ne présente de sens que pour un processus pour lequel on sait réaliser *une commande conventionnelle* à partir d'un régulateur de type donné.

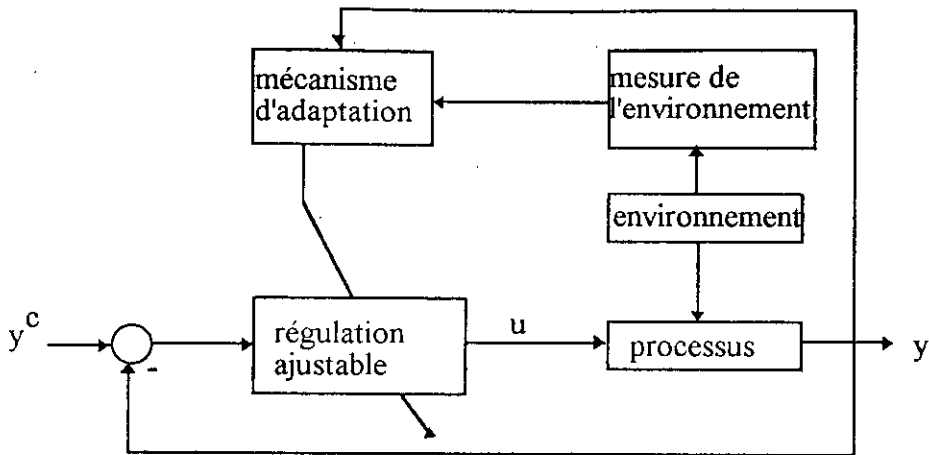
L'adaptation intervient au niveau du signal de commande de façon à satisfaire ou optimiser un indice de performance, préalablement défini, par l'intermédiaire d'une mécanique d'adaptation **figure(V.1)**.



figure(V.1) système de commande adaptative

Le mécanisme d'adaptation intervient en général comme une boucle de réaction supplémentaire dans laquelle la variable contrôlée est l'indice de performance adopté pour le processus.

Une première approche de la commande adaptative existe en boucle ouverte ou commande à gains programmés **figure(V.2)**.



figure(V.2) commande à gains programmés

Dans ce type d'adaptation, on suppose qu'il existe une relation entre le point de fonctionnement du système, certaine variable de l'environnement, le temps écoulé et les paramètres du processus.

Les valeurs des paramètres du régulateur sont pré-définies et ajustées en fonction des valeurs des mesures des diverses variables prise en compte.

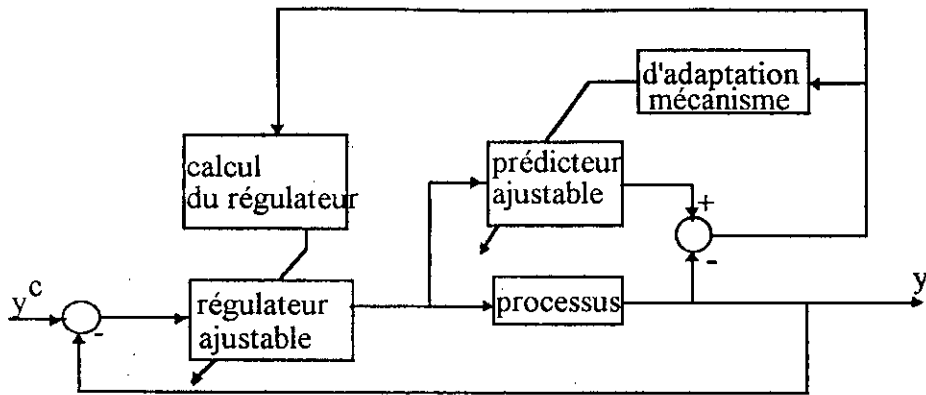
L'influence de la modification des performances des paramètres du régulateur sur le comportement du processus n'est ni mesurée ni prise en compte ce qui implique de grandes précautions dans la mise en oeuvre. Ce type d'adaptation s'avère cependant suffisant pour de nombreux processus.

Les méthodes présentées dans la suite concernent essentiellement la commande en boucle fermée, qu'elle soit directe, c'est à dire avec un ajustement des paramètres du régulateur *direct* à partir des mesures de l'indice de performance, ou *indirecte* c'est à dire en effectuant un ajustement des paramètres du modèle du processus (identification en ligne) suivi d'un nouveau calcul des paramètres du régulateur.

V.2) Commande adaptative indirecte:

Le modèle du processus utilisé par le calcul du régulateur est identifié en temps réel à partir des mesures des entrées et sorties du processus.

L'estimation à chaque instant d'échantillonnage des paramètres du processus s'effectue en comparant à chaque instant la valeur mesurée de la sortie du processus à une valeur estimée définie à partir d'un prédicteur. Le régulateur est alors calculé à partir du modèle connu du processus **figure(V.3)**.

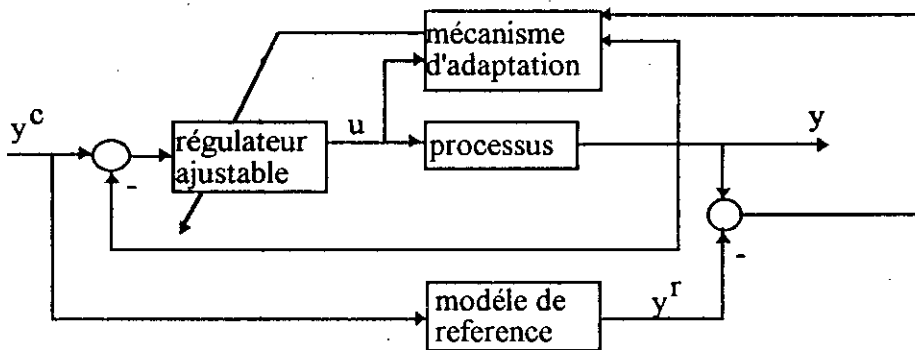


figure(V.3) schéma de la commande adaptative indirecte

V.3) Commande adaptative directe:

Dans la commande adaptative directe la comparaison entre résultats obtenus et performances souhaitées permet un ajustement direct des coefficients du régulateur.

Un schéma de régulateur très utilisé correspond à la **figure(V.4)** dans lequel l'indice de performance est obtenu à partir de la mesure de la différence entre la performance réel et la performance désirée définie par le modèle de référence.



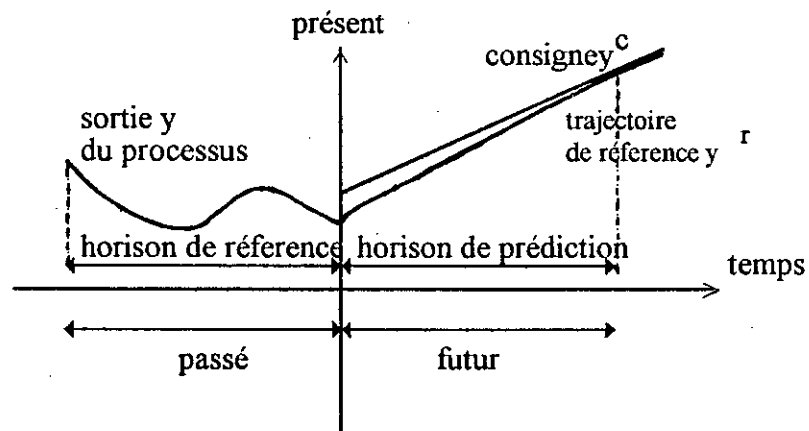
figure(V.4) schéma de la commande adaptative directe

V.4) Commande prédictive:

- Principe

La méthode est basée sur la connaissance d'un modèle du processus et nécessite l'utilisation d'un calculateur numérique.

Le problème est, connaissant la sortie du processus à commander, de déterminer la commande permettant de lui faire rallier la consigne selon une trajectoire prédéfinie, initialisée (à chaque instant) sur la sortie du processus et appelée trajectoire de référence ou trajectoire désirée **figure(V.5)**.



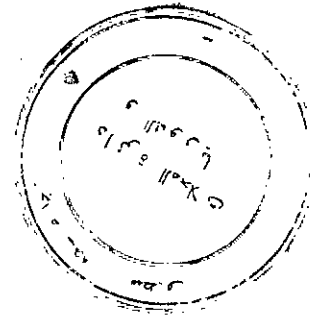
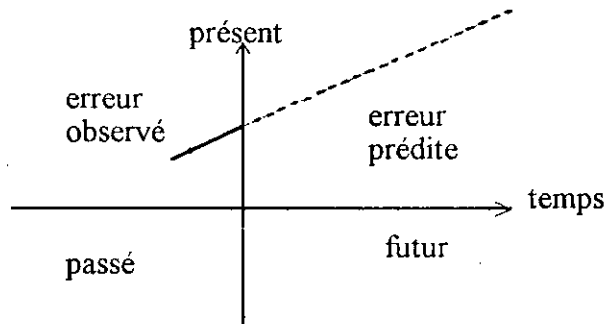
figure(V.5) trajectoire mise en oeuvre

La méthode consiste à déterminer la séquence futur de la commande à appliquer à l'entrée du processus en vue de forcer la sortie à suivre la trajectoire de référence (en général une trajectoire du premier ou second ordre).

Seule la première commande est appliquée, le calcul étant réinitialisé à chaque pas.

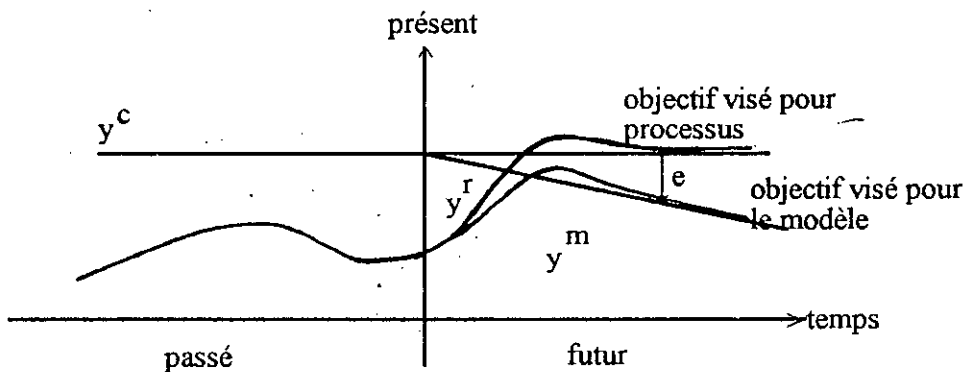
Cette méthode nécessite d'être capable de prédire l'effet futur de toute séquence de commande sur la sortie de processus, cette prédiction est réalisée à partir d'un modèle du processus implanté dans le calculateur (modèle interne).

Pour illustrer la méthode, supposons que l'écart observé entre processus et modèle soit une rampe, on peut penser que, au moins dans un horizon limité, l'évolution restera de même type **figure(V.6)**.



figure(V.6) prédiction de l'erreur

Dans ces conditions, si l'objectif visé correspond au raliement d'une consigne constante, la commande à calculer doit être telle que son effet prévu compense la dérive constatée, c'est à dire impose une sortie du modèle égale à la sortie souhaitée diminuée de l'erreur (e) prédite **figure(V.7)** :



figure(V.7) effet de la compensation de l'erreur de modélisation

V.5) Algorithme de KURZ: [3],[5],[9]

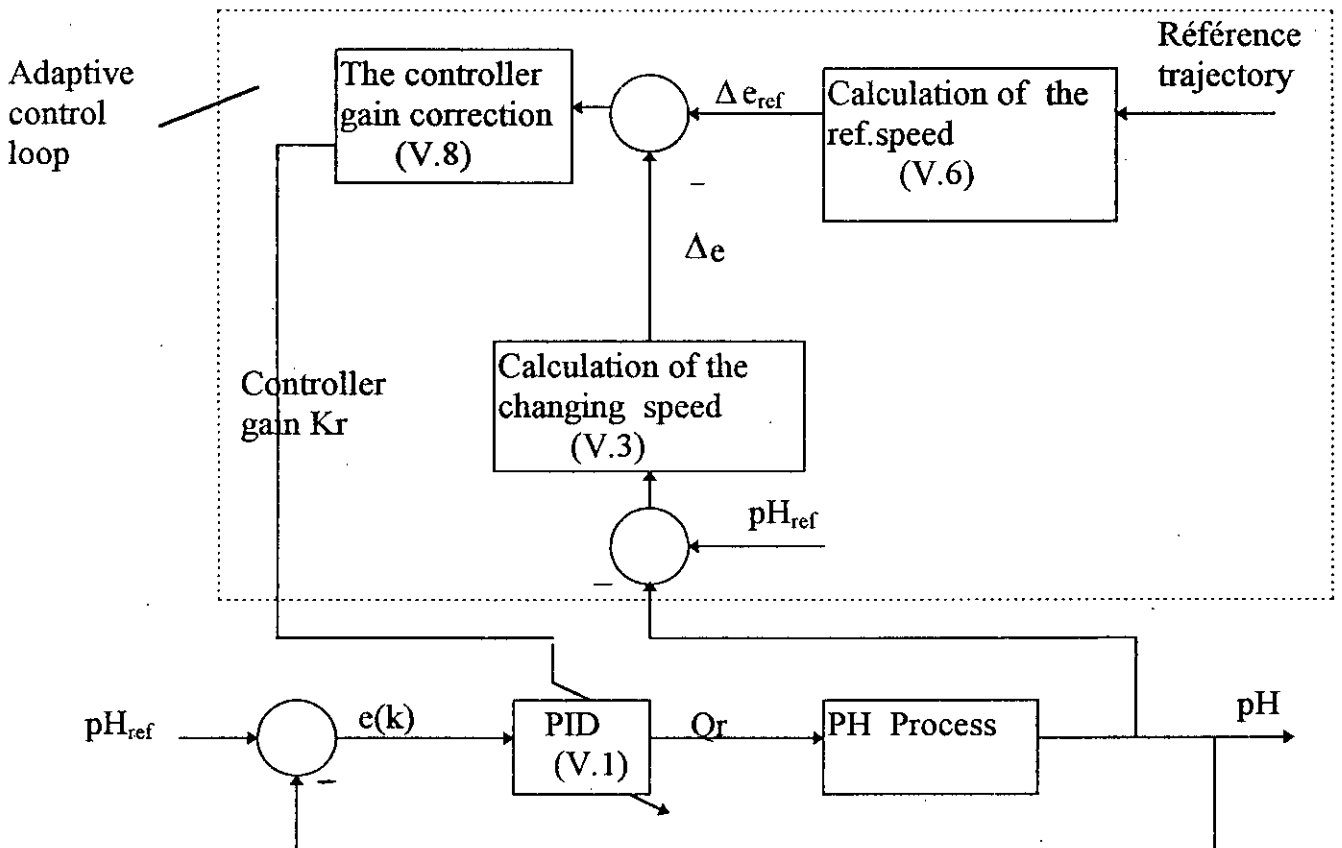
Kurz a développé un contrôleur adaptative à action PID pour la régulation qui nécessite une adaptation rapide au niveau de la zone d'inflexion.

L'idée de base consiste à imposer une trajectoire de référence. Le mécanisme d'adaptation agit sur le gain du contrôleur PID de telle sorte que le pH de la solution approcherait la valeur de référence le long de la courbe considéré figure(V.8).

Il faut retenir que la fonction adaptation agit uniquement lorsque le signal erreur dépasse une certaine valeur e_s .

V.5.1) L'algorithme de contrôle :

L'algorithme est traduit par le schéma ci dessous



figure(V.8) Schéma fonctionnel de la commande adaptative selon l'algorithme de Kurz



L'algorithme de contrôle a la forme suivante:

$$Q_r(k) = Q_r(k-1) + K_R(k)[e(k) + q_1 e(k-1) + q_2 e(k-2)] \quad (V.1)$$

où :

K_R est le gain variable.

q_1 est une constante définie par le terme "action intégrale" du contrôleur.

q_2 est une constante définie par le terme "action dérivé" du contrôleur.

Si l'on considère le cas d'un contrôleur conventionnel on peut se contenter de la loi suivante :

$$Q_r(k) = Q_r(k-1) + K_c(k)[e(k) - e(k-1) + \frac{T_s}{T_i} e(k) + \frac{T_d}{T_s} (e(k) - 2e(k-1) + e(k-2))] \quad (V.2)$$

L'algorithme développé et utilisé par Kurz est tel que :

$$\begin{aligned} K_R &= K_c \left(1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s}\right) \\ q_1 &= -\left(1 + 2 \frac{T_d}{T_s}\right) / \left(1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s}\right) \\ q_2 &= \left(\frac{T_d}{T_s}\right) / \left(1 + \frac{T_s}{T_i} + \frac{T_d}{T_s}\right) \end{aligned} \quad (V.3)$$

L'expression de la vitesse de changement du signal erreur est :

$$\Delta e(k) = e(k) - e(k-1) \quad (V.4)$$

$$\text{où } e(k) = \text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH}(k) \quad (V.5)$$

La vitesse de référence $\Delta e_{\text{ref}}(e)$ est calculée comme suit

$$\Delta e_{\text{ref}}(e) = -K_i T_s [1 - \exp(-|e|/\alpha)] \text{sgn}(e) \quad (V.6)$$

$$\text{où } \text{sgn}(e) = \begin{cases} +1 & \text{si } e > 0 \\ -1 & \text{si } e < 0 \end{cases} \quad (V.7)$$

T_s : période d'échantillonnage

α : la constante de temps de la trajectoire de référence.

La correction du gain du contrôleur est adapté comme suit :

$$\frac{\Delta K_r(k)}{K_r(k-1)} = a_0 \left[\frac{\Delta e_{ref}(e(k)) - \Delta e'(k)}{\Delta e_{ref}(e(k))} \right] \quad (V.8)$$

et

$$K_R(k-1) = K_R(k-1) + \Delta K_R(k) \quad (V.9)$$

où $\Delta e'(k) = 0$ si $\text{sgn}(\Delta e(k)e(k)) = +1$ cas où on s'approche de la référence.

$\Delta e'(k) = \Delta e(k)$ si $\text{sgn}(\Delta e(k)e(k)) = -1$ cas où on s'éloigne de la référence.

On aboutit ainsi au fonctionnement suivant en utilisant le facteur de correction, du gain:

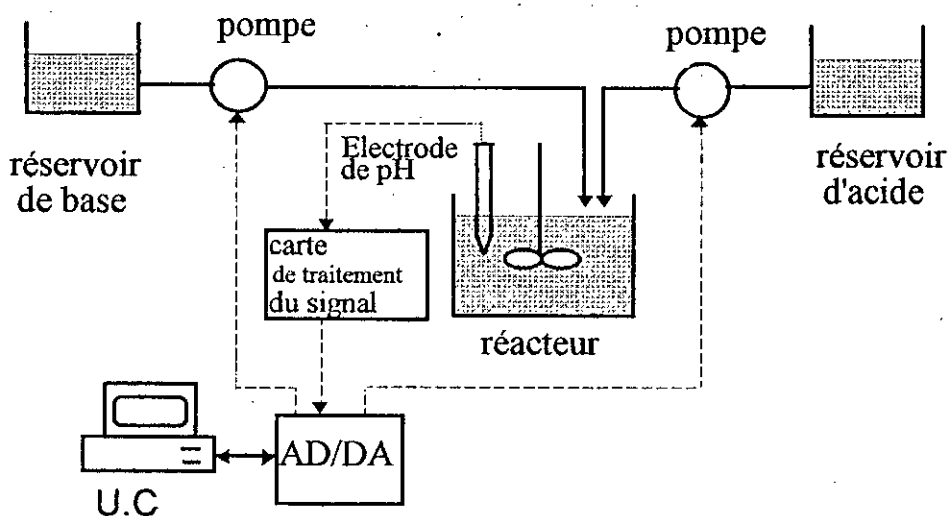
- Le gain du contrôleur croît aussi longtemps que le pH mesuré s'éloigne de la référence et tant que sa vitesse de variation reste inférieure à celle observée sur la trajectoire de référence.

- Le gain de contrôleur décroît dans la cas contraire.

Le gain du contrôleur doit être limité, les valeurs limites peuvent être bien estimées à partir de la valeur maximale et minimale du gradient des courbes de titration.

V.5.2) Application :

Reprenons pour plus de clarté la figure(2) déjà donné en page(2) qui représente une description schématique du processus à étudier.



figure(2) Schéma du processus

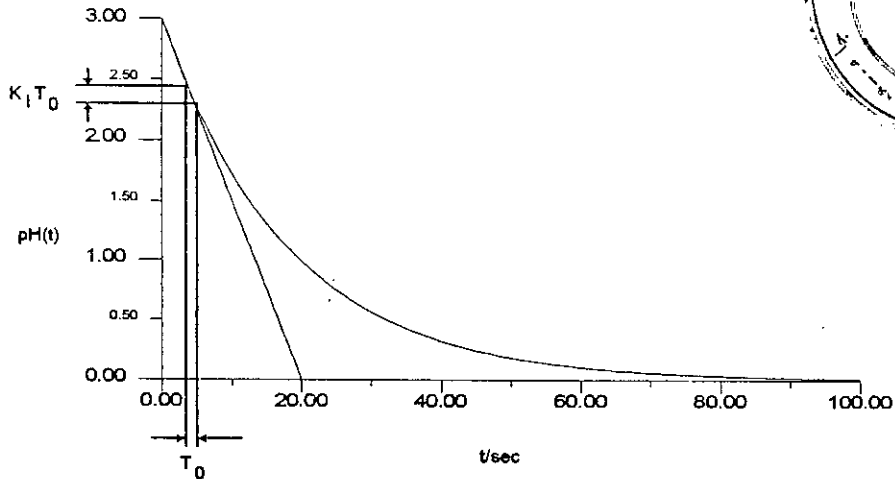
Pour la trajectoire de référence nous avons adopté les paramètres suivants :

$$T_s = 1 \text{ second}$$

$$\alpha = 1$$

$$a_0 = 1$$

Celle ci est donnée par la courbe de figure(V.9)



figure(V.9) choix de la trajectoire de référence

Pour des raisons de stabilité, le facteur de décroissance intégrale K_I doit être choisi suffisamment petit : $K_I = 0.5 \text{ pH/second}$

Les paramètres du régulateur sont donnés par :

$$q_1 = -1$$

$$q_2 = 0$$

$$K_R(0) = 0.0001 \text{ (valeur initiale)}$$

Conformément à l'idée de Kurz la valeur de K_R est comprise entre deux valeurs :

$$K_{R\min} = 0.0001$$

$$K_{R\max} = 0.01$$

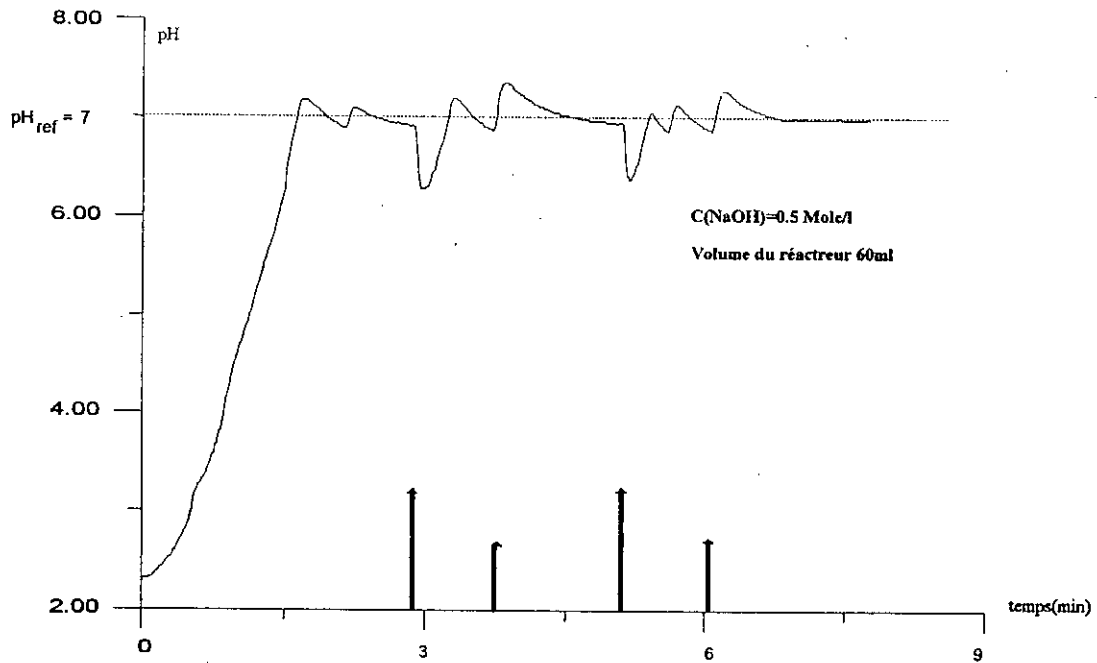
L'opération consiste à neutraliser une solution acide (HCl) initialement contenu dans le réacteur.

Nous obtenons ainsi les courbes donnant la variation du pH pour différentes concentration du réactif et plusieurs volumes du réacteur (figures V.10.a, V.11.a, V.12.a), ainsi que les commandes correspondantes figures(V.10.b, V.11.b, V.12.b),

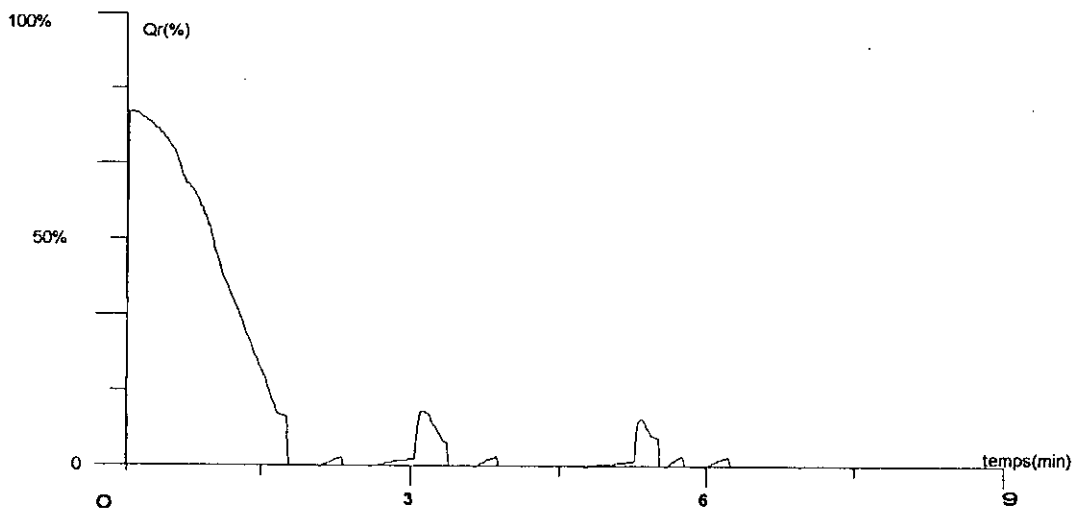
Le pH de référence est choisi égal à 7

Nous remarquons l'apparition de pics dirigés vers le bas ceci correspond à l'addition momentanée d'une quantité faible d'acide représentant ainsi une perturbation qui est immédiatement suivi par l'action du régulateur visant à rapprocher le pH mesuré à celui fixé par la référence.

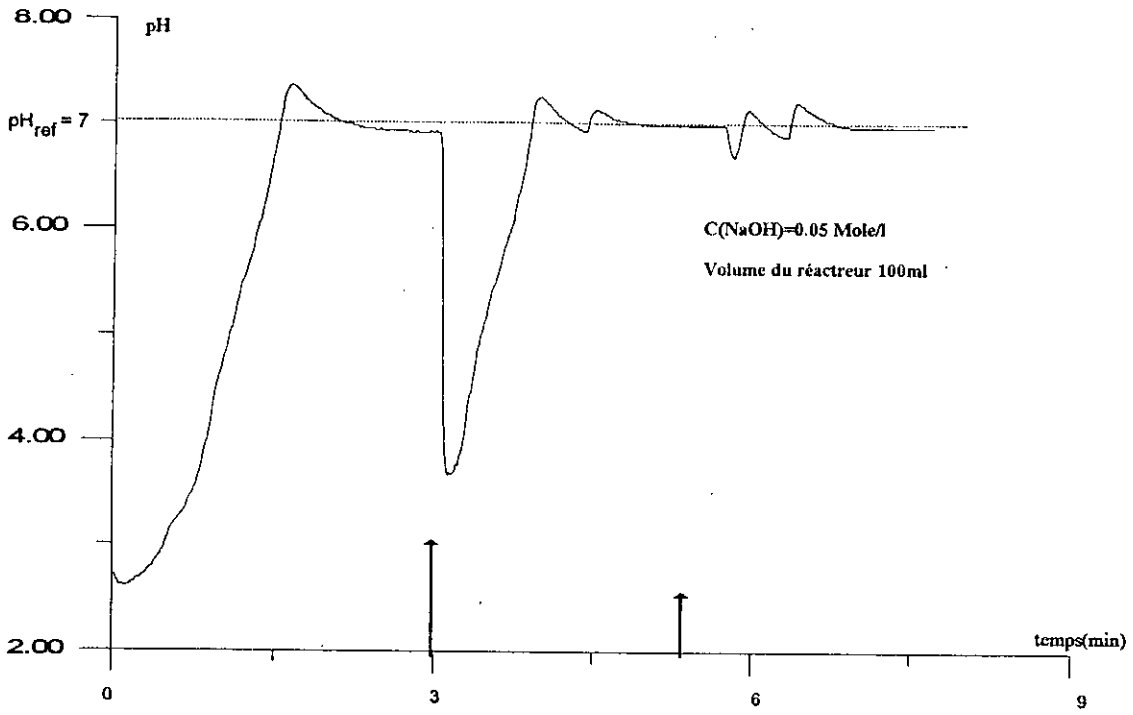
V.5.3) Résultat expérimentaux :



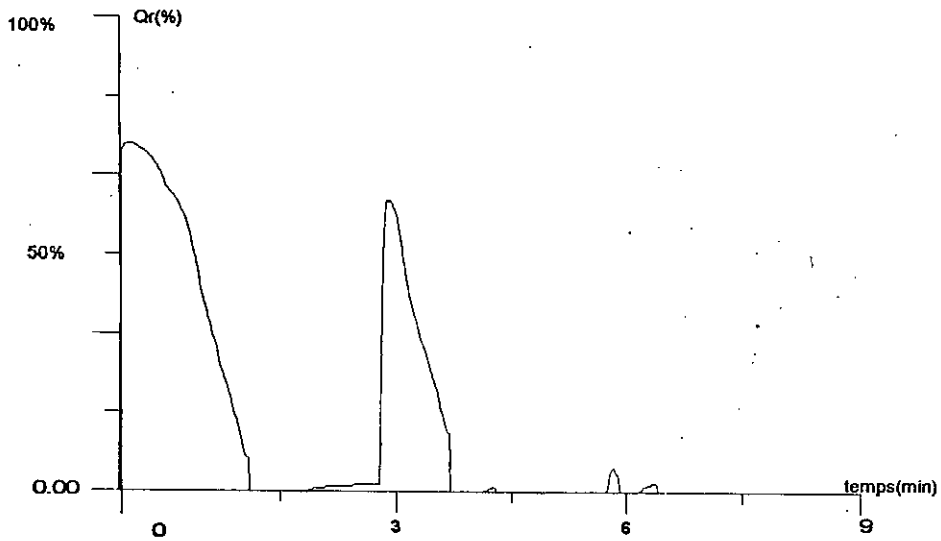
figure(V.1.a) réponse du régulateur



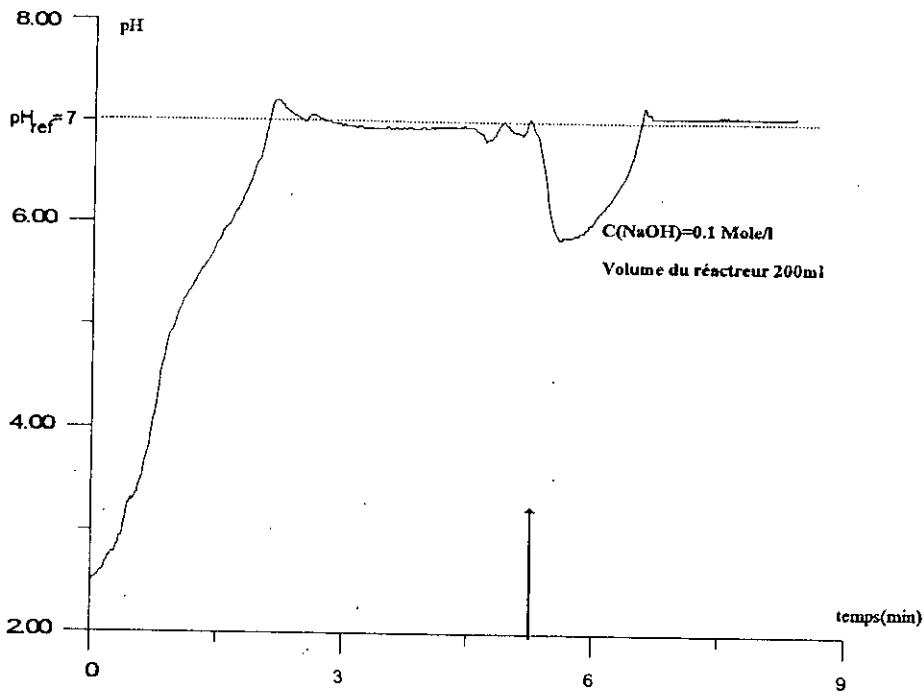
figure(V.1.b) la commande correspond



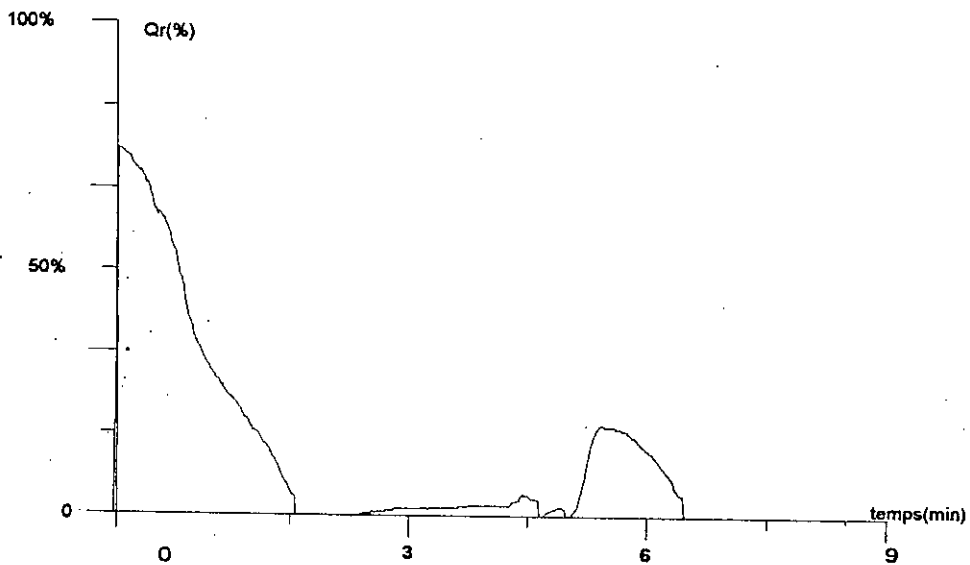
figure(V.2.a) réponse du régulateur



figure(V.2.b) la commande correspond



figure(V.3.a) réponse du régulateur



figure(V.2.b) la commande correspond

Remarque :

L'expérience a été faite avec deux vitesses de la pompe doseuse :

- vitesse maximale égale à 2.5ml/min quand le pH mesuré est loin de la référence.
- vitesse minimale égale à 0.75ml/min quand le pH mesuré est proche de la référence.

CONCLUSION



Conclusion:

Dans ce qui précède nous avons mis l'accent particulièrement sur les difficultés liées à l'évaluation du pH d'une solution.

Deux algorithmes ont été testés à cet effet. L'un utilisant le filtrage de Kalman et l'autre exploitant une idée développée par Kurz.

La première méthode a fait l'objet d'une étude détaillée par simulation et a fourni des résultats similaires à ceux obtenus par l'auteur.

Une maquette expérimentale comprenant: un capteur, deux circuits de traitement analogique et numérique ainsi qu'un ordinateur, a été conçue autour de la deuxième idée.

Les résultats obtenus sont satisfaisants pour le cas des solutions à faibles molarités.

Pour le cas de fortes concentrations, la titration nécessite une série de solutions avec des concentrations différentes d'où un nombre équivalent en pompes doseuses devant être pilotées pour une commande adaptative plus complexe. L'inexistence de cet équipement n'a pas permis d'atteindre cet objectif qui fera l'objet d'une étude prochaine.

Enfin, nous avons présenté en annexe une possibilité supplémentaire de l'exploitation de la carte d'acquisition pour la voltammétrie de solution, laquelle constitue pour nous une autre technique d'identification des processus chimiques.

ANNEXE.A

REDUCTION DU BRUIT DANS LES SYSTEMES DE MESURE

A.1) Bruits internes aux systèmes de mesure

Ce bruit est intrinsèque aux systèmes de mesure, il est indépendant de toute influence extérieure. Il est généré par les composants électroniques internes aux systèmes est lié au caractère aléatoire que présentent au niveau microscopique les phénomènes de conduction électrique. Ce bruit est caractérisé par sa densité spectrale, sa distribution d'amplitude et le mécanisme physique responsable de sa génération. Le phénomène de bruit interne peut être attribué à deux processus un bruit thermique et un bruit électrique. Le premier est lié principalement à l'agitation thermique des porteurs de charge, appelé aussi bruit de Johnson. Il se présente là où il y a une résistance électrique. A une résistance R est associée une tension de bruit e_b dont la densité spectrale est donnée par la formule de Johnson :

$$\bar{e}_b^2 = 4kTR \quad (\text{V}^2/\text{Hz}) \quad (\text{A.1})$$

T étant la température absolue de la résistance et k la constante de Boltzmann.

A la température ambiante (300 K), la substitution des constantes dans la formule (A.1) donnera une expression approximée. En effet, si la résistance R est exprimée en $k\Omega$, le bruit de tension correspondant est donné approximativement par :

$$e_b = 4R^{1/2} \quad (\text{nV} / \text{Hz}^{1/2}) \quad (\text{A.2})$$

Le bruit électrique, appelé aussi bruit de grenaille (en anglais : Shot noise) est dû aux fluctuations statistiques du courant électrique associée au franchissement d'une barrière de potentiel. Les jonctions p-n et Schottky, les émissions photoélectriques et thermiques fournissent les exemples les plus courants de barrières de potentiel. Le bruit de grenaille n'existe que lorsqu'un courant continu I_0 est imposé à travers la barrière de potentiel et sa densité spectrale est donnée par l'expression de Schottky :

$$\bar{I}_b^2 = 2qI_0 \quad (\text{A}^2 / \text{Hz}) \quad (\text{A.3})$$

où q est la charge de l'électron. Pour des calculs pratiques, il est plus convenable de substituer les constantes de la formule (A.3). Le courant du bruit de grenaille résultant de I_0 donnée par :

$$I_b = 0.57I_0^{1/2} \quad (\text{pA} / \text{Hz}^{1/2}) \quad (\text{A.4})$$

Comme il a été décrit, le bruit thermique et le bruit de grenaille ont une densité spectrale constante. Un autre type de bruit important, appelé « bruit en 1/f (en anglais flicker noise) », s'ajoute aux autres composantes du bruit interne. Ce bruit assez complexe est de nature aléatoire. Il a approximativement une densité spectrale qui varie inversement avec la fréquence. Dans les composants à semi-conducteur, ce bruit est associé généralement aux conditions de surface du cristal et particulièrement dans les circuits MOSFET. Quand il est associé à un bruit de courant, il peut être décrit par la densité spectrale :

$$\bar{I}_b^2 = \bar{I}_{b_0}^2 \left(1 + \frac{f_L}{f^n}\right) \quad (\text{A.5})$$

$I_{b_0}^2$ Représente la composante du bruit blanc de grenaille, et le bruit additionnel est caractérisé par la fréquence de coupure empirique f_L , où les deux composantes de bruit sont égales. La valeur de n n'est pas nécessairement fixe quand la fréquence varie. En effet, dans les transistors bipolaires, elle est au voisinage de 1.1.

On peut conclure que la minimisation du bruit intrinsèque revient à un bon choix des résistances et des courants de polarisations de circuits (*amplificateurs à faible consommation et à faible bruit*), ensuite à travailler dans des conditions où la température T n'est pas trop élevée. La limitation convenable en fréquence des signaux inutiles permet de réduire considérablement ces bruits. Nous signalerons que malgré la présence de bruit intrinsèque dans nos circuits de mesure, les bruits d'interférence ont été les plus gênants.

A.2) Bruit d'interférence

Par définition, on appelle bruit d'interférence le bruit extrinsèque résultant exclusivement d'influence extérieures agissant sur le système. Il y a toujours trois éléments impliqués dans un problème de bruit d'interférence : la source de perturbation, le mode de couplage existant entre perturbateurs et perturbés, l'élément sensible aux perturbations. Sur la base de ces trois informations, on doit étudier les solutions optimales pour la réduction de l'intensité des sources de bruit, l'augmentation de l'immunité au bruit des circuits sensibles et la réduction des couplages. Notre discussion sur le bruit d'interférence portera sur quelques exemples très fréquents dans les systèmes de mesure. On précisera le type de blindage nécessaire à cet égard.

A.2.1) Bruit d'impédance commune

Ce bruit est développé par une impédance qui se trouve commune à plusieurs circuits, généralement à un circuit numérique et à un circuit analogique. La figure(A.1) en représente le principe de génération. L'impédance Z résultant de la connexion des deux masses (analogiques et numérique) à la masse de l'alimentation, et le courant I_b circulant à travers la masse numérique provoque une tension V_b aux bornes de l'impédance Z . Cette tension apparaît comme un bruit additif au circuit analogique. Le courant I_b est un signal impulsionnel et la forme du généré V_b dépendra des caractéristiques de l'impédance Z . A titre d'exemple ; si l'impédance Z se présente sous la forme d'un circuit RLC et si on considère aussi que le courant I_b est de nature impulsionnelle et répétitive, dans ce cas l'impédance Z va engendrer un bruit V_b répétitif avec des oscillations amorties figure(A.2).



Dans notre cas, on réalise un plan de masse électrique couvrant tout le circuit imprimé sur lequel a été implanté le circuit analogique de mise en forme du signal. Cela minimisera considérablement l'impédance. On utilise aussi des fils de liaison entre les masses de très faible résistance.

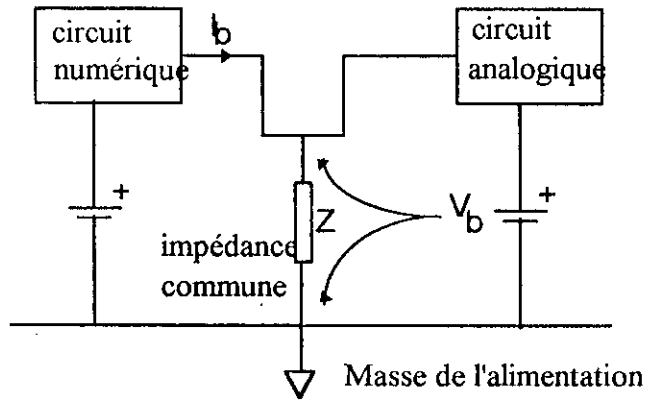
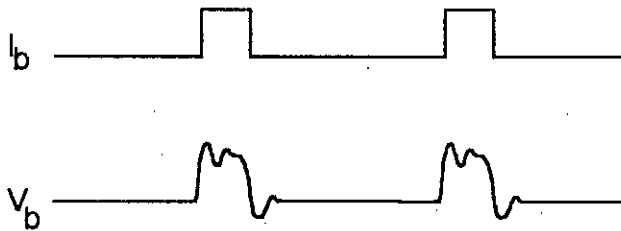


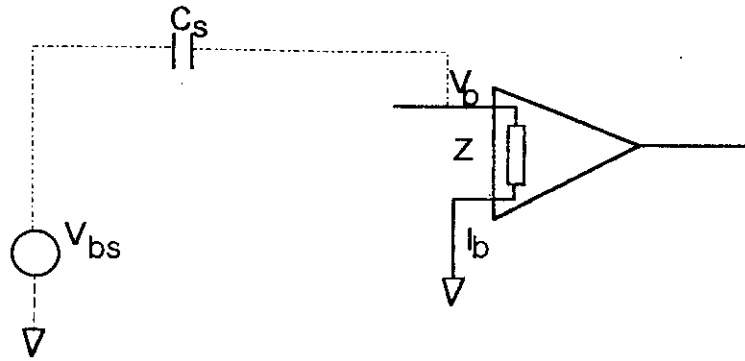
figure (A.1) bruit dû à l'impédance commune



figure(A.2) forme de bruit pour une impédance RLC

A.2.2) Bruit produit par couplage capacitif

Ce phénomène est observé quand le circuit perturbé a une entrée haute impédance (ce qui est le cas de nos circuits de mesure). Il peut être observé dans le cas où la source de bruit est un signal à haute fréquence. La figure (A.3) illustre le cas où l'impédance d'entrée d'un amplificateur opérationnel est à haute impédance. La source du bruit V_{bs} va provoquer à travers la capacité de couplage C_s une tension V_b aux borne de l'impédance Z . Des exemples fréquents de capacité de couplage sont listés dans le tableau (A.1)



figure(A.3) couplage capacitif à haute impédance

conditions	capacité de couplage
1 Humain	700 pF
2 Entre l'entrée et la sortie d'une alimentation	100 pF
3 Deux conducteurs blindés	
conducteur - conducteur	1.3 pF/cm
conducteur - blindage	2.2 pF/cm
4 câble coaxial : conducteur - blindage	1 pF/cm
5 connecteur broche à broche	2 pF
6 Résistance ½ Watt(entre ses bornes)	1.5 pF

Tableau (A.1) Capacités de couplages typiques

A.2.3) Bruit produit par couplage inductif

Analogue au précédent, ce type de bruit est produit par la mutuelle induction parasite qui se présente entre la source de perturbation et le système de mesure. Dans le cas du circuit à haut impédance de la figure (A.3) ; le couplage magnétique produit une tension de bruit en série avec l'impédance d'entrée Z .

Ce bruit ne va donc pas dépendre de l'impédance Z de l'amplificateur.

Prenons l'exemple d'un blindage du type coaxial utilisé à l'entrée des circuits sensibles pour réduire le couplage inductif. En aucun cas on ne doit relier les deux extrémités de ce blindage à un même point, cela risque de produire des boucles de courants qui peuvent induire une tension parasite.

Cette erreur est fréquemment faite par inadvertance dans le cas d'assemblage d'appareils de mesure.

En réalité, le blindage magnétique est beaucoup plus délicat à obtenir du fait de la facilité de pénétration des champs magnétiques à travers les milieux conducteurs.

Pour réduire celle-ci, il faut prévoir des blindages avec une épaisseur supérieur à la profondeur de pénétration du champ (δ) (profondeur de peau). Dans le tableau (A.2) on a regroupé les valeurs de la profondeur de peau pour quelques métaux à différents fréquences. On remarque que l'acier inoxydable est bon matériau pour le blindage magnétique, puisque les pertes d'absorption magnétique sont beaucoup plus importantes avec l'inox qu'avec le cuivre ou l'aluminium.

Fréquence (Hz)	δ pour le cuivre en mm	δ pour l'aluminium en mm	δ pour l'inox en mm
60	8.5	10.9	0.86
100	6.6	8.5	0.66
1K	2.1	2.7	0.2
10K	0.66	0.84	0.08
100K	0.2	0.3	0.02
1M	0.08	0.08	0.008

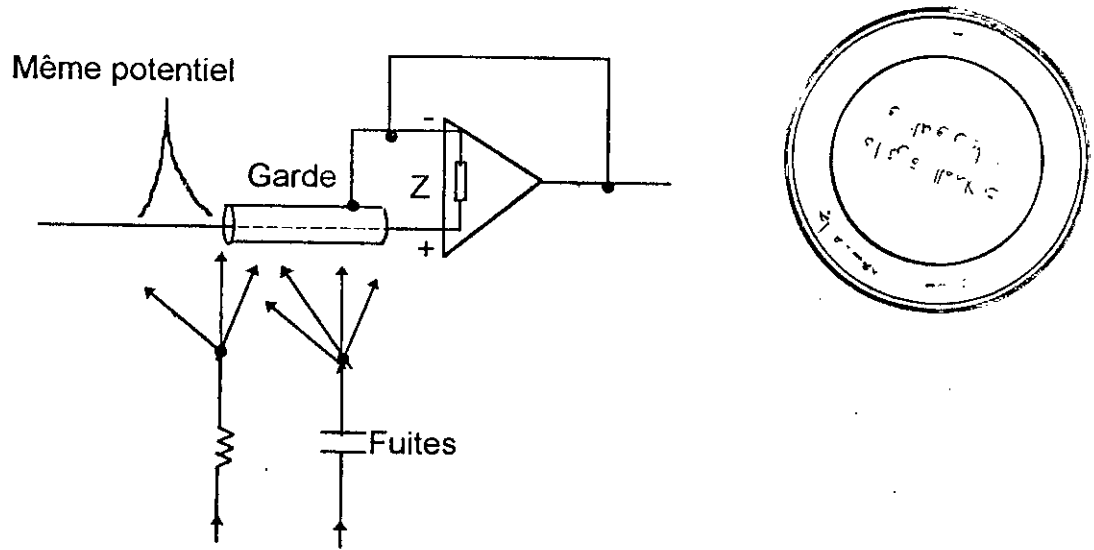
Tableau(A.2) Exemple de valeurs de δ pour trois types de métaux à différentes fréquences

Pour minimiser le couplage magnétique pour les basses fréquences, il est important de réduire la puissance du champs magnétique interférent, la surface du circuit de mesure et des boucles de masse, d'optimiser la géométrie des câbles de liaison et de choisir judicieusement le matériau de blindage.

A.4) Conducteur de garde :

Le conducteur de garde est similaire au blindage, sauf qu'il est placé au voisinage du point à protéger et maintenu au potentiel de ce point par une source auxiliaire à basse impédance. Correctement disposé, le garde permet la réduction de la capacité de mode commun, l'amélioration de la réjection de mode commun, et l'élimination des courants de fuite dans les circuits de mesure à haute impédance. La figure (A.4) montre un exemple de conducteur de garde à l'entrée d'un amplificateur opérationnel à haute impédance d'entrée monté en suiveur. On remarque que la source

auxiliaire est prélevée à la sortie de l'amplificateur ce qui permet d'avoir une différence de potentiel nulle entre la garde et le conducteur véhiculant le signal.



Figure(A.4) effet de la garde dans un amplificateur à haute impédance d'entrée monté en suiveur

ANNEXE (B)

IDENTIFICATION DES SOLUTIONS CHIMIQUES LA VOLTAMMETRIE DE SOLUTIONS

Dans le cadre de l'exploitation pratique de la carte d'acquisition PCL 818 L, nous avons réalisé la voltammétrie d'une solution préalablement préparée par le docteur DOUADI, chercheur à l'institut de chimie industrielle.

Nous avons opté pour la voltammétrie triangulaire cyclique et cela dans un souci d'efficacité afin d'éliminer au maximum les phénomènes aléatoires.

Le signal périodique triangulaire est caractérisé par:

- Amplitude des impulsions: 0,8 V
- Fréquence du signal: 1/16 Hz.

Nous avons obtenus la courbe données par la figure suivante.

Interprétation succincte de la courbe:

- **Zone 0 à 0,45 V:** On dit que l'espèce électroactive "A" est stable. Le courant qui circule est quasiment nul (quelques μA).

- **Zone 0,45 à 0,58 V:** (partie croissante de la courbe) L'augmentation du courant jusqu'au pic ($E(\text{V})=0,58 \text{ V}$) traduit le fait que l'espèce "A" reçoit de l'énergie, c'est l'oxydation anodique qui s'établit selon le principe: $A \rightarrow A^+ + e^-$.

- **Zone 0,58 à 0,8 V:** Tout ce qui est proche de la surface de l'électrode est consommé, il y a alors diminution de courant lié au phénomène d'appauvrissement (manque) de matière, ce qui est conforme l'intuition.

- **Zone 0,8 à 0 V:** (partie décroissante de la courbe) C'est le phénomène inverse qui se produit avec la réduction de l'espèce "A" par la réaction $A^+ + e^- \rightarrow A$.

La réaction cathodique (ou de réduction) se traduit par la circulation d'un courant négatif.

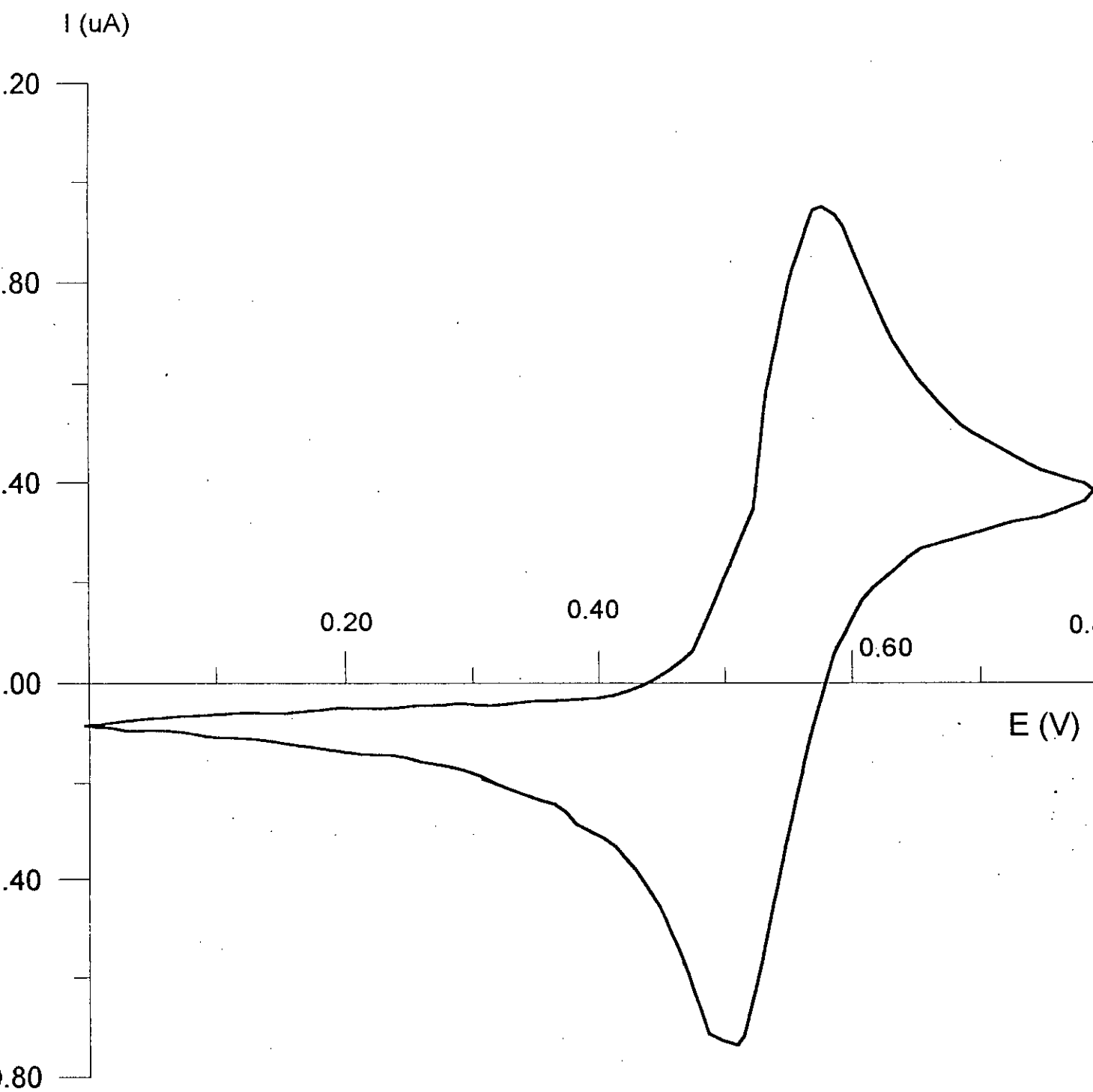


Figure Voltampètrie cyclique du produit : 3, 3', 4, 4' - tetrakis (dimethylamino)biphenyle

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

CATALYSE ET CATALYSEURS EN CHIMIE ORGANIQUE, par P. BRUN. 1970, 242 pages, 29 figures.

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE, par J. BÉNARD, A. MICHEL, J. PHILBERT et J. TALBOT (*Maîtrise ès sciences. Certificat de métallurgie*). 1969, 738 pages, 351 figures, 65 tableaux.

CHIMIE PHYSIQUE GÉNÉRALE. *Atomistique, liaisons chimiques et structures moléculaires*, par G. PANNETIER (*Cours de chimie physique générale. Maîtrise ès sciences*). 1969, 3^e édition, 700 pages, 381 figures.

CHIMIE PHYSIQUE *Thermodynamique chimique (Maîtrise de chimie)*, par P. SOUCHAY. 1968, 3^e édition, 538 pages, 216 figures.

CHIMIE GÉNÉRALE. *Cinétique chimique (Cours de chimie. Licence ès sciences)*, par G. PANNETIER et P. SOUCHAY. 1969, 3^e édition, 366 pages, 142 figures.

ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE (*Collection de chimie physique*), par A. FACAULT. 1962, 358 pages, 49 figures, 54 tableaux.

MANIPULATIONS D'ÉLECTROCHIMIE

Introduction
à la théorie et à la pratique
de la cinétique électrochimique

PAR

Jean BESSON
Professeur à l'Université
et à l'Institut National
Polytechnique de Grenoble

et Jacques GUITTON
Maître de Conférences à l'Université
et à l'Institut National
Polytechnique de Grenoble

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
120, Bd Saint-Germain, Paris 6^e

1972

MANIPULATION XXII

VOLTAMMÉTRIE A VARIATION LINÉAIRE
OU TRIANGULAIRE
(SIMPLE OU CYCLIQUE) DE TENSION

XXII-A. — PRINCIPES

N.B. — Dans cette manipulation, l'électrode de travail fonctionne souvent, au cours d'une même expérience, d'abord en anode, puis en cathode ou inversement. Contrairement au cas général l'intensité, observée directement sur l'écran de l'oscilloscope, peut donc changer de signe pendant l'expérience.

A-1. — Définition de la méthode.

C'est une méthode potentiodynamique couvrant une zone étendue de tension. Elle est en ce sens analogue à la polarographie (Cf. manip. VI), mais en diffère par l'absence d'agitation. En polarographie en effet, le grossissement de la goutte de mercure provoque un renouvellement de l'espèce électroactive à l'interface, ce qui est analogue à une agitation. Dans ces conditions, la vitesse de variation de la tension n'intervient absolument pas. Par contre, l'absence d'agitation en voltammétrie fait que le programme de variation de cette tension conditionne la réponse, c'est-à-dire la forme de la courbe $I_T = f(\bar{e}_T)$.

La technique voltammétrique la plus simple consiste à appliquer à l'électrode une tension variant linéairement avec le temps (balayage de tension) à partir d'une tension de départ, dite « de base » e_b ($\bar{e}_T = e_b \pm vt$), jusqu'à une tension finale e_f . La différence $e_f - e_b$ est l'amplitude du « signal ».

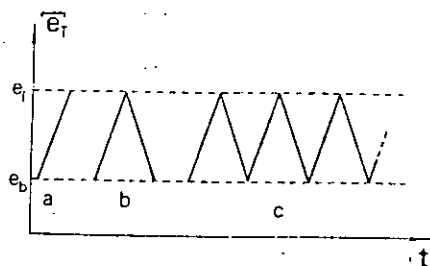


FIG. XXII-1. — Programme de variation imposé à la tension :
(a) voltammétrie linéaire ;
(b) voltammétrie triangulaire simple ;
(c) voltammétrie triangulaire cyclique.

Nous définirons ainsi :

- la voltammétrie linéaire (fig. XXII-1 a : un seul balayage « aller »),
- la voltammétrie triangulaire simple (fig. XXII-1 b : un balayage « aller », suivi d'un balayage « retour »),
- la voltammétrie triangulaire cyclique (fig. XXII-1 c).

REMARQUE. — L'expression « chronoampérométrie linéaire » est assez souvent employée au lieu de « voltammétrie linéaire ». Cette expression est à éviter, le terme chronoampérométrie ne s'appliquant logiquement qu'à l'étude d'une courbe $I = f(\text{temps})$ à tension constante (cf. chronopotentiométrie). De même, c'est abusivement que le terme de « polarographie oscillographique », d'abord utilisé pour une voltammétrie cyclique sur goutte de mercure tombante, a été ensuite étendu à toute voltammétrie cyclique.

La zone de tension couverte par le balayage étant généralement étendue, il n'est pas question dans cette méthode de relier la tension initiale de départ à un quelconque équilibre. La tension e_b est simplement choisie pour que tous les phénomènes étudiés apparaissent dans le domaine exploré. Remarquons que la direction initiale du balayage n'implique pas que l'électrode fonctionne obligatoirement en anode ou en cathode, même si un balayage effectué vers les tensions positives rend généralement l'électrode anode et vice versa. C'est pourquoi nous proscrirons les expressions « balayage anodique » et « balayage cathodique » et nous donnerons simplement le signe du signal (signal positif : le balayage aller est dirigé vers les tensions positives, c'est le cas de la figure XXII-1 ; signal négatif : le balayage aller est dirigé vers les tensions négatives).

A-2. — Matériel électrique utilisé.

Le montage est potentiostatique, mais le potentiomètre de consigne du potentiostat est ici remplacé (commutateur) par un appareil électronique donnant une tension « pilote » variant linéairement avec le temps. Au moyen de divers potentiomètres, on fixe avec ces appareils la tension de base, l'amplitude et le signe du signal, la durée du balayage aller et celle du balayage retour.

Nous avons utilisé le générateur de signaux Tacussel, type GSTP. L'appareil du type GSATP du même fabricant ou l'appareil Amel Mod. 565, plus coûteux, présentent toutefois le grand avantage de permettre de fixer la vitesse du balayage et non sa durée. Ceci permet, au cours de l'étude d'une réaction, de modifier l'amplitude du signal, tout en gardant la même vitesse de balayage, alors qu'avec l'appareil de type GSTP, la durée du signal doit être modifiée en conséquence si l'on veut garder la même vitesse.

La courbe réponse $I_T = f(\bar{e}_T)$ est observée sur l'écran d'un oscilloscope (de préférence à mémoire) mais la base de temps qui donne le balayage horizontal du spot, est ici remplacée par un amplificateur. De cette manière, l'oscilloscope fonctionne en XY. Nous avons utilisé deux tiroirs amplificateurs Tektronix 2A.63 ; le premier est utilisé pour l'amplification verticale de la tension lue aux bornes d'une résistance R placée dans le circuit de la contre-électrode (lecture de l'intensité). Dans les expériences qui suivent, $R = 1 \text{ k}\Omega$,

ce qui correspond sur l'écran à 1 mA.V⁻¹. Le deuxième est utilisé pour amplifier directement la tension de l'électrode de travail.

N.B. — Lorsque la vitesse de balayage n'est pas trop élevée, on peut enregistrer la courbe $I_T = f(\bar{v}_T)$ sur un enregistreur rapide XY (Sefram Luxy-trace par exemple).

Dans cette manipulation, où la variable imposée est évidemment \bar{v}_T , et contrairement à la convention utilisée jusqu'ici, nous adopterons l'usage général de représenter les intensités en ordonnées et les tensions en abscisses. (intensité cathodique négative et intensité anodique positive).

A-3. — Résultats théoriques.

Dans la zone de tension explorée, chaque réaction est responsable d'un pic d'intensité à la tension e_p . Si l'espèce électroactive X' est présente dans l'électrolyte à l'état dissous, l'intensité du pic I_p est donnée par la formule:

$$I_p = x \cdot n^{3/2} \cdot S_T \cdot D_X^{1/2} \cdot [X]_0 \cdot v^{1/2},$$

si la réaction est rapide, et par:

$$I_p = x' \cdot (\alpha n)^{3/2} \cdot S_T \cdot D_X^{1/2} \cdot [X]_0 \cdot v^{1/2},$$

dans le cas d'une réaction anodique lente, avec:

- n : nombre d'électrons échangés,
- $\alpha(\beta)$: coefficient de transfert,
- S_T : surface de l'électrode de travail,
- D_X : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,
- $[X]_0$: concentration de cette espèce,
- v : vitesse de balayage en tension \bar{v}_T ,
- x et x' : coefficients numériques dépendant de la température.

On désigne par $e_{p/2}$ la tension pour laquelle l'intensité I_T vaut $\frac{I_p}{2}$, pendant la montée du pic.

La théorie montre que:

— pour une réaction rapide, la tension de pic est donnée par:

$$e_p(V) = e_{r,1} (*) \pm 1,11 \frac{RT}{nF} \begin{pmatrix} + \text{ pour un pic d'oxydation} \\ - \text{ pour un pic de réduction} \end{pmatrix},$$

soit, à 25 °C:

$$e_p(V) = e_{r,1} \pm \frac{0,029}{n}$$

(*) La tension $e_{r,1}$ qui figure dans ces formules est celle de la chronopotentiométrie pour une réaction rapide (manip. XXI, § A, remarque 2). Elle est donnée par:

$$e_{r,1} = e^* + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1,1}$$

Bien que souvent désignée dans la littérature par le symbole $e_{1/2}$, cette tension est, on le voit, différente du $e_{1/2}$ de la polarographie (manip. VI, § A-1.3).

et la tension de demi-pic par:

$$e_{p/2}(V) = e_{r,1} \mp 1,09 \frac{RT}{nF} \begin{pmatrix} - \text{ pour un pic d'oxydation} \\ + \text{ pour un pic de réduction} \end{pmatrix},$$

soit, à 25 °C:

$$e_{p/2}(V) = e_{r,1} \mp \frac{0,028}{n}$$

Dans ce cas e_p et $e_{p/2}$ sont indépendants de la vitesse v et leur différence vaut:

$$|e_p - e_{p/2}| = \frac{0,057}{n} \text{ (V)}.$$

— pour une réaction lente, la tension de pic est donnée par:

$$e_p = A - \frac{B}{\beta} \ln v^{1/2} \text{ (réaction cathodique)}$$

ou

$$e_p = A + \frac{B}{\alpha} \ln v^{1/2} \text{ (réaction anodique)}$$

et la tension de demi-pic par:

$$e_{p/2} = A' - \frac{B}{\beta} \ln v^{1/2} \text{ (réaction cathodique)}$$

ou

$$e_{p/2} = A' + \frac{B}{\alpha} \ln v^{1/2} \text{ (réaction anodique)}$$

A et A' dépendent de β (ou α), mais non B .

e_p et $e_{p/2}$ dépendent donc ici de la vitesse v mais leur différence reste constante; elle vaut, à 25 °C:

$$|e_p - e_{p/2}| = |A - A'| = \frac{0,048}{\alpha n} \text{ ou } \frac{0,048}{\beta n} \text{ (V)}.$$

A-4. — Intérêt de la voltammétrie.

Sauf pour quelques cas particuliers très simples, il est vain d'attendre des résultats quantitatifs de la voltammétrie. C'est au contraire son aspect qualitatif qui est fondamental. Lors de l'étude de réactions successives ou simultanées et surtout de réactions chimiques associées à des réactions électrochimiques, cette méthode permet en effet de détecter les étapes intermédiaires et de dire si elles sont chimiques ou électrochimiques. Elle permet en outre de déterminer l'état physique à l'interface des espèces électroactives, de donner une valeur approximative de la tension standard des couples Red/Ox qui interviennent et d'apprécier leur degré de réversibilité.

Cette méthode, utilisée parallèlement ou mieux préalablement à toute autre méthode électrochimique (en particulier chronopotentiométrie), permet de ne pas commettre d'erreur fondamentale dans l'interprétation des résultats quantitatifs de celle-ci.

La voltammétrie triangulaire cyclique a surtout pour but d'obtenir une courbe stable sur l'écran de l'oscilloscope. La fabrication des appareils à mémoire a diminué son intérêt. Elle permet toutefois de détecter toute différence pouvant exister entre la courbe $I_T = f(\bar{E}_T)$ résultant d'un premier balayage et celle que l'on obtient en balayage cyclique. Ces différences, lorsqu'elles existent, permettent, elles aussi, de préciser la nature des étapes intermédiaires.

XXII-B. — MANIPULATION

B-1. — Voltammétrie triangulaire simple en présence du seul électrolyte support.

On se propose de délimiter la zone de tension à l'intérieur de laquelle ni le solvant ni l'électrolyte support ne participent à des réactions d'électrode.

B-1.1. — Conditions opératoires.

- Électrode de travail: disque de platine poli ($S_T = 0,55 \text{ cm}^2$).
- Contre-électrode: feuille de platine ($5 \times 5 \text{ cm}$).
- Extrémité du siphon de l'électrode de référence placée contre l'électrode de travail.
- Électrolyte support: KCl 2M (200 cm^3) à pH = 2,0 (valeur ajustée à l'aide de HCl N/10).
- Montage potentiodynamique: potentiostat Tacussel PRT 20. 2 X piloté par un générateur GSTP.
- Tension de base du signal: + 1,200 V/ECS.
- Amplitude du signal: — 2,200 V;
- Durée du signal: aller 50 s, retour 50 s.
- Réglage de l'oscilloscope:
 - amplification horizontale: 0,2 V. cm^{-1} ;
 - amplification verticale: 2 V. cm^{-1} (1 mA.V $^{-1}$).

B-1.2. — Observations et interprétation. — La photographie de la courbe $I_T = f(\bar{E}_T)$ obtenue est représentée sur la figure XXII-2. On constate

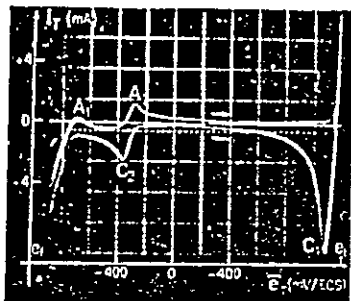


FIG. XXII-2. — Voltammétrie triangulaire ($v = 0,044 \text{ V.s}^{-1}$) sur électrode en platine ($S_T = 0,55 \text{ cm}^2$) dans KCl 2 M à pH = 2,00.

l'existence de deux pics anodiques (A_1 à — 0,70 V/ECS et A_2 à — 0,30 V/ECS) et de deux pics cathodiques (C_1 à + 1,10 V/ECS et C_2 à — 0,35 V/ECS). La courbe est limitée, vers les tensions positives comme vers les tensions négatives, par une forte élévation de la valeur absolue de l'intensité qui correspond au dégagement du chlore (+ 1,15 V/ECS) et de l'hydrogène (— 0,75 V/ECS) respectivement.

Nous étudierons plus loin la signification des pics C_1 (cf. § B-5.2) et C_2 (cf. § B-6.3) et des pics A_1 et A_2 (cf. § B-6.3). Ils correspondent respectivement à la réduction du chlore et des ions H^+ et à l'oxydation de différentes formes d'hydrogène.

Une constatation est particulièrement intéressante dans cette première manipulation: on ne peut déceler aucune oxydation anodique entre le pic A_2 et le dégagement de chlore. De même aucune réduction cathodique n'est visible entre les pics C_1 et C_2 .

On verra dans les expériences B-5.2 et B-6.3 que les pics C_1 et A_1 n'existent que dans la mesure où les tensions de dégagement de chlore et d'apparition du pic C_2 ont été atteintes. On pourra donc étudier valablement, à la même vitesse de balayage, toute oxydo-réduction électrochimique dont la tension standard est comprise entre la tension de début du pic C_2 et celle du début du dégagement de chlore (soit un intervalle de 1,40 V, entre — 0,30 V/ECS et + 1,10 V/ECS). Par contre, si la tension d'une réaction est située en dehors de cette zone, cette réaction sera obligatoirement perturbée par les réactions électrochimiques concernant l'hydrogène et le chlore. Il faudra, pour l'étudier, utiliser un autre solvant (HClO_4 par exemple) ou un autre électrolyte support (*).

Un balayage de tension effectué dans le domaine exploitable conduit à une intensité résiduelle très faible qui correspond à la seule charge de double couche ($I_{\text{résiduelle}} = I_C = C_T \frac{d\bar{E}_T}{dt}$). Delahay (cf. bibliographie), en appliquant les formules données ci-dessus, a calculé le rapport entre l'intensité résiduelle et l'intensité de pic correspondant à une réaction pour laquelle la capacité de double couche par unité de surface vaut $20 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $D_X = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Il trouve:

$$\frac{I_C}{I_p} \approx 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{v^{1/2}}{n^{3/2} |X|_0} \quad (|X|_0 \text{ étant exprimé en mole.cm}^{-3}).$$

Ici $v = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ V.s}^{-1}$. En supposant la réaction à 1 électron, on a:

$$\frac{I_C}{I_p} \approx \frac{5 \cdot 10^{-6}}{|X|_0}$$

Si la concentration de l'espèce électroactive est $|X|_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

(*) On pourrait penser à utiliser le sulfate Na_2SO_4 , car la surtension de l'oxygène étant élevée sur le platine, la zone de tension exploitable devrait s'élargir du côté des tensions positives. En fait, la réaction d'oxydation du platine qui perturbe fortement la cinétique de toute réaction électrochimique, se fait à une tension voisine de celle du dégagement du chlore.

($5 \cdot 10^{-3}$ mole. cm^{-2}), l'intensité capacitive n'est absolument pas gênante. Il n'en serait pas de même dans l'étude de traces.

En résumé, toute étude électrochimique doit être précédée par une expérience de voltammétrie triangulaire faite avec le solvant et l'électrolyte support que l'on se propose d'utiliser.

REMARQUE. — Le domaine de tension exploitable est souvent appelé « zone de charge de double couche » ou « zone capacitive ».

B-2. — Étude voltammétrique d'une réaction électrochimique dont la tension est située dans la zone capacitive (système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$).

On se propose d'observer les pics correspondant au système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ au milieu de l'ensemble des pics dus au solvant et à l'électrolyte support.

B-2.1. — Conditions opératoires.

Les conditions opératoires sont les mêmes qu'en B-1; l'amplitude du signal est toutefois ici limitée à $-1,85$ V à partir de $e_b = +1,20$ V/ECS (durée du signal aller: 42 s, retour: 42 s).

Trois expériences successives seront faites: l'une avec le seul électrolyte support; les deux autres, après avoir ajouté respectivement 10 cm^3 et 20 cm^3 de FeCl_2 $0,184$ M.

B-2.2. — Observations. — La photographie des trois courbes obtenues est représentée sur la figure XXII-3. En présence d'ions Fe^{2+} , l'intensité lumineuse du spot a été volontairement diminuée lorsque la tension sortait de la zone correspondant au système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

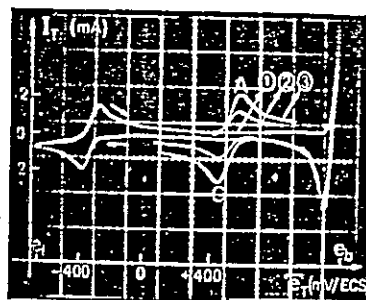


FIG. XXII-3. — Voltammétrie triangulaire ($v = 0,04$ V. s^{-1}) sur électrode en platine ($S_e = 0,55$ cm^2) dans une solution à pH = 2,00 contenant:

(1) KCl (2 M); (2) KCl (2 M) + FeCl_2 ($8,77 \cdot 10^{-3}$ M); (3) KCl (2 M) + FeCl_2 ($1,67 \cdot 10^{-2}$ M).

À la réduction des ions Fe^{2+} (trajet aller) correspond le pic cathodique C ($0,45$ V/ECS). Cette réduction forme des ions Fe^{3+} qui sont réoxydés lors du balayage retour (pic anodique A à $+0,60$ V/ECS).

Le système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a une tension qui est donc située exactement au

milieu de la zone capacitive. C'est pour cette raison qu'il est généralement choisi pour mettre au point l'appareillage utilisé dans cette méthode. La simplicité de la réaction permet en outre d'étudier les lois de la voltammétrie.

B-3. — Voltammétrie linéaire: étude des lois régissant un pic. Cas d'une substance électroactive dissoute: réduction de l'ion Fe^{3+} .

En milieu acide, l'étude de la réduction de l'ion ferrique est plus simple que celle de l'oxydation de l'ion Fe^{2+} car la concentration de ce dernier est toujours incertaine.

On se propose de mesurer I_p , e_p et $e_{p/2}$, de tracer les courbes $I_p = f(v^{1/2})$, $e_p = f(\log v^{1/2})$ et d'observer comment varie la différence $e_p - e_{p/2}$ pour les différentes vitesses de balayage.

B-3.1. — Conditions opératoires.

— Les électrodes et le montage sont les mêmes qu'en B-1 et B-2.

— Électrolyte: 200 cm^3 d'une solution KCl 2 M — FeCl_2 $1,84 \cdot 10^{-3}$ M, de pH 2,00.

— Tension de base du signal: $+0,650$ V/ECS.

— Amplitude du signal: $-0,900$ V.

— Durée du balayage aller fixée successivement aux positions 2, 3, 4, 6, 8 et 10 de l'appareil GSTP, ce qui correspond aux durées 1,92, 3,00, 4,05, 6,45, 8,65 et 12 s.

— Durée du signal retour fixée à 1 s pour les six expériences (l'intensité du spot est diminuée chaque fois pendant le retour, pour ne pas surcharger la figure).

— Réglage de l'oscilloscope:

amplification horizontale: $0,1$ V. cm^{-1} ,

amplification verticale: $0,5$ V. cm^{-1} ($1 \text{ mA} \cdot \text{V}^{-1}$).

B-3.2. — Résultats et calculs. — La photographie des six courbes $I_p = f(\bar{v})$ obtenues est représentée sur la figure XXII-4. Les résultats des

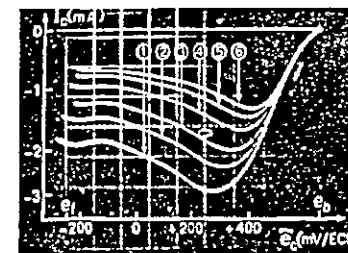


FIG. XXII-4. — Voltammétrie linéaire. Réduction des ions Fe^{3+} (FeCl_2 $1,84 \cdot 10^{-3}$ M) dans KCl 2 M à pH = 2,00 sur cathode en platine ($S_e = 0,55$ cm^2). Le balayage est réglé à:

(1) $0,417$ V. s^{-1} ; (2) $0,267$ V. s^{-1} ; (3) $0,198$ V. s^{-1} ; (4) $0,124$ V. s^{-1} ; (5) $0,096$ V. s^{-1} ; (6) $0,067$ V. s^{-1} .

mesures et des calculs sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

N° de la courbe	Durée du signal (s.)	Vitesse v ($V \cdot s^{-1}$)	$v^{1/2}$ ($V^{1/2} \cdot s^{-1/2}$)	$ I_p $ (*)	e_p (V/ECS)	$e_{p/2}$ (V/ECS)	$ e_p - e_{p/2} $ (V)
1	1,92	0,417	0,616	4,65	+ 0,280	+ 0,180	0,200
2	3,00	0,267	0,516	3,95	+ 0,295	+ 0,195	0,200
3	4,05	0,198	0,45	3,17	+ 0,350	+ 0,505	0,155
4	6,45	0,124	0,352	2,92	+ 0,385	+ 0,515	0,130
5	8,65	0,096	0,304	2,55	+ 0,410	+ 0,530	0,120
6	12	0,067	0,259	2,30	+ 0,420	+ 0,510	0,120

(*) Échelle arbitraire. En pratique I_p est mesuré en cm sur la photo.

Les courbes $I_p = f(v^{1/2})$ et $e_p = f(\log v^{1/2})$ sont représentées sur les figures XXII-5 et XXII-6.

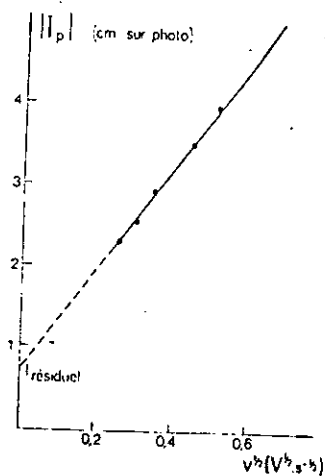


Fig. XXII-5. — Voltammétrie linéaire. Réduction des ions Fe^{3+} ($FeCl_3$, $1,84 \cdot 10^{-2}$ M dans KCl 2M à pH = 2,00) sur cathode en platine ($S_c = 0,55$ cm²). Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité de pic.

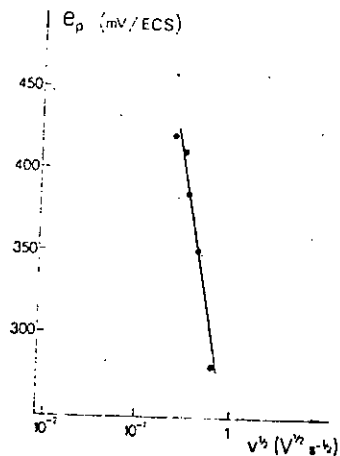


Fig. XXII-6. — Voltammétrie linéaire. Réduction des ions Fe^{3+} ($FeCl_3$, $1,84 \cdot 10^{-2}$ M dans KCl 2M à pH = 2,00) sur cathode en platine ($S_c = 0,55$ cm²). Influence de la vitesse de balayage sur la tension de pic.

B-3.3. — Constatations et interprétations. — On constate que les quantités I_p et e_p sont respectivement des fonctions linéaires de $v^{1/2}$ et $\log v^{1/2}$. Ceci prouve que l'ion Fe^{3+} est bien dissous dans l'électrolyte et

arrive à l'interface par diffusion et montre également, puisque e_p n'est pas indépendant de v , que cette réaction n'est pas très rapide.

D'autre part, que la réaction soit rapide ou non, la différence $|e_p - e_{p/2}|$ ne devrait théoriquement pas dépendre de la vitesse. En fait ceci n'est vérifié qu'aux faibles vitesses de balayage (courbes 4 à 6), conformément d'ailleurs aux observations de plusieurs auteurs.

Le coefficient de transfert β peut être évalué de trois façons différentes :

- à partir de la pente de la droite $I_p = f(v^{1/2})$;
- à partir de la pente de la droite $e_p = f(\log v^{1/2})$;
- à partir de la différence $e_p - e_{p/2}$.

La dernière méthode, la plus simple, donne ici :

$$\beta = 0,40.$$

REMARQUE IMPORTANTE. — L'intensité I_p n'est facilement déterminable que dans le cas où le courant résiduel est nul ou constant et où la réaction étudiée est simple, c'est-à-dire ne donne pas lieu à plusieurs pics consécutifs, se chevauchant plus ou moins. Comme cela n'est généralement pas le cas en recherche, il est bien évident que e_p et $e_{p/2}$ sont difficiles à déterminer avec précision et que I_p ne peut en général pas être mesuré (les intensités des phénomènes successifs s'ajoutent en effet de manière indéterminable). Toute détermination de concentration interfaciale, de coefficient de transfert ou de coefficient de diffusion est dans ces conditions très aléatoire. Ce n'est d'ailleurs pas là que réside l'intérêt de la voltammétrie linéaire ou triangulaire. L'application principale de cette méthode est l'identification de la réaction à laquelle correspond un pic et la détermination des causes d'une modification éventuelle de l'intensité de ce pic.

B-4. — Voltammétrie triangulaire simple.

Étude des réactions $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ et $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$.

On se propose ici d'observer les intensités et les tensions des pics aller et retour.

B-4.1. — Conditions opératoires.

— Les électrodes, l'électrolyte, le montage et le réglage de l'oscilloscope sont les mêmes que précédemment. Seuls les paramètres concernant le signal sont modifiés :

— Base du signal : + 0,900 V/ECS.

— Amplitude du signal : — 0,950 V.

— Les durées du balayage aller et du balayage retour sont les mêmes et sont fixées aux valeurs suivantes (correspondant à des valeurs rondes de la graduation du potentiomètre) : 16,25, 14,25, 10,25 et 7,65 s.

— L'intensité lumineuse du spot est cette fois maintenue pendant le balayage retour.

B-4.2. — *Constatations et interprétations.* — Sur la figure XXII-7, on voit la photographie des quatre courbes $I_T = f(\bar{E}_T)$ obtenues pour les quatre vitesses de balayage. Elles mettent en évidence le pic de réduction de Fe^{3+} et, au retour, celui d'oxydation de Fe^{2+} formé pendant le balayage aller.

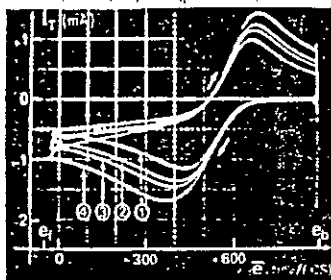


FIG. XXII-7. — Voltammétrie triangulaire. Étude du système Fe^{3+}/Fe^{2+} sur électrode en platine ($S_T = 0,55 \text{ cm}^2$) dans $FeCl_3$ ($1,84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) à $pH = 2,00$. Le balayage est réglé à :
(1) $0,058 \text{ V.s}^{-1}$; (2) $0,067 \text{ V.s}^{-1}$; (3) $0,093 \text{ V.s}^{-1}$; (4) $0,124 \text{ V.s}^{-1}$.

a) *Intensités.* — Les valeurs absolues des intensités du pic cathodique aller et du pic anodique retour augmentent avec la vitesse. Il existe une même zone de tension où les intensités anodique et cathodique sont indépendantes de la vitesse et l'annulation de l'intensité se fait les quatre fois à la même tension. Dans cette zone de tension, il n'y a aucun appauvrissement interfacial et la courbe $I_T = f(\bar{E}_T)$ est une courbe de polarisation d'activation pure, indépendante de la vitesse de balayage. Elle s'étend de part et d'autre de la tension $\bar{E}_{i=0}$ (ici $0,53 \text{ V/ECS}$), représentant la tension d'équilibre du système Fe^{3+}/Fe^{2+} pour les concentrations stationnaires qui s'établissent devant l'électrode.

L'intensité est encore négative au début du balayage retour. La tension est alors en effet encore inférieure à la tension d'équilibre et, bien qu'elle soit aussi inférieure à la tension $e_{p,c}$ du pic cathodique et que par conséquent la concentration interfaciale $[Fe^{3+}]_{x=0}$ soit nulle, le gradient $\left(\frac{\partial [Fe^{3+}]}{\partial x}\right)_{x=0}$ est encore important.

b) *Tensions.* — La tension $e_{p,a}$ du pic anodique est plus positive que celle $e_{p,c}$ du pic cathodique.

L'écart $\Delta e_p = e_{p,a} - e_{p,c}$ croît avec v . Cela indique que le système n'est pas très réversible. La théorie montre en effet (cf. § A-3) que s'il l'était, Δe_p serait constant et égal (à 25°C) à $\frac{0,058}{n} \text{ V}$ (soit ici $0,058 \text{ V}$). L'écart à cette valeur montre le degré d'irréversibilité du système. Ici, pour la plus faible vitesse $\Delta e_p = 0,22 \text{ V}$.

REMARQUE. — Ici encore, les valeurs exactes des écarts Δe_p n'ont pas grande signification car, généralement, le système étudié n'est pas simple et plusieurs pics consécutifs sont associés. L'important est d'apprécier l'ordre de grandeur de cet écart. Nous pouvons en particulier constater que les couples de pics

rencontrés au début de cette manipulation (cf. fig. XXII-2 et XXII-3) correspondent tous à des systèmes dont le degré de réversibilité est assez élevé. Il n'en sera pas de même pour la réaction d'oxydo-réduction du platine (cf. § B-5.1).

B-5. — Recherche du pic cathodique associé à un pic anodique.

B-5.1. — *Oxydation du platine, puis réduction de l'oxyde.* — a) Conditions opératoires.

— Les électrodes et le montage sont les mêmes que précédemment.

— Électrolyte: 200 cm^3 d'une solution contenant l'électrolyte support (KCl 2M) et ajustée à $pH = 14$ à l'aide de soude concentrée.

— Base du signal: $-1,450 \text{ V/ECS}$.

— Amplitude du signal:

1^{re} expérience: $+2,000 \text{ V}$;

2^e expérience: $+1,150 \text{ V}$.

— Durée du signal:

1^{re} expérience: aller 4 s, retour 4 s;

2^e expérience: aller 3,3 s, retour 3,3 s.

— Réglage de l'oscilloscope:

amplification horizontale: $0,2 \text{ V.cm}^{-1}$;

amplification verticale: 2 V.cm^{-1} (1 mA.V^{-1}).

b) Observations et déductions.

Les deux courbes obtenues sont représentées sur la figure XXII-8.

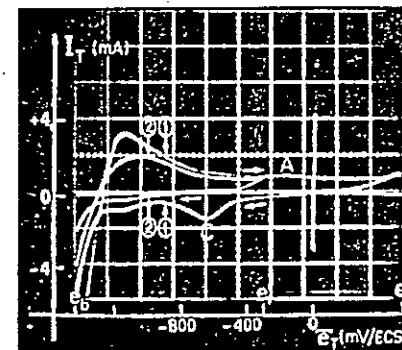


FIG. XXII-8. — Voltammétrie triangulaire ($v = 0,25 \text{ V.s}^{-1}$) sur électrode en platine ($S_T = 0,55 \text{ cm}^2$) dans KCl 2 M à $pH = 14$. Identification des pics d'oxydation et de réduction du platine.

Sur la première courbe (signal de $+2,000 \text{ V}$ d'amplitude), on constate en dehors des pics relatifs à l'hydrogène, l'existence d'un pic anodique A ($-0,15 \text{ V/ECS}$) de très faible amplitude et d'un pic cathodique C ($-0,64 \text{ V/ECS}$) très marqué.

La deuxième expérience (signal d'amplitude $+1,150 \text{ V}$) permet de montrer

la relation existant entre ces deux pics : lorsque le balayage aller n'atteint pas la tension de A (arrêté à + 0,300 V/ECS), le pic retour C n'apparaît plus. Le pic C correspond donc à la réduction de ce qui a été formé en A. Le pic A est un pic d'oxydation du platine (nous verrons dans l'expérience B-6.3 que c'est un pic d'adsorption d'oxygène).

REMARQUE. — En milieu acide (HCl) ce pic A est pratiquement invisible et la concentration en oxygène adsorbé est négligeable. Le pic C n'existe alors pas (cf. fig. XXII-2). En milieu alcalin au contraire, comme cela est le cas ici, la concentration superficielle en oxygène formé au pic A est suffisante pour que, lors du balayage retour, la réduction de cette couche donne lieu à un pic cathodique de hauteur non négligeable.

Nous constatons en outre que l'écart entre les tensions des deux pics est important ($\Delta e_p = 0,44$ V). Le système électrochimique oxygène (ou oxyde)/ion OH^- est donc irréversible.

Cette méthode de recherche de la relation entre deux pics peut être généralisée et est très utile pour analyser un oscillogramme présentant plusieurs pics.

B-5.2. — Formation puis réduction du chlore en milieu neutre. —

a) Conditions opératoires.

— Les électrodes, le montage et le réglage de l'oscilloscope sont les mêmes qu'en B-5.1.

— L'électrolyte est le même mais son pH est 6.

— Base du signal: — 1,250 V/ECS.

— Amplitude du signal:

1^{re} expérience: + 2,500 V;

2^e expérience: + 2,200 V.

— Durée du signal:

1^{re} expérience: aller 9 s, retour 9 s;

2^e expérience: aller 8 s, retour 8 s.

b) Observations et déductions.

Les deux courbes obtenues sont représentées sur la figure XXII-9.

Sur la première courbe, en dehors des pics relatifs à l'hydrogène et à l'oxyde,

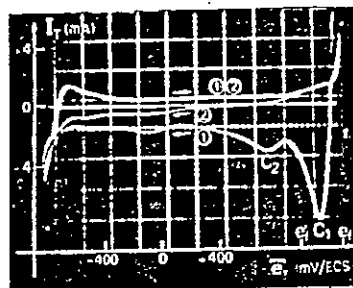
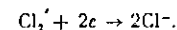
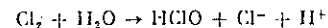


FIG. XXII-9. — Voltammétrie triangulaire ($\nu = 0,278$ V.s⁻¹) sur électrode en platine ($S_p = 0,55$ cm²) dans KCl 2 M à pH = 6. Identification des pics de réduction du chlore et de l'acide hypochloreux.

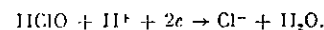
on constate l'existence de deux pics cathodiques, l'un C_1 à + 1,10 V/ECS, l'autre C_2 à + 0,75 V/ECS. Ces deux pics, qui n'apparaissent pas dans la deuxième expérience où le balayage n'atteint pas la tension de dégagement du chlore, sont visiblement liés à la formation de ce gaz. Seul le pic cathodique le plus positif apparaît aussi en milieu acide (pH 2) (cf. §§ B-1.2 et B-2.2). Il correspond donc à la réduction cathodique du chlore :



Le deuxième pic, invisible à pH 2, ne peut que correspondre à la réduction cathodique de HClO, dont la formation selon :



a immédiatement succédé à la formation du chlore; à + 0,75 V/ECS, on a :



B-6. — Étude de l'état physique à l'interface des espèces électroactives responsables des pics.

B-6.1. — Espèce dissoute arrivant par diffusion à l'électrode (réduction de l'ion ferrique). — a) Conditions opératoires.

— Les mêmes qu'en B-3.1, en utilisant une seule vitesse de balayage (durée de l'aller: 8 s).

— Faire deux expériences successives : la première sans agitation, la deuxième avec agitation magnétique.

b) Constatations et interprétation. — Les deux courbes obtenues sont représentées sur la figure XXII-10. On peut ainsi constater qu'en l'absence d'agitation, l'appauvrissement interfacial commence avant le pic. Le graphique de la figure XXII-11 permet d'expliquer ce phénomène. Ce graphique représente la variation de la concentration $[X]$ en espèce électroactive (ici Fe^{2+}) en fonction de la distance à l'interface x . Sur la photographie de la figure XXII-10, les points a, b, c, d (sans agitation, courbe 1) et a', b', c', d' (avec

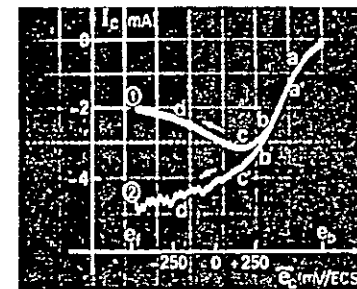


FIG. XXII-10. — Voltammétrie linéaire ($\nu = 0,113$ V.s⁻¹). Réduction des ions Fe^{2+} (FeCl_2 $1,84 \cdot 10^{-2}$ M dans KCl 2 M à pH = 2,00) sur cathode en platine ($S_c = 0,55$ cm²):

(1) sans agitation; (2) avec agitation.

agitation, courbe 2) correspondent aux courbes a, b, c, d, a', b', c' et d' de la figure XXII-11. Avant le point a , il n'y a aucun appauvrissement interfacial; l'agitation n'a donc aucune action et la courbe $I_c = f(\bar{c}_e)$ correspond à un phénomène d'activation pure.

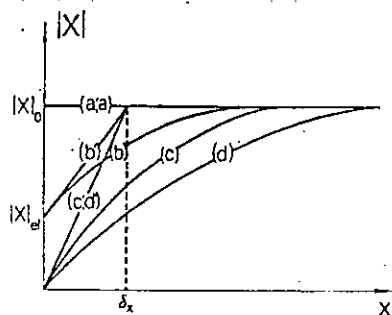


FIG. XXII-11. — Voltammétrie linéaire. Évolution du profil de concentration :

($a - b - c - d$) sans agitation;
($a' - b' - c' - d'$) avec agitation.

En l'absence d'agitation, l'appauvrissement interfacial débute en a et $|X|_{e1}$ diminue mais l'intensité continue à augmenter car, la tension imposée diminuant, le gradient de concentration $\left(\frac{\partial |X|}{\partial x}\right)_{x=0}$ augmente (point b).

Au pic (point c), la tension imposée est telle que $|X|_{e1} = 0$. Le gradient de concentration est alors maximal. Lorsque la tension imposée diminue encore (point d), la concentration $|X|_{e1}$ reste nulle et le gradient $\left(\frac{\partial |X|}{\partial x}\right)_{x=0}$ ne peut que diminuer. Il en est de même de $|I_T|$.

A partir du point c , la courbe $I_c = f(\bar{c}_e)$ correspond au courant limite de diffusion.

Avec agitation, l'évolution de la concentration interfaciale est analogue mais l'épaisseur de la zone de diffusion diminue et devient constante. Ceci a pour effet d'augmenter $\left(\frac{\partial |X|}{\partial x}\right)_{x=0}$ et par conséquent I_c .

Lorsque $|X|_{e1}$ est nul, le gradient atteint sa valeur maximale et la garde, si du moins l'électrolyse ne dure pas trop longtemps. L'intensité obtenue est l'intensité limite comme sur un palier d'intensité en polarographie. La légère pente observée est due à l'augmentation du courant résiduel.

En résumé, pour prouver que l'espèce électroactive se trouve dissoute dans l'électrolyte, on doit vérifier non seulement que l'intensité du pic obéit à la loi de proportionnalité donnée en A-3, $I_p = f(|X|_0 \nu^{1/2})$ mais aussi que l'agitation remplace ce pic par un palier.

B-6.2. — Espèce électroactive gazeuse retenue à la surface de l'électrode (réduction cathodique du chlore). — a) Conditions opératoires.

— Les électrodes, l'électrolyte, le montage et le réglage de l'oscilloscope sont les mêmes qu'en B-5.2.

— Base du signal: — 0,750 V/ECS.

— Amplitude du signal: + 2,000 V.
— Durée du signal: aller 9 s, retour 9 s.
— Deux expériences successives sont faites, la première sans agitation, la deuxième avec agitation magnétique.

b) Constatations et déductions. — Les deux courbes obtenues sont représentées sur la photographie de la figure XXII-12. Sans agitation, on retrouve les

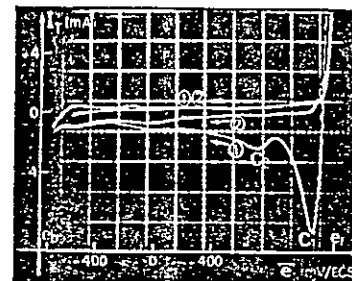


FIG. XXII-12. — Voltammétrie triangulaire ($\nu = 0,222 \text{ V.s}^{-1}$) sur électrode en platine dans KCl 2 M à pH = 6. Influence du chlore formé lors du balayage aller (anodique):

(1) sans agitation; (2) avec agitation.

deux pics cathodiques C_1 et C_2 obtenus en B-5.2 à + 1,10 et + 0,75 V/ECS. Avec agitation, ces deux pics cathodiques n'existent plus. L'espèce électroactive (chlore) qui en est responsable est donc éloignée par l'agitation de l'interface où elle se trouvait retenue. L'acide HClO responsable du deuxième pic cathodique n'est présent à la surface que dans la mesure où Cl_2 n'a pas été chassé par l'agitation.

En résumé, l'agitation supprime un pic lorsque l'espèce électroactive responsable forme une couche gazeuse à l'interface. L'intensité de pic ne suit évidemment pas dans ce cas la loi de proportionnalité $I_p = f(|X|_0 \nu^{1/2})$.

B-6.3. — Pic de formation d'une couche adsorbée. Pic de dissolution d'une couche mince solide (formation, puis réduction d'oxyde de platine). — a) Conditions opératoires.

— Les électrodes et l'électrolyte sont les mêmes qu'en B-5.1.

— Base du signal: — 1,100 V/ECS.

— Amplitude du signal: + 1,500 V.

— Durée du signal: aller 1 s, retour 1 s.

— Réglage de l'oscilloscope:

amplification horizontale 0,2 V.cm⁻¹;

amplification verticale 0,5 V.cm⁻¹ (1 mA.V⁻¹).

— Deux expériences successives sont faites, la première sans agitation, la deuxième avec agitation magnétique.

b) Observations et déductions. — Les deux courbes sont représentées sur la figure XXII-13. On constate que la courbe $I_T = f(\bar{c}_T)$ n'est pas modifiée par l'agitation. Il en est en particulier de même des deux pics anodique

($e_{p,a} = -0,10$ V/ECS) et cathodique ($e_{p,c} = -0,70$ V/ECS). On en déduit que :

- les espèces électroactives ne sont pas gazeuses,
- l'épaulement anodique A, qui correspond certainement à l'oxydation des ions OH^- , ne peut s'expliquer par une diminution de la concentration interfaciale de ces ions. Il résulte d'une saturation superficielle en oxygène adsorbé. C'est pourquoi on appelle généralement un tel pic « pic d'adsorption ».

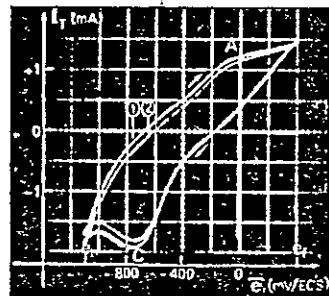


FIG. XXII-13. — Voltammétrie triangulaire ($\nu = 1,5$ V.s $^{-1}$) sur électrode en platine ($S_T = 0,55$ cm 2) dans KCl 2 M à pH = 14. Influence de l'oxydation du platine :

(1) sans agitation; (2) avec agitation.

c) l'espèce électroactive responsable du pic cathodique est, nous l'avons vu en B-5.1, liée à l'existence du pic anodique situé à $-0,10$ V/ECS. L'absence d'effet de l'agitation montre, une fois de plus, que cette espèce ne peut être qu'une couche solide d'oxyde adsorbée sur l'électrode. Une expérience similaire faite pour expliquer la nature des pics A_1 , A_2 et C_1 de la figure XXII-2 relatifs à la réduction des ions H^+ , montre (fig. XXII-14) que le pic A_1 (supprimé par agitation : courbe (2) en trait fin) est dû à l'oxydation de l'hydrogène moléculaire retenu à la surface du platine, tandis que le pic A_2 , non diminué par l'agitation (*), correspond à l'oxydation de la couche d'hydrogène atomique adsorbée dans le platine lors de la formation du pic C (pic d'adsorption (**)).

En résumé, l'agitation ne supprime pas les pics de formation et de dissolution d'une couche d'adsorption. Si la saturation demande une quantité d'électricité non négligeable, l'agitation peut cependant augmenter l'intensité de pic. L'intensité d'un pic d'adsorption ne suit évidemment pas la loi de proportionnalité de I_p à $|X|_0 \nu^{1/2}$.

(*) Les pics A_1 et C sont en fait doubles et d'interprétation plus compliquée. Nous renvoyons à WILK et KNONN (Zeits. f. Elektrochemie, 64, 1960, p. 258) pour plus amples détails.

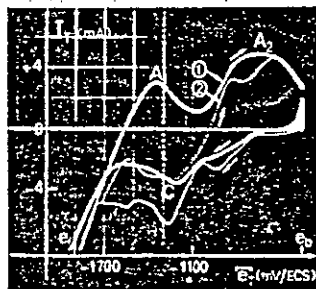


FIG. XXII-14. — Voltammétrie triangulaire ($\nu = 1,5$ V.s $^{-1}$) sur électrode en platine ($S_T = 0,55$ cm 2) dans KCl 2 M à pH = 2,0. Influence de l'hydrogène formé lors du balayage aller (cathodique) :

(1) sans agitation; (2) avec agitation.

MANIPULATION XXIII

ÉLECTRODE A DISQUE TOURNANT

XXIII-A. — PRINCIPES

A-1. — Obtention d'une agitation bien définie.

Le système d'agitation magnétique de l'électrolyte qui est utilisé dans les dix premières manipulations, présente l'avantage d'une grande simplicité. Il donne une agitation suffisamment stable pour une première étude de la cinétique électrochimique.

Avec ce procédé toutefois, la reproductibilité de l'agitation est très mauvaise. Il est d'autre part impossible de connaître l'épaisseur et la forme exacte de la couche de diffusion quand on agite l'électrolyte.

Seule l'électrode à disque tournant (*), étudiée par Levich, permet de calculer rigoureusement le flux hydrodynamique devant l'électrode de travail. Avec ce système d'agitation, on peut, en fixant la vitesse de rotation ω de l'électrode, choisir l'épaisseur δ de la couche de diffusion. Le courant limite $I_{T\infty}$ peut ainsi être obtenu de manière reproductible.

A-2. — Principe de l'électrode à disque tournant.

L'électrode à disque tournant est constituée d'une lame métallique circulaire horizontale, immergée dans l'électrolyte et animée d'un mouvement de rotation autour de son axe vertical. Cette rotation provoque une aspiration du liquide depuis le fond de la cellule (fig. XXIII-1) vers l'électrode. A la surface de celle-ci s'établit une couche limite hydrodynamique dans laquelle l'électrolyte est animé d'un mouvement à la fois tangentiel et radial provoquant son éjection du centre vers les bords de l'électrode (fig. XXIII-1, coupe b). Dans cette couche, la concentration en espèce électroactive $[X]$ est maintenue

(*) Souvent désignée, en anglais, par l'abréviation RDE (rotating disk electrode).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Jutila
Pilot Plant Testing of an Adaptive pH Control Algorithm Based on Pysico Chemical Modelling.
Mathematics and Computers in Simulation PP 523- 533. 1984
- [2] P. jutila
An Application of adaptive pH Control Algorithms based on Physyco Chemical Modelling in a Chemical Waste Water treatment Plant
Int. J. Control Vol 38 N°3, PP 639- 655. 1983
- [3] H.Kürz
Adaptive Control of Waste Water Neutralisation Process
Int. J. Control Vol 04 N° 11, 1986
- [4] P. Borne
Analyse et Régulation des Processus Industriels. Tome 2
Edition Technip, 1993, PP 161- 211.
- [5] A. Micheal
Adaptive Non-linear Control of pH Neutralisation Process
IEEE Transactions on Control systems Technology Vol 2 N°03
Aug 1994
- [6] Y. H. wong.
Experimental Application of Robust Nonlinear Control Law To pH Control.
Chemical Engineering Science Vol 49 N° 02 PP 199- 207. 1994
- [7] L. Charles
Fuzzy Control of pH Using Genetic Algorithms
IEEE Transactions on Fuzzy systems Vol 01 N° 01 February 1993
- [8] Jean peter
Fuzzy Self Organising pH control of Ammonia Scribber
Control Engineering Practice Vol 05, N° 09, PP 1233- 1242. 1997
- [9] Pierre Borne
Commande et Optimisation des Processus.
Edition Technip 1990 PP 205- 235.
- [10] M. Attari
Pilotage Automatique de Tests de Capteurs A Ions.
Thèse pour obtenir le grade de Docteur présentée à l'institut de physique
Université Joseph Fourier Grenoble 1, 1991
- [11] Hafit Khireddine
Etude des Performances des Capteurs Potentiometriques A Ions Sodium
Utilisation des Membranes de Nasicon.
Thèse pour obtenir le grade de docteur présentée à l'institut National
polytechnique de Grenoble, 1992.
- [12] P. Borne
Analyse et Régulation des Processus Industriels. Tome 2
Edition Technip, 1993, PP 161- 211.

- [13] Jean Lucvasel
Capteurs Chimiques et Biologiques.
Université de Luxembourg, 1993, PP 29- 62.
- [14] P. Borne
Analyse et Régulation des Processus Industriels. Tome 2
Edition Tchnip, 1993, PP 29- 62.
- [15] L. William
Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineering.
Edition McGraw 1990.
- [16] M. Maher
Modélisation et Elaboration d'Algorithmes d'Estimation et de Commande.
Thèse pour obtenir le grade de docteur présentée à l'institut Paul
Sabatier de Toulouse Fev 1995.
- [17] L. Charles
Digital Control System Analysis And Design
Edition Prentice Hall 1984.
- [18] R. Ketata
Méthodologies de Régulation Numérique Incluant la logique Floue.
Thèse pour obtenir le grade de docteur présentée à l'institut National
des sciences Appliquées de Toulouse. 1994
- [19] C. Foulard
Commande et Régulation par Calculateur Numérique
Eyrolles, paris 1987 PP 158- 170
- [20] C. A. Darmon
Etude Générale des Méthodes d'Estimation Adaptative
Université de Rennes.
- [21] A. Khellaf D. Mokeddem
Régulation Adaptative du pH d'une Solution Acide par l'Algorithme de
Kurtz.
Les journées sur l'Environnement à Khenchela. Communicatio
du 31 mai 1998
- [22] G. Chevalier
Memotech Electronique (composants)
Edition Casteilla Paris 1989.
- [23] P. Borne
Analyse et Régulation des Processus Industriels. Tome 1
Edition Tchnip, 1993,

