

# *Impédances de cellules de conductivité. I. Détermination des plages de fréquence de mesure de la conductivité*

G. BARRAL, J. P. DIARD, B. LE GORREC, LU DAC TRI, C. MONTELLA

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, LA 265, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

Received 12 July 1984; revised 30 October 1984

Nous montrons dans cet article que le tracé des diagrammes d'impédance de cellules de conductivité permet la détermination précise de la plage de fréquence de mesure de la conductivité d'une solution électrolytique. La détermination de cette plage de fréquence facilite la comparaison de différents matériaux d'électrode et de différents types de cellule. Des mesures ont été effectuées sur des cellules de laboratoires et sur des cellules industrielles. Les capacités de cellules à électrodes de platine poli, platine platiné et acier inoxydable ont été mesurées et l'influence de la valeur de cette capacité d'électrode sur la précision de la mesure de conductivité a été mise en évidence.

We show in this article that the plotting of impedance diagrams for conductivity cells facilitates the accurate determination of the measurement frequency range of the conductivity of an electrolytic solution. The determination of this frequency range facilitates the comparison of different electrode materials and different cell types. Measurements have been carried out on laboratory and industrial cells. The capacities of cells with polished platinum, platinized platinum and stainless steel electrodes have been measured and the influence of the value of this electrode capacity on the accuracy of the conductivity measurement has been emphasized.

## 1. Introduction

Les mesures de conductivité sont utilisées dans les laboratoires de recherche et d'analyse ainsi qu'en milieux industriels dans le cas de solutions très conductrices (acide sulfurique concentré par exemple), ou très résistantes (eau permutée milieu non aquex). La conductivité spécifique d'un électrolyte qui peut varier de  $10^{-2}$  à  $10^6 \mu\text{S cm}^{-1}$  (Fig. 1) [1, 2] est généralement tirée de la mesure, en régime transitoire, de la résistance d'un dispositif à géométrie fixe constitué de deux électrodes métalliques de même nature immergées dans cet électrolyte. La fiabilité et la précision d'une telle mesure sont liées à la valeur de la résistance à mesurer, aux paramètres géométriques de la cellule de conductivité, aux propriétés électrochimiques des interfaces solide-solution réalisés et aux paramètres du signal électrique d'excitation du système, généré par le conductimètre ou le pont de mesure.

Des conductimètres conçus en fonction de différentes méthodes de mesure: pont de Kohlrausch [1-4], méthode de l'ohmmètre, mesure à quatre électrodes [1, 2], mesure par induction [1, 2], et de nombreuses cellules de conductivité à électrodes plano-parallèles, annulaires concentriques ou colinéaires sont utilisables, mais le choix d'un appareillage et d'une cellule en vue d'une application particulière n'est guidé le plus souvent que par des résultats empiriques (Fig. 2) [1, 2].

Les électrodes des cellules de conductivité sont constituées de métaux nobles (platine, or, palladium), de carbone ou d'acier inoxydable. La sensibilité de la mesure est améliorée par l'utilisation d'électrodes en platine ou en nickel recouverts de noir de platine.

Les mesures de conductivité sont souvent effectuées à l'aide d'un signal électrique alternatif de faible amplitude et de fréquence fixe afin de réduire les phénomènes de polarisation

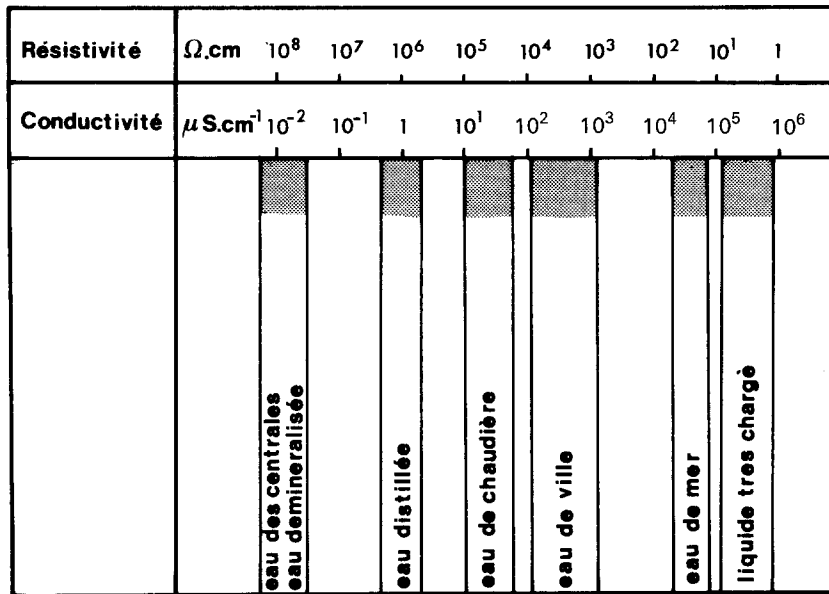


Fig. 1. Conductivité de quelques milieux naturels d'après [2].

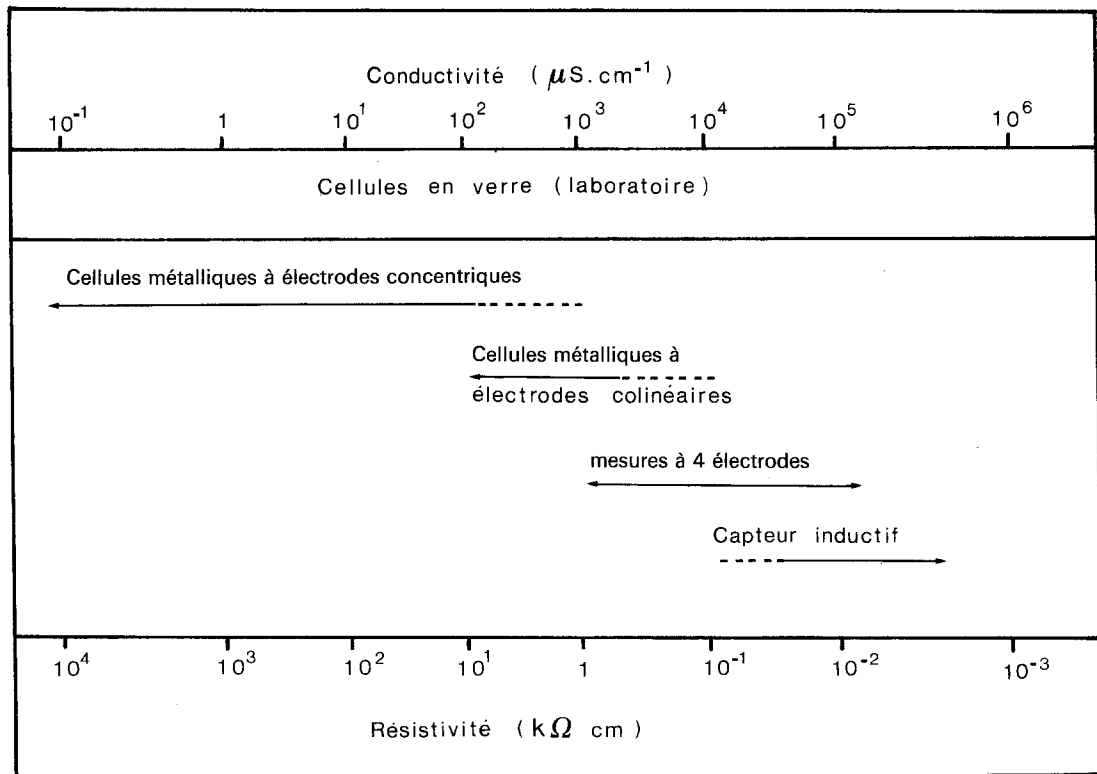


Fig. 2. Domaines d'emploi des principaux types de cellules d'après [2].

Tableau 1. Choix de la fréquence de travail d'après [1].

Conductivité ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Fréquence (Hz)
< 10	50
10 à $10^4$	$10^3$
> $10^4$	$10^4$

des électrodes et d'éviter toute réaction susceptible de modifier la composition de l'électrolyte. Les conductimètres usuels ne fonctionnent qu'à quelques fréquences fixes voire à une seule fréquence, ce qui limite considérablement leurs possibilités de mesure. On suppose la plupart du temps que la cellule de conductivité se comporte comme un condensateur possédant une résistance de fuite que l'on désire mesurer. Le choix de la fréquence de mesure résulte alors d'un compromis entre la nécessité d'utiliser une fréquence suffisamment élevée pour limiter les phénomènes de polarisation et suffisamment faible pour limiter l'influence de capacités parasites (Tableau 1) [1].

En partant de l'expression de l'impédance d'un circuit électrique équivalent d'une cellule de conductivité, certains auteurs ont déterminé la plage théorique de fréquence de mesure de la conductivité [3, 5]. Ces calculs montrent que l'impédance d'une cellule de conductivité dépend, en plus de la valeur de la résistance de l'électrolyte, de la nature des réactions électrochimiques d'électrode. Différentes formes de diagrammes d'impédance de cellule de conductivité peuvent être obtenues selon la rapidité des réactions électrochimiques d'électrode, la concentration des espèces électroactives et l'état d'agitation de l'électrolyte. Les calculs de fréquences de mesure, effectués en utilisant des circuits électriques équivalents, ne peuvent être réalisés qu'au prix de nombreuses hypothèses relatives à ces différents facteurs, ce qui limite l'intérêt pratique de cette méthode.

Une solution générale au problème du choix de la fréquence de mesure, réside en revanche, dans le tracé expérimental du diagramme d'impédance d'une cellule de conductivité dans une large bande de fréquence et la détermination de la plage de fréquence de mesure de la conductivité de l'électrolyte qu'il est possible d'en déduire.

## 2. Mesure de l'impédance de cellules de conductivité

### 2.1. Principe

Les travaux qui ont été consacrés ces dernières années à l'étude des impédances électrochimiques théoriques et expérimentales [6–20] ont permis d'améliorer la description des processus élémentaires se déroulant à l'interface électrode–électrolyte de plusieurs systèmes électrochimiques. Les utilisations de cette méthode se développent dans des domaines divers comme celui de l'étude des piles et accumulateurs [15–18], de la corrosion [13, 14] des revêtements protecteurs, peintures, vernis etc. [18–20].

Très tôt, les mesures d'impédance ont été utilisées pour la détermination de la conductivité des électrolytes solides. Comme en milieu liquide, la mesure de la conductivité des solides s'est effectuée à l'aide d'un signal alternatif de fréquence fixe en supposant que le comportement de l'électrolyte solide est purement résistif, mais l'incertitude des données de la littérature concernant un même matériau reflète l'influence de la fréquence sur la valeur mesurée. Bauerle [21] a montré qu'une exploration en fréquence de l'impédance de la cellule de mesure est indispensable pour déterminer exactement la valeur de la conductivité spécifique de l'électrolyte. L'intérêt de cette méthode a été confirmé pour des matériaux à base d'oxydes céramiques [22, 23], de fluorures [24] ou des matériaux vitreux [25, 26].

Soit le circuit électrique équivalent d'une cellule de conductivité (Fig. 3A) [5]. Dans le cas le plus simple l'impédance totale des électrodes,  $Z_e$ , peut être représentée par un circuit électrique constitué de l'association en parallèle d'une résistance de transfert,  $R_t$ , et d'une capacité d'interface,  $C_d$  (Fig. 3B). Lorsque la capacité géométrique,  $C_g$ , se réduit à la capacité diélectrique de la solution comprise entre les deux électrode de la cellule de conductivité, sa valeur est donnée par la relation

$$C_g = \epsilon_0 \epsilon_r S/l \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative de l'électrolyte  $S$  la surface

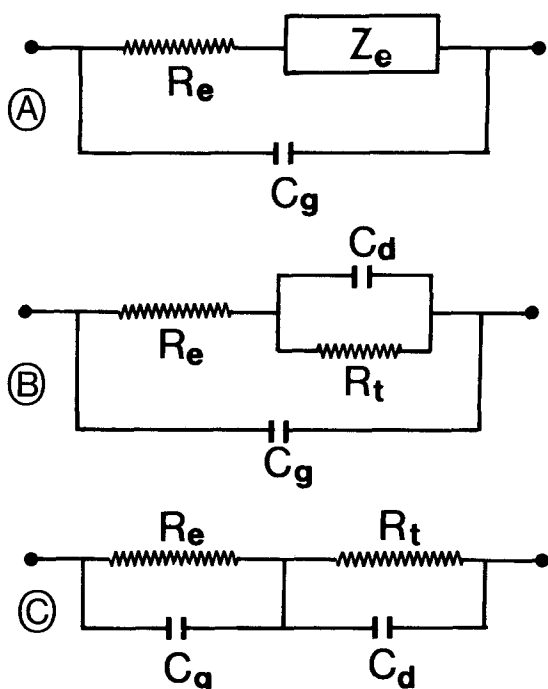


Fig. 3. Circuits électriques équivalents de cellules de conductivité. (A) Circuit équivalent général. (B) L'impédance des électrodes se réduit à une capacité d'interface en parallèle avec une résistance de transfert. (C) L'impédance des électrodes se réduit à une capacité d'interface en parallèle avec une résistance de transfert et la valeur de la capacité géométrique est faible.  $C_g$ , Capacité géométrique de cellule;  $Z_e$ , Impédance d'électrode;  $C_d$ , Capacité d'interface;  $R_e$ , Résistance de la solution;  $R_t$ , Résistance de transfert.

des électrodes supposées planes et séparées par la distance  $l$ .

Cette capacité  $C_g$  vaut 7 pF pour de l'eau pure et une constante de cellule  $k = l/S = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est très faible et le circuit équivalent de la Fig. 3B se transforme en celui de la Fig. 3C. La forme du diagramme d'impédance de ce circuit dépend de la valeur du rapport  $ReC_g - RtCd$  des constantes de temps des deux circuits RC qui le composent. Le diagramme d'impédance tracé dans le plan de Nyquist des électrochimistes où l'on porte la partie réelle de l'impédance en fonction de sa partie imaginaire changée de signe à la forme de deux demi-cercles centrés sur l'axe des réels lorsque ce rapport est supérieur à 1000. A titre d'exemple, sur la Fig. 4A, est présenté le diagramme d'impédance calculé pour les valeurs suivantes des paramètres:  $R_e = R_t = 1 \text{ M}\Omega$ ;  $C_g = 1 \text{ pF}$ ;  $C_d = 1 \mu\text{F}$ .

Les deux boucles capacitives du diagramme sont découplées en fréquence et dans ce cas les valeurs des résistances  $R_e$  et  $R_t$  peuvent être mesurées simplement; celles des deux capacités  $C_g$  et  $C_d$  le sont en appliquant la relation

$$2\pi fRC = 1 \quad (2)$$

aux fréquences relevées aux minimums de la partie imaginaire de l'impédance. La plage de fréquence ( $f_{\min}$ ,  $f_{\max}$ ) de mesure de  $R_e$  peut être déterminée sur ce graphique dès lors que l'on s'est fixé un certain pourcentage d'erreur admissible. Une représentation qui fait apparaître de façon explicite la fréquence de mesure, contrairement au plan de Nyquist, permet de mieux visualiser cette plage de fréquence. C'est pourquoi nous avons représenté sur la Fig. 4B la partie réelle de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Sur la Fig. 5 nous avons représenté l'évolution de l'erreur,  $\Delta R\%$ , commise sur la mesure de  $R_e$  avec le logarithme décimal de la fréquence:

$$\Delta R\% = 100(R_e(Z) - R_e)/R_e \quad (3)$$

A l'aide de cette courbe il est aisé de déterminer les bornes  $f_{\min}$  et  $f_{\max}$  de l'intervalle de fréquence de mesure de  $R_e$  pour un pourcentage d'erreur donné.

En pratique, la plage de fréquence explorée par l'appareillage utilisé ne permet pas de mesurer la totalité de la réponse en fréquence du système étudié et seule une partie du diagramme de la Fig. 4A est tracée expérimentalement. Trois cas différents peuvent être rencontrés (Fig. 6).

(a) Lorsque la solution est assez conductrice, on observe, dans le plan complexe, un arc de cercle ou une portion de droite inclinée (Fig. 6, type alpha). La résistance de l'électrolyte se mesure par la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance. Le graphe de l'admittance de la cellule représenté dans le plan de Nyquist où l'on porte la partie imaginaire de l'admittance  $Im(Y)$  en fonction de la partie réelle  $Re(Y)$  a la forme d'un demi-cercle dont la fréquence relevée au maximum de la partie imaginaire permet le calcul de la valeur de la capacité d'interface  $C_d$  à l'aide de la relation 2.

(b) Lorsque la solution est peu conductrice, une seule boucle capacitive est observée (Fig. 6,

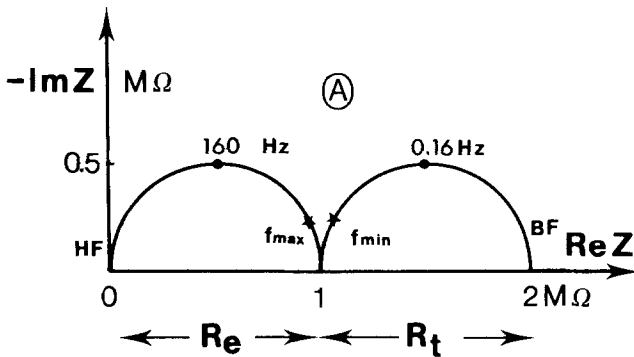
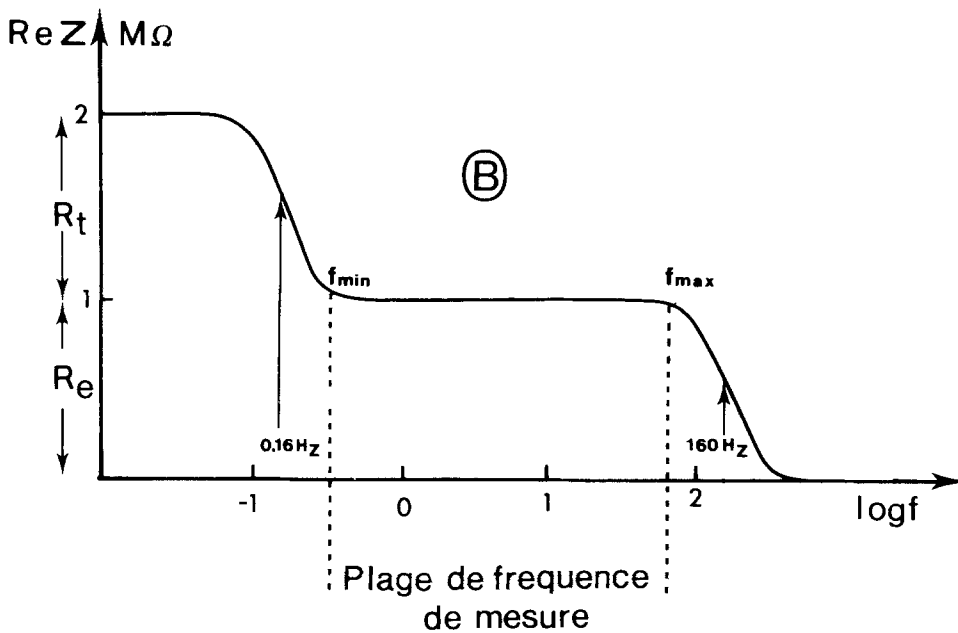


Fig. 4. Impédance d'une cellule de conductivité, représentée par le circuit équivalent de la Fig. 3B.  $R_e = R_t = 1\text{ M}\Omega$ ;  $C_g = 1\text{ pF}$ ;  $C_d = 1\text{ }\mu\text{F}$ . (A) Graphe dans le plan de Nyquist. (B) Partie réelle de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.



type bêta). La résistance d'électrolyte se mesure par la limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance. La fréquence du minimum de la partie imaginaire de l'impédance permet alors de calculer la valeur de la capacité géométrique de cellule  $C_g$  à l'aide de la relation 2.

(c) Dans les cas intermédiaires (Fig. 6, type gamma), la résistance d'électrolyte se détermine en repérant le maximum de la partie imaginaire de l'impédance de la cellule de conductivité.

2.2. Résultats expérimentaux

Les impédances de cellules de conductivité ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de réponse

en fréquence Schlumberger Solartron type 1172 et d'un potentiostat Tacussel PIT 20.2X remplacé par l'interface pour électrochimiste Solartron 1186 dans le cas de cellules de conductivité de fortes impédances (Fig. 7). L'analyseur de réponse en fréquence Solartron 1172 est commandé par un calculateur WANG 2200. Les paramètres expérimentaux de mesure d'impédance sont programmés de manière définitive:

- signal: sinusoïdal
- plage de fréquence: 0.1 Hz–9999 Hz
- balayage: décroissance logarithmique
- nombre de points par décade: 12

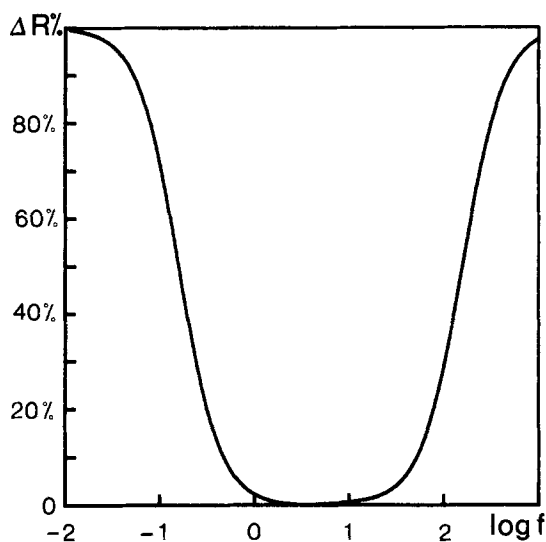


Fig. 5. Evolution du pourcentage d'erreur sur la mesure de la résistance de la solution en fonction de la fréquence de mesure. Cellule de conductivité représentée par le circuit électrique de la Fig. 3B. Les valeurs de  $R_t$ ,  $R_e$ ,  $C_g$ ,  $C_d$ , sont celles de la Fig. 4.

temps d'intégration:  $\times 10$   
affichage coordonnées: cartésiennes

Seule l'amplitude du signal alternatif qui sert à exciter la cellule de conductivité est choisie par l'expérimentateur de manière à assurer une bonne précision de la mesure tout en respectant les conditions de fonctionnement linéaire du système étudié [27].

2.2.1. *Etude de cellules de conductivité de laboratoire.* Le platine est généralement utilisé

comme matériau d'électrode pour cellule de conductivité de laboratoire, en raison de son inertie dans les milieux agressifs. Il est souvent recouvert d'une couche de noir de platine afin d'améliorer la précision de la mesure.

Nous avons utilisé une cellule Tacussel type CM02G constituée d'un corps de verre portant deux plaques de platine. Les mesures d'impédance ont été effectuées à température ambiante dans différents milieux. A titre d'exemple, les Figs 8A,B représentent les diagrammes d'impédance et d'admittance de cette cellule en milieu KCl 0.1 M. Le diagramme d'impédance est une droite inclinée sur l'axe des réels, le diagramme d'admittance est un demi-cercle dont le centre n'est pas sur l'axe des réels. Ces résultats expérimentaux qui s'écartent des résultats théoriques montrent que le comportement de la capacité d'interface n'est pas celui d'une simple capacité électrique mais celui d'une impédance du type [28, 29]

$$Z_c = 1/K(j\omega)^\alpha \quad (4)$$

Néanmoins nous supposons, pour simplifier, que le comportement de l'interface est celui d'une simple capacité dont nous mesurerons la valeur en appliquant la relation 2 à la fréquence du maximum de la partie imaginaire de l'admittance de la cellule de conductivité.

Le tracé de l'évolution du pourcentage  $\Delta R\%$  d'erreur avec la fréquence (Eqn 3) (Fig. 9) permet de déterminer la plage de fréquence de travail selon le pourcentage d'erreur admissible. Les résultats des mesures d'impédance de la

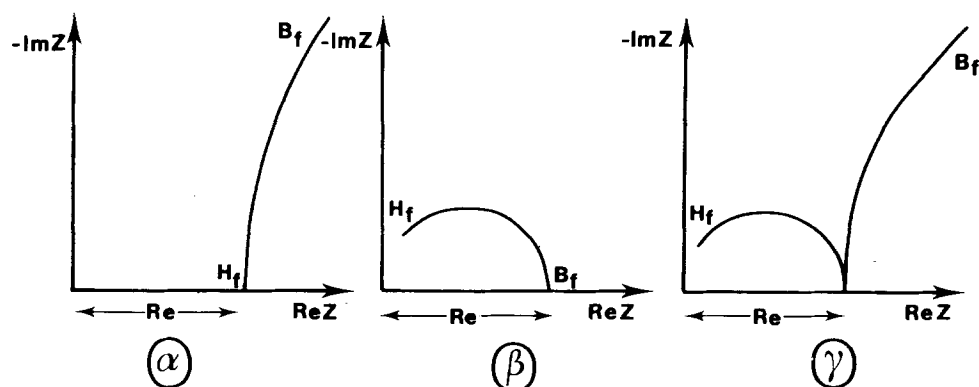


Fig. 6. Différents types de diagrammes d'impédance de cellules de conductivité observables expérimentalement. Bf, basse fréquence; Hf, haute fréquence.

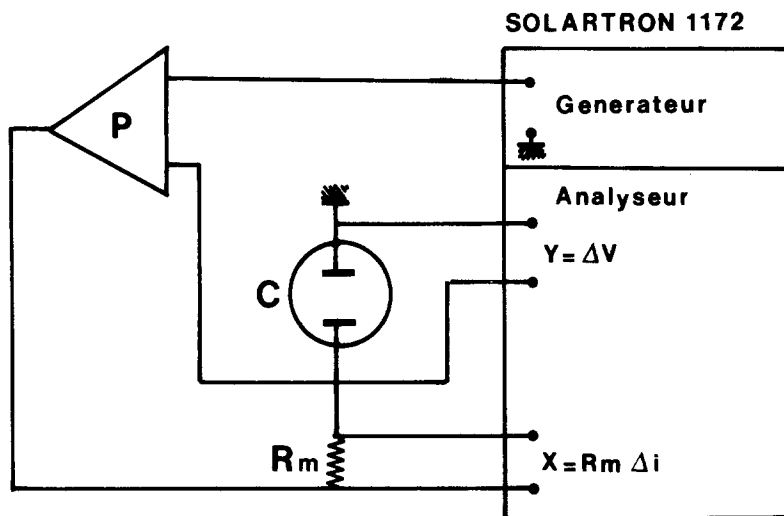


Fig. 7. Détermination de l'impédance d'une cellule de conductivité. Montage à deux électrodes. P: Potentiostat TACUSSEL Type P.I.T. 20.2 X ou Interface pour électrochimistes SOLARTRON 1186.

cellule Tacussel Type CM02G munie d'électrodes en platine poli sont présentés dans le Tableau 2. Les diagrammes d'impédance de la cellule dans les milieux KCl 1 M; KCl 0.1 M; KCl 0.01 M; eau de ville et HCl 10% sont de type alpha (Fig. 6). Les valeurs de capacité d'interface mesurées à partir des courbes d'admittance sont concordants. Les plages de fréquence de mesure ont été déterminées pour des erreurs relatives de 5% et 10% et la plage de mesure est d'autant plus faible que la solution est plus conductrice.

Une cellule Tacussel de laboratoire type CM02G munie d'électrodes en platine platiné a été utilisée dans le but de comparer ce matériau

au platine poli. Sur les Figs 10A, B sont présentés respectivement les graphes de l'impédance et de l'admittance de cette cellule en milieu KCl 0.1 M. En comparant ces résultats à ceux obtenus avec une électrode en platine poli, il est possible d'attribuer la partie haute fréquence de l'impédance ou de l'admittance de la cellule de conductivité aux réactions d'adsorption ionique sur la couche de noir de platine [12]. Le Tableau 3 rassemble les résultats obtenus sur cette cellule. On constate que la valeur de la capacité des électrodes de platine platiné est cinquante fois plus grande que celle des électrodes de platine poli. Cette capacité importante aug-

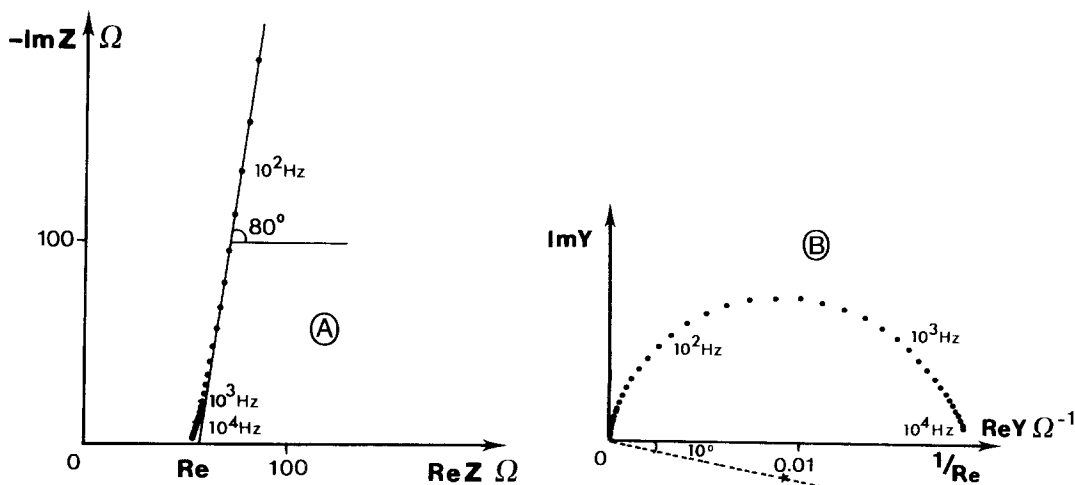


Fig. 8. Cellule TACUSSEL Type CM02G, en platine poli, KCl = 0.1 mol l<sup>-1</sup>. T = 19°C; ΔV = 10 mV. (A) Diagramme d'impédance. (B) Diagramme d'admittance.

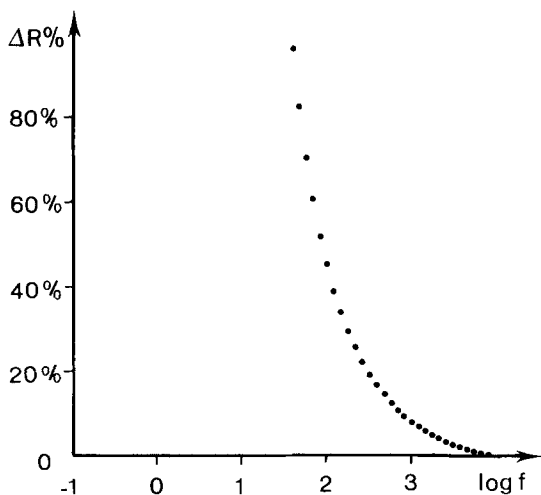


Fig. 9. Pourcentage d'erreur effectué sur la mesure de la résistance d'une solution de KCl à  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  en fonction de la fréquence de mesure. Cellule TACUSSEL en platine poli Type CM02G.

mente considérablement la plage de fréquence de mesure comme le montre la comparaison des résultats présentés dans les Tableaux 2 et 3.

Dans le cas de solutions moyennement conductrices, l'acier inoxydable peut être utilisé comme matériau d'électrode de cellule de conductivité. Des mesures ont été effectuées en milieu KCl 0.01M avec une cellule réalisée au laboratoire et équipée d'électrodes en acier inoxydable. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le Tableau 4. Les

diagrammes d'impédance observés dans ce cas sont de type alpha (Fig. 6).

L'ensemble de ces résultats permet de vérifier les conditions empiriques de mesure de la conductivité d'un électrolyte (Tableau 1). La plage de fréquence de mesure est d'autant plus large que la solution est peu conductrice. La fréquence maximale de mesure due à l'appareillage qui est de 10 kHz dans notre cas est insuffisante pour mettre en évidence l'influence de la capacité géométrique  $C_g$ . La mesure de la conductivité d'une solution très conductrice doit être effectuée à une fréquence élevée, par exemple supérieure à 6 kHz pour une solution d' HCl 10% dans le cas de la cellule Tacussel CM02G à électrode de platine poli (Tableau 2). Pour des solutions moins conductrices la mesure peut se faire sur une large plage de fréquence, de 177 Hz à 10 kHz dans le cas d'une solution d'eau de ville dont la conductivité est mesurée à l'aide d'une cellule à électrodes de platine poli et il n'est pas alors obligatoire d'effectuer une mesure à basse fréquence. Pour une solution encore moins conductrice, comme l'eau permutée une mesure à plus basse fréquence peut être nécessaire.

Les valeurs calculées de la capacité d'interface par unité de surface apparente des électrodes de platine platiné, platine poli et acier inoxydable sont rassemblées dans le Tableau 5. Le choix d'électrodes en platine platiné assure une valeur élevée de la capacité équivalente des électrodes et

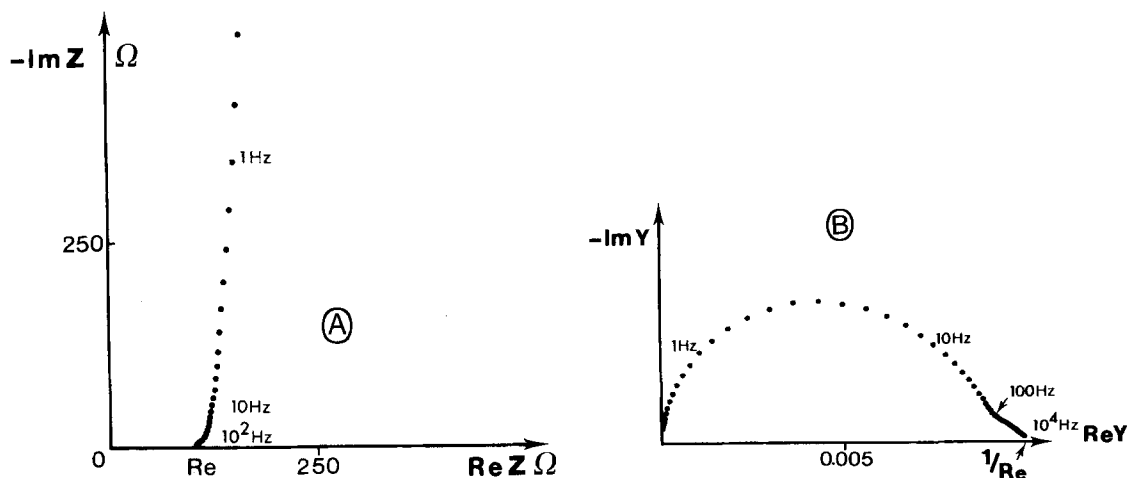


Fig. 10. Cellule TACUSSEL Type CM02G à électrodes en platine platiné dans KCl  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ .  $T = 19^\circ \text{C}$ ,  $\Delta V = 10 \text{ mV}$ . (A) Diagramme d'impédance. (B) Diagramme d'admittance.



Tableau 2. Mesure de la conductivité de solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure. Cellule TACUSSEL Type CM02G. Electrodes en platine poli. Constante de cellule  $k = 0.61 \text{ cm}^{-1}$ ;  $S = 0.64 \text{ cm}^2$ ;  $T = 19^\circ \text{ C}$ ;  $V = 10 \text{ mV}$ .

Solutions	$Re(\Omega)$	$C(\mu F)$	Plage de fréquence de mesure			
			$\Delta R\% \leq 5\%$		$\Delta R\% \leq 10\%$	
			$f_{max}$	$f_{min}$	$f_{max}$	$f_{min}$
HCl 10%	2.6	16.6	10 kHz*	5614 Hz	10 kHz*	3823 Hz
KCl 1 M	6.6	11.5	10 kHz*	4633 Hz	10 kHz*	3155 Hz
KCl 0.1 M	53	11.5	10 kHz*	1772 Hz	10 kHz*	824 Hz
KCl 0.01 M	440	9.4	10 kHz*	316 Hz	10 kHz*	146 Hz
Eau du réseau	1202	10.9	10 kHz*	177 Hz	10 kHz*	68 Hz

\* Limite haute fréquence du SOLARTRON 1172.

Tableau 3. Mesure de la conductivité de solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure. Cellule TACUSSEL Type CM02G. Electrodes en platine platiné. Constante de cellule  $k = 1.17 \text{ cm}^{-1}$ ;  $S = 0.25 \text{ cm}^2$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ ;  $T = 19^\circ \text{ C}$ .

Solutions	$Re(\Omega)$	$C(\mu F)$	Plage de fréquence de mesure			
			$\Delta R\% \leq 5\%$		$\Delta R\% \leq 10\%$	
			$f_{max}$	$f_{min}$	$f_{max}$	$f_{min}$
KCl 0.1 M	102	494	10 kHz*	383 Hz	10 kHz*	82 Hz
KCl 0.01 M	789	438	10 kHz*	46 Hz	10 kHz*	8 Hz
Eau du réseau	2266	484	10 kHz*	17 Hz	10 kHz*	5 Hz

Tableau 4. Mesure de la conductivité de solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure. Cellule de laboratoire. Electrodes en acier inoxydable.  $S = 1.23 \text{ cm}^2$ . Constante de cellule  $k = 0.76 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T = 19^\circ \text{ C}$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ .

Solutions	$Re(\Omega)$	$C(\mu F)$	Plage de fréquence de mesure			
			$\Delta R\% \leq 5\%$		$\Delta R\% \leq 10\%$	
			$f_{max}$	$f_{min}$	$f_{max}$	$f_{min}$
KCl 0.01 M	608	12	10 kHz*	166 Hz	10 kHz*	60 Hz

\* Limite haute fréquence du SOLARTRON 1172.

augmente la plage de fréquence de mesure de la conductivité.

2.2.2. Etude de cellules de conductivité industrielles. La cellule Electrofact type 50.021 que nous avons utilisée est une cellule industrielle destinée à la mesure de la conductivité des eaux de grande pureté. Sa tête et son corps sont en polypropylène et ses électrodes en acier inoxydable. Elle peut être utilisée dans des conditions industrielles très difficiles ( $T = 100^\circ \text{ C}$ ,  $P = 100 \text{ bars}$ ). Sa constante de cellule mesurée

en milieu KCl 0.1 M est égale à  $0.011 \text{ cm}^{-1}$ . Le graphe de l'impédance de cette cellule dans de l'eau permutée, du type bêta (Fig. 6), fait

Tableau 5. Valeurs de capacités différentielles d'interface d'électrodes de conductivité.

Cellules	Electrodes	$C(\mu F \text{ cm}^{-2})$
Tacusel CM02 G	platine platiné	3592
Tacusel CM02 G	platine poli	36
Laboratoire	acier inoxydable	20

Tableau 6. Mesure de la conductivité de solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure. Cellule ELECTROFACT Type 50.021. Electrodes en acier inoxydable. Constante de cellule  $K = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T = 18^\circ \text{ C}$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ .

Solutions	$\Delta V(\text{mV})$	$R_e(\Omega)$	$C(\mu\text{F})$	Plage de fréquence de mesure	
				$f_{\text{max}}$	$f_{\text{min}}$
KCl 0.1 M	10	4.57		10 kHz*	3.8 kHz
Eau permutée	100	$6 \times 10^4$	1.05	316 Hz	10 Hz

\* Limite haute fréquence du SOLARTRON 1172.

apparaître l'influence de la capacité géométrique de la cellule (Fig. 11). La valeur de cette capacité calculée à l'aide de la relation 2:  $C_g = 1.05 \text{ nF}$  est supérieure à la capacité diélectrique de l'eau contenue entre les deux électrodes dont la valeur calculée à l'aide de la relation 1 est de  $69 \text{ pF}$ . Cet écart peut être attribué à l'influence des capacités parasites du circuit de mesure. Les plages de fréquence de mesure de la conductivité de la solution de KCl 0.1 M et de l'eau permutée sont présentées dans le Tableau 6.

Trois cellules industrielles Electrofact de type 50.010, 50.015, 50.030 de même constante  $k = 10 \text{ cm}^{-1}$  ont été étudiées dans l'eau de ville et dans HCl 10%. Les électrodes de ces cellules sont annulaires-colinéaires respectivement en or, en or recouvert de palladium et en platine. Ces cellules sont destinées aux mesures de conductivité de solutions moyennement ou fortement concentrées, neutres ou agressives. La surface des électrodes et la géométrie des trois cellules sont légèrement différentes. Les diagrammes d'impédance correspondant à l'eau de ville sont

de type gamma (Fig. 6), ceux correspondant à HCl 10% sont de type alpha (Fig. 6). A titre d'exemple, les Figs 12A, B représentent les diagrammes d'impédance obtenus pour la cellule 50.010. L'influence de la capacité géométrique de la cellule apparaît lors de la mesure effectuée dans l'eau de ville (Fig. 12A). Les plages de fréquence de mesure de la conductivité obtenues à partir des résultats de mesure d'impédance sont rassemblées dans le Tableau 7 pour une erreur relative admissible de 1%. Nous constatons que:

(a) Les plages de fréquence de mesure, pour une même cellule, sont fonction de la solution étudiée. Plus la solution est conductrice, plus la fréquence de mesure doit être élevée, ce qui confirme le résultat obtenu avec les cellules de laboratoire.

(b) les graphes des impédances, pour différentes cellules de même constante, sont fonctions des matériaux d'électrode et de la géométrie des cellules. Pour une fréquence de mesure de  $680 \text{ Hz}$ , l'erreur relative commise sur la valeur de

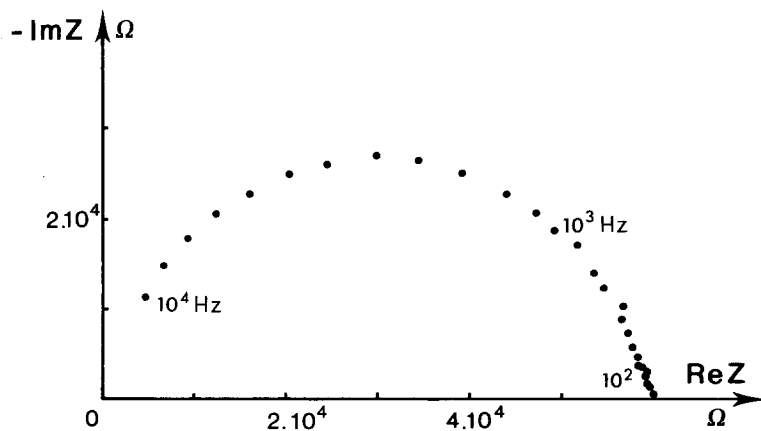


Fig. 11. Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'une cellule ELECTROFACT Type 50.021 dans de l'eau permutée.  $T = 18^\circ \text{ C}$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ .

Tableau 7. Mesure de la conductivité de solutions: détermination de la bande de fréquence de mesure. Cellules ELECTROFACT de constante  $k = 10 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T = 18^\circ \text{ C}$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ .

Cellules	Eau de ville	HCL 10%
50.010	185 Hz à 126 Hz	10 kHz à 3 kHz
50.015	316 Hz à 68 Hz	10 kHz à 2 kHz
50.030	1 Hz à 316 Hz	10 kHz à 7 kHz

la conductivité est de 3.8% pour la cellule 50.010, de 2.4% pour la cellule 50.015 et de 72% pour la cellule 50.030.

3. Conclusion

L'étude de modèles électriques de cellules de conductivité nous a permis de montrer que les diagramme d'impédance des cellules de conduc-

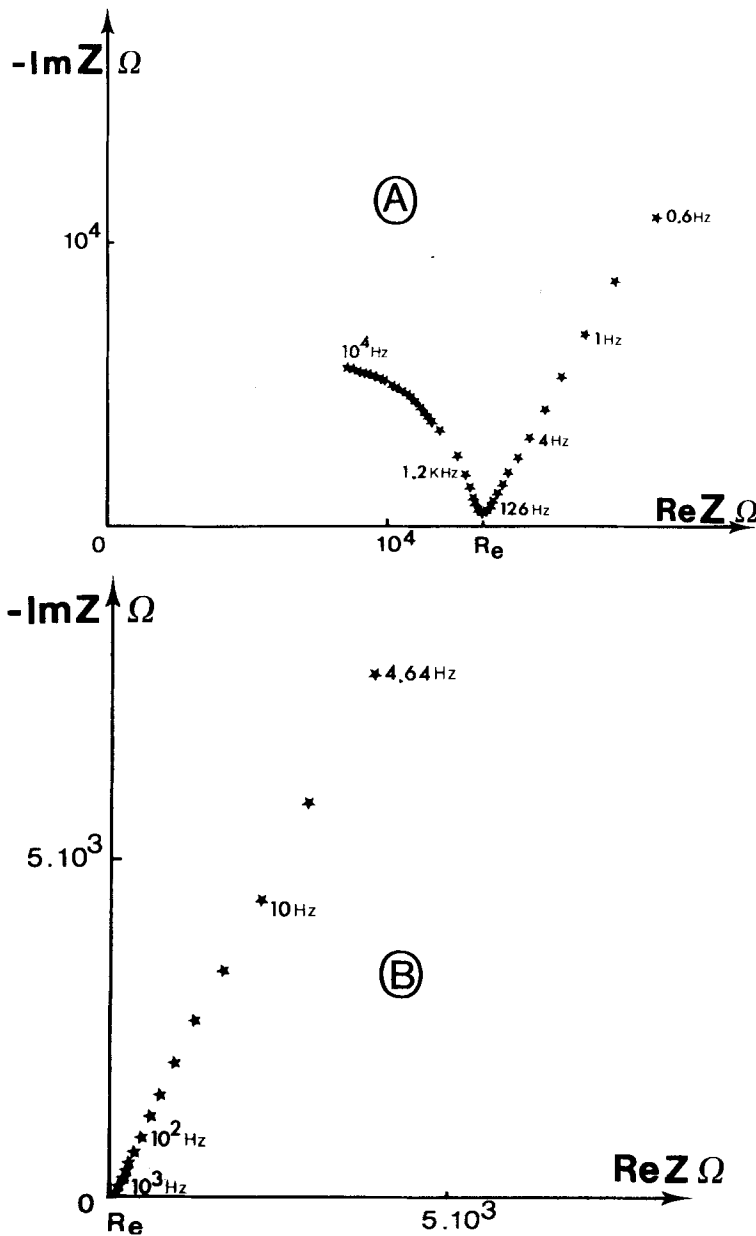


Fig. 12: Diagrammes d'impédance d'une cellule ELECTROFACT Type 50.010: (A) dans de l'eau de ville. (B) dans HCl 10%.  $T = 18^\circ \text{ C}$ ;  $\Delta V = 100 \text{ mV}$ .

tivité pouvaient se classer en trois types. La résistance d'électrolyte que l'on cherche à mesurer s'obtient soit:

(i) par la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance pour une solution assez conductrice,

(ii) par la limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance pour une solution résistante,

(iii) par la partie réelle de l'impédance correspondant au maximum de la partie imaginaire dans les cas intermédiaires.

Ces différents types de comportement ont été rencontrés expérimentalement pour des cellules de conductivité de laboratoire et des cellules industrielles. Les mesures d'impédance effectuées sur ces cellules ont permis de déterminer de manière précise les plages de fréquence de mesure pour un pourcentage d'erreur donné. L'étude de la variation de cette plage de fréquence en fonction du taux d'erreur admissible permet la comparaison des différents matériaux d'électrode ou des différents types de cellules et facilite ainsi le choix d'un matériel adapté à chaque besoin particulier. Les capacités interfaciales ont été calculées et l'influence de la valeur de cette capacité d'électrode sur la précision de la mesure de conductivité a été mise en évidence.

Les résultats que nous avons obtenus permettent d'envisager des développements des mesures d'impédance de cellules de conductivité en continu dans des installations industrielles. En effet, un diagramme d'impédance de cellule tracé sur une large plage de fréquence renseigne complètement sur le comportement dynamique du système constitué de la cellule de conductivité et de la solution électrolytique. Il est donc possible grâce à cette mesure effectuée à intervalles de temps réguliers de détecter toute anomalie de fonctionnement par comparaison à une courbe de référence obtenue dans des conditions normales de fonctionnement et d'en déduire s'il s'agit d'une dégradation des électrodes ou d'une modification du milieu de mesure, ce qui serait particulièrement intéressant dans les cas où la mesure de conductivité est rendue difficile en raison de problèmes d'encrassement ou d'usure rapide des électrodes.

## References

- [1] G. Vivin et B. Balesdens, 'Technique de l'Ingénieur Analyse Chimique et Caractérisation', Ed. Technique de l'ingénieur, Paris (1960).
- [2] P. Benoit et E. Deransart, 'Les Mesures Physico-Chimiques dans l'Industrie', Entreprise Moderne d'Édition, Paris (1976).
- [3] D. E. Johnson et C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **42** (1970) 329.
- [4] L. A. Geddes, *Chem. Instrum.* **4** (1973) 157.
- [5] B. P. Artamonov, M. S. Grilikhes, S. V. Nashatyr et B. K. Filanovskii *Russ. J. Phys. Chem.* **51** (1977) 1671.
- [6] C. Gabrielli, 'Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis', Solartron Schlumberger, Farnborough, UK (1980).
- [7] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 353.
- [8] C. Hecker Cartes, Thèse Grenoble (1979).
- [9] B. Le Gorrec, Thèse Grenoble (1978).
- [10] J. P. Diard, B. Le Gorrec et Lu Dac Tri *Surface Technol.* **11** (1980) 129.
- [11] R. D. Armstrong, M. F. Bell et A. A. Metcalfe *J. Electroanal. Chem.* **77** (1977) 287.
- [12] D. Schuhmann, Ecole d'Electrochimie du C.N.R.S., Les Houches, **2** (1978) 355.
- [13] W. J. Lorenz et F. Mansfeld, *Corrosion Science* **21** (1981) 647.
- [14] I. Epelboin, C. Gabrielli, C. Keddam et H. Takenouti, *Electrochemical Corrosion Testing*, A.S.T.M. S.T.P. **727** (1981) 150.
- [15] T. Diaco, Thèse Grenoble (1981).
- [16] S. Sathyanarayana, S. Venugapalan et M. L. Gopikanth, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 125.
- [17] A. H. Zimmerman, M. R. Martinelli, M. C. Jannecki et C. C. Badcock, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 289.
- [18] L. M. Callow et J. D. Scantlebury, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **65** (1982) 11.
- [19] F. Mansfeld, M. Kendig et S. Tsai, 8th Int. Congr. Metal Corros. Butterworths, London (1981) p. 1014.
- [20] M. Piens, J. Hubrecht et J. Vereecken, *ibid.* (1981) p. 1021.
- [21] I. E. Bauerle, *J. Phys. Solids* **30** (1969) 2657.
- [22] E. Schouler, M. Kleitz et C. Deportes, *J. Chim. Phys.* **6** (1973) 923.
- [23] E. Schouler, A. Hammou et M. Kleitz, *Mat. Res. Bull.* **11** (1976) 1137.
- [24] V. Levitskii, A. Hammou, M. Duclot et C. Deportes, *J. Chim. Phys.* **73** (1976) 305.
- [25] D. Ravaine et J. L. Souquet, *C.R. Acad. Sci. Paris* **277c** (1977) 489.
- [26] D. Ravaine, J. P. Diard et J. L. Souquet, *Trans. Faraday Soc.* **71** (1975) 1935.
- [27] A. Chabli, J. P. Diard, P. Landaud et B. Le Gorrec, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 509.
- [28] A. Chabli, T. Diaco et J. P. Diard, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 661.
- [29] A. Chabli, J. P. Diard et B. Le Gorrec, *ibid.* **12** (1982) 585.