



HAL
open science

Evolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniaque

Edgar Moleiro

► **To cite this version:**

Edgar Moleiro. Evolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Génie des procédés. INP Grenoble; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1998. Français. NNT : 1998INPG4212 . tel-01351347

HAL Id: tel-01351347

<https://theses.hal.science/tel-01351347>

Submitted on 3 Aug 2016

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

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

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre : 184 CD

THESE

Présentée par

Edgar MOLEIRO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET DE L'ECOLE
NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE
INTERFACIALE AU COURS DE LA
DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE DANS
UNE SOLUTION AQUEUSE AMMONIACALE**

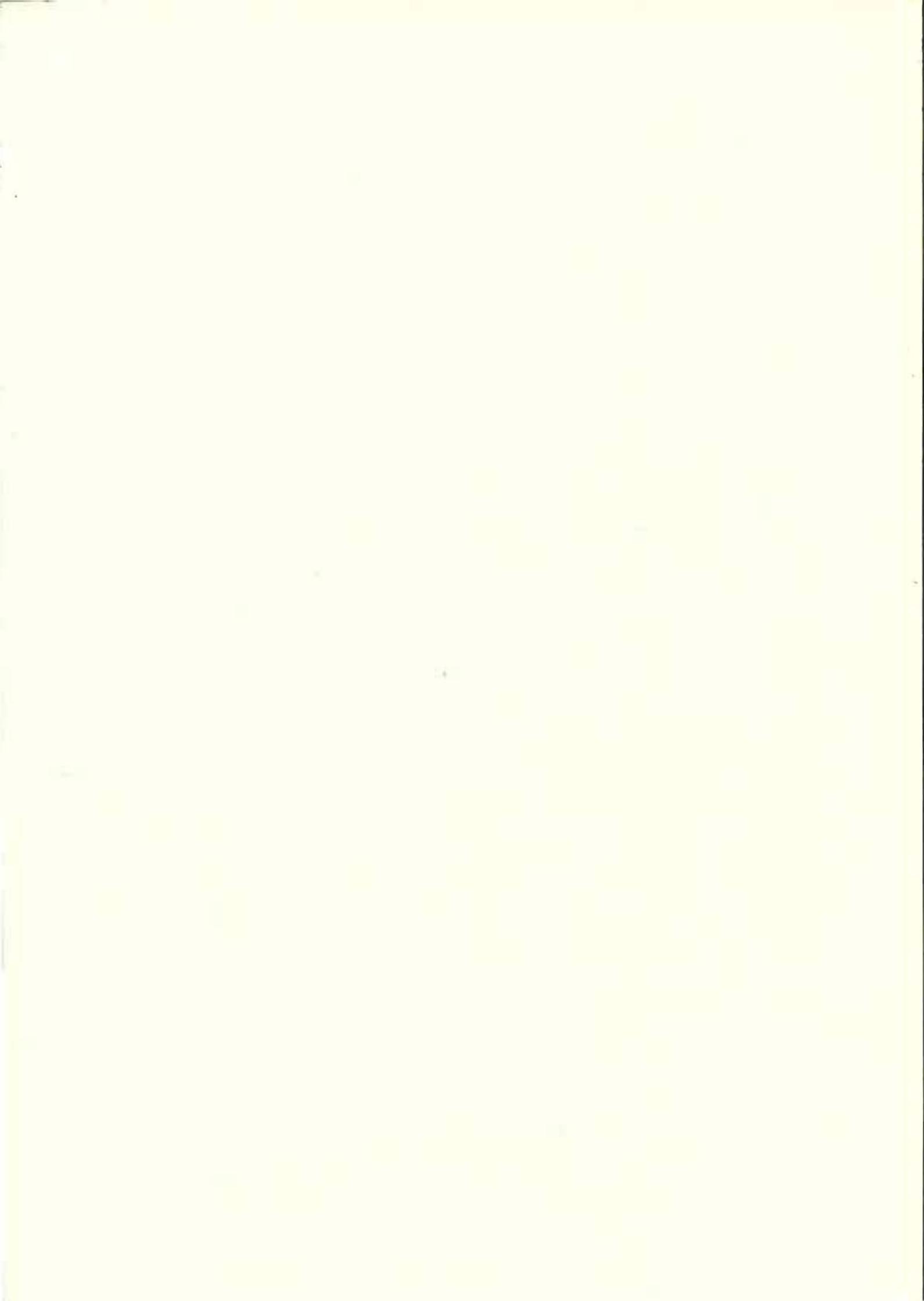
Soutenu à Saclay le 11 juin 1998

COMPOSITION DU JURY

Messieurs G. BERTRAND Rapporteurs
 T. MAGNIN

Messieurs M. BOUCHACOURT Examineurs
 M. COURNIL
 G. PINARD-LEGRY
 G. SANTARINI
 M. SOUSTELLE

Thèse préparée au Service de Corrosion d'Electrochimie et de Chimie des Fluides (S.C.E.C.F)
du CEA- Fontenay aux Roses.



**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

N° d'ordre : 184 CD

THESE

Présentée par

Edgar MOLEIRO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET DE L'ECOLE
NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE
INTERFACIALE AU COURS DE LA
DISSOLUTION ANODIQUE DU CUIVRE DANS
UNE SOLUTION AQUEUSE AMMONIACALE**

Soutenu à Saclay le 11 juin 1998

COMPOSITION DU JURY

Messieurs G. BERTRAND Rapporteurs
 T. MAGNIN

Messieurs M. BOUCHACOURT Examineurs
 M. COUNIL
 G. PINARD-LEGRY
 G. SANTARINI
 M. SOUSTELLE

Thèse préparée au Service de Corrosion d'Electrochimie et de Chimie des Fluides (S.C.E.C.F)
du CEA- Fontenay aux Roses.

le 10 juin 1998

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE**

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	CAMPAGNE	Jean-Pierre	Productique
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORTUNIER	Roland	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GULHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	GUYONNET	René	Génie des Procédés
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique
	GRUY	Frédéric	Génie des procédés

REMERCIEMENTS

Ce mémoire rend compte de travaux effectués sous la direction conjointe de Monsieur Michel COURNIL, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et de Monsieur Gérard SANTARINI, Adjoint scientifique du Service de Corrosion d'Electrochimie et de Chimie des Fluides du CEA. Que chacun d'eux trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la part qu'il a prise à ma formation aux démarches et aux raisonnements de la recherche expérimentale. La tâche était ardue et sans leur soutien, leurs conseils et leur exigence je n'aurais jamais pu mener ces travaux à bien.

Monsieur Michel SOUSTELLE, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, a bien voulu accepter de présider le jury de thèse : qu'il sache que je suis particulièrement sensible à l'honneur qu'il m'a fait.

Messieurs Gilles BERTRAND, Professeur à l'Université de Bourgogne, et Thierry MAGNIN, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse : qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Je sais gré à Messieurs Gérard PINARD LEGRY, Chef du Département d'Etude du Comportement des Matériaux, et Michel BOUCHACOURT, Ingénieur à EDF, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et je les remercie d'avoir accepté de le juger en faisant partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame Irma LAMBERT, Chef du Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de m'intégrer à son équipe. Qu'elle sache que je garde un excellent souvenir des contacts que nous avons eu.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Damien FERON, qui l'a remplacé dans ses fonctions, pour sa contribution à ce travail et pour le soutien qu'il m'a toujours témoigné.

Monsieur Jacques CHIVOT, Ingénieur au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, m'a guidé dans mes premières démarches expérimentales et a toujours été présent lorsque j'avais besoin de conseils et d'informations. Son aide m'a été très précieuse dans les bons moments comme dans les mauvais et je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Monsieur Dominique YOU, Ingénieur au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, a témoigné dès le départ un vif intérêt pour l'étude que je menais et y a contribué en apportant ses connaissances scientifiques, sa rigueur intellectuelle et son esprit critique. Qu'il en soit remercié et qu'il sache que j'ai apprécié au plus haut point l'aide qu'il m'a apportée.

Monsieur Eric DE VITO, Ingénieur au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, a toujours été présent lorsque j'avais besoin de conseils et de soutien moral. Qu'il sache que j'estime très précieuse sa contribution à ce travail de thèse et les marques d'amitié qu'il m'a témoignées.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Marc ROY, Ingénieur au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, pour son soutien amical, ses conseils et sa bonne humeur.

Je sais gré à Madame Marie-Hélène PLOUZENNEC, Ingénieur au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, et à Monsieur Philippe GERLINGER, Technicien au Laboratoire de Physico-Chimie et de Corrosion du CEA, pour l'aide qu'ils m'ont apportée par leur connaissance des techniques expérimentales et des matériels utilisés en électrochimie.

Je tiens également à remercier Madame Odette SANATINE et Mademoiselle Caroline MALLET, Techniciennes au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse, pour m'avoir formé à l'utilisation du Microrugosimètre ainsi que du Microscope Electronique à Balayage.

Je veux exprimer ma reconnaissance à Monsieur Pierre VIGIER, Technicien au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse, qui m'a été d'un grand secours lorsque j'avais besoin de réaliser des modifications sur l'installation ou sur les électrodes que j'utilisais.

Je remercie l'ensemble du personnel administratif du Service de Corrosion d'Electrochimie et de Chimie des Fluides et plus particulièrement Mademoiselle Florence DELANNOY pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie l'ensemble des chercheurs, techniciens et thésards du Service de Corrosion d'Electrochimie et de Chimie des Fluides pour m'avoir accueilli chaleureusement et m'avoir soutenu pendant toute la durée de ma thèse.

SOMMAIRE

Introduction	1
CHAPITRE I : Contexte de l'étude	
I) La stabilité interfaciale morphologique des systèmes évolutifs biphasiques	3
II) Intérêt pratique de la maîtrise de l'évolution morphologique	5
III) Stabilité interfaciale morphologique et corrosion	6
IV) Paramètres pouvant influencer l'évolution morphologique d'un métal au cours d'une réaction électrochimique	10
IV. 1) Comportement des interfaces en dissolution	10
IV.1.a) Les paramètres locaux	11
IV.1.b) Les paramètres globaux	13
IV.2) Evolution morphologique observée au cours du dépôt	18
V) Originalité de la démarche entreprise	20
CHAPITRE II : Etude thermodynamique du système cuivre/eau/ammoniac	
I) Introduction	27
II) Objectif de l'étude	29
III) Etude simplifiée du système cuivre/eau/ammoniac	31
IV) Etude thermodynamique du système cuivre/eau/ammoniac	34
V) Diagramme de stabilité des différentes phases solides du cuivre	40
VI) Diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre	41
CHAPITRE III : Caractérisation électrochimique du système cuivre/eau/ammoniac	
I) Méthodes et techniques expérimentales	59
I.1) Dispositif expérimental	59
I.2) Les électrodes de cuivre	60
I.3) Préparation des solutions utilisées	62

II) Comportement électrochimique du système à l'équilibre	65
II.1) Comportement attendu pour le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	65
II.2) Démarche expérimentale	66
II.3) Présentation et exploitation des résultats	68
III) Détermination de l'espèce majoritairement produite en dissolution	70
III.1) Introduction	70
III.2) Démarche expérimentale	71
III.3) Présentation et exploitation des résultats	71
IV) Caractérisation cinétique du système	73
IV.1) Introduction	73
IV.2) La relation phénoménologique $j = F(E)$	73
IV.3) Etude du comportement électrochimique du système en dépôt	76
IV.4) Détermination des coefficients cinétiques	80
IV.4.a) Détermination expérimentale de la relation $j = F(E)$	81
IV.4.b) Influence de ω et de C_0 sur E à j constant	86
IV.4.c) Influence de la concentration en ammoniacque sur E à j constant	93
IV.4.d) Influence du pH sur le potentiel à courant imposé	100
IV.5) Conclusion	104

CHAPITRE IV : Observation expérimentale de l'évolution morphologique du cuivre au cours de sa dissolution anodique en milieu ammoniacal

I) Introduction	107
II) Technique d'analyse morphologique	107
II.1) Présentation de la technique d'analyse	107
II.2) Matériel utilisé pour l'acquisition des données	108
II.3) Traitement des données	108
III) Etude de l'évolution morphologique observée au cours de la dissolution anodique du cuivre dans la solution aqueuse d'ammoniac	113
III.1) Démarche expérimentale	113
III.2) Résultats	114
III.2.a) Analyse qualitative de l'évolution morphologique	114
III.2.b) Analyse quantitative de l'évolution morphologique	114
IV) Conclusion	128

CHAPITRE V : Discussion

I) Introduction	131
II) Causes d'origine globale	132
II.1) Influence de la migration électrique sur la stabilité morphologique	132
II.2) Contribution de l'ammoniac à l'évolution morphologique du cuivre	146
II.3) Contribution des effets thermiques des réactions interfaciales à l'évolution morphologique	151
II.4) Arguments expérimentaux	157
III) Causes d'origine locale	158
III.1) Modélisation de l'influence des causes d'origine locale sur l'évolution morphologique de l'interface	161
III.2) Démarche expérimentale	167
IV) Conclusion	169
Conclusion	171
Annexe I : Notations	173
Annexe II : Le paramètre d'instabilité	
I) Calcul du paramètre d'instabilité	181
II) Calcul plus général du paramètre p	184
III) Calcul du paramètre p pour des interfaces à géométrie quelconque	187
III.1) Calcul de p pour des interfaces à section sinusoïdale suivant deux directions	187
III.2) Calcul de p pour une interface quelconque	189
IV) Relation entre le paramètre d'instabilité et les caractéristiques géométriques de l'interface	195
Annexe III : Détermination de l'activité des espèces en solution	201
Annexe IV : Potentiels chimiques standards des espèces rencontrées	207
Annexe V : Références bibliographiques	211

INTRODUCTION

Ce travail entre dans le cadre des recherches entreprises par le Service de Corrosion du CEA pour caractériser quantitativement les phénomènes de corrosion.

Il concerne l'étude des relations entre **cinétique chimique** et **cinétique morphologique**. Son ambition est d'indiquer comment les processus physico-chimiques dont une interface est le siège influent sur son évolution morphologique. Cette démarche permet d'aborder de manière originale les problèmes de corrosion. Elle peut notamment enrichir l'étude des mécanismes d'amorçage en corrosion localisée.

Cette étude s'appuie sur un modèle analytique permettant de déterminer, à partir de certaines caractéristiques physico-chimiques du système, un paramètre numérique p caractéristique de l'évolution morphologique de l'interface du système. Le signe de p indique le sens de l'évolution (augmentation de la rugosité ou aplanissement) et sa valeur absolue la vitesse d'évolution.

Afin de valider et de développer ce modèle nous avons choisi de travailler sur le système cuivre pur-solution aqueuse d'ammoniac. Ce système est particulièrement intéressant car il est susceptible d'être le siège d'une autocatalyse et donc d'un comportement non trivial en dissolution (augmentation de la rugosité) ; de plus il pourrait être intéressant pour l'étude de certains phénomènes de corrosion sous contrainte.

Dans le Chapitre I, nous essayons de replacer l'étude effectuée dans son contexte scientifique. Cet aspect de notre travail consiste en une étude bibliographique qui nous permet de voir comment les auteurs qui étudient l'évolution morphologique de l'interface d'un système évolutif biphasique, caractérisent ce phénomène. Nous nous intéressons notamment aux paramètres qui peuvent influencer cette évolution ; nous les recensons et nous étudions leur influence. En outre, nous voyons comment se situe notre étude par rapport aux travaux déjà entrepris.

Une étude thermodynamique du système cuivre/eau/ammoniac est présentée au chapitre II. Il s'agit de préciser, à partir des données thermodynamiques recueillies, quelles sont les espèces du cuivre dissous qui sont majoritaires en fonction des conditions de potentiel et de pH. Ce travail nous a permis de montrer qu'en solution aqueuse d'ammoniac concentrée et tamponnée, le cuivre dissous se présente presque exclusivement sous la forme de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Le chapitre III est dédié à une caractérisation électrochimique du système cuivre/eau/ammoniac. Le suivi du potentiel d'abandon d'une électrode de cuivre, en faisant varier la concentration en cuivre dissous de l'électrolyte, a montré qu'à l'équilibre, c'est le couple $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ qui impose son potentiel et des coulométries à courant imposé ont montré que l'espèce produite au cours de la dissolution est monoélectronique. Ensuite, nous nous attachons à caractériser le comportement cinétique du système. Ce travail a été effectué sur électrode à disque tournant ce qui permet de

contrôler la diffusion des produits de réactions et des réactants. Ainsi nous pouvons déterminer l'effet de la concentration en cuivre dissous, de la concentration en ammoniac et du pH sur la vitesse de dissolution du cuivre. Ces résultats rendent possible le calcul du paramètre d'instabilité du système qui permet, pour des conditions expérimentales données, de prévoir l'évolution du module de la transformée de Fourier de l'interface quelle que soit la longueur d'onde considérée.

Dans le chapitre IV, nous cherchons à caractériser expérimentalement l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre au cours de sa dissolution anodique dans une solution aqueuse d'ammoniac. Pour étudier cette évolution nous avons réalisé des essais de dissolution de durées échelonnées à intensité anodique constante. La microrugosimétrie permet de caractériser quantitativement la morphologie de l'électrode après chaque dissolution : l'ensemble des signaux fournis par le microrugosimètre permet de suivre l'évolution morphologique de l'électrode. En outre, la décomposition spectrale de ces signaux permet d'obtenir des informations sur l'évolution de l'amplitude d'une composante sinusoïdale de l'interface, ce qui nous permet de déterminer expérimentalement le paramètre d'instabilité du système.

La dernière partie de notre travail, présentée dans le chapitre V, est consacré à la classification et à l'étude des diverses causes pouvant être à l'origine de l'évolution morphologique de l'électrode de cuivre. Nous avons dégagé deux grandes catégories de causes pouvant provoquer cette évolution : les causes **d'origine globale** et les causes **d'origine locale**. L'étude des causes de la première catégorie a surtout été analytique. Elle a consisté en une refonte du calcul du paramètre d'instabilité en y intégrant des paramètres qui n'étaient pas initialement pris en compte. En ce qui concerne les causes d'origine locale, nous avons cherché à caractériser le type d'évolution morphologique qu'elles induisent et à préciser les arguments expérimentaux qui permettent de distinguer si l'origine de l'évolution morphologique observée est locale ou globale.

CHAPITRE I

CONTEXTE DE L'ETUDE

1) La stabilité interfaciale morphologique des systèmes évolutifs biphasiques

Une coulée qui se solidifie en se refroidissant, de la glace qui fond au soleil ou bien un morceau de sucre qui se dissout dans du café, voilà des exemples triviaux de systèmes évolutifs biphasiques dont l'une des deux phases est solide. La fréquence de tels ensembles biphasiques dans la nature ou l'industrie est telle que leur étude est d'un grand intérêt tant d'un point de vue théorique que sur le plan pratique.

Un tel ensemble se caractérise souvent par le comportement de la frontière entre les deux phases que l'on appelle interface du système. C'est dans cette zone privilégiée, où les deux phases échangent de l'énergie et de la matière, que se situe l'origine de son évolution. Au cours de l'évolution du système, l'une des phases peut croître aux dépens de l'autre. Cette croissance entraînera un déplacement de l'interface qui s'accompagnera généralement d'une modification de sa forme, tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

Pour une interface idéalement plane séparant deux milieux homogènes et isotropes et des conditions aux limites loin de l'interface indépendantes des deux directions du plan de l'interface, le problème d'évolution peut se ramener à un problème à une seule dimension. Les différents gradients des paramètres intensifs (température, concentrations, potentiel électrique, etc...) sont alors tous normaux à l'interface et la forme plane de l'interface est stationnaire.

Par contre, si l'une des deux phases, par exemple la phase solide, présente des hétérogénéités au voisinage de l'interface, se traduisant par des différences de réactivité, la forme plane ne peut plus être stationnaire. Nous dirons que ces hétérogénéités constituent les **causes locales** de l'évolution morphologique d'une interface.

Nous qualifierons de **globales** les causes qui ne peuvent déformer une interface que si elle présente déjà une certaine rugosité. Elles comprennent, par exemple, tous les phénomènes (réactions interfaciales, diffusions, etc...) à l'origine des gradients de paramètres intensifs au voisinage de l'interface, ainsi que la tension interfaciale. Avec ce type de causes, la forme plane de l'interface reste une solution stationnaire possible lorsque les conditions aux limites loin de l'interface sont indépendantes des deux directions du plan moyen de l'interface, mais lorsque l'interface présente des aspérités sa morphologie est susceptible d'évoluer au cours du temps.

Quelles que soient les causes globales de l'évolution morphologique de l'interface, sa rugosité peut augmenter ou bien diminuer au cours de son déplacement. Dans le premier cas, l'évolution du système tendra à l'éloigner de plus en plus du cas idéal de l'interface plane et l'on dira alors que le système est **morphologiquement instable**. Dans le second cas l'évolution du système tendra à restaurer la forme plane et un tel système sera appelé **morphologiquement stable** (figure 1).

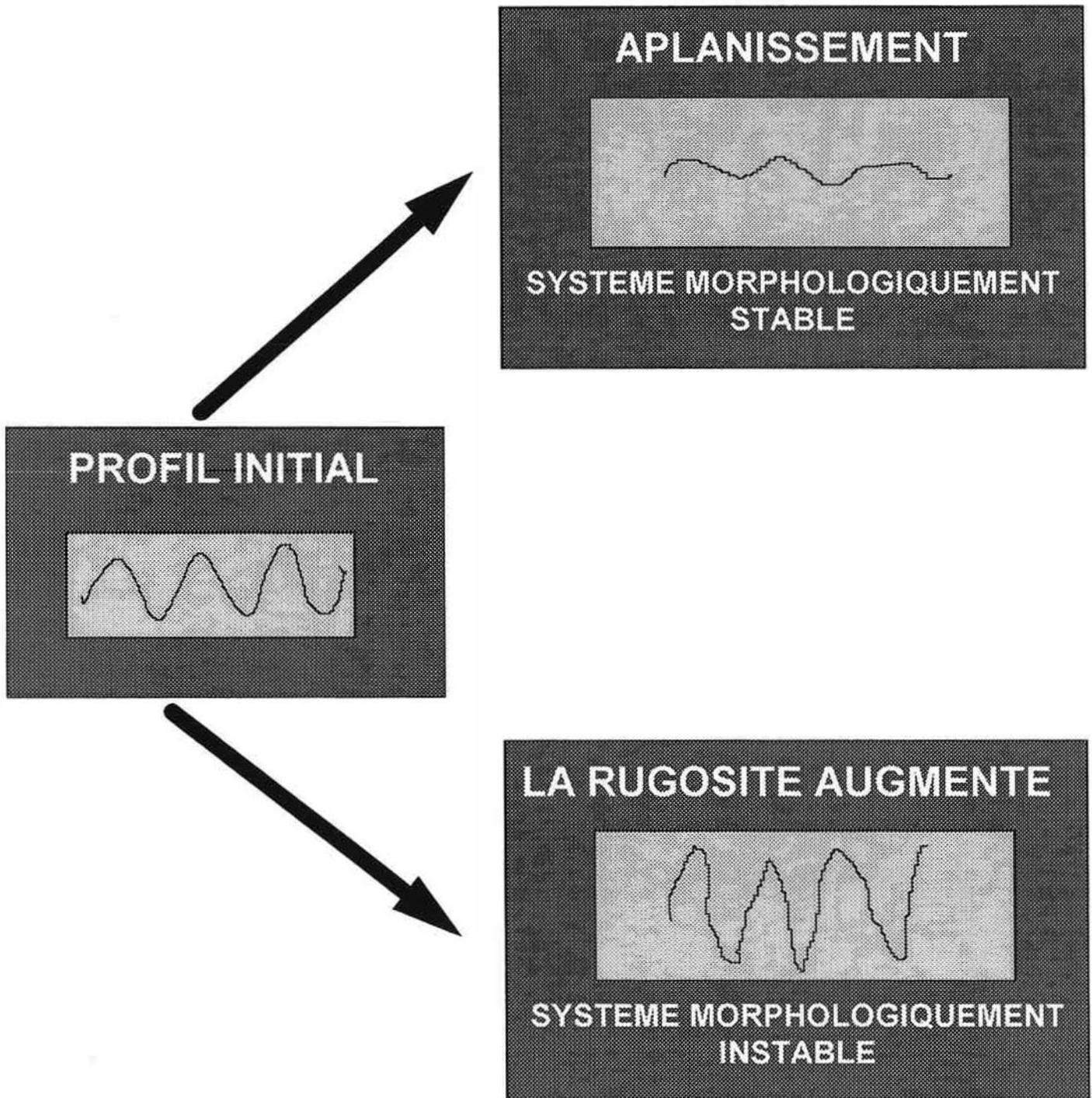


Figure 1 : Représentation schématique de deux systèmes évolutifs d'un point de vue morphologique, l'un étant stable et l'autre instable.

II) Intérêt pratique de la maîtrise de l'évolution morphologique

De telles évolutions morphologiques peuvent avoir des répercussions dans de nombreux domaines pratiques. En effet il existe beaucoup de procédés industriels impliquant des processus physico-chimiques mettant en jeu plusieurs phases séparées par des interfaces. L'étude de l'évolution morphologique de ces interfaces peut donc être utile afin d'améliorer la maîtrise de ces procédés.

Si l'on considère uniquement le domaine des matériaux, une évolution morphologique interfaciale peut survenir au cours de leur fabrication, de leur mise en forme, voire de leur dégradation. En effet, beaucoup de matériaux solides sont produits à partir d'une phase liquide. C'est par exemple le cas dans les fonderies où des pièces massives sont obtenues par solidification du métal liquide dans des moules. D'autres métaux comme l'aluminium sont obtenus par dépôt électrolytique à partir d'une phase liquide.

Dans ces processus de fusion-solidification ou bien de dissolution-dépôt, contrôler l'évolution morphologique de l'interface au cours de la croissance de la phase solide peut être primordial pour obtenir un produit final de bonne qualité [1-14]. En effet, si l'interface devient de plus en plus rugueuse au cours de la formation du solide, il peut apparaître des parties occluses rendant le matériau obtenu poreux et donc moins performant d'un point de vue mécanique.

Cet exemple montre tout l'intérêt que peut présenter l'étude théorique de la stabilité morphologique des interfaces. En effet, mieux connaître les différentes causes et les différents mécanismes qui conduisent à une augmentation de la rugosité de l'interface au cours de la réaction de solidification, permettra de savoir quelles sont les conditions à adopter pour obtenir un produit de bonne qualité.

Une fois fabriqués, ces matériaux pourront être mis en forme par des méthodes chimiques ou électrochimiques. Ces traitements entraîneront nécessairement une évolution morphologique de la surface des pièces concernées, évolution qu'il est souhaitable de maîtriser. C'est pourquoi les spécialistes de l'électropolissage et plus généralement de l'usinage électrochimique se sont tout naturellement penchés sur l'étude de l'évolution de la morphologie des surfaces traitées par ces procédés [18-30].

Ces domaines, aussi vastes soient ils, n'épuisent pas l'intérêt que peut présenter cette étude et il existe d'autres domaines où la démarche adoptée et les outils mathématiques utilisés pour caractériser l'évolution morphologique d'une interface peuvent être féconds. Ainsi l'analyse effectuée pour étudier la granulométrie des poudres obtenues par électrocristallisation [42-43] présente de nombreuses analogies avec les études conduites pour caractériser l'évolution morphologique interfaciale de systèmes évolutifs biphasiques. Il est également admis que l'on peut attribuer la baisse de rendement d'un accumulateur à l'évolution morphologique de ses électrodes faisant suite au processus de dissolution-dépôt accompagnant les charges et les décharges.

Comme on a pu le voir, la modification morphologique des interfaces peut être cruciale au moment de la production des matériaux ainsi que de leur mise en forme. Un des buts de notre étude est de montrer qu'elle peut également jouer un rôle important au cours de leur dégradation, autrement dit de souligner son utilité dans la compréhension du processus de corrosion des métaux.

III) Stabilité interfaciale morphologique et corrosion

On distingue généralement deux types de corrosion : la corrosion uniforme où le matériau est corrodé de la même manière en tout point de la surface (figure 2) et la corrosion localisée où la perte métallique est beaucoup plus importante en certains points qu'en d'autres.

Deux types d'explications sont généralement proposées pour cette localisation de la corrosion. Soit l'on considère que la corrosion se fixe en un point où le matériau présente une hétérogénéité. C'est par exemple le cas de la corrosion intergranulaire (figure 3). Soit on suppose qu'à la suite d'une rupture d'un film passif, le métal est localement en contact avec le milieu corrosif, ce qui amorce une piqûre, si la dépassivation est d'origine chimique, ou une fissure si la dégradation est due à une déformation mécanique. Cette zone dépassivée se comporte alors comme une anode locale, le reste de l'électrode se comportant comme une cathode de grande surface (figure 4). Ainsi la dissolution du métal s'accélère encore dans cette zone et on aboutit finalement à la corrosion par piqûres (figure 5) ou à la corrosion sous contrainte.

Autrement dit, on relie généralement le phénomène de corrosion localisée à une augmentation de rugosité du solide en dissolution à laquelle on attribue des causes locales. Dans ce travail, nous nous placerons en complément de cette démarche en étudiant les causes globales d'évolution morphologique qui pourraient également jouer un rôle en corrosion localisée.

En effet, considérons un système évolutif biphasique morphologiquement instable. Dans une telle situation la rugosité de l'interface augmentera au cours de la réaction. On peut envisager que sous l'effet de forces extérieures, des contraintes mécaniques par exemple, cette rugosité se localise en certaines zones. Si dans ces zones, morphologiquement très particulières, la vitesse de corrosion est très différente du reste de l'électrode la dissolution du métal sera essentiellement locale. Autrement dit, un système morphologiquement instable en dissolution pourrait être susceptible de se corroder localement même en absence de toute cause locale. C'est dans ce contexte que l'on cherche à déterminer dans quelles conditions un métal soumis à une réaction de dissolution-dépôt peut être morphologiquement instable en dissolution.

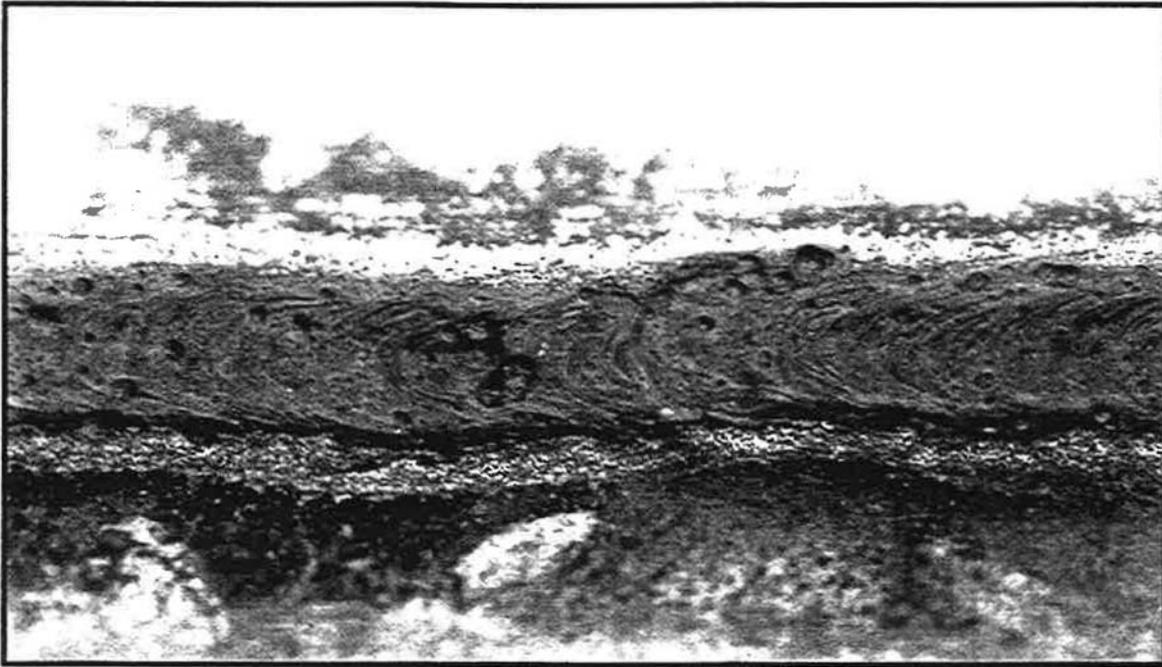


Figure 2 : Exemple de corrosion généralisée : la corrosion atmosphérique de l'acier galvanisé [55].

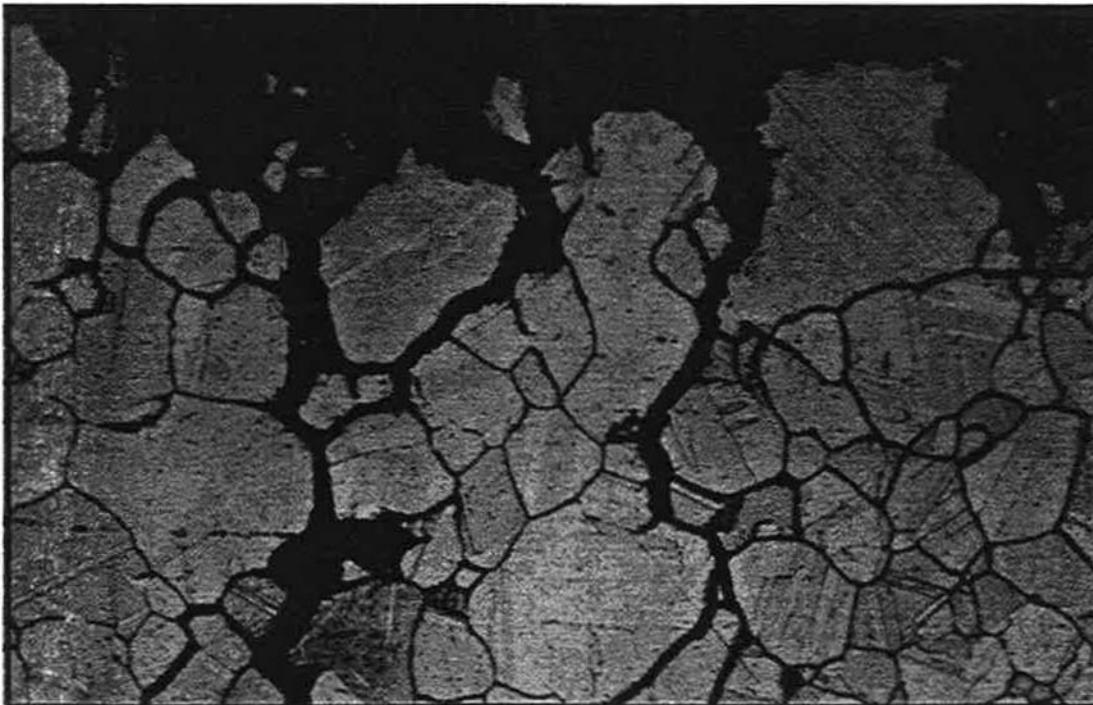
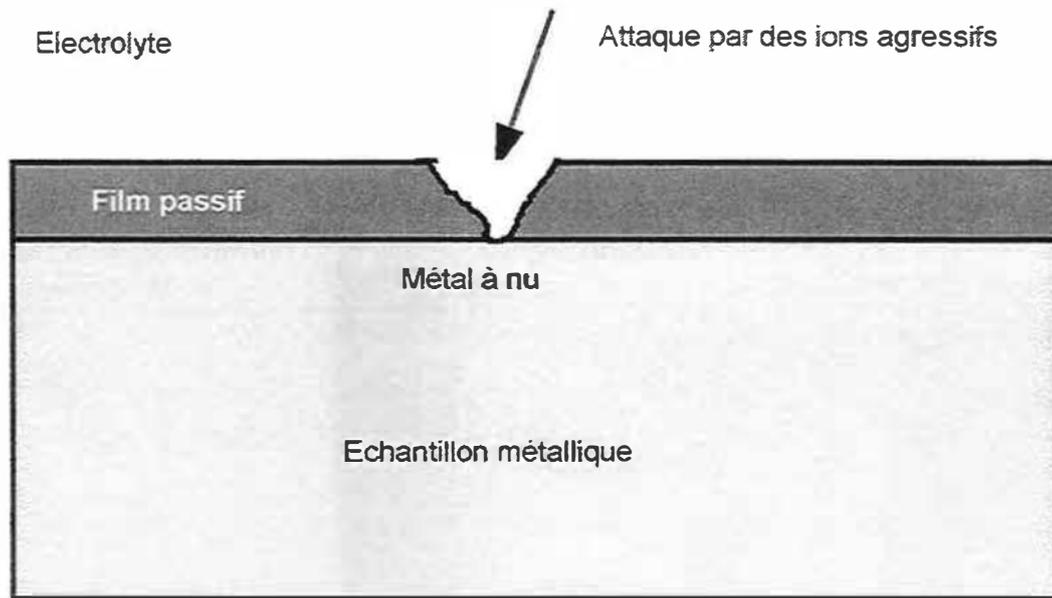
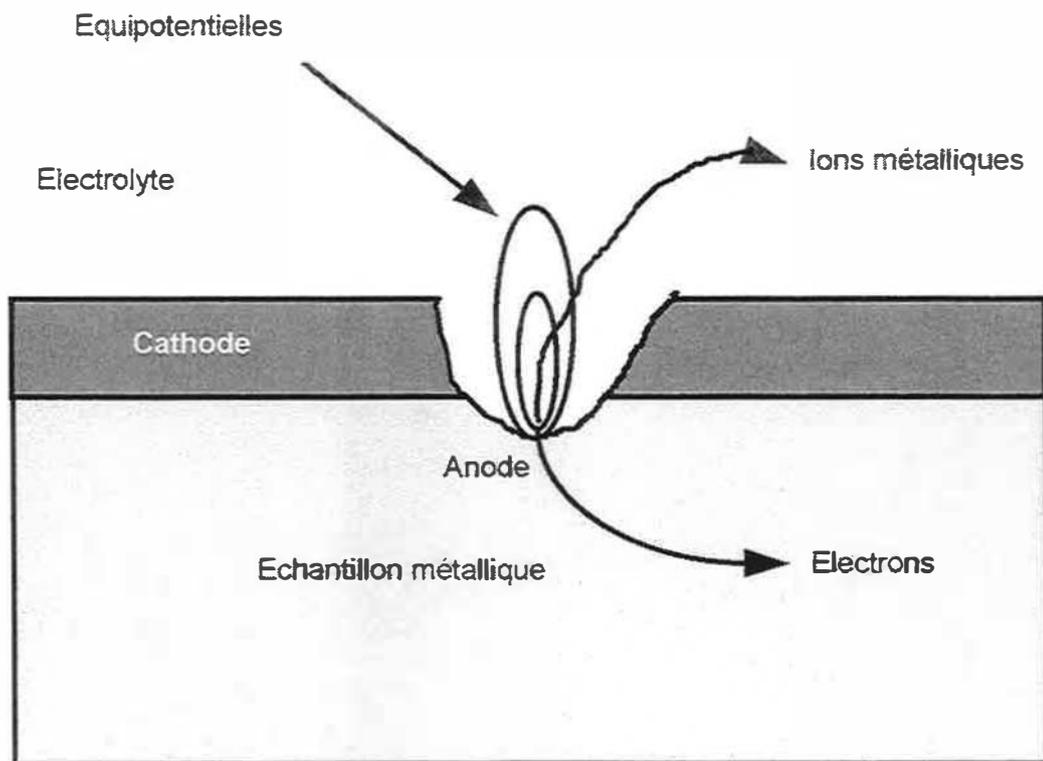


Figure 3 : Exemple de corrosion Localisée : corrosion sous contrainte à parcours intergranulaire du laiton en milieu ammoniacal [56].



(a) Amorçage de la piqûre par rupture du film passif



(b) développement de la piqûre par séparation de l'électrode en une zone anodique localisée et une zone cathodique étendue

Figure 4 : Schématisation de la corrosion par piqûre due à une rupture du film passif.

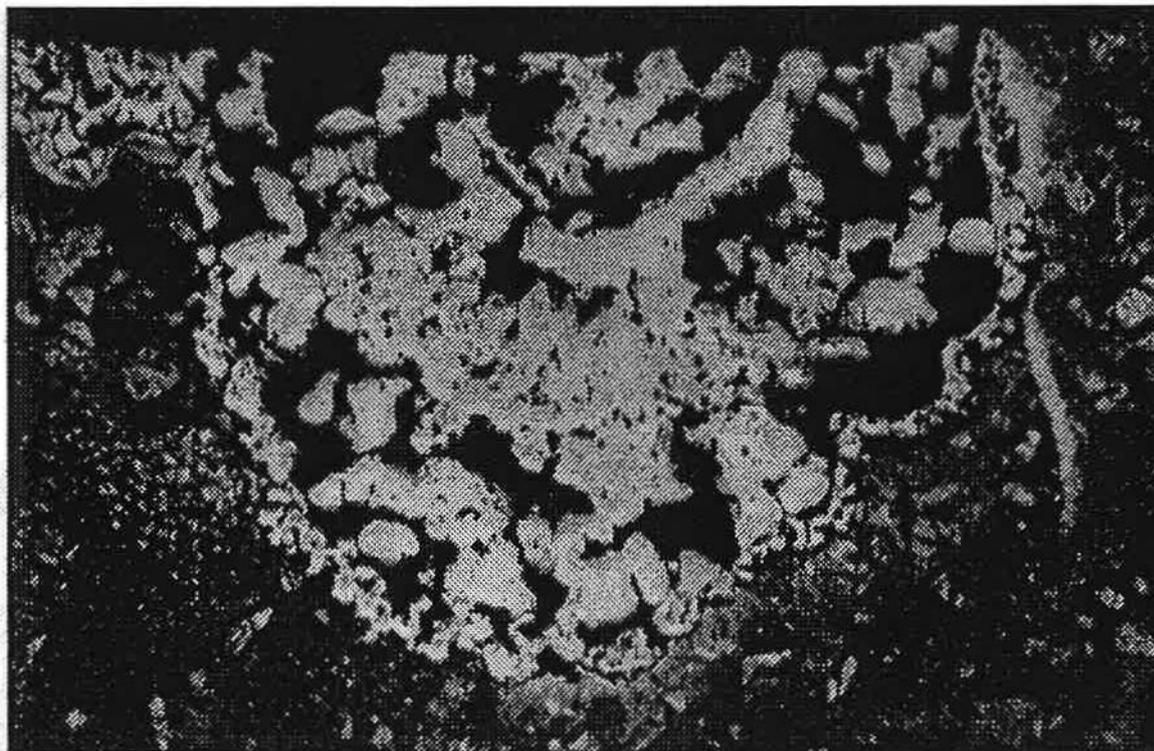


Figure 5 : Exemple de corrosion par piqûre : corrosion par piqûre d'un acier inoxydable en présence de chlorures [57].

IV) Paramètres pouvant influencer l'évolution morphologique d'un métal au cours d'une réaction électrochimique

Comme nous l'avons déjà noté, la surface d'un métal n'est jamais parfaitement plane à l'échelle microscopique. Elle présente toujours des pics et des sillons microscopiques. Du fait de leur plus grande accessibilité, les pics recevront plus de courant que le reste de la surface métallique au cours d'une réaction électrochimique. Pour une électrodéposition, ce phénomène conduira à des dépôts plus importants sur les pics que dans les creux, ce qui induira une augmentation de la rugosité de l'échantillon, alors qu'en dissolution anodique les protubérances de la surface se dissoudront préférentiellement ce qui conduira à un aplanissement de l'électrode. Nous avons là les deux évolutions morphologiques classiquement observées au cours de la dissolution ou du dépôt électrochimique d'un métal en solution.

L'aplanissement anodique est le phénomène qui conduit au polissage électrochimique des métaux. C'est un processus d'un grand intérêt pratique et les études qui portent sur ce type d'évolution morphologique visent avant tout à déterminer les mécanismes qui le président, afin de définir des critères d'optimisation pour le polissage. L'augmentation de rugosité, qui a naturellement lieu au cours d'une réaction cathodique, est au contraire un phénomène que l'on cherche à combattre pour obtenir des dépôts métalliques les plus compacts possible. Les optiques des études sont donc assez différentes suivant qu'elles portent sur l'évolution morphologique de l'électrode métallique au cours d'une réaction anodique ou au cours d'une réaction cathodique et nous présenterons séparément les éléments recueillis pour la dissolution et ceux portant sur l'étude des dépôts.

IV.1) Comportement des interfaces en dissolution

Le comportement morphologique des interfaces métalliques en dissolution a été principalement étudié pour mieux comprendre le polissage électrolytique des métaux. On distingue généralement deux aspects du polissage électrolytique : le planage et le brillantage. Le premier terme fait référence à l'élimination des défauts d'une taille supérieure au micron alors que le second concerne les défauts submicroniques [18-20].

Ces deux processus peuvent tous deux avoir lieu au cours d'une dissolution anodique, mais généralement on ne leur attribue pas la même cause. Le planage provient de l'hétérogénéité de la distribution de courant à l'interface, alors même que l'on suppose que sa réactivité est identique en tout point. Ce phénomène dépend donc de paramètres que l'on peut classer parmi les **causes globales** de l'évolution morphologique d'une interface. En revanche le brillantage n'intervient que lorsque l'influence des défauts de surface et de l'orientation cristalline est supprimée. Ce qui montre bien que des paramètres que l'on peut qualifier de locaux ont une influence sur l'évolution morphologique de l'interface métallique. On distinguera donc deux types de paramètres qui peuvent influencer l'évolution morphologique d'un échantillon métallique au cours d'une dissolution anodique.

- **les paramètres locaux** qui tiennent à la structure du matériau dissous.

- **les paramètres globaux** qui tiennent à la géométrie du système ou qui sont en relation avec ses caractéristiques physico-chimiques.

IV.1.a).Les paramètres locaux

Comme nous l'avons déjà souligné, pour qu'une interface se déforme au cours de son déplacement, il faut que le champ des vitesses de déplacement à l'interface ne soit pas homogène. Ce sera le cas si l'une des deux phases présente des anisotropies ou des hétérogénéités. De tels défauts se rencontrent dans les phases solides cristallines qui possèdent des joints de grains et des dislocations dont l'émergence peut provoquer des différences locales des vitesses de réaction qui se traduiront par des différences de vitesse de déplacement de l'interface. Bien entendu, de telles évolutions morphologiques peuvent également provenir d'hétérogénéités dans la composition du solide. Ainsi, à proximité des soudures, l'acier inoxydable devient sensible à la corrosion du fait de son appauvrissement en chrome.

L'évolution morphologique d'un solide cristallin provoquée par ce type de causes est un sujet qui a été abondamment traité [10-14], notamment pour étudier le gravage des joints de grains au cours d'une dissolution chimique ou bien d'une évaporation. En effet, il est connu que le chauffage d'un polycristal provoque l'apparition et le développement de sillons à l'endroit où émergent les joints de grain. On retrouve ce phénomène en l'absence d'échanges thermiques lorsque le solide est en contact avec une phase fluide saturée en métal dissous. Ces sillons apparaissent car les joints de grains sont des zones où l'énergie de surface est plus importante que sur les grains eux mêmes et le creusement des sillons provoque une diminution de cette énergie. Les phénomènes physico-chimiques qui provoquent cette évolution morphologique sont l'évaporation, la diffusion en surface ou bien la diffusion en volume dans la phase fluide. La morphologie du sillon et sa vitesse de creusement dépendent du processus qui contrôle son évolution (figure 6).

Par ailleurs, même si initialement un cristal ne présente pas de défauts, son anisotropie intrinsèque favorise l'apparition de plans cristallographiques au cours du déplacement de l'interface. Ces effets de l'orientation cristalline sur la vitesse de dissolution ont été étudiés par divers auteurs tant d'un point de vue théorique que sur le plan expérimental. Les études qui ont été menées ont montré que les différences énergétiques entre les plans cristallographiques pouvaient théoriquement provoquer un facettage au cours de la dissolution [15]. Ces calculs ont d'ailleurs fait l'objet de vérifications expérimentales notamment par l'étude de la dissolution de sphères de cuivre monocristallines en milieu sulfurique [16-17]. Au cours de cette expérience on a pu voir apparaître des marches constituées par des plans atomiques denses {100} (figure 7), sur lesquels les réactions de dissolution sont plus lentes. Il faut cependant noter que ce facettage n'apparaît qu'après des dissolutions de longues durées et qu'à partir d'une surtension suffisamment élevée, ce phénomène n'est plus observé.

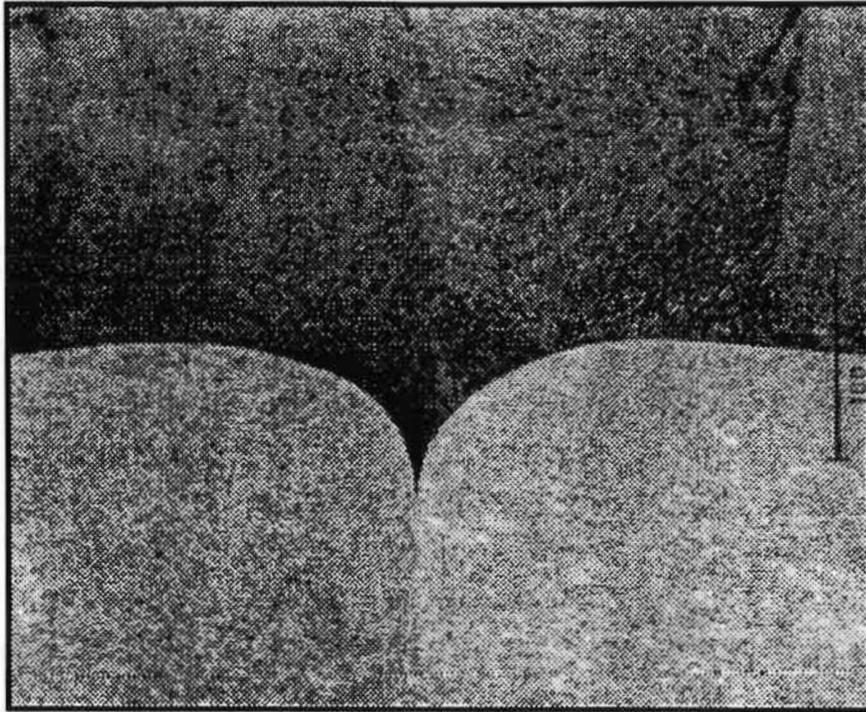


Figure 6 : Sillon obtenu sur un bicristal d'étain mis en contact avec un mélange hypereutectique d'étain et de plomb [14].



Figure 7: Exemple de facettage au cours de la dissolution d'une sphère de cuivre monocristalline. On voit apparaître des marches correspondant aux plans favorisés d'un point de vue énergétique [16].

IV.1.b).Les paramètres globaux

Pour obtenir électrochimiquement un bon poli il faut donc minimiser l'influence des paramètres locaux, mais pour obtenir une surface non seulement brillante mais également plane il faudra contrôler la distribution de courant à l'interface métal-solution qui détermine la vitesse d'aplanissement de l'interface. La distribution de courant à l'interface dépend des caractéristiques géométriques du système ainsi que de ses caractéristiques électrochimiques [21-30].

- Les paramètres géométriques -

Il existe quatre types de profils généralement utilisés pour étudier l'évolution morphologique des interfaces : le profil sinusoïdal, le profil triangulaire périodique, les pics triangulaires périodiquement espacés et les creux triangulaires périodiquement espacés (figure 8). Dans tous les cas la géométrie de l'interface peut être caractérisée par deux grandeurs : ε_0 l'amplitude de l'ondulation et λ sa longueur d'onde. Une troisième grandeur est nécessaire pour caractériser la géométrie du système : la distance du plan moyen de l'interface à une limite à partir de laquelle les grandeurs physico-chimiques sont indépendantes des variables spatiales. Cette distance pourra donc être l'épaisseur de la couche limite de diffusion, que l'on notera δ , ou bien la distance de l'électrode à la contre électrode, que l'on appellera l .

En outre on distingue deux types de profils suivant la valeur que prend ε_0/δ . Lorsque ce paramètre est très petit devant 1, cela signifie que la distance entre le plan moyen de l'interface et cette limite est très grande par rapport aux ondulations de l'interface. Dans ce cas, cette limite est plane et l'on dit qu'un tel ensemble constitue un microprofil. Lorsque au contraire ε_0/δ est très supérieure à 1 cette limite suit le contour de l'interface et l'on dira alors que l'on a un macroprofil (figure 9).

L'influence de ces paramètres géométriques sur la vitesse d'aplanissement a été étudiée à la fois par une analyse mathématique du problème [21-22] et par des simulations numériques [23-30], se basant généralement sur des calculs par éléments finis ou différences finies. Des vérifications expérimentales des évolutions prévues par l'analyse ou le calcul numérique ont plus rarement été entreprises [23, 25].

Les différents auteurs qui ont étudié cette influence ont eu diverses approches du problème et n'ont pas toujours utilisé les mêmes méthodes pour l'aborder. En revanche, ils se retrouvent sur les conclusions des effets de la géométrie initiale de l'interface sur sa vitesse d'aplanissement. En définissant la vitesse d'aplanissement d'un profil comme un rapport entre la diminution relative de son amplitude et la quantité de matière dissoute, les auteurs ont observé que les paramètres géométriques avaient l'influence suivante sur cette vitesse.

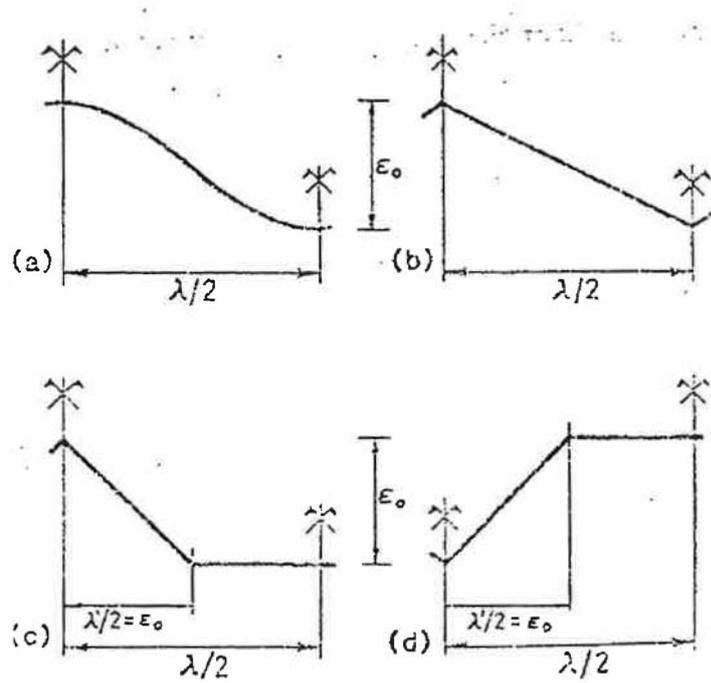


Figure 8: Profils types utilisés pour étudier la distribution de courant à l'interface d'un métal au cours d'une réaction électrochimique. (a) Le profil sinusoïdal. (b) Le profil triangulaire périodique. (c) Les pics triangulaires périodiquement espacés. (d) Les creux triangulaires périodiquement espacés [27].

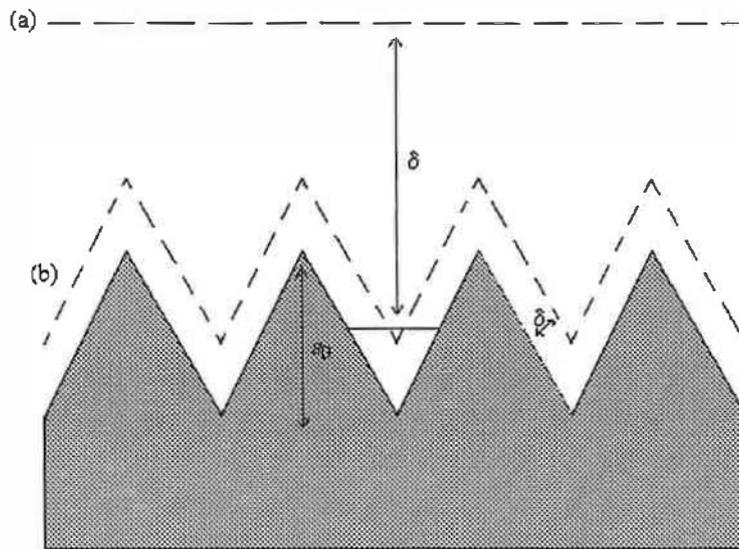


Figure 9 : Représentation des deux types extrêmes de profil : (a) Le microprofil
(b) Le macroprofil

Lorsque ε_0/λ augmente, la vitesse d'aplanissement augmente, ce que l'on peut traduire intuitivement par le fait qu'une surface s'aplanit d'autant plus vite qu'elle est rugueuse. En ce qui concerne l'influence du paramètre ε_0/δ , les conclusions sont différentes selon que le profil initial est un macroprofil ou un microprofil.

Dans le cas d'un microprofil, plus ε_0/δ est grand plus la vitesse de nivellement est importante, alors que dans le cas d'un macroprofil le comportement inverse est observé. Ces comportements distincts peuvent cependant être résumés par une même formule : plus la rugosité est importante, vue de la zone limite, plus la vitesse d'aplanissement est grande.

En outre, tous les auteurs s'accordent à dire que la vitesse d'aplanissement est plus grande pour un profil initialement triangulaire que pour un profil initialement sinusoïdal. La vitesse d'aplanissement est également plus grande pour les pics triangulaires périodiquement espacés que pour les creux triangulaires périodiquement espacés [27].

En résumé, on peut retenir qu'une surface s'aplanit d'autant plus vite qu'elle est rugueuse et qu'elle présente des points anguleux. On peut cependant remarquer que si l'on a modélisé aussi bien le comportement des microprofils que des macroprofils, en revanche la plupart des études expérimentales ont porté sur la dissolution de macroprofils.

- Les paramètres physico-chimiques -

Outre le profil initial, les spécialistes du polissage ont également noté que les conditions physico-chimiques dans lesquelles s'effectuait la dissolution avaient une influence sur le type d'évolution morphologique observée. Il a pu être montré que la vitesse d'aplanissement ainsi que l'état de surface obtenu au cours d'une dissolution dépendait du type de distribution de courant régissant la dissolution.

Cette distribution de courant est imposée par la compétition entre les effets cinétique, ohmique et diffusif. On distingue classiquement trois cas limites de distribution de courant, chacun correspondant à la prédominance d'un effet sur les autres.

1) On peut avoir une distribution de **courant primaire**. Ce type de distribution de courant existe lorsque la polarisation de l'électrode est négligeable par rapport à la chute de potentiel dans l'électrolyte. Trouver une telle distribution de courant revient à déterminer les lignes de champ entre deux surfaces équipotentielles. Les équations qui régissent le système sont alors les suivantes :

L'équation de Laplace impose le potentiel ϕ entre l'anode et la cathode. Lorsque les grandeurs concernées sont stationnaires cette équation prend la forme suivante :

$$\nabla^2 \phi = 0$$

A l'interface, ainsi que dans le reste de la solution, les lignes de courant sont perpendiculaires aux équipotentielles et les densités de courants locales, j , sont reliées aux gradients de potentiels par la relation suivante :

$$j = -\kappa \nabla \phi$$

où κ est le symbole adopté pour la conductivité de l'électrolyte.

2) Nous retrouvons une situation analogue à la précédente lorsque le courant est imposé par la diffusion d'une espèce chimique. On utilise alors le terme de distribution de **courant tertiaire**. Dans ce cas la vitesse de dissolution est indépendante du potentiel et ne dépend que du gradient de concentration de l'espèce diffusante. Dans une telle situation les équations à considérer sont les suivantes :

Dans la couche limite, la deuxième loi de Fick décrit la variation de concentration de l'espèce diffusante, C . En régime stationnaire cette loi prend la forme suivante :

$$\nabla^2 C = 0$$

A l'interface les densités de courants locales, j , sont reliées aux gradients de concentration par la première loi de Fick qui prend la forme suivante :

$$j = -nFD \nabla C$$

où n représente la valence de l'espèce produite, F le nombre de Faraday et D un coefficient de diffusion effectif de l'espèce diffusante.

D'un point de vue mathématique, une distribution de courant primaire où tertiaire est équivalente, le potentiel ϕ étant remplacé par la concentration de l'espèce diffusante, C , et la distance entre cathode et électrode, l , étant remplacée par l'épaisseur de la couche stagnante δ .

3) Comme nous l'avons vu, les distributions de courant primaire et tertiaire sont obtenues lorsque l'on peut négliger la polarisation de l'électrode. Lorsqu'il est impossible de négliger le saut de potentiel à l'interface métal-solution on obtient une distribution de **courant secondaire**. Les équations qui décrivent cette situation sont alors les suivantes.

On retrouve l'équation de Laplace pour décrire la variation de potentiel entre l'anode et la cathode :

$$\nabla^2 \phi = 0$$

A l'interface, la dépendance entre la densité de courant, j , et la surtension locale de l'électrode, η , est décrite par une relation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} \eta\right) \right]$$

où j_0 représente la densité de courant d'échange du système, α et β étant les coefficients de transfert du système. La surtension de l'électrode s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = V_{\text{app}} - E_{\text{eq}} - \phi_i$$

où V_{app} est le potentiel appliqué à l'électrode, E_{eq} le potentiel que prend le système à courant nul et ϕ_i le potentiel de la solution à l'interface.

Pour une telle distribution de courant, l'évolution de la morphologie dépendra des influences relatives de la chute ohmique dans la solution et de la polarisation de l'électrode. Pour caractériser une distribution de courant secondaire il existe le nombre de Wagner, W , que l'on exprime de la manière suivante :

$$W = \frac{\kappa \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right) j_{\text{moy}}}{L}$$

où κ représente la conductivité de l'électrolyte, j_{moy} la densité de courant moyenne de l'électrode et L une longueur caractéristique du système. La longueur généralement adoptée est la distance à partir de laquelle le champ de potentiel n'est plus perturbé par le profil de l'anode.

Pour une distribution de courant primaire, W est nul et sa croissance traduit une augmentation de l'influence de la polarisation de l'électrode sur la distribution de courant à l'interface. En dissolution, la vitesse de nivellement du profil diminue avec W et lorsque ce nombre tend vers l'infini, c'est à dire lorsque le courant est uniquement imposé par la réaction interfaciale, le profil devient stationnaire. Cette vitesse est maximale lorsque le nombre de Wagner est nul, c'est à dire pour une distribution de courant primaire ou tertiaire.

Cependant, seule une distribution de courant tertiaire conduit à un polissage de bonne qualité car lorsque le courant est imposé par la diffusion, les effets cinétiques de l'orientation cristalline sont éliminés et la phase de brillantage du processus de polissage peut être menée à son terme [24, 27].

Dans les cas classiques étudiés par les auteurs (régime pur de diffusion, régime pur de conductivité ohmique, régime mixte réaction interfaciale-conductivité ohmique), on a toujours un aplanissement en dissolution anodique. Par conséquent, c'est en dehors de ces cas limites qu'il faut chercher des systèmes pouvant être morphologiquement instables en dissolution.

C'est ce que nous avons fait en examinant comment un système mettant en jeu les trois influences peut aboutir à une telle situation. C'est également la démarche qu'ont entreprise Pritzker et ses collaborateurs [31] dans leur étude sur la stabilité morphologique d'une électrode métallique au cours d'un dépôt cathodique et au cours d'une dissolution anodique.

Dans cet article, les auteurs ont modélisé l'évolution morphologique d'une interface métallique de profil quelconque au cours d'un maintien potentiostatique. Dans ce calcul, ils ont fait dépendre le courant à l'interface : du potentiel de polarisation de l'électrode, de la concentration en métal dissous, de la tension interfaciale et du potentiel de la solution à l'interface. La variation de potentiel dans la solution est décrite par l'équation de Laplace. Les auteurs considèrent que le transport des ions métalliques s'effectue à la fois par migration et par diffusion, ce qui impose la variation de concentration en métal dissous.

La résolution du système d'équations ainsi posées est d'abord effectuée pour une interface plane. Puis les auteurs étudient la stabilité de la solution plane pour une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde λ , qui décrit une composante de l'interface dans une décomposition de Fourier. L'amplitude de cette sinusoïde varie avec le temps et leur étude permet de montrer que le sens et la vitesse de cette variation dépendent des caractéristiques physico-chimiques du système et de la longueur d'onde λ de la perturbation.

Les auteurs concluent à la possibilité d'une instabilité morphologique de l'interface au cours de la dissolution pour certaines longueurs d'ondes. Un examen des calculs présentés par ces auteurs suggère que l'origine de cette instabilité est à chercher dans la relation qui lie le courant à la concentration à l'interface. Si le courant augmente avec la concentration en métal dissous alors il peut exister une gamme de potentiels appliqués pour laquelle l'interface est morphologiquement instable. Si ce n'est pas le cas, quel que soit le potentiel appliqué, l'interface s'aplanit.

IV).2) Evolution morphologique observée au cours du dépôt

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'évolution morphologique classiquement obtenue pour un métal au cours d'une réaction électrochimique est l'aplanissement en dissolution et l'augmentation de rugosité en dépôt. Comme pour la vitesse d'aplanissement en dissolution, la vitesse d'augmentation de rugosité en dépôt dépend des caractéristiques géométriques du système ainsi que des conditions électrochimiques dans lesquelles s'effectue la réaction. Le problème de la distribution de courant à l'interface métal-solution étant symétrique en dissolution et en dépôt, les paramètres géométriques et

électrochimiques influenceront la vitesse d'augmentation de rugosité en dépôt de la même manière que la vitesse de nivellement en dissolution. Ainsi, plus une électrode est initialement rugueuse plus sa rugosité augmentera rapidement en dépôt. De la même manière, la rugosité d'une électrode augmentera d'autant moins vite que le nombre de Wagner du système est élevé [32-34].

Au cours de la production d'un métal par dépôt électrolytique, on cherche habituellement à combattre cette augmentation de rugosité. A notre connaissance, deux démarches principales ont été adoptées pour atteindre cet objectif. En premier lieu, l'ajout de certains agents chimiques permet de limiter l'augmentation de rugosité des dépôts [37-38]. Ceux-ci s'adsorbent et réagissent plus facilement sur les protubérances de l'électrode ce qui diminue la vitesse de dépôt en ces points. En second lieu, différentes études ont montré que l'application d'un courant périodique faisait diminuer la rugosité du dépôt obtenu [39-41]. Cette influence a été montrée par une détermination analytique de la distribution de courant à la surface d'un microprofil lorsque le courant ou le potentiel appliqué évolue avec le temps. Les distributions de courant ainsi obtenues ont permis de déterminer l'évolution temporelle d'une protubérance de surface pour les différents modes d'applications du courant. Notamment, lorsqu'on impose des pulsations de courant, la rugosité diminue d'autant plus que le temps de pause est grand par rapport au temps de maintien galvanostatique. Ces résultats théoriques ont été vérifiés expérimentalement sur des dépôts de cuivre ou de cadmium obtenus pour différents modes d'application du courant [39].

Cependant, le développement industriel de la métallurgie des poudres a accru l'intérêt pour des études de compréhension sur des dépôts pulvérulents et peu adhérents. De tels dépôts ne sont obtenus que pour des surtensions cathodiques très élevées. La densité de courant à l'interface est alors imposée par le transport de matière [32, 42-43]. En conséquence, les paramètres qui influenceront ce processus cinétique vont déterminer les caractéristiques de ces poudres. Ainsi, la finesse des grains d'un dépôt pulvérulent augmentera avec la concentration de l'électrolyte support et avec sa viscosité et il diminuera avec la concentration de la solution en ions métalliques, la vitesse de circulation du fluide et la température.

En outre, l'étude de la morphologie des dépôts métalliques s'est appuyée sur de nouveaux outils à la fois théoriques et expérimentaux. En ce qui concerne les éléments théoriques utilisés afin d'enrichir cette étude analytique, le principal est la géométrie fractale [44-51]. Effectivement, le processus de dépôt implique une phase de cristallisation et les cristaux qui se déposent à la surface de la cathode ont une forme complexe dont la géométrie fractale peut rendre mieux compte que la géométrie classique. Rappelons qu'une fractale est un être géométrique complexe caractérisé par une structure invariante avec l'échelle d'observation. En coupe, elle est caractérisée par un nombre compris entre 1 et 2 que l'on appelle sa dimension fractale et qui traduit sa capacité à remplir le plan [46].

Cette donnée est très utile pour caractériser les figures extrêmement découpées et ramifiées que l'on obtient sur l'électrode après une électrocristallisation. En outre, on a démontré par simulation

numérique que lorsque des particules se déplacent par un mouvement brownien et vont s'agréger sur un amas embryonnaire, la figure obtenue est une fractale. On appelle ce mode de croissance de la phase solide l'agrégation par diffusion limitée. La similitude entre les figures obtenues par simulation numérique avec ce modèle et des dépôts métalliques observés dans la nature est telle qu'on peut supposer que certains dépôts s'effectuent suivant le modèle de l'agrégation par diffusion limitée (figure 10). Il faut cependant noter que toutes les électrocristallisations ne suivent pas ce modèle et qu'en augmentant la tension de réduction on obtiendra des amas ayant généralement des structures plus ordonnées (figure 11) [46-47].

Si la géométrie fractale permet donc de mieux analyser la forme des dépôts obtenus, elle peut également permettre d'établir un lien entre des mesures d'impédances électrochimiques du système et son évolution morphologique par le biais de la dimension fractale [48-51]. L'intérêt est alors de pouvoir mesurer la rugosité d'une électrode par des techniques électrochimiques et de pouvoir confronter les résultats obtenus aux mesures pouvant être faites par microrugosimétrie ou bien obtenues par analyse d'image sur des micrographies [52].

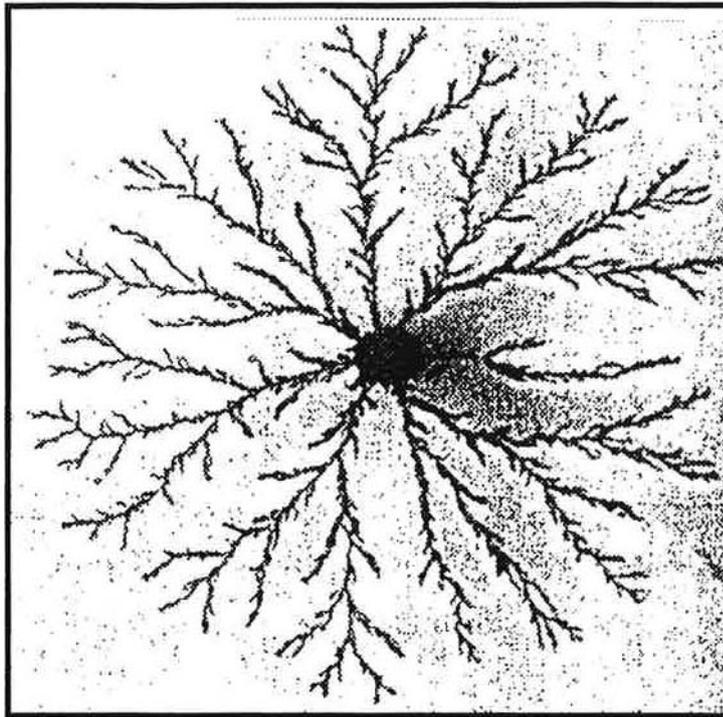
En résumé, on peut dire que si en dissolution à partir d'un profil régulier (sinusoïdal ou triangulaire) on observe un nivellement avec une conservation de la géométrie globale du profil, en revanche, dans la phase de dépôt, la rugosité de l'interface augmente, au point que l'on arrive à des morphologies extrêmement tourmentées et rugueuses qu'il peut être utile de caractériser par la géométrie fractale.

V) Originalité de la démarche entreprise

Comme nous venons de le voir, l'étude de l'évolution morphologique des interfaces a été entreprise par de nombreux chercheurs dans bien des domaines. Ces approches sont souvent très détaillées et très riches. Il semble cependant qu'on peut les compléter tant d'un point de vue expérimental que théorique. En ce qui concerne l'aspect analytique du problème, on peut dire que les auteurs ont généralement adopté deux attitudes. Soit ils se placent d'entrée dans un cas limite où l'on peut calculer assez aisément la distribution de courant à la surface de l'électrode et en déduire l'évolution morphologique. Soit ils font peu d'hypothèses simplificatrices et abordent directement le système d'équations différentielles rendant compte du phénomène physico-chimique étudié ; ils arrivent alors à des solutions très complexes où l'on a du mal à distinguer l'influence des divers paramètres sur l'évolution morphologique de l'interface.

Notre démarche a pour ambition de se situer entre ces deux extrêmes. Elle consiste à modéliser le système en mettant en lumière tous les phénomènes qui sont à l'origine de son évolution et à poser ensuite le système d'équations correspondant à cette modélisation. Pour ce faire, nous considérons un système solide (S)-interface (I)-liquide (L) situé dans un repère orthogonal (Ox,Oy,Oz). Ce dernier est lié au plan moyen de l'interface I et l'axe Ox est orienté perpendiculairement à ce plan. Dans un

(a)



(b)

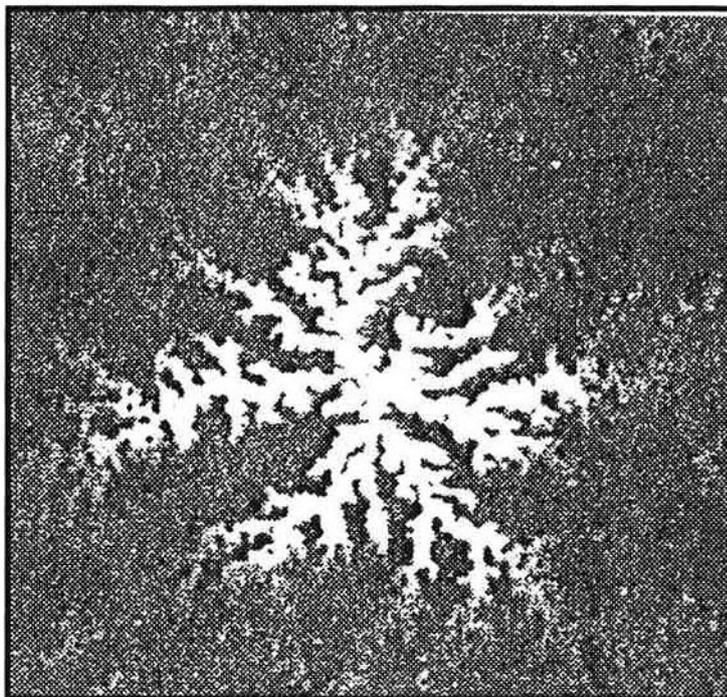


Figure10 : (a) Figure obtenue par simulation en s'appuyant sur le modèle d'agrégation par diffusion limitée [46].

(b) Fractale naturelle : dépôt de zinc dans une cuve à électrolyse [46].

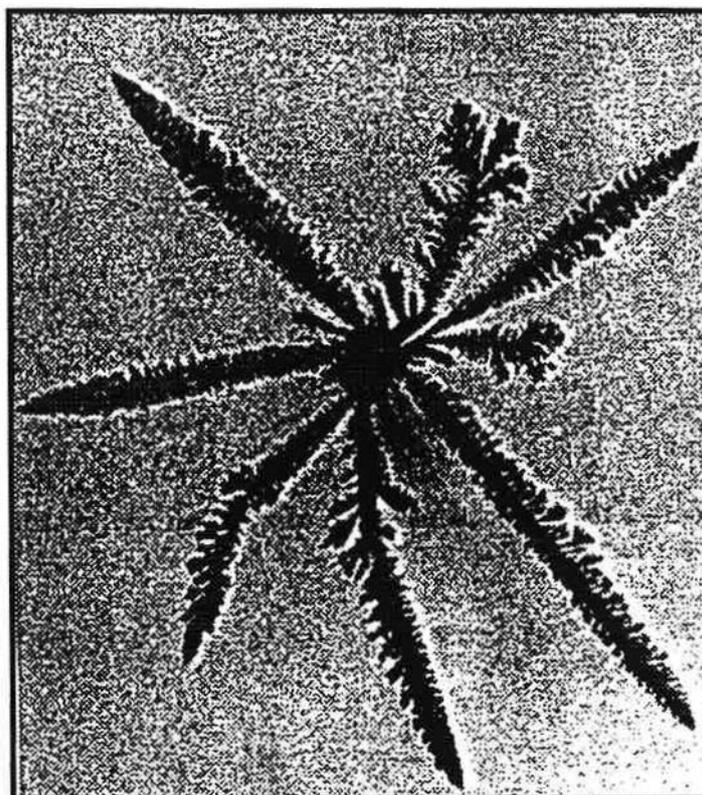


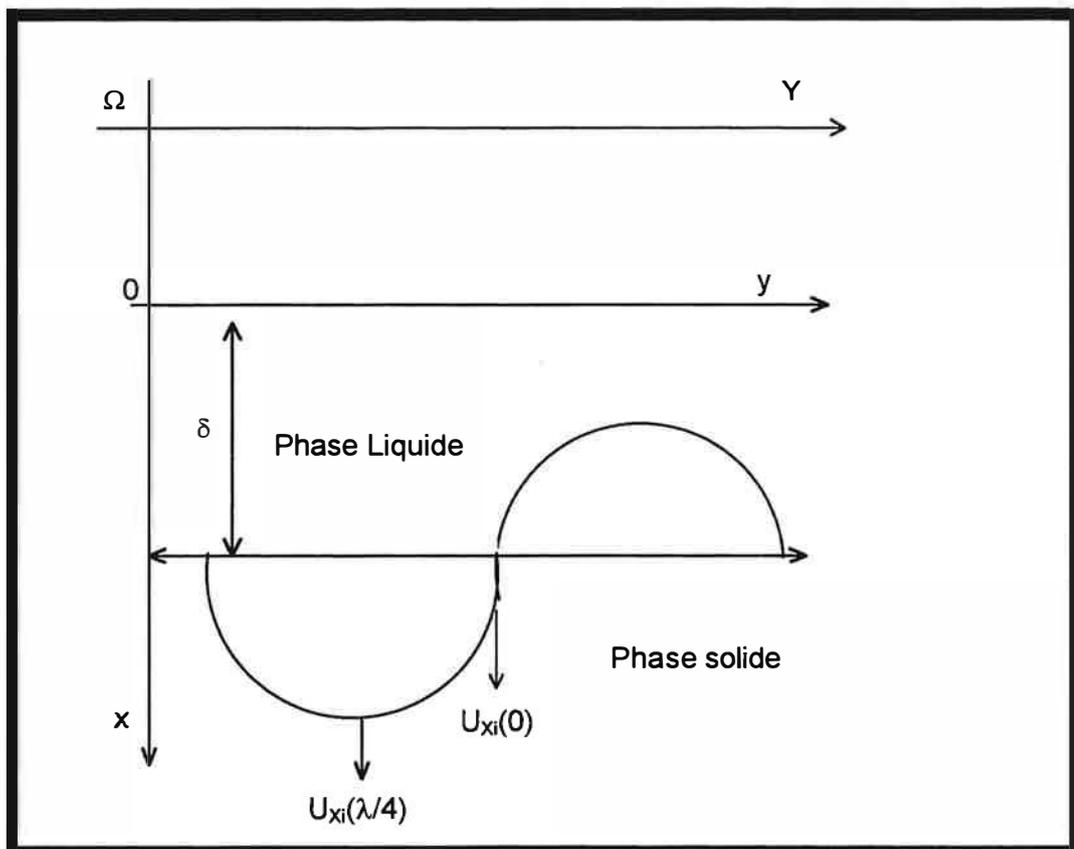
Figure 11 : Dépôt de zinc obtenu pour une tension plus élevée. La croissance fractale est alors remplacée par une structure dendritique [46].

souci de simplification on suppose que la surface métallique est à section sinusoïdale et que son équation dans le plan (Ox,Oy) est la suivante :

$$x(t) = \delta + b(t)\sin\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right)$$

où la variation de $b(t)$ au cours du temps traduit l'évolution de la morphologie de l'interface.

On peut aussi se placer dans un repère $(\Omega X, \Omega Y, \Omega Z)$ lié au solide S, d'axes parallèles respectivement à Ox, Oy, Oz. Dans ce repère, le plan moyen de I est animé d'un mouvement de translation dans la direction ΩX .



La considération de l'ensemble des mécanismes mis en jeu au cours du déplacement de l'interface, ainsi que des champs externes éventuels, permet de poser un système d'équations. En introduisant certaines hypothèses simplificatrices, la résolution de ce système permet théoriquement de calculer, en tout point de l'interface et à tout instant t , la composante $U_{xi}(y,t)$ de la vitesse de déplacement de l'interface suivant ΩX .

Si on choisit b suffisamment petit par rapport à certaines caractéristiques géométriques du système, on peut simplifier les équations en utilisant les développements de Taylor limités au premier ordre en b . On trouve alors que la composante $U_{xi}(y,t)$ peut être mise sous la forme :

$$U_{xi}(y,t) = U_{xi}^* + |U_{xi}^*| p(\lambda) b(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$$

Cette relation fait donc apparaître un paramètre $p(\lambda)$ que l'on appelle paramètre d'instabilité du système. Ce paramètre est donc calculable à partir des mécanismes physico-chimiques propres au système. Par exemple, dans le cadre d'un mécanisme réactionnel très simple où une seule espèce est créée à l'interface et diffuse dans une couche d'épaisseur constante par rapport au plan moyen de l'interface, on peut exprimer ce paramètre en fonction de caractéristiques cinétiques du système comme le coefficient de diffusion de l'espèce réactive ainsi que la dérivée de la vitesse de la réaction interfaciale par rapport à la concentration de cette espèce à l'interface [53-54] (Annexe II). On obtient alors l'expression suivante :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{v_{C_i}(C^*)} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)}$$

où U_{xi}^* représente la vitesse de déplacement du plan moyen de la sinusoïde dans le repère (Ox, Oy, Oz) , δ l'épaisseur de la couche limite, C^* la concentration à l'interface de l'espèce réactive pour une interface plane, C_i la concentration à l'interface de l'espèce réactive pour une interface sinusoïdale, D le coefficient de diffusion de l'espèce réactive et v_{C_i} la dérivée de la vitesse de la réaction interfaciale par rapport à la concentration à l'interface de l'espèce réactive.

Par définition, le paramètre $p(\lambda)$ peut être écrit sous la forme :

$$p(\lambda) = \frac{U_{xi}\left(\frac{\lambda}{4}\right) - U_{xi}(0)}{b|U_{xi}(0)|}$$

Ce paramètre d'instabilité $p(\lambda)$ correspond à l'augmentation relative d'amplitude de l'ondulation pour une avance (ou un recul) de son plan moyen correspondant à une unité de longueur.

Le signe de p nous renseignera sur le type d'évolution morphologique que l'on observe.

Si $p=0$, b reste constant : la morphologie de l'interface n'évolue pas.

Si p est positif, b croît : la rugosité de l'interface augmente. La forme plane de l'interface est instable.

Si p est négatif, b diminue : l'interface devient de plus en plus plane (effet de polissage). La forme plane de l'interface est stable.

La valeur absolue de p nous renseignera quant à elle sur l'efficacité de la cause considérée pour cette évolution, l'interface sinusoïdale s'aplanissant ou se perturbant d'autant plus vite que cette valeur absolue est élevée.

Nous savons que la morphologie de la surface réelle d'un échantillon, même parfaitement poli, est beaucoup plus complexe que le modèle à section sinusoïdale que nous avons présentée. On pourra modéliser la surface de l'échantillon de manière plus réaliste par un développement en série de Fourier.

Cependant, il faut noter que les hypothèses simplificatrices introduites au cours du calcul peuvent imposer des restrictions sur le choix de b : on est limité à des profils sinusoïdaux de faibles amplitudes relativement à l'épaisseur de la couche limite de diffusion. Par conséquent si la valeur de p nous renseigne sur les conditions d'apparition des instabilités, en aucun cas elle ne permet de prévoir leurs évolutions à long terme (pour une surface très perturbée, b ne sera plus suffisamment petit).

CHAPITRE II

**ETUDE
THERMODYNAMIQUE DU
SYSTEME
CUIVRE/EAU/AMMONIAC**

I) Introduction

La démarche entreprise nous conduira à étudier l'évolution morphologique d'un solide au cours de sa dissolution dans une phase liquide. Rappelons que l'un des objets de cette étude est de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion aqueuse et notamment de mieux connaître les processus qui conduisent à une localisation de la corrosion. Compte tenu de ce cadre de travail, nous étudierons la dissolution d'une électrode métallique dans une solution aqueuse.

Pour que les résultats obtenus ne présentent pas des difficultés excessives d'interprétation, il est souhaitable que le métal choisi soit corrodant dans un domaine où la phase solide stable est le métal lui-même. En se référant à l'atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C [61], on note qu'il existe peu de métaux purs d'usage courant qui répondent à ces exigences. Le métal qui remplit le mieux ces conditions tout en étant extrêmement pratique d'utilisation est le cuivre. En effet, le diagramme de Pourbaix (figure 12) de ce métal montre l'existence d'un domaine où le cuivre est corrodable tout en étant stable sous sa forme solide non oxydée. Par conséquent la phase solide la mieux adaptée pour notre étude est une électrode de cuivre pur.

Cette étude comportera nécessairement un aspect purement expérimental consistant en une série de mesures de la rugosité d'électrodes après des dissolutions de durées échelonnées. Mais cette caractérisation de l'évolution morphologique de l'interface solide-liquide au cours de la dissolution ne présentera un réel intérêt que si l'on peut la comparer à celle que prévoit le paramètre d'instabilité. Nous devons donc veiller à effectuer notre étude dans des conditions compatibles avec les hypothèses qui nous ont permis de calculer p .

Rappelons que ce paramètre est déterminé pour un solide pur S qui se dissout sous une seule forme soluble (S), cette espèce diffusant au sein de la solution dans une couche limite d'épaisseur constante par rapport au plan moyen de l'interface. Il est donc préférable de travailler dans des conditions où le cuivre se présente très majoritairement sous une seule forme en solution. En outre, si nous voulons que le système choisi soit morphologiquement instable en dissolution, il faut que le métal dissous accélère la réaction de dissolution.

Or il existe un milieu susceptible de favoriser la catalyse de la réaction de dissolution du cuivre par le métal dissous, c'est le milieu ammoniacal [62, 69]. En outre ce milieu est très intéressant pour l'étude des mécanismes de certains phénomènes de corrosion sous contrainte. Effectivement, de nombreuses études ont montré que l'ammoniac provoque la fissuration du laiton même dans des conditions de potentiel et de pH où le métal ne se passive pas (figure 13). Ce comportement est tout à fait insolite car en l'absence de film passif il est difficile de cerner les mécanismes qui conduisent à cette fissuration.

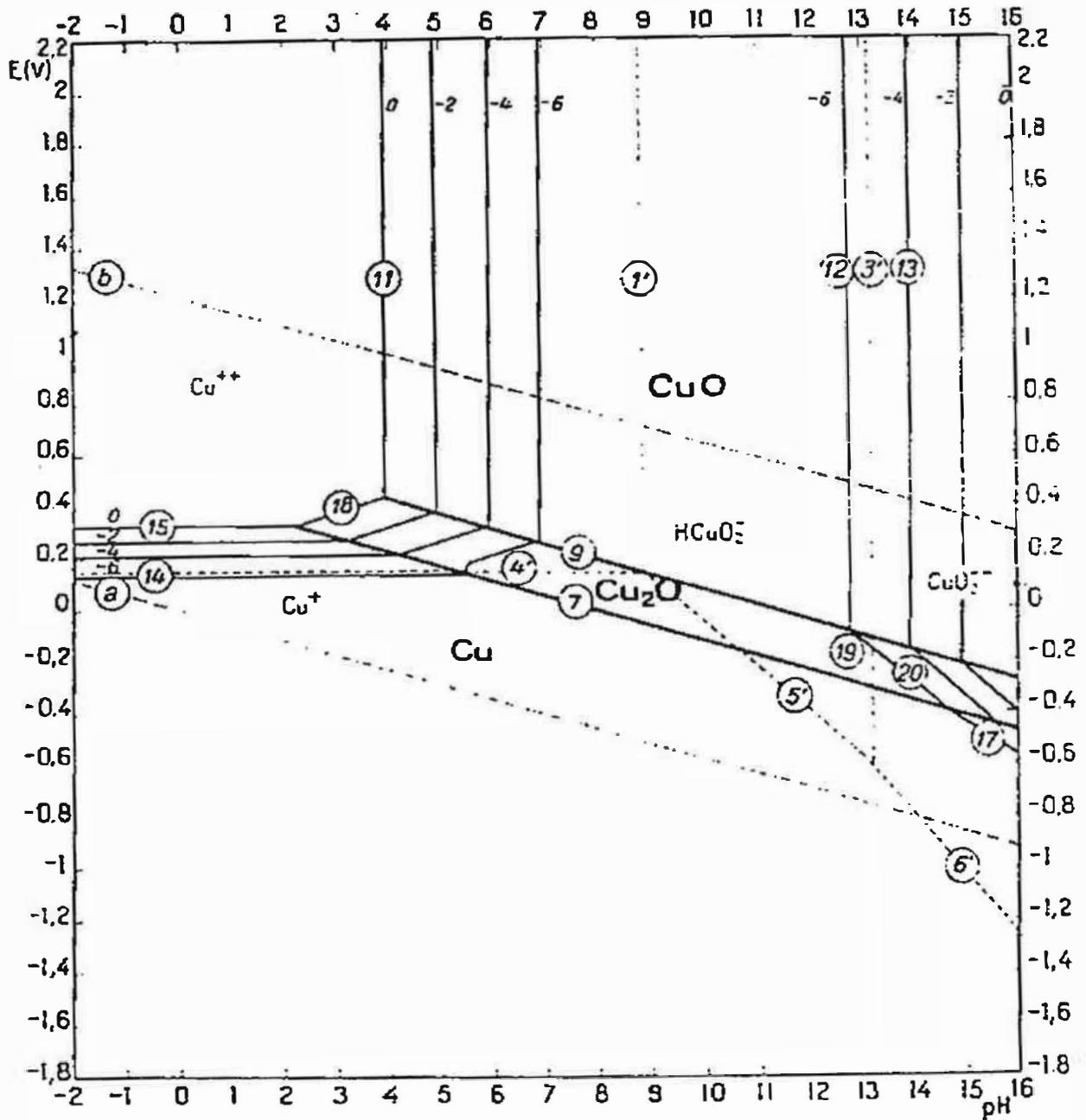


Figure 12 : Diagramme d'équilibres tension - pH du système cuivre - eau à 25 °C. Cette figure est établie en considérant comme corps solides : Cu, Cu₂O, CuO sans prendre en compte Cu(OH)₂ qui est moins stable que CuO à cette température [61].

Il existe de nombreux modèles de mécanismes qui expliquent la propagation d'une fissure dans un métal en corrosion sous contrainte [63-68], mais relativement peu de travaux ont été consacrés à leur amorçage. En général, l'amorçage des fissures dans le métal est expliqué par la rupture d'un film protecteur sous l'effet d'une contrainte mécanique. Mais la fissuration du laiton en présence d'ammoniac est observée même en absence de film passif décelable. Cette singularité a conduit à étudier de manière soutenue le système laiton-ammoniac, tant du point de vue de la chimie des solutions [68, 69] que du point de vue cinétique [70-73]. Ces études ont notamment montré que la vitesse de dissolution du laiton augmentait avec la concentration en cuivre dissous dans le domaine où l'on observe une fissuration transgranulaire du laiton en l'absence de film passif. Ce comportement est généralement expliqué par la formation en surface d'une couche déalliée poreuse et fragile formée par dissolution sélective.

Cependant, certains auteurs [74] ont montré que le cuivre pur dans une solution aqueuse d'ammoniac est également sensible à la corrosion sous contrainte, dans des conditions où le métal n'est pas passivé. Pour le métal pur, on ne peut pas évoquer la formation d'une couche déalliée. L'observation des éprouvettes a montré l'apparition d'une porosité de surface, que les auteurs expliquent par une dissolution préférentielle aux points où émergent des dislocations.

On peut également mettre en relation cette sensibilité du cuivre à la corrosion sous contrainte en milieu ammoniacal avec le fait que ce système est susceptible de conduire à des phénomènes d'autocatalyse et donc à des évolutions morphologiques non triviales (augmentation de la rugosité en dissolution, formation de cellules, etc...). La surface du cuivre devenue extrêmement tourmentée et légèrement poreuse pourrait devenir fragile comme la couche déalliée existant à la surface du laiton. Tous ces éléments laissent à penser que le système cuivre pur-solution aqueuse ammoniacale est particulièrement intéressant pour étudier les relations entre cinétique chimique et évolution morphologique.

II) Objectif de l'étude

Une partie de notre travail portera sur l'étude de la cinétique de dissolution du cuivre dans l'ammoniac pour caractériser l'influence du cuivre dissous sur la vitesse de dissolution. Cette étude sera grandement facilitée si le cuivre dissous se présente sous une forme unique. Il faudra donc s'assurer que dans les conditions électrochimiques pour lesquelles nous effectuons nos expérimentations, le cuivre dissous existe principalement sous une seule forme en solution.

Dès lors, avant d'aborder la caractérisation cinétique proprement dite, il faudra déterminer les conditions électrochimiques pour lesquelles une seule espèce soluble du cuivre est présente en solution. Ce travail nécessitera le recensement des espèces solubles du cuivre pour le système cuivre-eau-ammoniac. Puis, à partir des données thermodynamiques recueillies, nous évaluerons comment varient les concentrations de ces espèces en fonction du potentiel et du pH. Cette étude

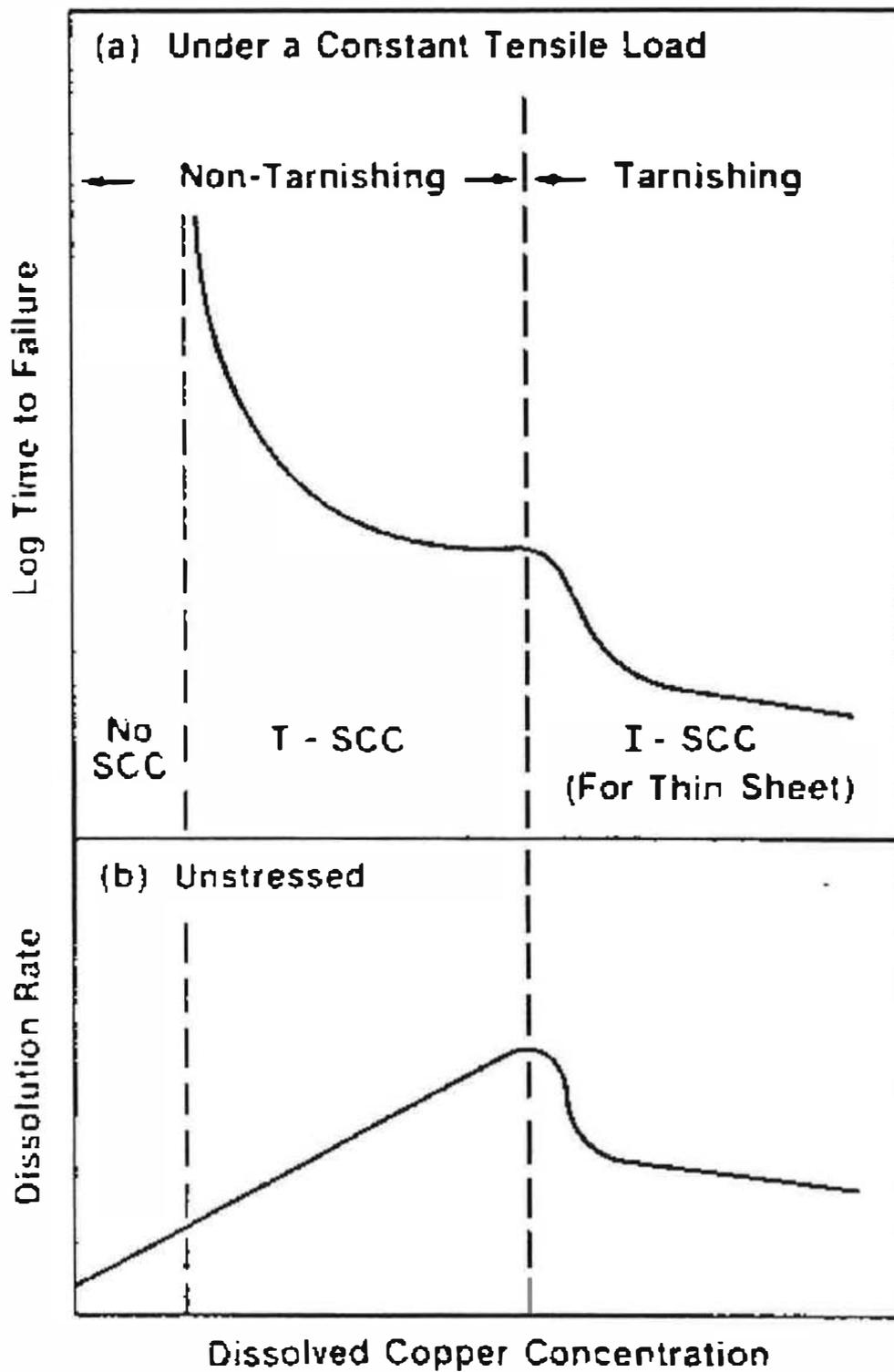
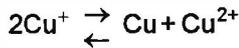


Figure 13 : Illustration schématique de l'effet de la concentration de cuivre dissous sur (a) le comportement du laiton en corrosion sous contrainte et (b) la vitesse de dissolution du laiton Cu-30Zn dans une solution aqueuse ammoniacale [70].

thermodynamique est effectuée pour une température de 30°C car c'est la température adoptée pour effectuer les expérimentations.

III) Etude simplifiée du système cuivre/eau/ammoniac

Le cuivre en solution présente deux degrés d'oxydation I et II. L'ion cuivreux Cu^+ est instable en solution. Il se dismute pour donner l'ion cuivrique Cu^{2+} selon la réaction ci-dessous :

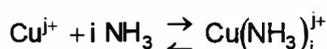


En solution aqueuse et en absence de complexant, l'ion Cu^{2+} est généralement l'espèce majoritaire. En outre, en milieu acide, les formes hydroxylées du Cu(II), telles que $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, deviennent très minoritaires et le cuivre dissous existe uniquement sous la forme de l'ion Cu^{2+} . Une étude a déjà été effectuée dans ces conditions mais en considérant que la vitesse de dissolution du cuivre en milieu acide n'augmentait pas avec la concentration de cet ion [58]. Nous avons donc changé de système pour obtenir un comportement non trivial en dissolution, ce qui pourrait être le cas pour le système cuivre-eau-ammoniac.

L'ammoniac étant un complexant beaucoup plus puissant [75] que l'eau, les complexes du cuivre avec l'ammoniac sont prédominants par rapport aux complexes hydroxylés du cuivre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$). Dès lors, une étude de la prédominance relative des complexes de Cu(I) et de Cu(II) en fonction de la concentration en ammoniac sera un préalable naturel à la détermination d'un diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre. Pour cette étude préalable nous confondrons activités et concentrations des espèces. En notant CU(I) la concentration globale de tous les complexes du Cu(I) et CU(II) celle des complexes du Cu(II), nous pourrions exprimer ces grandeurs par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \text{CU(I)} = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] \\ \text{CU(II)} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \end{cases}$$

En outre, les équilibres de complexation de Cu^+ et de Cu^{2+} avec l'ammoniac permettent de relier les concentrations des complexes obtenus aux concentrations des ions cuivreux et cuivriques ainsi qu'à celle de l'ammoniac. Ainsi pour j pouvant être égal à 1 ou 2 et i variant de 1 à 4, les espèces Cu^{j+} et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{j+}$ interviennent dans l'équilibre chimique suivant :



Dès lors, les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par l'équation suivante :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{j+}] = \frac{1}{K_{jNi}} [\text{Cu}^{j+}][\text{NH}_3]^i$$

K_{jNi} est relié aux constantes de dissociation K'_{Npi} , présentées en Annexe IV, par la relation

$K_{jNi} = \prod_{p=1}^i (K'_{Npi})$. Ces relations nous permettront d'exprimer les parts relatives de chaque complexe de

Cu(I) et de Cu(II) en fonction de la concentration en ammoniac. En adoptant la notation

$\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3])$, ces expressions prennent la forme suivante :

$$\left[\begin{aligned} \frac{[\text{Cu}^+]}{\text{Cu(I)}} &= \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{1N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{1N2} - 2\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{\text{Cu(I)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{1N1} - \text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{1N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{1N2} - 2\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{\text{Cu(I)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{1N2} - 2\text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{1N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{1N2} - 2\text{pNH}_3}} \\ \\ \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{\text{Cu(II)}} &= \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{\text{Cu(II)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{\text{Cu(II)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{\text{Cu(II)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}} \\ \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\text{Cu(II)}} &= \frac{10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}}{1 + 10^{\text{p}K_{2N1} - \text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N2} - 2\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N3} - 3\text{pNH}_3} + 10^{\text{p}K_{2N4} - 4\text{pNH}_3}} \end{aligned} \right.$$

A partir des grandeurs thermodynamiques choisies nous pouvons calculer les différentes constantes de complexation du cuivre par l'ammoniac (Annexe IV), ce qui donne :

$pK_{1N1} = 6,27$, $pK_{1N1} = 11,35$, $pK_{2N1} = 4,38$, $pK_{2N2} = 8,02$, $pK_{2N3} = 11,09$ et $pK_{1N1} = 13,42$

Ces valeurs permettent de tracer les diagrammes de prédominance ci-après :

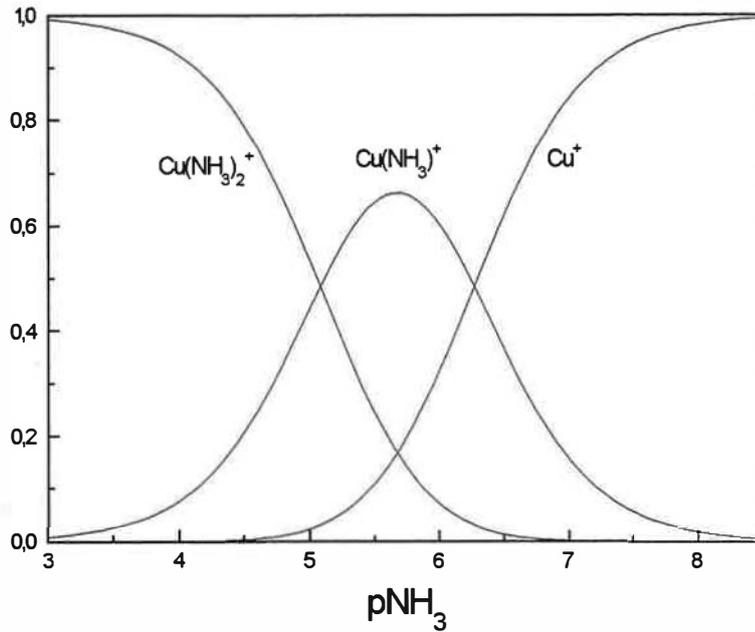


Figure 14 : Diagramme de prédominance relative des complexes amminés de Cu(I).

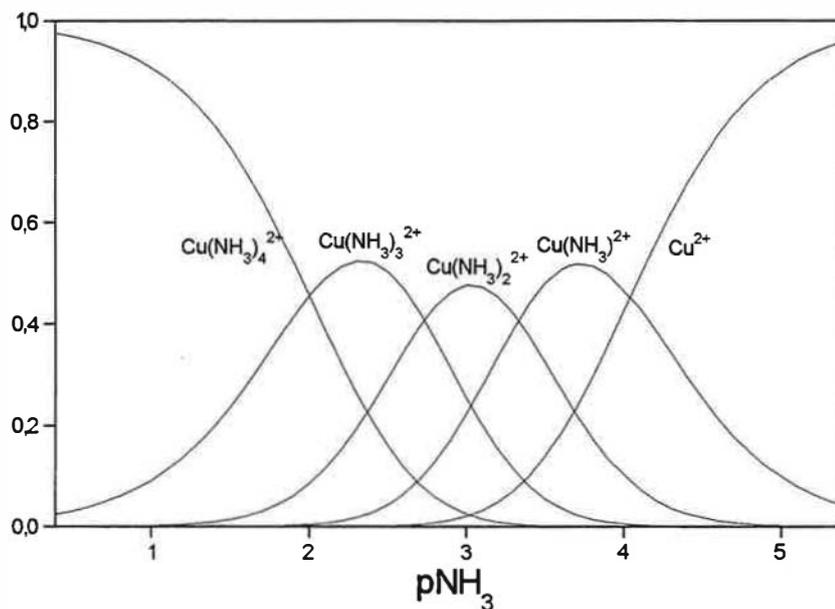


Figure 15 : Diagramme de prédominance relative des complexes amminés de Cu(II).

Ces diagrammes montrent qu'avec des concentrations d'ammoniac relativement élevées, à partir de $p\text{NH}_3 = 0$, c'est à dire $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol/L}$, le Cu(I) et le Cu(II) existent principalement sous leur forme la plus complexée. En outre, lorsque la solution est en contact avec du cuivre, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se réduit suivant la réaction :



Comme à 30 °C nous avons $pK_{\text{DN}} = -3,4$, nous en déduisons qu'en solution aqueuse $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ sera très largement majoritaire. Par conséquent, pour une concentration d'une mole par litre en ammoniac et en présence de cuivre, le cuivre dissous doit exister presque exclusivement sous la forme de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Le pH de la solution que nous utiliserons pour nos expérimentations peut également être un paramètre important. Si le pH est très élevé, les concentrations des complexes hydroxylés du cuivre peuvent devenir importantes. L'ajout d'un sel d'ammonium en concentration égale à celle de l'ammoniac, ce qui nous donnera une solution à effet tampon, peut permettre de remédier à cet inconvénient. La solution prendra alors un pH compris entre 9 et 10, qui sera suffisamment faible et peu sensible à l'évolution de la concentration en ammoniac. En outre, ce sel d'ammonium sera un électrolyte support permettant au transport de matière de se faire uniquement par diffusion. On peut envisager l'ajout de ce sel sous la forme de chlorure d'ammonium ou bien de sulfate d'ammonium. Comme l'ion chlorure peut complexer le cuivre alors que l'ion sulfate ne complexe pas le cuivre nous choisirons le sulfate d'ammonium.

IV) Etude thermodynamique du système cuivre/eau/ammoniac

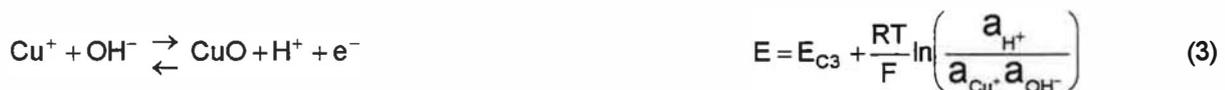
Le système adopté pour notre étude est le système cuivre-eau-ammoniac en présence de sulfates. La solution ammoniacale que nous utilisons est préalablement dégazée par un barbotage d'argon avant immersion de l'électrode de cuivre. Nous considérons que les mesures sont effectuées en l'absence de dioxyde de carbone et d'oxygène dissous. A partir des espèces de base introduites en solution, il peut apparaître d'autres espèces par des réactions chimiques en solution ainsi que par oxydation ou réduction sur l'électrode de cuivre. Notons à cet égard qu'en surface l'électrode peut être recouverte d'un oxyde de cuivre si cet oxyde est la phase solide stable. A notre connaissance nous pouvons obtenir les espèces présentées dans le tableau ci-dessous :

Espèces de base	Cu	H ₂ O	NH ₃	SO ₄ ²⁻
Espèces induites	Cu ₂ O CuO Cu ⁺ Cu ²⁺	H ⁺ OH ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₃ ²⁻ HSO ₃ ⁻ H ₂ SO ₃
Complexes formés	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ Cu(OH) ₃ ⁻ Cu(OH) ₄ ²⁻		Cu(NH ₃) ⁺ Cu(NH ₃) ₂ ⁺ Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	Cu(SO ₃) ⁻

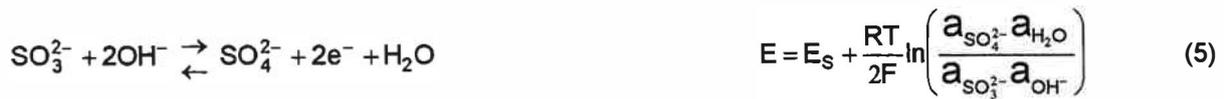
Ces différentes espèces sont reliées entre elles par des équilibres chimiques et électrochimiques que nous présentons ci-dessous, ainsi que les équations découlant de ces équilibres et mettant en relation les activités des espèces concernées.

EQUILIBRES ELECTROCHIMIQUES

- Réactions d'oxydation et de réduction des espèces du cuivre -



- Réaction de réduction des sulfates -



EQUILIBRES CHIMIQUES

- Réactions acido-basiques -

Pour l'eau :



Pour les sulfites :



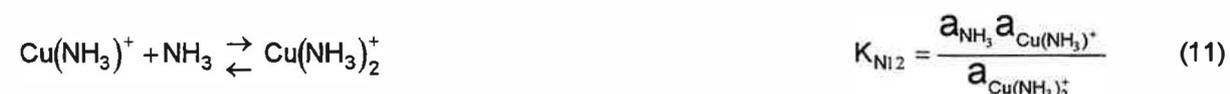
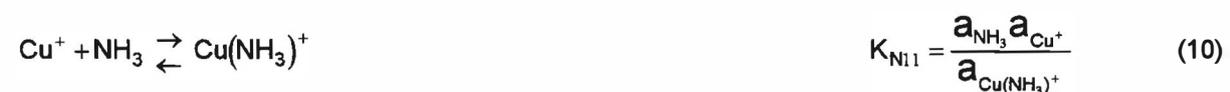
Pour l'ammoniac :



- Réactions de complexation -

Complexes de Cu⁺

avec l'ammoniac :



avec les sulfites :

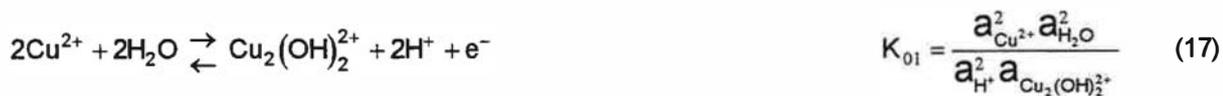


Complexes de Cu²⁺

avec l'ammoniac :



avec l'ion OH⁻ :



A ces équilibres chimiques et électrochimiques nous pouvons ajouter les équations qui expriment la conservation de la matière. Pour l'azote nous obtenons l'expression suivante :

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 2([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_N \quad (20)$$

Pour le soufre nous avons l'expression suivante :

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{Cu}(\text{SO}_3)^-] = C_S \quad (21)$$

Pour le cuivre nous obtenons l'expression suivante :

$$[\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Cu}(\text{SO}_3)^-] = C_{Cu} \quad (22)$$

La solution étant électriquement neutre nous avons également l'équation de conservation de la charge :

$$[\text{H}^+] + [\text{Cu}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 2[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] + 2[\text{Cu}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cu}(\text{SO}_3)^-] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + 2[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (23)$$

Nous avons vu que, pour le système utilisé, le cuivre peut se présenter sous trois formes solides différentes :

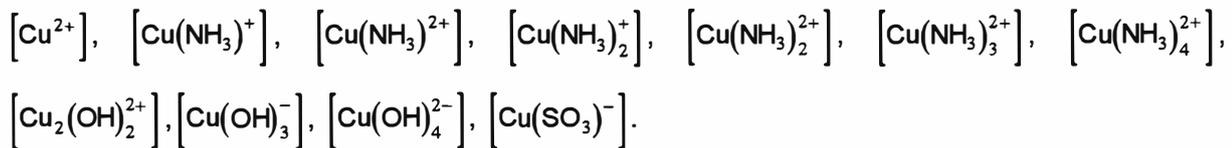
Cu, Cu₂O, CuO.

Nous avons également vu qu'en solution nous pouvons rencontrer les vingt espèces suivantes :

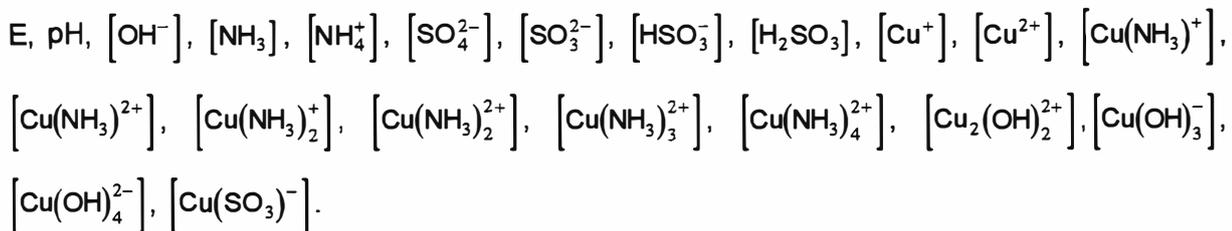
H₂O , H⁺, OH⁻, NH₃, H₂SO₃, Cu⁺, Cu²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, Cu(NH₃)⁺, Cu(NH₃)₂⁺, Cu(NH₃)₂²⁺, Cu(NH₃)₂⁺, Cu(NH₃)₃²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺, Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)₃⁻, Cu(OH)₄²⁻.

Si l'on considère que l'on ne peut pas a priori confondre activité et concentration des espèces en solution nous voyons que l'état du système dépend des paramètres suivants :

E, pH, a_{H₂O}, a_{OH⁻}, a_{NH₃}, a_{NH₄⁺}, a_{SO₄²⁻}, a_{SO₃²⁻}, a_{HSO₃⁻}, a_{H₂SO₃}, a_{SO₄²⁻}, a_{Cu⁺}, a_{Cu²⁺}, a_{Cu(NH₃)⁺}, a_{Cu(NH₃)₂⁺}, a_{Cu(NH₃)₂²⁺}, a_{Cu(NH₃)₂⁺}, a_{Cu(NH₃)₃²⁺}, a_{Cu(NH₃)₄²⁺}, a_{Cu₂(OH)₂²⁺}, a_{Cu(OH)₃⁻}, a_{Cu(OH)₄²⁻}, a_{Cu(SO₃)⁻}, [H⁺], [OH⁻], [NH₃], [NH₄⁺], [SO₄²⁻], [SO₃²⁻], [HSO₃⁻], [H₂SO₃], [Cu⁺],



Nous avons donc recensé 44 inconnues intervenant dans les 23 relations que nous avons établies. Il faut dès à présent noter que ces grandeurs inconnues ne sont pas indépendantes puisque, lorsque la concentration de chaque espèce en solution est fixée, la force ionique de la solution est connue et alors on peut calculer leur activité. Finalement le système est parfaitement défini lorsqu'on connaît les paramètres suivants :



Nous avons 21 inconnues reliées par 23 relations mathématiques. Il faut cependant noter que parmi ces 23 relations, 21 seulement interviennent simultanément. En effet, les équilibres (1), (2), (3), en relation avec la dissolution du cuivre, ne peuvent exister simultanément que sur certaines frontières des domaines de stabilité relative des formes solides du cuivre. A l'intérieur des domaines, la forme stable est soit Cu, soit Cu₂O, soit CuO.

On voit donc que notre étude présente deux aspects. Dans un premier temps il faudra déterminer quelle est la phase solide stable en fonction des conditions physico-chimiques du système. Ensuite, dans le domaine de stabilité de chaque phase, nous pourrons étudier la composition de la solution avec les équations (1), (2) ou (3) et les équations (4)-(23).

Ayant 21 équations pour 21 paramètres à déterminer nous voyons que si C_{Cu}, C_S, C_N sont connus le système est parfaitement déterminé. Par conséquent pour avoir deux degrés de liberté et pouvoir étudier l'évolution de la composition de la solution en fonction des paramètres classiques que sont le potentiel et le pH, nous devons fixer uniquement un paramètre. C'est ce que nous allons faire en effectuant notre calcul pour C_N fixé, C_{Cu} et C_S étant des variables d'ajustement.

Cette étude nécessitera le calcul de constantes et de potentiels d'équilibres à partir des données thermodynamiques recueillies. Ce calcul sera complété par la détermination des coefficients d'activités des espèces en solution afin que les grandeurs obtenues relient entre elles les concentrations des espèces en solution et non pas leur activité. Ces calculs sont regroupés dans les annexes III et IV.

V) Diagramme de stabilité des différents phases solides du cuivre

Les formes solides provenant de l'oxydation du cuivre sont Cu₂O (degré I pour Cu) et CuO (degré II). La forme Cu(OH)₂ n'est pas stable à cette température [61]. Nous allons donc avoir trois domaines de stabilité à déterminer, le premier pour le cuivre métallique Cu, le second pour Cu₂O et un dernier pour CuO. Bien entendu, c'est en augmentant le potentiel qu'on passera de la forme Cu à la forme Cu₂O puis CuO.

Nous allons déterminer une première frontière entre les zones de stabilité de Cu et Cu₂O, qui correspond à l'équilibre :



cet équilibre conduisant à la relation :

$$E = E_{1a} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}} \right)$$

Numériquement et en V par rapport à ENH, cette relation devient :

$$E = 0,471 - 0,06\text{pH}$$

Cette courbe est, dans un diagramme E - pH de type Pourbaix, une droite au-dessus de laquelle Cu₂O est stable et en dessous de laquelle Cu est stable.

En reprenant le raisonnement pour Cu₂O/CuO il vient :



Cette équilibre conduit à la relation:

$$E = E_{2a} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}} \right)$$

ce qui donne numériquement :

$$E = 0,641 - 0,06\text{pH}$$

Au dessus de cette oblique c'est CuO qui est stable et en dessous Cu₂O. Ces données nous permettent de tracer le diagramme ci après :

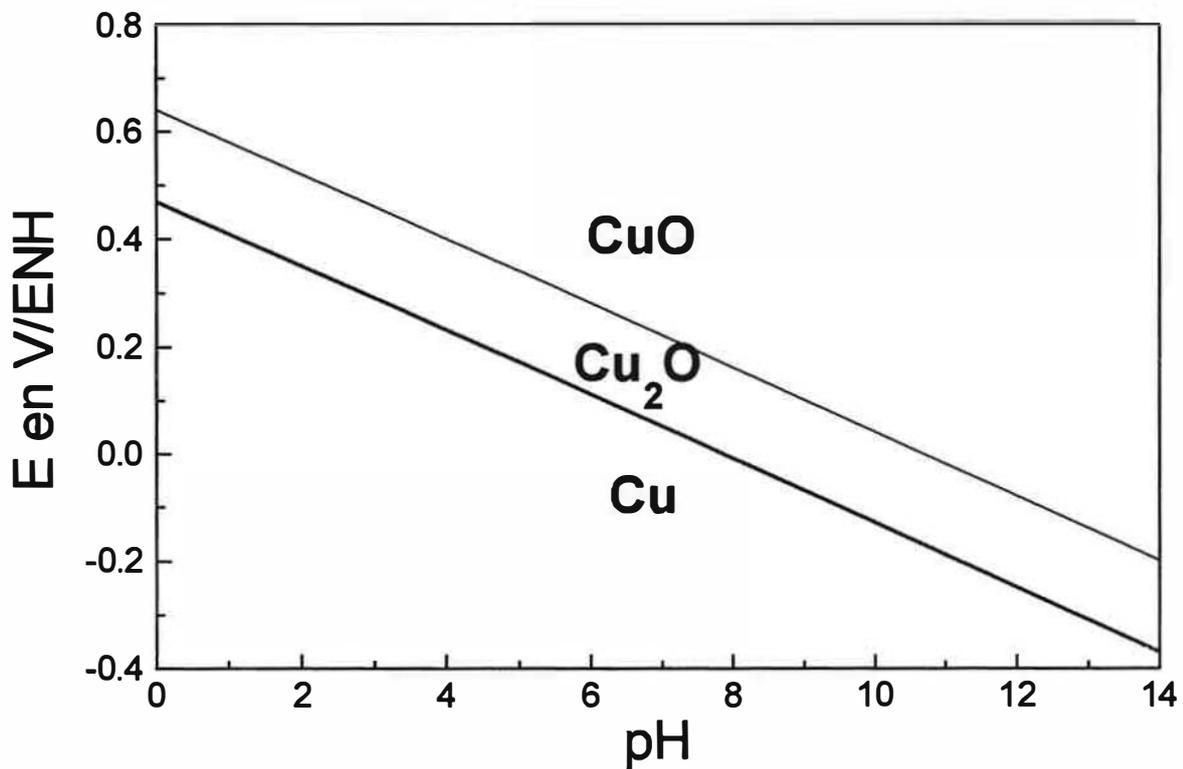
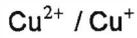


Figure 16 : Diagramme de stabilité des formes solides du cuivre à 30°C.

VI) Diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre

Les espèces dissoutes du cuivre peuvent exister sous ces différentes formes : Cu⁺, Cu²⁺, Cu(NH₃)⁺, Cu(NH₃)²⁺, Cu(NH₃)₂⁺, Cu(NH₃)₂²⁺, Cu(NH₃)₃²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺, Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)₃⁻, Cu(OH)₄²⁻, Cu(SO₃)⁻.

Nous voyons qu'outre les formes non complexées Cu^+ et Cu^{2+} , nous avons deux catégories d'espèces : les complexes du cuivre avec l'ammoniac et les autres complexes (avec OH^- et SO_3^{2-}). Comme à forte concentration d'ammoniac nous pouvons supposer que les espèces appartenant à la première catégorie seront prédominantes, nous pouvons déjà étudier dans quelles conditions les autres espèces peuvent être prédominantes entre elles.



Ces deux espèces sont reliées entre elles par l'équilibre (4) ce qui donne au niveau des concentrations :

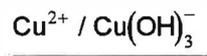
$$E = E'_{c4} + \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right)$$

La courbe séparant les zones de prédominance de ces deux espèces est obtenue pour :

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \quad \text{ce qui se traduit par la relation } E = E'_{c4}$$

ce qui donne numériquement :

$E = 0,148$



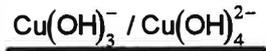
Ces deux espèces sont reliées entre elles par l'équilibre (18), ce qui donne au niveau des concentrations :

$$K'_{02} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{a_{\text{H}^+}^3 [\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}$$

Pour ces deux espèces l'équation de la courbe séparant la zone de prédominance des deux espèces est la suivante :

$\text{pH} = 8,75$

Donc pour les pH plus basiques que 8,75, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ devient prépondérant par rapport à Cu^{2+} .



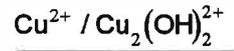
Ces deux espèces sont reliées entre elles par l'équilibre (19), ce qui donne au niveau des concentrations :

$$K'_{03} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{a_{\text{H}^+}^4 [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]}$$

Pour ces deux espèces l'équation de la courbe séparant la zone de prédominance des deux espèces est la suivante :

pH = 11,78

Donc pour les pH plus basiques que 11,78, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ devient prépondérant par rapport à $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$.



Ces deux espèces sont reliées entre elles par l'équilibre (17), ce qui donne au niveau des concentrations :

$$K'_{01} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{a_{\text{H}^+}^2 [\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]}$$

Cette équation peut également se noter de la manière suivante :

$$\text{Log} \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_2(\text{OH}_2^{2+})]} \right) = -\log[\text{Cu}^{2+}] - pK'_{01} - 2\text{pH} \tag{26}$$

La courbe séparant les zones de prédominance de ces deux espèces est obtenue pour :

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]} = 1 \text{ ce qui se traduit par la relation suivante : } \log[\text{Cu}^{2+}] + pK'_{01} + 2\text{pH} = 0$$

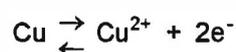
Numériquement cette relation devient :

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 10,63 - 2\text{pH} \quad (27)$$

Cette relation devient une expression liant E et pH lorsqu'on considère quelle est l'espèce solide qui est stable. On obtient alors :

Pour Cu stable :

L'équation chimique qui décrit l'équilibre entre Cu^{2+} et Cu est la suivante :



Dans ce cas $[\text{Cu}^{2+}]$ est relié au potentiel par l'expression ci dessous :

$$E = E'_{\text{cs}} + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}]$$

La relation (27) devient alors :

$$2\text{pH} + \frac{E - E'_{\text{cs}}}{0,03} = -\text{pK}'_{01}$$

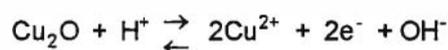
ce qui donne numériquement :

$$E = 0,645 - 0,06\text{pH}$$

Dans le diagramme E-pH, Cu^{2+} est prépondérant par rapport à $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ en dessous de cette droite. Or comme Cu n'est stable que dans la zone située sous la droite $0,471 - 0,06\text{pH}$, on peut considérer que, lorsque Cu est la phase solide stable, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ n'est jamais prépondérant.

Pour Cu_2O stable :

Cu^{2+} est en équilibre avec la phase solide par la relation :



Dans ce cas $[Cu^{2+}]$ est relié au potentiel par l'expression :

$$E = E'_{C6} + 0,03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]^2 [OH^-]}{a_{H^+}} \right)$$

La relation (27) devient alors :

$$2pH + \frac{E - E'_{C6}}{0,06} - pH + \frac{pK'_e}{2} = -pK'_{01}$$

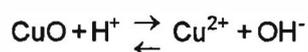
ce qui se traduit numériquement par la relation suivante :

$$E = 0,823 - 0,06pH$$

Dans le diagramme E-pH , en dessous de cette droite, Cu^{2+} est prépondérant par rapport à $Cu_2(OH)_2^{2+}$. Or comme Cu_2O n'est stable que dans la zone située sous la droite $0,641 - 0,06pH$, on peut considérer que, lorsque Cu_2O est la phase solide stable, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ n'est jamais prépondérant.

Pour CuO stable :

Cu^{2+} est en équilibre avec la phase solide par la relation :



Dans ce cas, $[Cu^{2+}]$ est relié au pH par l'expression :

$$K'_{C1} = \frac{a_{H^+}}{[Cu^{2+}][OH^-]}$$

ce que l'on peut également noter :

$$\log[Cu^{2+}] + 2 pH = pK'_e + pK'_{C1}$$

La relation (26) devient alors :

$$\text{Log} \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]} \right) = -\text{pK}'_e - \text{pK}'_{c1} - \text{pK}'_{o1}$$

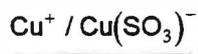
Puisque nous avons (Annexe IV), $\text{pK}'_{c1} = -6,13$, $\text{pK}'_e = 13,73$ et $\text{pK}'_{o1} = 10,63$, il vient :

$$\text{Log} \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]} \right) = 3,03$$

D'où l'on tire:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}]} > 1$$

Nous pouvons donc considérer que, lorsque CuO est la phase solide stable, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ n'est jamais prépondérant. On peut donc en conclure que cette espèce ne peut jamais être prépondérante sur Cu^{2+} et que par conséquent elle n'apparaîtra pas dans le diagramme de prédominance.



Ces deux espèces sont reliées entre elles par l'équilibre (13) ce qui donne au niveau des concentrations :

$$K'_{cs} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{SO}_3)^-]}$$

Comme $\text{pK}'_{cs} = -68,74$ nous avons toujours :

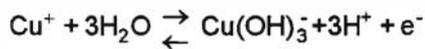
$$\frac{K'_{cs}}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}(\text{SO}_3)^-]} \ll 1$$

Par conséquent Cu^+ est toujours prépondérant sur $\text{Cu}(\text{SO}_3)^-$, ce qui signifie que cette dernière espèce n'apparaîtra pas dans le diagramme de prédominance.

A partir des calculs déjà effectués nous pouvons tracer un premier diagramme de prédominance, relatif aux espèces du cuivre dissous en solution autres que les complexes du cuivre avec l'ammoniac. Dans ce diagramme nous verrons apparaître les espèces Cu^{2+} , Cu^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Les frontières $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ sont déjà connues pour tracer un tel diagramme. Il nous reste donc à préciser les frontières $\text{Cu}^+ / \text{Cu}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}^+ / \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

$\text{Cu}^+ / \text{Cu}(\text{OH})_3^-$

Ces deux espèces sont reliées par l'équilibre suivant :



Ce qui donne pour les concentrations des espèces :

$$E = E'_{\text{C7}} + 0,06 \log \left(\frac{a_{\text{H}^+}^3 [\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Cu}^+]}\right)$$

La frontière séparant les domaines de prédominance de Cu^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ est obtenue pour :

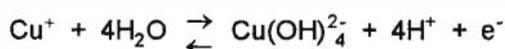
$$\frac{[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \text{ ce qui se traduit par la relation } E = E'_{\text{C7}} - 0,18\text{pH}$$

Numériquement cette relation s'écrit :

$$E = 1,724 - 0,18\text{pH}$$

$\text{Cu}^+ / \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$

Ces deux espèces sont reliées par l'équilibre suivant :



ce qui donne pour les concentrations des espèces concernées par cette équilibre :

$$E = E'_{C8} + 0,06 \log \left(\frac{a_H^4 [Cu(OH)_4^{2-}]}{[Cu^+]}\right)$$

La frontière est obtenue pour :

$$\frac{[Cu(OH)_4^{2-}]}{[Cu^+]} = 1 \text{ ce qui se traduit par l'équation } E = E'_{C8} - 0,24pH$$

Numériquement cette relation s'écrit :

$$E = 2,431 - 0,24pH$$

Ces équations permettent de tracer le diagramme ci-dessous :

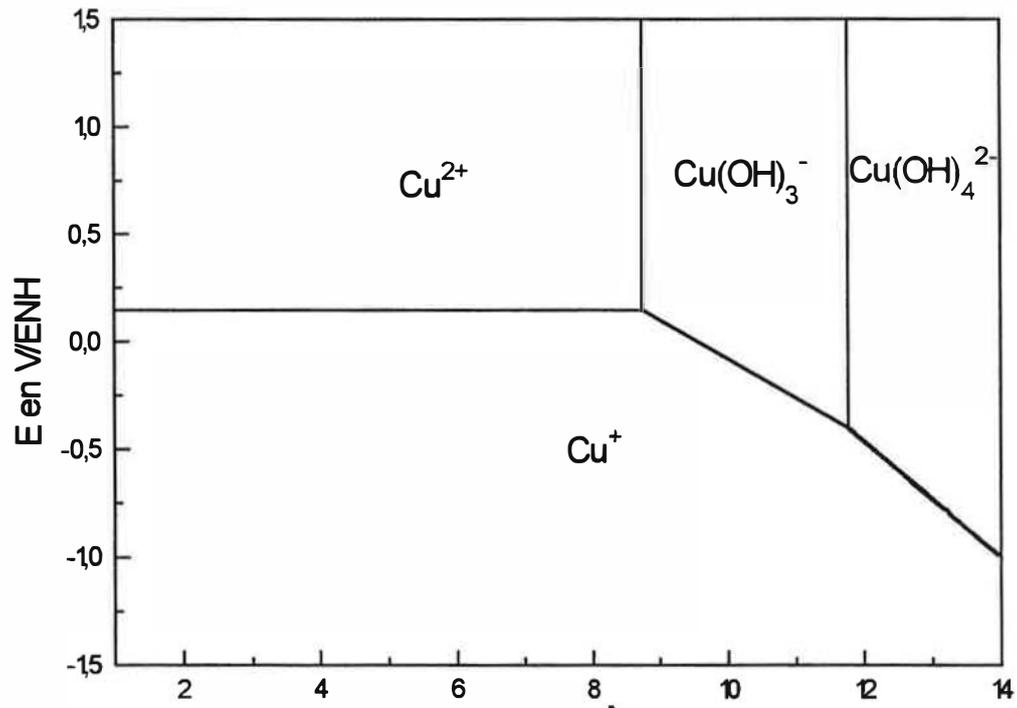
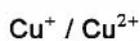
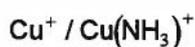


Figure 17 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre-eau à 30°C pour les formes solubles du cuivre.

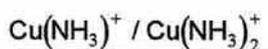
A présent nous allons nous intéresser aux prédominances relatives des complexes que forme le cuivre avec l'ammoniac. Pour présenter un tel diagramme ce ne sont plus le potentiel et le pH mais plutôt E et pNH₃ qui sont les variables naturelles, puisque les concentrations de ces complexes dépendent essentiellement de la concentration en ammoniac. Nous allons déterminer et tracer ce diagramme en reprenant la même démarche que précédemment mais pNH₃ remplacera le pH dans les équations des frontières entre les zones de prédominances de différentes espèces.



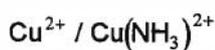
E = 0,148



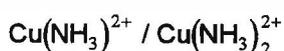
pNH₃ = 6,37



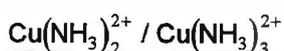
pNH₃ = 5,08



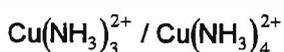
pNH₃ = 4,38



pNH₃ = 3,64



pNH₃ = 3,07



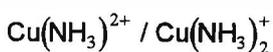
pNH₃ = 2,33



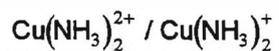
E = 0,524 - 0,06pNH₃



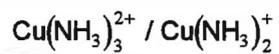
E = 0,831 - 0,12pNH₃



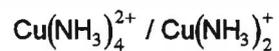
E = 0,567 - 0,06pNH₃



$$E = 0,348$$



$$E = 0,164 + 0,06\text{pNH}_3$$



$$E = 0,041 + 0,12\text{pNH}_3$$

Ce qui permet de tracer le diagramme ci-dessous :

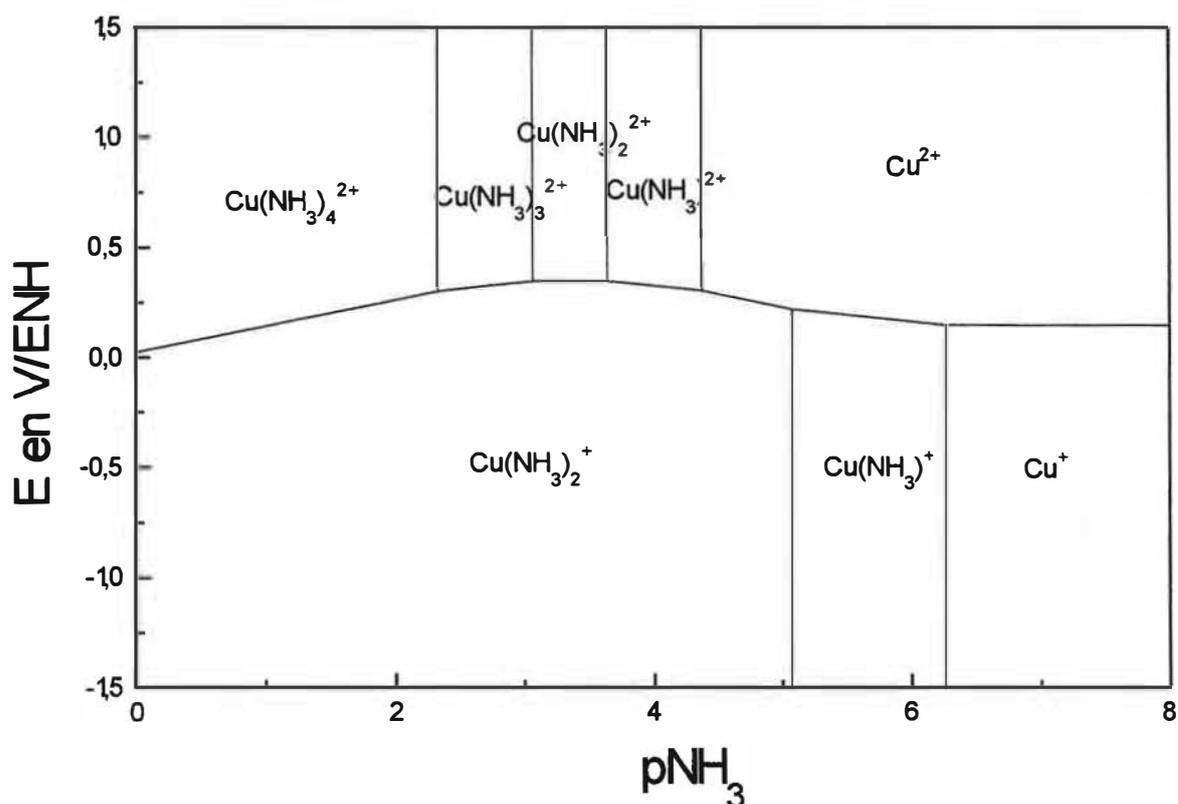


Figure 18 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre-ammoniac à 30°C pour les formes solubles du cuivre.

Ce diagramme illustre bien le fait qu'à partir d'une concentration relativement faible d'ammoniac ce sont les complexes amminés qui deviennent prédominants ce qui rend compte du fort pouvoir complexant de l'ammoniac.

Si l'on veut présenter un diagramme de prédominance faisant intervenir toutes les espèces solubles du cuivre que nous avons recensées, il sera nécessaire de pouvoir représenter les frontières entre les zones de prédominance des différents complexes amminés du cuivre dans un diagramme E - pH, ce qui revient à pouvoir exprimer pNH_3 en fonction du potentiel et du pH. Cette opération sera possible par l'intermédiaire de l'équation de conservation de la matière en azote (20) rappelée ci-dessous :

$$[NH_3] + [NH_4^+] + [Cu(NH_3)^+] + [Cu(NH_3)_2^{2+}] + 2\left([Cu(NH_3)_2^+] + [Cu(NH_3)_2^{2+}]\right) + 3[Cu(NH_3)_3^{2+}] + 4[Cu(NH_3)_4^{2+}] = C_N$$

Par le biais des équilibres de complexation, nous pouvons exprimer le premier terme comme un polynôme de la concentration en ammoniac, ce qui donne :

$$[NH_3] \left(1 + \frac{a_{H^+}}{K'_N} \right) + [Cu^+] \left(K_{1N1}[NH_3] + 2K_{1N2}[NH_3]^2 + \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \left(K_{2N1}[NH_3] + 2K_{2N2}[NH_3]^2 + 3K_{2N3}[NH_3]^3 + 4K_{2N4}[NH_3]^4 \right) \right) = C_N$$

$$K'_N = \frac{[NH_3]a_{H^+}}{[NH_4^+]}$$

est la constante de dissociation de l'ion ammonium et nous avons $pK'_N = 9,59$.

Les constantes K_{1N1} , K_{1N2} , K_{2N1} , K_{2N2} , K_{2N3} , K_{2N4} sont calculées à partir des constantes de dissociation des ions cuivreux et cuivrique et nous rappelons ci-dessous les valeurs que prennent ces constantes :

$pK_{1N1} = -6,27$	$pK_{2N2} = -8,02$
$pK_{1N2} = -11,35$	$pK_{2N3} = -11,09$
$pK_{2N1} = -4,38$	$pK_{2N4} = -13,42$

En outre, nous pouvons exprimer $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$ en fonction des conditions de potentiel et de pH.

En effet à l'équilibre les concentrations des ions cuivreux et cuivriques sont reliées entre elles par la relation (4) ce qui donne :

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 10^{\left(\frac{E - E^*_{Cu}}{0,06} \right)}$$

Nous pouvons également exprimer la concentration en ions cuivreux mais l'expression obtenue dépendra de la phase solide qui sera stable. Nous obtiendrons donc :

Pour Cu stable

$$[Cu^+] = 10^{\left(\frac{E-E'_{c1}}{0,06}\right)}$$

Pour Cu₂O stable

$$[Cu^+] = K'_C a_{H^+}$$

$$\text{avec } K'_C = \frac{10^{\left(\frac{E'_{c4}-E'_{c2}}{0,06}\right)}}{K'_e}$$

Pour CuO stable

$$[Cu^+] = \frac{(a_{H^+})^2}{K'_e} \times 10^{\left(\frac{E'_{c3}-E}{0,06}\right)}$$

Nous obtenons donc une équation différente pour chaque domaine de stabilité d'une phase solide. Les équation liant E, pH et pNH₃ sont les suivantes pour chaque domaine de stabilité :

Cu stable

$$pH = pK'_N - pNH_3 - \log \left[C_N - 10^{-pNH_3} - \left(10^{\left(\frac{E-E'_{c1}}{0,06}\right)} \left(A + B \times 10^{\left(\frac{E-E'_{c4}}{0,06}\right)} \right) \right) \right] \quad (28)$$

Cu₂O stable

$$pH = -\log(C_N - 10^{-pNH_3}) + \log \left[10^{pK'_N - pNH_3} + K'_C \left(A + B \times 10^{\left(\frac{E-E'_{c4}}{0,06}\right)} \right) \right] \quad (29)$$

CuO stable

$$E = E'_{c3} - 0,06 \log \left(\frac{C_N - B \times 10^{\left(\frac{E'_{c3}-E'_{c4}}{0,06}\right)} \times 10^{(pK'_e - 2pH)} - 10^{-pNH_3} \times (1 + 10^{pK'_N - pH})}{A \times 10^{(pK'_e - 2pH)}} \right) \quad (30)$$

Avec A et B qui sont des fonctions de pNH_3 qui prennent la forme suivante :

$$\begin{cases} A = 10^{6,27-pNH_3} + 2 \cdot 10^{11,35-2pNH_3} \\ B = 10^{4,38-pNH_3} + 2 \cdot 10^{8,02-2pNH_3} + 3 \cdot 10^{11,09-3pNH_3} + 4 \cdot 10^{13,42-4pNH_3} \end{cases}$$

Ces relations permettent d'exprimer, dans un diagramme tension - pH, les frontières entre les zones de prédominance des complexes amminés du cuivre et celles des autres espèces solubles du cuivre. Les équations de ces frontières sont des relations où le potentiel est fonction affine du pH et de pNH_3 . Par exemple, la courbe séparant le domaine de prédominance de $Cu(OH)_4^{2-}$ de celui de $Cu(NH_3)_2^+$ est obtenue pour $E = 3,119 - 0,24pH - 0,12pNH_3$.

Cette relation permet d'exprimer pNH_3 en fonction du pH et de E. Dès lors, les expressions (28), (29) et (30) deviennent des relations liant la tension et le pH. Alors, pour une valeur de pH donnée, les relations (28), (29) et (30) nous permettent d'obtenir trois valeurs de potentiel E_1 , E_2 et E_3 . L'aire correspondant au domaine de prédominance de $Cu(NH_3)_2^+$ est la réunion des surfaces A_1 , A_2 et A_3 définies de la manière suivante :

$$A_1 : \begin{cases} E \leq E_1 \\ E \leq 0,471 - 0,06 pH \end{cases} \quad \text{zone obtenue pour le domaine de stabilité de Cu.}$$

$$A_2 : \begin{cases} E \leq E_2 \\ 0,641 - 0,06 pH \geq E \geq 0,471 - 0,06 pH \end{cases} \quad \text{zone obtenue pour le domaine de stabilité de } Cu_2O.$$

$$A_3 : \begin{cases} E \geq E_3 \\ E \geq 0,641 - 0,06 pH \end{cases} \quad \text{zone obtenue pour le domaine de stabilité de CuO.}$$

Ainsi, les frontières entre les domaines de prédominance des différents complexes du Cu(II) qui, dans le diagramme E - pNH_3 , correspondent à des verticales obtenues pour une valeur constante de pNH_3 , prennent, dans un diagramme E - pH, la forme qui est présentée sur la figure 19. Sur la figure 20 nous représentons sur le même graphique les courbes séparant les domaines de prédominance relative de $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_4^{2-}$ (représentée en trait plein) et ceux de $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (représentée en pointillé). Il n'existe pas d'intersection entre le domaine où $Cu(OH)_3^-$ est supérieur à $Cu(OH)_4^{2-}$ et celui où il est supérieur à $Cu(NH_3)_4^{2+}$, par conséquent l'espèce $Cu(OH)_3^-$ ne sera jamais prédominante pour une quantité d'azote fixée à 2 mol/L.

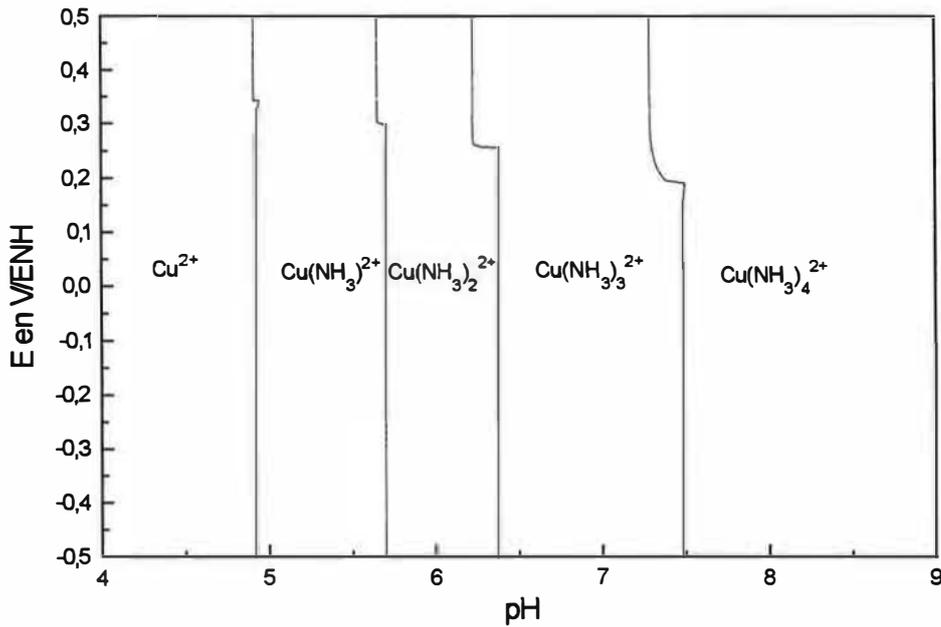


Figure 19 : Représentation dans un diagramme tension - pH des domaines de prédominance relative des complexes aminés de Cu(II) pour une quantité d'azote fixée à 2 mol/L.

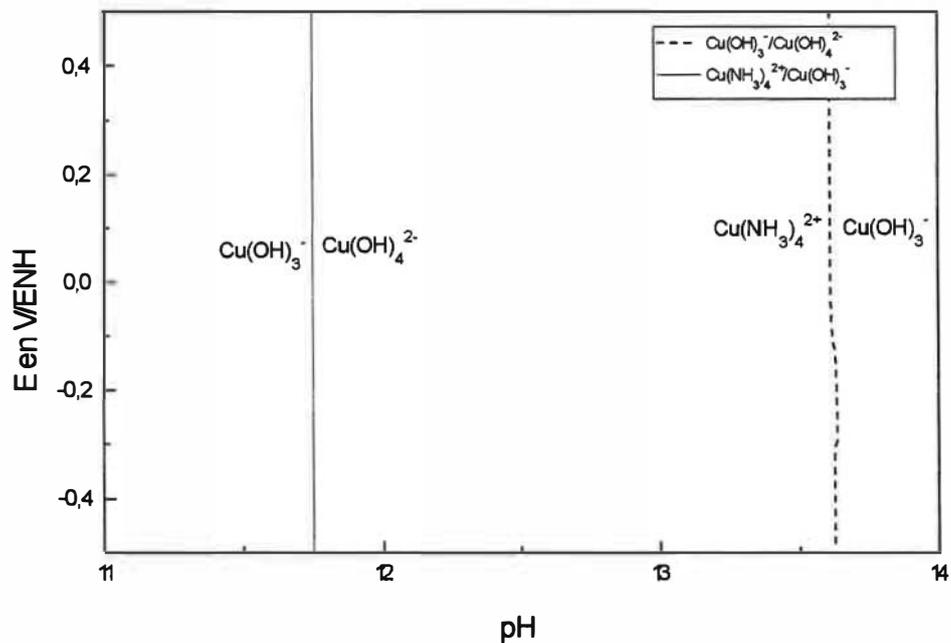
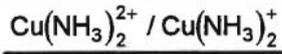


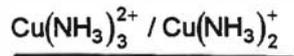
Figure 20 : Représentation dans un diagramme tension-pH des domaines de prédominance relative de $Cu(NH_3)_4^{2+} / Cu(OH)_3^-$ et de $Cu(OH)_3^- / Cu(OH)_4^{2-}$ pour une quantité d'azote fixée à 2 mol/L.

Par conséquent dans le diagramme de prédominance pour l'ensemble des formes solubles du cuivre nous verrons apparaître les espèces suivantes : Cu^+ , Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Les frontières entre ces différentes espèces seront définies par les équations suivantes :

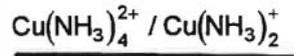
<u>$\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$</u>	$E = 0,148$
<u>$\text{Cu}^+ / \text{Cu}(\text{NH}_3)^+$</u>	$\text{pNH}_3 = 6,37$
<u>$\text{Cu}(\text{NH}_3)^+ / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$</u>	$\text{pNH}_3 = 5,08$
<u>$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$</u>	$\text{pNH}_3 = 4,38$
<u>$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$</u>	$\text{pNH}_3 = 3,64$
<u>$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$</u>	$\text{pNH}_3 = 3,07$
<u>$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$</u>	$\text{pNH}_3 = 2,33$
<u>$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)^+$</u>	$E = 0,524 - 0,06\text{pNH}_3$
<u>$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$</u>	$E = 0,831 - 0,12\text{pNH}_3$
<u>$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$</u>	$E = 0,567 - 0,06\text{pNH}_3$



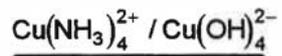
$$E = 0,348$$



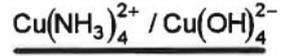
$$E = 0,164 + 0,06\text{pNH}_3$$



$$E = 0,041 + 0,12\text{pNH}_3$$



$$\text{pH} = 12,79 - \text{pNH}_3$$



$$E = 3,119 - 0,24\text{pH} - 0,12\text{pNH}_3$$

Nous obtenons alors le diagramme suivant :

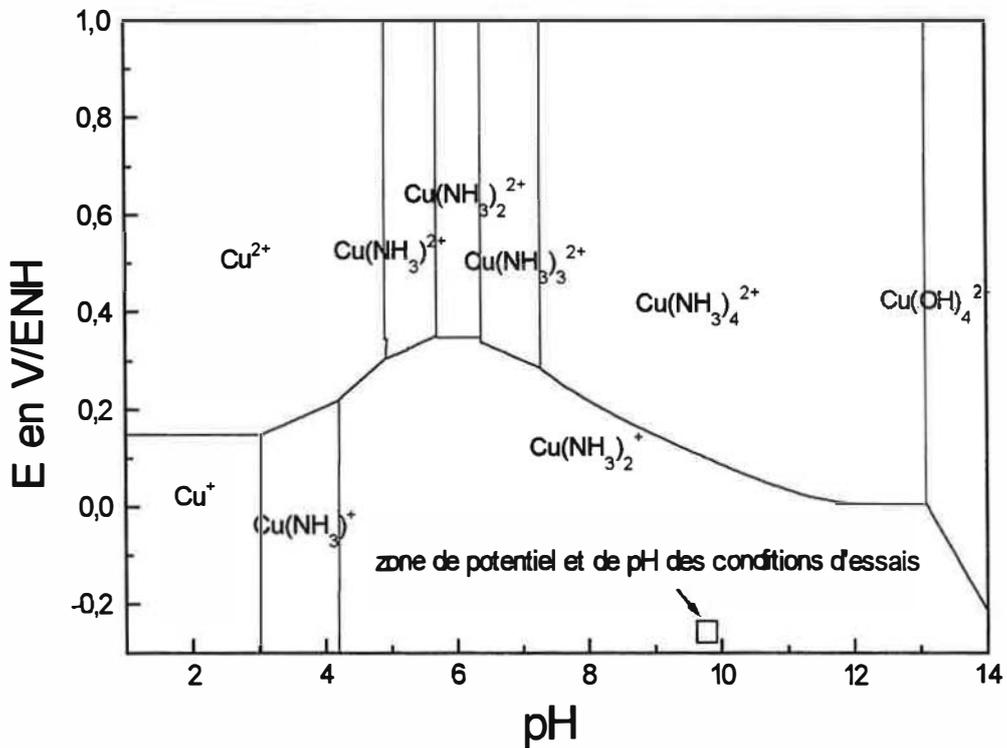


Figure 21 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre/eau/ammoniac à 30°C, pour une quantité d'azote fixée à 2 mol/L.

VII) Conclusion

L'étude thermodynamique que nous avons effectuée avait pour objet essentiel de déterminer les conditions dans lesquelles nous allons réaliser nos essais. Ce travail nous a montré que dans une solution aqueuse d'ammoniac et en présence de sulfates, le cuivre dissous pouvait se présenter sous des formes très diverses. Cependant, les concentrations de la plupart de ces espèces sont négligeables devant celles des complexes amminés du cuivre pour une concentration en ammoniac suffisamment élevé.

Parmi ces complexes, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ est l'espèce prépondérante et, pour une solution ammoniacale suffisamment concentrée, le cuivre dissous se présente presque exclusivement sous cette forme. Les essais ont donc été effectués dans une solution aqueuse d'ammoniac concentrée à 1 mol/L, l'ajout d'un sel d'ammonium en concentration égale à celle de l'ammoniac nous permettant d'obtenir un électrolyte suffisamment conducteur. Dans de telles conditions les données thermodynamiques laissent à penser que c'est le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ qui contrôle le comportement électrochimique du système.

La vérification expérimentale de cette donnée passera par le suivi du potentiel d'abandon de l'électrode en fonction de la concentration en Cu(I) de l'électrolyte. Cette étude du comportement du système à l'équilibre sera complétée par la détermination de la valence de l'espèce produite en dissolution, afin de vérifier que la dissolution du cuivre produit $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Ces vérifications faites, nous pourons alors étudier l'effet de cette espèce sur la vitesse de la réaction de dissolution.

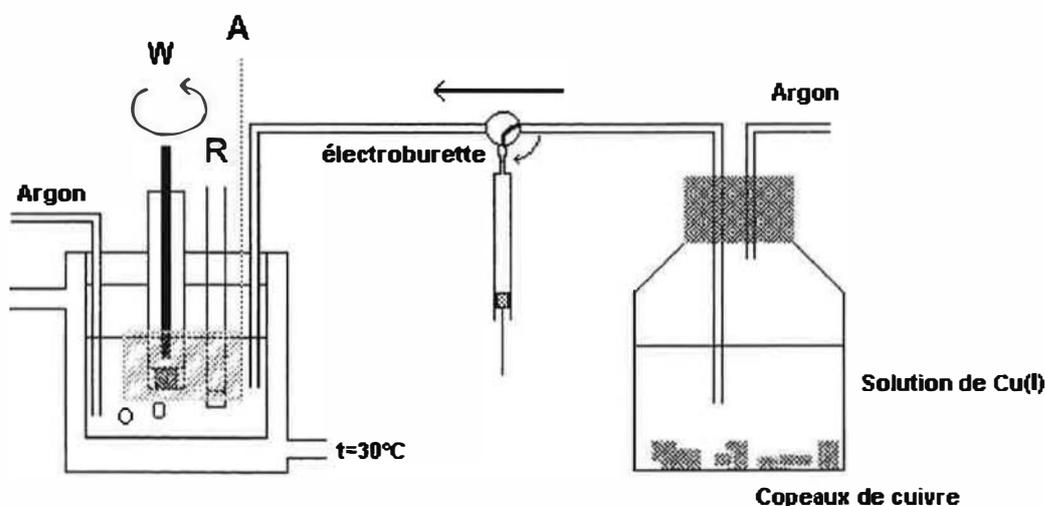
CHAPITRE III

**CARACTERISATION
ELECTROCHIMIQUE
DU SYSTEME
CUIVRE/EAU/AMMONIAC**

I) Méthodes et techniques expérimentales

I).1) Dispositif expérimental

L'étude a pour objet de déterminer la contribution de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à la réaction de dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniac. Cette dissolution s'effectue avec un échange électronique : cette étude cinétique passe donc par une caractérisation électrochimique du système cuivre-eau-ammoniac. Pour ce travail nous utilisons un montage classique à trois électrodes dont le schéma est présenté ci-dessous :



Légende : A électrode auxiliaire
R électrode de référence
W électrode de travail

Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental utilisé.

La cellule électrochimique se compose d'un corps et d'un couvercle. Le corps de la cellule est un simple récipient de verre à double paroi, ce qui permet de thermostatier la cellule à 30°C par une circulation d'eau maintenue à cette température. Le couvercle est percé de six orifices débouchant sur des cols rodés CN. Le col de plus grand diamètre est un col 29/32 placé au centre de cette partie, alors que les autres sont des cols 10/19 régulièrement espacés à sa périphérie. Les deux parties s'assemblent par des rodages inversés assurant l'étanchéité de l'ensemble. Cette cellule électrochimique permet l'introduction :

- de 250 mL d'électrolyte support,
- d'un capillaire permettant l'arrivée de solution mère par l'intermédiaire d'une électroburette,
- d'un panier de platine servant d'électrode auxiliaire,

- d'un gaz inerte (l'argon) ayant barboté dans une série de quatre flacons laveurs. Les deux premiers sont remplis d'une solution réductrice de vanadium(II) ; les deux derniers contiennent respectivement de l'eau et l'électrolyte de travail,
- d'une électrode de référence au sulfate mercurieux en solution saturée de K_2SO_4 (Tacussel référence XR 210) placée dans un compartiment séparé. Le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de $-0,626$ V. Nous utiliserons pour cette électrode le symbole ESS,
- de l'électrode de travail qui est une électrode à disque tournant. Cette électrode est constituée d'une éprouvette cylindrique de cuivre enrobée dans du Plexiglas se vissant sur l'extrémité d'une électrode tournante Tacussel EDI 101T, la vitesse de l'ensemble étant imposée et contrôlée par un contrôleur de vitesse Tacussel CVT 101T. Nous noterons N la vitesse de rotation de l'ensemble lorsqu'elle est exprimée en tr/min et ω lorsqu'elle est exprimée en rad/s.

Les mesures électrochimiques sont effectuées par un potentiostat-galvanostat (EGG type 273) piloté par un ordinateur. Ce dispositif permet l'acquisition et le stockage des données avec des logiciels spécialisés commercialisés par EGG.

Une arrivée d'argon permet de dégazer l'électrolyte puis, par le maintien d'un ciel d'argon, d'empêcher l'arrivée d'oxygène au contact de la solution. Nous pouvons faire varier la concentration en cuivre dissous de l'électrolyte en pompant à l'aide d'une électroburette un volume donné de solution concentrée en $Cu(I)$. Un tel montage nous permet donc de faire varier aisément deux paramètres expérimentaux : d'une part la vitesse de rotation de l'électrode de travail et d'autre part la concentration en $Cu(I)$ de l'électrolyte.

1).2) Les électrodes de cuivre

Les éprouvettes de cuivre utilisées sont issues d'un cuivre commercial (Perkin Elmer), polycristallin (diamètre moyen des grains égal à $8-10 \mu m$) et dont la pureté est supérieure à $99,99 \%$ (figure 23). L'électrode de travail est constituée d'une éprouvette cylindrique (diamètre de 10 mm), fixée dans une enveloppe creuse de Plexiglas par une résine époxy (EPOFI Struers) (figure 24). Pour les mesures électrochimiques nous avons également utilisé deux autres électrodes ayant des caractéristiques légèrement différentes :

- en premier lieu, une électrode de travail issue du même cuivre mais d'un diamètre utile plus faible (diamètre de 2 mm), ce qui permet de minimiser la chute ohmique au cours de nos essais,
- en second lieu, une électrode de cuivre Tacussel constituée d'un cuivre polycristallin (diamètre moyen des grains $200 \mu m$), de pureté $99,999\%$, enrobé dans du Téflon et d'un diamètre de 5 mm.

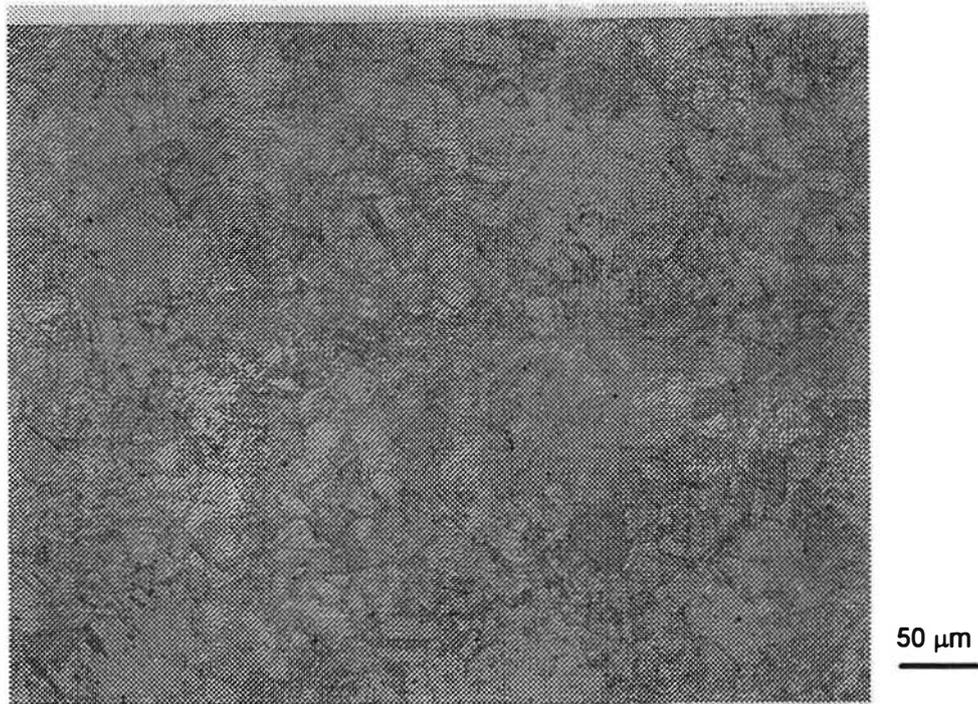


Figure 23 : Micrographie optique agrandie 200 fois d'une électrode de cuivre après une attaque au Nital permettant de révéler les joints de grain.

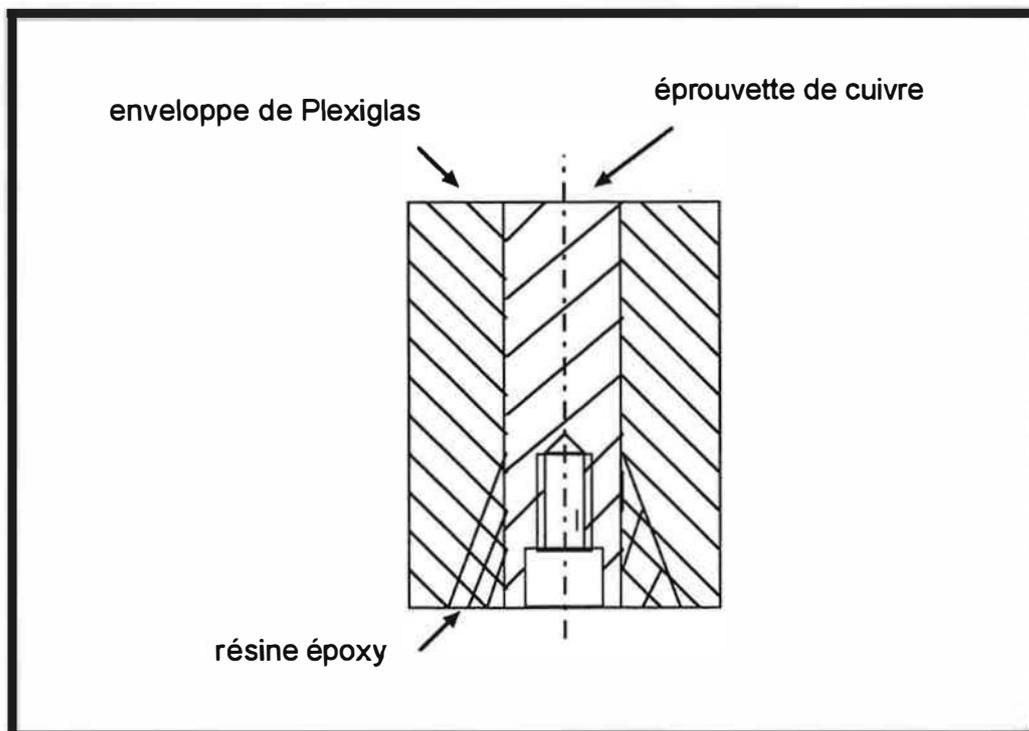


Figure 24 : Coupe de l'électrode de travail.

Nous aurons donc trois types d'électrodes de travail pour nos mesures électrochimiques, que l'on distinguera par leurs surfaces qui sont respectivement de 0,790, 0,031 et 0,196 cm².

- Traitement des électrodes pour les essais électrochimiques -

Avant les mesures électrochimiques, les électrodes sont polies mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 4000. Cette opération s'effectue sur une polisseuse Planopol-3 commercialisée par Struers. Les échantillons sont fixés sur un porte-échantillon qui est pressé sur un disque tournant recouvert d'un drap de polissage. La force exercée par le porte-échantillons sur le disque de polissage est de 150 N. Le plateau, humidifié en continu, tourne à 300 tr/min. Les électrodes sont ensuite nettoyées aux ultrasons, rincées à l'alcool, puis à l'eau et enfin séchées à l'air comprimé. L'immersion des échantillons se fait juste après le séchage.

- Traitement des électrodes en vue des mesures rugosimétriques -

Pour les électrodes destinées aux mesures rugosimétriques, nous avons été amené à modifier le protocole expérimental en vue d'avoir un état de surface qui soit le meilleur possible. Pour cela nous nous sommes inspiré des méthodes de polissage proposées par Struers [77] pour mettre au point une procédure de polissage mécanique qui est efficace tout en restant relativement simple. Cette procédure comporte six étapes dont les éléments caractéristiques sont présentés dans le tableau 1. Il faut noter que nous exprimons la pression entre le porte-échantillons et le disque de polissage en Newtons. Les chiffres indiqués correspondent donc à la force exercée par le porte-échantillons sur le disque de polissage pour six échantillons de 30 mm de diamètre serrés dans le porte échantillon.

Tableau 1 : Procédure expérimentale pour le polissage des électrodes de travail.

Support	Papier SiC	Papier SiC	Papier SiC	DP-Dur	DP-Moi	OP-Chem
Abrasif	SiC	SiC	SiC	Pâte diamantée	Pâte diamantée	OP-S
Grain	# 220	# 500	# 1200	6 µm	3 µm	-
Lubrifiant	eau	eau	eau	Bleu Struers	Rose Struers	
Vitesse en tr/min	300	300	300	150	150	150
Pression en N	150	150	150	150	200	50
Temps en seconde	Jusqu'à planéité	30	30	120	120	30

I).3) Préparation des solutions utilisées

- Purification de l'eau de ville -

La purification de l'eau de ville s'effectue par le système Super-Q Plus commercialisé par Millipore ce qui permet d'obtenir une eau ultrapure, dite de qualité «réactif». C'est cette eau que nous utilisons pour toutes les préparations.

- Préparation de l'électrolyte -

On pèse 264,28 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ RP NORMAPUR, puis on ajoute 354 mL de NH_3 à 20% RP NORMAPUR et on complète à 1 L avec de l'eau. On obtient ainsi une solution aqueuse d'ammoniac à effet tampon, pour laquelle nous avons $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$, concentrée à 4 mol/L. Par dilution nous obtenons la même solution concentrée à 1 mol/L que nous utilisons généralement dans nos expériences.

- Préparation de la solution mère de Cu(I) -

On pèse 5,89 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ RP NORMAPUR, puis on complète à 1 L avec l'électrolyte de travail. La solution obtenue contient alors essentiellement du Cu(II) et est d'un bleu intense mais en la mettant à l'abri de l'air et en y ajoutant des copeaux de cuivre on réduit le Cu(II) en Cu(I) et on obtient une solution incolore.

Il faut noter que malgré les précautions prises, la concentration en Cu(I) de cette solution n'est pas constante au cours du temps car de petites quantités d'oxygène de l'air peuvent entrer en contact avec la solution et oxyder le Cu(I) en Cu(II). Celui-ci se réduit de nouveau au contact du cuivre et enrichit la solution en cuivre dissous. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement cette concentration.

Ce contrôle se fait par spectrophotométrie en utilisant la méthode dite des ajouts dosés. En effet, le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est de couleur bleue et présente un maximum d'absorbance à 610 nm. Or, en présence d'oxygène, les ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ de la solution mère s'oxydent pour donner $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Dès lors, on prélève 4 fois 1 mL de solution mère auxquels on rajoute 0,1, 2 ou 5 mL d'une solution de Cu(II) de concentration connue, puis on complète à 25 mL avec l'électrolyte de travail. Nous mesurons ensuite l'absorbance des solutions obtenues (figure 25). En traçant la courbe absorbance/concentration, on obtient une droite (figure 26) dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration en Cu(II) dans la solution sans ajout. Le facteur de dilution étant connu, nous pouvons calculer la concentration en Cu(I) de la solution mère.

- Préparation de la solution de vanadium(II) -

On pèse 10,00 g de NaVO_3 PROLABO puis on ajoute 125 mL d'acide chlorhydrique concentré 37% RP NORMAPUR et on complète à 1 L avec de l'eau. On obtient ainsi une solution de vanadium(V) de couleur jaune. On réduit ce vanadium dans une ampoule à décanter en ajoutant du mercure contenant du zinc amalgamé Zn(Hg) et en agitant jusqu'à l'apparition de la couleur pourpre caractéristique du degré d'oxydation II du vanadium.

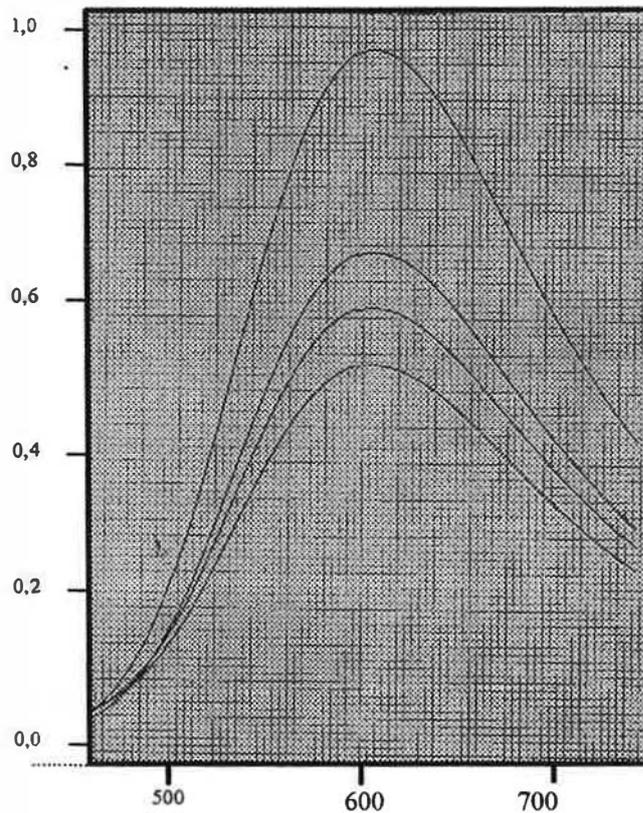


Figure 25 : Spectre d'absorption des solutions contenant 1 mL de solution mère de Cu(I), et respectivement 0, 1, 2 et 5 mL d'une solution de concentration connue en Cu(II).

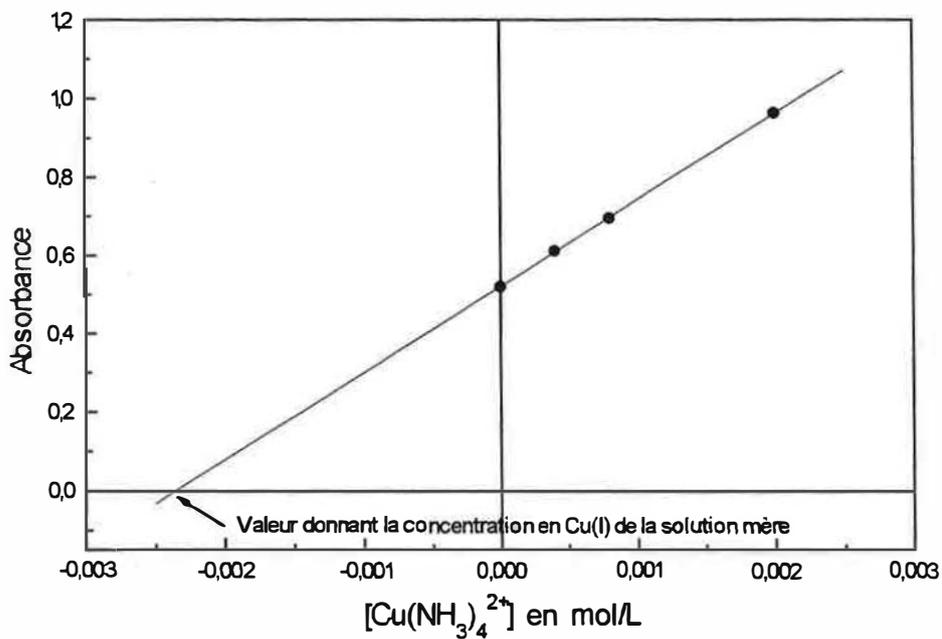
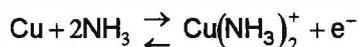


Figure 26 : Courbe absorbance/concentration établie par la méthode des ajouts dosés pour déterminer la concentration en Cu(I) de la solution mère.

II) Comportement électrochimique du système à l'équilibre :

II).1) Comportement attendu pour le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$

Les espèces $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et Cu sont liées par l'équilibre :



Si le potentiel du système est imposé par le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ le potentiel d'abandon que prend l'électrode va dépendre de la concentration de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ suivant la relation de Nernst qui s'exprimera de la manière suivante :

$$E_{\text{eq}} = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (31)$$

E'_0 est le potentiel standard apparent du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}$. Ce potentiel dépend de la concentration en ammoniac ; il est calculable à partir des données thermodynamiques présentées en annexe IV et des coefficients d'activité déterminés dans l'annexe III par la relation :

$$E'_0 = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln[\text{NH}_3] + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}}{\gamma_{\text{NH}_3}^2} \right)$$

$$\text{avec : } E_0 = \frac{RT}{F} \left(\mu_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^0 - \mu_{\text{Cu}}^0 - 2 \mu_{\text{NH}_3}^0 \right)$$

Les potentiels chimiques standards et les coefficients d'activité prennent les valeurs suivantes (Annexe III-IV) [78-81] :

$$\mu_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^0 = -15,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Cu}}^0 = 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{NH}_3}^0 = -6,17 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = 0,699$$

$$\gamma_{\text{NH}_3} = 2,21$$

Avec ces données on montre que E'_0 vaut $-0,176$ V/ENH à 30°C , soit $-0,802$ V/ESS. L'équation (31) devient donc à 30°C :

$$E_{\text{eq}} = -0,802 + 0,06 \log \left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \right]$$

II).2) Démarche expérimentale

Pour vérifier expérimentalement que le système suit cette relation, nous ajoutons à l'électrolyte de départ des volumes croissants de solution mère de Cu(I). Après chaque ajout, on attend que l'équilibre s'établisse et on mesure le potentiel obtenu (figure 27).

Il faut noter qu'à chaque ajout de Cu(I), on modifie la concentration en ammoniac de la solution, car la solution mère de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ n'a pas la même concentration en ammoniac que l'électrolyte support.

On tient compte de ce facteur en reportant $E_{\text{eq}} + 0,12 \log[\text{NH}_3]$ en fonction de $\log \left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \right]$; on doit alors obtenir une droite de pente 60 mV par décade et une ordonnée à l'origine de $-0,802$ V pour être en conformité avec la relation de Nernst.

On remarque cependant qu'en reportant directement les potentiels mesurés en fonction de la concentration en Cu(I) ajouté, on observe un écart à la linéarité pour les points correspondant aux faibles ajouts de Cu(I). Cela peut s'expliquer par le fait qu'au départ tout le Cu(I) en solution ne provient pas du volume de solution que l'on a ajouté.

En effet, avant tout ajout de Cu(I), le système prend un potentiel fini alors que la relation de Nernst prévoit un potentiel infini pour $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ = 0$. Cela s'explique par l'existence de traces de Cu(I) en solution qui imposent ce potentiel d'équilibre. On appellera X_0 la concentration de Cu(I) initialement en solution et on se propose de déterminer ce paramètre. Pour ce faire nous utilisons une méthode itérative.

Etape 0 :

Dans un premier temps on ne considère que les points qui s'alignent parfaitement et qui correspondent à une zone où X_0 est négligeable devant la concentration $[\text{Cu(I)}]$ ajouté. En faisant une régression linéaire sur ces points on obtient une pente p_0 et un potentiel standard E_0 .

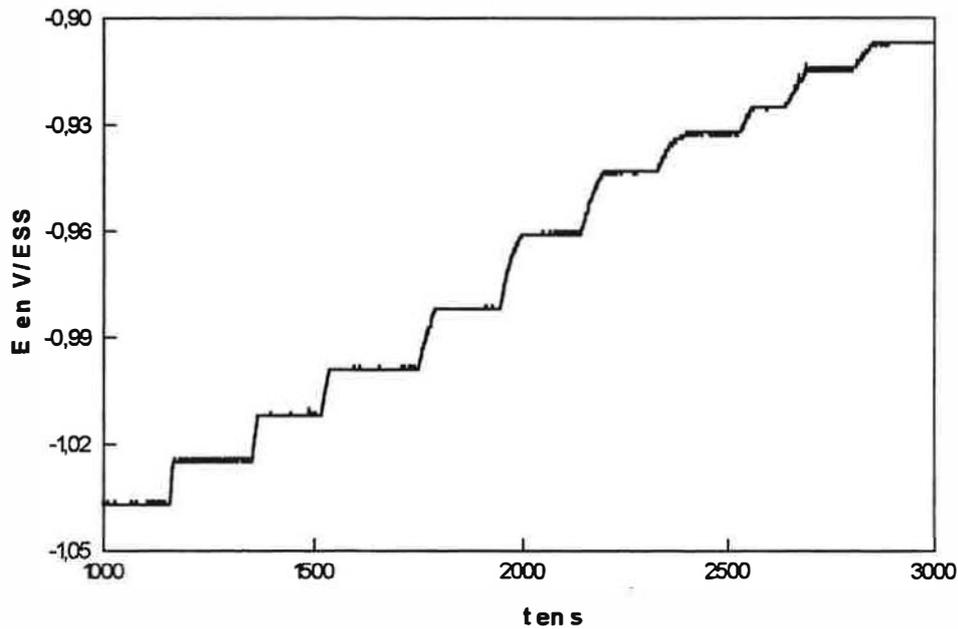


Figure 27 : Mesure du potentiel d'abandon en fonction de la concentration en cuivre dissous à 30°C et 1500 tr/min.

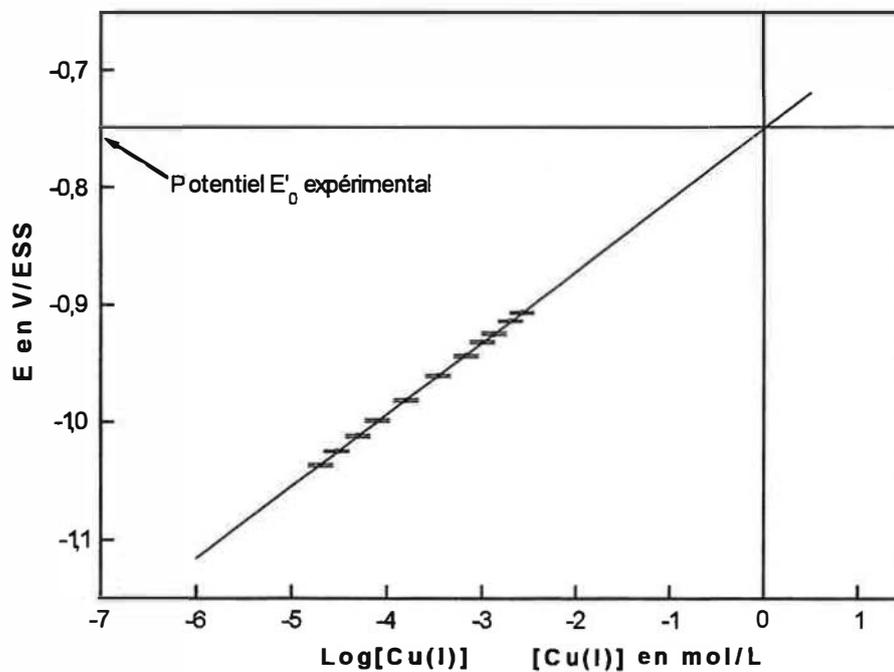


Figure 28 : Courbe résultante (corrigée avec X_0) donnant $E_{\text{eq}} + 0,12 \log[\text{NH}_3]$ en fonction de $\log[\text{Cu(I)}]$.

Etape 1 :

A partir de ces données et du potentiel d'équilibre du système avant tout ajout de cuivre $E(0)$, on peut proposer la valeur suivante $X(1)$ pour X_0 :

$$X(1) = 10^{\frac{E(0)-E_0}{p_0}}$$

On considère alors que la concentration réelle de Cu(I) en solution est la somme de $X(1)$ et de la concentration du Cu(I) ajouté. Avec ces nouvelles concentrations on peut effectuer une régression linéaire sur l'ensemble des points obtenus. Cette régression nous donne de nouvelles valeurs de la pente et du potentiel standard que l'on notera p_1 et E_1 , et à ces valeurs on associera un coefficient de corrélation r_1 .

Etape n:

On a les valeurs p_{n-1} , E_{n-1} , r_{n-1} et $X(n-1)$. En appliquant l'étape 1 pour les valeurs p_{n-1} et E_{n-1} on obtient de nouvelles valeurs p_n , E_n , r_n et $X(n)$. Si $r_n < r_{n-1}$ on considère que :

$$p = p_{n-1}$$

$$E_0 = E_{n-1}$$

$$r = r_{n-1}$$

$$X_0 = X(n-1)$$

Sinon on passe à l'étape $n + 1$.

II).3) Présentation et exploitation des résultats

Nous avons réalisé sept essais. Ces essais ont été réalisés avec deux électrodes de travail différentes et pour deux électrolytes différents. Au cours de tous ces essais on n'a pas observé l'apparition d'une coloration bleu signalant la présence de Cu(II) en solution. Il semble donc bien que l'arrivée d'argon dans la cellule protège suffisamment la cellule de l'oxygène de l'air, du moins si l'expérience n'excède pas quelques heures.

Les mesures que nous avons effectuées permettent de tracer les courbes $E_{eq} + 0,12 \log[NH_3] = f(\log[Cu(NH_3)_2^+])$. On obtient des droites dont les pentes sont comprises entre 59 et 62 mV par décade et qui, par extrapolation à $\log[Cu(NH_3)_2^+] = 0$, conduisent au potentiel E'_0 expérimental (figure 28). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Pentas et potentiels standards obtenus pour les différents essais. Les pentas sont exprimées en mV/Décade et les potentiels en V/ESS ; r représente le coefficient de corrélation de la régression linéaire que l'on a effectué pour la valeur de X_0 correspondante.

Pente en mV/Décade	E'_0 en V/ESS	r et X_0 en mol/L
60	-0,734	0,9994 et $6,8 \cdot 10^{-5}$
59	-0,711	1,0000 et $3,5 \cdot 10^{-5}$
59	-0,729	0,99992 et $1,03 \cdot 10^{-5}$
60	-0,722	0,9998 et $4,04 \cdot 10^{-6}$
61	-0,750	0,99991 et $5,02 \cdot 10^{-6}$
61	-0,745	0,99913 et $7,05 \cdot 10^{-6}$
62	-0,745	0,99997 et $1,02 \cdot 10^{-5}$
Conditions expérimentales		
Toutes les mesures ont été effectuées avec une vitesse de rotation $N = 1500$ tr/min et à 30°C		
Les deux premiers résultats ont été obtenu avec l'électrode de surface $31,4 \cdot 10^{-3}$ cm ²		
Les cinq autres avec l'électrode de surface $0,79$ cm ²		

On observe que pour l'ensemble des essais on obtient des pentas très proches de la valeur attendue qui est de 60 mV/Décade à 30°C . Ce résultat indique clairement qu'à l'équilibre c'est un système à un électron qui impose son potentiel. Cependant les ordonnées à l'origine que nous obtenons pour l'ensemble de ces droites différent assez nettement du potentiel attendu pour le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Toutefois comme on peut le voir dans le tableau 3 qui regroupe les potentiels normaux pour tous les couples rédox ne mettant en jeu qu'un électron, et faisant intervenir le cuivre comme phase solide du système, seules les grandeurs caractéristiques du couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ rendent compte du comportement électrochimique du système en solution.

Nous voyons donc que, malgré la différence entre le potentiel normal obtenu expérimentalement et celui attendu pour le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, nous pouvons considérer que dans les conditions où nous effectuons nos dissolutions, le cuivre dissous se présente très majoritairement sous la forme de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Tableau 3 : Tableau présentant les lois de dépendance du potentiel de l'électrode de travail et de la concentration en cuivre dissous, pour un système à un électron.

Couple rédox	Loi reliant le potentiel de l'électrode à la concentration en cuivre dissous à 30 °C	Potentiel normal en V/ESS	Concentration de l'espèce considérée à $E_{eq} = -0,905$ V en mol/L.
Cu/Cu ⁺	$E = E_1 + 0,06 \log[Cu^+]$	$E_1 = -0,119$	$[Cu^+] = 7,94.10^{-14}$
Cu/Cu(NH ₃) ⁺	$E = E_2 + 0,06 \log[Cu(NH_3)^+]$	$E_2 = -0,496$	$[Cu(NH_3)^+] = 1,58.10^{-7}$
Cu/Cu(NH ₃) ₂ ⁺	$E = E_3 + 0,06 \log[Cu(NH_3)_2^+]$	$E_3 = -0,802$	$[Cu(NH_3)_2^+] = 0,019$
Cu/Cu(SO ₃) ⁻¹	$E = E_4 - 0,06 \log[Cu(SO_3)^-]$	$E_4 = -1,847$	$[Cu(SO_3)^-] = 9,62.10^{-17}$

III) Détermination de l'espèce majoritairement produite en dissolution :

III).1) Introduction

L'étude thermodynamique du système que nous avons effectuée nous a montré que, dans les conditions où nous réalisons nos expériences, le cuivre dissous doit se présenter très majoritairement sous la forme de l'ion $Cu(NH_3)_2^+$. En suivant l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode avec la concentration en cuivre dissous de l'électrolyte, nous avons pu vérifier qu'à l'équilibre, le potentiel du système était imposé par le couple $Cu / Cu(NH_3)_2^+$. Cette information est importante mais insuffisante puisque nous désirons essentiellement savoir quelle espèce est majoritairement produite en cours de dissolution, donc hors équilibre, alors que cet essai nous donne des informations sur la thermodynamique du système.

Afin d'obtenir ce renseignement, nous avons décidé de mesurer la perte de masse d'électrodes après une coulométrie à courant imposé. Le rapport de la quantité d'électricité ayant traversé l'électrode au cours de ces maintiens galvanostatiques à la perte de masse des électrodes nous permet d'accéder à la valence de l'espèce produite n par la relation suivante :

$$n = \frac{QM_{Cu}}{F\Delta M}$$

où n représente la valence de l'espèce produite, Q la quantité d'électricité traversant l'électrode au cours de l'essai, M_{Cu} la masse molaire du cuivre, ΔM la perte de masse de l'électrode et F la constante de Faraday.

III).2) Démarche expérimentale

Nous avons effectué ces coulométries à courant imposé à 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 mA/cm² c'est à dire en balayant une gamme de courant assez vaste et en conservant par ailleurs les mêmes conditions expérimentales. La durée des essais est calculée pour que la quantité d'électricité traversant l'électrode au cours du maintien galvanostatique soit toujours identique et égale à 142,2 C.

Pour ces essais les électrodes sont polies mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200. Elles sont ensuite nettoyées aux ultrasons, rincées à l'alcool puis à l'eau et séchées à l'air comprimé avant d'être placées dans un dessiccateur pendant 24 heures. La pesée est effectuée sur une balance Mettler AE 100 réservée aux échantillons métalliques, la masse étant mesurée 10 minutes après le début de la pesée. L'immersion de l'échantillon s'effectue juste après cette pesée et, à l'issue de la dissolution, nous reprenons le même enchaînement d'opérations jusqu'à la pesée de l'électrode après dissolution.

III).3) Présentation et exploitation des résultats

Les courbes $E = f(t)$ enregistrées sont caractérisées le plus souvent par une faible croissance continue du potentiel au cours du temps se superposant à des fluctuations relativement rapides (figure 29). La croissance du potentiel peut s'expliquer par un enrichissement en cuivre dissous ou un appauvrissement en ammoniac de la solution susceptible de survenir au cours de ces essais de longues durées.

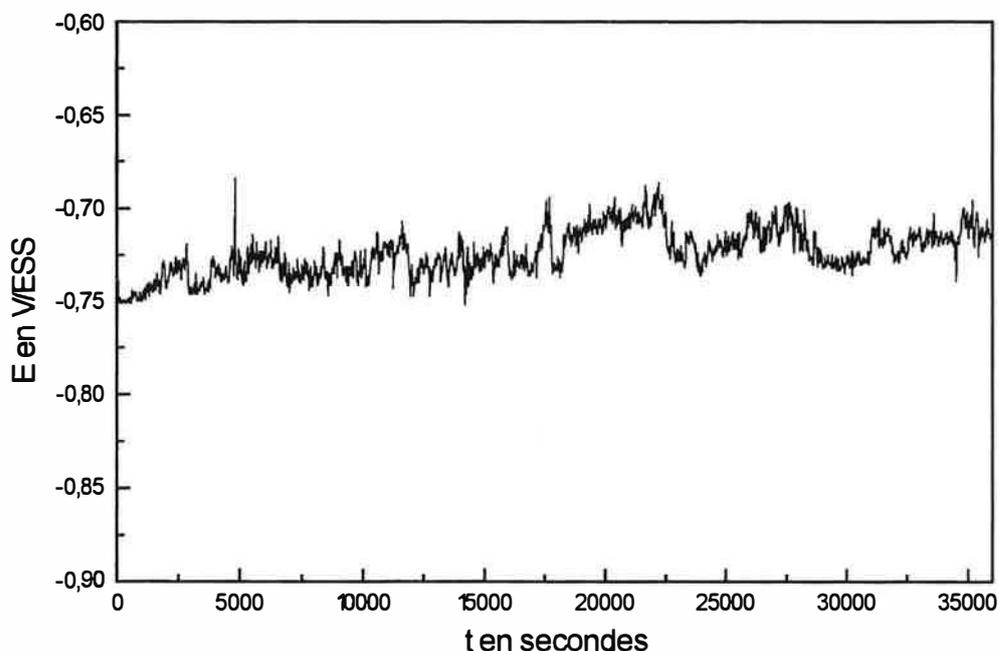


Figure 29 : Potentiel enregistré au cours du maintien galvanostatique effectué à $j = 5 \text{ mA/cm}^2$.

Le tableau 4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours des coulométries à courant imposé.

Tableau 4 : Valeur de n pour des maintiens galvanostatiques à différentes densités de courant.

Densité de courant imposé en mA/cm ²	Masse de l'électrode avant la dissolution	Masse de l'électrode après la dissolution	ΔM	n
1	26,9877	26,8953	0,0924	1,01
2	29,9956	29,9038	0,0918	1,02
5	28,3203	28,2285	0,0918	1,02
10	29,4141	29,3177	0,0964	0,97
20	30,4458	30,3484	0,0974	0,96
50	30,6273	30,5335	0,0938	1,00
100	28,6634	28,5685	0,0949	0,99
Conditions expérimentales				
Electrode de travail à disque tournant de surface S=0,79 cm ²				
Electrolyte support NH ₃ -NH ₄ ⁺ 1 mol/L, température t=30°C et Cu(I) = 1,3.10 ⁻³ mol/L				

On constate que le nombre n obtenu est toujours proche de 1 (1,02 > n > 0,96), la dispersion de ces résultats étant en outre très faible. Ces résultats laissent donc à penser que l'espèce produite en dissolution est bien monoélectronique, les petits écarts observés par rapport à 1 pouvant s'expliquer par les causes expérimentales suivantes.

Si n est plus petit que 1, cela signifie que la perte de masse est plus importante que celle attendue. Cette variation de masse peut être expliquée par :

- des erreurs de pesée aléatoires liées probablement à la manipulation de l'échantillon (essuyage, transport, séchage,...),
- des traces d'oxygène en solution provoquant l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) qui réagit avec le cuivre pour redonner du Cu(I) sans échange électronique mesuré,

Si n est plus grand que 1, cela signifie que la perte de masse est inférieure à celle prévue. Dans ce cas, cela peut provenir d'une erreur de pesée ou bien cela signifie que du Cu(II) se forme minoritairement à l'interface. Malgré ces restrictions, les valeurs obtenues étant très proche de 1, on peut assurer que l'espèce majoritairement produite à l'électrode au cours de la dissolution est bien Cu(NH₃)₂⁺.

IV) Caractérisation cinétique du système

IV). 1) Introduction

La caractérisation électrochimique du système à l'équilibre et la détermination de la valence de l'espèce produite en dissolution nous ont permis de vérifier que le comportement électrochimique du système était contrôlé par le couple $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Le modèle de G. Santarini [53] permet le calcul de p pour le système $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, à partir de la connaissance de sa cinétique. Cette cinétique est caractérisée par une relation $j = f(C_i, C_{ni}, E)$ liant j , la densité de courant traversant l'électrode de cuivre, à E , son potentiel, ainsi qu'à C_i , concentration de l'espèce $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à l'interface et C_{ni} concentration en ammoniac à l'interface.

Dans cette partie, nous nous attachons à déterminer une telle expression puis à la valider par comparaison avec des voltampérogrammes expérimentaux. Pour que cette comparaison soit possible nous allons transformer cette expression en exprimant C_i et C_{ni} en fonction des grandeurs mesurables ω , C_0 et C_{n0} , qui sont respectivement la vitesse de rotation de l'électrode, la concentration en cuivre dissous et la concentration en ammoniac.

Nous obtiendrons alors une relation liant j et E qui ne dépendra que de paramètres expérimentaux. Cette expression fera apparaître des coefficients α , r et m . En général, ces coefficients ont un sens physique bien précis et représentent respectivement un coefficient de transfert de charge et des ordres de réaction. Cependant, dans le cadre de notre étude, nous les introduisons uniquement par analogie avec les systèmes électrochimiques simples et nous ne nous risquons pas à leur donner un tel sens. La relation $j = F(E)$ que nous allons établir est considérée comme purement phénoménologique et non pas comme découlant de l'étude du mécanisme de la réaction dont l'interface est le siège.

IV).2) La relation phénoménologique $j = F(E)$

Comme nous l'avons vu précédemment, la dissolution du cuivre produit l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ dans une solution aqueuse d'ammoniac concentrée et désaérée. Cette espèce est créée par une réaction électrochimique pour laquelle nous pouvons proposer l'équation bilan suivante :



La cinétique de cette réaction est a priori caractérisée par une relation $v = g(C_i, C_{ni}, E)$ liant la vitesse de dissolution de l'électrode de cuivre, v , à E , son potentiel, et à C_i , concentration de l'espèce

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à l'interface ainsi que C_{ni} la concentration en ammoniac à l'interface. Si nous nous plaçons dans une zone où les concentrations en ammoniac et en cuivre dissous varient peu, nous pouvons approcher la variation réelle de v en fonction de C_i et de C_{ni} par des fonctions puissances. La vitesse de dissolution s'exprimera alors de la manière suivante :

$$v = k(C_i)^r (C_{ni})^m \quad (33)$$

La réaction (32) étant une réaction électrochimique monoélectronique, la densité de courant j est reliée à la vitesse de cette réaction par l'expression suivante :

$$j = Fv \quad (34)$$

où F est la constante de Faraday.

Le courant qui traverse l'électrode de cuivre dépendra bien évidemment de son potentiel. Dans les systèmes électrochimiques, le potentiel E intervient souvent par une relation de type Butler-Volmer, ce qui se traduit par l'équation suivante :

$$k = k^0 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (35)$$

avec α qui est un coefficient numérique sans dimension auquel nous ne donnons pas de sens physique particulier. Les expressions (33), (34) et (35) nous permettent d'exprimer j en fonction des paramètres E , C_i et C_{ni} :

$$j = k^0 F (C_i)^r (C_{ni})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (36)$$

Le coefficient que nous avons noté r nous indique comment varie la vitesse de dissolution du cuivre avec la concentration en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à l'interface. Le but principal de la caractérisation cinétique du système est de déterminer ce coefficient.

La méthode la plus naturelle pour déterminer ce paramètre est de déterminer la variation de j lorsqu'on fait varier C_i . Toutefois, si expérimentalement on peut imposer ou mesurer E et j , en revanche C_i n'est pas une grandeur expérimentale. Cependant, cette concentration peut s'exprimer en fonction de grandeurs expérimentales, ce qui permettra son calcul. Cette expression s'obtiendra en examinant ce qui se passe à l'interface métal-solution au cours de la réaction.

Dans le cas d'une dissolution, l'espèce $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ est produite à l'interface puis elle diffuse jusqu'au sein de la solution. En régime stationnaire, la concentration des ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à l'interface sera indépendante du temps. Cela signifie que les ions créés par la réaction (32), seront tous consommés par la diffusion. Par conséquent, et sous réserve que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ soit la seule espèce à diffuser, la vitesse v de la réaction électrochimique sera égale à la vitesse de diffusion de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. La diffusion de cette espèce se fait, selon l'hypothèse de Nemst, à travers une couche de diffusion d'épaisseur δ et avec un coefficient de diffusion D . Nous aurons donc :

$$j = Fv = \frac{FD(C_i - C_0)}{\delta} \quad (37)$$

Comme nous travaillons avec une électrode à disque tournant, l'épaisseur de la couche de diffusion δ est liée à la vitesse de rotation de l'électrode par la relation de Levich [82], que l'on peut exprimer de la manière suivante :

$$\delta = K\omega^{-1/2} \quad (38)$$

avec K qui est une fonction de la viscosité cinématique de l'électrolyte ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce réactive. Cette fonction s'exprime de la manière suivante :

$$K = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \quad (39)$$

K s'exprime en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$ lorsque D et ν s'expriment en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les équations (37)-(39), nous permettent d'exprimer C_i en fonction des grandeurs expérimentales C_0 , ω et j par la relation :

$$C_i = C_0 + K' j \omega^{-1/2} \quad \text{avec} \quad K' = \frac{K}{FD} \quad (40)$$

les concentrations étant exprimées en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ et K' en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{A}^{-1}$.

C_i est donc calculable à partir des grandeurs mesurables C_0 , j et ω , pourvu que l'on connaisse K' .

Pour C_{ni} , nous considérons que l'ammoniac est consommée à l'interface par la réaction (32) et qu'il est alimenté par diffusion. En régime stationnaire C_{ni} s'exprime alors de la manière suivante :

$$C_{ni} = C_{n0} - 2K_n j \quad (41)$$

Contrairement à K , K_n ne peut pas être déterminé de manière simple par des mesures expérimentales. Cependant, en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion de l'ammoniac n'est pas très différent de celui de l'espèce formée $Cu(NH_3)_2^+$, K et K_n sont du même ordre de grandeur. Cela implique que dans les gammes de courant où nous travaillons, essentiellement entre 1 et 10 mA/cm², $K_n j$ n'excédera pas 10% de la valeur de C_{ni} . Nous confondons donc, pour les essais effectués, la concentration en ammoniac à l'interface et la concentration en ammoniac au sein de la solution. Nous obtenons alors une relation liant j et E qui s'exprime de la manière suivante :

$$j = Fk^0 \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^r (C_{n0})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT} \right) \quad (42)$$

Cette expression est bien la loi phénoménologique que nous cherchions puisqu'elle relie entre elles des grandeurs toutes mesurables expérimentalement. Rappelons que nous ne donnons à cette relation aucun caractère prédictif et que nous l'utiliserons uniquement comme un support mathématique nous guidant dans la caractérisation cinétique de la dissolution du cuivre dans l'ammoniac. La légitimité de cette expression ne pourra provenir que de sa concordance avec les mesures expérimentales effectuées, ces mesures expérimentales permettant de valider la forme de l'expression retenue ainsi que de déterminer les paramètres inconnus K' , r et m .

IV).3) Etude du comportement électrochimique du système en dépôt

Rappelons l'expression (33) qui relie C_i aux grandeurs mesurables C_0 , j et ω par la relation suivante :

$$C_i = C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}}$$

Le calcul de C_i n'est possible que si l'on connaît K' . Or ce paramètre peut être déterminé expérimentalement. Cette détermination passe par la mesure du courant limite de diffusion pour différentes vitesses de rotation de l'électrode avec C_0 donné.

Ce courant limite se mesure en imposant un potentiel réducteur à l'électrode de travail. On observe alors que pour des potentiels de plus en plus réducteurs le courant diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur limite à partir de laquelle il n'évolue pratiquement plus. Cette valeur correspond au courant limite de diffusion pour lequel la concentration de l'espèce réactive est nulle à l'interface. En notant j_L ce courant limite nous obtenons :

$$0 = C_0 + K' j_L \omega^{-\frac{1}{2}}$$

D'où l'on tire :

$$j_L = -\frac{C_0}{K'} \omega^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$

j_L est donc proportionnel à C_0 ainsi qu'à $\omega^{1/2}$. Lorsque la concentration en cuivre dissous est fixée, j_L varie linéairement avec $\omega^{1/2}$; la pente de cette variation linéaire permet de calculer K' .

La détermination de j_L s'appuie sur des voltampérogrammes expérimentaux. Ces voltampérogrammes sont obtenus pour un balayage cathodique. Le potentiel de départ est le potentiel d'équilibre du système et le potentiel final est un potentiel réducteur de -1,4 V par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux. Au cours de ces essais le potentiel est imposé par paliers successifs variant par sauts de 20 mV, le potentiel est imposé pendant 8 secondes et le courant résultant est mesuré en bout de palier.

Les courbes obtenues (figure 30), sont effectivement caractérisées par un palier de courant lorsque les potentiels deviennent fortement réducteurs. La hauteur de ce palier dépend de la vitesse de rotation de l'électrode. En reportant le courant mesuré à -1,4 V en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode en échelle logarithmique (figure 31), nous observons une variation linéaire dont la valeur de la pente est extrêmement proche de 0,5. Ce résultat montre que le courant ainsi mesuré est bien le courant limite de diffusion du système. Dès lors, en reportant la valeur absolue de ce courant en fonction de $\omega^{1/2}$ (figure 32), nous obtenons une droite dont la pente nous permet de calculer K' . La valeur obtenue est la suivante :

$$P = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$$

Ces expériences ont été effectuées pour une concentration en cuivre dissous de $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$. La relation (43) permet le calcul de K' et nous obtenons la valeur suivante :

$$K' = (1,200 \pm 0,002) \cdot 10^{-2} \text{ mol.A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2}$$

Cette valeur nous permet de calculer C_i après avoir mesuré C_0 , ω et j . En outre, en supposant que l'électrolyte de travail a sensiblement la même viscosité cinématique que l'eau, la relation (39) conduit au calcul du coefficient de diffusion de l'espèce $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. En effet, D s'exprime en fonction de K' de la façon suivante :

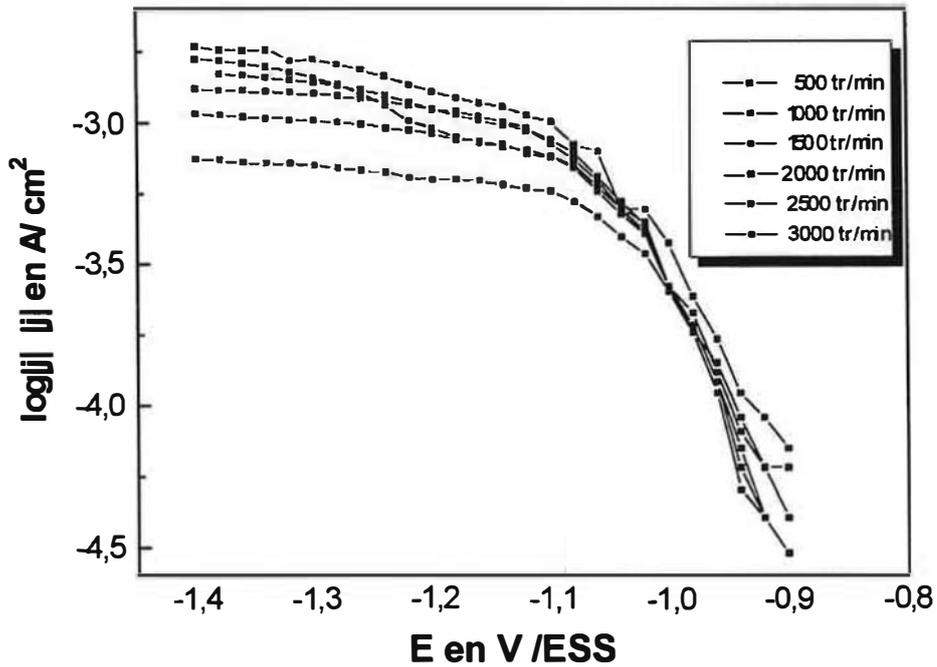


Figure 30 : Paliers de courant obtenus en dépôt cathodique pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode.

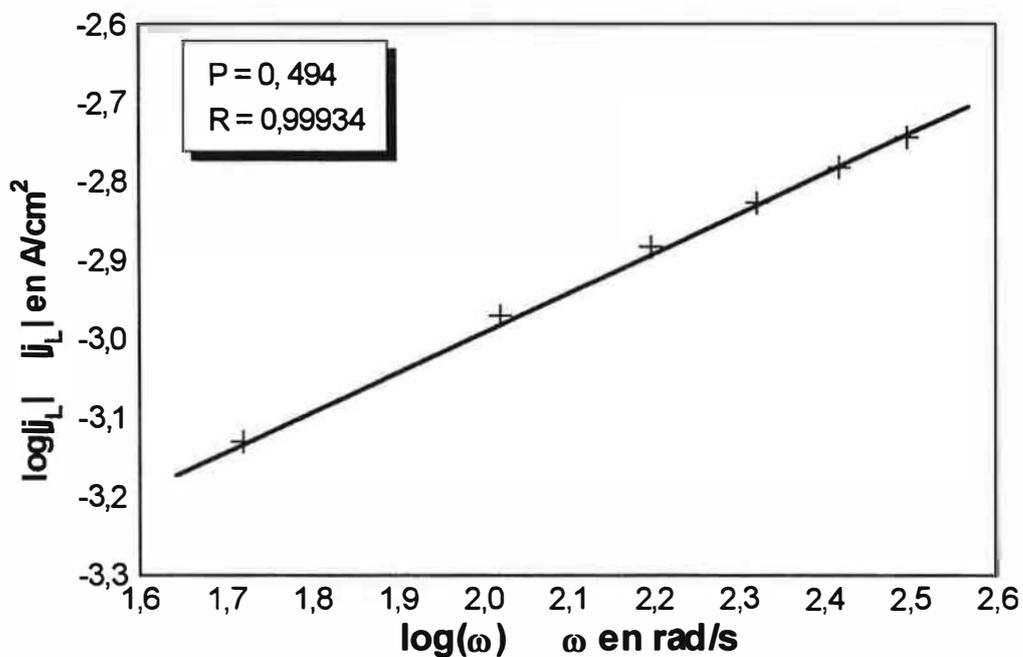


Figure 31 : Courbe présentant le logarithme du courant d'un palier en fonction du logarithme de la vitesse de rotation pour laquelle on obtient ce palier. La pente de cette droite, très proche de 0,5, montre que la relation de Levich est vérifiée pour ce système.

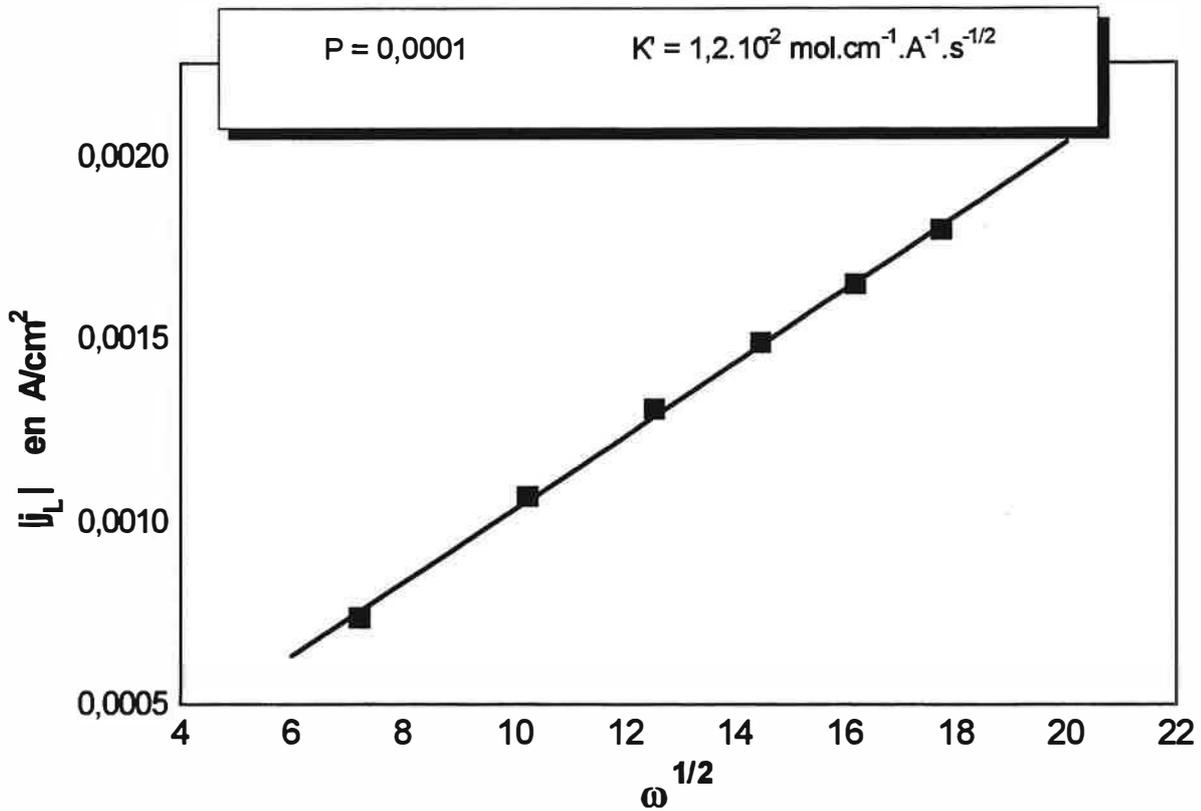


Figure 32 : Droite $|j_L|=f(\omega^{1/2})$ permettant de calculer le paramètre inconnu K' .

$$D = \left(\frac{K'F}{1,61} v^{-\frac{1}{6}} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

D s'exprimera en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et se calculera pour $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $v = 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur obtenue est la suivante :

$$D = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est très proche de la valeur de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ utilisée par Zembura et ses collaborateurs [62].

IV). 4) Détermination des coefficients cinétiques

Rappelons la loi phénoménologique liant j , E , C_0 , C_{n0} et ω proposée pour guider notre étude expérimentale :

$$j = Fk^0 \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^r (C_{n0})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Pour valider cette expression et déterminer les coefficients cinétiques, r , m et α nous allons comparer cette expression théorique à des voltampérogrammes expérimentaux. Pour faciliter l'exploitation des résultats expérimentaux, nous allons nous placer dans un domaine de potentiel pour lequel j est une fonction explicite de E . Une simple application numérique nous montre qu'à partir d'une densité de courant relativement faible, le terme $K' j \omega^{-1/2}$ devient très nettement prépondérant sur C_0 . Nous pouvons donc supposer que pour des potentiels suffisamment élevés, la dépendance du courant et du potentiel peut s'exprimer de la manière suivante :

$$j = Fk^0 \left(K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^r (C_{n0})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Le logarithme de cette expression nous permet alors d'exprimer le potentiel de l'électrode, E , en fonction des grandeurs mesurables j , ω et C_{n0} :

$$E = \frac{RT(1-r)}{F\alpha} \ln j + \frac{RT}{2F\alpha} \ln \omega - \frac{RT}{F\alpha} \ln C_{n0} - \frac{RT}{F\alpha} \ln(FK^r k^0) \quad (44)$$

Cette expression prévoit, loin du potentiel d'équilibre, une variation linéaire du potentiel avec le logarithme du courant, lorsque ω et C_{n0} sont constants. La pente de cette droite, que l'on peut exprimer par $P_1 = \frac{RT(1-r)}{F\alpha}$, nous donne une première relation liant α et r .

La relation (44) prévoit également qu'à courant constant nous devons observer une variation linéaire du potentiel avec le logarithme de la vitesse de rotation et avec celui de la concentration en ammoniac.

IV).4).a) Détermination expérimentale de la relation $j = F(E)$

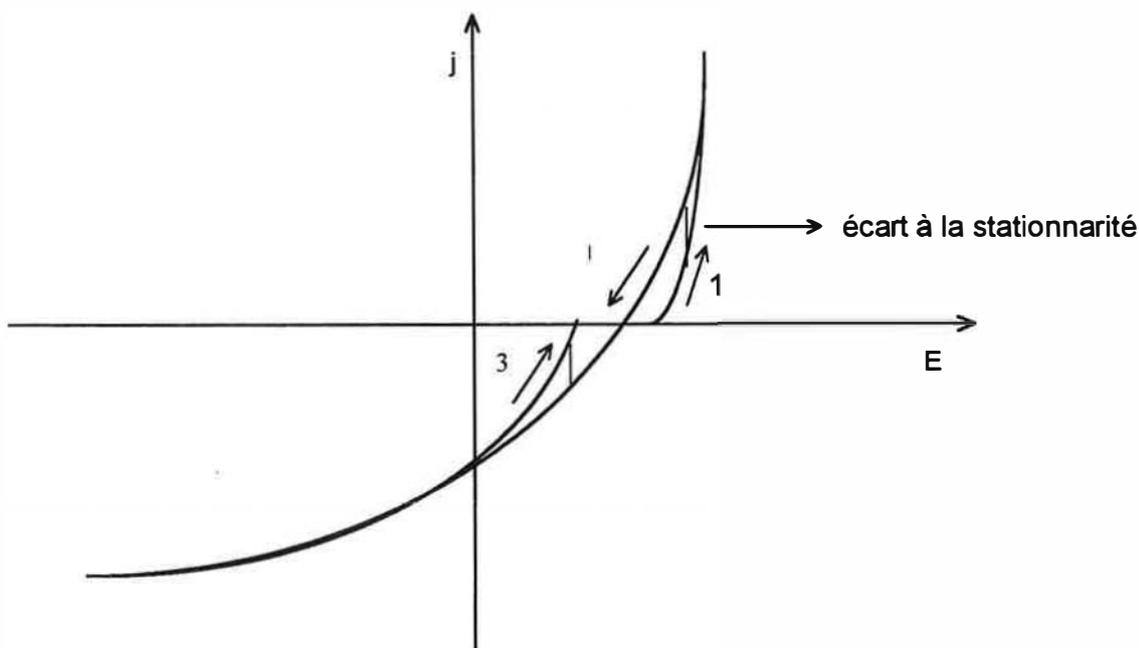
Comme nous l'avons déjà indiqué, la loi phénoménologique $j = F(E)$ a été proposée pour un courant j stationnaire. Par conséquent, pour que l'exploitation des voltampérogrammes expérimentaux soit fructueuse, nous devons nous assurer que pour un potentiel donné on mesure un courant stationnaire.

Lorsqu'un potentiel est imposé à l'électrode, le système n'atteint le régime stationnaire qu'après une durée τ . On utilisera donc une technique permettant de faire varier le potentiel par paliers et d'imposer ce potentiel pendant une durée déterminée supérieure à τ . Nous disposons d'un logiciel permettant de piloter une telle expérience en imposant la valeur et la durée d'un palier de potentiel, l'intensité résultante étant mesurée juste avant le saut de potentiel.

Pour déterminer la durée de maintien idéal nous avons réalisé une série de mesures du courant à potentiel imposé en fonction du temps. Ces essais ont montrés qu'en dissolution le système atteignait très vite le régime stationnaire.

Pour être certain que les conditions expérimentales restent les mêmes au cours de nos mesures nous pouvons donc opter pour un temps de maintien très court, 2 secondes. Nous avons vérifié que l'écart à la stationnarité était faible en faisant notre mesure en trois temps, d'abord un balayage anodique

puis un balayage cathodique en retour, puis de nouveau un balayage anodique pour revenir au potentiel d'équilibre, comme indiqué ci-après :



Cette démarche expérimentale nous a permis de vérifier que l'écart à la stationnarité est minime dans les conditions où l'on opère.

En ce qui concerne le niveau des paliers de potentiel, nous avons décidé de les faire varier de 15 en 15 mV et de balayer un domaine de potentiel allant de -300 à +300 mV par rapport au potentiel d'équilibre. Pour compenser la chute ohmique nous avons choisi de mesurer la résistance R de la cellule et de retrancher la chute ohmique jR aux potentiels imposés.

- Présentation et exploitation des voltampérogrammes expérimentaux -

Nous avons travaillé avec la plus petite électrode ($S = 0,031 \text{ cm}^2$), à 5 vitesses de rotations ainsi qu'à 3 concentrations de cuivre dissous différentes.

En portant E en fonction de $\ln j$, on a obtenu dans tous les cas des droites (figure 33), dont les pentes ont été répertoriées dans le tableau 5. Ces pentes ont été calculées par une régression linéaire sur 10

points obtenus pour des surtensions allant de 20 à 100 mV . Pour ces potentiels les intensités du courant résultant sont toujours supérieures à 1 mA/cm² et toujours inférieures à 40 mA/cm².

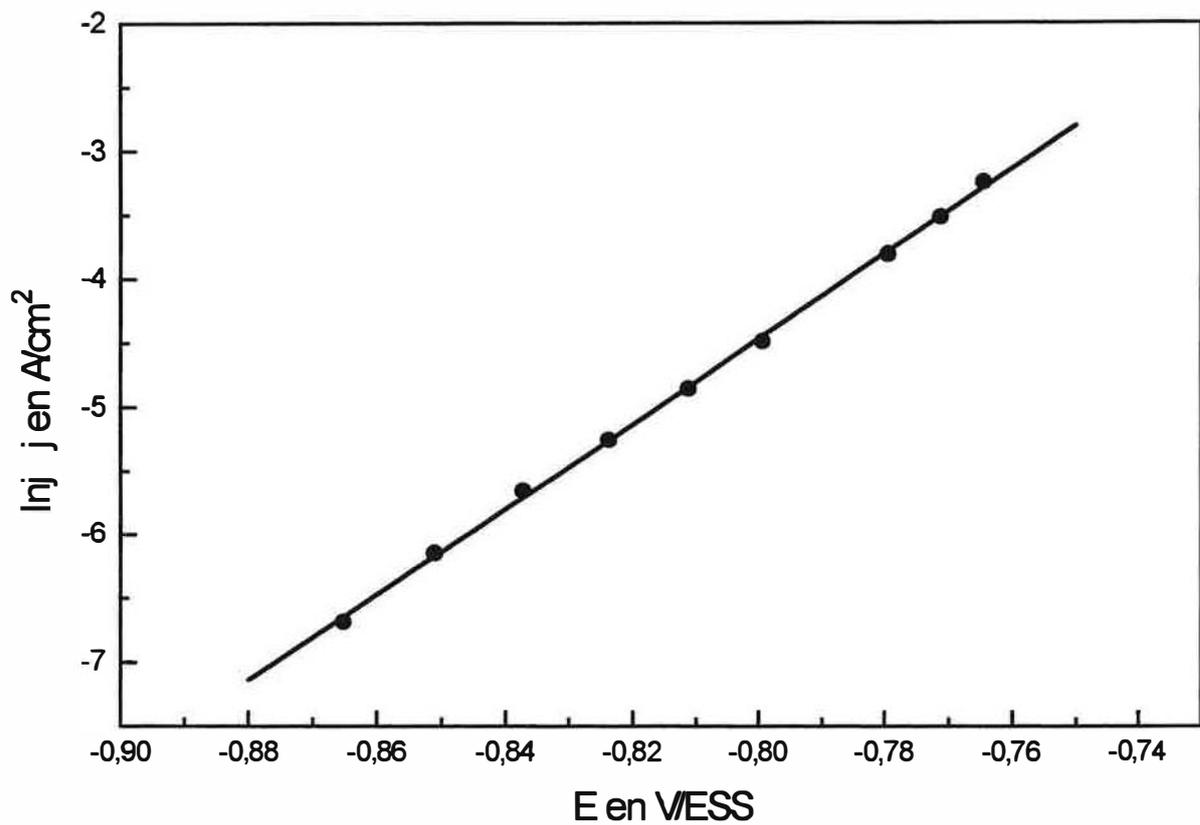


Figure 33 : Voltampérogramme obtenu pour une vitesse de rotation de 1000 tr/min et une concentration en cuivre dissous de 2,66 mol//L.

En examinant les résultats présentés dans le tableau 5 nous pouvons faire les constatations suivantes.

Tout d'abord les courbes $E = f(\ln j)$, sont toutes des droites dans le domaine de potentiel étudié, ce qui valide les hypothèses que l'on a faites.

On constate que la valeur des pentes obtenues est bien indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, alors que la concentration en cuivre dissous de la solution semble influencer la valeur de ces pentes. Cependant, cette influence est faible et on considérera que l'on peut proposer une pente moyenne représentative pour cette gamme de concentration de Cu(I) ainsi que pour cette gamme de vitesse de rotation. On obtient alors la valeur moyenne suivante ainsi que l'écart type suivant :

$$P_1 = 0,031 \pm 0,003$$

P_1 est relié à α et à r par l'expression suivante :

$$P_1 = \frac{(1-r)RT}{\alpha F}$$

Comme les essais sont réalisés à 30 °C, il vient :

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

Par conséquent $\frac{1-r}{\alpha}$ prend la valeur suivante :

$$\frac{1-r}{\alpha} = 1,17 \pm 0,12$$

Tableau 5 : Valeurs des pentes obtenues pour les droites $E=f(\ln j)$ pour N (vitesse de rotation en tr/min) et C_0 variables.

P_1 en V	N en tr/min	C_0 en mol/L	r
0,034	1000	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9958
0,033	1500	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9852
0,036	2000	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9993
0,032	2500	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9993
0,034	3000	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9984
0,031	1000	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,9999
0,030	1500	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,9996
0,031	2000	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,9994
0,030	2500	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,9998
0,031	3000	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,9996
0,030	1000	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,9992
0,027	1500	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,9999
0,025	2000	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,9918
0,028	2500	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,9996
0,028	3000	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,9980
Conditions expérimentales			
La cellule est thermostatée à 30°C et l'électrode a une surface $S = 0,031 \text{ cm}^2$			
Électrolyte support $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 1 mol/L			

Si les résultats que nous avons obtenus sont significatifs en ce qui concerne la variation de E avec j, en revanche ils sont difficilement exploitables en ce qui concerne la variation de E avec la vitesse de rotation de l'électrode et la concentration en Cu(I) de l'électrolyte.

Par conséquent, si l'on veut déterminer r à partir de la variation de j avec ω , on devra faire une expérience complémentaire. Cette expérience sera une mesure du potentiel à intensité constante en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, ces essais étant complétés par des mesures de potentiel à intensité constante en fonction de C_0 .

IV)4).b) Influence de ω et de C_0 sur E à j constant

Rappelons l'expression (42), liant le potentiel de l'électrode aux autres paramètres que sont la densité de courant la traversant, la vitesse de rotation de l'électrode, la concentration en Cu(I) au sein de la solution et la concentration en ammoniac de l'électrolyte.

$$j = Fk^0 \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^r (C_{n0})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

En prenant le logarithme de cette expression, on en vient à exprimer E de la manière suivante :

$$E = \frac{RT(1-r)}{F\alpha} \ln j - \frac{RT r}{F\alpha} \ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right) - \frac{RT m}{F\alpha} \ln C_{n0} - \frac{RT}{F\alpha} \ln(Fk^0) \quad (45)$$

Cette expression montre qu'à j constant, le potentiel doit varier lorsqu'on fait varier ω ou C_0 et qu'en reportant les potentiels mesurés en fonction de $\ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)$, pour des valeurs de C_0 et de ω

imposées, nous devrions observer une variation linéaire dont la pente $P_2 = -\frac{RT r}{F\alpha}$ est indépendante des conditions dans lesquelles nous effectuons les maintiens galvanostatiques, la valeur de cette pente nous donnant le rapport $\frac{r}{\alpha}$.

- Présentation et exploitation des résultats -

Au cours des essais effectués nous avons appliqué une densité de courant constante à l'électrode et nous avons observé les différents paliers de potentiel obtenus pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (figure 34). Nous présentons dans les tableaux 6 à 8 le potentiel correspondant à chaque vitesse de rotation de l'électrode pour les différents essais effectués, ainsi que les pentes et les

coefficients de corrélation des droites $E = \mathfrak{I} \left(\ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right) \right)$ obtenues. Nous présentons

également (figure 35), une courbe réalisée en reportant les potentiels obtenus pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode en fonction du logarithme népérien de la concentration

$C_i = C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}}$ correspondant aux différentes vitesses de rotation.

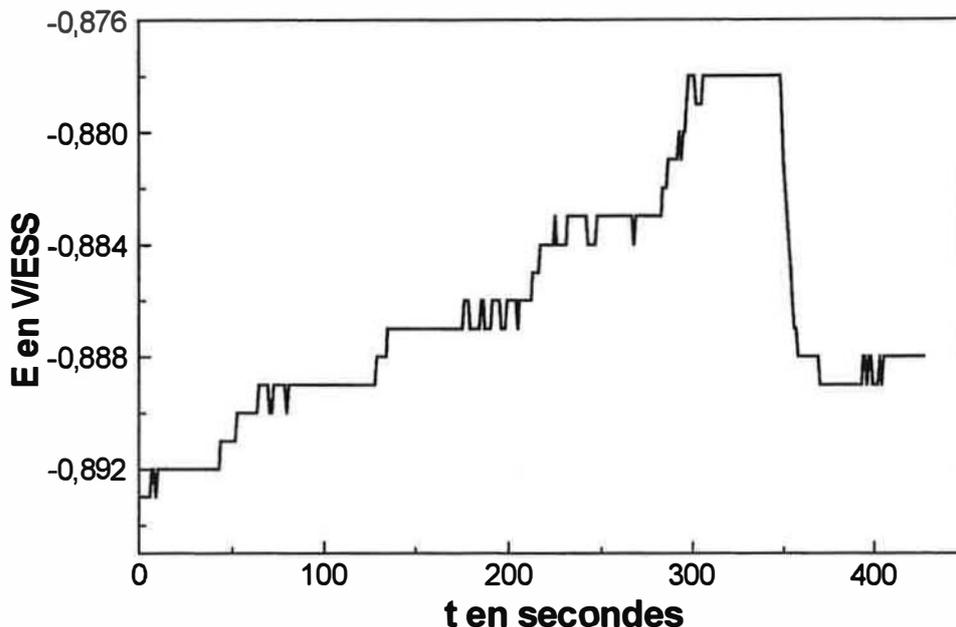


Figure 34 : Evolution du potentiel avec la vitesse de rotation de l'électrode. Chaque palier de potentiel correspond à un maintien effectué à une vitesse de rotation donnée. Dans l'expérience présentée ci-dessus, nous avons appliqué successivement les vitesses de rotation 3600, 2400, 1800, 1200, 600 puis de nouveau 3600 tr/min.

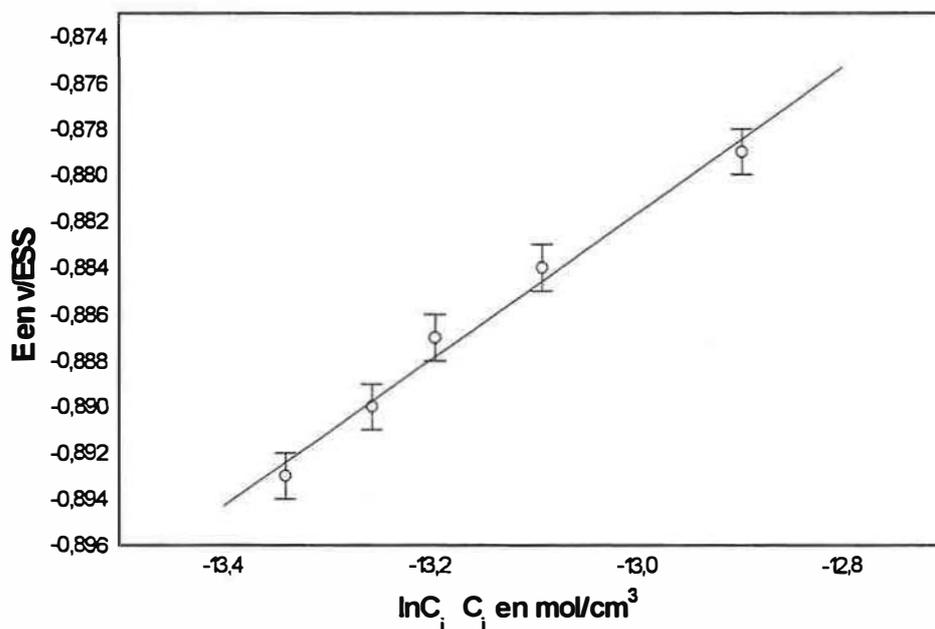


Figure 35 : Potentiels obtenus pour le maintien galvanostatique réalisé à $j = 1\text{mA/cm}^2$.

Tableau 6 : Potentiels obtenus en fonction de la densité de courant appliqué et de la vitesse de rotation de l'électrode pour la première série d'essais. Les potentiels présentés dans ce tableau le sont en V par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercureux.

j en mA/cm ²	N en tr/min	N en tr/min	N en tr/min	N en tr/min	pente P ₂ r(*)
	300	600	1200	2400	
0,32	-0,851	-0,852	-0,853	-0,854	0,016 0,9922
3,2	-0,734	-0,738	-0,742	-0,745	0,016 0,9996
9,5	-0,700	-0,705	-0,708	-0,711	0,014 0,9919
15,9	-0,686	-0,692	-0,697	-0,701	0,016 0,9971
32	-0,654	-0,663	-0,669	-0,676	0,022 0,9969
47,7	-0,597	-0,621	-0,634	-0,651	0,051 0,9927
Conditions expérimentales					
Electrode de travail à disque tournant de surface S = 0,031 cm ²					
Electrolyte support NH ₃ -NH ₄ ⁺ 1 mol/L, température t = 30°C, C ₀ = 1,3.10 ⁻³ mol/L et E _{eq} = -0,873 V.					

(*) r représente le coefficient de corrélation pour la régression linéaire effectuée sur les quatre points obtenus à j constant et pour les différentes vitesses de rotation.

Tableau 7 : Potentiel obtenu en fonction de la densité de courant appliqué et de la vitesse de rotation de l'électrode pour la deuxième série d'essais. Les potentiels présentés dans ce tableau le sont en V par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux.

j en mA/cm ²	N en tr/min	N en tr/min	N en tr/min	N en tr/min	pente P ₂ r(*)
	400	800	1600	3200	
1,28	-0,836	-0,840	-0,844	-0,847	0,022 0,9994
2,55	-0,814	-0,819	-0,824	-0,828	0,021 0,9998
5,1	-0,787	-0,792	-0,799	-0,804	0,021 0,9972
10,2	-0,754	-0,761	-0,769	-0,777	0,025 0,9987
Conditions expérimentales					
Electrode de travail à disque tournant de surface S = 0,196 cm ²					
Electrolyte support NH ₃ -NH ₄ ⁺ 1 mol/L, température t = 30°C, C ₀ = 1,3.10 ⁻³ mol/L et E _{eq} = -0,877 V.					

Ces résultats permettent de montrer que la pente P₂ dépend du courant que l'on impose et, par conséquent, l'expression j = F(E) que l'on a proposée ne pourra être validée que dans un certain domaine. On peut noter que, pour des maintiens intensiostatiques avec des densités de courant de

0,32 mA/cm², 3,2 mA/cm², 9,5 mA/cm² et 15,9 mA/cm², on obtient des pentes voisines. On considérera donc que, dans cette zone, les coefficients cinétiques sont constants, du moins en première approximation.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons procédé à une seconde série de mesures en imposant des courants compris entre 1 et 10 mA/cm². Cette fois nous utilisons une électrode Tacussel de surface S=0,196 cm², mais la démarche expérimentale et l'électrolyte utilisé sont les mêmes que précédemment. Les potentiels obtenus au cours de cet série d'essais sont présentés dans le tableau 7.

Cette fois nous obtenons des pentes très proches les unes des autres ce qui laisse à penser que dans

la gamme de courant comprise entre 1 et 10 mA/cm², les droites $E = \zeta \left(\ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right) \right)$

conservent bien une pente constante, ce que l'on peut traduire par le fait que, dans cette gamme de courant, les coefficients r et α demeurent quasiment constants.

Nous avons voulu cependant faire des essais de confirmation sur l'électrode que nous utiliserons pour notre étude de l'évolution rugosimétrique du cuivre, c'est à dire celle de surface 0,79 cm². Avec cette électrode nous avons effectué deux séries d'essais : une première série d'essais en faisant varier ω à C₀ constant et différent de la valeur adoptée pour les deux séries précédentes, une seconde série en maintenant ω constant et en faisant varier C₀ pour différentes densités de courant et différentes concentration en ammoniac (tableaux 8 et 9).

Tableau 8 : Potentiel obtenu en fonction de la densité de courant appliquée et de la vitesse de rotation de l'électrode pour la troisième série d'essais.

j en mA/cm ²	N en tr/min 600	N en tr/min 1200	N en tr/min 1800	N en tr/min 2400	N en tr/min 3600	p ₂ en V r
1	-0,879	-0,884	-0,887	-0,890	-0,893	0,023 0,9959
10	-0,803	-0,797	-0,791	-0,784	-0,774	0,032 0,9979
Conditions expérimentales						
Electrode de travail à disque tournant de surface S = 0,79 cm ²						
Electrolyte support NH ₃ -NH ₄ ⁺ 1 mol/L , température t = 30°C, C ₀ = 4.10 ⁻⁴ mol/l et E _{eq} = -0,896 V.						

Tableaux 9 : Série de tableaux présentant les potentiels obtenus en faisant varier C_0 , la concentration en cuivre dissous de l'électrolyte, à ω constant pour différentes conditions de courant imposé et de concentration en ammoniac de l'électrolyte.

C_0 en mol/cm ³	C_i en mol/cm ³	E en V
$3,86 \cdot 10^{-8}$	$8,36 \cdot 10^{-7}$	-0,902
$8,29 \cdot 10^{-8}$	$8,81 \cdot 10^{-7}$	-0,901
$1,62 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-7}$	-0,899
$3,21 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	-0,897
$6,37 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	-0,893
$1,26 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-6}$	-0,886
Conditions expérimentales		
Electrode de travail à disque tournant de surface $S = 0,79 \text{ cm}^2$ Electrolyte support $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 0,62 mol/L , température $t = 30^\circ\text{C}$ et $j = 1 \text{ mA/cm}^2$.		
<u>Pente et coefficient de corrélation pour $E = f(\ln C_i)$</u> $P_2 = 0,017 \text{ V}$ avec $r = 0,99837$		
C_0 en mol/cm ³	C_i en mol/cm ³	E en V
$7,16 \cdot 10^{-8}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$	-0,905
$1,23 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$	-0,905
$2,17 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	-0,904
$4,21 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	-0,902
$8 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	-0,898
$1,79 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	-0,891
$2,78 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	-0,885
Conditions expérimentales		
Electrode de travail à disque tournant de surface $S = 0,79 \text{ cm}^2$ Electrolyte support $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 1,18 mol/L , température $t = 30^\circ\text{C}$ et $j = 1 \text{ mA/cm}^2$.		
<u>Pente et coefficient de corrélation pour $E = f(\ln C_i)$</u> $P_2 = 0,014 \text{ V}$ avec $r = 0,99563$		
C_0 en mol/cm ³	C_i en mol/cm ³	E en V
$6,83 \cdot 10^{-8}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$	-0,835
$2,08 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	-0,836
$4,37 \cdot 10^{-7}$	$4,43 \cdot 10^{-6}$	-0,835
$8,93 \cdot 10^{-7}$	$4,88 \cdot 10^{-6}$	-0,832
$1,84 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$	-0,830
Conditions expérimentales		
Electrode de travail à disque tournant de surface $S = 0,79 \text{ cm}^2$ Electrolyte support $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 1,18 mol/L , température $t = 30^\circ\text{C}$ et $j = 5 \text{ mA/cm}^2$.		
<u>Pente et coefficient de corrélation pour $E = f(\ln C_i)$</u> $P_2 = 0,016 \text{ V}$ avec $r = 0,95515$		

Dans cette série d'expériences, les courbes $E = \zeta \left(\ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right) \right)$ obtenues présentent une

tendance linéaire (figure 37). La pente de ces droites est sensiblement indépendante de la densité de courant imposé ainsi que de la concentration en ammoniac de l'électrolyte. On retrouve des valeurs qui sont voisines de celles obtenues au cours des essais précédents.

L'ensemble de ces résultats indique donc que pour une densité de courant comprise entre 1 et 10 mA/cm² le paramètre $\frac{r}{\alpha}$ est quasiment constant et qu'il peut se calculer à l'aide de la pente de la

droite $E = \zeta(\ln C_i)$ qui dépend de r et α par la relation $P_2 = -\frac{RT_r}{F\alpha}$. La valeur que nous adopterons pour cette pente sera la moyenne des pentes obtenues pour les mesures réalisées entre 1 et 10 mA/cm² pour chacune des séries d'essais.

On obtient alors :

$$P_2 = 0,020 \pm 0,0057 \text{ V}$$

P_2 est relié à α et à r par l'expression suivante :

$$P_2 = -\frac{RT_r}{\alpha F}$$

Comme les essais sont réalisés à 30 °C, il vient :

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

Par conséquent $\frac{r}{\alpha}$ prend la valeur suivante :

$$\frac{r}{\alpha} = -0,77 \pm 0,22$$

L'ensemble des droites $E = f(\ln j)$ obtenues par exploitation des voltampérogrammes expérimentaux et des droites $E = \zeta(\ln C_i)$ obtenues en faisant varier ω et C_0 au cours de maintiens galvanostatiques nous ont donc donné deux relations liant r et α , et nous permettent de calculer r et α :

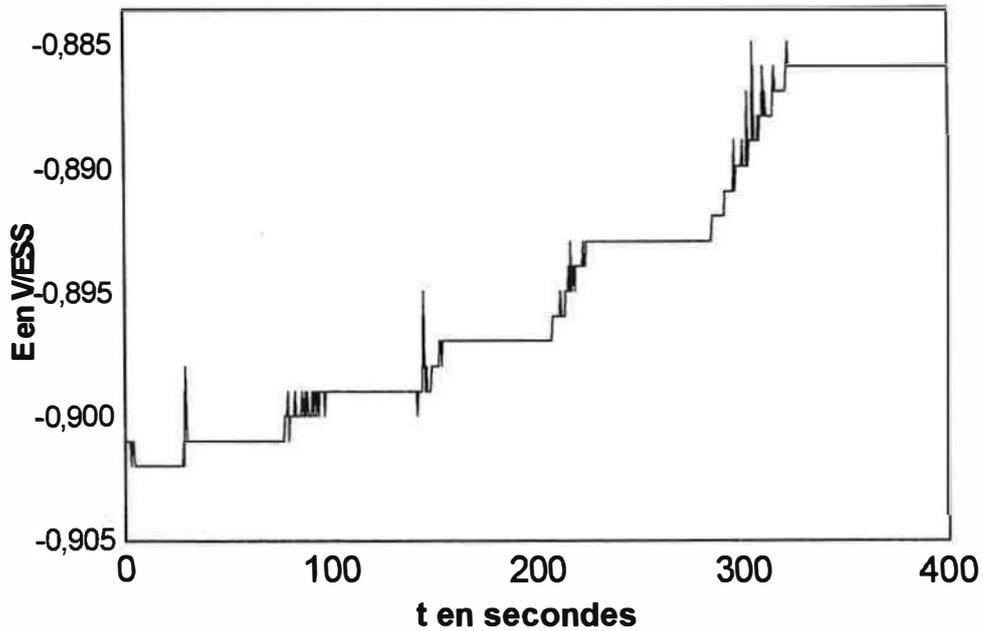


Figure 36 : Evolution du potentiel en fonction de la concentration en Cu(I). On observe, pour chaque concentration C_0 donnée ,un palier de potentiel. Dans l'expérience présentée ci-dessus, C_0 prend successivement les valeurs : $8,36 \cdot 10^{-7}$, $8,81 \cdot 10^{-7}$, $9,60 \cdot 10^{-7}$, $1,12 \cdot 10^{-6}$, $1,43 \cdot 10^{-6}$, $2,06 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻³.

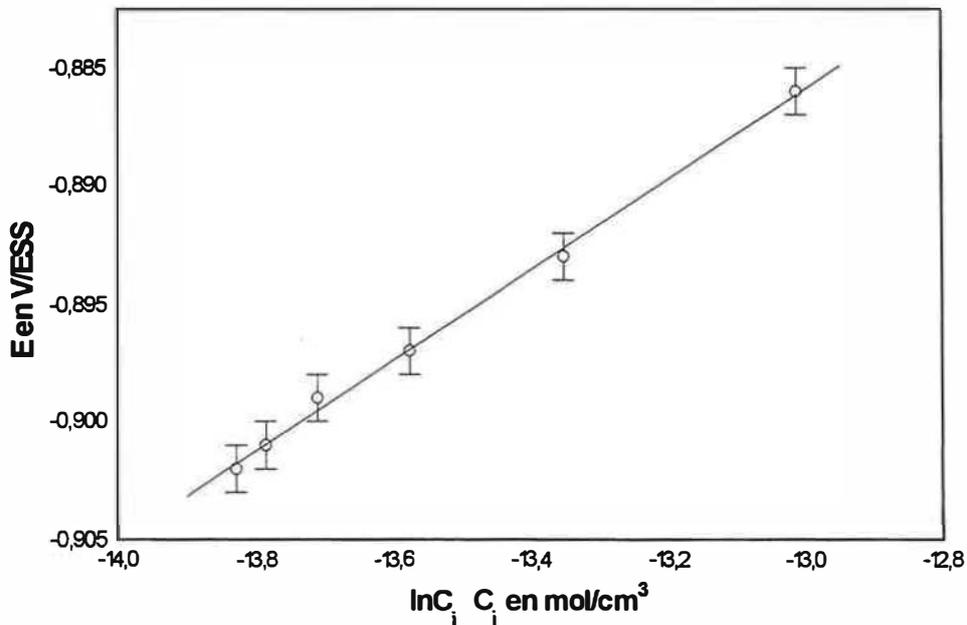


Figure 37 : Allure de la courbe $E = f(\ln C_i)$ correspondant aux valeurs regroupées dans le deuxième tableau de la série de tableaux 9.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1-r}{\alpha} = a \\ \frac{r}{\alpha} = b \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{a+b} \\ r = \frac{b}{a+b} \end{array} \right.$$

Les incertitudes sur ces paramètres se calculent avec les relations suivantes [83] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\alpha = \left(\frac{1}{(a+b)^4} (\Delta a)^2 + \frac{1}{(a+b)^4} (\Delta b)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ \Delta r = \left(\left(\frac{b}{(a+b)^2} \right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{b}{(a+b)^2} \right)^2 (\Delta b)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

Nous obtenons alors pour r et α :

$$\alpha = 2,5 \pm 1,56 \quad \text{et} \quad r = -1,93 \pm 1,21$$

Les valeurs obtenues, bien qu'accompagnées d'une forte incertitude, nous permettent tout de même de donner un ordre de grandeur pour α et r. On voit notamment que r est nécessairement négatif et que, par conséquent, la vitesse de dissolution doit diminuer avec la concentration en cuivre dissous.

IV. 4.c) Influence de la concentration en ammoniac sur E à j constant

Cette partie rend compte des expériences effectuées afin de déterminer la variation du potentiel E à j constant avec la concentration en ammoniac de l'électrolyte. Pour cette étude, nous avons effectué une série de voltampérogrammes à différentes vitesses de rotation de l'électrode et pour différentes concentrations en ammoniac. Les courbes obtenues pour une même concentration d'ammoniac et à différentes vitesses de rotation de l'électrode proviennent de séries d'expériences réalisées sur une même électrode, alors que celles obtenues pour différentes concentrations en ammoniac l'ont été au cours d'expériences distinctes.

Ces courbes ont été obtenues sur un potentiostat/galvanostat type 273 A commercialisé par EGG, piloté par un logiciel d'acquisition et de traitement des données, le M 352. Ce logiciel a permis de mesurer le courant résultant pour un potentiel imposé par paliers successifs. Chaque potentiel est imposé pendant 5 secondes et la mesure est effectuée à la fin du palier. La chute ohmique est compensée par une interruption de courant ayant lieu à la fin du palier.

Comme on peut le voir sur la figure 38, on obtient des droites en coordonnées $\ln j$, E . Afin d'obtenir la valeur des pentes de ces droites, nous avons, dans tous les cas, effectué une régression linéaire sur l'ensemble des points obtenus. Nous présentons dans le tableau qui suit l'ensemble des pentes obtenues ainsi que les coefficients de corrélation correspondants.

Tableau 10 : Ensemble des pentes obtenues pour les courbes $E = f(\ln j)$ pour différentes vitesses de rotation de l'électrode et différentes concentrations en ammoniac.

N en tr/min	C_{n0} en mol/l	P_1	r
500	0,1	0,042	0,9977
1000	0,1	0,040	0,9981
1500	0,1	0,041	0,9985
2000	0,1	0,042	0,9983
2500	0,1	0,042	0,9983
500	0,5	0,037	0,9984
1000	0,5	0,036	0,9964
1500	0,5	0,037	0,9975
2000	0,5	0,035	0,9897
2500	0,5	0,033	0,9937
500	1	0,032	0,9954
1000	1	0,033	0,9953
1500	1	0,033	0,9933
2000	1	0,033	0,9943
2500	1	0,033	0,9933
500	4	0,043	0,9991
1000	4	0,043	0,9989
1500	4	0,043	0,9991
2000	4	0,044	0,9993
2500	4	0,044	0,9991
Conditions expérimentales			
Zone de potentiel balayée $E_{eq} + 120 \text{ mV} > E > E_{eq} + 20 \text{ mV}$			
Concentration en Cu(I) égale dans tout les cas à $C_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, température $t = 30^\circ\text{C}$.			

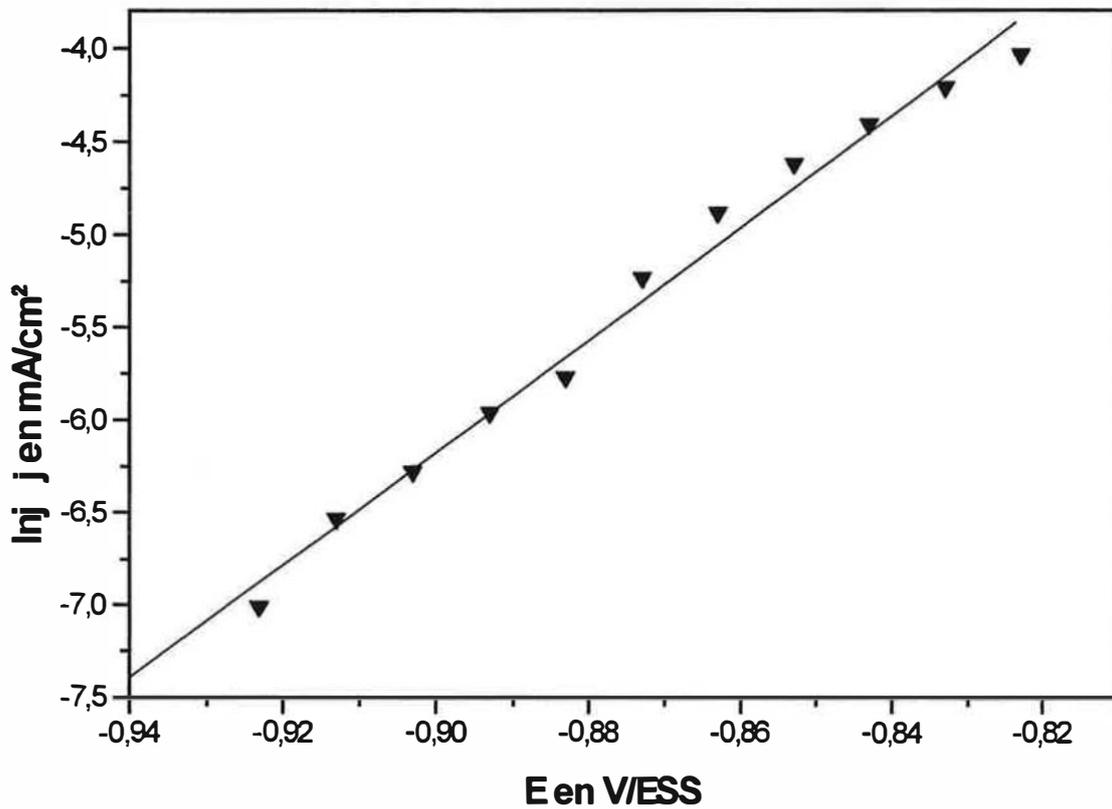


Figure 38 : Courbe $I_{nj} = f(E)$ pour une vitesse de rotation $N = 1500$ tr/min et une concentration en ammoniac $[\text{NH}_3] = 1$ mol/L.

L'examen des valeurs des pentes regroupées dans ce tableau laisse à penser que la vitesse de rotation n'a pas d'influence sur ces valeurs alors que ce n'est pas le cas pour la concentration en ammoniac. Cela signifie que les coefficients r et α que nous avons introduits n'ont sans doute pas une valeur constante sur une large gamme de concentration en ammoniac.

Afin de confirmer l'absence d'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la valeur de ces pentes, nous avons considéré que, pour une concentration en ammoniac donnée, l'ensemble des pentes obtenues pour les différentes vitesses de rotation de l'électrode représentent un échantillon de mesures d'une seule grandeur, la pente de la droite $E = f(\ln j)$, pour une concentration donnée en ammoniac et en Cu(I). Nous avons alors pu vérifier, par le test du carré moyen des différences, que la variation de ces pentes est bien aléatoire et, par le test de Shapiro-Wilk [84], que la distribution des valeurs de ces pentes suivait une loi normale.

On présente ci-après les pentes moyennes obtenues, accompagnées de l'écart type sur cette moyenne, pour les séries de voltampérogrammes effectués pour une concentration d'ammoniac donnée :

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- pour $\text{NH}_3 = 0,1 \text{ mol/L}$:

$$P_1 = (41,43 \pm 0,89) \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

- pour $\text{NH}_3 = 0,5 \text{ mol/L}$:

$$P_1 = (36,22 \pm 0,83) \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

- pour $\text{NH}_3 = 1 \text{ mol/L}$:

$$P_1 = (32,38 \pm 0,44) \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

- pour $\text{NH}_3 = 4 \text{ mol/L}$:

$$P_1 = (43,4 \pm 0,54) \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

Pour déterminer le paramètre $\frac{m}{\alpha}$ qui lie E et C_{n0} par la relation (45) rappelée ci-dessous, nous n'effectuerons pas une mesure directe de la variation de E à j constant avec C_{n0} mais nous exploiterons les voltampérogrammes obtenus pour différentes concentrations d'ammoniac de l'électrolyte :

$$E = \frac{RT(1-r)}{F\alpha} \ln j - \frac{RT}{F\alpha} \ln \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right) - \frac{RT}{F\alpha} \ln C_{n0} - \frac{RT}{F\alpha} \ln(Fk^0)$$

Comme nous l'avons déjà précisé, chaque voltampérogramme peut être assimilé à une droite lorsqu'on reporte E en fonction de lnj. En déterminant le point d'intersection entre une horizontale correspondant à une valeur de j donnée et les droites $E = f(\ln j)$ correspondant aux voltampérogrammes obtenus pour une même vitesse de rotation mais à des concentrations en ammoniac différentes, on aura, pour une densité de courant j donné, des valeurs du potentiel en fonction de la concentration en ammoniac (figure 39).

En reportant les potentiels obtenus en fonction du logarithme de l'activité de l'ammoniac, on obtient une variation sensiblement linéaire (figure 40). On peut alors déterminer la valeur de la pente des droites $E = G(\ln a_{NH_3})$ pour chaque vitesse de rotation et chaque densité de courant étudiée.

Tableau 11 : Ensemble des pentes des droites $E = G(\ln a_{NH_3})$ accompagné du coefficient de corrélation correspondant.

N en tr/min	j en mA/cm ²	P ₃ en V	r
500	1	-46,38.10 ⁻³	0,9812
1000	1	-46,7.10 ⁻³	0,9745
1500	1	-46,24.10 ⁻³	0,9741
2000	1	-46,17.10 ⁻³	0,9794
2500	1	-46,3.10 ⁻³	0,9774
500	5	-46,1.10 ⁻³	0,9743
1000	5	-45,96.10 ⁻³	0,9688
1500	5	-45,76.10 ⁻³	0,9680
2000	5	-45,76.10 ⁻³	0,9707
2500	5	-45,97.10 ⁻³	0,9700
500	10	-45,63.10 ⁻³	0,9649
1000	10	-45,79.10 ⁻³	0,9578
1500	10	-45,71.10 ⁻³	0,9722
2000	10	-45,53.10 ⁻³	0,9661
2500	10	-44,08.10 ⁻³	0,9708

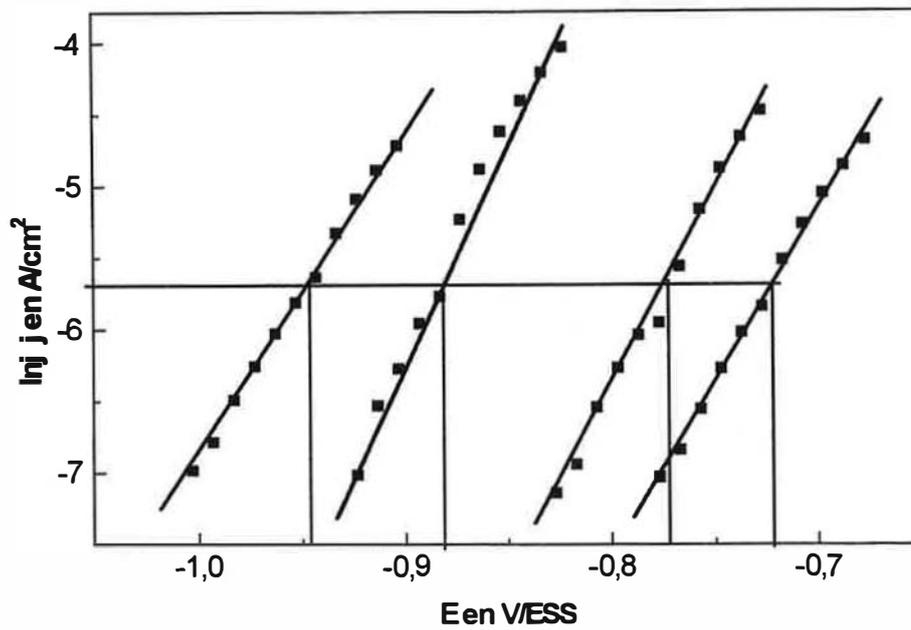


Figure 39 : Illustration graphique de la méthode employée pour déterminer le potentiel de l'électrode pour différentes concentrations d'ammoniac à j et ω constants.

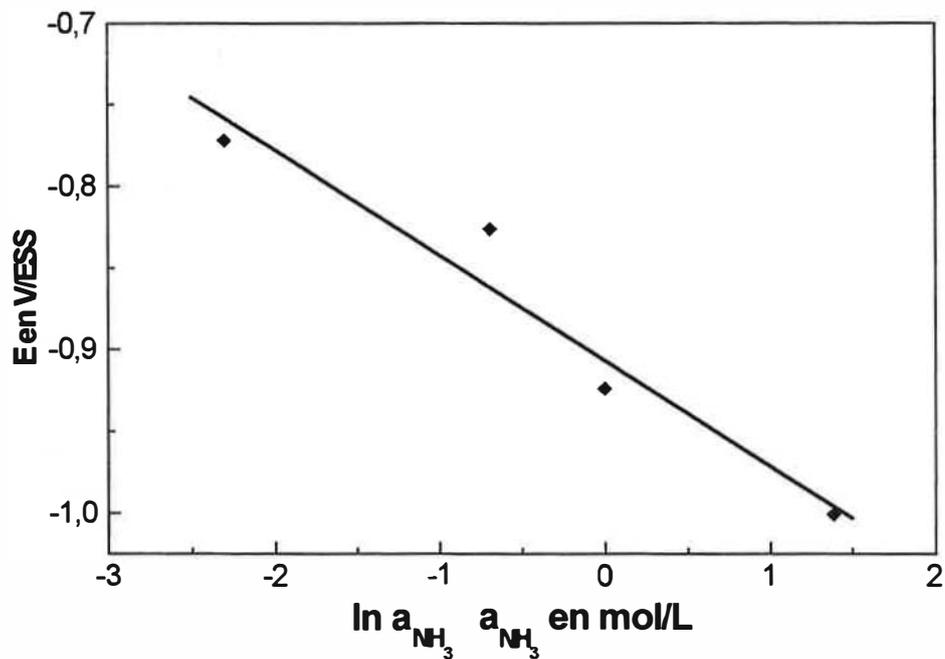


Figure 40 : Allure de la courbe $E = G(\ln a_{\text{NH}_3})$ pour $N = 1500 \text{ tr/min}$ et $J = 1 \text{ mA/cm}^2$.

Les courbes ainsi obtenues permettent de tirer les conclusions suivantes :

- la concentration en ammoniac de la solution a une influence sur le potentiel à courant imposé ;
- la variation du potentiel à courant imposé avec l'activité de l'ammoniac peut être décrite par une droite ;
- les résultats obtenus ne laissent aucun doute sur le sens de variation du potentiel avec l'activité de l'ammoniac. Celui-ci décroît avec l'activité de l'ammoniac.

L'étude du tableau 11, qui regroupe l'ensemble des valeurs des pentes obtenues en déterminant la tendance linéaire des courbes $E = G(\ln a_{\text{NH}_3})$, pour les différentes densités de courant et les différentes vitesses de rotation de l'électrode, montre que la valeur de cette pente est sensiblement indépendante de la densité de courant à laquelle on se place ainsi que de la vitesse de rotation de l'électrode. Cela traduit le fait que, dans les conditions où l'on travaille, la concentration C_{ni} est sensiblement égale à C_{n0} .

Nous obtenons en outre une dispersion très faible de la valeur des pentes déterminées pour les différentes conditions expérimentales. Cependant, pour chaque courbe $E = G(\ln a_{\text{NH}_3})$, nous avons une incertitude importante sur la pente obtenue. Nous avons donc décidé de proposer un intervalle de confiance correspondant aux valeurs maximales et minimales que peut prendre cette pente suivant les conditions expérimentales imposées.

On obtient alors la pente moyenne suivante:

$$P_3 = -45,87 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

avec :

$$-36,07 \cdot 10^{-3} \text{ V} > P_3 > -55,51 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

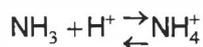
Cette valeur nous conduit au calcul de m par la relation $P_3 = -\frac{RTm}{F\alpha}$, et il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m}{\alpha} = 1,75 \\ 2,12 \geq \frac{m}{\alpha} \geq 1,38 \\ \alpha = 2,5 \pm 1,56 \end{array} \right. ; \quad \left\{ \begin{array}{l} m = 4,38 \\ 8,63 \geq m \geq 1,30 \end{array} \right.$$

Nous obtenons là encore une valeur entachée d'une forte incertitude mais qui nous permet d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de m et en tout cas d'établir que m est positif. Cependant, au cours de ces essais, nous avons fait varier la concentration en ammoniac dans une très large gamme puisque la concentration minimale est de 0,1 mol/L d'ammoniac dans l'électrolyte et la valeur maximale est de 4 mol/L. Or il est peut probable que m garde une valeur constante dans toute cette gamme de concentration. Il serait donc bon d'étudier la variation du potentiel à courant constant avec la concentration en ammoniac mais lorsque celle-ci varie peu autour de la valeur de travail qui est d'1 mol/L. En outre, rappelons que l'électrolyte de travail que nous avons adopté est tel que l'on a constamment $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$. En conséquence, au cours de nos essais, nous faisons à la fois varier la concentration en ammoniac et en ammonium. C'est donc la résultante de l'influence de ces deux paramètres sur le potentiel que nous mesurons au cours de nos essais et non pas l'influence de l'ammoniac seul. Il est donc intéressant de faire une expérience complémentaire permettant de dissocier l'influence de l'ammoniac de celle de l'ammonium.

IV.4.d) Influence du pH sur le potentiel à courant imposé

Afin d'avoir des renseignements complémentaires sur l'évolution de la vitesse de dissolution avec la concentration en ammoniac, nous avons décidé d'étudier l'influence du pH sur le potentiel à courant imposé. On sait que les concentrations de l'ammoniac et de l'ion ammonium dépendent l'une de l'autre par la réaction de protonation de l'ammoniac :



Si l'on suppose que cette réaction est à l'équilibre au cours de nos essais, les concentrations de ces deux espèces sont liées par la relation suivante :

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}'_N}$$

Puisque au cours des maintiens intentiostatiques, la quantité totale d'azote reste constante, nous avons la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}'_N} \\ \\ \end{array} \right. \quad \text{d'où l'on tire} \quad [\text{NH}_3] = \frac{C_n}{1 + 10^{\text{pK}'_N - \text{pH}}} \frac{V}{V + v}$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{C_n V}{V + v}$$

en notant v le volume d'acide sulfurique ajouté et V le volume initial de la solution d'ammoniac.

Cette relation montre qu'à quantité d'azote constante, le pH et la concentration d'ammoniac sont liés. On pourra ainsi déterminer l'influence de cette concentration sur E à j constant par la mesure de la variation de E à j constant en fonction du pH.

L'étude expérimentale de l'influence du pH sur E à j constant a été effectuée par un maintien galvanostatique à $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, pour une électrode plongeant dans une solution d'ammoniac concentrée à 2 mol/L . Nous avons fait évoluer le pH de l'électrolyte par des ajouts d'un volume donné d'acide sulfurique désaéré de concentration 4 mol/L . Nous observons pour chaque ajout d'acide un saut de potentiel (figure 41), puis le système prend un nouveau potentiel stable correspondant au nouveau pH de la solution.

Comme il nous a été impossible de mesurer simultanément le pH de la solution et le potentiel de l'électrode, la mesure du pH correspondant à chaque palier de potentiel a fait l'objet d'une expérience spécifique, au cours de laquelle nous avons mesuré le pH de la solution d'ammoniac après des ajouts d'acide sulfurique de même volume que ceux effectués au cours de la mesure du potentiel de l'électrode. Les potentiels et les pH mesurés au cours de ces expériences sont présentés dans le tableau 12 ainsi que les concentrations en ammoniac correspondantes.

On observe que le comportement cinétique du système dépend de la gamme de pH dans laquelle on se situe, et que l'on peut même distinguer trois zones de pH où le comportement du système est homogène. Dans un premier temps on observe une décroissance du potentiel lorsque le pH diminue. Ensuite, le potentiel augmente faiblement lorsque le pH diminue autour de la zone tampon. Enfin, juste avant le saut de pH, on observe une augmentation rapide du potentiel.

Cette diversité de comportement souligne bien la difficulté à rendre compte du comportement cinétique du système sur une large gamme de concentration des espèces. Cependant, en reportant les potentiels obtenus en fonction du logarithme népérien de la concentration en ammoniac (figure 42), on remarque dans une gamme de concentration d'ammoniac relativement restreinte autour de la zone tampon où l'on a $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0,9 \text{ mol/L}$, ce qui est très proche de la concentration de

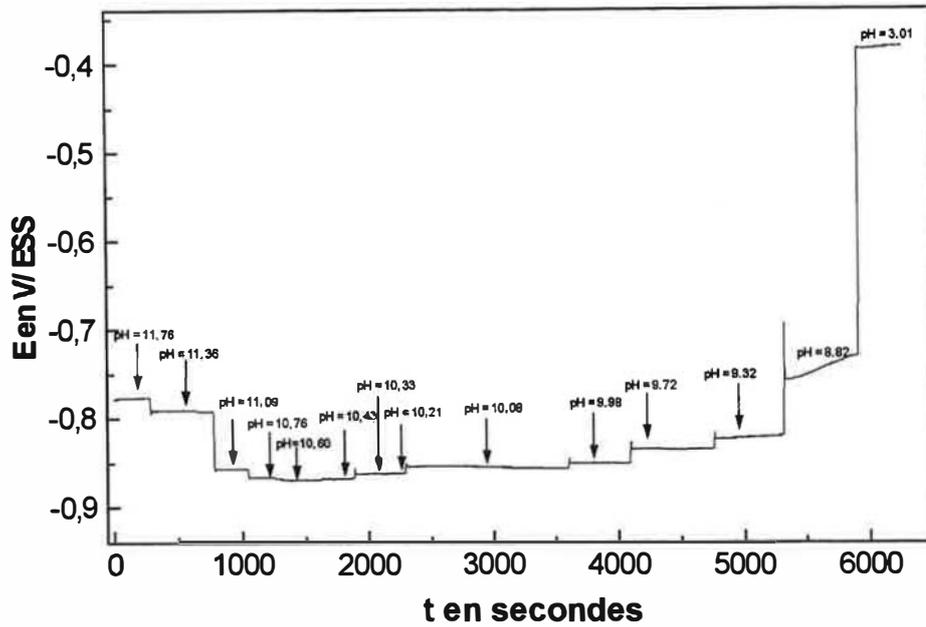


Figure 41 : Evolution du potentiel en fonction du pH à $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ et $N = 1500 \text{ tr/min}$.

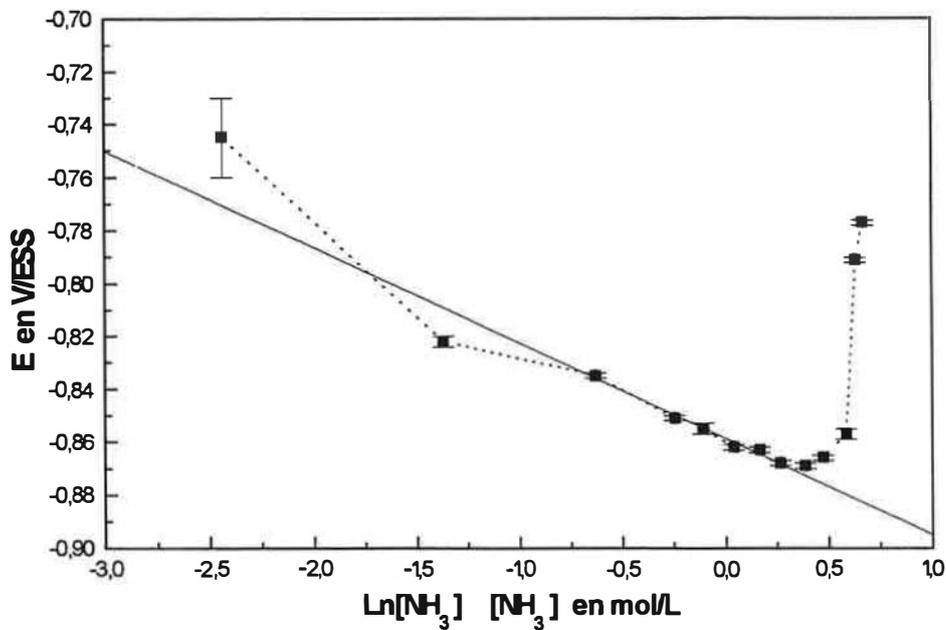


Figure 42 : Courbe $E=f(\ln[\text{NH}_3])$ résultant des mesures présentées dans le tableau 12. On observe pour les concentrations proches de 1 mol/L une variation linéaire du potentiel avec le logarithme de la concentration en ammoniac.

l'électrolyte de travail, que le potentiel mesuré varie linéairement avec le logarithme de la concentration en ammoniac. Ces points sont présentés en italique dans le tableau et la valeur de la pente de la régression linéaire effectuée sur ces six points nous donne une valeur plus précise du paramètre $\frac{m}{\alpha}$, la valeur obtenue étant la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m}{\alpha} = 1,38 \pm 0,08 \\ \alpha = 2,5 \pm 1,56 \end{array} \right. ; m = 3,45 \pm 2,15$$

On obtient une valeur compatible avec celle obtenue en faisant varier directement la concentration de l'électrolyte et donc en faisant varier la concentration de NH_3 et NH_4^+ de concert. L'hypothèse que la variation de E à j constant avec le pH est attribuable à la variation de la concentration d'ammoniac au cours de cet essai est donc tout à fait raisonnable.

Avec cette hypothèse on retrouve une variation linéaire du potentiel avec le logarithme de l'activité de l'ammoniac (que nous avons confondue avec la concentration pour cette exploitation), au moins dans une zone de concentration variant peu autour d'1 mol/L en ammoniac. Rappelons que la densité de courant j , proportionnelle à la vitesse de dissolution du cuivre, est liée au potentiel E par la relation (45) et qu'une augmentation du potentiel à courant imposé avec C_i équivaut à une augmentation de la vitesse de dissolution du cuivre à potentiel imposé avec ce même paramètre.

Ces deux séries de mesures, aux cours desquelles nous avons fait varier la concentration en ammoniac de l'électrolyte, dans un premier temps en faisant varier $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ de concert puis en les faisant varier l'une aux dépens de l'autre, nous a donc permis de vérifier :

- que la vitesse de dissolution du cuivre est fonction croissante de la concentration en ammoniac de l'électrolyte ;
- que cette variation peut être approchée par une fonction puissance lorsque la concentration en ammoniac varie autour d'1 mol/L ;
- que dans une première approche on pouvait négliger l'effet de NH_4^+ sur la vitesse de dissolution du cuivre.

Tableau 12 : Ensemble des potentiels et des pH correspondant à l'essai présenté en Figure 38.

E	pH	[NH ₃] en mol/L
-0,777	11,76	1,95
-0,791	11,36	1,89
-0,857	11,09	1,80
-0,866	10,76	1,61
-0,869	10,60	1,48
-0,868	10,43	1,31
-0,863	10,33	1,18
-0,862	10,21	1,04
-0,855	10,08	0,9
-0,851	9,98	0,79
-0,835	9,72	0,53
-0,822	9,32	0,25
-0,745	8,82	0,087
-0,382	3,01	1,39.10 ⁻¹
Conditions expérimentales		
Solution de départ 180 ml [NH ₃] = 2 mol/l dosé par une solution d'acide sulfurique à 4 mol/L. Courant imposé j = 1mA/cm ² , vitesse de rotation de l'électrode N = 1500 tr/min, concentration en cuivre dissous C ₀ = 10 ⁻³ mol/L.		
<u>Pente et coefficient de corrélation pour E = f(ln[NH₃])</u> P ₃ = -36,15.10 ⁻³ V avec r = 0,994		

IV). 5) Conclusion

Pour guider notre étude cinétique du système nous avons proposé une loi phénoménologique liant j et E qui s'exprimait de la manière suivante :

$$j = Fk^o \left(C_0 + K' j \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^r (C_{n0})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Cette relation permettait de relier entre elles les deux grandeurs électrochimiques que sont j et E, par l'intermédiaire des paramètres expérimentaux que sont C₀, C_{n0} et ω. Rappelons que nous ne donnions à cette relation qu'une valeur phénoménologique et que c'est uniquement les résultats expérimentaux qui pouvaient permettre de valider cette expression et de déterminer les paramètres inconnus que sont K', r, α et m.

Les séries de mesures expérimentales effectuées ont permis de vérifier que cette relation rendait bien compte de la cinétique du système, au moins pour une densité de courant variant de 1 à 10 mA/cm² et pour une concentration en ammoniac variant faiblement autour d'1 mol/L. Dans ce domaine nous avons même pu calculer les paramètres K', r, α et m et obtenir les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} K' = (1,20 \pm 1,85) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{1/2} \\ \alpha = 2,5 \pm 1,56 \\ r = -1,93 \pm 1,21 \\ m = 3,45 \pm 2,15 \end{array} \right.$$

Rappelons que le paramètre d'instabilité est défini pour une interface sinusoïdale de longueur d'onde λ et qu'il s'exprime en fonction des caractéristiques géométriques de l'interface et des caractéristiques cinétiques de la réaction d'interface par la relation suivante :

$$\rho(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\dot{v}_{C_i}(C^*)} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)}$$

$$\text{avec } \dot{v}_{C_i}(C^*) = \left(\frac{\partial v}{\partial C_i}\right)(C^*).$$

En dissolution $\text{Sgn}(U_{xi}^*)$ est positif par définition ; de même $\frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)$ est positif puisque λ et δ le sont. La caractérisation cinétique de la dissolution du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniac nous a montré que la vitesse de dissolution du cuivre dépendait de la concentration en cuivre dissous à l'interface par la relation suivante :

$$v = k(E, C_{n_0})(C_i)^r$$

où $k(E, C_{n_0})$ est une fonction de la différence de potentiel à l'interface et de la concentration en ammoniac de l'électrolyte.

Cette expression nous conduit à la relation $\dot{v}_{C_i}(C^*) = r \frac{v}{C^*}$. Puisque r est négatif, $\dot{v}_{C_i}(C^*)$ l'est également. Par conséquent le paramètre d'instabilité du système est négatif en dissolution ce qui laisse à penser que la rugosité du cuivre diminue au cours de sa dissolution dans l'ammoniac.

CHAPITRE IV

**OBSERVATION EXPERIMENTALE DE
L'EVOLUTION MORPHOLOGIQUE DU
CUIVRE AU COURS DE SA
DISSOLUTION ANODIQUE EN MILIEU
AMMONIACAL**

I) Introduction :

La caractérisation cinétique du système étudié nous a permis de montrer que la vitesse de dissolution du cuivre diminuait avec la concentration de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ à l'interface métal-solution. Le paramètre d'instabilité de ce système est donc négatif et la rugosité du cuivre devrait diminuer au cours de sa dissolution dans la solution aqueuse d'ammoniac.

Afin de vérifier cette prédiction nous allons observer expérimentalement l'évolution morphologique du cuivre au cours de sa dissolution dans la solution aqueuse d'ammoniac. Cette observation consiste en une série de mesures de la rugosité d'électrodes ayant subi des dissolutions de durées échelonnées. Ces mesures se font par Microscopie Mécanique à Balayage (MMB) car cette technique d'analyse permet à la fois de visualiser la surface étudiée et, en outre, d'obtenir des données numériques qui permettent de caractériser cette surface. Ces mesures de rugosité sont complétées par des micrographies électroniques des électrodes.

Ce travail nous permettra de déterminer l'évolution morphologique effective du cuivre au cours de sa dissolution anodique dans une solution aqueuse d'ammoniac et de la comparer à l'évolution morphologique prévue par le paramètre d'instabilité de ce système.

En préambule de la présentation de la démarche expérimentale entreprise et des résultats obtenus, nous allons présenter de manière plus approfondie la technique d'analyse morphologique utilisée, ainsi que les paramètres numériques pertinents pour caractériser les surfaces étudiées.

II) Technique d'analyse morphologique

II.1) Présentation de la technique d'analyse

La méthode d'analyse utilisée pour suivre l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre au cours de sa dissolution anodique dans une solution aqueuse d'ammoniac est la Microscopie Mécanique à Balayage (MMB), que l'on appelle également microrugosimétrie [85]. Cette technique permet d'obtenir des résultats quantitatifs au sujet de l'évolution morphologique d'une interface en complément des informations qualitatives de la microscopie électronique. L'analyse morphologique de la surface d'un matériau par microrugosimétrie présente deux aspects :

- le premier est lié à l'acquisition des données. Elle s'effectue par le déplacement d'une pointe de diamant de largeur $3 \mu\text{m}$ à la surface de l'échantillon. Les irrégularités de la surface provoquent l'oscillation du bras du capteur qui produit un signal $v(t)$ traduisant la hauteur h palpée par le capteur. Le signal $v(t)$ est échantillonné puis numérisé. L'obtention de toutes les hauteurs $h(y,z)$ caractérisant la surface analysée est réalisée en suivant plusieurs profils régulièrement espacés et parallèles entre

eux. La donnée des pas de déplacement en y et z et de la matrice des hauteurs $h(y,z)$ permet donc de définir parfaitement la surface analysée ;

- le second se rapporte au traitement des données constituées par les valeurs $h(y,z)$. Ces traitements peuvent être effectués à partir d'un logiciel qui permet de visualiser les zones analysées et d'obtenir des résultats quantitatifs sur leur morphologie. Pour notre part nous n'utiliserons ce logiciel que pour la visualisation des surfaces étudiées. En ce qui concerne les paramètres numériques, ils ont été calculés avec le logiciel Scilab sous UNIX. Ces calculs ont nécessité le décodage des fichiers constitués par les données $h(y,z)$ obtenues par le logiciel d'acquisition TRIDIM.

II.2) Matériel utilisé pour l'acquisition des données

Le système d'acquisition et de traitement est développé autour d'un micro-ordinateur compatible IBM PC/AT possédant une carte haute définition (640 x 350 en 16 couleurs).

L'ensemble d'acquisition se divise en deux parties :

- la chaîne de mesure, constituée par un capteur rugosimétrique tactile, une chaîne d'amplification des signaux issus du capteur et une carte de conversion analogique/numérique ainsi qu'un amplificateur gain-offset ;
- l'ensemble de déplacement, constitué de deux moteurs pas à pas croisés commandés par une carte logique adaptée, reliée à un translateur réalisant l'amplification des signaux destinés aux moteurs pas à pas.

Un schéma du système est présenté figure 43.

II.3) Traitement des données

- Les prétraitements -

Avec l'obtention du signal $h(y,z)$, il s'avère souvent nécessaire d'effectuer des traitements préliminaires de filtrage dans le but, soit de redresser la direction générale des profils, soit de séparer les défauts de haute fréquence caractérisant la "rugosité" proprement dite de ceux de faible fréquence caractérisant "l'ondulation". En ce qui concerne le redressement des surfaces il peut se faire soit par soustraction du plan des moindres carrés, soit par filtrage passe-haut numérique. Dans notre cas, seul le redressement des profils par le plan des moindres carrés sera appliqué aux acquisitions que nous avons effectuées.

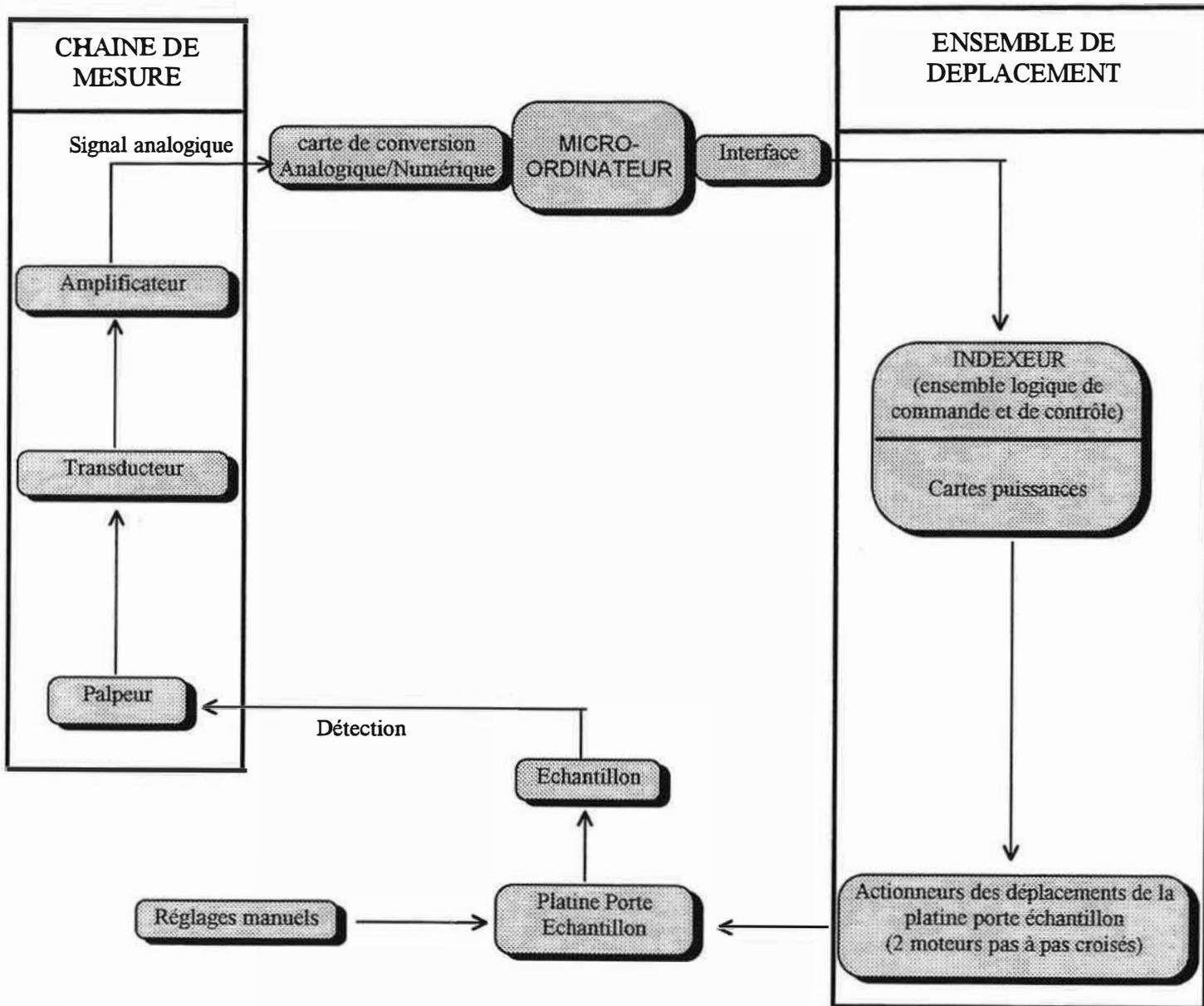


Figure 43 : Représentation simplifié du Microscope Mécanique à Balayage.

- La visualisation des surfaces acquises par MMB -

Les différents traitements proposés par le logiciel permettent de visualiser de plusieurs façons la zone analysée. Cela permet ainsi d'avoir une perception de la morphologie beaucoup plus précise, avec une meilleure notion du relief (images en trois dimensions), une meilleure visualisation de la répartition des irrégularités en surface (images en deux dimensions représentant les courbes de niveau) et une meilleure évaluation de ces irrégularités à partir des profils sélectionnés. Des exemples de ces différents modes de visualisation sont présentés figure 44 ;

- Le traitement des amplitudes -

Le traitement des amplitudes offre la possibilité, à partir du calcul de paramètres statistiques, de quantifier la rugosité et de qualifier l'histogramme des hauteurs de la zone analysée. Le paramètre que nous utiliserons pour quantifier la rugosité de la zone analysée est l'écart arithmétique moyen, R_a , de l'histogramme des hauteurs. Ce paramètre se calcule à partir de la relation :

$$R_a = \frac{\sum |h(y,z) - R_p|}{N}$$

où N est le nombre de hauteurs $h(y,z)$ caractérisant la surface et R_p la moyenne des hauteurs $h(y,z)$.

D'autres paramètres peuvent être utiles pour caractériser les surfaces analysées. C'est notamment le cas des moments centrés d'ordre 2, 3 et 4 de la surface analysée. Ces grandeurs se calculent à partir de l'expression suivante :

$$M_m = \frac{\sum (h(y,z) - R_p)^m}{N}$$

où m est l'ordre du moment considéré.

La racine carré R_q du moment centré d'ordre 2 est l'écart type de l'histogramme des hauteurs. Ce terme, ainsi que les moments centrés d'ordre 3 et 4, permet de calculer les paramètres S_k et E_k , dont les valeurs permettent de comparer l'histogramme des hauteurs à une distribution gaussienne ; ils sont appelés respectivement coefficient de dissymétrie et coefficient de finesse, et sont définis de la manière suivante :

$$S_k = \frac{M_3}{R_q^3} \quad \text{et} \quad E_k = \frac{M_4}{R_q^4}$$

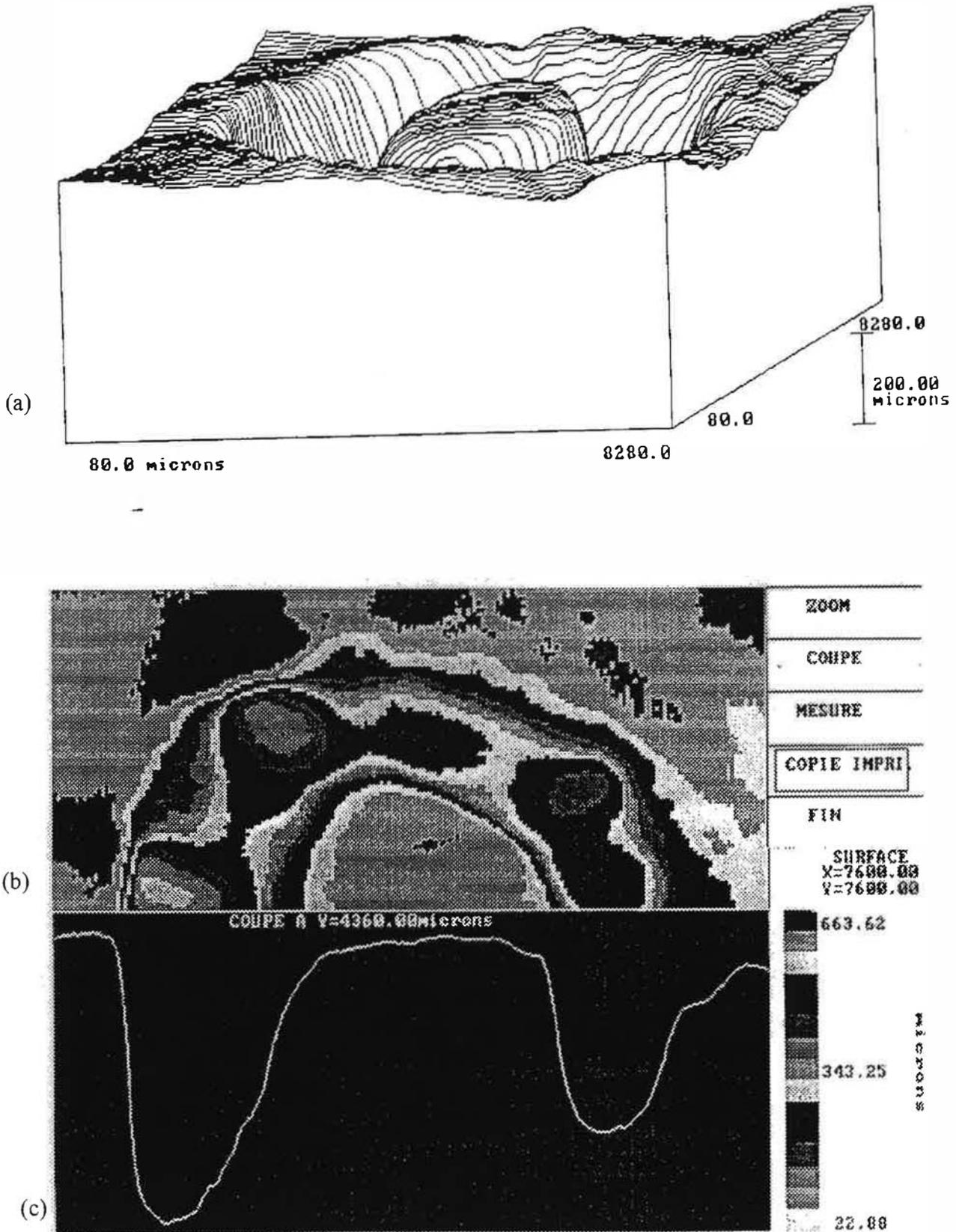


Figure 44 : Exemples de visualisation d'une surface analysée par microrugosimétrie : (a) image en relief, (b) courbes de niveau, (c) profil sélectionné [86].

Pour une distribution gaussienne, S_k et E_k sont respectivement égaux à 0 et 3. Tout écart à ces valeurs sera traduit par une dissymétrie en ce qui concerne S_k (plus de pics que de creux ou inversement) et par un affinement en ce qui concerne E_k (tous les points seront regroupés dans une classe étroite de la distribution des hauteurs ou inversement).

- Le traitement des fréquences -

En ce qui concerne le traitement des fréquences, la fonction fondamentale dans l'analyse spectrale est la transformée de Fourier. La transformée de Fourier d'une fonction $h(y,z)$ variant en fonction de y et z se définit de la manière suivante :

$$H(\lambda, \mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h(y, z) \exp\left(-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}y + \frac{2\pi}{\mu}z\right)\right) dydz$$

que l'on notera $H(\lambda, \mu) = \text{TF}(h(y, z))$.

Pour les surfaces acquises par microrugosimétrie, les variables y et z ne varient pas continuellement mais sont des multiples des pas de déplacements p_y et p_z . Dès lors, le calcul de la transformée de Fourier ne se fait pas par une intégrale continue mais est approchée par une intégrale discrète. Si le relevé est réalisé sur N_y points par profil pour N_z profils, la transformée de Fourier de la surface analysée s'exprimera de la manière suivante :

$$H(\lambda, \mu) = \sum_{k=1}^{N_y} \sum_{l=1}^{N_z} h_{kl} \exp\left(-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}kp_y + \frac{2\pi}{\mu}lp_z\right)\right) p_y p_z$$

en notant $h_{kl} = h(kp_y, lp_z)$.

La densité spectrale de puissance, également appelée en physique spectre d'énergie d'une fonction $h(y, z)$, est définie par le module au carré de la transformée de Fourier de $h(y, z)$:

$$\text{DSP}(\lambda, \mu) = |H(\lambda, \mu)|^2$$

Ainsi définie la DSP d'une surface réelle est une surface géométrique qui visualise son contenu spectral.

III) Etude de l'évolution morphologique observée au cours de la dissolution anodique du cuivre dans la solution aqueuse d'ammoniac

III.1) Démarche expérimentale

Cette étude a pour but de caractériser expérimentalement l'évolution morphologique du cuivre provoquée par la réaction électrochimique à la surface du matériau. Cette évolution sera caractérisée essentiellement par microrugosimétrie, l'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage permettant une approche qualitative de cette caractérisation.

Les électrodes sont polies suivant la méthode présentée au chapitre III dans le tableau 1 . Nous mesurons ensuite leur rugosité. Avant la dissolution, les électrodes sont nettoyées aux ultrasons, rincées à l'alcool et à l'eau, puis séchées à l'air comprimé. Leur immersion s'effectue juste après le séchage et après avoir laissé l'électrode suivre son potentiel d'abandon pendant deux heures.

La dissolution du cuivre s'effectue à une densité de courant de 5 mA/cm^2 . La durée de dissolution, Δt , est calculée pour obtenir une épaisseur moyenne dissoute d . A la fin de la polarisation, l'électrode est rincée à l'eau millipore puis séchée. Nous mesurons sa rugosité par microrugosimétrie, puis nous l'observons en microscopie électronique à balayage.

Il faut noter que nous mesurerons également la rugosité d'une électrode ayant simplement été immergée durant deux heures dans l'électrolyte afin d'évaluer quelle peut être l'évolution morphologique du cuivre au potentiel d'équilibre avant toute dissolution. Les mesures effectuées pour cette électrode seront donc effectuées pour un recul moyen de l'interface de $0 \text{ }\mu\text{m}$. Cette mesure nous permettra de tenir compte de l'évolution morphologique survenue entre la mesure de la rugosité de l'électrode polie et le début effectif de la dissolution. Ces mesures ont été effectuées pour six épaisseurs moyennes dissoutes qui sont respectivement de $0,1$; $0,5$; 1 ; 2 ; 5 et $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Lors des différents essais effectués, les conditions expérimentales retenues pour la mesure de la rugosité, avec acquisition des données $h(y,z)$ qui définiront le profil de rugosité, sont les suivantes :

- nous programons 256 déplacements du palpeur, avec un pas d'avancement de $1 \text{ }\mu\text{m}$, sur des longueurs de $256 \text{ }\mu\text{m}$ parallèles et espacées de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Ces conditions définissent l'aire géométrique contrôlée de l'échantillon : $6,55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$;

- nous effectuons 9 acquisitions de ce type à la surface de l'échantillon réparties aléatoirement afin de pouvoir caractériser la dispersion géographique de la rugosité à la surface de l'électrode. Nous caractérisons la rugosité de l'échantillon par le R_a moyen calculé sur ces neuf mesures, l'écart type sur cette série de mesures donnant une indication sur l'intervalle de confiance de cette grandeur.

III).2) Résultats

III. 2.a) Analyse qualitative de l'évolution morphologique

Les images en reliefs des échantillons de cuivre obtenues par MMB (figure 45) ainsi que les micrographies obtenues en microscopie électronique (figure 46) permettent de suivre l'évolution morphologique des électrodes de cuivre en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute au cours des différentes expériences. Ces images montrent qu'à l'issue du polissage, on ne distingue pas de raies de polissage. On note cependant la présence de petits cratères qui donnent leur rugosité aux électrodes polies.

Nous constatons qu'au cours de la dissolution, le cuivre devient constamment plus rugueux et que la rugosité qui apparaît est répartie de manière homogène, ne présentant pas de structures caractéristiques. En effet, la surface des échantillons présente à la fois des protubérances et des creux qui semblent aléatoirement répartis. Nous pouvons également noter que, quelle que soit la durée de maintien du courant, la morphologie des électrodes présente le même aspect ; simplement les électrodes sont d'autant plus rugueuses que cette durée de maintien est importante. L'observation des micrographies électroniques ne montre pas l'existence d'une taille spécialement favorisée pour les défauts de surface, ce que confirme l'analyse spectrale des surfaces obtenues.

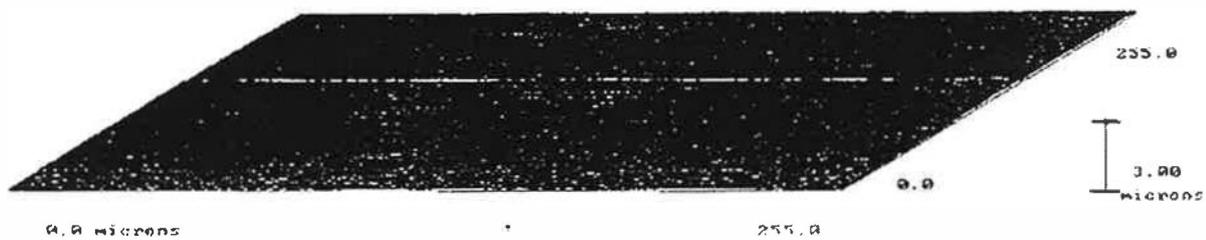
Un des échantillons présente une morphologie très particulière puisque après dissolution on voit apparaître à la surface de l'électrode des microfissures. Cette morphologie particulière semblait déjà être présente sur l'électrode polie (figure 47) ce qui laisse à penser que ces défauts peuvent provenir d'une accentuation des défauts natifs de l'électrode polie.

III. 2. b) Analyse quantitative de l'évolution morphologique

- Relations entre le paramètre d'instabilité du système et son évolution morphologique-

Le calcul du paramètre d'instabilité ainsi que les relations entre ce paramètre et les caractéristiques morphologiques de la surface étudiée sont présentés en détails en annexe II, et nous allons dans ce préambule simplement présenter et exploiter les conclusions de ces calculs. Le résultat essentiel de ce calcul est de montrer que moyennant certaines hypothèses simplificatrices, p n'est autre que l'augmentation relative du module de la transformée de Fourier de la fonction décrivant l'interface, par unité de déplacement du plan moyen de l'interface.

Soit $x = \delta + f(y,z,t)$ l'équation de l'interface pour y et z compris entre 0 et L et pour une durée de dissolution t correspondant à une épaisseur moyenne dissoute d . Le développement de $f(y,z,t)$ en série de Fourier pour t donné permet d'exprimer f de la manière suivante :



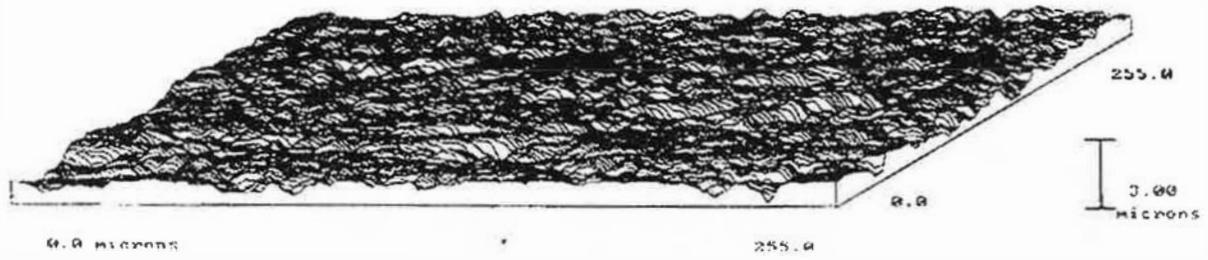
Electrode polie



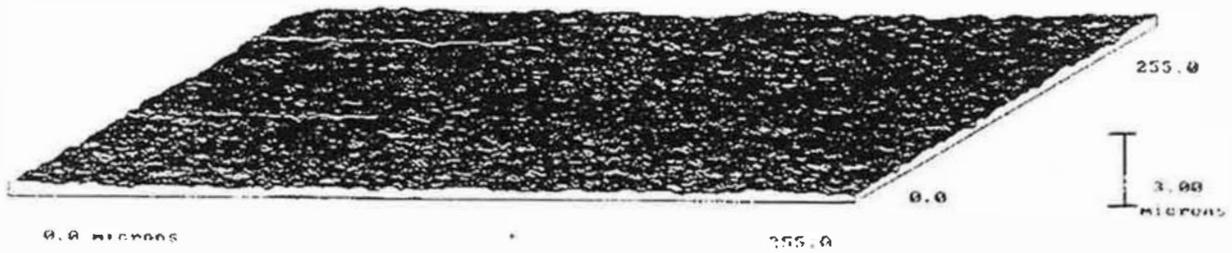
$d = 0 \mu\text{m}$



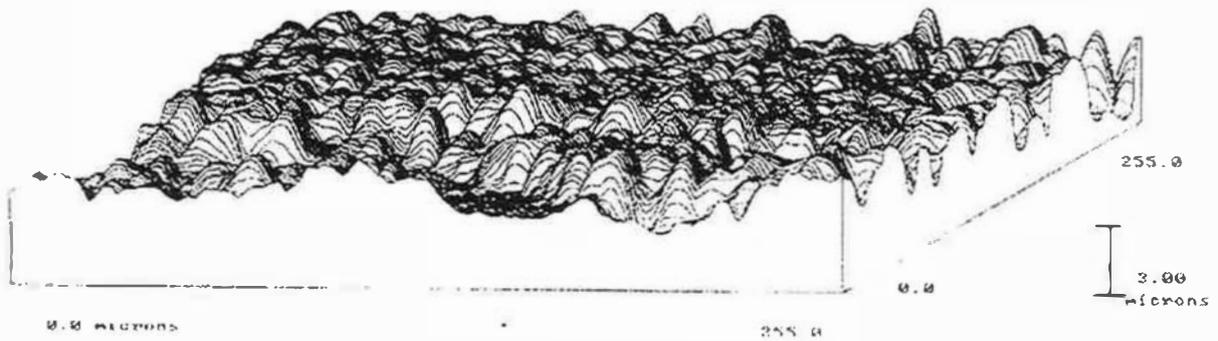
$d = 0,1 \mu\text{m}$



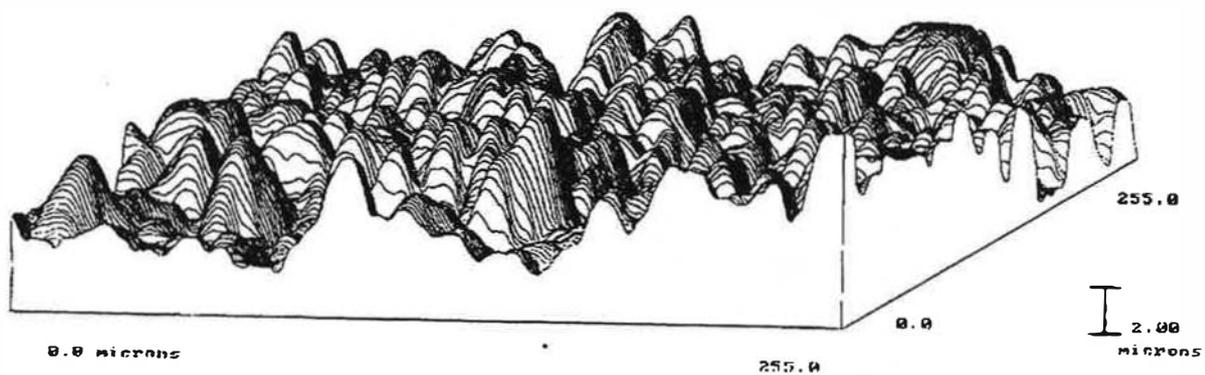
$d = 0,5 \mu\text{m}$



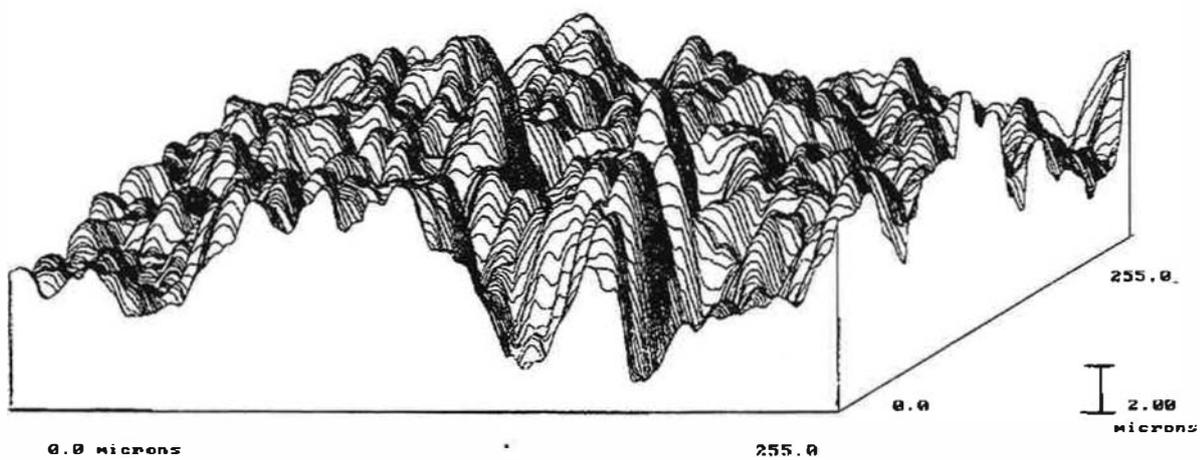
$d = 1 \mu\text{m}$



$d = 2 \mu\text{m}$

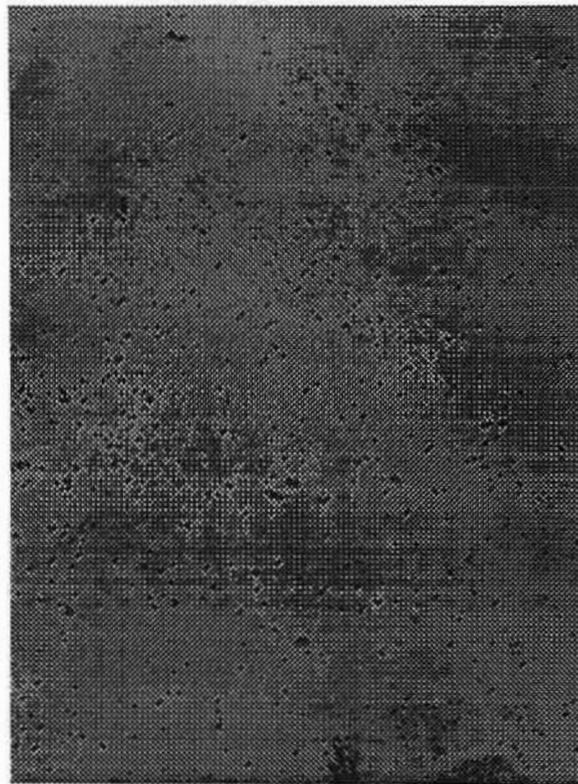


d = 5 μm



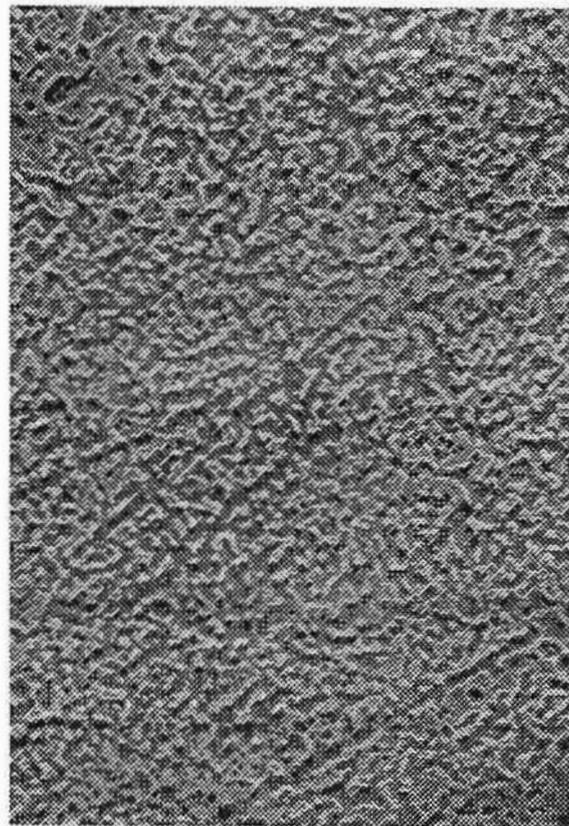
d = 10 μm

Figure 45 : Représentation en trois dimensions des échantillons pour les différentes épaisseurs dissoutes.



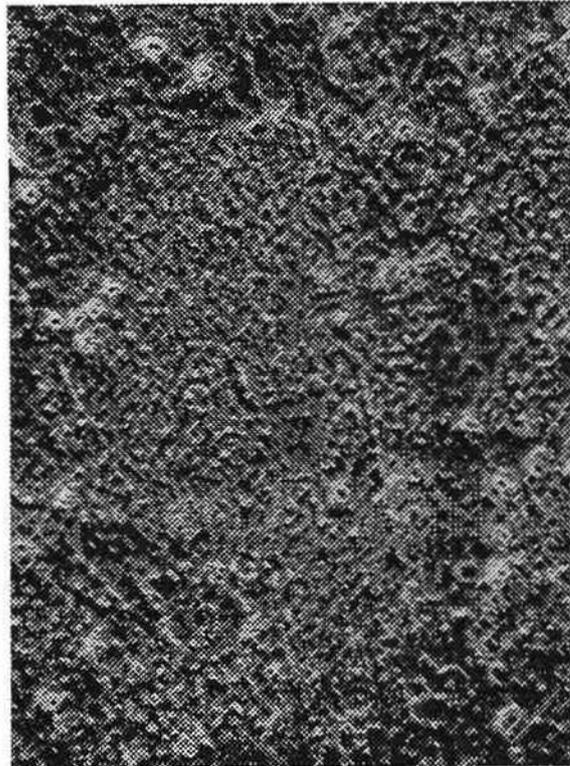
10 μm

Electrode polie



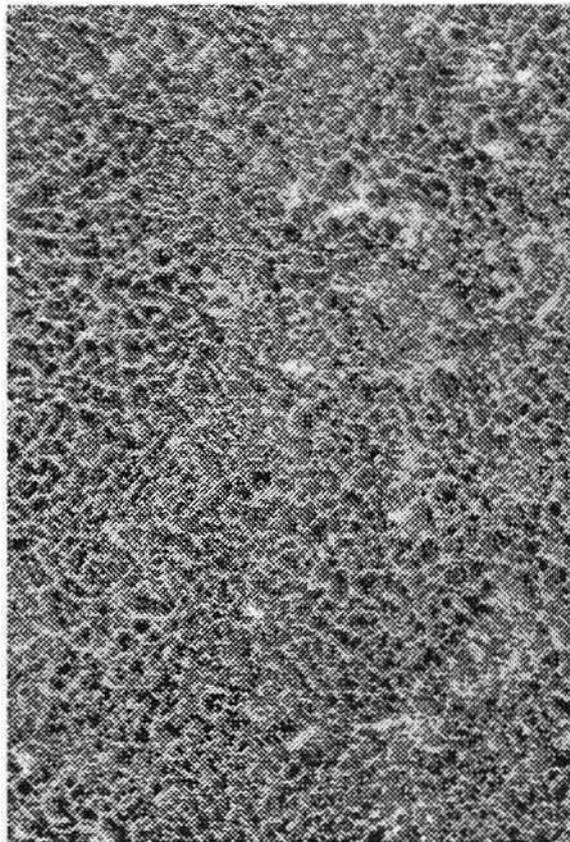
10 μm

$d=0,5 \mu\text{m}$



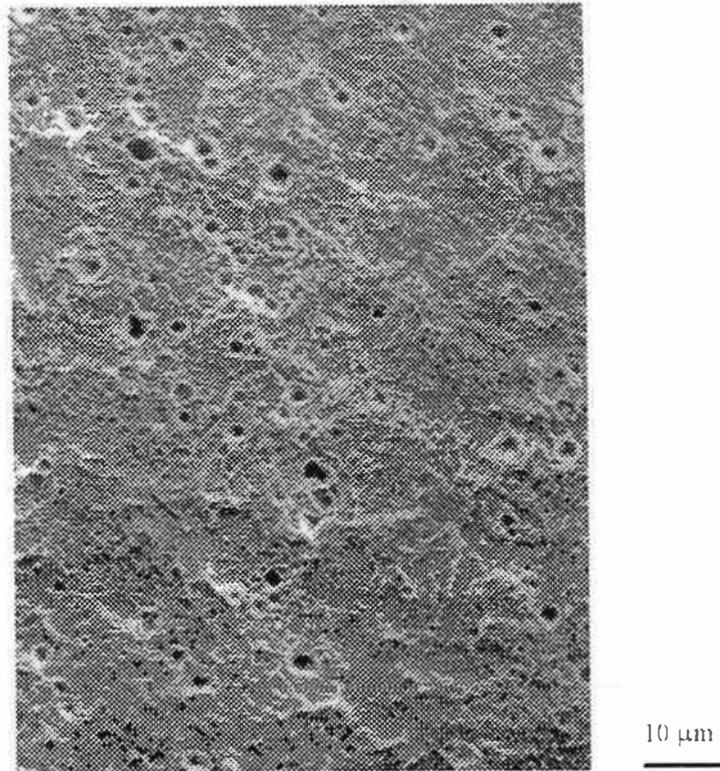
10 μm

$d=1\ \mu\text{m}$

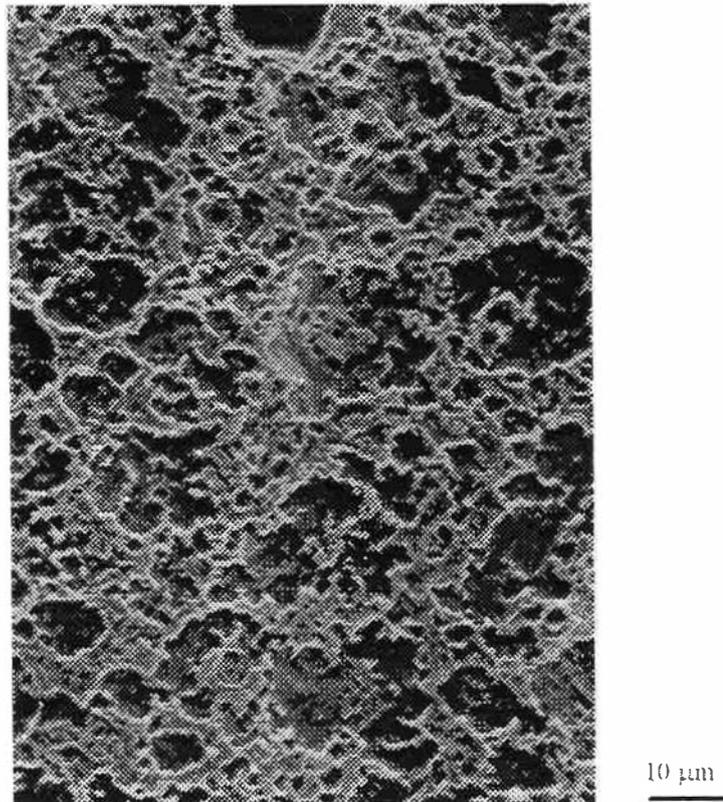


10 μm

$d=2\ \mu\text{m}$



d=5 µm

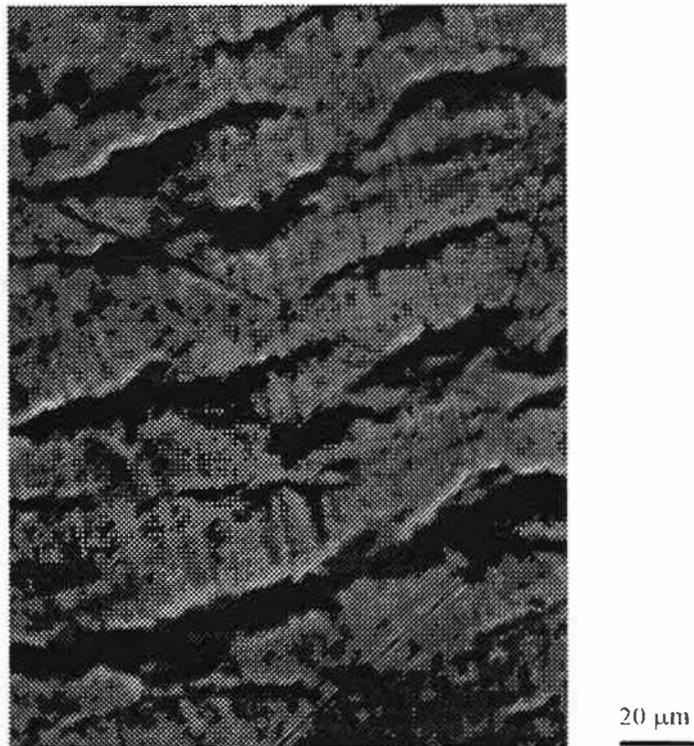


d=10 µm

Figure 46 : Micrographies électroniques de la surface des échantillons pour différentes épaisseurs de cuivre enlevées, pour un grossissement de 1000.



Electrode polie (grossissement 1000)



Electrode après dissolution (grossissement 2000)

Figure 47 : Micrographies électroniques de l'électrode ayant subi une dissolution avec un recul moyen de l'interface de 0.1 μm.

$$f(y, z, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{p=0}^{+\infty} \left(a_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right) + b_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right) \right)$$

avec : $\lambda_n = \frac{L}{n}$ et $\mu_p = \frac{L}{p}$.

$$a_{np}(t) = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right) dydz$$

$$b_{np}(t) = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right) dydz$$

On peut alors exprimer le paramètre d'instabilité d'une telle interface en fonction des coefficients $a_{np}(t)$ et $b_{np}(t)$ par les relations suivantes :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{|U_{xi}^*| a_{np}(0)} \frac{\partial a_{np}(t)}{\partial t} = \frac{1}{|U_{xi}^*| b_{np}(0)} \frac{\partial b_{np}(t)}{\partial t} \quad (46)$$

On introduit la fonction :

$$G(\lambda_n, \mu_p, t) = \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \exp\left(-i\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right)\right) dydz$$

Cette fonction s'exprime en fonction des paramètres $a_{np}(t)$ et $b_{np}(t)$ par la relation suivante :

$$G(\lambda_n, \mu_p, t) = \frac{L^2}{2} (a_{np}(t) - ib_{np}(t))$$

Il vient :

$$|G(\lambda_n, \mu_p, t)| = \frac{L^2}{2} \sqrt{a_{np}^2(t) + b_{np}^2(t)}$$

Compte tenu des relations (46), nous pouvons démontrer, comme il est fait en annexe, que p peut s'exprimer en fonction du module de G de la manière suivante :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{|U_{xi}^*| |G(\lambda_n, \mu_p, t)|} \frac{\partial |G(\lambda_n, \mu_p, t)|}{\partial t}$$

Pour une dissolution de courte durée Δt , au cours de laquelle p est constant, on obtient :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{|G(\lambda_n, \mu_p, \Delta t)|}{|G(\lambda_n, \mu_p, 0)|} \right)$$

Par définition de la densité spectrale de puissance, il vient :

$$DSP(\lambda_n, \mu_p, \Delta t) = |G(\lambda_n, \mu_p, \Delta t)|^2$$

Nous obtenons ainsi le lien entre le paramètre d'instabilité que nous avons calculé et la densité spectrale de puissance des surfaces étudiées :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{2d} \ln \left(\frac{DSP(\lambda_n, \mu_p, \Delta t)}{DSP(\lambda_n, \mu_p, 0)} \right)$$

l'expression de $p(\lambda_n, \mu_p)$ étant la suivante :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\dot{v}_{C_i}(C^*)} - \frac{\varepsilon_{np}}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\varepsilon_{np}}\right)}$$

$$\text{avec : } \frac{1}{\varepsilon_{np}} = \frac{1}{\lambda_n^2} + \frac{1}{\mu_p^2}$$

Il faut noter que lorsque une des deux longueurs d'onde, par exemple μ_p , tend vers l'infini, p s'exprime comme le paramètre d'instabilité pour une interface à section sinusoïdale de longueur d'onde λ_n . Nous avons alors :

$$p(\lambda_n, \infty) = p(\lambda_n) = \frac{1}{2d} \ln \left(\frac{DSP(\lambda_n, \infty, d)}{DSP(\lambda_n, \infty, 0)} \right)$$

Par conséquent, l'évolution d'une coupe suivant $\frac{1}{\mu_p} = 0$ de la densité spectrale de puissance des surfaces mesurées, suffit à déterminer le paramètre d'instabilité du système pour une interface à section sinusoïdale, ce qui nous ramène à un problème monodimensionnel.

Lorsque p varie faiblement avec λ_n et μ_p on peut relier ce paramètre à la variation de l'écart arithmétique moyen des surfaces étudiées. On obtient alors la relation suivante :

$$p = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{R_a(d)}{R_a(0)} \right)$$

avec $p = p(\lambda_n, \mu_p)$ quels que soient n et p .

Ce cas se produit lorsque λ_n et μ_p sont très grands devant δ . Dans ce cas p prend la valeur p_∞ :

$$p = p_\infty = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{v_{Ci}(C^*)} - \delta}$$

On retrouve également ce cas de figure lorsque $\frac{D}{v_{Ci}(C^*)}$ est toujours très supérieur à

$\frac{\varepsilon_{np}}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\varepsilon_{np}}\right)$. Alors p tend vers p_0 :

$$p = p_0 = \text{Sgn}(U_{xi}^*) \frac{v_{Ci}(C^*)}{D}$$

- Exposé des résultats -

Comme on peut le voir dans le tableau 13, les mesures de la rugosité des électrodes confirment les observations qualitatives effectuées à partir des micrographies électroniques ou des images en relief obtenues par microrugosimétrie. Effectivement la mesure de la rugosité moyenne des électrodes pour les sept essais de dissolution que nous avons effectués, montre que la rugosité de l'électrode augmente avec l'épaisseur moyenne dissoute. Il faut cependant noter que, pour un recul moyen de l'interface de 1 μm , la rugosité obtenue est inférieure à celle obtenue pour un recul moyen de 0,5 μm .

On observe également que les rugosités atteintes peuvent être très importantes, puisque pour un recul moyen de l'interface de 10 μm la rugosité de l'électrode après dissolution est près de 100 fois supérieure à celle de l'électrode polie.

Tableau 13 : Valeur de la rugosité des électrodes avant et après la dissolution pour les différentes épaisseurs moyennes dissoutes.

Epaisseur moyenne dissoute en microns	Ra moyen des électrodes en microns	
	avant essai de dissolution	après essai de dissolution
0	0,021 ± 0,003	0,037 ± 0,005
0,1	0,023 ± 0,009	0,067 ± 0,010
0,5	0,020 ± 0,004	0,156 ± 0,026
1	0,021 ± 0,005	0,069 ± 0,011
2	0,026 ± 0,011	0,404 ± 0,140
5	0,018 ± 0,002	0,810 ± 0,163
10	0,014 ± 0,004	1,646 ± 0,364

Conditions expérimentales

La cellule est thermostatée à 30°C. La vitesse de rotation de l'électrode tournante est de 1500 tr/min
 Electrolyte support $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 1 mol/L. Concentration en cuivre dissous $[\text{Cu}(\text{I})] = 10^{-3}$ mol/L.

En reportant pour les différentes électrodes, $\frac{R_a(d)}{R_a(0)}$ en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute d (figure 48), la courbe obtenue présente une variation sensiblement linéaire dont la pente p' prend la valeur suivante :

$$p' = (11,02 \pm 0,70) \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$$

On voit donc que l'évolution morphologique observée est tout à fait différente de celle prévue par le paramètre d'instabilité calculé à partir des données cinétiques du système, puisque l'on observe une augmentation continue de la rugosité des électrodes avec la durée de dissolution, alors que le paramètre d'instabilité du système prévoyait une diminution de la rugosité des électrodes au cours de la dissolution.

L'analyse spectrale des signaux obtenus nous donne des informations encore plus complètes que la rugosité moyenne des électrodes, puisqu'elle permet d'observer l'évolution particulière d'une composante sinusoïdale de longueur d'onde λ de l'interface et donne ainsi accès à p .

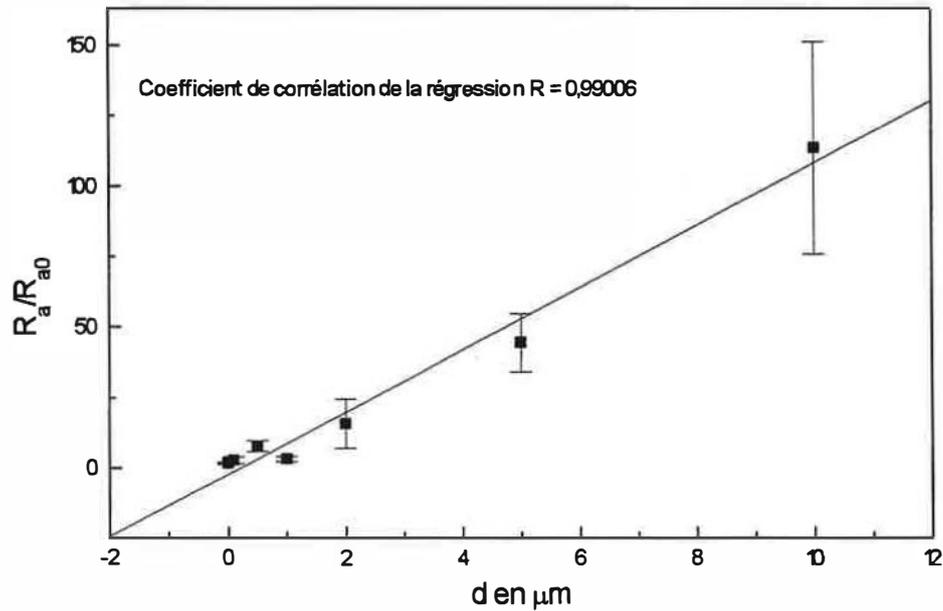


Figure 48 : Evolution de la rugosité moyenne des électrodes en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute.

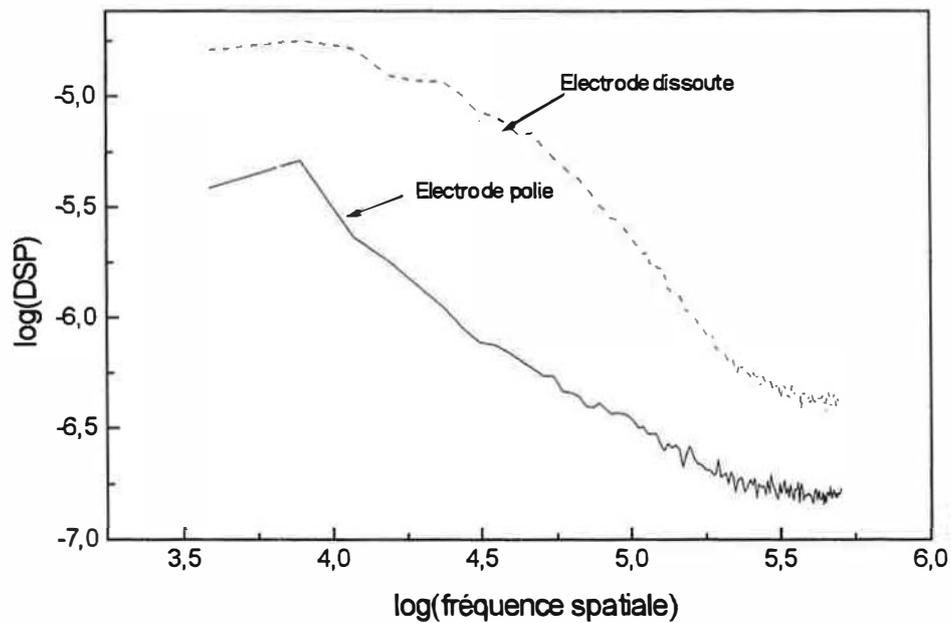


Figure 49 : Représentation des Densités Spectrales de Puissance en fonction de la fréquence spatiale en échelle log/log, de l'électrode polie et de l'électrode dissoute pour un recul moyen de l'interface de $1 \mu\text{m}$.

Rappelons que la transformée de Fourier pour des relevés réalisés sur N_0 points par profil, pour N_0 profils, avec un pas de déplacement unique, P , suivant les deux directions, s'exprime de la manière suivante :

$$H(\lambda_n, \mu_p) = \sum_{k=1}^{N_0} \sum_{l=1}^{N_0} h_{kl} \exp\left(-i\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} kP + \frac{2\pi}{\mu_p} lP\right)\right) P^2$$

où $h_{kl} = h(kP, lP)$, h étant la hauteur des points mesurés au cours de l'acquisition.

Il faut noter que λ_n et μ_p sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{n}{N_0 P} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu_p} = \frac{p}{N_0 P} \quad n \text{ et } p \text{ variant entre } 0 \text{ et } N_0-1$$

La DSP d'une surface acquise par microrugosimétrie est constituée par l'ensemble des grandeurs H_{np} telles que :

$$H_{np} = \left| H(\lambda_n, \mu_p) \right|^2$$

Lorsque N_0 est pair, ce qui est le cas pour les acquisitions que nous avons effectuées, et pour n et p inférieurs à $\frac{N_0}{2} - 1$ nous pouvons exprimer $H(\lambda_{N_0-n}, \mu_{N_0-p})$ de la manière suivante :

$$H(\lambda_{N_0-n}, \mu_{N_0-p}) = \sum_{k=1}^{N_0} \sum_{l=1}^{N_0} h_{kl} \exp\left(-i\left(\frac{2\pi}{\lambda_{N_0-n}} kP + \frac{2\pi}{\mu_{N_0-p}} lP\right)\right) P^2$$

Par définition de λ_n et μ_p il vient :

$$\frac{1}{\lambda_{N_0-n}} = \frac{1}{P} - \frac{1}{\lambda_n} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu_{N_0-p}} = \frac{1}{P} - \frac{1}{\mu_p}$$

D'où l'on tire :

$$H(\lambda_{N_0-n}, \mu_{N_0-p}) = \sum_{k=1}^{N_0} \sum_{l=1}^{N_0} h_{kl} \exp\left(i\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} kP + \frac{2\pi}{\mu_p} lP\right)\right) P^2$$

Ce qui entraîne :

$$H_{np} = H_{(N_0-n)(N_0-p)}$$

Par conséquent, l'ensemble des points H_{np} , pour n et p inférieurs à $\frac{N_0}{2} - 1$, suffit à rendre compte de la totalité du contenu spectral des surfaces acquises par microrugosimétrie. En outre, nous avons déjà montré que pour comparer l'évolution morphologique observée expérimentalement à celle prévue par le paramètre d'instabilité du système, il suffit de considérer une coupe de la densité spectrale de puissance à fréquence nulle. Par conséquent l'ensemble des points H_{n0} pour n inférieur à $\frac{N_0}{2} - 1$ suffit à caractériser les transformées de Fourier des surfaces acquises par microrugosimétrie.

Comme on peut le voir sur la figure 49 où l'on présente en coupe le logarithme de la densité spectrale de puissance de la surface polie et de la surface de l'échantillon après dissolution, en fonction du logarithme de la fréquence de la sinusoïde considérée, les amplitudes de toutes les composantes sinusoïdales de la surface augmentent au cours de la dissolution, alors que la caractérisation cinétique du système que nous avons effectuée nous laissait à penser que ces amplitudes diminueraient pour chaque longueur d'onde considérée.

IV) Conclusion

Cette série de mesures de la rugosité d'électrodes après différentes durées de polarisation nous a permis de caractériser expérimentalement l'évolution morphologique du cuivre au cours de sa dissolution anodique dans une solution aqueuse d'ammoniac. Nous avons ainsi mis en évidence une augmentation de la rugosité de l'interface solide-liquide au cours de ce processus. Cette augmentation est très rapide et permet d'atteindre des rugosités très importantes, puisque pour un recul moyen de l'interface de $10 \mu\text{m}$, l'électrode atteint une rugosité finale 100 fois plus importante que celle qu'elle avait après le polissage.

L'analyse spectrale des surfaces obtenues par microrugosimétrie a permis de montrer que cette augmentation de rugosité avait lieu à toutes les échelles. Enfin l'évolution morphologique que nous avons pu observer expérimentalement, est en contradiction avec le comportement prévu par le paramètre d'instabilité calculé à partir des caractéristiques cinétiques de la réaction de dissolution du cuivre dans la solution aqueuse d'ammoniac.

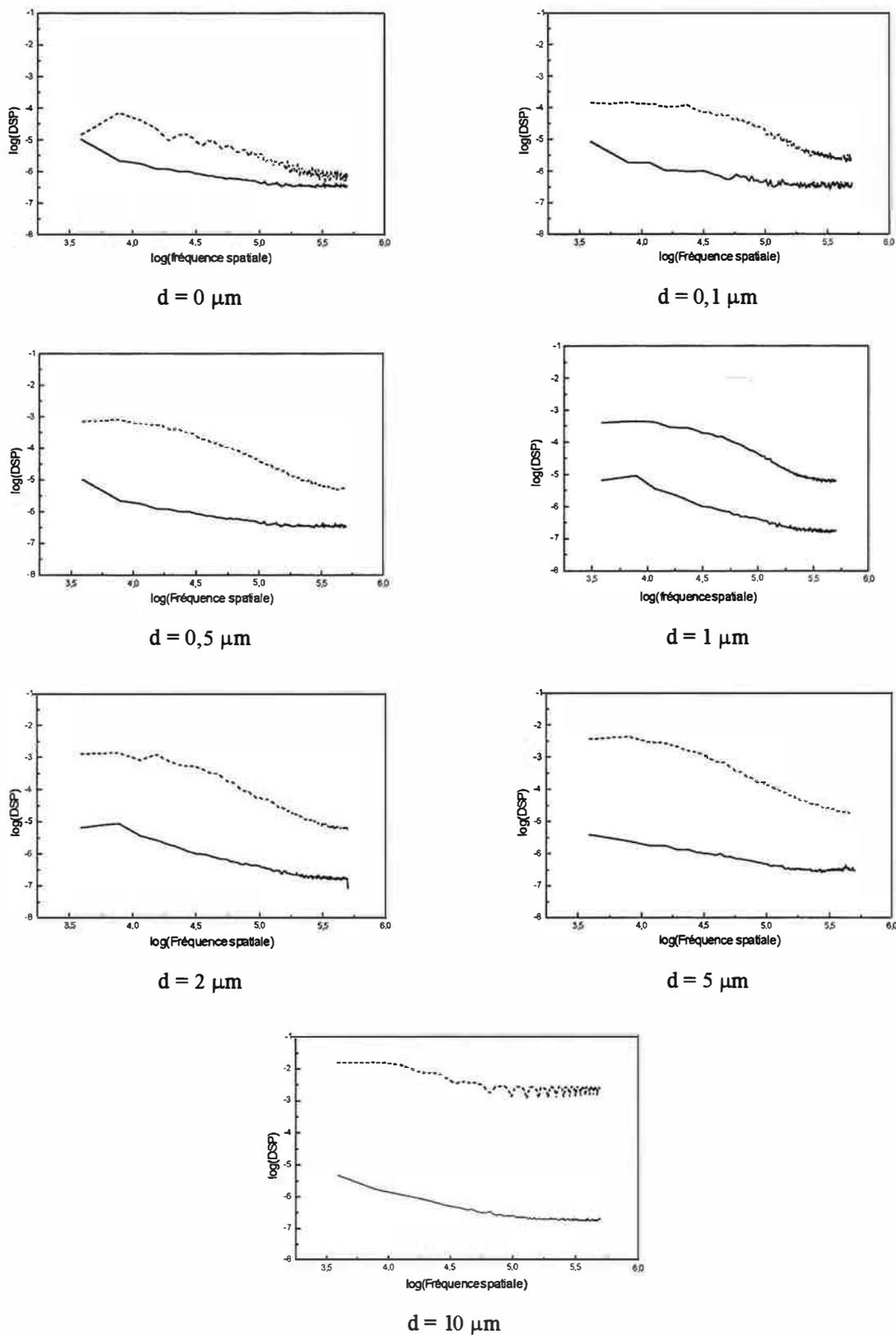


Figure 49 : Représentation des Densités Spectrales de Puissance, en fonction de la fréquence spatiale, de l'électrode polie et de l'électrode dissoute pour l'ensemble des électrodes étudiées.

CHAPITRE V

DISCUSSION

I) Introduction

En restant dans le cadre du modèle nous arrivons donc à une contradiction. Nous avons calculé un paramètre numérique dont l'expression en fonction des caractéristiques cinétiques du système nous est donnée par un modèle analytique, les paramètres cinétiques étant déterminés par des mesures électrochimiques : ce paramètre permet de prévoir un aplanissement des électrodes en dissolution et les mesures rugosimétriques effectuées nous montrent au contraire une augmentation de leur rugosité.

Les origines de ce paradoxe peuvent être de plusieurs ordres. Tout d'abord elles peuvent provenir d'un problème expérimental tant en ce qui concerne les mesures rugosimétriques que les mesures électrochimiques. Un des problèmes expérimentaux que nous pouvons rencontrer est l'inclusion de particules abrasives dans le cuivre au cours du polissage, qui, en se déchaussant au cours de la dissolution des électrodes, provoqueraient une augmentation de rugosité du cuivre. Un simple polissage sur papier SiC permet de polir parfaitement le cuivre mais ne permet pas d'éviter les inclusions. Cette constatation a conduit à mettre au point la méthode de polissage présentée au chapitre III dans le tableau 1. Cette méthode permet d'obtenir une surface très plane tout en limitant au maximum l'inclusion de particules abrasives dans le cuivre.

Une autre cause expérimentale d'évolution morphologique pouvait être la présence de traces d'oxygène en solution qui, en réagissant avec le cuivre, provoqueraient une évolution morphologique indépendante de la dissolution électrochimique du cuivre. Pour évaluer cette cause expérimentale d'évolution morphologique, qui doit agir à l'équilibre comme en dissolution, nous avons mesuré l'évolution morphologique d'une électrode après un suivi du potentiel d'abandon de deux heures. Cette expérience a montré une augmentation de rugosité de l'électrode très faible par rapport à celle observée au cours des essais de dissolution, ce qui montre que ce phénomène à lui seul ne peut expliquer l'évolution morphologique observée.

Ce travail préalable nous a permis d'acquérir la conviction que cette différence entre l'évolution morphologique prévue par le paramètre d'instabilité et celle observée expérimentalement ne peut avoir que deux types de causes :

- soit les hypothèses que nous avons faites au cours du calcul de p sont trop restrictives et ne prennent pas en compte un paramètre pouvant modifier le signe de p : nous rangerons ce type de causes dans les causes d'origine globale ;

- soit ce sont des hétérogénéités à la surface de l'électrode, se traduisant par des différences de réactivité, qui expliquent l'augmentation de rugosité des électrodes en dissolution : nous rangerons ces hétérogénéités dans les causes locales.

II) Causes d'origine globale

Rappelons que les causes globales de l'évolution morphologique comprennent tous les phénomènes (réactions interfaciales, diffusions, etc...) à l'origine des gradients de paramètres intensifs au voisinage de l'interface, ainsi que la tension interfaciale. L'influence de la tension interfaciale a été étudiée par G. Santarini [53], qui a montré qu'elle contribuait dans tous les cas à aplanir l'interface. Les autres causes globales que nous n'avons pas prises en compte peuvent être les gradients de concentration d'autres espèces que l'espèce produite, des gradients de potentiel électrique, des gradients de température. En prenant en compte ces paramètres au cours de notre modélisation de l'évolution morphologique de l'interface solide-liquide nous obtiendrons de nouvelles expressions du paramètre d'instabilité dont nous pourrions déterminer le signe pour le système étudié.

II.1) Influence de la migration électrique sur la stabilité morphologique

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la migration électrique sur la stabilité morphologique d'une interface. Déterminer cette influence reviendra à calculer le paramètre d'instabilité d'une interface solide-liquide lorsque le transport des espèces en solution s'effectue par diffusion-migration et non pas par diffusion seule.

Le calcul de p , présenté dans le journal de chimie-physique [53], nécessite un certains nombres d'hypothèses notées de a) à j). Ces hypothèses sont rappelées dans l'annexe II détaillant le calcul du paramètre d'instabilité. Pour ce calcul nous reprendrons ces hypothèses à l'exception des hypothèses f) et i), c'est à dire que nous considérons que le transport des espèces s'effectue non seulement par diffusion mais également par migration. Le flux d'une espèce de valence n dans la couche limite peut alors s'écrire : $J = -D\nabla C - \frac{nDF}{RT}C\nabla\phi$. Nous conservons cependant l'hypothèse h), qui entraîne la quasi-stationnarité du système des points de vue chimique, diffusionnel et thermohydraulique. Les concentrations des espèces en solution sont, en tout point de la couche limite, indépendante du temps et la seconde loi de Fick permet d'écrire : $\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J = 0$. En outre la vitesse de dissolution du solide $v(C_i, E_i)$ ne dépend que de C_i , concentration du solide dissous à l'interface et de E_i , différence de potentiel à l'interface solide-liquide.

Nous étudions la dissolution électrochimique du cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniac, cette dissolution produisant essentiellement l'espèce $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. L'électrolyte support est le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Les espèces ioniques en solution sont principalement : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, NH_4^+ , SO_4^{2-} . On néglige les concentrations des autres espèces ioniques comme H^+ et OH^- devant celles des espèces citées ci-dessus.

On note C la concentration de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, C_n^+ la concentration de NH_4^+ , C_s la concentration de SO_4^{2-} et ϕ le potentiel de la solution. On choisit un repère orthogonal (Ox, Oy, Oz) lié au plan moyen de l'interface solide-liquide et tel que l'axe Ox soit orienté perpendiculairement à ce plan moyen. Comme pour le calcul du paramètre d'instabilité présenté en annexe II, nous allons considérer que l'interface se présente sous la forme d'une succession de sillons orientés suivant la direction Oz , avec une section droite sinusoïdale dont l'équation est la suivante :

$$x(t) = \delta + b(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (47)$$

On introduit également un repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$ lié au solide et d'axes parallèles à (Ox, Oy, Oz) . Dans ce repère le plan moyen de l'interface est animé d'un mouvement de translation dans la direction Ωx . Le choix de ces conditions permet de limiter à 2 les dimensions du problème.

La variation de C , C_n^+ , C_s et ϕ dans la couche limite est décrite par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla C + \frac{F}{RT} C \nabla \phi = -\frac{J}{D} \end{array} \right. \quad (48)$$

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (49)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla C_n^+ + \frac{F}{RT} C_n^+ \nabla \phi = 0 \end{array} \right. \quad (50)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla C_s - \frac{2F}{RT} C_s \nabla \phi = 0 \end{array} \right. \quad (51)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \phi = \frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} (C + C_n^+ - 2C_s) \end{array} \right. \quad (52)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_i \cdot n_i = -v(C_i, E_i) \end{array} \right. \quad (53)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi(0, y) = \phi_0, C(0, y) = C_0, C_n^+(0, y) = C_{n0}^+, C_s(0, y) = C_{s0} \end{array} \right. \quad (54)$$

Il est commode d'introduire deux hypothèses simplificatrices qui permettent d'obtenir une solution analytique simple. Il s'agit de considérer que la solution est électriquement neutre dans la couche limite et qu'en outre la différence de concentration entre les anions et les cations ne varie pratiquement pas dans la couche limite. Ces hypothèses entraînent les relations suivantes :

$$C + C_n^+ - 2C_s = 0 \quad (55)$$

et

$$\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C_n^+}{\partial x} - 2 \frac{\partial C_s}{\partial x} = 0 \quad (56)$$

En toute rigueur ces relations ne sont acceptables que si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right| \text{ et } \left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right| \ll \frac{2F}{\epsilon_0 \epsilon_r} |C_s| \quad \text{et} \quad \left| \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \right| \text{ et } \left| \frac{\partial^3 \phi}{\partial x \partial y^2} \right| \ll \frac{2F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left| \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|$$

Pour étudier dans quelles conditions ces hypothèses sont valables, nous allons chercher une solution vérifiant ce système d'équations lorsque l'interface est plane. Lorsque l'interface a cette géométrie, les équations (48) à (52) s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{F}{RT} C \frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{J^*}{D} \quad (57)$$

$$\frac{\partial J^*}{\partial x} = 0 \quad (58)$$

$$\frac{\partial C_n^+}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_n^+ \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (59)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial x} - \frac{2F}{RT} C_s \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (60)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} (C + C_n^+ - 2C_s) \quad (61)$$

La relation (56) permet d'écrire :

$$\frac{\partial (C + C_n^+ - 2C_s)}{\partial x} = 0$$

Dès lors, en effectuant l'opération (57)+(59)-2(60) il vient :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{RTJ^*}{6FDC_s} \quad (62)$$

J^* étant indépendant de x compte tenu de la relation (58).

Avec la relation (60), qui lie la variation de C_s à celle de ϕ , et la relation (62), il est possible d'en déduire la variation de C_s dans la couche limite. Cette variation se traduit par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_s}{\partial x} = -\frac{J^*}{3D} \quad (63)$$

D'où l'on tire :

$$C_s = C_{s0} - \frac{J^*}{3D} x$$

On en déduit également: avec la relation (62) et en dérivant par rapport à x :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{RT(J^*)^2}{18FD^2 \left(C_{s0} - \frac{J^*}{3D} x \right)^2}$$

$$\frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} = -\frac{RT(J^*)^3}{27FD^3 \left(C_{s0} - \frac{J^*}{3D} x \right)^3}$$

Ces résultats ont été obtenus en supposant que la solution est électriquement neutre dans la couche limite de diffusion. Compte tenu des expressions obtenues, nous pourrions vérifier la validité de cette

hypothèse en comparant $\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|$ à $|C_s|$ et $\left| \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \right|$ à $\left| \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|$. L'hypothèse est valable dans la mesure où

l'on a:

$$\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right| \ll \frac{2F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} |C_s| \quad \text{et} \quad \left| \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \right| \ll \frac{2F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left| \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|$$

Et a fortiori si l'on a :

$$\max \left(\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right| \right) \ll \frac{2F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \min(|C_s|) \quad \text{et} \quad \max \left(\left| \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \right| \right) \ll \frac{2F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \min \left(\left| \frac{\partial C_s}{\partial x} \right| \right)$$

Or ces grandeurs s'expriment de la manière suivante :

$$\max\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right) = \frac{RT|J^*|^2}{18FD^2|C_{s0}|^2} \quad \text{et} \quad \min(|C_s|) = |C_{s0}|$$

$$\max\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right) = \frac{RT|J^*|^3}{27FD^3|C_{s0}|^3} \quad \text{et} \quad \min(|C_s|) = \frac{|J^*|}{3D}$$

Remarquons qu'en notant j la densité de courant algébrique traversant l'électrode au cours de la dissolution, il vient :

$$J^* = -\frac{j}{F}$$

Dans les conditions où nous avons effectué nos expérimentations, les données intervenant dans le

calcul de $\max\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)$, $\max\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right)$, $\frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min(|C_s|)$ et $\frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min\left(\frac{\partial C_s}{\partial x}\right)$ ont les valeurs suivantes :

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ V}^1 \cdot \text{C} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$D = 1,64 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$j = 50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\epsilon_r = 77,76$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{s0} = 0,5 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

$$\delta = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Nous obtenons alors :

$$\max\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right) = 578,76 \text{ V} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min(|C_s|) = 1,40 \cdot 10^{17} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\max\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right) = 1,22 \cdot 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min\left(\frac{\partial C_s}{\partial x}\right) = 2,95 \cdot 10^{19} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$$

Nous vérifions que $\max\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)$ est négligeable devant $\frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min(|C_s|)$ et que $\max\left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right)$ est

négligeable devant $\frac{2F}{\epsilon_0\epsilon_r}\min\left(\frac{\partial C_s}{\partial x}\right)$. Considérer que la solution est électriquement neutre est donc

légitime et les relations (55) et (56) sont acceptables dans les conditions où nous étudions l'évolution morphologique des électrodes de cuivre. Dès lors la relation (61) devient :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0$$

Cette relation n'est compatible avec la relation (62), $\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{RTJ^*}{6FDC_s}$, que si l'on peut considérer que C_s reste sensiblement égale à C_{s0} dans toute la couche limite, ce qui équivaut à la relation suivante :

$$\frac{j}{3FDC_{s0}} \delta \ll 1$$

Puisque nous avons $\frac{j}{3FDC_{s0}} \delta = 2,76 \cdot 10^{-3}$, nous pouvons confondre en première approximation C_s et C_{s0} . Cette approximation supplémentaire permet de proposer une solution affine pour le système d'équations (57)-(61). C , C_n^+ , C_s et ϕ prennent alors la forme suivante:

$$C = C_0 + \left(\frac{4C_{s0} + C_{n0}^+}{2C_{s0}} \right) \frac{j}{3FD} x \quad (64)$$

$$C_n^+ = C_{n0}^+ - \frac{C_{n0}^+}{C_{s0}} \frac{j}{3FD} x \quad (65)$$

$$C_s = C_{s0} + \frac{j}{3FD} x \quad (66)$$

$$\phi = \phi_0 + \frac{RTj}{6F^2DC_{s0}} x \quad (67)$$

D'où l'on tire :

$$C^* = C_0 + \left(\frac{4C_{s0} + C_{n0}^+}{2C_{s0}} \right) \frac{j}{3FD} \delta \quad (68)$$

$$(C_n^+)^* = C_{n0}^+ - \frac{C_{n0}^+}{2C_{s0}} \frac{j}{3FD} \delta \quad (69)$$

$$C_s^* = C_{s0} + \frac{j}{3FD} \delta \quad (70)$$

$$\phi^* = \phi_0 + \frac{RTj}{6F^2DC_{s0}} \delta \quad (71)$$

Et en notant $K = \frac{6F^2DC_{s0}}{RT}$ et $\gamma = \frac{C_0}{6C_{s0}}$, il vient :

$$C^* = C_0 + (1-\gamma)\frac{j}{FD}\delta \quad (72)$$

$$(C_n^+)^* = C_{n0}^+ - \left(\frac{1}{3} - \gamma\right)\frac{j}{FD}\delta \quad (73)$$

$$C_s^* = C_{s0} + \frac{j}{3FD}\delta \quad (74)$$

$$\phi^* = \phi_0 + \frac{j}{K}\delta \quad (75)$$

La légitimité des relations (55) et (56) étant établies, nous allons pouvoir résoudre le système d'équations (48)-(52) avec les conditions aux limites (53)-(54). Nous cherchons une solution de la forme :

$$C = C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta}x + \alpha_c b L^-(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (76)$$

$$C_n^+ = C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta}x + \alpha_n^+ b L^-(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (77)$$

$$C_s = C_{s0} + \frac{C_s^* - C_{s0}}{\delta}x + \alpha_s b L^-(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (78)$$

$$\phi = \phi_0 + \frac{\phi^* - \phi_0}{\delta}x + \alpha_\phi b L^-(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (79)$$

$$\text{avec : } L^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\lambda}\right) - \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\lambda}\right) \quad (80)$$

$$L^+(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\lambda}\right) + \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\lambda}\right) \quad (81)$$

Ces relations entraînent :

$$\nabla C = \begin{pmatrix} \frac{C^* - C_0}{\delta} + \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_c b L^+(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \\ \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_c b L^-(x) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \end{pmatrix} \quad (82)$$

$$\nabla C_n^+ = \begin{pmatrix} \left(\frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} + \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_n^+ b L^+(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \right) \\ \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_n^+ b L^-(x) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (83)$$

$$\nabla C_s = \begin{pmatrix} \frac{C_s^* - C_{s0}}{\delta} + \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_s b L^+(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_s b L^-(x) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (84)$$

$$\nabla \phi = \begin{pmatrix} \frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} + \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi b L^+(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi b L^-(x) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (85)$$

Et en ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en b nous avons l'expression suivante :

$$C_n^+ \nabla \phi = \begin{pmatrix} \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \right) \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) + \left[\alpha_\phi \frac{2\pi}{\lambda} \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) L^+(x) + \alpha_n^+ \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \right) L^-(x) \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ \left[\alpha_\phi \frac{2\pi}{\lambda} \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) \right] L^+(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix}$$

La relation (50) entraîne alors :

$$\left[\frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} = -\frac{F}{RT} \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \right) \right] \quad (86)$$

$$\left[\alpha_n^+ \frac{2\pi}{\lambda} L^+(x) = -\frac{F}{RT} \left[\alpha_\phi \frac{2\pi}{\lambda} \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) L^+(x) + \alpha_n^+ \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \right) L^-(x) \right] \right] \quad (87)$$

$$\left[\alpha_n^+ = -\alpha_\phi \frac{F}{RT} \left(C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right) \right] \quad (88)$$

La relation (86) n'est pas valable en toute rigueur. Cependant, quel que soit x compris entre 0 et δ la

relation (73) permet d'obtenir l'inégalité suivante : $\left| \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x \right| \leq \frac{j\delta}{3FD}$. Puisque

$\frac{j\delta}{3FD} = 1,39 \text{ mol.m}^{-3}$ est très faible devant $C_{n0}^+ = 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$, nous pouvons confondre $C_{n0}^+ + \frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\delta} x$ et C_{n0}^+ ; dès lors la relation (86) est approximativement vérifiée. Alors les

relations (87) et (88) deviennent :

$$\alpha_n^+ = -\alpha_\phi \left(\frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\phi^* - \phi_0} \right) \left(1 - \frac{F\lambda(\phi^* - \phi_0)}{2\pi RT\delta} \frac{L^-(x)}{L^+(x)} \right) \quad (89)$$

$$\alpha_n^+ = -\alpha_\phi \left(\frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\phi^* - \phi_0} \right) \quad (90)$$

Ces relations ne sont compatibles entre elles que si l'on a :

$$\frac{F(\phi^* - \phi_0)\lambda}{2\pi RT\delta} \frac{L^-(x)}{L^+(x)} \ll 1 \quad (91)$$

La relation (71) et les données numériques adoptées conduisent à la relation $\frac{F(\phi^* - \phi_0)}{2\pi RT} = 2,2 \cdot 10^{-4}$.

On voit que si λ n'est pas très grand devant δ la condition (91) est vérifiée. On a donc bien :

$$\alpha_n^+ = -\alpha_\phi \left(\frac{(C_n^+)^* - C_{n0}^+}{\phi^* - \phi_0} \right) \quad (92)$$

De la même manière on démontre que la relation (51) permet d'obtenir la relation suivante :

$$\alpha_S = \alpha_\phi \left(\frac{C_s^* - C_{s0}}{\phi^* - \phi_0} \right) \quad (93)$$

La condition (55) et les expressions (76)-(79) conduisent à la relation :

$$\alpha_C + \alpha_n^+ - 2\alpha_S = 0$$

D'où l'on tire :

$$\alpha_C = \alpha_\phi \left(\frac{C^* - C_\phi}{\phi^* - \phi_0} \right) \quad (94)$$

La relation (48) permet de calculer J par l'expression : $J = -D\nabla C - \frac{DF}{RT} C \nabla \phi$.

On peut donc exprimer J par la relation :

$$J = \begin{pmatrix} U_0 + U_1 b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ W_1 b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (95)$$

Avec :

$$U_0 = \frac{-D(C^* - C_0)}{\delta} - \frac{DF}{RT} \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \right) \left(C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x \right) \quad (96)$$

$$U_1 = -D\alpha_c \frac{2\pi}{\lambda} L^+(x) - \frac{DF}{RT} \left[\left(C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x \right) \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi L^+(x) + \frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} \alpha_c L^-(x) \right] \quad (97)$$

$$W_1 = \frac{-2\pi D\alpha_c}{\lambda} L^-(x) + \frac{DF}{RT} \left(C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x \right) \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi L^-(x) \quad (98)$$

Avec les expressions (72) et (75), U_0 devient :

$$U_0 = (\gamma - 1) \frac{j}{F} + \frac{DF}{RTK} \left(C_0 + \frac{(\gamma - 1) j}{D} \frac{x}{F} \right)$$

Comme par définition nous avons $\gamma = \frac{DF^2 C_0}{RTK}$, il vient :

$$U_0 = (\gamma - 1) \frac{j}{F} + \frac{\gamma j}{FC_0} \left(C_0 + \frac{(\gamma - 1) j}{D} \frac{x}{F} \right)$$

En simplifiant nous aboutissons à la relation suivante :

$$U_0 = -\frac{j}{F} \left(1 + \frac{(1 - \gamma) j}{6DC_{s0} F} x \right)$$

Comme nous avons $\frac{j\delta}{FDC_{s0}} = 8,27 \cdot 10^{-3}$ qui est donc très petit devant 1, il vient en première approximation :

$$U_0 = -\frac{j}{F} \quad (99)$$

De même, avec la relation (93), que l'on peut noter, $\alpha_c = \alpha_\phi \frac{(1-\gamma)K}{DF}$, U_1 devient :

$$U_1 = \frac{(1-\gamma)K}{F} \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi L^+(x) - \frac{DF}{RT} \left[\left(C_0 + \frac{(\gamma-1)j}{D} x \right) \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_\phi L^+(x) + \frac{j}{FD} \frac{(\gamma-1)K}{\delta} \alpha_\phi L^-(x) \right]$$

Une simplification de cette expression entraîne :

$$U_1 = \frac{2\pi(\gamma-1)K}{F\lambda} \left[1 + \frac{DF^2C_0}{RT(1-\gamma)K} - \frac{Fj}{RTK} x \right] \alpha_\phi L^+(x) + \frac{F(1-\gamma)}{RT} j \alpha_\phi L^-(x)$$

Compte tenu de la définition de K, il vient :

$$U_1 = \frac{2\pi(\gamma-1)K}{F\lambda} \left[1 + \frac{\gamma}{1-\gamma} - \frac{j}{6FDC_{s0}} x \right] \alpha_\phi L^+(x) + \frac{F(1-\gamma)}{RT} j \alpha_\phi L^-(x)$$

Puisque $\frac{jx}{6FDC_{s0}}$ est négligeable devant 1, on obtient l'expression :

$$U_1 = \frac{-2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L^+(x) \left[1 - \frac{\lambda}{2\pi} \frac{(1-\gamma)j}{6FDC_{s0}} \frac{L^-(x)}{L^+(x)} \right]$$

La condition $\frac{j\delta}{6FDC_{s0}} \ll 1$ implique : $\frac{\lambda}{2\pi} \frac{(1-\gamma)j}{6FDC_{s0}} \frac{L^-(x)}{L^+(x)} \ll \frac{\lambda}{2\pi\delta} (1-\gamma)$.

Par conséquent, si λ n'est pas très grand devant δ , le terme $\frac{\lambda}{2\pi} \frac{(1-\gamma)j}{6FDC_{s0}} \frac{L^-(x)}{L^+(x)}$ est négligeable devant 1.

Nous pouvons alors exprimer U_1 par la relation suivante :

$$U_1 = -\frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L^+(x) \quad (100)$$

De même on peut exprimer W_1 par la relation suivante :

$$W_1 = -\frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L^-(x) \quad (101)$$

Par conséquent la relation (95) prend la forme suivante :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} -\frac{j}{F} - \frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L^+(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ -\frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L^-(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (102)$$

A l'interface cette relation devient :

$$\mathbf{J}_i = \begin{pmatrix} -\frac{j}{F} - \frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ -\frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L_i^- b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{pmatrix} \quad (103)$$

$$\text{avec : } L_i^- = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (104)$$

$$L_i^+ = 1 + \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (105)$$

Par définition, U_{xi} , la vitesse de déplacement de l'interface suivant Ωx , est la composante suivant Ox de $-\frac{M_S}{\rho_S} \mathbf{J}_i$. U_{xi} peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$U_{xi} = \frac{M_S}{\rho_S} \frac{j}{F} + \frac{M_S}{\rho_S} \frac{2\pi K}{F\lambda} \alpha_\phi L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (106)$$

Rappelons que le paramètre d'instabilité est défini par la relation :

$$U_{xi} = U_{xi}^* + |U_{xi}^*| p(\lambda) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (107)$$

les expressions (106) et (107) conduisent à l'expression de $p(\lambda)$:

$$\rho(\lambda) = \frac{2\pi K \alpha_{\phi} L_i^+}{jF} \text{Sgn}(U_{xi}^*) \quad (108)$$

La condition aux limites (53), permet d'exprimer $v(C_i, E_i)$. En ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en b , il vient :

$$v(C_i, E_i) = \frac{j}{F} + \frac{2\pi K}{\lambda} \alpha_{\phi} L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (109)$$

A l'interface, la concentration en cuivre dissous et le potentiel de la solution prennent les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i = C^* + \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_c L_i^- \right) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (110)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_i = \phi^* + \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} + \alpha_{\phi} L_i^- \right) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (111)$$

Outre la relation (109), on peut également exprimer $v(C_i, E_i)$ par un développement limité d'ordre 1 par rapport à $C_i - C^*$ et $E_i - E^*$. Ce développement limité permet d'obtenir l'expression suivante :

$$v(C_i, E_i) = v(C^*, E^*) + \dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) (C_i - C^*) + \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*) (E_i - E^*) \quad (112)$$

E_i est la différence de potentiel à l'interface entre le cuivre et la solution. En notant U le potentiel du cuivre et ϕ_i le potentiel de la solution à l'interface, nous avons donc : $E_i = U - \phi_i$. Cette relation entraîne : $E_i - E^* = -(\phi_i - \phi^*)$. Par conséquent la relation (104) devient :

$$v(C_i, E_i) = v(C^*, E^*) + \left[\dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_c L_i^- \right) - \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*) \left(\frac{\phi^* - \phi_0}{\delta} + \alpha_{\phi} L_i^- \right) \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (113)$$

Avec l'expression (94) et les définitions de C^* , ϕ^* , K et γ , cette relation devient :

$$v(C_i, E_i) = v(C^*, E^*) + \left[\dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) \left(\frac{j(\gamma - 1)}{FD} + \frac{K(1 - \gamma)}{FD} \alpha_{\phi} L_i^- \right) - \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*) \left(-\frac{j}{K} + \alpha_{\phi} L_i^- \right) \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (114)$$

En comparant les expressions (108) et (113) nous pouvons exprimer α_{ϕ} :

$$\alpha_\phi = \frac{-\dot{v}_{E_i}(C^*, E^*) \frac{j}{K} - \dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) \frac{j(\gamma-1)}{FD}}{\left[\dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) \frac{K(1-\gamma)}{FD} - \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*) \right] L_i^- - \frac{2\pi K}{F\lambda} L_i^+} \quad (115)$$

Dès lors, la relation (108) permet d'en déduire $p(\lambda)$:

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{1}{\frac{1-\gamma}{D} \dot{v}_{C_i}(C^*, E^*) - \frac{F}{K} \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*)} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)}} \quad (116)$$

Les essais de dissolution que nous avons mené l'ont toujours été pour $C_0 \ll C_{s0}$. Dans ces conditions nous pouvons négliger γ devant 1 et exprimer $p(\lambda)$ de la manière suivante :

$$\frac{1}{p(\lambda)} = \frac{1}{p_{mD} + p_{mM}} + \frac{1}{p_f} \quad (117)$$

$$\text{avec : } p_{mD} = \frac{\dot{v}_{C_i}(C^*, E^*)}{D} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_{mM} = -\frac{RT \dot{v}_{E_i}(C^*, E^*)}{6FDC_{s0}} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_f = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}$$

Dans cette expression p_{mD} rend compte du transfert de matière à l'interface par diffusion, p_{mM} rend compte du transfert de matière à l'interface par migration et p_f de la forme initiale de l'interface.

Le signe de ces différents paramètres dépend de $\text{Sgn}(U_{xi}^*)$ qui est positif en dissolution et négatif en dépôt, et leur influence sur l'évolution morphologique de l'interface est donc symétrique que l'on soit en dissolution ou en dépôt. En dissolution nous pouvons remarquer que p_f a toujours un effet stabilisant. L'influence du terme p_{mD} dépend du signe de \dot{v}_{C_i} et n'a un effet déstabilisant qu'en cas de catalyse par le produit de dissolution. Généralement, la vitesse de dissolution croît avec le potentiel d'électrode de sorte que p_{mM} est généralement négatif. En dissolution, la migration ne peut que contribuer à l'aplanissement de l'interface. Cette influence est d'autant plus importante que C_{s0} est faible ; par ailleurs, lorsque cette concentration tend vers l'infini, ce qui signifie que la solution devient

très conductrice, on retrouve l'expression obtenue en négligeant la migration par rapport à la diffusion.

Nous voyons donc que pour le système étudié, ainsi que pour la plupart des dissolutions électrochimiques, la prise en compte de la migration dans le transfert de matière ne peut pas expliquer une instabilité morphologique en dissolution.

II.2) Contribution de l'ammoniaque à l'évolution morphologique du cuivre

Jusqu'à présent, le calcul du paramètre d'instabilité a été effectué en supposant que la vitesse de dissolution du cuivre ne dépendait que de la concentration en cuivre dissous à l'interface. Comme il a été montré au chapitre III, la vitesse de dissolution dépend également de la concentration en ammoniaque à l'interface. Or comme la dissolution du cuivre consomme de l'ammoniaque, un gradient de concentration de ce réactant se superpose au gradient de cuivre dissous. Dès lors, les conditions sont réunies pour que l'ammoniaque ait une influence sur la stabilité morphologique de l'interface. Pour évaluer cette influence nous allons reprendre le calcul du paramètre d'instabilité en y intégrant la variation de la concentration en ammoniaque dans la couche limite.

Rappelons que nous notons C la concentration en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ au sein de la couche limite de diffusion et C_n la concentration en ammoniaque. Nous nous plaçons comme pour le calcul précédent dans un repère orthogonal (Ox, Oy, Oz) lié au plan moyen de l'interface solide-liquide et tel que l'axe Ox soit orienté perpendiculairement à ce plan moyen et nous considérons que l'interface est à section sinusoïdale et qu'elle est décrite par l'équation (47).

Dès lors, la variation de C et de C_n dans la couche limite est décrite par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \nabla^2 C = 0 \\ \nabla^2 C_n = 0 \end{cases} \quad (118)$$

$$\quad \quad \quad (119)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n}_i = -v(C_i, C_{ni}) \end{cases} \quad (120)$$

$$\begin{cases} \mathbf{J}_{ni} \cdot \mathbf{n}_i = \frac{1}{2} v(C_i, C_{ni}) \end{cases} \quad (121)$$

$$\begin{cases} C(0, y) = C_0, C_n(0, y) = C_{n0} \quad \forall y \end{cases} \quad (122)$$

$$\text{avec : } \mathbf{J} = -D\nabla C \quad \text{et} \quad \mathbf{J}_n = -D_n \nabla C_n \quad (123)$$

Nous cherchons des solutions approchées qui prennent la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = C_0 + \frac{(C^* - C_0)}{\delta} x + \alpha_c L^-(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (124)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_n = C_{n0} + \frac{(C_n^* - C_{n0})}{\delta} x + \alpha_n L^-(x) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (125)$$

Les expressions (124) et (125) vérifient les équations (118) et (119), ainsi que la condition aux limites (122). Il faut maintenant calculer C^* , C_n^* , α_c et α_n pour que les conditions (120) et (121) soient vérifiées :

Les expressions (123) permettent d'exprimer les flux de diffusion du cuivre et de l'ammoniac en solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x = -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L^+(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (126)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_y = -\frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L^-(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (127)$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{nx} = -\frac{D_n(C_n^* - C_{n0})}{\delta} - \frac{2\pi D_n}{\lambda} \alpha_n L^+(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (128)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{ny} = -\frac{2\pi D_n}{\lambda} \alpha_n L^-(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (129)$$

A l'interface ces relations deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{xi} = -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (130)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{yi} = -\frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L_i^- b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (131)$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{nxi} = -\frac{D_n(C_n^* - C_{n0})}{\delta} - \frac{2\pi D_n}{\lambda} \alpha_n L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (132)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{nyi} = -\frac{2\pi D_n}{\lambda} \alpha_n L_i^- b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (133)$$

Les conditions aux limites (120) et (121) entraînent la relation suivante entre les flux de diffusion du cuivre dissous et de l'ammoniac à l'interface :

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n}_i = -\frac{1}{2} \mathbf{J}_{ni} \cdot \mathbf{n}_i$$

Cette relation peut également s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{-J_{xi} + J_{yi} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_i^2}} = \frac{1}{2} \frac{J_{nxi} - J_{nyi} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_i^2}}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_i = \frac{2\pi}{\lambda} b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y \right)$$

En ne conservant que les termes d'ordre zéro en b cette relation devient :

$$J_{xi} = -\frac{1}{2} J_{nxi}$$

D'où l'on tire :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^* - C_0 = -2 \frac{D}{D_n} (C_n^* - C_{n0}) \end{array} \right. \quad (134)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_n = -2\alpha_c \frac{D}{D_n} \end{array} \right. \quad (135)$$

Dès lors, nous pouvons déterminer la vitesse de déplacement de l'interface suivant Ox, U_{xi} , qui est la composante du vecteur $-\frac{M_s}{\rho_s} \mathbf{J}_i$. Nous obtenons alors :

$$U_{xi} = \frac{M_s}{\rho_s} \frac{D(C^* - C_0)}{\delta} + \frac{M_s}{\rho_s} \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y \right) \quad (136)$$

Nous vérifions bien que U_{xi} est de la forme :

$$U_{xi} = U_{xi}^* + |U_{xi}^*| \rho(\lambda) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (137)$$

Avec :

$$\rho(\lambda) = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \frac{\alpha_c L_i^+}{(C^* - C_0)} \text{Sgn}(U_{xi}^*) \quad (138)$$

La relation (120) peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$v(C_i, C_{Ni}) = \frac{-J_{xi} + J_{yi} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i^2}}$$

En ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en b, nous obtenons :

$$v(C_i, C_{Ni}) = \frac{D(C^* - C_0)}{\delta} + \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_c L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (139)$$

Les relations (124) et (125), permettent de déterminer la concentration de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et NH_3 à l'interface. Nous obtenons alors :

$$\left[C_i = C^* + \left[\frac{(C^* - C_0)}{\delta} + \alpha_c L_i^- \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \right. \quad (140)$$

$$\left. C_{ni} = C_n^* + \left[\frac{(C_n^* - C_{n0})}{\delta} + \alpha_n L_i^- \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \right] \quad (141)$$

Ces relations nous permettent d'exprimer de nouveau $v(C_i, C_{Ni})$ par un développement limité de v par rapport à $C_i - C^*$ et $C_{ni} - C_n^*$. En ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en b nous obtenons la relation suivante :

$$v(C_i, C_{ni}) = v(C^*, C_n^*) + \left[\dot{v}_{C_i}(C^*, C_n^*) \left(\frac{(C^* - C_0)}{\delta} + \alpha_c L_i^- \right) + \dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*) \left(\frac{(C_n^* - C_{n0})}{\delta} + \alpha_n L_i^- \right) \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$$

Les relations (134) et (135), nous permettent de simplifier cette expression. Il vient :

$$v(C_i, C_{ni}) = v(C^*, C_n^*) + \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_C L_i^- \right) \left(\dot{v}_{Ci}(C^*, C_n^*) - 2 \frac{D}{D_n} \dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*) \right) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (142)$$

En identifiant les relations (139) et (142), nous pouvons déterminer α_C . Nous obtenons l'expression suivante :

$$\alpha_C = \frac{-\left(\frac{C^* - C_0}{\delta}\right) \left(\dot{v}_{Ci}(C^*, C_n^*) - 2 \frac{D}{D_n} \dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*) \right)}{\left[\left(\dot{v}_{Ci}(C^*, C_n^*) - 2 \frac{D}{D_n} \dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*) \right) L_i^- - \frac{2\pi D}{\lambda} L_i^+ \right]} \quad (143)$$

Cette expression permet alors le calcul du paramètre d'instabilité :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{1}{\left(\frac{\dot{v}_{Ci}(C^*, C_n^*)}{D} - 2 \frac{\dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*)}{D_n} \right)} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)} \quad (144)$$

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{p(\lambda)} = \frac{1}{p_{mP} + p_{mR}} + \frac{1}{p_f}$$

$$\text{avec : } p_{mP} = \frac{\dot{v}_{Ci}(C^*, C_n^*)}{D} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_{mR} = \frac{-2\dot{v}_{C_{ni}}(C^*, C_n^*)}{D_n} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_f = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}$$

Dans cette expression p_{mP} rend compte de la diffusion du produit de dissolution à l'interface qu'est $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et p_{mR} de celle du réactif qu'est l'ammoniac, p_f ayant la même signification que

précédemment. En dissolution, p_{mP} est déstabilisant uniquement lorsque v_{C_i} est positif et p_{mR} uniquement lorsque $v_{C_{ni}}$ est négatif. Cette étude souligne donc qu'une inhibition par un réactif joue un rôle déstabilisant équivalent à celui de la catalyse par le produit.

Pour le système que nous étudions, la vitesse de dissolution augmente avec la concentration en ammoniaque. Donc, pour la dissolution électrochimique du cuivre dans l'ammoniaque, nous avons à la fois p_{mP} et p_{mR} qui sont négatifs. La prise en compte de la contribution de l'ammoniaque dans l'évolution morphologique de l'interface ne peut pas expliquer l'instabilité morphologique observée expérimentalement.

II.3) Contribution des effets thermiques des réactions interfaciales à l'évolution morphologique de l'interface

Dans le calcul initial du paramètre d'instabilité nous avons supposé la température constante en tous points du système. En réalité, les effets thermiques des réactions interfaciales provoquent un gradient de température qui se superpose au gradient de concentration dans la couche limite. En toute rigueur, d'autres gradients s'établissent simultanément : gradient de densité, de coefficients d'activité et même gradients de coefficients de diffusion chimique et thermique, puisque les diffusions sont thermiquement activées. Dans ce calcul, nous nous limiterons toutefois à étudier l'effet de la température sur la vitesse de dissolution du cuivre.

Nous considérerons donc une vitesse de dissolution du cuivre, v , ne dépendant que de la concentration à l'interface en cuivre dissous et de la température. Nous continuerons à négliger l'effet Soret ainsi que l'effet Dufour. La température du cuivre loin de l'interface est notée T^* ; elle est constante et différente de la température T_0 de la solution.

Dans la couche limite, la variation de la concentration en cuivre dissous, C , et la température, T , est décrite par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \nabla^2 C = 0 & (145) \\ \nabla^2 T = 0 & (146) \end{cases}$$

Dans le solide, pour $x = X - U_{xi}^* t \geq \delta + b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$, la température vérifie la relation suivante :

$$\nabla^2 T = \frac{c_s \rho_s}{\lambda_s} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (147)$$

Avec, comme conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n}_i = -v(C_i, T_i) \end{array} \right. \quad (148)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\Phi_{Si} - \Phi_{Li}) \cdot \mathbf{n}_i = -\beta_T v(C_i, T_i) \end{array} \right. \quad (149)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0, y) = C_0 \end{array} \right. \quad (150)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T(0, y) = T_0 \end{array} \right. \quad (151)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T(x, y) \rightarrow T^* \quad \text{pour } x \rightarrow \infty \end{array} \right. \quad (152)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J} = -D\nabla C \end{array} \right. \quad (153)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_L = -\lambda_L \nabla T \end{array} \right. \quad (154)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_S = -\lambda_S \nabla T \end{array} \right. \quad (155)$$

On adoptera comme approximations pour les solutions des équations (145), (146) et (147), les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x + \alpha_C L^-(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (156)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_0 + \frac{T^* - T_0}{\delta} x + \alpha_T L^-(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad \text{dans la solution} \quad (157)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T^* + \alpha'_T \exp[\Delta_T(\delta - x)] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad \text{dans le solide} \quad (158)$$

$$\text{avec : } \Delta_T = \frac{C_S \rho_S}{\lambda_S} U_{xi}^* + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{C_S \rho_S}{\lambda_S}\right)^2 U_{xi}^* + \frac{16\pi^2}{\lambda^2}} \quad (159)$$

Les expressions (156), (157) et (158), vérifient les équations (145), (146) et (147) ainsi que les conditions aux limites (150), (151) et (152). La continuité des températures à l'interface impose que, pour $x = \delta + b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$, les fonctions (157) et (158) donnent la même valeur, ce qui se traduit par la

relation suivante :

$$\alpha'_T = \alpha_T L_i^- + \frac{T^* - T_0}{\delta} \quad (160)$$

Il faut maintenant déterminer α_C , α_T et α'_T pour que les conditions aux limites (148) et (149) soient vérifiées.

Les expressions (153), (154) et (155) permettent d'exprimer le flux de diffusion du cuivre dissous, J , ainsi que les flux thermiques ϕ_L et ϕ_S . Nous obtenons alors les équations suivantes :

$$J_x = -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_{CL^+}(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (161)$$

$$J_y = -\frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_{CL^-}(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (162)$$

$$\phi_{Lx} = -\frac{\lambda_L(T^* - T_0)}{\delta} - \frac{2\pi\lambda_L}{\lambda} \alpha_{TL^+}(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (163)$$

$$\phi_{Ly} = -\frac{2\pi\lambda_L}{\lambda} \alpha_{TL^-}(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (164)$$

$$\phi_{Sx} = \lambda_S \Delta_T \alpha'_T \exp[\Delta_T(\delta - x)] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (165)$$

$$\phi_{Sy} = -\frac{2\pi\lambda_S}{\lambda} \alpha'_T \exp[\Delta_T(\delta - x)] b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (166)$$

A l'interface ces relations deviennent :

$$J_{xi} = -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_{CL_i^+} b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (167)$$

$$J_{yi} = -\frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_{CL_i^-} b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (168)$$

$$\phi_{Lxi} = -\frac{\lambda_L(T^* - T_0)}{\delta} - \frac{2\pi\lambda_L}{\lambda} \alpha_{TL_i^+} b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (169)$$

$$\phi_{Lyi} = -\frac{2\pi\lambda_L}{\lambda} \alpha_{TL_i^-} b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (170)$$

$$\phi_{Sxi} = \lambda_S \Delta_T \alpha'_T b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (171)$$

$$\phi_{Syi} = -\frac{2\pi\lambda_S}{\lambda} \alpha'_T b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (172)$$

Nous pouvons alors exprimer U_{xi} , qui est la composante suivant Ωx du vecteur $-\frac{M_S}{\rho_S} J_i$. Nous en déduisons comme dans le calcul précédent, la relation entre le paramètre d'instabilité et le coefficient α_C . Nous retrouvons alors l'expression :

$$p(\lambda) = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \frac{\alpha_C L_i^+}{(C^* - C_0)} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

Avec les relations (167) et (168), la relation (148) devient :

$$v(C_i, T_i) = \frac{D}{\delta} (C^* - C_0) + \frac{2\pi D}{\lambda} \alpha_C L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (173)$$

La relation (149) permet de proposer une autre expression pour $v(C_i, T_i)$:

$$v(C_i, T_i) = -\frac{\lambda_L}{\beta_T} \frac{(T^* - T_0)}{\delta} - \frac{1}{\beta_T} \left(\frac{2\pi\lambda_L}{\lambda} \alpha_T L_i^+ + \lambda_S \alpha'_T \Delta_T \right) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (174)$$

La comparaison des expressions (173) et (174), nous permet d'obtenir les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{D}{\delta} (C^* - C_0) = -\frac{\lambda_L}{\beta_T} \frac{(T^* - T_0)}{\delta} \end{array} \right. \quad (175)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_L \alpha_T L_i^+ + \lambda_S \alpha'_T \Delta_T \frac{\lambda}{2\pi} + D\beta_T \alpha_C = 0 \end{array} \right. \quad (176)$$

Avec la relation (160) et les relations (175), (176) nous en déduisons la relation ci-dessous liant α'_T à α_C :

$$\alpha'_T = -\frac{D\beta_T \left(\alpha_C L_i^- + \frac{(C^* - C_0)}{\delta} L_i^+ \right)}{\lambda_L L_i^+ + \lambda_S L_i^- \Delta_T \frac{\lambda}{2\pi}} \quad (177)$$

Les expressions (156) et (158) permettent d'obtenir les valeurs de C et T à l'interface :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i = C^* + \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_C L_i^- \right) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (178)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_i = T^* + \alpha'_T b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (179)$$

Avec les expressions (178) et (179) nous pouvons exprimer $v(C_i, T_i)$ par un développement limité d'ordre 1 par rapport à $C_i - C^*$ et $T_i - T^*$. Nous obtenons alors :

$$v(C_i, T_i) = v(C^*, T^*) + \left[\dot{v}_{C_i}(C^*, T^*) \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_C L_i^- \right) + \dot{v}_{T_i}(C^*, T^*) \alpha'_T \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (180)$$

La comparaison des expressions (173) et (180), en prenant en compte la relation (177), nous permet d'exprimer α_C :

$$\alpha_C = \frac{(C^* - C_0)}{\delta} \frac{\dot{v}_{C_i}(C^*, T^*) - \frac{\dot{v}_{T_i}(C^*, T^*) D \beta_T L_i^+}{\lambda_L L_i^+ + \lambda_S L_i^- \Delta_T \frac{\lambda}{2\pi}}}{\frac{2\pi D}{\lambda} L_i^+ - \dot{v}_{C_i}(C^*, T^*) L_i^- - \frac{\dot{v}_{T_i}(C^*, T^*) D \beta_T L_i^-}{\lambda_L L_i^+ + \lambda_S L_i^- \Delta_T \frac{\lambda}{2\pi}}} \quad (181)$$

Nous en déduisons l'expression du paramètre d'instabilité :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\dot{v}_{C_i}(C^*, T^*) - \frac{\dot{v}_{T_i}(C^*, T^*) D \beta_T}{\lambda_L + \lambda_S \Delta_T \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)} \quad (182)$$

L'expression obtenue peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{p(\lambda)} = \frac{1}{p_m + p_T} + \frac{1}{p_f}$$

$$\text{avec : } p_m = \frac{\dot{v}_{C_i}(C^*, T^*)}{D} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_T = \frac{-D\beta_T \dot{v}_{T_i}(C^*, T^*)}{\lambda_L + \lambda_S \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)} \text{Sgn}(U_{xi}^*)$$

$$p_f = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}$$

Dans cette expression p_m rend compte du transfert de matière par diffusion à l'interface, alors que p_T rend compte de la diffusion de la chaleur à l'interface à travers le solide et la solution. Si l'on suppose que la réaction de dissolution du cuivre suit la loi d'Arrhénius et en notant E_a son énergie d'activation, la variation de la vitesse de dissolution avec la température pourra être notée

$\dot{v}_{T_i}(C^*, T^*) = \frac{E_a}{RT^2} v(C^*, T^*)$ et en dissolution elle sera toujours positive. Le signe de p_T dépend donc

du signe du paramètre β_T . Par conséquent l'effet thermique des réactions d'interface peut contribuer à aplanir l'interface ou à augmenter sa rugosité, en fonction du caractère endothermique ou exothermique de ces réactions. Les applications numériques montrent cependant que cet effet est très faible et qu'il est généralement masqué par les autres effets et notamment le transport de matière. Par exemple pour le système étudié où la phase solide est le cuivre et la phase liquide est une solution aqueuse, les conductivités thermiques du système prennent les valeurs suivantes [92] :

$\lambda_L = 0,609 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_S = 398 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'expression (159) montre qu'en dissolution nous

avons toujours : $\Delta_T \frac{\lambda}{2\pi} \geq 1$. Dès lors il vient :

$$\frac{|p_T|}{|p_m|} \leq \frac{DE_a C_i}{RT^2 |r|} \frac{|\beta_T|}{\lambda_L + \lambda_S \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)}$$

En outre, nous avons $\delta = 13,1 \text{ }\mu\text{m}$ et pour les longueurs d'ondes étudiées, qui varient entre 1 et

128 μm , nous aurons : $\tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \geq 0,5$. D'où l'on tire :

$$\frac{|p_T|}{|p_m|} \leq \frac{DE_a C_i}{RT^2 |r|} \frac{|\beta_T|}{\lambda_L + 0,5\lambda_S}$$

Généralement l'énergie d'activation est de l'ordre de la centaine de kilojoules par mole [93], ce qui est également le cas pour β_T . En adoptant ces valeurs et pour $T = 303 \text{ K}$, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $C_i = 10^2 \text{ mol.m}^{-3}$, $D = 1,64.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $r = -1$, il vient :

$$\frac{|\rho_T|}{|\rho_m|} \leq 1,82.10^{-4}$$

Nous vérifions bien que, dans les conditions où nos essais sont effectués, la contribution des effets thermiques des réactions interfaciales est négligeable et que par conséquent son influence ne peut expliquer l'évolution morphologique que nous observons expérimentalement.

II.4) Arguments expérimentaux

Nous venons de voir que l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la température, la concentration en ammoniac ou le potentiel électrique de la solution, ne permet pas d'expliquer l'évolution morphologique observée. Cependant, la démarche purement analytique que nous avons adoptée présente des limites, puisque l'influence de certains paramètres globaux peut être difficile à intégrer au calcul d'instabilité du système. Par exemple si l'on considère que la dissolution du cuivre génère, en plus de l'espèce majoritaire $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, des espèces minoritaires, comme $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$. Si ces espèces diffusent de l'interface vers la solution et ont une influence sur la vitesse de dissolution du cuivre, leur concentration est un facteur qui peut influencer l'évolution morphologique de l'électrode de cuivre mais, puisqu'elles sont très minoritaires, il est difficile de déterminer leur influence sur la vitesse de dissolution du cuivre et donc de prendre en compte leur influence dans le calcul du paramètre d'instabilité du système.

Si nous ne pouvons pas modéliser l'influence de certains paramètres globaux sur l'évolution morphologique du système, il est intéressant de chercher à la caractériser par d'autres moyens. C'est pourquoi nous pouvons nous demander s'il n'existe pas des arguments expérimentaux qui permettent de déterminer si l'origine du paradoxe obtenu est locale ou globale. Un argument qui peut nous permettre de déterminer la nature de l'origine du paradoxe est la forme de la courbe présentant l'évolution de la rugosité moyenne R_a en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute d . En effet, si le paradoxe obtenu provient d'un paramètre physico-chimique affectant la vitesse de dissolution, cela doit simplement affecter la valeur de p mais non pas les relations entre le paramètre d'instabilité et les caractéristiques géométriques de l'interface. Notamment, comme on peut le voir en Annexe II, la variation de R_a avec d doit être logarithmique lorsque l'évolution de la morphologie de l'interface est due à des paramètres physico-chimiques globaux. En revanche si la variation de R_a avec d est linéaire on ne pourra l'attribuer qu'à des causes locales. En comparant les courbes obtenues en

reportant $\ln\left(\frac{R_a}{R_{a0}}\right)$ et $\frac{R_a}{R_{a0}}$ en fonction de d (figure 50), nous constatons que la variation de la rugosité des électrodes avec l'épaisseur moyenne dissoute est linéaire et non logarithmique. Cet argument favori la thèse d'une origine locale à l'augmentation de rugosité observée.

Rappelons que nous avons qualifié de **globales** les causes qui ne peuvent déformer une interface que si elle présente déjà une certaine rugosité. Elles comprennent, par exemple, tous les phénomènes (réactions interfaciales, diffusions, etc...) à l'origine des gradients de paramètres intensifs au voisinage de l'interface, ainsi que la tension interfaciale. La morphologie de l'interface évolue si ces paramètres physico-chimiques prennent des valeurs différentes dans les creux et les protubérances de l'interface. Les différences de ces valeurs proviennent généralement du fait que les creux sont des zones plus confinées que les protubérances qui favorisent une accumulation des produits de réaction et un appauvrissement des réactifs qui doivent migrer de la couche limite à l'interface.

Afin de montrer cet effet de confinement nous avons décidé de réaliser la dissolution d'une plaque de cuivre sur laquelle est fixé un joint (figure 51). Si le cuivre s'est davantage dissous sous le joint que sur le reste de la plaque cela signifie que la vitesse de dissolution du cuivre est plus importante quand le milieu est confiné. Dans un tel cas, on peut en déduire qu'il existe des causes d'origines globales qui expliquent l'augmentation de la rugosité de l'interface. Si au contraire le cuivre se dissout moins rapidement sous le joint, nous en déduisons que seules des causes locales peuvent expliquer l'évolution morphologique observée.

Cet essai a été réalisé pour une plaque de cuivre polycristallin (Perkin-Elmer) d'une pureté supérieure à 99,95%. Le couple de serrage est de 2 N.m, la dissolution a été menée pour une densité de courant de 5 mA/cm^2 , la surface de la plaque étant de $56,3 \text{ cm}^2$, avec une épaisseur moyenne dissoute de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Cet essai a mis en évidence une moindre dissolution du cuivre sous le joint (figure 52), ce qui est un autre argument allant dans le sens d'une explication d'origine locale pour l'évolution morphologique que nous avons observée.

III) Causes d'origine locale

Nous venons de voir qu'il était difficile d'expliquer l'évolution morphologique observée par l'influence de causes d'origine globale qui agiraient même sur un matériau homogène et isotrope. Nous sommes donc tenté de l'attribuer à des causes d'origine locale, c'est à dire des hétérogénéités de la phase solide se traduisant par des différences de réactivité. Pour l'instant, notre effort de modélisation a uniquement porté sur les causes d'origine globale. Si l'on doit attribuer l'évolution morphologique de l'électrode de cuivre à des causes d'origine locale il est intéressant de chercher à modéliser l'influence de ces causes afin de voir à quel type d'évolution morphologique elles conduisent. Nous présentons ci-après une première approche d'une telle modélisation en restreignant l'étude à un cas très simple.

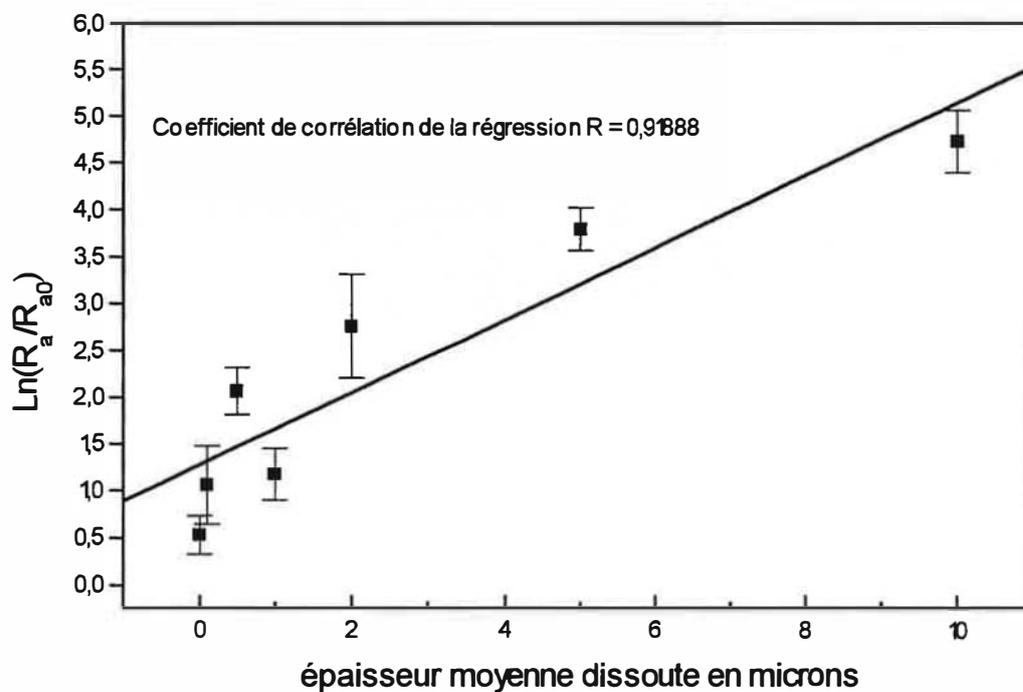
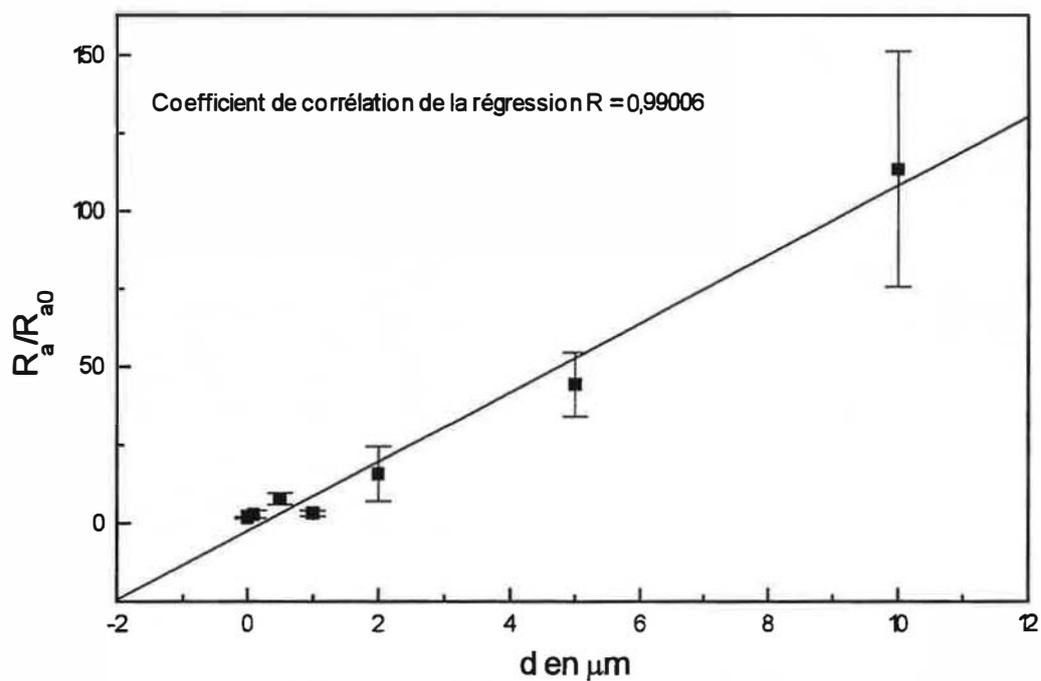


Figure 50 : Présentation des courbes montrant une variation linéaire et non logarithmique de R_a avec d .

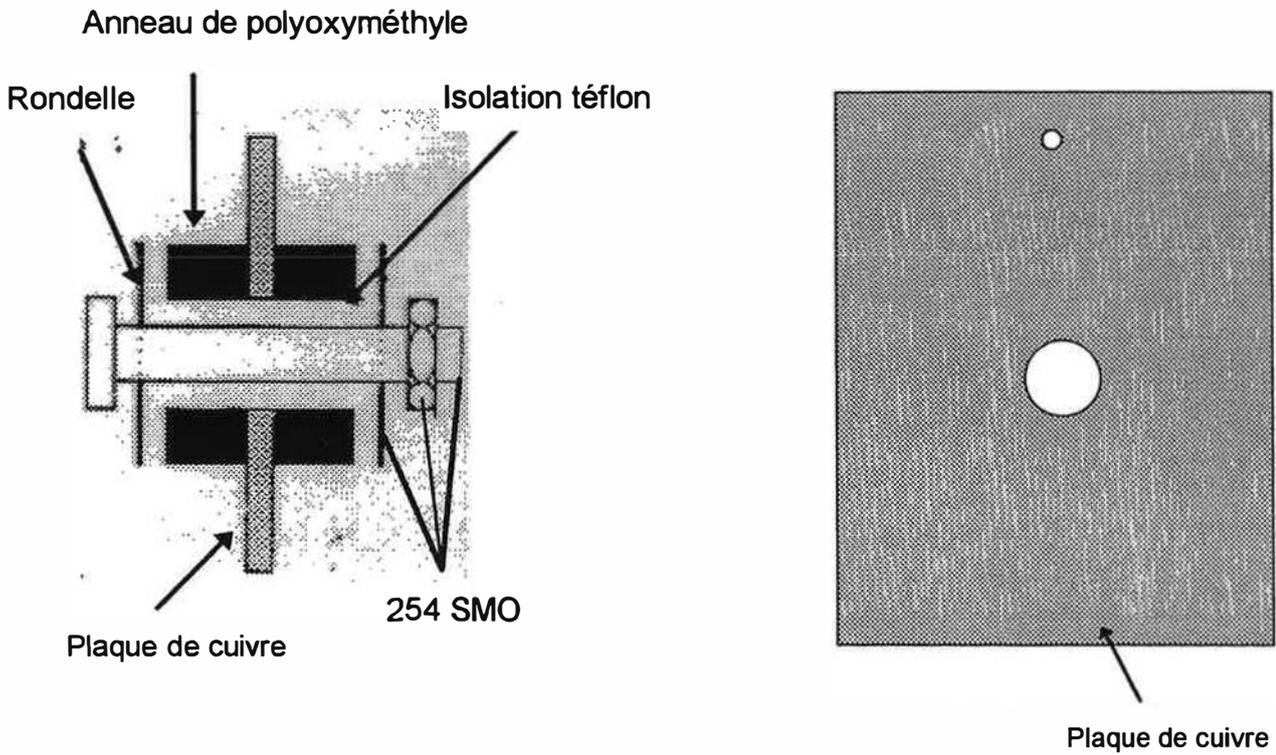


Figure 51 : Schéma du montage visant à recréer sous le joint un espace confiné.

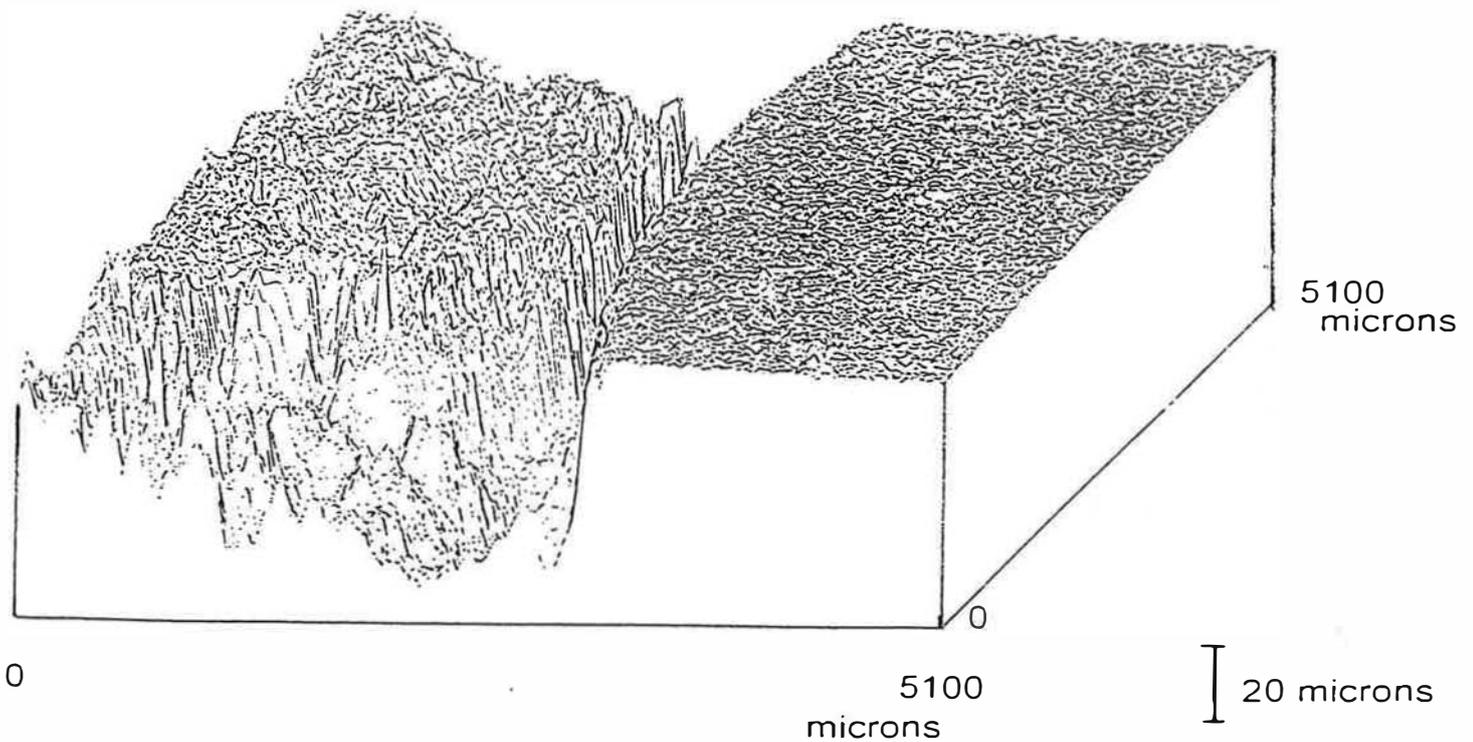


Figure 52 : Représentation en trois dimensions obtenue par MMB montrant la limite entre la zone sous le joint et le reste de la plaque.

III.1) Modélisation de l'influence des causes d'origine locale sur l'évolution morphologique d'une interface

Le but de ce modèle est de caractériser l'évolution morphologique d'une interface lorsque celle-ci est due exclusivement à des causes locales. On considèrera un processus de dissolution-dépôt électrochimique d'un métal dans une solution aqueuse. Pour mener à bien cette caractérisation nous allons adopter les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Hypothèses simplificatrices -

1) On considère que la densité de courant, qui traduit la vitesse spécifique globale de dissolution à l'interface, peut être décrite par une relation de Butler-Volmer généralisée. La densité de courant s'exprime alors par la relation suivante :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F \eta_0}{RT}\right) \right]$$

avec : $\eta_0 = E - E_{eq}$

En notant, j_0 la densité de courant d'échange, E_{eq} , le potentiel d'équilibre électrochimique, α et β les coefficients de transfert de la réaction anodique et cathodique et n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique. On considère que α et β sont liés par l'expression : $\alpha + \beta = 1$.

2) Le potentiel d'équilibre électrochimique, E_{eq} , et la densité de courant d'échange, j_0 , dépendent de la concentration des espèces en solution. On considère dans tout ce qui suit que ces concentrations sont constantes dans l'espace et dans le temps. On n'envisage donc que les cas des cinétiques pures de dissolution-dépôt en régime stationnaire. On suppose en outre que le volume de solution est suffisant pour qu'on puisse négliger les modifications de concentrations.

3) On ne considère que des réactions électrochimiques ayant lieu au voisinage de l'équilibre électrochimique, de telle sorte que la densité de courant puisse être linéarisée pour obtenir la relation suivante :

$$j = j_0 \frac{n F \eta_0}{RT}$$

4) On considère que la cause de l'évolution morphologique est la présence, à l'interface, d'une surface, d'aire s , sur laquelle les constantes cinétiques des réactions partielles de dissolution et de dépôt sont légèrement différentes de celles relatives au reste de l'interface, d'aire S .

A moins que les constantes cinétiques des réactions partielles de dissolution et de dépôt n'admettent entre elles une relation remarquable, cette différence de comportement cinétique doit se traduire par une différence de comportement thermodynamique. Le potentiel d'équilibre électrochimique E_{eqs} de la zone d'aire s est différent du potentiel d'équilibre E_{eq} du reste de l'électrode.

Dans le cas général, on peut donc caractériser quantitativement le comportement de la zone d'aire s en introduisant deux paramètres k_j , sans dimension et ΔE , homogène à un potentiel électrique qui se retrouve dans les relations :

$$j_{0s} = k_j j_0 \quad \text{et} \quad E_{eqs} = E_{eq} - \Delta E \quad (183)$$

On peut s'attendre à ce que, dans le cas général, k_j soit supérieur à 1 et ΔE positif, autrement dit que, dans la zone d'aire s , la dissolution soit plus rapide, et que le métal y soit également plus soluble. On peut remarquer que, dans le cas général, le potentiel d'abandon E_{ab} , obtenu pour un courant global nul sur l'électrode, n'est le potentiel d'équilibre électrochimique pour aucune des deux zones. La surtension $\eta = E - E_{ab}$ est légèrement différente de la surtension théorique $\eta_0 = E - E_{eq}$.

5) On considère enfin que les aires s et S n'évoluent pas sensiblement et que les positions des défauts sur l'interface ne changent pas au cours de la transformation considérée.

- Calcul de la densité de courant globale et détermination du potentiel d'abandon -

L'hypothèse 3) permet de déterminer la densité de courant dans les zones d'aire S . Cette densité de courant est égale à :

$$j = j_0 \frac{nF\eta_0}{RT} \quad (184)$$

L'hypothèse 4) permet de déterminer la densité de courant dans la zone d'aire s . Cette densité de courant est égale à :

$$j_s = j_{0s} \frac{nF(E - E_{eqs})}{RT}$$

Ce que l'on peut également écrire avec les relations (183) :

$$j_s = j_0 \frac{nFk_j(\eta_0 + \Delta E)}{RT} \quad (185)$$

La densité de courant globale j_{tot} sur l'ensemble de l'électrode est égale à :

$$j_{\text{tot}} = \frac{(s_j + S_j)}{s + S}$$

Avec les relations (184) et (185) et en notant $k_s = \frac{S}{s}$, cette relation devient :

$$j_{\text{tot}} = j_0 \frac{nF[(1+k_s k_j)\eta_0 + k_s k_j \Delta E]}{RT(1+k_s)} \quad (186)$$

L'expression du potentiel d'abandon est obtenue en écrivant que le courant global est nul :

$$E_{\text{ab}} = E_{\text{eq}} - \frac{k_s k_j \Delta E}{1+k_s k_j}$$

Dès lors, on peut exprimer la surtension η de la manière suivante :

$$\eta = \eta_0 + \frac{k_s k_j \Delta E}{1+k_s k_j}$$

Cette relation, permet d'exprimer en fonction de la grandeur expérimentale η , les densités de courant j , j_s et j_{tot} de la manière suivante

$$j = j_0 \frac{nF}{RT} \left(\eta - \frac{k_s k_j}{1+k_s k_j} \Delta E \right) \quad (187)$$

$$j_s = j_0 \frac{nF k_j}{RT} \left(\eta + \frac{\Delta E}{1+k_s k_j} \right) \quad (188)$$

$$j_{\text{tot}} = j_0 \frac{nF(1+k_s k_j)\eta}{RT(1+k_s)} \quad (189)$$

- Evolution morphologique -

L'évolution morphologique de l'interface dépend des signes et des valeurs absolues des densités de courant j et j_s et donc de la valeur de la surtension η . Les expressions (187), (188) et (189) permettent de déterminer le signe de j , j_s et j_{tot} en fonction de η .

j_{tot} s'annule pour :

$$\eta = 0$$

Pour η positif, j_{tot} est positif et le processus global qui a lieu à l'interface est une dissolution. Pour η négatif, j_{tot} l'est également et le processus global qui a lieu à l'interface est un dépôt.

j s'annule pour :

$$\eta_j = \frac{k_s k_j}{1 + k_s k_j} \Delta E$$

Pour η supérieur à η_j , j est positif et le processus local de l'aire S de l'interface est une dissolution.

Pour η inférieur à η_j , j est négatif et le processus local de l'aire S de l'interface est un dépôt.

j_s s'annule pour :

$$\eta_s = -\frac{\Delta E}{1 + k_s k_j}$$

Pour η supérieur à η_s , j_s est positif et le processus local de l'aire s de l'interface est une dissolution.

Pour η inférieur à η_s , j_s est négatif et le processus local de l'aire s de l'interface est un dépôt.

Enfin les densités j et j_s sont égales pour :

$$\eta_{js} = -\frac{k_j(1+k_s)\Delta E}{[(k_j-1)(1+k_s k_j)]}$$

C'est uniquement pour $\eta = \eta_{js}$ que la forme de l'interface n'évolue pas mais, dès que la surtension s'écarte de cette valeur, la rugosité de la surface augmente. Suivant les cas, à partir d'une interface lisse, la zone d'aire s peut être le siège de la croissance de **protubérances**, ou, au contraire, du creusement de **dépansions**. L'évolution morphologique obtenue en fonction de la surtension dépend des valeurs de k_j et ΔE . Nous allons nous limiter à l'étude du cas le plus vraisemblable qui est obtenu pour $k_j > 1$ et $\Delta E > 0$. Dans un tel cas, η_j , η_s et η_{js} se classent de la manière suivante :

$$\eta_{js} < \eta_s < \eta_j$$

Nous pouvons dès lors déterminer le type d'évolution morphologique obtenue en fonction de la surtension que nous présentons dans le tableau 14. Pour une surface initialement lisse, la rugosité ne peut qu'augmenter, mais en fonction de la surtension, cette augmentation de rugosité peut se traduire par l'apparition de protubérances ou de dépansions dans la zone d'aire s . Il est notable que les protubérances ne puissent apparaître qu'en dépôt alors que les dépansions peuvent survenir aussi bien au cours d'un dépôt que d'une dissolution.

Si, toutefois, la surface n'est pas initialement lisse mais dans l'un des deux états possibles (protubérances ou dépressions) obtenu après une polarisation préalable (anodique ou cathodique), la rugosité de l'interface n'augmente plus systématiquement.. On peut, par exemple, prévoir une diminution de rugosité, dans le cas d'une surface présentant des protubérances, si la vitesse de dissolution des protubérances est supérieure à celle du reste de la surface.

Tableau 14 : Type d'évolution morphologique obtenue en fonction de la surtension pour une surface initialement lisse.

Etat initial : surface lisse					
Surtension	$\eta < \eta_{is}$	$\eta_{is} < \eta < \eta_s$	$\eta_s < \eta < 0$	$0 < \eta < \eta_i$	$\eta_i < \eta$
Densité de courant globale	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} > 0$	$j_{tot} > 0$
Densité de courant j	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j > 0$
Densité de courant j_s	$j_s < 0$	$j_s < 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$
Comparaison de j et j_s	$j_s < j < 0$	$j < j_s < 0$	$j < 0 < j_s$	$j < 0 < j_s$	$0 < j < j_s$
Processus	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dissolution	S : dépôt s : dissolution	S : dissolution s : dissolution
Type de morphologie obtenue	Protubérances	Dépressions	Dépressions	Dépressions	Dépressions

Le tableau 15 regroupe les évolutions morphologiques obtenues pour une surface présentant des protubérances obtenues après une polarisation. De la même manière, le tableau 16 regroupe les évolutions morphologique d'une interface présentant initialement des dépressions. Les résultats regroupés dans ces tableaux confirment que, quel que soit l'état de surface obtenu après une polarisation préalable, il existe des zones de potentiels où la rugosité de l'interface diminue. Il faut noter que cette évolution risque d'être transitoire puisque dès que la dissolution a complètement résorbé une protubérance celle-ci se transforme en dépression et la rugosité augmente de nouveau. De même, dès que le dépôt a comblé une dépression il commence à former une protubérance et la rugosité de l'électrode augmente également.

Cette évolution morphologique n'aurait pas lieu de la même manière sur une surface rugueuse obtenue par polissage mécanique, puisque, sur une telle surface, les protubérances et les creux ne correspondent pas nécessairement à des zones où la réactivité du solide est différente de celle du reste de l'électrode. Ce comportement singulier semble propre aux causes d'origine locale, puisque les causes d'origine globale doivent agir de la même manière sur une électrode ayant subi une polarisation préalable ou n'en n'ayant pas subie.

Ce travail nous a donc suggéré une expérience où l'on compare l'évolution morphologique d'une électrode dont la rugosité a été obtenue par un polissage mécanique, que l'on nomme B, à celle d'une électrode devenue rugueuse à la suite d'un dépôt cathodique, que l'on nomme A. Si au cours de la dissolution on obtient une diminution de rugosité pour l'électrode A, qui n'est pas observée pour l'électrode B cela révèle l'influence de causes d'origine locale.

Tableau 15 : Type d'évolution morphologique obtenue en fonction de la surtension pour une surface présentant des protubérances provenant d'une polarisation antérieure.

Etat initial : protubérances					
Surtension	$\eta < \eta_{is}$	$\eta_{is} < \eta < \eta_s$	$\eta_s < \eta < 0$	$0 < \eta < \eta_i$	$\eta_i < \eta$
Densité de courant globale	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} > 0$	$j_{tot} > 0$
Densité de courant j	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j > 0$
Densité de courant j_s	$j_s < 0$	$j_s < 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$
Comparaison de j et j_s	$j_s < j < 0$	$j < j_s < 0$	$j < 0 < j_s$	$j < 0 < j_s$	$0 < j < j_s$
Processus	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dissolution	S : dépôt s : dissolution	S : dissolution s : dissolution
Evolution de la rugosité	Augmentation	Diminution	Diminution	Diminution	Diminution

Tableau 16 : Type d'évolution morphologique obtenue en fonction de la surtension pour une surface présentant des dépressions provenant d'une polarisation antérieure.

Etat initial : dépressions					
Surtension	$\eta < \eta_{is}$	$\eta_{is} < \eta < \eta_s$	$\eta_s < \eta < 0$	$0 < \eta < \eta_i$	$\eta_i < \eta$
Densité de courant globale	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} < 0$	$j_{tot} > 0$	$j_{tot} > 0$
Densité de courant j	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j < 0$	$j > 0$
Densité de courant j_s	$j_s < 0$	$j_s < 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$	$j_s > 0$
Comparaison de j et j_s	$j_s < j < 0$	$j < j_s < 0$	$j < 0 < j_s$	$j < 0 < j_s$	$0 < j < j_s$
Processus	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dépôt	S : dépôt s : dissolution	S : dépôt s : dissolution	S : dissolution s : dissolution
Evolution de la rugosité	Diminution	Augmentation	Augmentation	Augmentation	Augmentation

II.2) Démarche expérimentale et résultats

Le traitement de l'électrode A a commencé par un polissage suivant la méthode présentée dans le tableau 1. A l'issue de ce polissage l'état de surface obtenu présente une rugosité extrêmement faible, $R_a = 0,017 \pm 0,005$, ce qui la rapproche d'une surface parfaitement lisse. Ensuite, par un dépôt d'épaisseur moyenne $2 \mu\text{m}$ effectué à courant imposé, -1 mA/cm^2 , la rugosité de l'électrode augmente très sensiblement jusqu'à une rugosité moyenne presque 10 fois supérieure à la rugosité initiale.

L'électrode B a été polie mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200, et la rugosité obtenue par ce polissage grossier est presque identique à celle obtenue pour l'électrode A après le dépôt cathodique. Les électrodes A et B ont ensuite subi des dissolutions successives à courant imposé, 1 mA/cm^2 , pour des épaisseurs moyenne dissoutes de $0,2$; $0,4$; $0,6$ et $0,8 \mu\text{m}$. Les rugosités moyennes obtenues pour ces deux électrodes à chaque épaisseur moyenne dissoute sont regroupées dans le tableau 17. Ces valeurs permettent de tracer les courbes de l'évolution de R_a en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute présentées figure 53.

Les résultats obtenus montrent que pour l'électrode A on observe une diminution de la rugosité après la première dissolution. Cette diminution est transitoire puisque la rugosité augmente de nouveau dès les dissolutions suivantes. Pour l'électrode B on observe également une légère diminution de rugosité après la première dissolution puis une augmentation très faible de la rugosité.

Nous voyons que l'évolution morphologique n'est pas identique pour les deux électrodes, ce qu'on ne peut pas expliquer en attribuant cette évolution uniquement à des causes d'origine globale. Le comportement de l'électrode A, qui voit sa rugosité augmenter à la suite d'un dépôt cathodique puis la rugosité diminuer transitoirement au cours de la dissolution, est même caractéristique d'une évolution morphologique provoquée par des paramètres d'origine locale. Il faut cependant noter que l'incertitude sur chaque mesure est très importante et que la prudence s'impose quand aux conclusions que l'on peut tirer d'une telle expérience et, dans une étude ultérieure, il faudra multiplier les essais pour mieux caractériser l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre pour une dissolution faisant suite à un dépôt.

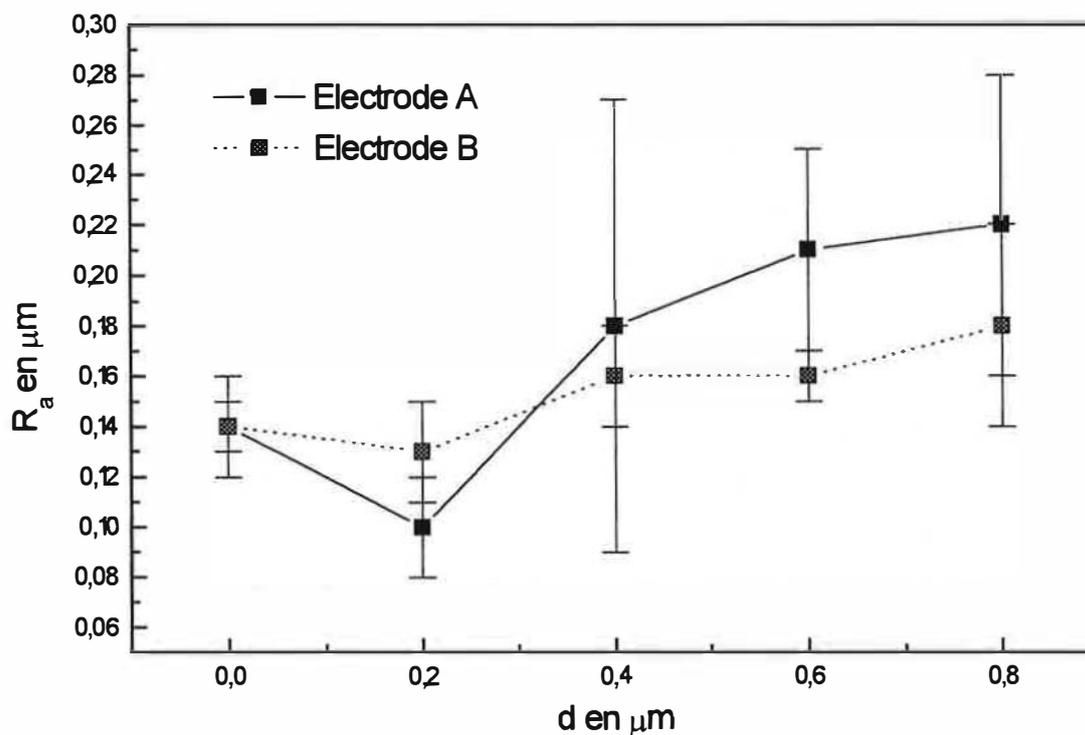


Figure 53 : Comparaison de l'évolution morphologique des électrodes A et B au cours de leur dissolution.

Tableau 17 : Valeurs de la rugosité moyenne obtenue pour les électrodes A et B en fonction de l'épaisseur moyenne dissoute.

épaisseur moyenne dissoute en microns	Rugosité de l'électrode A en microns	Rugosité de l'électrode B en microns
0	$0,14 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$
0,2	$0,10 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$
0,4	$0,18 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,02$
0,6	$0,21 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,01$
0,8	$0,22 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,04$
Conditions expérimentales		
La cellule est thermostatée à 30°C et l'électrode a une surface $S = 0,79 \text{ cm}^2$		
Electrolyte support $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 1 mol/L, $[\text{Cu(I)}] = 1.10^{-3} \text{ mol/L}$		

IV) Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes attaché à chercher les origines du paradoxe provenant de la différence entre l'évolution morphologique observée et celle prévue par le paramètre d'instabilité. Nous avons dégagé deux grandes catégories de causes pouvant être à l'origine de ce comportement singulier : les causes **d'origine globale** et les causes **d'origine locale**. L'étude des causes de la première catégorie a surtout été analytique. Elle a consisté en une refonte du calcul du paramètre d'instabilité en y intégrant des paramètres qui n'étaient pas initialement pris en compte. Les paramètres dont on a déterminé l'influence sont le potentiel électrique de la solution, la concentration en ammoniac et la température. Ces calculs ont montré que ces effets n'avaient pas une influence déstabilisante pour l'interface et que leur effet était masqué par l'influence de la concentration en cuivre dissous.

En ce qui concerne les causes d'origine locale, nous avons cherché à modéliser l'influence de telles causes sur l'évolution morphologique obtenue. Cette étude a montré que si des causes locales étaient à l'origine de l'évolution morphologique de l'interface, la rugosité d'une électrode rendue rugueuse par un dépôt cathodique pouvait diminuer en dissolution, ce qui ne semble pas devoir être le cas si ce sont des causes d'origine globale qui provoquent l'évolution morphologique de l'interface. La vérification expérimentale de cette prédiction a été concluante, ce qui laisse à penser que l'évolution morphologique que nous observons est due à des causes d'origine locale. Ces causes, que nous avons qualifié de locale, sont des hétérogénéités de la phase solide mais l'étude que nous avons entreprise ne permet pas de savoir précisément quel type d'hétérogénéité pouvait provoquer l'évolution morphologique observée.

Nous avons vu au chapitre I que la présence de joints de grain à la surface d'un solide était une cause d'évolution morphologique de la surface du solide. Cependant les micrographies électroniques des électrodes de cuivre après différents essais de dissolution, présentées au chapitre IV, ne révèlent pas un gravage des joints de grain. En outre l'analyse spectrale des signaux fournis par le microrugosimètre montre une augmentation de rugosité à toutes les longueurs d'ondes étudiées alors que, dans le cas d'un gravage des joints de grain, on devrait observer une augmentation de rugosité plus importante aux longueurs d'ondes caractéristiques de la taille des grains. Ces arguments laissent à penser que la présence des joints de grain ne peut pas expliquer à elle seule l'évolution morphologique observée. Pour évaluer l'influence des joints de grain nous pouvons envisager de comparer l'évolution morphologique d'un monocristal et d'un polycristal de cuivre pour des essais de dissolution effectués dans les mêmes conditions.

L'évolution morphologique que nous observons doit certainement être rapprochée de celle observée par Sieradzki et Newman [74] sur des monocristaux de cuivre aux cours d'essais de corrosion sous contrainte effectué dans une solution aqueuse d'ammoniac extrêmement concentrée (figure 54). Sur ces échantillons, les auteurs observent l'apparition d'une porosité très fine qu'ils expliquent par la

dissolution plus importante du cuivre aux points où émergent des dislocations mobiles. Pour les essais que nous avons effectués les contraintes résiduelles issues du polissage mécanique effectué pourraient expliquer l'évolution morphologique observée. Pour évaluer l'influence de ces paramètres sur l'évolution morphologique des électrodes de cuivre, nous pouvons envisager de polir électrochimiquement les échantillons, ce qui doit réduire considérablement le nombre de points où émergent des dislocations.

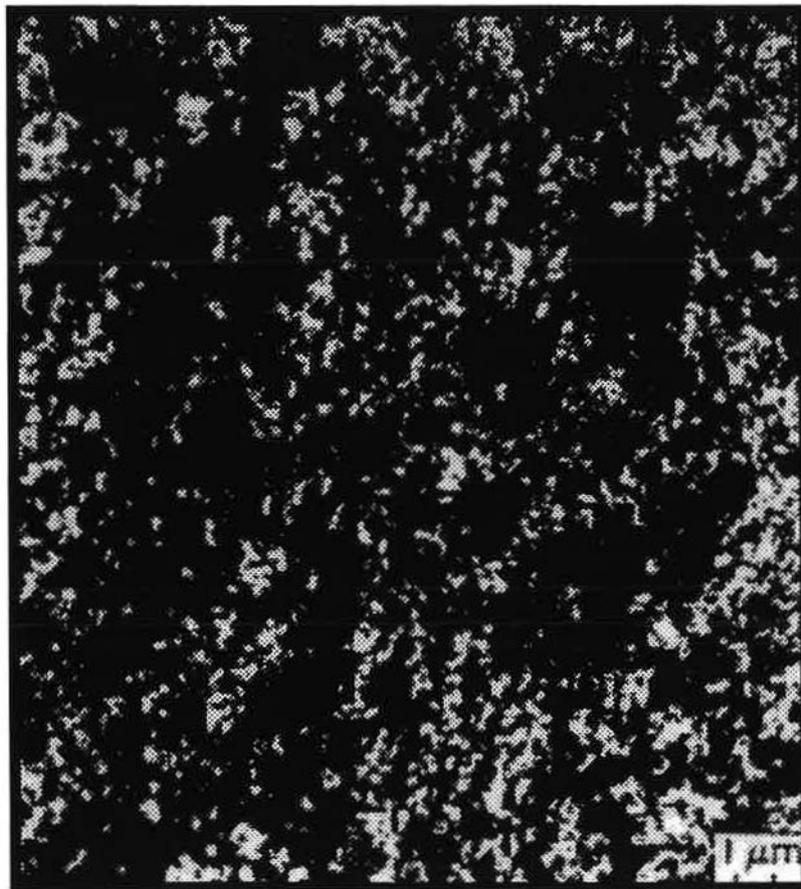


Figure 54 : Exemple de morphologie poreuse développée au cours d'un essai de traction d'un monocrystal de cuivre dans une solution aqueuse d'ammoniac concentrée à 15 mol/L et une concentration en cuivre dissous de 0,3 g/L, la vitesse de déformation est de 10^{-5} s^{-1} et la contrainte est appliquée suivant un axe écarté de 2° par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$ [74].

CONCLUSION

Cette étude sur la stabilité morphologique du cuivre au cours de sa dissolution anodique dans une solution aqueuse d'ammoniac s'est révélée riche d'enseignements dans divers domaines. En premier lieu, elle nous a permis de bien connaître la chimie du système cuivre-eau-ammoniac, à la fois à l'équilibre par l'étude thermodynamique présentée dans le chapitre II, et au cours d'une réaction électrochimique, par la caractérisation électrochimique du système effectuée au chapitre III. Nous avons notamment pu montrer que la réaction de dissolution du cuivre n'était pas catalysée par le cuivre en solution ce qui devait entraîner une stabilité morphologique de l'interface en dissolution.

En second lieu, elle nous a permis de mieux caractériser l'influence des paramètres susceptibles d'intervenir sur la stabilité morphologique d'une interface. Ces travaux nous ont conduit à classer en deux catégories les causes qui pouvaient conduire à une évolution morphologique d'une électrode soumise à une réaction électrochimique.

La première catégorie regroupe les causes d'origine globale qui comprennent essentiellement tous les phénomènes (réactions interfaciales, diffusions, etc....) à l'origine des gradients des paramètres intensifs au voisinage de l'interface. Nous avons vu que la caractéristique principale de ces phénomènes était de ne pouvoir déformer une interface que si elle présente déjà une certaine rugosité.

La seconde catégorie regroupe les causes **d'origine locale** qui comprennent l'ensemble des paramètres pouvant modifier localement la réactivité d'une des phases, généralement la phase solide. Ce type de paramètres peut déformer une interface même lorsqu'elle est idéalement plane.

L'étude des causes **d'origine globale** a surtout consisté en un approfondissement du calcul du paramètre d'instabilité. Nous avons donc déterminé le paramètre d'instabilité obtenu en faisant intervenir l'influence de paramètres comme le potentiel électrique de la solution, la concentration en ammoniac de la solution et sa température sur la vitesse de dissolution du métal.

Cet effort de modélisation nous a permis de déterminer l'influence de ces différents paramètres sur l'évolution morphologique de l'interface métal-solution et de la comparer à l'influence du cuivre dissous sur la vitesse de dissolution du métal. Nous avons ainsi pu vérifier, que dans les conditions où nous avons effectué nos expérimentations, l'influence de ces différents paramètres était masquée par la variation de concentration en cuivre dissous le long de l'interface qui ne pouvait conduire qu'à un aplanissement en dissolution.

Puisque l'observation expérimentale de l'évolution morphologique du cuivre au cours de sa dissolution dans la solution aqueuse d'ammoniac montrait une augmentation de rugosité de l'interface, nous avons été amenés à considérer que les causes que nous avons qualifiées de globales n'étaient pas les seules à pouvoir influencer l'évolution morphologique de l'interface. Cette constatation a été à l'origine d'un effort de modélisation de l'influence des causes d'origine locale afin de caractériser l'évolution morphologique due à ce type de causes. Ce travail a mis à jour une

différence de comportement de l'interface lorsque les causes qui expliquent son évolution sont d'origine locale ou globale.

Il a été notamment suggéré que pour des causes d'origine locale, une électrode rendue rugueuse par un dépôt cathodique pouvait s'aplanir transitoirement au cours d'une dissolution. La vérification expérimentale de cette prédiction a effectivement montré une diminution transitoire de la rugosité d'une électrode pour une polarisation anodique succédant à une polarisation cathodique. Ce résultat laisse à penser que l'évolution morphologique que nous observons est due à des causes d'origine locale qui masquent l'influence des causes d'origine globale qui tendrait à aplanir l'interface.

Compte tenu des résultats obtenus nous pouvons envisager deux grandes options pour des travaux postérieurs.

- Pour l'étude des causes d'origine globale nous pouvons reprendre la démarche entreprise dans cette étude mais en veillant à éliminer au maximum les hétérogénéités de la phase solide. Une telle démarche nous conduira à travailler sur des monocristaux afin d'éliminer l'influence des joints de grains sur l'évolution morphologique du solide. En outre, il sera préférable de procéder à un polissage électrochimique pour préparer les électrodes puisque le polissage mécanique est susceptible de laisser des contraintes résiduelles dans le métal.

- Il serait également intéressant de persister dans notre effort de modélisation de l'influence des causes d'origine locale de l'évolution morphologique d'une interface. En effet, nous avons vu qu'elles pouvaient conduire à une forte augmentation de rugosité en dissolution, ce qui peut rendre poreuse et fragile une couche superficielle du métal et expliquer ainsi l'amorçage de certaines formes de corrosion sous contrainte.

ANNEXE I

NOTATIONS

Nous noterons en caractères gras les grandeurs vectorielles.

- 0 ce chiffre placé en indice inférieur, caractérise une valeur relative à une zone placée au delà de la couche limite.
- * ce symbole placé en indice supérieur, caractérise une valeur relative au plan moyen de l'interface I.
- i ce symbole placé en indice inférieur, caractérise une valeur relative à l'interface I.
- ∇ opérateur nabla.
- $||$ module de l'expression placée entre les barres.
- [x] concentration à l'équilibre de l'espèce x en mol.m⁻³.
- ($\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$) repère orthogonal fixe par rapport à la phase solide S ; l'axe Ω_x est dirigé vers le solide.
- (Ox,Oy,Oz) repère orthogonal lié au plan moyen de l'interface I, d'axes parallèles à $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ et de même sens.
- a'_{np} coefficient de la composante en $\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right)$ de la décomposition en série de Fourier de la fonction f décrivant l'interface I dans le repère (Ox,Oy,Oz).
- a_x activité de l'espèce X.
- b amplitude de l'ondulation de l'interface I, lorsque l'interface est sinusoïdale, en m.
- b'_{np} coefficient de la composante en $\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}y + \frac{2\pi}{\mu_p}z\right)$ de la décomposition en série de Fourier de la fonction f décrivant l'interface I dans le repère (Ox,Oy,Oz), en m.
- B^γ paramètre numérique fonction de la force ionique d'une solution par la relation
$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + \left(\frac{\beta^{(1)}}{2I}\right) \left[1 - \left(1 + 2I^{\frac{1}{2}} - 2I \right) \exp\left(-2I^{\frac{1}{2}}\right) \right]$$
 permettant le calcul de $\ln\gamma$ pour un sel donné.
- B^Φ paramètre numérique fonction de la force ionique d'une solution par la relation
$$B^\Phi = 2\beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp\left(-2I^{\frac{1}{2}}\right)$$
 permettant le calcul de Φ pour un sel donné.
- C concentration molaire des ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ en solution en mol.m⁻³.
- C^γ paramètre numérique dépendant de la température permettant le calcul de Φ pour un sel donné.
- C^Φ paramètre numérique dépendant de la température permettant le calcul de $\ln\gamma$ pour un sel donné.
- C_n concentration molaire de l'ammoniac en solution en mol.m⁻³.
- C_N concentration totale des espèces azotées de la solution en mol.m⁻³.
- C_n^+ concentration molaire de l'ion ammonium en solution en mol.m⁻³.

C_{Cu}	concentration totale de cuivre dissous de la solution en mol.m^{-3} .
C_S	concentration molaire de l'ion sulfate en mol.m^{-3} .
C_S	concentration totale des espèces soufrées de la solution en mol.m^{-3} .
c_S	capacité calorifique du solide en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
Cu(I)	espèce soluble du cuivre pour le degré d'oxydation I.
Cu(II)	espèce soluble du cuivre pour le degré d'oxydation II.
CU(I)	concentration totale des complexes amminés de Cu(I) en mol.m^{-3} .
CU(II)	concentration totale des complexes amminés de Cu(II) en mol.m^{-3} .
d	ordre de la réaction de dissolution, lorsqu'elle en admet un (Annexe II).
d	épaisseur moyenne dissoute au cours d'un essai, en m (Chapitre IV).
D	coefficient de diffusion de l'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.
D_n	coefficient de diffusion de l'ammoniac en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.
E	tension électrique de l'électrode en volts par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (au Chapitre II).
E	différence de potentiel à l'interface métal solution en volts par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux (Chapitre III).
E_a	énergie d'activation de la réaction de dissolution du cuivre en J.mol^{-1} .
E_{ab}	potentiel d'abandon de l'électrode en V (Chapitre V).
E_{eq}	différence de potentiel à courant nul à l'interface métal solution à l'équilibre en V.
E_{eqs}	potentiel d'équilibre thermodynamique de l'électrode sur la zone dont la réactivité est modifiée, en V.
E_i	différence de potentiel à l'interface métal-solution en V.
E_K	coefficient de finesse défini par $E_K = \frac{M_4}{R_q^4}$.
$E_{np}^+(x)$	$E_{np}^+(x) = \exp\left(\frac{2\pi}{\epsilon_{np}}(x-\delta)\right) + \exp\left(\frac{2\pi}{\epsilon_{np}}(x+\delta)\right).$
$E_{np}^-(x)$	$E_{np}^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi}{\epsilon_{np}}(x-\delta)\right) - \exp\left(\frac{2\pi}{\epsilon_{np}}(x+\delta)\right).$
E_{npi}^+	$E_{npi}^+ = 1 + \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right).$
E_{npi}^-	$E_{npi}^- = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right).$
f	relation liant j , C_i , C_{ni} et E par $j=f(C_i, C_{ni}, E)$ (Chapitre III).
f	équation de l'interface I décomposable en série de Fourier (Annexe II).

- f^I paramètre numérique fonction de la force ionique d'une solution par la relation
- $$f^I = -A_\Phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + 1,2I^{\frac{1}{2}}\right)} + \left(\frac{2}{1,2}\right) \ln \left(1 + 1,2I^{\frac{1}{2}}\right) \right]$$
- permettant le calcul de $\ln \gamma$ pour un sel donné (Annexe III).
- f^Φ paramètre numérique fonction de la force ionique d'une solution par la relation
- $$f^\Phi = -A_\Phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + 1,2I^{\frac{1}{2}}\right)} \right]$$
- permettant le calcul de Φ pour un sel donné (Annexe III).
- F constante de Faraday en $C.mol^{-1}$.
- F relation liant j à E par $j=F(E)$.
- f relation liant j à E par $E=f(\ln j)$.
- \mathfrak{Z} relation liant E à C_i par $E=\mathfrak{Z}(\ln C_i)$.
- G relation liant E à a_{NH_3} par $E = G(\ln(a_{NH_3}))$.
- $h(y,z)$ cote d'un point de la surface de coordonnées (y,z) .
- $H(\lambda,\mu)$ transformée de Fourier d'une fonction $h(y,z)$ définie par
- $$H(\lambda,\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(h(y,z) \exp \left(-i \left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \frac{2\pi}{\mu} z \right) \right) \right) dydz .$$
- I interface entre S et L .
- I force ionique de la solution en $mol.kg^{-1}$ (Annexe III).
- j densité de courant traversant l'électrode en $A.m^{-2}$.
- j_0 densité de courant d'échange en $A.m^{-2}$ (Chapitre V).
- j_{0s} densité de courant d'échange concernant la zone dont la réactivité est modifiée en $A.m^{-2}$ (Chapitre V).
- j_L densité de courant limite obtenu pour une polarisation cathodique de l'électrode en $A.m^{-2}$ (Chapitre III).
- j_{moy} densité de courant moyenne de l'électrode, en $A.m^{-2}$ (Chapitre I).
- j_s densité de courant concernant la zone dont la réactivité est modifiée en $A.m^{-2}$.
- \mathbf{J} vecteur flux de l'ion $Cu(NH_3)_2^+$ en $mol.m^{-2}.s^{-1}$.
- \mathbf{J}_n vecteur flux de l'ammoniac en $mol.m^{-2}.s^{-1}$.
- (J_x, J_y, J_z) composantes du vecteur \mathbf{J} dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$.
- (J_{nx}, J_{ny}, J_{nz}) composantes du vecteur \mathbf{J} dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$.
- k_d constante de vitesse de la réaction de dissolution.

k_r	constante de vitesse de la réaction de dépôt..
K	fonction reliant δ à ω par la relation, $\delta = K\omega^{-\frac{1}{2}}$, exprimée en $m.s^{-1/2}$.
K'	fonction dépendant de K par la relation, $K' = \frac{K}{FD}$, exprimée en $mol.m^{-1}.s^{1/2}.A^{-1}$.
l	distance d'une électrode à une contre électrode en m (Chapitre I).
L	milieu liquide.
$L^+(x)$	$L^+(x) = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda}(x-\delta)\right) + \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(x+\delta)\right)$
$L^-(x)$	$L^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda}(x-\delta)\right) - \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda}(x+\delta)\right)$
L_i^+	$L_i^+ = 1 + \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)$
L_i^-	$L_i^- = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)$
m	coefficient liant j à C_{ni} par la relation $j = k^o(C_i)^r(C_{ni})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$ (Chapitre III).
m	molalité moyenne de la solution en $mol.kg^{-1}$ (Annexe III).
M_m	moment centré d'ordre m défini par $M_m = \frac{\sum (h(y,z) - R_p)^m}{N}$ (Chapitre IV).
M_s	masse molaire du solide en $kg.mol^{-1}$.
n	nombre d'électrons participant à la réaction de transfert.
n_i	vecteur unitaire normal à l'interface I.
N	vitesse de rotation de l'électrode en $tr.min^{-1}$ (Chapitre III).
N	nombre total de points de la surface analysée (Chapitre IV).
N	entier pour lequel on a pour $n > N$, $\alpha_{np} = 0$ quel que soit p (Annexe II).
N_0	nombre de points analysés par profil lorsque l'on a $N_y = N_z$.
N_y	nombre de points analysés par profil.
N_z	nombre de profils effectués pour l'analyse de la surface.
p	paramètre d'instabilité en m^{-1} .
p_y	pas de déplacement en y en m.
p_z	pas de déplacement en z en m.
P	pas de déplacement lorsque nous avons $p_y = p_z$, en m (Chapitre IV).
P	entier pour lequel on a pour $p > P$, $\alpha_{np} = 0$ quel que soit n (Annexe II).
pH	potentiel hydrogène de la solution défini par $pH = -\log(a_{H^+})$.
pNH_3	potentiel ammoniac de la solution, défini par $pNH_3 = -\log([NH_3])$.
P_1	pente de la régression linéaire obtenue pour une courbe $E=f(\ln j)$.
P_2	pente de la régression linéaire pour une courbe $E=f(\ln C_i)$.

P_3	pende de la régression linéaire pour une courbe $E = G(\ln(a_{\text{NH}_3}))$.
Q	quantité d'électricité traversant l'électrode au cours d'une dissolution anodique de l'électrode de cuivre, en C (Chapitre III).
r	coefficient liant j à C_i par la relation $j = k^o(C_i)^r(C_{ni})^m \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$ (Chapitre III).
r	ordre de la réaction de dépôt, lorsque celle-ci en admet un (Annexe II).
R	constante des gaz parfait en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
R_a	rugosité moyenne définie par $R_a = \frac{\sum h(y,z) - R_p}{N}$.
R_p	cote moyenne de la surface.
R_q	écart type de l'histogramme des hauteurs.
s	solubilité du solide S dans le liquide L.
S	milieu solide.
$\text{Sgn}(x)$	est une fonction donnant le signe de x , prenant la valeur -1 pour x négatif et 1 pour x positif.
S_K	coefficient de dissymétrie défini par $S_K = \frac{M_3}{R_q^3}$.
t	temps en seconde.
T	température en Kelvin.
U	potentiel électrique de la phase solide en V.
U_{xi}	composante suivant Ωx de la vitesse de déplacement d'un point de l'interface I, en m.s^{-1} .
v	vitesse de dissolution-dépôt, lorsque les réactions de dissolution et de dépôt n'admettent pas nécessairement un ordre en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
V_d	vitesse de dissolution, lorsque la réaction de dissolution admet un ordre de réaction d en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
V_{dr}	vitesse de dissolution-dépôt $v_d - v_r$, lorsque les réactions de dissolution et de dépôt admettent un ordre en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
v_e	vitesse d'échange du processus de dissolution-dépôt en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
v_r	vitesse de dépôt, lorsque la réaction de dépôt admet un ordre de réaction r en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
v_{C_i}	dérivée partielle de la vitesse de dissolution-dépôt par rapport à C_i en m.s^{-1} .
$v_{C_{Ni}}$	dérivée partielle de la vitesse de dissolution-dépôt par rapport à C_{Ni} en m.s^{-1} .
v_{E_i}	dérivée partielle de la vitesse de dissolution-dépôt par rapport à E_i en $\text{mol.V}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
v_{T_i}	dérivée partielle de la vitesse de dissolution-dépôt par rapport à C_i en $\text{mol.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
V_{app}	potentiel appliqué à une électrode (Chapitre I), en V.

W nombre de Wagner (Chapitre I).

Symboles grecs.

α	coefficient de transfert de la réaction anodique.
α	coefficient numérique intervenant par le biais de la fonction $\exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$ dans la relation liant j à C_i , C_{ni} et E (Chapitre III).
α_C	constante intervenant dans l'expression de la concentration en cuivre dissous pour une interface I sinusoïdale.
α_ϕ	constante intervenant dans l'expression du potentiel électrique de la solution pour une interface I sinusoïdale.
α_n	constante intervenant dans l'expression de la concentration en ammoniacque pour une interface I sinusoïdale.
α_n^+	constante intervenant dans l'expression de la concentration de l'ion ammonium pour une interface I sinusoïdale.
α_{np}	constante intervenant dans l'expression de la concentration en cuivre dissous pour une interface I d'équation f décomposable en série de Fourier.
α_T	constante intervenant dans l'expression de la température de la solution pour une interface I sinusoïdale.
α'_T	constante intervenant dans l'expression de la température du solide pour une interface I sinusoïdale.
α_s	constante intervenant dans l'expression de la concentration en sulfate pour une interface I sinusoïdale.
$\beta^{(0)}$	paramètre numérique intervenant dans le calcul de Φ et de $\ln\gamma$ (Annexe III).
$\beta^{(1)}$	paramètre numérique intervenant dans le calcul de Φ et de $\ln\gamma$ (Annexe III).
β	coefficient de transfert de la réaction cathodique.
β_T	enthalpie de la réaction de dissolution en $J.mol^{-1}$.
γ	coefficient d'activité moyen d'un sel.
γ_X	coefficient d'activité de l'espèce X.
δ	épaisseur de la couche limite de diffusion en m.
ΔE	écart de potentiel d'équilibre thermodynamique de la zone dont la réactivité est modifié, en V (Chapitre V).
ΔM	perte de masse d'une électrode de cuivre au cours d'une dissolution anodique en kg (Chapitre III).
Δt	durée d'une dissolution correspondant à une épaisseur moyenne dissoute d en s.
Δ_T	constante intervenant dans l'expression de la température du solide pour une interface I sinusoïdale.

- ε paramètre relié aux longueurs d'onde λ et μ par la relation $\frac{1}{\varepsilon^2} = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\mu^2}$ en m.
- ε_0 amplitude d'une ondulation (sinusoïdale ou non) pour l'étude de la vitesse de planage d'une électrode en m (Chapitre I).
- ε_{np} paramètre relié aux longueurs d'onde λ_n et μ_p par la relation $\frac{1}{\varepsilon_{np}^2} = \frac{1}{\lambda_n^2} + \frac{1}{\mu_p^2}$ en m.
- ϕ potentiel électrique de la solution en V.
- Φ coefficient osmotique d'une solution relié à l'activité de l'eau par la relation
$$\Phi = -\frac{1000 \ln(a_{H_2O})}{1,5M_{H_2O}}$$
 (Annexe III).
- η surtension de l'électrode en V (Chapitre I).
- η_0 surtension de l'électrode en V (Annexe II).
- κ conductivité de l'électrolyte en $V.m^{-1}$ (Chapitre I).
- λ longueur de l'ondulation de l'interface I, lorsque l'interface est sinusoïdale, en m.
- λ_L conductivité thermique du liquide en $W.m^{-1}.K^{-1}$.
- λ_n longueur d'onde de la composante sinusoïdale suivant Oy de l'interface I en m.
- λ_S conductivité thermique du solide en $W.m^{-1}.K^{-1}$.
- μ longueur d'onde intervenant lorsque l'équation de l'interface est
$$x = \delta + b(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \frac{2\pi}{\mu} z\right).$$
- μ_p longueur d'onde de la composante sinusoïdale suivant Oz de l'interface I en m.
- ρ_S masse volumique du solide en $kg.m^{-3}$.
- φ_L flux de chaleur dans la solution en $J.m^{-2}.s^{-1}$.
- φ_S flux de chaleur dans le solide en $J.m^{-2}.s^{-1}$.
- $(\varphi_{Lx}, \varphi_{Ly}, \varphi_{Lz})$ composantes du vecteur **J** dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$
- $(\varphi_{Sx}, \varphi_{Sy}, \varphi_{Sz})$ composantes du vecteur **J** dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$
- ω vitesse de rotation de l'électrode en $rad.s^{-1}$.

ANNEXE II

LE PARAMETRE D'INSTABILITE

I) Calcul initial du paramètre d'instabilité

Le calcul du paramètre d'instabilité pour un système solide-liquide a d'abord été présenté par G. Santarini dans une publication du journal de chimie-physique (1985) [53]. Pour effectuer ce calcul, l'auteur considérait un système solide S - interface I - liquide L, situé dans un repère orthogonal (Ox,Oy,Oz). Ce dernier est lié au plan moyen de l'interface I et l'axe Ox est orienté perpendiculairement à ce plan. Dans un souci de simplification on suppose que la surface métallique est à section sinusoïdale et que son équation à l'instant t dans le plan (Ox,Oy) est la suivante :

$$x(t) = \delta + b(t)\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (190)$$

On peut également se placer dans un repère ($\Omega x, \Omega y, \Omega z$) lié au solide S, d'axes parallèles respectivement à Ox, Oy et Oz : dans ce repère, le plan moyen de I est animé d'un mouvement de translation dans la direction Ωx . La caractérisation de l'ensemble des mécanismes mis en jeu au cours du déplacement de l'interface, ainsi que de champs externes éventuels, permet de poser un système d'équations. Moyennant l'adoption d'un jeu d'hypothèses simplificatrices, la résolution de ce système permet de calculer, en tout point de l'interface et à l'instant t, la composante $U_{xi}(y,t)$ suivant Ωx de la vitesse de déplacement de l'interface. On trouve habituellement que cette vitesse peut être exprimée sous la forme suivante :

$$U_{xi}(y,t) = U_{xi}^* + p(\lambda)|U_{xi}^*|b(t)\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}y\right) \quad (191)$$

Cette relation fait donc apparaître un paramètre $p(\lambda)$ que l'on appelle paramètre d'instabilité du système. Ce paramètre représente l'augmentation relative de l'amplitude de la sinusoïde, ce qui peut s'écrire :

$$p(\lambda) = \frac{U_{xi}\left(\frac{\lambda}{4}\right) - U_{xi}(0)}{b|U_{xi}(0)|}$$

La résolution simplifiée du problème de l'évolution de l'interface au cours d'une réaction chimique de dissolution ou de dépôt, permet d'exprimer p en fonction des caractéristiques physico-chimiques du système.

On considère que le solide S est un corps pur homogène et isotrope susceptible de se dissoudre dans le liquide L, ou d'être déposé à partir d'une solution de S dans L. Ces deux réactions antagonistes se produisent à l'interface I et on peut écrire $S \rightleftharpoons (S)$, en notant (S) l'espèce en solution dans L

provenant de S.

On appelle :

- vitesse de dissolution v_d , la vitesse de la réaction partielle $S \rightarrow (S)$, positive par hypothèse ;
- vitesse de dissolution v_r , la vitesse de la réaction partielle $(S) \rightarrow S$, positive par hypothèse ;
- vitesse globale de dissolution, la vitesse $v_{dr} = v_d - v_r$.
- $\mathbf{V}(x,y)$ le vecteur vitesse d'un point du milieu L.

Pour effectuer le calcul, les hypothèses suivantes ont été adoptées :

- a) La température est supposée constante en tous points du système. On néglige les effets thermiques des réactions interfaciales ainsi que l'effet Dufour.
- b) Le transfert de (S) dans le liquide L, en mouvement, se produit au sein d'une couche limite pratiquement immobile par rapport au repère (Ox,Oy,Oz). Le vecteur $\mathbf{V}(x,y)$ est nul en tous points de cette couche limite.
- c) On suppose que l'épaisseur δ de la couche limite, comprise entre l'interface I et un plan I', parallèle au plan moyen de l'interface I, est très supérieure à la longueur d'onde λ ainsi qu'à l'amplitude b de l'ondulation de I. On place l'origine O du repère (Ox,Oy,Oz) sur le plan I'.
- d) La concentration $C(0,y) = C_0$ est constante en tous points de I' ainsi que dans tout le liquide L situé au-delà de la couche limite.
- e) Le coefficient de diffusion chimique D est indépendant de la concentration de (S).
- f) Les concentrations $C(x,y)$ sont supposés suffisamment faibles pour qu'on puisse admettre que les coefficients d'activité sont constants.

Le flux de (S) dans la couche limite peut alors s'écrire : $\mathbf{J}(x,y) = -D\nabla C(x,y) + C\mathbf{V}(x,y)$

et, avec l'hypothèse b :

$$\mathbf{J}(x,y) = -D\nabla C(x,y)$$

- g) On néglige toute diffusion superficielle à l'interface.

h) On considère qu'il s'établit dans le système un régime quasi-stationnaire des points de vue chimique, diffusionnel et thermohydraulique. Les concentrations $C(x,y)$ en tous points de la couche limite sont indépendantes du temps. La seconde loi de Fick permet d'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

La couche limite comprise entre I et I', d'épaisseur constante δ , se déplace par rapport au solide S à la vitesse constante $U_{xi}^* = \frac{M_S}{\rho_S} v_{dr}(C^*)$. Quant à l'ensemble du liquide L situé au-delà du plan I', il

présente une vitesse moyenne de composante, suivant Ωx , égale à $\left(\frac{M_S}{\rho_S} - \bar{V}\right) v_{dr}(C^*)$, \bar{V} étant le volume molaire partiel de (S) dans L, à la concentration C_0 .

On doit remarquer qu'en toute rigueur, il existe une incompatibilité entre les hypothèses b et h, et la déformation de l'interface I.

Les calculs utilisant les hypothèses b et h ne seront valides que si les vitesses de déplacement de l'interface qu'ils prévoient sont telles que :

$$\left| \frac{\partial C}{\partial t} \right| \text{ et } |\nabla \cdot \mathbf{CV}| \ll \left| \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right| \text{ ou } \left| \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right|$$

i) On suppose que, sans pour autant être élémentaires, les réactions partielles de dissolution et de dépôt à l'interface sont simples, c'est-à-dire qu'elles admettent un ordre. On pourra écrire :

$$v_{dr}(C_i) = k_d C_i^d - k_r C_i^r$$

ou encore, en introduisant la vitesse d'échange v_e et la solubilité s :

$$v_{dr}(C_i) = v_e \left(\left(\frac{C_i}{s} \right)^d - \left(\frac{C_i}{s} \right)^r \right)$$

j) On considère que le dépôt de S à partir de (S) ne peut se produire qu'à l'interface I. On ne prend pas en considération l'éventualité d'une germination au sein de la couche limite, même si en certains points de cette couche la solution de (S) dans L est sursaturée.

Avec ces hypothèses on peut alors déterminer l'expression de p pour un tel système. L'expression obtenue est la suivante :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\frac{v_e}{C^*} \left(d \left(\frac{C^*}{s} \right)^d - r \left(\frac{C^*}{s} \right)^r \right)}} - \frac{\lambda}{2\pi}$$

II) Calcul plus général du paramètre p

Dans le calcul initial présenté dans la publication du journal de chimie-physique, l'hypothèse $\delta \gg \lambda$, limite considérablement la portée des conclusions auxquelles on peut parvenir. Nous allons donc calculé le paramètre d'instabilité obtenu en n'adoptant pas cette approximation, mais en conservant l'hypothèse $b \ll \lambda$. En outre, on renoncera à l'hypothèse i), en considérant que les vitesses partielles de dissolution et de dépôt n'admettent pas nécessairement un ordre. La vitesse globale de réaction à l'interface est une fonction $v(C)$ de la concentration C , plus générale que $v_{dr}(C) = v_e \left(\left(\frac{C}{s} \right)^d - \left(\frac{C}{s} \right)^r \right)$, continue et dérivable en tout point où elle est définie.

Pour calculer le paramètre p on doit résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \quad (192)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_i \cdot n_i = -v(C_i) \quad \forall y \quad \text{pour } x = \delta + b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ \text{et} \\ C(x, y) = C_0 \quad \forall y \quad \text{pour } x = 0 \end{array} \right.$$

ou encore :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{xi} - \left(\frac{dx}{dy}\right)_i J_{yi} = -v(C_i) \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)_i^2} \end{array} \right. \quad (193)$$

et

$$C(x,y) = C_0 \quad \forall y \quad \text{pour } x = 0 \quad (194)$$

$$\text{avec} \quad J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{et} \quad J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y} \quad (195)$$

Nous cherchons une solution de la forme :

$$C(x,y) = C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x + \alpha_c L^-(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (196)$$

$$\text{avec : } L^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\lambda}\right) - \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\lambda}\right) \quad (197)$$

$$L^+(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\lambda}\right) + \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\lambda}\right) \quad (198)$$

L'expression (196) vérifie l'équation (192) et satisfait rigoureusement à la condition (194). Il faut maintenant calculer C^* et α_c pour que la condition (193) soit vérifiée. Pour ce faire, nous allons exprimer J_x et J_y à partir des relations (195) et de l'expression (196). Il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x(x,y) = -\frac{D}{\delta}(C^* - C_0) - \frac{2\pi D \alpha_c}{\lambda} L^+(x) b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \\ J_y(x,y) = -\frac{2\pi D \alpha_c}{\lambda} L^-(x) b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right.$$

et, à l'interface, en utilisant (190) et en ne retenant que les termes d'ordre 0 et 1 en b :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{xi} = -\frac{D}{\delta}(C^* - C_0) - \frac{2\pi D \alpha_c}{\lambda} L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (199)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{yi} = -\frac{2\pi D \alpha_c}{\lambda} L_i^- b \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \end{array} \right. \quad (200)$$

$$\text{avec : } L_i^- = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (201)$$

$$L_i^+ = 1 + \exp\left(\frac{-4\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (202)$$

On peut remarquer dès à présent que, la grandeur $U_{xi}(y)$ étant la composante suivant Ωx du vecteur $-\frac{M_s}{\rho_s} \mathbf{J}_i$, on a :

$$U_{xi}^* = \frac{M_s D}{\rho_s \delta} (C^* - C_0) \quad (203)$$

et

$$p(\lambda) = \frac{2\pi D M_s}{\lambda \rho_s |U_{xi}^*|} \alpha_c L_i^+ \quad (204)$$

En introduisant la fonction Sgn, il vient :

$$p(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta}{(C^* - C_0)} \alpha_c L_i^+ \text{Sgn}(U_{xi}^*) \quad (205)$$

Reprenons maintenant la relation (193) qui permet d'exprimer la vitesse de la réaction interfaciale en fonction du flux de diffusion à l'interface de la manière suivante :

$$v(C_i) = - \frac{J_{xi} - \left(\frac{dx}{dy}\right)_i J_{yi}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)_i^2}}$$

avec $\left(\frac{dx}{dy}\right)_i = \frac{2\pi b}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$ calculé à partir de la relation (190), on obtient l'expression suivante en

ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en b :

$$v(C_i) = \frac{D}{\delta} (C^* - C_0) + \frac{2\pi D \alpha_c}{\lambda} L_i^+ b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (206)$$

D'autre part, les relations (196) et (190) nous permettent d'exprimer C_i de la manière suivante , en ne conservant toujours que les termes d'ordre 0 et 1 en b :

$$C_i = C^* + \left[\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_C L_i^- \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right)$$

Dès lors, le développement de Taylor de v par rapport à C_i au point C^* à l'ordre 1 en b nous permet d'obtenir l'expression suivante :

$$v(C_i) = v(C^*) + \dot{v}_{C_i}(C^*) \left[\frac{C^* - C_0}{\delta} + \alpha_C L_i^- \right] b \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (207)$$

en notant $\dot{v}_{C_i} = \left(\frac{\partial v}{\partial C_i} \right)$.

En identifiant les relations (206) et (207) nous pouvons exprimer α_C de la manière suivante :

$$\alpha_C = \frac{\dot{v}_{C_i}(C^*) \left(\frac{C^* - C_0}{\delta} \right)}{\frac{2\pi D}{\lambda} L_i^+ - \dot{v}_{C_i}(C^*) L_i^-} \quad (208)$$

Avec les expressions (204) et (208) nous obtenons l'expression de p :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\dot{v}_{C_i}(C^*)} - \frac{\lambda}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)} \quad (209)$$

III) Calcul du paramètre d'instabilité pour des interfaces à géométrie quelconque

III.1) Calcul de p pour une interface à section sinusoïdale suivant deux directions

Dans les calculs présentés précédemment nous avons toujours considéré que l'interface I se présente sous la forme d'une succession de sillons orientés suivant la direction Oz, avec une section droite sinusoïdale. Pour nous rapprocher de la géométrie des surfaces que nous observons expérimentalement, nous pouvons aborder le calcul de p pour une interface à section sinusoïdale dans le plan (Ox,Oy) ainsi que dans le plan (Oy,Oz). Une telle interface a pour équation :

$$x(t) = \delta + b(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \frac{2\pi}{\mu} z\right) \quad (210)$$

Dans ce cas, la composante suivant Ωx de la vitesse de déplacement de l'interface s'exprime de la manière suivante :

$$U_{xi}(y,t) = U_{xi}^* + p(\lambda,\mu) |U_{xi}^*| b(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \frac{2\pi}{\mu} z\right) \quad (211)$$

Pour déterminer p on doit résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (212)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left[\begin{array}{l} J_{xi} - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i J_{yi} - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_i J_{zi} = -v(C_i) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_i^2} \\ \text{et} \\ C(x,y,z) = C_0 \quad \forall (y,z) \quad \text{pour } x = 0 \end{array} \right. \quad (213)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{et} \\ C(x,y,z) = C_0 \quad \forall (y,z) \quad \text{pour } x = 0 \end{array} \right. \quad (214)$$

$$\text{avec} \quad J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y} \quad \text{et} \quad J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (215)$$

Cette fois nous cherchons une solution de la forme :

$$C(x,y,z) = C_0 + \frac{C^* - C_0}{\delta} x + \alpha_C b \left[\exp\left(\frac{2\pi}{\varepsilon}(x-\delta)\right) - \exp\left(-\frac{2\pi}{\varepsilon}(x+\delta)\right) \right] \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \frac{2\pi}{\mu} z\right) \quad (216)$$

$$\text{avec} \quad \frac{1}{\varepsilon^2} = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\mu^2} .$$

Ainsi définie, (216) vérifie rigoureusement (212) et (214). Avec les relations (213) et (215), on déterminera α_C , ce qui nous permettra de déterminer p . Le raisonnement étant identique à celui présenté précédemment, nous n'allons pas le détailler et nous présentons simplement l'expression obtenue pour le paramètre d'instabilité :

$$p(\lambda) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{v_{C_i}(C^*)} - \frac{\varepsilon}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi}{\varepsilon} \delta\right)} \quad (217)$$

III.2) Calcul de p pour une interface quelconque

Cette fois, considérons une interface de forme irrégulière mais descriptive par une fonction. Dans le repère (Ox, Oy, Oz) l'équation de cette interface est la suivante :

$$x(t) = \delta + f(y, z, t) \quad (218)$$

Considérons $F(Y, Z, t)$ une fonction réelle, périodique, de période 2π , telle que, pour y et z compris entre 0 et L , l'on ait :

$$F\left(\frac{2\pi}{L}\left(y - \frac{L}{2}\right), \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right), t\right) = f(y, z, t)$$

Le développement en série de Fourier de $F(Y, Z, t)$ s'écrit :

$$F(Y, Z, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{p=0}^{+\infty} (a_{np}(t) \cos(nY + pZ) + b_{np}(t) \sin(nY + pZ))$$

$$\text{avec : } a_{np}(t) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(Y, Z, t) \cos(nY + pZ) dY dZ$$

$$b_{np}(t) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(Y, Z, t) \sin(nY + pZ) dY dZ$$

Effectuons le changement de variable $Y = 2\pi\left(y - \frac{L}{2}\right)$ et $Z = \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right)$. Les expressions ci-

dessus prennent alors la forme suivante

$$F\left(\frac{2\pi}{L}\left(y - \frac{L}{2}\right), \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right), t\right) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{p=0}^{+\infty} \left((-1)^{n+p} a_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + (-1)^{n+p} b_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

$$\text{avec : } a_{np}(t) = (-1)^{n+p} \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L F\left(\frac{2\pi}{L}\left(y - \frac{L}{2}\right), \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right), t\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) dy dz$$

$$b_{np}(t) = (-1)^{n+p} \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L F\left(\frac{2\pi}{L}\left(y - \frac{L}{2}\right), \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right), t\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) dy dz$$

$$\text{avec : } \frac{1}{\lambda_n} = \frac{n}{L} \text{ et } \frac{1}{\mu_p} = \frac{p}{L}$$

Ce que l'on peut également écrire de la manière suivante compte tenu de la relation

$$F\left(\frac{2\pi}{L}\left(y - \frac{L}{2}\right), \frac{2\pi}{L}\left(z - \frac{L}{2}\right), t\right) = f(y, z, t) :$$

$$f(y, z, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{p=0}^{+\infty} \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

$$a'_{np}(t) = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) dy dz$$

$$b'_{np}(t) = \frac{2}{L^2} \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) dy dz$$

en notant $a'_{np}(t) = (-1)^{n+p} a_{np}(t)$ et $b'_{np}(t) = (-1)^{n+p} b_{np}(t)$ et $a'_{00}(t) = a_{00}(t)$.

Pour le calcul qui va suivre, outre les hypothèses précédemment énoncées, nous devons considérer trois propositions supplémentaires.

k) Il existe N et P tels que pour $n \geq N$ ou $p \geq P$ on ait : $a_{np} = 0$ et $b_{np} = 0$.

l) Quels que soient n et p nous avons a_{np} et $b_{np} \ll \lambda_n$ et μ_p . Cette proposition entraîne les relations suivantes : $a_{np} \ll \varepsilon_{np}$, $b_{np} \ll \varepsilon_{np}$ et de même $f(y, z, t) \ll \varepsilon_{np}$, avec $\frac{1}{\varepsilon_{np}^2} = \frac{1}{\lambda_n^2} + \frac{1}{\mu_p^2}$.

m) Les calculs qui vont suivre feront intervenir des développements en série de termes en $\frac{a_{np}^\alpha b_{np}^\beta}{\lambda_n^{\alpha'} \mu_p^{\beta'}}$,

$\frac{a_{np}^\alpha b_{np}^\beta}{\varepsilon_{np}^{\alpha'} \mu_p^{\beta'}}$ et $\frac{a_{np}^\alpha b_{np}^\beta}{\lambda_n^{\alpha'} \varepsilon_{np}^{\beta'}}$, avec $\alpha + \beta = \alpha' + \beta'$. On admettra que l'on peut négliger les termes d'ordres $\alpha + \beta$ supérieurs à 1.

Ainsi, avec les hypothèses k, l et m, f s'exprime de la manière suivante :

$$f(y,z,t) = \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \quad (219)$$

Cette fois encore, nous allons déterminer p en cherchant une solution au système d'équations constitué par les équations (212) à (214). Nous cherchons une solution de la forme :

$$C = C_0 + \frac{(C^* - C_0)x}{\delta} + (C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \alpha_{np} E_{np}^-(x) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \quad (220)$$

$$\text{avec } E_{np}^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi}{\varepsilon_{np}}(x-\delta)\right) - \exp\left(-\frac{2\pi}{\varepsilon_{np}}(x+\delta)\right) \quad (221)$$

En dérivant C par rapport à x, nous obtenons les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= (C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{4\pi^2 \alpha_{np}}{\varepsilon_{np}^2} E_{np}^-(x) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} &= (C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{-4\pi^2 \alpha_{np}}{\lambda_n^2} E_{np}^-(x) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} &= (C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{-4\pi^2 \alpha_{np}}{\mu_p^2} E_{np}^-(x) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \end{aligned} \right.$$

Compte tenu de la définition de ε_{np} , nous avons :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$

La relation (212) est donc vérifiée et la relation (220), qui définit C, vérifie rigoureusement la relation (214). Nous allons maintenant voir quelles sont les contraintes sur α_{np} pour que la condition (213) le soit également.. Pour cela nous allons déterminer les expressions de la concentration à l'interface ainsi que celle du flux de diffusion à l'interface.

A l'interface, la relation (210) peut également s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{2\pi(x-\delta)}{\epsilon_{np}} = 2\pi \frac{f(y,z,t)}{\epsilon_{np}} \quad \text{et} \quad \frac{2\pi(-x-\delta)}{\epsilon_{np}} = -\frac{4\pi\delta}{\epsilon_{np}} - 2\pi \frac{f(y,z,t)}{\epsilon_{np}}$$

Dès lors, en effectuant un développement de Taylor d'ordre 1 de $E_{np}^-(x)$ par rapport à x au point δ , nous obtenons la relation suivante :

$$E_{np}^-(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\epsilon_{np}}\right) - \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\epsilon_{np}}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right) + \frac{2\pi f(y,z,t)}{\epsilon_{np}} \left(1 - \exp\left(\frac{-4\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right)\right)$$

On détermine alors C_i , qui prend la forme suivante lorsqu'on tient compte de la proposition m :

$$C_i = C^* + \frac{(C^* - C_0)}{\delta} \left[f(y,z,t) + \delta \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \alpha_{np} E_{npi}^- \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \right]$$

$$\text{avec : } E_{npi}^- = 1 - \exp\left(\frac{-4\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right).$$

Compte tenu de la relation (219) on peut exprimer C_i de la manière suivante :

$$C_i = C^* + \frac{(C^* - C_0)}{\delta} \left[\sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P (1 + \delta \alpha_{np} E_{npi}^-) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \right] \quad (222)$$

Nous allons maintenant calculer les flux de diffusion J_x , J_y et J_z à partir des relations (215). Il vient :

$$\left\{ \begin{aligned} J_x &= -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\epsilon_{np}} E_{npi}^+(x) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ J_y &= -D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\lambda_n} E_{npi}^+(x) \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ J_z &= -D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\mu_p} E_{npi}^-(x) \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \end{aligned} \right.$$

$$\text{avec : } E_{np}^+(x) = \exp\left(\frac{2\pi(x-\delta)}{\varepsilon_{np}}\right) + \exp\left(\frac{-2\pi(x+\delta)}{\varepsilon_{np}}\right)$$

A l'interface ces relations deviennent :

$$\begin{cases} J_{xi} = -\frac{D(C^* - C_0)}{\delta} - D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\varepsilon_{np}} E_{npi}^+ \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ J_{yi} = -D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\lambda_n} E_{npi}^- \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ J_{zi} = -D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\mu_p} E_{npi}^- \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \end{cases}$$

$$\text{avec } E_{npi}^+ = 1 + \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{\varepsilon_{np}}\right).$$

$U_{xi}(y,z,t)$ est la composante suivant Ωx du vecteur $-\frac{M_S}{\rho_S} \mathbf{J}_i$. On peut donc la calculer directement

avec J_{xi} :

$$U_{xi}(y,z,t) = \frac{M_S D(C^* - C_0)}{\rho_S \delta} + \frac{M_S}{\rho_S} D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\varepsilon_{np}} E_{npi}^+ \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

On voit que U_{xi} est de la forme :

$$U_{xi}(y,z,t) = U_{xi}^* + |U_{xi}^*| \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P p(\lambda_n, \mu_p) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \quad (223)$$

avec :

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{2\pi\alpha_{np}\delta}{\varepsilon_{np}} E_{npi}^+ \text{Sgn}(U_{xi}^*) \quad (224)$$

Avec ces données nous pouvons déterminer la vitesse de dissolution à l'interface par la relation

(213), en connaissant $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i$ et $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_i$.

Or nous avons :

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_i &= \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi}{\lambda_n} \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \\ \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_i &= \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi}{\mu_p} \left(b'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) - a'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \end{aligned} \right.$$

Dès lors, nous pouvons exprimer $v(C_i)$ en ne conservant que les termes d'ordre 0 et 1 en $\frac{a'_{np}(t)}{\epsilon_{np}}$ et

$\frac{b'_{np}(t)}{\epsilon_{np}}$ conformément à la proposition m. Il vient :

$$v(C_i) = \frac{D(C^* - C_0)}{\delta} + D(C^* - C_0) \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \frac{2\pi\alpha_{np}}{\epsilon_{np}} E_{npi}^+ \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

Avec la relation (223), nous pouvons également exprimer $v(C_i)$ par un développement de Taylor de v

par rapport à C_i au point C^* à l'ordre 1 par rapport à $\frac{a'_{np}(t)}{\epsilon_{np}}$ et $\frac{b'_{np}(t)}{\epsilon_{np}}$. Il vient :

$$v(C_i) = v(C^*) + \dot{v}_{C_i}(C^*) \left[\frac{(C^* - C_0)}{\delta} \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P (1 + \delta\alpha_{np} E_{npi}^-) \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \right]$$

En identifiant ces deux expressions, il vient :

$$2\pi(C^* - C_0) \frac{\alpha_{np}}{\epsilon_{np}} E_{npi}^+ = \dot{v}_{C_i}(C^*) \frac{(C^* - C_0)}{\delta} (1 + \delta\alpha_{np} E_{npi}^-)$$

d'où l'on tire :

$$\alpha_{np} = \frac{\dot{v}_{C_i}(C^*)}{2\pi \frac{D\delta}{\epsilon_{np}} E_{npi}^+ - \delta \dot{v}_{C_i}(C^*) E_{npi}^-}$$

Avec (224) on en déduit l'expression de $p(\lambda_n, \mu_p)$:

$$p(\lambda_n, \mu_p) = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{\dot{v}(C^*)} - \frac{\epsilon_{np}}{2\pi} \tanh\left(\frac{2\pi\delta}{\epsilon_{np}}\right)} \quad (225)$$

Il s'agit du paramètre d'instabilité d'une interface à section sinusoïdale de longueur d'onde λ_n suivant Oy et μ_p suivant Oz .

IV) Relation entre le paramètre d'instabilité et les caractéristiques géométriques de l'interface

Nous allons maintenant chercher à exprimer $p(\lambda_n, \mu_p)$ en fonction des caractéristiques géométriques de l'interface. Rappelons que U_{xi} est la composante suivant Ωx de la vitesse de déplacement de l'interface. Considérons un point M de l'interface de coordonnées $(x, y, 0)$ dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$, nous avons donc :

$$U_{xi}(y, z, t) = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_i$$

Les relations (218) et (219) permettent de décrire l'interface dans (Ox, Oy, Oz) par l'équation suivante :

$$x = \delta + \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

U_{xi}^* étant la vitesse de déplacement moyenne de l'interface dans le repère $(\Omega x, \Omega y, \Omega z)$, nous en déduisons U_{xi} :

$$U_{xi}(y, z, t) = U_{xi}^* + \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \left(\frac{\partial a'_{np}(t)}{\partial t} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + \frac{\partial b'_{np}(t)}{\partial t} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right) \quad (226)$$

En identifiant les relations (223) et (226) nous en déduisons les relations suivantes :

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{|U_{xi}^*| a'_{np}(t)} \frac{\partial a'_{np}(t)}{\partial t} \quad (227)$$

ou

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{|U_{xi}^*| b'_{np}(t)} \frac{\partial b'_{np}(t)}{\partial t} \quad (228)$$

Introduisons maintenant la fonction G :

$$G(\lambda_n, \mu_p, t) = TF(f(y, z, t)) = \int_0^L \int_0^L f(y, z, t) \exp\left(-j\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right)\right) dy dz$$

Cette fonction s'exprime en fonction des paramètres $a'_{np}(t)$ et $b'_{np}(t)$ par la relation suivante :

$$G(\lambda_n, \mu_p, t) = \frac{L^2}{2} (a'_{np}(t) - ib'_{np}(t))$$

Il vient :

$$|G(\lambda_n, \mu_p, t)| = \frac{L^2}{2} \sqrt{a'^2_{np}(t) + b'^2_{np}(t)}$$

En dérivant cette expression par rapport à t, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\partial |G(\lambda_n, \mu_p, t)|}{\partial t} = \frac{L^2}{4\sqrt{a'^2_{np}(t) + b'^2_{np}(t)}} \left(2a'_{np}(t) \frac{\partial a'_{np}(t)}{\partial t} + 2b'_{np}(t) \frac{\partial b'_{np}(t)}{\partial t} \right)$$

Les relations (227) et (228) nous permettent alors d'écrire :

$$\frac{\partial |G(\lambda_n, \mu_p, t)|}{\partial t} = \frac{L^2}{4\sqrt{a'^2_{np}(t) + b'^2_{np}(t)}} (2a'^2_{np}(t) + 2b'^2_{np}(t)) |U_{xi}^*| \rho(\lambda_n, \mu_p)$$

D'où l'on tire :

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{|U_{xi}^*| |G(\lambda_n, \mu_p, t)|} \frac{\partial |G(\lambda_n, \mu_p, t)|}{\partial t}$$

La densité spectrale de puissance d'une surface est reliée au module de G par la relation suivante :

$$\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, t) = |G(\lambda_n, \mu_p, t)|^2$$

Dès lors, nous pouvons relier la DSP au paramètre d'instabilité de la manière suivante :

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{2|U_{xi}^*| \text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, t)} \frac{\partial(\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, t))}{\partial t}$$

Pour une dissolution de courte durée Δt au cours de laquelle p est constant, cette relation devient :

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{2\Delta t |U_{xi}^*|} \ln \left(\frac{\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, \Delta t)}{\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, 0)} \right)$$

Puisque $d = \Delta t |U_{xi}^*|$ on peut écrire le paramètre d'instabilité de la manière suivante :

$$\rho(\lambda_n, \mu_p) = \frac{1}{2d} \ln \left(\frac{\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, \Delta t)}{\text{DSP}(\lambda_n, \mu_p, 0)} \right)$$

Nous obtenons ainsi un lien entre un paramètre d'instabilité que nous pouvons calculer à partir des caractéristiques cinétiques du système et l'évolution au cours du temps de la DSP des surfaces étudiées.

Nous allons voir que, dans certaines conditions, on peut aussi relier le paramètre d'instabilité à l'évolution de l'écart arithmétique moyen de l'interface au cours de la dissolution. En effet, pour les grandes valeurs de λ_n et μ_p , l'équation (225) montre que $\rho(\lambda_n, \mu_p)$ devient indépendant des deux longueurs d'ondes, il tend vers ρ_∞ :

$$\rho_\infty = \frac{\text{Sgn}(U_{xi}^*)}{\frac{D}{v_{Ci}(C^*)} - \delta}$$

Dans ce cas, la relation (223) devient :

$$U_{xi}(y, z) = U_{xi}^* + |U_{xi}^*| \rho_\infty \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^P \left(a'_{np}(t) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) + b'_{np}(t) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} y + \frac{2\pi}{\mu_p} z\right) \right)$$

Par définition, nous avons $U_{xi}(y, z, t) - U_{xi}^* = \left(\frac{\partial f(y, z, t)}{\partial t} \right)$ et, compte tenu de l'expression de f donnée en

(219), il vient :

$$p_{\infty} \left(U_{xi}^* |f(y, z, t)| \right) = \left(\frac{\partial f(y, z, t)}{\partial t} \right)$$

Cette relation est équivalente à l'égalité suivante, pour le moins en tout point où |f| est dérivable par rapport à t :

$$p_{\infty} \left(U_{xi}^* |f(y, z, t)| \right) = \left(\frac{\partial |f(y, z, t)|}{\partial t} \right)$$

Si l'on suppose que cette relation reste valable pour tout point y et z, c'est à dire que |f| est dérivable par rapport à t quels que soient y et z, nous pouvons en déduire la relation suivante :

$$\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L p_{\infty} \left(U_{xi}^* |f(y, z, t)| \right) = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L \left(\frac{\partial |f(y, z, t)|}{\partial t} \right)$$

où encore :

$$p_{\infty} U_{xi}^* \left[\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L |f(y, z, t)| \right] = \left(\frac{\partial \left[\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L |f(y, z, t)| \right]}{\partial t} \right) \quad (229)$$

Par définition $|f(y, z, t)| = |x - \delta|$, représente l'écart algébrique des hauteurs au plan moyen de l'interface. D'un point de vue expérimental, |f| est approché par l'ensemble des points $|h(y, z) - R_p|$, où h est la hauteur mesurée au cours du relevé et R_p la valeur moyenne de ces hauteurs. Dès lors, l'intégration continue de |f| sur l'ensemble des points de l'interface pourra être approchée par la somme discrète des points $|h(y, z) - R_p|$. Si le relevé est réalisé sur N_y points par profil avec un pas p_y et pour N_z profils avec un pas p_z , on pourra écrire l'équivalence suivante :

$$\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L |f(y, z, t)| = \frac{\sum_{n=1}^{N_y} \sum_{p=1}^{N_z} |h(y, z) - R_p|}{N_y p_y N_z p_z}$$

En faisant intervenir l'écart arithmétique moyen R_a , cette relation devient :

$$\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L |f(y, z, t)| = \frac{R_a}{\rho_y \rho_z}$$

Dès lors, la relation (229) peut s'écrire :

$$p_\infty = \frac{1}{|U_{xi}^* R_a} \left(\frac{\partial R_a}{\partial t} \right)$$

L'intégration de cette relation sur une durée Δt où p_∞ peut être considéré comme constant nous permet d'écrire :

$$p_\infty = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{R_a(d)}{R_a(0)} \right)$$

Il faut cependant noter que cette relation n'est pas valable en toute généralité. En effet $\lambda_n = \frac{L}{n}$ et $\mu_p = \frac{L}{p}$ ne peuvent prendre des valeurs extrêmement importantes que pour L très grand par rapport à N_y et N_z . Expérimentalement ce résultat s'obtient lorsque les pas d'acquisitions sont très supérieurs à l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ .

De manière analogue, lorsque λ_n et μ_p tendent vers zéro le paramètre d'instabilité devient indépendant des longueurs d'onde et tend vers p_0 :

$$p_0 = \frac{v_{C_i}(C^*) \text{Sgn}(U_{xi}^*)}{D}$$

On retrouve alors le même lien entre p_0 et l'évolution de l'écart arithmétique moyen des surfaces étudiées, que celui obtenu précédemment pour p_∞ :

$$p_0 = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{R_a(d)}{R_a(0)} \right)$$

Cette fois cette relation est valable lorsque, en faisant varier λ_n et μ_p , on peut toujours considérer que

$$\frac{D}{v_{C_i}(C^*)} \gg \frac{\varepsilon_{np}}{2\pi} \tanh \left(\frac{2\pi\delta}{\varepsilon_{np}} \right).$$

ANNEXE III

**DETERMINATION DE
L'ACTIVITE DES ESPECES
EN SOLUTION**

Pour effectuer le calcul des coefficients d'activité des espèces en solution nous ferons quelques hypothèses assez simples qui sont généralement admises dans ce type de calculs.

Tout d'abord nous considérons que les coefficients d'activité sont les mêmes pour les espèces ayant même valence. Nous aurons donc 5 valeurs possibles de coefficients d'activité en fonction de la valence des espèces en solution qui s'échelonne de -2 à +2. Nous adopterons pour ces coefficients les notations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 = \gamma_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_3} \\ \gamma_2 = \gamma_{\text{Cu}^+} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^+} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = \gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{H}^+} \\ \gamma_3 = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}} \\ \gamma_4 = \gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{HSO}_3^-} = \gamma_{\text{Cu}(\text{SO}_3)^-} = \gamma_{\text{Cu}(\text{OH})_3^-} \\ \gamma_5 = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_3^{2-}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}} \end{array} \right.$$

Nous considérons par ailleurs que les coefficients d'activités sont identiques pour des solutions de même force ionique quelle que soit leur composition. Nous calculerons donc ces grandeurs dans le cas simple d'un sel unique. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse ammoniacale de concentration 1 mol/L, l'ajout de sulfate d'ammonium à 0,5 mol/L permettant d'être dans des conditions " pseudo-tampon ", avec $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol/L}$ et un pH qui est peu sensible à l'évolution de la concentration en ammoniaque.

Dans ces conditions, nous avons la même force ionique que pour une solution aqueuse de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de concentration 0,5 mol/L. Notons dès à présent que, comme nous sommes en solution diluée, les valeurs des concentrations sont numériquement égales aux valeurs des molalités en solution. La force ionique d'une telle solution s'exprime de la manière suivante [87] :

$$I = \frac{1}{2} [m_{\text{NH}_4^+} \times 1^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \times 2^2] ; I = \frac{1}{2} [1 + 0,5 \times 4] = 1,5 \text{ mol/kg}$$

la molalité moyenne de la solution prenant quant à elle l'expression suivante [88] :

$$m = \left(m_{\text{NH}_4^+}^2 \times m_{\text{SO}_4^{2-}} \right)^{\frac{1}{3}} = (0,5)^{\frac{1}{3}} = 0,8 \text{ mol/kg}$$

Pour un sel 2-1 comme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, nous pouvons exprimer le coefficient osmotique ainsi que le coefficient d'activité moyen de la solution en fonction de la force ionique et de la molalité moyenne de la solution à partir des formules suivantes qui présentent l'avantage de rester valable jusqu'à des forces ioniques très élevées [89] :

$$\Phi - 1 = 2f^\Phi + \frac{4}{3}mB^\Phi + m^2 \left[\frac{5}{3} \right] C^\Phi$$

$$\ln \gamma = 2f^\gamma + \frac{4}{3}mB^\gamma + m^2 \left[\frac{5}{3} \right] C^\gamma$$

$$f^\Phi = -A_\Phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + 1,2I^{\frac{1}{2}}\right)} \right]$$

$$f^\gamma = -A_\Phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + 1,2I^{\frac{1}{2}}\right)} + \left(\frac{2}{1,2}\right) \ln \left(1 + 2I^{\frac{1}{2}}\right) \right]$$

$$B^\Phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp\left(-\alpha I^{\frac{1}{2}}\right)$$

$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + \left(\frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I}\right) \left[1 - \left(1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\alpha^2 I\right) \exp\left(-\alpha I^{\frac{1}{2}}\right) \right]$$

$$C^\gamma = \frac{3}{2} C^\Phi$$

$$\alpha = 2$$

$$\text{Avec } \Phi = -\frac{1000 \ln(a_{\text{H}_2\text{O}})}{1,5M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Le coefficient A_Φ ne dépend que de la température et à 30 °C il prend la valeur suivante [90] :

$$A_\Phi = 0,3944$$

Pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ les autres coefficients valent [91] :

$$\frac{4}{3}\beta^{(0)} = 0,0545 \quad \frac{4}{3}\beta^{(1)} = 0,878 \quad \frac{2^{\frac{5}{2}}}{3}C^\Phi = -0,00219$$

Nous pourrions alors calculer γ qui s'exprimera de la manière suivante [81] :

$$\gamma = \left(\gamma_{\text{NH}_4^+}^2 \times \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Comme on peut le voir, ces relations ne permettent pas, à elles seules, de déterminer les coefficients d'activités de chaque ion. Afin de pouvoir tout de même calculer $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ et $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ nous allons utiliser la méthode dite du "sel moyen" [91]. L'hypothèse de base de cette méthode est que le coefficient d'activité d'une espèce ne dépend que de la force ionique d'une solution et non de sa composition. Dès lors, on peut en déduire que le coefficient d'activité de l'ion chlorure est le même dans une solution de KCl ou de NH_4Cl pourvu que sa force ionique soit la même. Si nous nous appuyons en outre sur l'hypothèse de Mac Inness [92] selon laquelle les coefficients d'activité des ions K^+ et de Cl^- sont égaux, nous pourrions calculer les coefficients d'activité des ions ammonium et sulfate par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \left(\gamma_{\text{NH}_4^+} \times \gamma_{\text{Cl}^-} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \gamma_{\text{KCl}} = \left(\gamma_{\text{K}^+} \times \gamma_{\text{Cl}^-} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \left(\gamma_{\text{NH}_4^+} \times \gamma_{\text{Cl}^-} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{Cl}^-} \end{array} \right. ; \gamma_{\text{NH}_4^+} = \frac{\left(\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}} \right)^2}{\gamma_{\text{KCl}}}$$

Ainsi, en connaissant les coefficients d'activités moyen γ pour une solution de NH_4Cl et de KCl de force ionique $I = 1,5 \text{ mol/kg}$, c'est à dire de molalité moyenne $m = 3 \text{ mol/kg}$ pour ces sels de type 1-1, nous connaissons le coefficient d'activité de l'ammonium pour une solution de force ionique $1,5 \text{ mol/kg}$. Pour calculer $\gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ et γ_{KCl} nous utiliserons la formulation suivante [89] :

$$\ln \gamma = f^\gamma + mB^\gamma + m^2C^\gamma$$

Les définitions de f^γ , B^γ et C^γ restant valables, les coefficients permettant ce calcul sont les suivants :

Pour KCl [90] :

$$\beta^{(0)} = 0,04835 \quad \beta^{(1)} = 0,2122 \quad C^\Phi = -0,00084$$

Pour NH_4Cl [90] :

$$\beta^{(0)} = 0,0522 \quad \beta^{(1)} = 0,1918 \quad C^\Phi = -0,00301$$

Comme nous souhaitons également connaître le coefficient d'activité d'un cation divalent, nous aurons besoin de l'activité moyenne d'un sel 2-1 faisant intervenir un cation divalent, par exemple CuCl_2 . Cette fois le calcul est effectué de nouveau pour $I = 1,5 \text{ mol/kg}$ et $m = 0,8 \text{ mol/kg}$ avec les coefficients suivant [90] :

$$\frac{4}{3}\beta^{(0)} = 0,3955 \quad \frac{4}{3}\beta^{(1)} = 1,855 \quad \frac{2^{\frac{5}{2}}}{3}C^\Phi = -0,06792$$

Nous pouvons alors calculer les coefficients d'activité moyen de ces différents sels puis déterminer les coefficients d'activités des ions concernés pour une solution de force ionique $I = 1,5 \text{ mol/kg}$. Il vient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{(NH_4)_2SO_4} = 0,276 \\ \gamma_{KCl} = 0,736 \\ \gamma_{NH_4Cl} = 0,717 \\ \gamma_{CuCl_2} = 0,585 \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{NH_4^+} = \frac{(\gamma_{NH_4Cl})^2}{\gamma_{KCl}} \\ \gamma_{Cl^-} = \frac{(\gamma_{NH_4Cl})^2}{\gamma_{NH_4^+}} \\ \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{(\gamma_{(NH_4)_2SO_4})^3}{\gamma_{NH_4^+}^2} \\ \gamma_{Cu^{2+}} = \frac{(\gamma_{CuCl_2})^3}{\gamma_{KCl}^2} \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \gamma_2 = \gamma_{NH_4^+} = 0,699 \\ \gamma_4 = \gamma_{Cl^-} = 0,736 \\ \gamma_5 = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0,043 \\ \gamma_3 = \gamma_{Cu^{2+}} = 0,369 \end{array} \right.$$

le calcul du coefficient osmotique nous permettant de déterminer l'activité de l'eau :

$$\Phi = 0,69904 \text{ d'où } a_{H_2O} = 0,976$$

En ce qui concerne les espèces non chargées, il n'existe pas de méthode générale pour calculer leurs coefficients d'activité. Nous avons donc décidé de déterminer indirectement cette activité par une mesure de pH.

Effectivement, en préparant une solution concentrée à 1 mol/L en ammoniac et en ajoutant du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ à 0,5 mol/L les équations de conservation de la matière et de conservation de la charge nous donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} [NH_3] + [NH_4^+] = 2 \text{ mol/L} \\ [SO_4^{2-}] = 0,5 \text{ mol/L} \\ [NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + 2 [SO_4^{2-}] \end{array} \right.$$

les concentrations de H^+ et OH^- sont négligeables devant celle de SO_4^{2-} , nous en déduisons donc :

$$[NH_3] = [NH_4^+] = 1 \text{ mol/L}$$

Cette solution a bien une force ionique de 1,5 mol/kg et nous sommes donc dans les conditions où nous avons calculé le coefficient d'activité des espèces chargées. Nous savons que l'activité de l'ammoniaque et de l'ion ammonium dépendent l'une de l'autre par la relation :

$$K_N = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$

Comme nous avons $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ et en rappelant que $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$, il vient :

$$\frac{K_N}{a_{\text{H}^+}} = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} ; \gamma_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{NH}_4^+} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_N}$$

Comme nous connaissons la valeur de K_N à 30°C, en mesurant le pH d'une telle solution à cette même température, nous pourrions déterminer γ_{NH_3} puisque $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ est connu. Le résultat de cette mesure nous donne $\text{pH}=9,59$; nous obtenons donc :

$$\gamma_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{NH}_4^+} \times 10^{9,59-9,09} ; \gamma_{\text{NH}_3} = 2,21$$

Nous obtenons finalement les coefficients d'activités suivants pour les espèces en solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 = \gamma_{\text{NH}_3} = \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 2,21 \\ \gamma_2 = \gamma_{\text{Cu}^+} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^+} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = \gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{H}^+} = 0,699 \\ \gamma_3 = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}} = 0,369 \\ \gamma_4 = \gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{HSO}_3^-} = \gamma_{\text{Cu}(\text{SO}_3)^-} = \gamma_{\text{Cu}(\text{OH})_3^-} = 0,736 \\ \gamma_5 = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_3^{2-}} = \gamma_{\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}} = 0,043 \\ a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,976 \end{array} \right.$$

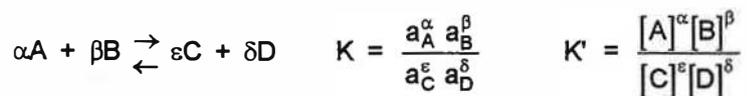
ANNEXE IV

**POTENTIELS CHIMIQUES
STANDARDS DES ESPECES
RENCONTREES**

Nous avons, pour un grand nombres d'espèces considérés, le potentiel chimique standard en kJ/mol à 25°C et à 75°C. Nous en déduisons celui à 30°C par interpolation linéaire. Pour les espèces dont nous n'avons cette grandeur qu'à 25°C, nous adopterons cette valeur pour effectuer nos calculs.

	25°C	30°C	75°C
H ⁺	0	0	0
OH ⁻	-154,91	-153,63	-142,14
H ₂ O	-233,60	-232,82	-226,19
NH ₃	-26,37	-25,42	-16,89
NH ₄ ⁺	-78,28	-77,37	-69,22
Cu	0	0	0
Cu ₂ O	-143,79	-143,42	-140,08
Cu ⁺	49,44	49,03	45,32
Cu(NH ₃) ⁺	-10,3		
Cu(NH ₃) ₂ ⁺	-64,27	-62,79	-49,44
CuO	-127,72	-127,27	-123,19
Cu ²⁺	64,68	64,68	64,68
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	15,24	16,19	24,72
Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	-30,08	-28,14	-10,71
Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	-72,1	-69,13	-42,44
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	-109,59	-105,92	-68,80
SO ₄ ²⁻	-732,95	-732,95	-732,95
SO ₃ ²⁻	-479,16	-478,91	-476,56
HSO ₃ ⁻	-519,53	-520,23	-526,54
H ₂ SO ₃	-530,24	-530,16	-531,07
Cu(SO ₃) ⁻	-473,8		
Cu(OH) ₂ ⁻	-485,62		
Cu(OH) ₄ ²⁻	-644,16		
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-278,1		

Avec ces grandeurs thermodynamiques, nous pourrons alors calculer les valeurs des constantes K et des potentiels chimiques standards E_0 caractéristiques des différents équilibres que nous faisons intervenir dans notre calcul. Comme nous avons également déterminé les coefficients d'activité des espèces considérées (Annexe III), nous pourrons même présenter les constantes K' et les potentiels E'_0 qui mettent en relation les concentration des espèces, c'est à dire que nous aurons :



$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \varepsilon C + \delta D + n e^- \quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_C^\varepsilon a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta} \right) \quad E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[C]^\varepsilon [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \right)$$

le calcul des constantes des équilibres chimiques et le calcul des potentiels chimiques standards des équilibres électrochimiques se faisant à partir des relations :

$$pK = -\log K = \frac{\alpha \mu_A^0 + \beta \mu_B^0 - \varepsilon \mu_C^0 - \delta \mu_D^0}{RT} \quad \text{sans échange électronique}$$

$$E_0 = \frac{RT \times (\varepsilon \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - \alpha \mu_A^0 - \beta \mu_B^0)}{nF} \quad \text{avec échange de n électrons.}$$

L'influence des coefficients d'activité des espèces intervient par les relations suivantes :

$$pK' = pK + \log \left(\frac{\gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta}{\gamma_C^\varepsilon \gamma_D^\delta} \right)$$

$$E'_0 = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{\gamma_C^\varepsilon \gamma_D^\delta}{\gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta} \right)$$

Notons que les pK obtenus sont sans dimension et que les potentiels calculés correspondront à des potentiels mesurés par rapport à l'électrode à hydrogène.

Equilibres concernés	Valeur de la constante caractérisant l'équilibre	Valeur corrigée en tenant compte des activités
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	$E_{C1} = 0,516 \text{ V}$	$E'_{C1} = 0,507 \text{ V}$
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^- + \text{OH}^-$	$E_{C2} = 1,043 \text{ V}$	$E'_{C2} = 1,010 \text{ V}$
$\text{CuO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{OH}^-$	$E_{C3} = -0,239 \text{ V}$	$E'_{C3} = -0,221 \text{ V}$
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	$E_{C4} = 0,165 \text{ V}$	$E'_{C4} = 0,148 \text{ V}$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	$E_{C5} = 0,340 \text{ V}$	$E'_{C5} = 0,328 \text{ V}$
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{OH}^-$	$E_{C6} = 0,627 \text{ V}$	$E'_{C6} = 0,597 \text{ V}$
$\text{Cu}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_{C7} = 1,723 \text{ V}$	$E'_{C7} = 1,724 \text{ V}$
$\text{Cu}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_{C8} = 2,506 \text{ V}$	$E'_{C8} = 2,430 \text{ V}$
$\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_{1a} = 0,471 \text{ V}$	$E'_{1a} = 0,471 \text{ V}$
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{e}^- + \text{H}^+$	$E_{2a} = 0,640 \text{ V}$	$E'_{2a} = 0,641 \text{ V}$
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$	$E_S = -0,945 \text{ V}$	$E'_S = -0,930 \text{ V}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$pK_e = 13,86$	$pK'_e = 13,73$
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$	$pK_{S1} = 7,23$	$pK'_{S1} = 6,00$
$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$	$pK_{S2} = 1,74$	$pK'_{S2} = 1,26$
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$pK_N = 9,09$	$pK'_N = 9,59$
$\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)^+$	$pK_{N11} = 5,93$	$pK'_{N11} = 6,28$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$pK_{N12} = 4,74$	$pK'_{N12} = 5,08$
$\text{CuO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$pK_{C1} = -6,70$	$pK'_{C1} = -6,13$
$\text{Cu}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SO}_3)^-$	$pK_{CS} = 7,69$	$pK'_{CS} = 6,30$
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$	$pK_{N21} = 4,04$	$pK'_{N21} = 4,38$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$pK_{N22} = 3,31$	$pK'_{N22} = 3,64$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$pK_{N23} = 2,73$	$pK'_{N23} = 3,07$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$pK_{N24} = 1,99$	$pK'_{N24} = 2,33$
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$pK_{O1} = -10,18$	$pK'_{O1} = -10,63$
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$pK_{O2} = -25,92$	$pK'_{O2} = -26,25$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$pK_{O3} = -38,92$	$pK'_{O3} = -38,03$

ANNEXE V

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]--A.L. Coulet. **Stabilité de l'interface cristal-bain fondu d'un alliage binaire dilué**
J.de Chimie Physique, 1982, n°79,799.
- [2]--W.W. Mullins, R.F. Sekerka. **Stability of planar interface during solidification of a dilute binary alloy**
J. of Applied Physics, 1964, n°35, 44.
- [3]--N. Nanev. **On the morphological instability in growing crystals (I)**
Cryst. Res. Technol. , 1988, n°5, 585-594.
- [4]--N. Nanev. **On the morphological instability in growing crystals (II)**
Cryst. Res. Technol. , 1988, n°6, 805-809.
- [5]--I. Sunagawa. **Morphology of crystals in relation to growth conditions**
Estudios geologicos, 1982, n°36, 127-134.
- [6]--P. Bennema. **Progress in crystal growth from solutions : implications for industrial crystallization**
Industrial Crystallization, 1979, n°78.
- [7]--E. Nakache, M. Dupeyrat. **Instabilités interfaciales liées à des réactions chimiques : un mécanisme réactionnel fondé sur une étude expérimentale**
J. de Chimie Physique, 1982, n°79, 563.
- [8]--R.F. Sekerka. **Effect of anisotropic thermal conductivity on the morphological stability of a binary alloy**
J. of Crystal Growth, 1990, n°100, 459-466.
- [9]--W.W. Mullins. **Mass transport at interfaces in single component systems**
Metallurgical and material transactions A, volume 26A, 1995, 1917-1928.
- [10]--W.W. Mullins. **Grain boundary grooving by volume diffusion**
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, n°218, 354.
- [11]--W.W. Mullins. **Theory of thermal grooving**
J. of Applied Physics, 1957, n°28, 333.
- [12]--W.W. Mullins. **The kinetics of grain boundary grooving in copper**
Acta Metallurgica, 1959, n°7, 163.

- [13]--W.W. Mullins. **The effect of thermal grooving on grain boundary motion**
Acta Metallurgica, 1958, n°6, 414.
- [14]--S.C. Hardy, G.B. McFadden, S.R. Coriell. **Measurement and analysis of grain boundary grooving by volume diffusion**
J. of Crystal Growth, 1991, n°114, 467-480.
- [15]--E.E. Mola, J.L. Vicente, E. Custidiano, A.J. Arvia. **Theoretical approach to the dynamics of cluster morphology and the electrochemical faceting of metals**
Langmuir, 1988, n°4, 1142-1147.
- [16]--D. Köneke, R. Lacmann. **The anodic dissolution of copper single crystals**
Electrochimica Acta, 1983, Vol 28, n°7, p 967-972.
- [17]--F. Wenger, R. Wiart. **Influence de la structure cristalline du cuivre sur le cinétique de sa dissolution anodique en milieu H₂SO₄-CuSO₄**
J. de Chimie Physique, 1974, n°10, p 1307.
- [18]--D. Landolt. **Fundamental aspects of electropolishing**
Electrochimica Acta, 1987, Vol 32, n°1, p 1-11.
- [19]--R.W. Honeycombe, R.R. Hughan. **Electrolytic polishing of copper in orthophosphoric acid**
J. Council Sci. Ind. Res., 1947, Vol 20, p 297-305.
- [20]--J. Edwards. **The mechanism of electropolishing of copper in phosphoric acid solutions I et II**
J. Electrochem. Soc, 1953, Vol 100, p 189 C- 230 C.
- [21]--C. Wagner. **Contribution to the theory of electropolishing**
J. Electrochem.Soc., 1954, vol 101, p 225-228.
- [22]--P. Fedkiw. **Primary current distribution on a sinusoidal profile**
J. Electrochem.Soc., 1980, vol 127, n°6, p 1304-1308.
- [23]--R. Sautebin, H. Froideveaux, D. Landolt. **Theoretical and experimental modeling of surface leveling in ECM under primary current distribution conditions**
J. Electrochem. Soc, 1980, Vol 127, n°5, p 1096-1100.
- [24]--R. Sautebin, D. Landolt. **Anodic leveling under secondary and tertiary current distribution conditions**
J. Electrochem. Soc., 1982, Vol 129, n°5, p 947-953.

[25]--C. Clerc, M. Datta, D. Landolt. **On the theory of anodic Leveling : model experiments with triangular nickel profiles in a chloride solution**

Electrochimica Acta, 1984, Vol 29, n°10, p 1477-1486.

[26]--C. Clerc, D. Landolt. **On the theory of anodic levelling : FEM simulation of the influence of profile shape and cell geometry**

Electrochimica Acta, 1984, Vol 29, n°6, p 787-795.

[27]--C. Clerc, D. Landolt. **On the theory of anodic levelling : behaviour of macroprofiles**

Electrochimica Acta, 1987, Vol 32, n°10, p 1435-1441.

[28]--G.A. Prentice, C.W. Tobias. **Simulation of changing electrode profiles**

J.Electrochem.Soc., 1982, vol 129, n°1, p 78-84.

[29]--G.A. Prentice, C.W. Tobias. **Deposition and dissolution on sinusoidal electrodes**

J.Electrochem.Soc., 1982, vol 129, n°2, p 316-323.

[30]- G.A. Prentice, C.W. Tobias. **A survey of numerical methods and solutions for current distribution problems**

J.Electrochem.Soc., 1982, vol 129, n°1, p 72-77.

[31]--M.D. Pritzker, T.Z. Fahidy. **Morphological stability of a planar metal electrode during potentiostatic electrodeposition and electrodisolution**

1992, Electrochimica Acta, Vol 37, n°1, p 103-112.

[32]--P. Delahay, C.W. Tobias. **Advances in electrochemistry and electrochemical engineering**

1962, Vol 2.

[33]--D.P. Barkey, R.H. Muller, C.W. Tobias. **Roughness developpement in metal electrodeposition**

J. Electrochem. Soc, 1989, Vol 136, n°8, p 2207-2214.

[34]--L.G. Sundström, F.H. Bark. **On morphological instability during electrodeposition with a stagnant binary electrolyte**

Electrochimica Acta, 1994, Vol 40, n°5, p 599-614.

[35]--M.D. Pritzker, T.Z. Fahidy. **Transport to rough surfaces**

J. Electroanal. Chem., 1991, Vol 319, n°1, p 33-53.

[36]--R. Aogaki, T. Makimo. **Morphological instability in nonsteady galvanostatic electrodeposition I et II**

Electrochimica Acta, 1984, Vol 131, n°1, p 41-50.

[37]--S.S. Krugilov, N.T. Kudriavtsev, G.F. Vorobiova, A.Y. Antoniov. **On the mechanism of levelling by addition agents in electrodeposition of metals**

Electrochimica Acta, 1965, Vol 10, p 253-261.

[38]--P. Javett, F. Stahel. **Note on the electrodeposits obtained at the limiting current**

Electrochimica Acta, 1972, Vol 17, p 733-735.

[39]--K.I. Popov, M.D. Maksimovic. **Theory of the effect of electrodeposition at a periodically changing rate on the morphology of metal deposits**

Modern aspects of electrochemistry, 1989, Vol 19, n°9, p 193-250.

[40]--K.I. Popov, M.G. Pavlovic, L.J. Pavlovic, M.I. Cekerevac, G.Z. Removic. **Electrode surface coarsening in pulsating overpotential copper electrodeposition**

Surface and Coatings Technology, 1988, Vol 34, n°3, p 355-363.

[41]-- O. Chène, D. Landolt. **The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper**

Electrochimica Acta, 1989, Vol 19, p 188-194.

[42]--R. Aogaki, T. Makimo. **Theory of powdered crystal formation in electrochemistry- Morphological instability in galvanostatic crystal growth under diffusion control**

Electrochimica Acta, 1981, Vol 26, n°11, p 1509-1517.

[43]--R. Aogaki, K. Kitazawa, Y. Kose, K. Fueki. **Theory of powdered crystal formation in electrocrystallization-Occurrence of morphological instability at the electrode surface**

Electrochimica Acta, 1980, Vol 25, p 965-972.

[44]-- S.A. Godorr, B.D. Young, A. W. Bryson. **Characterising and modelling of the growth of a rough surface**

Chemical Engineering Science, 1990, Vol 45, n°7, p 1793-1799.

[45]--G.L.M.K.S. Kahanda, M. Tomkiewicz. **Morphological evolution in zinc electrodeposition**

J.Electrochem. Soc , 1989, Vol 136, n°5, p 1497-1502.

[46]--L. Sander. **La croissance fractale**

Pour la science, mars 1987.

[47]--A.S. Paranjpe, S. Bakhay-Tamhane, M.B. Vasan. **Two dimensional fractal growth by diffusion limited aggregation of copper**

Physics Letters A, 1989, Vol 140, n°4, p 193-196.

[48]--W. Geertsma, J.E. Gols, L. Pietronero. **Theoretical model of the impedance of a fractal-electrolyte interface**

Physica A, 1989, Vol 158, p 691-705.

[49]--E. Chassaing, R. Wiart. **Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits**

Electrochimica Acta, 1984, Vol 29, n°5, p 649-660.

[50]--R. de Levie. **On the impedance of electrodes with rough interfaces**

J.Electroanal. Chem., 1989, Vol 261, p 1-9.

[51]--B. Sapoval, J.N. Chazaiviel, J. Peyrière. **Electrical response of fractal and porous interfaces.**

Physical Review A, 1988, Vol 38, n°11.

[52]--R. Aogaki. **Image analysis of morphological instability in galvanostatic electrocrystallization I et II**

J. Electrochem. Soc., 1982, Vol 129, n°11, p 2442-2450.

[53]--G. Santarini. **Théorie de l'instabilité interfaciale morphologique. Cas des phénomènes de dissolution et de dépôt. Première Partie**

J. de Chimie Physique, 1985, Vol 82, n°1.

[54]--G. Santarini. **Théorie de l'instabilité interfaciale morphologique. Cas des phénomènes de dissolution et de dépôt. Deuxième Partie.**

J. de Chimie Physique, 1985, Vol 82, n°4.

[55]--Evert D.D. During. Corrosion Atlas.

Volume 1, 1991, Case History 02.16.24.03.

[56]--Evert D.D. During. Corrosion Atlas.

Volume 2, 1991, Case History 06.05.18.02.

[57]--Evert D.D. During. Corrosion Atlas.

Volume 2, 1991, Case History 06.06.16.02.

[58]--J. Jutard. **Etude de l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre soumise à une réaction électrochimique**

Thèse, 1993, Institut National Polytechnique de Grenoble.

[59]--JF. Scheid. **Etude théorique et numérique de l'évolution morphologique d'interfaces**

Thèse , 1994, Université Paris X.

[60]--M. Coumil, G. Santarini, J. Jutard, MC. Theyssier, JF. Scheid. **New methodological approach to morphological kinetics**

J. de Chim.Phys. , 1995, Vol 92, p 635-655.

[61]--M. Pourbaix. **Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C**

Gauthier-Villars & Cie Editeur, Paris (1976).

[62]--Z. Zembura, A. Piotrowski, Z. Kolenda. **A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solution**

Journal of Applied Electrochemistry, 1990, n°20, 365-369.

[63]--O. Raquet. **Caractérisation quantitative de l'amorçage et de la propagation en corrosion sous contrainte. Approche d'une modélisation phénoménologique.**

Thèse de l'université de Bordeaux I, 1994.

[64]--F.P. Ford. **Slip dissolution model**

Corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, D.Desjardin et R.Oltra, éditions de Physiques, Bombannes (France), septembre 1990.

[65]--J.Chêne, A-M. Brass. **Interactions hydrogène-métal en relation avec le processus de corrosion sous contrainte**

Corrosion sous contrainte : Phénoménologie et Mécanismes, D.Desjardin et R.Oltra, éditions de Physiques, Bombannes (France), septembre 1990.

[66]--J.M. Boursier. **Fissuration par corrosion sous contrainte des alliages fer-nickel-chrome en milieu primaire de réacteur à eau sous pression**

Thèse de l'université de Bordeaux I, 1993.

[67]-- M. Touzet. **Caractérisation de l'endommagement en corrosion sous contrainte par la technique des impédances électrochimiques. Etude de la multifissuration par une méthode statistique.**

Thèse de l'université de Bordeaux I, 1993.

[68]--E. Mattson. **Stress corrosion in brass considered against the background of potential/pH diagrams**

Electrochimica Acta, 1961, n°3, 279.

[69]--T.P. Hoar, G.P. Rothwell. **The potentiel/pH diagram for a copper-water-ammonia system : its significance in the stress--corrosion cracking of brass in ammoniacal solutions**

Electrochimica Acta, 1970, n°15, 1037-1045.

[70]--E.N. Pugh, A.R.C. Westwood. **Complex ions and stress-corrosion cracking in α -brass**

Philosophical magazine, 1966, n°13, 167.

[71]--E.N. Pugh, J.A.S. Green. **The role of cupric complex ions in the dissolution and stress-corrosion of α -brass in non-tarnishing aqueous ammonia.**

Metallurgical transactions, 1971, n°2, 3129.

[72]--U. Bertocci, E.N. Pugh. **Chemical and electrochemical aspects of SCC of alpha-brass in aqueous ammonia**

Comptes rendus du 9^{ème} congrès international de corrosion, Toronto I, 1984, 144.

[73]--E.N. Pugh, J.V. Graig, A.J. Sedriks. **The stress-corrosion cracking of copper, silver and gold alloys**

Conference on fundamental aspects of stress-corrosion cracking NACE, 1969, 118.

[74]--K. Sieradzki, R.C. Newman. **Stress-corrosion cracking**

J. Phys. Chem. Solids Vol 48, n°11, p 1101-1113, 1987.

[75]--C.F. Baes, R.E. Mesmer. **The hydrolysis of cations**

Krieger Publishing company, Malabar, Florida, 1986, 267.

[76]--G. Charlot. **Les réactions chimiques en solution**

Masson et Cie, Paris, 1969.

[77]--L. Bjerregaard, K. Geels, B. Ottesen, M. Rückert. **Metalog guide**

1992, Struers.

[78]--D.D. Mac Donald, T.E. Rummery, M. Tomlinson. **Stability and solubility of metal oxides in high-temperature water**

Rapport IAEA-SM-190/19, 1975, 123.

[79]--Bamer, Scheuerman. **Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species**

John Wiley & Sons 1978.

[80]--M. Pourbaix, A. Pourbaix. **Potential-pH equilibrium for the system S-H₂O from 25 °C to 150 °C : Influence of access of oxygen in sulphide solutions.**

Geochimica and Cosmochimica Acta 56, 1992, 3157.

[81]--A.J. Bard. **Encyclopedia of electrochemistry of the elements. Volume II.**

Marcel Decker Inc., 1974.

[82]-- A. J. Bard, L. R. Faulkner. **Electrochimie : Principes, méthodes et applications.**

1983, Masson.

[83]-- **Guide pour l'expression de l'incertitude des mesures.**

1996, NF X07-020, AFNOR.

[84]-- **Statistique appliquée a l'exploitation des mesures tome I.**

1978, CEA, Masson.

[85]-- D. Wehbi, J.F. Quiniou, C. Roques-Carmes. **Représentation tridimensionnelle des états de surface et détermination de critères spécifiques à l'aide d'un microscope mécanique à balayage.**

Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, juin 1987.

[86]-- Ricardo M. Pytkowicz. **Activity coefficients in electrolyte solutions : Volume I.**

CRC PRESS,1979, p 162.

[87]-- Ricardo M. Pytkowicz. **Activity coefficients in electrolyte solutions : Volume I.**

CRC PRESS,1979, p 11.

[88]-- Ricardo M. Pytkowicz. **Activity coefficients in electrolyte solutions : Volume I.**

CRC PRESS,1979, p 164-175.

[89]-- Ricardo M. Pytkowicz. **Activity coefficients in electrolyte solutions : Volume I.**

CRC PRESS,1979, p 180-186.

[90]-- Ricardo M. Pytkowicz. **Activity coefficients in electrolyte solutions : Volume II.**

CRC PRESS,1979, p 11.

[91]--Mac Inness. The activities of ions of strong electrolytes

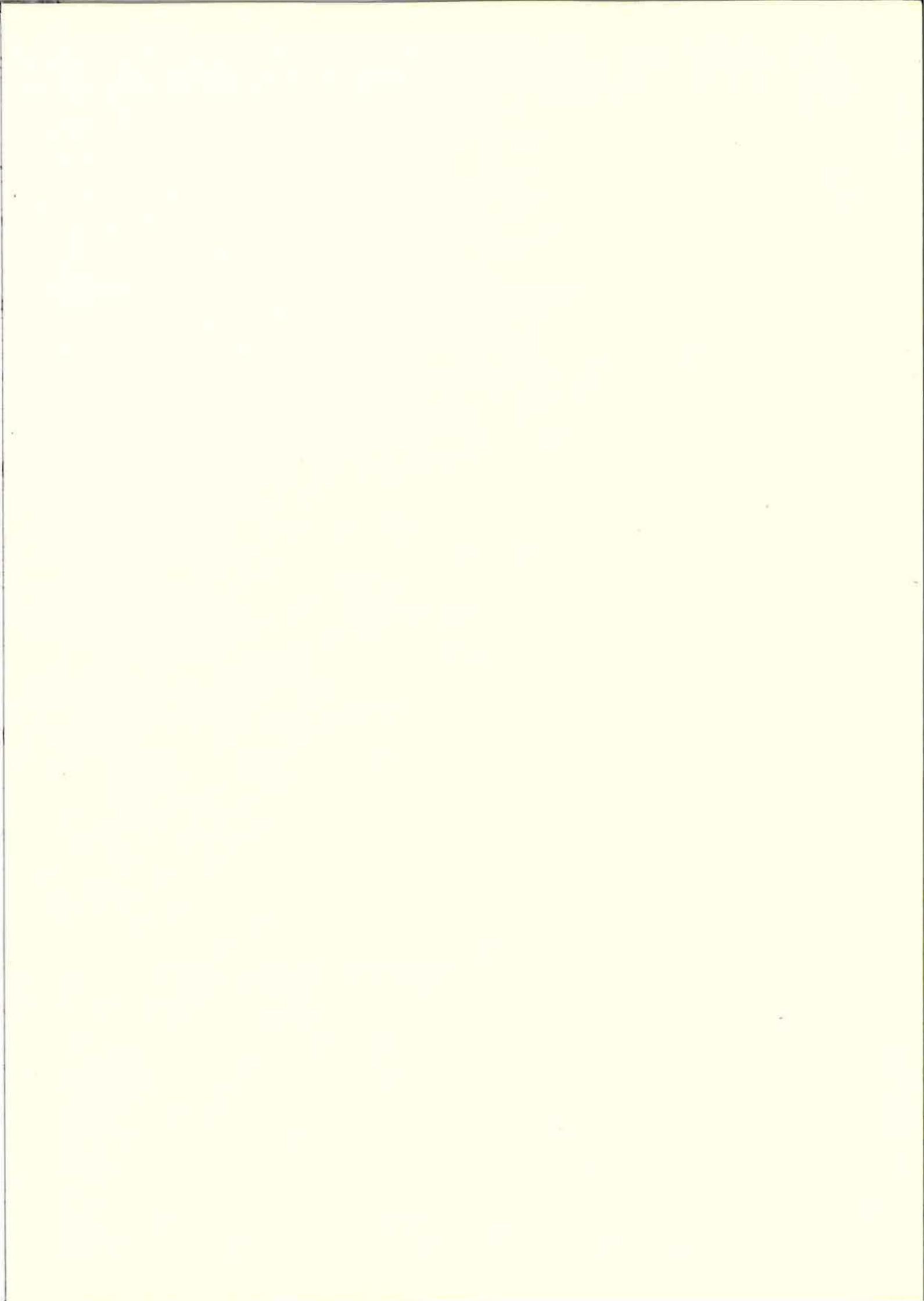
J.Am.Chem.Soc.,41,1086,1919.

[92]--Handbook of chemistry and physics 65th édition.

CRC Press, 1984-1985.

[93]--G.B. Skinner. Introduction to chemical kinetics

Academic press, New York and London 1974.



Nom : Edgar MOLEIRO

Titre : Evolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse ammoniacale.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés :

Ammoniaque, Corrosion, Cuivre, Electrochimie, Instabilités, Morphologie, Interface, Rugosimétrie

Résumé :

Une étude des relations entre cinétique chimique et cinétique morphologique a été entreprise par la caractérisation de l'évolution morphologique d'une électrode de cuivre soumise à une dissolution anodique en milieu ammoniacal. Ce travail a été abordé selon deux approches complémentaires l'une théorique, l'autre expérimentale.

Une étude précédente a conduit à introduire un paramètre numérique p qui caractérise l'évolution morphologique d'une composante sinusoïdale de l'interface métal-solution. Ce paramètre est fonction des paramètres cinétiques du système ainsi que de la longueur d'onde de la composante considérée.

Une des hypothèses simplificatrices introduites est qu'une seule espèce est produite au cours de la dissolution du métal. L'étude thermodynamique du système cuivre/eau/ammoniac a montré qu'en solution aqueuse d'ammoniac concentrée et tamponnée, le cuivre dissous se présente sous la forme d'une seule espèce. Dans ces conditions d'essai, nous avons déterminé les paramètres cinétiques relatifs à l'évolution du système en dissolution anodique par la détermination de courbes intensité-potentiel sur électrode tournante et par l'étude de l'évolution du potentiel à courant imposé lorsque l'on fait varier les paramètres expérimentaux caractérisant le système. Ce travail a permis le calcul de p . La valeur obtenue est négative, ce qui est caractéristique d'une diminution de la rugosité de l'interface au cours de la dissolution.

L'évolution morphologique du cuivre a été caractérisée expérimentalement par microrugosimétrie pour des électrodes soumises à des dissolutions de durées échelonnées. Cette étude a montré que la rugosité des échantillons de cuivre augmentait avec la durée de dissolution. En outre, la transformée de Fourier des signaux fournis par le microrugosimètre permet d'observer que cette augmentation de rugosité a lieu pour l'ensemble des composantes sinusoïdales de l'interface.

Les données expérimentales obtenues ont donc montré que l'évolution morphologique du système n'était pas conforme à celle prévue par le paramètre p que nous avons déterminé. Il existe deux types de causes de l'évolution morphologique d'une interface : les causes globales et les causes locales. Pour étudier l'influence des paramètres relatifs à la première catégorie, nous avons repris la démarche analytique conduisant au calcul de p pour des hypothèses simplificatrices moins restrictives et rendant mieux compte des conditions d'essais. Ce travail a montré que même en prenant en compte les gradients de potentiel électrique, de concentration en ammoniaque et de température, nous ne pouvions rendre compte de l'évolution morphologique observée expérimentalement. Pour les causes locales, qui regroupent essentiellement les anisotropies et les hétérogénéités de la phase solide, nous avons cherché à modéliser leur influence, ce qui nous a conduit à déterminer des critères expérimentaux qui caractérisent une évolution morphologique dont l'origine est locale. Une vérification expérimentale a suggéré que ce sont essentiellement des causes locales qui provoquent l'évolution morphologique observée.