

ÉTUDE DE L'OSCILLATEUR Ni|H₂SO₄ FORCÉ SINUSOIDALEMENT

F. BERTHIER¹, J.-P. DIARD², B. Le GORREC²

*1. Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Équilibres,
Université Paris XI, 91405 Orsay,
Fabienne.Berthier@lemhe.u-psud.fr*

*2. UMR 5631 CNRS-INPG, associé à l'UJF,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble,
Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France.
erace@lepmi.inpg.fr*

Résumé

De nombreux systèmes électrochimiques oscillent dans des conditions potentiostatiques ou galvanostatiques. Bien que la SIE soit une méthode très utilisée en cinétique électrochimique, assez peu de systèmes électrochimiques oscillants semblent avoir été étudiés en les forçant par une perturbation sinusoïdale, alors qu'un tel forçage est une méthode classique d'étude des systèmes auto-oscillants. Dans cette communication sont présentés les résultats obtenus sur l'oscillateur Ni|H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ forcé sinusoïdalement en mode galvanostatique dans la zone d'auto-oscillation. L'étude met en évidence, par exemple, les phénomènes d'accrochage en fréquence et de bi-périodicité.

Introduction

De nombreux systèmes électrochimiques oscillent dans des conditions potentiostatiques ou galvanostatiques [1]. Bien que la spectroscopie d'impédance soit une méthode très utilisée en cinétique électrochimique, assez peu de systèmes électrochimiques oscillants semblent avoir été étudiés en les forçant par une perturbation sinusoïdale. À notre connaissance, seuls les oscillateurs électrochimiques $\text{Co}|\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{Fe}|\text{H}_2\text{SO}_4$ [2, 3, 4, 5] ont été étudiés en modulant, ou forçant, la tension de l'électrode métallique dans la zone de potentiel à états stationnaires multiples. Ces deux oscillateurs sont des oscillateurs de relaxation. Plus récemment Parmananda et al. [6] ont montré que le comportement chaotique du système $\text{Cu}|\text{tampon acétate}$ pouvait être contrôlé en modulant sinusoïdalement la tension de l'électrode de Cu.

Les oscillations de potentiel du système $\text{Ni}|\text{H}_2\text{SO}_4$ dans des conditions galvanostatiques sont connues depuis longtemps [7, 8] et le phénomène d'oxydation anodique-passivation du Ni en milieu acide a été très étudié [9, 10, 11]. Plus récemment a été présentée une étude systématique des singularités telles que bistabilité, oscillations limitées par des bifurcation noeud-col ou de Hopf, observées lors de l'oxydation anodique d'une électrode de Ni dans H_2SO_4 [12].

Nous avons étudié l'oscillateur $\text{Ni}|\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} en le forçant sinusoïdalement en mode galvanostatique ainsi qu'a été étudié expérimentalement l'hydratation du 2,3 epoxy-1-propanol dans un réacteur continûment agité [13] ou qu'a été étudié théoriquement l'oscillateur de Van der Pol [14].

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un calculateur Hewlett-Packard Vectra 286/12 qui commande une interface Schlumberger 1286 configurée en mode galvanostatique et un Analyseur de fonction de transfert Schlumberger 1250.

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (EDT) de Ni de 2 mm de diamètre (Goodfellow, 99,98 %), polie avec un disque abrasif (grade 600) et rincée soigneusement à l'eau distillée. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en K_2SO_4 (Radiometer XR210). L'électrode auxiliaire est un fil de Pt. L'oxygène dissout est éliminé par barbotage d'Argon U.

Résultats et discussion

Analyse des oscillations libres

Dans la zone de tension de transpassivité du Ni la tension de l'électrode croît avec le courant imposé. Au delà d'une certaine valeur de courant le point de fonctionnement stationnaire devient instable et des oscillations de la tension d'électrode sont observables. La tension de l'interface $\text{Ni}|\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} oscille spontanément sans aucune

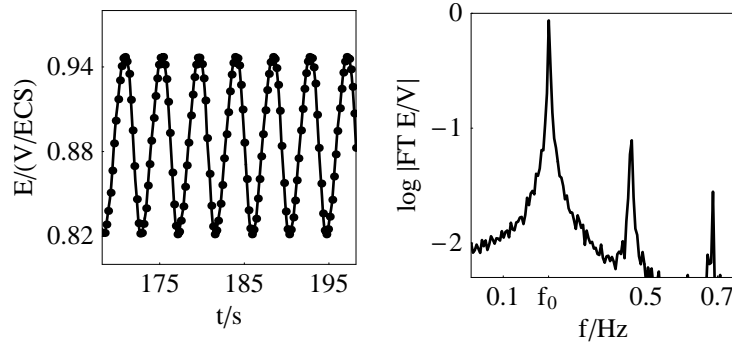


Figure 1: Oscillations de la tension de l'EDT de Ni (points : série temporelle, trait continu : courbe d'interpolation des points expérimentaux) et spectre de Fourier des oscillations mesurées pour $I_f = 0.12$ mA.

modulation du courant imposé pour une valeur du courant I_f supérieure à la valeur du courant de bifurcation $I_{fb} \approx 0.10$ mA.

Les oscillations de la tension de l'électrode de Ni observées pour $I_f = 0.12$ mA sont présentées sur la Fig. 1. Les oscillations sont périodiques, leur allure est celle d'une sinusoïde faiblement déformée. Le spectre de Fourier des oscillations comprend un pic principal et des pics d'harmoniques de faible amplitude. La période T_0 des oscillations libres est mesurable sur leur spectre de Fourier.

Le diagramme expérimental de bifurcation de la Fig. 2 montre l'évolution des valeurs minimales et maximales des oscillations en tension de l'électrode de Ni. Seuls des systèmes dont la dimension de l'espace des phases est ≥ 2 peuvent osciller spontanément. Les oscillations de la tension de l'électrode de Ni constituent une série temporelle échantillonnée pour la valeur $\Delta t = 0.2$ s. La méthode du retard permet de reconstruire l'attracteur d'un système connu sous la forme d'une série temporelle en choisissant judicieusement la valeur d'un délai τ et en traçant $E((k+1)\tau) = E(k\tau)$ [16]. La Fig. 2 présente le résultat obtenu en traitant les oscillations de potentiel pour des valeurs du courant I_f variant de 0.11 à 0.16 mA pour une valeur du délai choisi égal au pas d'échantillonnage des oscillations de potentiel ($\tau = \Delta t = 0.2$ s). Les cycles limites sont presque des ellipses dont l'amplitude augmente avec le courant I_f .

La période T_0 des oscillations libres dépend du courant I_f imposé et croît lorsque I_f augmente ainsi que le montre la Fig. 3 qui montre également que l'amplitude $E_{max} - E_{min}$ des oscillations varie proportionnellement à $\sqrt{I_f - I_{fb}}$. La forme du cycle limite dans le plan de phase et la dépendance de l'amplitude des oscillations avec la racine carrée de l'écart entre le courant et le courant de bifurcation confirment que la transition de comportement observée pour $I_f = I_{fb}$ entre état stationnaire stable et cycle limite est une bifurcation de Hopf surcritique en accord avec des résultats antérieurs [12].

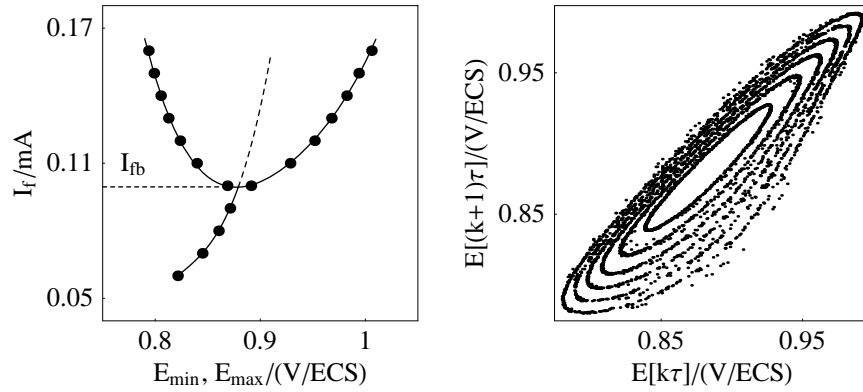


Figure 2: Gauche : diagramme de bifurcation expérimental montrant l'évolution des valeurs minimales et maximales des oscillations de la tension de l'électrode de Ni. Points : valeurs expérimentales, traits continus : états stationnaires stables et extremas des oscillations, trait pointillé : points stationnaires instables. Droite : reconstruction de l'attracteur dans le plan de phase par la méthode du retard. $\tau = 0.2$ s, I_f varie de 0.11 à 0.16 mA.

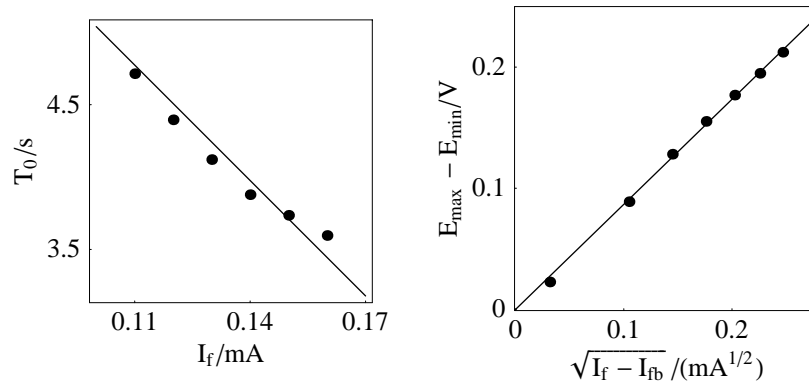


Figure 3: Gauche : évolution de la période des oscillations de la tension d'électrode avec le courant. Droite : évolution de l'amplitude des oscillations de tension avec la racine carrée de l'écart au courant de bifurcation.

Analyse des oscillations forcées

Pour une modulation sinusoïdale du courant I_f considérée comme signal d'entrée d'un système électrochimique stable et linéaire, la tension de l'électrode, considérée comme signal de sortie, est périodique et de période égale à la période T de la modulation du courant. C'est le principe même des mesures d'impédance par méthode harmonique pour une commande en courant. Pour une modulation sinusoïdale du courant d'un système électrochimique stable et non linéaire, la tension de l'électrode est périodique avec une période égale à T et comprend de plus des signaux harmoniques de période $T/2$, $T/3$ etc., dont l'amplitude décroît rapidement avec la fréquence.

Différents types de réponse se rencontrent lorsque l'on force sinusoïdalement, avec une période T , un système non-linéaire auto-oscillant de période T_0 [16] :

- réponse périodique de période égale à la période d'entrée,
- réponse périodique de période différente de la période d'entrée,
- réponse quasi-périodique, c'est-à-dire dépendant de plusieurs périodes,
- réponse aperiodique, de type chaos déterministe.

Nous avons étudié certains de ces régimes dans le cas de l'électrode de Ni dans la zone d'oscillations en tension au voisinage de la bifurcation de Hopf.

Ces différents régimes sont distinguables par leurs spectres de Fourier [15, 16] ou en traçant le graphe de l'application de premier retour dans la section de Poincaré de leur trajectoire [16]. Ce graphe s'obtient simplement dans le cas d'un système forcé en échantillonnant les oscillations en potentiel pour des temps multiples de la période T de modulation. Les oscillations échantillonnées à chaque période du signal de forçage engendrent le portrait de phase stroboscopique. Les points ainsi échantillonnés appartiennent à la section de Poincaré de la trajectoire qui peut être considérée comme appartenant à un tore si l'on identifie les temps t , $t + T$, $t + 2T$ etc.

Une perturbation de faible amplitude d'un système possédant un cycle limite stable génère un tore-2 attractif et invariant [17]. Pour de faibles amplitudes une surface invariante est engendrée près du cylindre formé à partir de la courbe fermée du cycle limite du système autonome translatée dans le temps [13]. La surface invariante est périodique avec le temps avec une période égale à la période de forçage. Identifier $t = 0$ avec $t = T$ donne le tore. Le flot sur le tore peut avoir un ensemble limite périodique ou peut être périodique avec une orbite dense sur le tore. Une orbite avec une période de n fois la période de forçage est appelée une orbite sous-harmonique ou n -périodique.

Les Fig. 4, 5 et 6 présentent l'évolution de la tension d'électrode pour une dizaine de périodes du signal de modulation, la section de Poincaré de la trajectoire (section du tore) et le spectre de Fourier des oscillations mesurées pour $I_f = 0.12$ mA, condition pour laquelle la pulsation propre mesurée est de $f_0 = 0.293$ Hz. L'amplitude de la modulation $\delta I_f \sin(2\pi ft)$ où δI_f et f dénotent l'amplitude et la fréquence de la modulation est de $\delta I_f = 20$ μ A, la fréquence vaut successivement 0.55, 0.68 et 0.62 Hz.

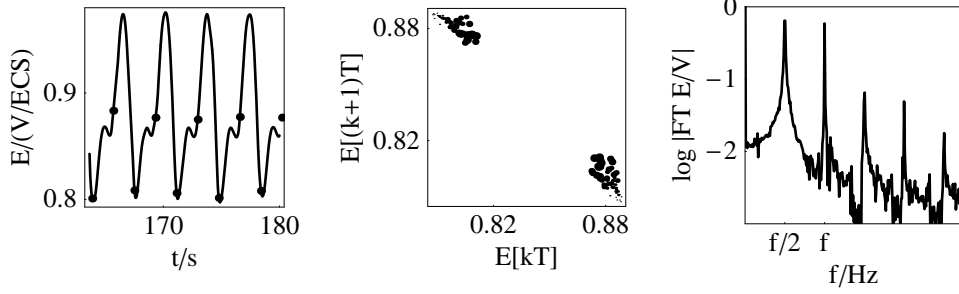


Figure 4: Exemple de comportement 2-périodique (accrochage d'ordre 2, $f/f_0 \approx 2$). $I_f = 0.12$ mA, $\delta I_f = 20 \mu\text{A}$, $f = 0.55$ Hz.

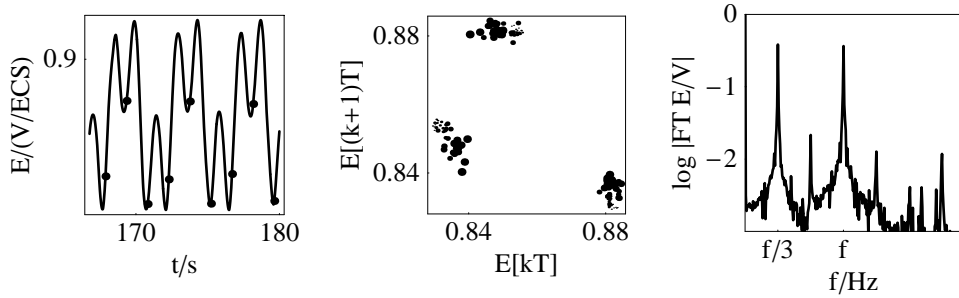


Figure 5: Exemple de comportement 3-périodique (accrochage d'ordre 3, $f/f_0 \approx 3$). $I_f = 0.12$ mA, $\delta I_f = 20 \mu\text{A}$, $f = 0.68$ Hz.

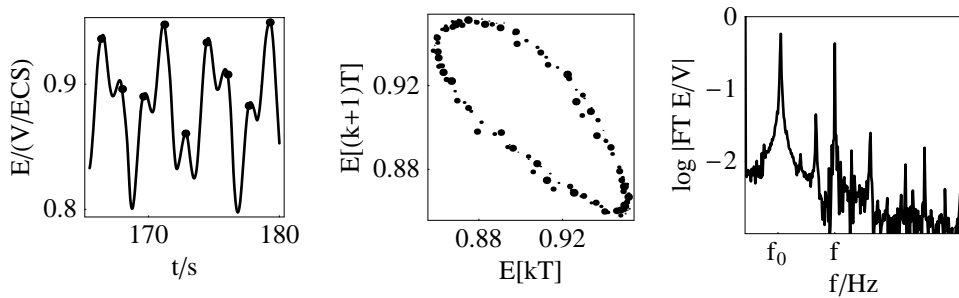


Figure 6: Exemple de comportement bi-périodique. $I_f = 0.12$ mA, $\delta I_f = 20 \mu\text{A}$, $f = 0.62$ Hz.

Comportement n-périodique

Comme le montre la Fig. 4 obtenue pour une fréquence de forçage $f = 0.55$ Hz, supérieure à f_0 et telle que $f/f_0 \approx 2$, le tracé stroboscopique consiste en un ensemble de deux points ce qui indique que la périodicité des oscillations de potentiels est égale à deux fois la période de la modulation en courant. Le spectre de Fourier des oscillations de potentiel est constitué de deux principaux pics qui correspondent aux fréquences $1/T$ et $1/(2T)$ puisque le rapport T/T_0 est rationnel. Les autres pics sont des pics harmoniques de la fréquence $f/2$.

Les pics principaux sont des harmoniques de la fréquence la plus basse du spectre qui est égale à la moitié de la fréquence du signal de modulation. La période des oscillations est le double de la période du signal imposé. Un comportement n-périodique est observé pour toutes les fréquences de commande multiples entières de la fréquence libre d'oscillation. Un triplement de la période du signal d'entrée est ainsi observé sur la Fig. 5 pour une fréquence d'entrée de 0.68 Hz, fréquence telle que $f/f_0 \approx 3$. Un comportement n-périodique est aussi observable pour toutes les fréquences de commande égales à (p/q) fois la fréquence libre d'oscillation, où p et q sont des entiers.

Ce comportement appelé accrochage en fréquence n'est pas seulement observé pour une valeur égale à $(p/q)f_0$ mais aussi pour les valeurs de la fréquence de commande comprises dans un intervalle de fréquence autour de la fréquence $(p/q)f_0$. Cet intervalle dépend de la valeur de l'amplitude δI_f de la modulation de la densité du courant. L'ensemble des points dans le plan δI_f vs. f tels que ce doublement de période est observé définit une langue d'Arnold [16].

Comportement quasi-périodique

La réponse d'un système auto-oscillant forcé sinusoidalement n'est pas toujours périodique au sens classique de ce terme. Comme le montre la Fig. 6 les points échantillonnés à la période de la modulation n'ont jamais la même valeur : les oscillations de la tension d'électrode ne sont pas périodiques. Les points de la section de Poincaré ne coïncident jamais et forment un anneau glissant [18], courbe fermée dans la section de Poincaré, due au fait que le rapport T/T_0 est irrationnel, ou incommensurable. La trajectoire est dense sur le tore. Le spectre de Fourier comprend deux pics principaux d'intensité presque égales. L'un correspond à la fréquence de la modulation du courant, l'autre à la fréquence libre d'oscillation. Ces deux fréquences sont incommensurables et les oscillations de l'électrode de Ni sont bi-périodiques (¹). Les autres pics du spectre correspondent à des valeurs de fréquence données par $nf + mf_0$ où n et m sont des entiers.

¹Une fonction y de r variables indépendantes est dite périodique, de période 2π par rapport à chacune de ses variables lorsque $y(t_1, t_2, \dots, t_j, \dots, t_r) = y(t_1, t_2, \dots, t_j + 2\pi, \dots, t_r)$ [16].

Comportement 1-périodique

En augmentant l'amplitude du signal de modulation il est possible de forcer le système à osciller à la fréquence du signal de commande. Ainsi la Fig. 7 montre les oscillations de potentiel pour une amplitude $\delta I_f = 30 \mu\text{A}$ à une fréquence où un comportement 3-périodique est observé pour une modulation d'amplitude $\delta I_f = 20 \mu\text{A}$ plus faible. Le spectre de Fourier des oscillations de la tension d'électrode est constitué d'une raie principale à la fréquence f de la modulation de la densité de courant.

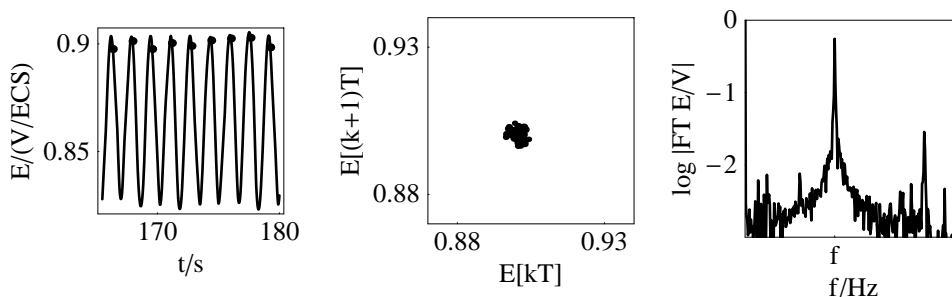


Figure 7: Exemple de comportement 1-périodique. $I_f = 0.12 \text{ mA}$, $\delta I_f = 30 \mu\text{A}$, $f = 0.68 \text{ Hz}$.

Comportement a périodique

Les oscillateurs forcés peuvent présenter un comportement a périodique tel que leur spectre de Fourier n'est pas constitué de raies mais est continu [16]. Un tel spectre correspond à un comportement de type chaos déterministe dont l'attracteur est appelé attracteur étrange. Un tel comportement n'a pas encore pu être mis expérimentalement en évidence dans le cas du Ni.

Conclusion

L'interface $\text{Ni}|\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} présente donc les caractéristiques essentielles des systèmes auto-oscillants lorsque l'on module sinusoidalement la valeur du courant au voisinage de la bifurcation de Hopf. Notre étude a mis en évidence les phénomènes d'accrochage en fréquence correspondant à des multiplications de la période du signal de modulation ainsi que des comportements quasi-périodiques. Dans ces deux cas la présence d'une raie du spectre à la fréquence du signal de modulation permet d'envisager la mesure de l'impédance de l'électrode de Ni dans ces conditions particulières.

Que se passe-t-il donc si l'on tente de mesurer l'impédance de l'oscillateur ? Des éléments de réponse sont présentés dans une autre communication de ce 12ème Forum [19].

References

- [1] M. T. M. Koper, *Adv. Chem. Phys.*, 92 (1996) 161.
- [2] M. Pagitsas and D. Sazou, *J. Electroanal. Chem.*, 386 (1995) 88.
- [3] M. Pagitsas and D. Sazou, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 755.
- [4] D. Sazou, A. Karantonis and M. Pagitsas, *Int. J. of Bifurcations and Chaos*, 3 (1993) 981.
- [5] A. Karantonis, M. Pagitsas and D. Sazou, *Chaos*, 3 (1993) 243.
- [6] P. Parmananda, M. Rivera and R. Madrigal, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1999), 4677-4683.
- [7] T. P. Hoar and J. A. S. Mowat, *Nature (London)*, 165 (1950) 64.
- [8] J. Osterwald and H. G. Feller, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 473.
- [9] I. Epelboin and M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 177.
- [10] A. Jouanneau, M. Keddam and M. C. Petit, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 287.
- [11] M. Keddam, H. Takenouti and N. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2561.
- [12] D. Haim, O. Lev, L. M. Pismen and M. Sheintuch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2676.
- [13] W. Vance and J. Ross, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 5536.
- [14] R. Mettin, U. Parlitz and W. Lauterborn, *Int. J. Bifurcation and Chaos*, 3 (1993) 1529.
- [15] R. Seydel, *Practical bifurcation and stability analysis*, Springer-Verlag, New York, 1994.
- [16] P. Bergé, Y. Pomeau, C. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Hermann, Paris, 1984.
- [17] N. Levinson, *Ann. Math.* 52, 727 (1950).
- [18] J. M. T. Thomson and H. B. Stewart, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, John Wiley and Sons, Chichester, 1987.
- [19] C. Tuleau, F. Berthier, B. Le Gorrec, C. Montella, J.-P. Diard, 12ème Forum sur les Impédances électrochimiques, Paris, 1999.