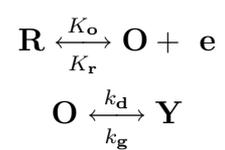


Étude
de Réactions Électrochimiques
par Spectroscopie d'Impédance



RÉACTIONS (EC/CE)

ER@SE/LEPMI
J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella

Hébergé par Bio-Logic @ www.bio-logic.info



August 8, 2007

Contents

1 Réaction (EC/CE)	5
1.1 Équations cinétiques	5
1.1.1 Réaction (EC/CE)	5
1.1.2 Équations cinétiques	6
1.2 Étude en régime stationnaire	7
1.2.1 Équilibre	7
1.2.2 Détermination de la relation densité de courant, tension	7
1.2.3 Étude de la relation densité de courant <i>vs.</i> tension, $O^* =$ $Y^* = 0$	9
1.3 Étude par SIE	15
1.3.1 Calcul de l'impédance faradique	15
1.3.2 Étude de l'évolution de l'impédance d'électrode avec la tensions d'électrode	20
1.4 Fiche résumée	24
1.5 Annexe 1: Résolution en régime dynamique	26

Chapter 1

Réaction (EC/CE)

1.1 Équations cinétiques

1.1.1 Réaction (EC/CE)

La réaction redox (E) de transfert d'un électron entre deux espèces ioniques est souvent précédée, et/ou suivie d'une réaction chimique dans la solution d'électrolyte. Ainsi des ions ferreux ou ferrique en solution aqueuse en présence d'ions chlorure sont complexés par ces ions et le transfert d'électrons est précédé et suivi d'étapes de décomplexation. Soit le mécanisme :



constitué d'une réaction redox (E) et d'une réaction chimique du premier ordre entre l'oxydant O et une espèce Y électroinactive, c'est-à-dire ne réagissant pas à l'interface électrode | électrolyte, présente dans la solution d'électrolyte. On a $K_o(t) = k_o \exp(\alpha_o f E(t))$, $K_r(t) = k_r \exp(-\alpha_r f E(t))$, $\alpha_o + \alpha_r = 1$ et $f = F/(RT)$.

Les constantes cinétiques ne sont pas indicées afin de simplifier les notations. La première étape est une étape de transfert électronique qui se déroule à l'interface électrode | électrolyte. La seconde étape est une étape chimique, c'est-à-dire sans transfert d'électrons, qui se déroule dans l'électrolyte et non à l'interface électrode | solution électrolytique. Cette seconde étape est une réaction consécutive au transfert d'électron se déroulant globalement dans le sens de l'oxydation et antécédente au transfert d'électron se déroulant globalement dans le sens de la réduction. Ce mécanisme est alors appelé (EC) puisque nous avons écrit la réaction se déroulant *a priori* dans ce sens. Les deux étapes pouvant se dérouler dans le sens direct ou inverse le résultat de l'étude concerne aussi la réaction (CE). L'espèce Y est produite par une réaction chimique, c'est-à-dire sans transfert d'électrons, dans la solution électrolytique. Elle ne participe pas à la réaction électrochimique interfaciale.

1.1.2 Équations cinétiques

Le transport des espèces O, R et Y est supposé décrit par le modèle de Nernst [2]. Il existe, au contact de l'électrode, une couche mince de solution immobile d'épaisseur δ ⁽¹⁾ dans laquelle le transport des espèces est assuré par diffusion. La solution est uniformément agitée et homogène au delà de cette couche. L'équilibre entre les deux espèces O et Y est supposé établi à tout moment au sein de la solution ce qui implique que les constantes k_d et k_g ne soient pas trop petites. Les concentrations O et Y sont liées en solution par la relation :

$$k_d O(\infty, t) = k_g Y(\infty, t) \quad (1.3)$$

soit :

$$O(\infty, t) = \frac{Y(\infty, t)}{K} \quad (1.4)$$

où $K = k_d/k_g$. Si O^* et Y^* sont les concentrations des espèces mises initialement dans la solution électrolytique et C^* leur somme, l'établissement de l'équilibre mène à des concentration initiales en O et Y données à partir de (1.3) et de la relation de conservation de matière :

$$O(\infty, t) + Y(\infty, t) = O^* + Y^* = C^* \quad (1.5)$$

par :

$$O(\infty, t) = \frac{O^* + Y^*}{1 + K} = \frac{C^*}{1 + K} \quad (1.6)$$

$$Y(\infty, t) = \frac{K(O^* + Y^*)}{1 + K} = \frac{K C^*}{1 + K} \quad (1.7)$$

Les équations cinétiques s'écrivent :

$$v_1(t) = K_o(t) R(0, t) - K_r(t) O(0, t) \quad (1.8)$$

$$i_f(t) = F v_1(t) = F (K_o(t) R(0, t) - K_r(t) O(0, t)) \quad (1.9)$$

Les vitesses de transformations interfaciales sont données pour les différentes espèces par :

$$v_R(t) = -v_1(t), \quad v_O(t) = v_1(t), \quad v_Y(t) = 0 \quad (1.10)$$

L'Éq. (1.10) relative à la vitesse de transformation interfaciale de l'espèce Y traduit le fait que l'espèce Y n'est ni produite ni consommée à l'interface électrode | électrolyte. Dans le cadre des hypothèses nernstienne les équations de transport de matière des espèces R, O et Y s'écrivent dans l'hypothèse où les coefficients de diffusion des espèces O et Y sont égaux, avec $D_O = D_Y = D$ [2] :

$$\partial_t R(x, t) = D_R \partial_{xx} R(x, t) \quad (1.11)$$

$$\partial_t O(x, t) = D \partial_{xx} O(x, t) - k_d O(x, t) + k_g Y(x, t) \quad (1.12)$$

$$\partial_t Y(x, t) = D \partial_{xx} Y(x, t) + k_d O(x, t) - k_g Y(x, t) \quad (1.13)$$

$$J_R(0, t) = v_R(t) = -v_1(t) = -\frac{i_f(t)}{F} \quad (1.14)$$

$$J_O(0, t) = v_O(t) = v_1(t) = \frac{i_f(t)}{F} \quad (1.15)$$

$$J_Y(0, t) = v_Y(t) = 0 \quad (1.16)$$

¹ On suppose par la suite que la réaction (EC) est étudiée sur une électrode à disque tournant (EDT). La valeur de δ est alors donnée par la relation de Levich.

avec les conditions aux limites et initiales :

- à l'interface électrode | solution, $\forall t \geq 0$

$$J_O(0, t) = -D \left. \frac{\partial_x O(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = v_O(t) \quad (1.17)$$

$$J_Y(0, t) = -D \left. \frac{\partial_x Y(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = v_Y(t) = 0 \quad (1.18)$$

- à l'infini, $\forall t \geq 0$

$$O(\infty, t) = \frac{C^*}{1+K}, \quad Y(\infty, t) = \frac{K C^*}{1+K} \quad (1.19)$$

- à $t = 0$, $\forall x \geq 0$ ⁽²⁾

$$O(x, 0) = O(\infty, t), \quad Y(x, 0) = Y(\infty, t) \quad (1.20)$$

1.2 Étude en régime stationnaire

1.2.1 Équilibre

La tension d'équilibre est donnée par la loi de nernst :

$$E_{\text{éq}} = E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{O(\infty)}{R^*} = E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{C^*}{R^* (1+K)} \quad (1.21)$$

1.2.2 Détermination de la relation densité de courant, tension

Les équation cinétiques s'écrivent en régime stationnaire :

$$v_1 = K_o R(0) - K_r O(0) \quad (1.22)$$

$$K_o = k_o \exp(\alpha_o f E), \quad K_r = k_r \exp(-\alpha_o f E) \quad (1.23)$$

$$i_f = F v_1 = F (K_o R(0) - K_r O(0)) \quad (1.24)$$

$$v_R = -v_1, \quad v_O = v_1, \quad v_Y = 0 \quad (1.25)$$

$$\frac{dR(x)}{dt} = D_R \frac{d^2 R(x)}{dx^2} = 0 \quad (1.26)$$

$$\frac{dO(x)}{dt} = D \frac{d^2 O(x)}{dx^2} - k_d O(x) + k_g Y(x) = 0 \quad (1.27)$$

$$\frac{dY(x)}{dt} = D \frac{d^2 Y(x)}{dx^2} + k_d O(x) - k_g Y(x) = 0 \quad (1.28)$$

avec les conditions aux limites stationnaires :

- à l'interface électrode | solution :

$$J_R(0) = -D_R \left. \frac{dR(x)}{dx} \right|_{x=0} = v_R = -v_1 = -\frac{i_f}{F} \quad (1.29)$$

$$J_O(0) = -D \left. \frac{dO(x)}{dx} \right|_{x=0} = v_O = \frac{i_f}{F} \quad (1.30)$$

$$J_Y(0) = -D \left. \frac{dY(x)}{dx} \right|_{x=0} = v_Y = 0 \quad (1.31)$$

² $t = 0$ correspond au début de l'expérience électrochimique, lorsque la condition d'équilibre chimique en solution est établie.

- à $x = \delta$:

$$R(\delta) = R^*, O(\delta) = \frac{C^*}{1+K}, Y(\delta) = \frac{K C^*}{1+K} \quad (1.32)$$

L'équation relative à l'espèce R est identique à celle écrite lors de l'étude d'un système redox, soit :

$$J_R(0) = v_R = -v_1 = -\frac{i_f}{F} = -m_R (R^* - R(0)) \quad (1.33)$$

d'où l'on tire :

$$R(0) = R^* - \frac{i_f}{m_R F} \quad (1.34)$$

L'expression du flux interfacial en O s'écrit lorsque les coefficients de diffusion des espèces O et Y sont égaux [2] :

$$J_O(0) = -m (O(\delta) - O(0)) = \frac{i_f}{F} \quad (1.35)$$

avec :

$$m = \frac{D}{\delta} \frac{1+K}{1+K \operatorname{th} \sqrt{\lambda} / \sqrt{\lambda}}, \lambda = (k_d + k_g) \frac{\delta^2}{D} = k \frac{\delta^2}{D}, k = k_d + k_g \quad (1.36)$$

et $O(\delta)$ donné par (1.32). D'où l'on tire :

$$O(0) = O(\delta) + \frac{i_f}{m F} \quad (1.37)$$

L'expression (1.36) de m est utilisable sans faire l'hypothèse d'égalité des coefficients de diffusion de O et Y. Dans ce cas, la résolution des équations pour le modèle de Nernst mène aux expressions :

$$\lambda = \frac{D_Y k_d + D_O k_d}{\sqrt{D_O D_Y}} \frac{\delta^2}{\sqrt{D_O D_Y}} = k \frac{\delta^2}{\sqrt{D_O D_Y}}, k = \frac{D_Y k_d + D_O k_d}{\sqrt{D_O D_Y}}, K = \frac{k_d D_Y}{k_g D_O} \quad (1.38)$$

L'expression de la courbe densité de courant, tension stationnaire se tire de (1.24), (1.34), et (1.37) :

$$i_f = \frac{F (K_o R^* - K_r C^* / (1+K))}{1 + m_R^{-1} K_o + m^{-1} K_r} \quad (1.39)$$

qui permet de retrouver la valeur de la tension d'équilibre en écrivant :

$$K_o R^* - K_r C^* / (1+K) = 0 \quad (1.40)$$

La densité de courant s'exprime en fonction de la constante standard k° de a réaction redox et de sa tension standard $E_{O/R}^\circ$ selon :

$$i_f = \frac{F k^\circ (R^* \exp(\alpha_o f (E - E_{O/R}^\circ)) - (C^* / (1+K)) \exp(-\alpha_o f (E - E_{O/R}^\circ)))}{1 + k^\circ (m_R^{-1} \exp(\alpha_o f (E - E_{O/R}^\circ)) + m^{-1} \exp(-\alpha_o f (E - E_{O/R}^\circ)))} \quad (1.41)$$

Cette expression décrit le mécanisme EC lorsque le courant est anodique et le mécanisme CE lorsque le courant est cathodique.

Si l'on compare l'expression (1.41) de la courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode avec l'expression correspondante d'une réaction redox (E), on constate que la concentration initiale en solution de l'oxydant O^* est remplacée par la concentration $C^*/(1+K)$ et que la constante de transport de matière m_O l'est par la constante m . Les résultats de l'étude des différents cas limites et le diagramme de zone cinétique tracés pour la réaction redox [2] sont donc utilisables immédiatement dans le cas de la réaction (EC), avec désormais :

$$\Lambda = \frac{k^o}{m^{\alpha_o} m_R^{\alpha_r}}, \quad \xi''' = \xi + \ln \frac{m}{m_R}, \quad \xi = f(E - E_{O/R}^o) \quad (1.42)$$

La tension d'équilibre de la réaction (EC) se repère sur le diagramme de zone selon :

$$\xi_{\text{éq}}''' = \ln \frac{1 - \chi}{\chi}, \quad \chi = \frac{m_R R^*}{m \frac{C^*}{1+K} + m_R R^*} \quad (1.43)$$

La Fig. 1.1 présente trois courbes i_f *vs.* $E - E_{O/R}^o$ calculées pour des valeurs des paramètres arbitraires et des concentrations R^* et O^* égales.

Courant limite de transport de matière

Quelles que soient les valeurs des paramètres cinétiques, le courant tend vers le courant limite i_{dR} de transport de R lorsque la tension tend vers l'infini :

$$i_{dR} = \lim_{E \rightarrow \infty} i_f = F m_R R^* \quad (1.44)$$

et vers le le courant limite i_{dO} de transport de O lorsque la tension tend vers moins l'infini :

$$i_{dO} = \lim_{E \rightarrow -\infty} i_f = -F m \frac{C^*}{1+K} \quad (1.45)$$

On constate sur la Fig. 1.1, pour les valeurs choisies des paramètres et des concentrations des espèces R, O et Y, que la valeur absolue du courant limite de réduction de l'oxydant est plus petite que celui du réducteur, bien que les concentrations initiales de ces deux espèces soient égales.

1.2.3 Étude de la relation densité de courant *vs.* tension, $O^* = Y^* = 0$

Lorsque l'espèce R est seule présente initialement en solution ($C^* = O^* + Y^* = 0$). L'expression (1.41) se simplifie selon :

$$i_f = \frac{F k^o R^* \exp(\alpha_o f(E - E_{O/R}^o))}{1 + k^o (m_R^{-1} \exp(\alpha_o f(E - E_{O/R}^o)) + m^{-1} \exp(-\alpha_o f(E - E_{O/R}^o))} \quad (1.46)$$

expression de la densité de courant d'un mécanisme (EC) dans le sens de l'oxydation. Plusieurs comportements cinétiques sont envisageables selon les valeurs données aux paramètres k^o , K et λ .

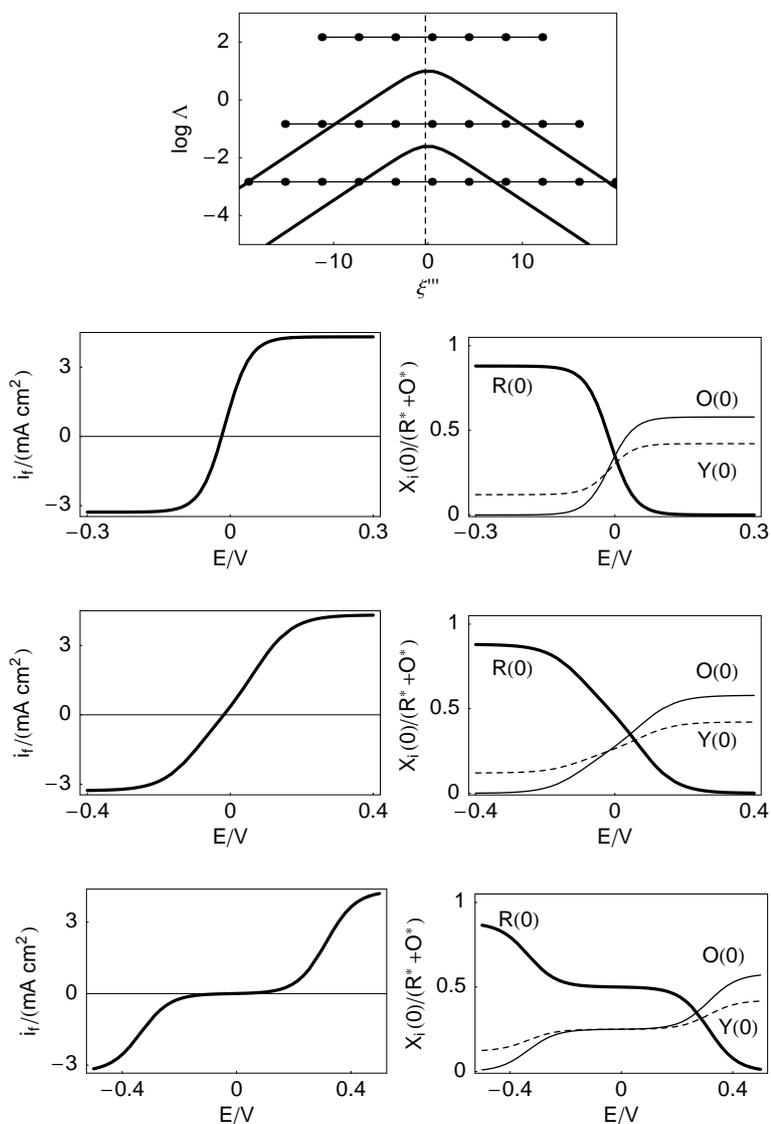


Figure 1.1: Diagramme de zone montrant les trajectoires en tension d'électrode et la tension d'équilibre (trait pointillé), courbes densité de courant *vs.* tension d'électrode et évolution des concentrations interfaciales calculés pour : $D_R = D = 10^{-5}$ cm² s⁻¹; $\nu = 10^{-2}$ cm² s⁻¹; $\Omega = 52$ rd s⁻¹; $R^* = O^* = 10^{-5}$ mol cm⁻³; $Y^* = 0$; $E_{O/R}^o = 0$ V/ENH ; $k_d = k_g = 10$ s⁻¹ ($k = 20$ s⁻¹; $K = 1$; $\lambda = 10$). De haut en bas : $k^o = 1, 10^{-3}, 10^{-5}$ cm s⁻¹. Trait épais : $R(0)$, trait fin : $O(0)$, trait pointillé : $Y(0)$, comme dans toute la suite du texte.

Transfert électronique nernstien

Forme de la courbe densité de courant, tension L'expression de la courbe densité de courant, tension s'obtient en faisant tendre k^o vers l'infini dans (1.46) lorsque le transfert électronique est cinétiquement réversible [1]. Il vient lorsque $D_R = D$:

$$i_{\text{fN}} = \frac{F R^* \exp(f(E - E_{\text{O/R}}^o))}{m^{-1} \exp(f(E - E_{\text{O/R}}^o)) + m^{-1}} = \frac{m F R^* \exp(f(E - E_{\text{O/R}}^o))}{\exp(f(E - E_{\text{O/R}}^o)) + \frac{1 + K \operatorname{th} \sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda}}{1 + K}} \quad (1.47)$$

Lorsque le transfert électronique est nernstien, la densité de courant adimensionnelle ψ se définit selon :

$$\psi = \frac{i_{\text{fN}}}{i_{\text{dR}}} = \frac{\exp \xi}{\exp \xi + \frac{1 + K \operatorname{th} \sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda}}{1 + K}}, \quad \xi = f(E - E_{\text{O/R}}^o) \quad (1.48)$$

ou mieux selon :

$$\psi = \frac{\exp \xi'}{1 + \exp \xi'}, \quad \xi' = f(E - E_{1/2}) \quad (1.49)$$

où $E_{1/2}$, tension de demi-vague pour laquelle $\psi = 1/2$, est donnée à partir de (1.48) par :

$$E_{1/2} = E_{\text{O/R}}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K \operatorname{th} \sqrt{\lambda}/\sqrt{\lambda}}{1 + K} \quad (1.50)$$

La relation (1.49) montre que la densité de courant ne dépend plus des paramètres cinétiques de la réaction de transfert ce qui est la conséquence de l'hypothèse d'une constante standard de vitesse infiniment rapide. L'influence de ces paramètres se traduit seulement par une translation de la courbe le long de l'axe des tensions. Plusieurs cas limites sont envisageables selon les valeurs des paramètres cinétiques de la réaction chimique dans la solution électrolytique.

Réaction chimique déplacée vers la gauche, $K \rightarrow 0$ La réaction chimique est irréversible et déplacée vers la gauche lorsque la constante K tend vers zéro et il vient :

$$\lim_{K \rightarrow 0} m = \frac{D}{\delta} \quad (1.51)$$

Le transport de matière de O n'a lieu que par diffusion et l'expression de la densité de courant est celle d'un système redox nernstien :

$$\psi_{\text{DO}} = \frac{\exp \xi}{1 + \exp \xi}, \quad E_{1/2} = E_{\text{O/R}}^o \quad (1.52)$$

La concentration interfaciale en Y est négligeable quelle que soit la tension d'électrode et tout se passe comme si la réaction chimique n'existait pas (Fig. 1.2). Ce comportement cinétique est celui de diffusion de l'espèce consommée R et est appelé régime de diffusion ordinaire (DO).

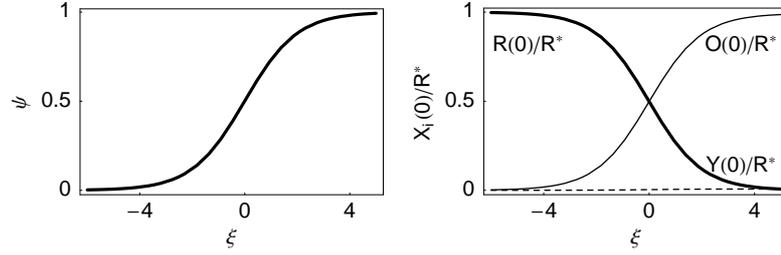


Figure 1.2: Courbe densité de courant, tension d'électrode et évolution des concentrations interfaciales dans le cas d'un mécanisme EC nernstien en régime de diffusion ordinaire : $D_R = D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 100 \text{ rd s}^{-1}$; $R^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $O^* = Y^* = 0$; $k = 1 \text{ s}^{-1}$; $K = 0.1$; $\lambda = 0.26$.

Réaction chimique déplacée vers la droite, $K \rightarrow \infty$ Deux cas sont envisageables selon la valeur de λ . Lorsque λ tend vers zéro :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\text{th} \sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda}} = 1 \quad (1.53)$$

et :

$$\lim_{K \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow 0} m = \frac{D}{\delta} \quad (1.54)$$

Le comportement est identique à celui d'un système redox nernstien et la concentration interfaciale en Y est négligeable quelle que soit la tension d'électrode, le régime cinétique est celui de diffusion ordinaire. Lorsque λ tend vers l'infini :

$$\lambda \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{\text{th} \sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda}} \approx \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (1.55)$$

et deux cas sont envisageables selon que le terme $K/\sqrt{\lambda}$ tende vers l'infini ou zéro. Lorsque $K/\sqrt{\lambda}$ tend vers l'infini :

$$\lim_{K \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow \infty, K/\sqrt{\lambda} \rightarrow \infty} m = \sqrt{\lambda} \frac{D}{\delta} \quad (1.56)$$

et la tension de demi-vague est donnée par :

$$E_{1/2} = E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (1.57)$$

Elle dépend des constantes cinétiques de la réaction chimique et ce régime est appelé régime de cinétique pure (CP). L'ordre de grandeur des concentration interfaciale en O et Y est le même pour les tensions qui correspondent au palier de transport de matière de R. Sur la Fig. 1.3 sont portées la courbe densité de courant, tension de la réaction EC et celle d'une réaction redox nernstienne. La densité de courant est, à une tension donnée, plus élevée pour cette première que pour cette dernière, l'oxydation de R est rendue plus facile énergétiquement.

Lorsque $K/\sqrt{\lambda}$ tend vers zéro :

$$\lim_{K \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow \infty, K/\sqrt{\lambda} \rightarrow 0} m = K \frac{D}{\delta} \quad (1.58)$$

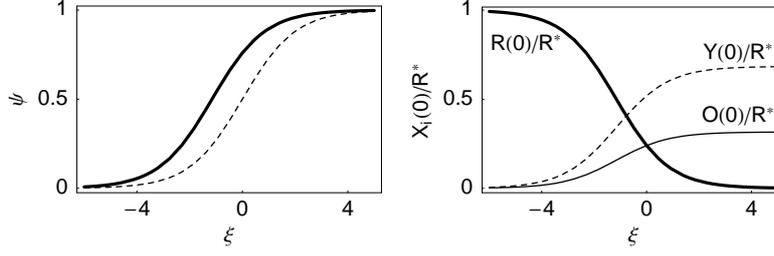


Figure 1.3: Courbes densité de courant, tension d'électrode d'un mécanisme EC nernstien en régime de cinétique pur (trait plein) et d'un système redox nernstien (trait pointillé) et évolution des concentrations interfaciales : $D_R = D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 250 \text{ rd s}^{-1}$; $R^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $O^* = Y^* = 0$; $k = 10^2 \text{ s}^{-1}$; $K = 10^2$; $\lambda = 10.4$.

et la tension de demi-vague est donnée par :

$$E_{1/2} = E_{O/R}^o + \frac{1}{f} \ln \frac{1}{K} \quad (1.59)$$

La constante de transport de matière est élevée. La concentration interfaciale en O est faible, quelle que soit la tension d'électrode (Fig. 1.4). Tout se passe comme si la réaction $R \leftrightarrow Y + e$ se déroulait à d'électrode. Ce régime cinétique est appelé régime de diffusion extraordinaire (DE).

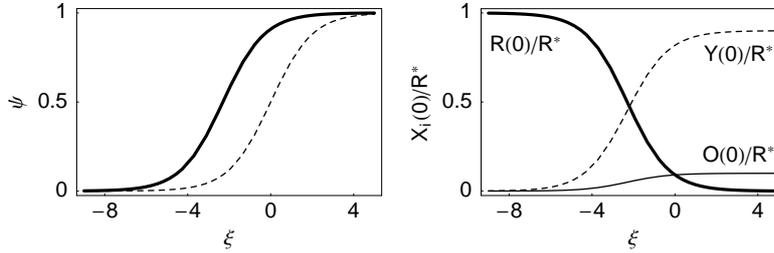


Figure 1.4: Courbes densité de courant, tension d'électrode d'un mécanisme EC nernstien en régime de diffusion extraordinaire (trait plein) et d'un système redox nernstien (trait pointillé) et évolution des concentrations interfaciales : $D_R = D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 25 \text{ rd s}^{-1}$; $R^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $O^* = Y^* = 0$; $k = 10^4 \text{ s}^{-1}$; $K = 10$; $\lambda = 1.04 \times 10^5$.

Construction d'un diagramme de zones cinétiques La forme de la courbe densité de courant, tension ne change pas avec le régime cinétique. La valeur de la tension de demi-vague et son évolution, par exemple avec la vitesse de rotation d'une électrode tournante, peuvent être utilisées dans un but de diagnostic cinétique. On dit que le régime cinétique de la réaction EC nernstienne est assimilable à celui d'un des trois régimes cinétiques, DO, CP ou CE lorsque l'écart de la valeur de la tension de demi-vague de la réaction et celui d'un des cas limites est inférieur à une valeur donnée choisie arbitrairement égale à 5 mV, c'est à dire lorsque :

$$|E_{1/2} - E_{1/2\text{lim}}| \leq 5 \text{ mV} \quad (1.60)$$

Le diagramme de zones cinétiques tracé à l'aide de ce critère est présenté sur la Fig. 1.5. Les comportements cinétiques présentés sur les Fig. 1.2-1.4 sont indiqués sur le diagramme. Les zones CP et DE sont limitées par l'intersection de leurs queues dont la présence est due au critère (1.60) utilisée pour la construction du diagramme de zone.

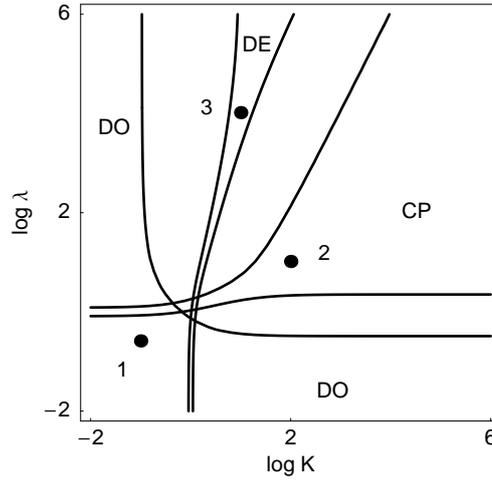


Figure 1.5: Diagrammes de zones cinétiques stationnaires du mécanisme EC nernstien : $K = k_d/k_g$; $\lambda = (k_d + k_g)\delta^2/D$. 1 : cas de la Fig. 1.2, 2 : cas de la Fig. 1.3, 3 : cas de la Fig. 1.4.

Transfert électronique irréversible

Lorsque la réaction de transfert est cinétiquement irréversible la densité de courant (1.24) s'écrit :

$$i_f = FK_o R(0) \quad (1.61)$$

et n'est plus fonction de la concentration interfaciale en espèce O. La réaction chimique n'a pas d'effet sur la densité de courant dont l'expression, analogue à celle de la réaction redox E irréversible s'obtient à l'aide de (1.34) :

$$i_f = \frac{F k^o R^* \exp(\alpha_o f (E - E_{O/R}^o))}{1 + k^o m_R^{-1} \exp(\alpha_o f (E - E_{O/R}^o))} \quad (1.62)$$

1.3 Étude par SIE [3]

1.3.1 Calcul de l'impédance faradique

Décomposition de l'impédance faradique

La relation (1.9) :

$$i_f(t) = F v_1(t) = F (K_o(t) R(0, t) - K_r(t) O(0, t))$$

montre que la densité de courant est fonction de la tension d'électrode, de la concentration interfaciale en espèce O et de celle en espèce R. Le développement en série de Taylor limité au premier ordre de la densité de courant faradique s'écrit:

$$\Delta i_f(t) = \partial_E i_f \Delta E(t) + \partial_R i_f \Delta R(0, t) + \partial_O i_f \Delta O(0, t) \quad (1.63)$$

avec:

$$\partial_E i_f = \frac{\partial i_f}{\partial E}, \quad \partial_R i_f = \frac{\partial i_f}{\partial R}, \quad \partial_O i_f = \frac{\partial i_f}{\partial O} \quad (1.64)$$

Après transformation dans le plan de Laplace, on obtient l'expression:

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_R i_f \Delta R(0, p) + \partial_O i_f \Delta O(0, p) \quad (1.65)$$

qui montre que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert R_t , et des impédances de concentration Z_R de l'espèce R et Z_O de l'espèce O :

$$Z_f(p) = \frac{\Delta E(p)}{\Delta i_f(p)} = R_t + Z_R(p) + Z_O(p) \quad (1.66)$$

avec:

$$R_t = \frac{1}{\partial_E i_f} = \frac{1}{f F (\alpha_o K_o R(0) + \alpha_r K_r O(0))} \quad (1.67)$$

$$Z_R(p) = -\frac{\partial_R i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta R(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_R i_f \frac{\Delta R(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.68)$$

$$Z_O(p) = -\frac{\partial_O i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_O i_f \frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.69)$$

Linéarisation des équations cinétiques

Il vient par linéarisation des équations des équation de vitesse (1.8)-(1.10) :

$$\Delta v_1(t) = f (\alpha_o R(0) K_o + \alpha_r O(0) K_r) \Delta E(t) + K_o \Delta R(0, t) - K_r \Delta O(0, t) \quad (1.70)$$

$$\Delta i_f(t) = F \Delta v_1(t) \quad (1.71)$$

$$\Delta v_R(t) = -\Delta v_1(t) = -\frac{\Delta i_f(t)}{F} \quad (1.72)$$

$$\Delta v_O(t) = \Delta v_1(t) = \frac{\Delta i_f(t)}{F} \quad (1.73)$$

$$\Delta v_Y(t) = 0 \quad (1.74)$$

ainsi que des équations relatives aux concentrations des espèces en solution électrolytiques (1.11)-(1.16) :

$$\partial_t \Delta R(x, t) = D_R \partial_{xx} \Delta R(x, t) \quad (1.75)$$

$$\partial_t \Delta O(x, t) = D \partial_{xx} \Delta O(x, t) - k_d \Delta O(x, t) + k_g \Delta Y(x, t) \quad (1.76)$$

$$\partial_t \Delta Y(x, t) = D \partial_{xx} \Delta Y(x, t) + k_d \Delta O(x, t) - k_g \Delta Y(x, t) \quad (1.77)$$

$$\Delta J_R(0, t) = \Delta v_R(t) = -\Delta v_1(t) = -\frac{\Delta i_f(t)}{F} \quad (1.78)$$

$$\Delta J_O(0, t) = \Delta v_O(t) = \Delta v_1(t) = \frac{\Delta i_f(t)}{F} \quad (1.79)$$

$$\Delta J_Y(0, t) = \Delta v_Y(t) = 0 \quad (1.80)$$

Transformation et résolution dans le plan de Laplace des équations cinétiques linéarisées

On obtient par transformation dans le plan de Laplace :

$$\Delta v_1(p) = f(\alpha_o R(0) K_o + \alpha_r O(0) K_r) \Delta E(p) + K_o \Delta R(0, p) - K_r \Delta O(0, p) \quad (1.81)$$

$$\Delta i_f(p) = F \Delta v_1(p) \quad (1.82)$$

$$\Delta v_R(p) = -\Delta v_1(p) = -\frac{\Delta i_f(p)}{F} \quad (1.83)$$

$$\Delta v_O(p) = \Delta v_1(p) = \frac{\Delta i_f(p)}{F} \quad (1.84)$$

$$\Delta v_Y(p) = 0 \quad (1.85)$$

L'équation (1.75) en ΔR est identique à celle obtenue le réducteur d'une réaction redox (E) puisque R n'est pas impliquée dans la réaction chimique dans la solution électrolytique. Soit :

$$\Delta R(0, p) = M_R(p) \Delta J_R(0, p), \quad M_R(p) = \frac{1}{m_R} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_R p}}{\sqrt{\tau_R p}} \quad (1.86)$$

Les équations en ΔO et en ΔY constituent un système d'équations différentielles linéaire couplé. Sa résolution mène à (cf. Annexe 1):

$$\Delta O(0, p) = M_O(p) \Delta J_O(0, p) \quad (1.87)$$

où :

$$M_O(p) = \frac{1}{(1+K)m} \left(\frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \right), \quad \tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (1.88)$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{1}{(1+K)m} \left(\frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \right), \quad (1.89)$$

On obtient en définitive avec (1.68) et (1.68) :

$$Z_R(p) = \frac{R_t K_o}{m_R} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_R p}}{\sqrt{\tau_R p}}, \quad \tau_R = \frac{\delta_R^2}{D_R} \quad (1.90)$$

$$Z_O(p) = \frac{R_t K_r}{(1+K)m} \left(\frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \right) \quad (1.91)$$

Graphes de Nyquist de l'impédance $Z_R(\omega)$

Le graphe de Nyquist de l'impédance $Z_R(\omega)$ d'Éq. (1.90) a la forme classique d'un quart de lemniscate comme pour les impédances de concentration d'une réaction redox (E).

Graphes de Nyquist de l'impédance $Z_O(\omega)$

L'impédance Z_O d'Éq. (1.91) s'écrit sous forme adimensionnelle selon :

$$Z_O^*(p) = \frac{Z_O(p)}{\frac{R_t K_r}{(1+K)m}} = \frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \quad (1.92)$$

soit :

$$Z_O^*(u) = \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} + \frac{K \text{th} \sqrt{i u + \lambda}}{\sqrt{i u + \lambda}} \quad (1.93)$$

avec :

$$u = \tau \omega, \quad \lambda = k \tau, \quad \tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (1.94)$$

Le graphe de l'impédance $Z_O^*(u)$ présente différentes formes selon les valeurs de K et λ (Fig. 1.6). Ce graphe peut être constitué de deux arcs, comme cela peut être observé, par exemple, pour $K = 10^2$ et $\lambda = 10^4$, sur la Fig. 1.6.

L'impédance $Z_O^*(u)$ est en effet la somme de deux termes $Z_{O,1}^*(u)$ et $Z_{O,2}^*(u)$ avec :

$$Z_{O,1}^*(u) = \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}}, \quad Z_{O,2}^*(u) = \frac{K \text{th} \sqrt{i u + \lambda}}{\sqrt{i u + \lambda}} \quad (1.95)$$

avec :

$$R_{O,1}^* = \lim_{u \rightarrow 0} Z_{O,1}^*(u) = 1, \quad R_{O,2}^* = \lim_{u \rightarrow 0} Z_{O,2}^*(u) = \frac{K \text{th} \sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda}} \quad (1.96)$$

Le graphe de l'impédance $Z_{O,1}^*(u)$ a la forme d'un quart de lemniscate. L'impédance $Z_{O,2}^*(u)$, au facteur d'échelle K , s'adimensionnalise afin d'avoir une limite basse pulsation égale à un, selon :

$$Z_{O,2}^*(u) = \frac{\sqrt{\lambda}}{\text{th} \sqrt{\lambda}} \frac{\text{th} \sqrt{i u + \lambda}}{\sqrt{i u + \lambda}} \quad (1.97)$$

Trois formes de graphes de Nyquist de l'impédance $Z_{O,2}^*$ sont présentés sur la Fig. 1.7 selon la valeur de λ . Deux cas limites sont observés :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} Z_{O,2}^*(u) = \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}}, \quad \lambda \rightarrow \infty \Rightarrow Z_{O,2}^*(u) \propto \frac{1}{\sqrt{i u + \lambda}} \quad (1.98)$$

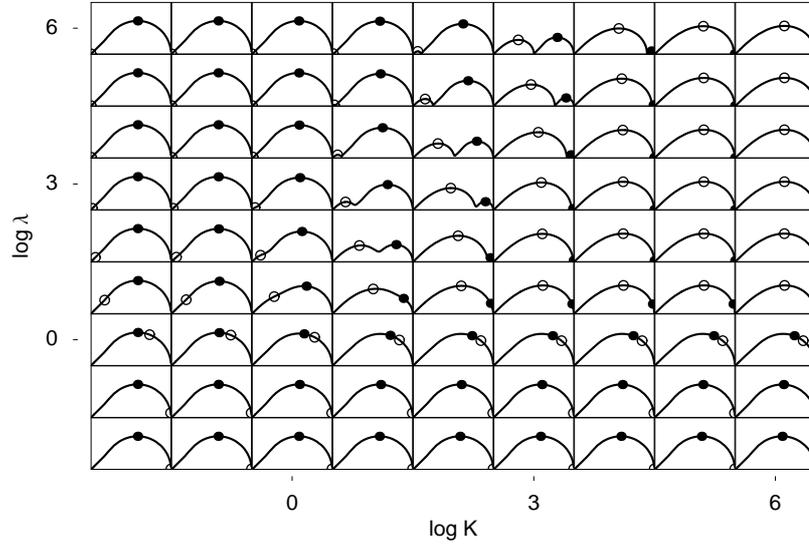


Figure 1.6: Graphes de Nyquist de l'impédance $Z_O^*(u)$ calculée pour les valeurs de K et λ portées en logarithme décimal sur la figure. Les points indiquent la pulsation réduite caractéristique $u_{c1} = 2.54$, les cercles la pulsation réduite caractéristique $u_{c2} = \sqrt{3}\lambda$.

Le premier cas mène à un graphe en forme de quart de lemniscate, le second cas correspond à l'impédance de Gerischer dont la pulsation caractéristique adimensionnelle est donnée par $u_c = \sqrt{3}\lambda$. L'évolution de la pulsation du sommet du graphe de l'impédance réduite $Z_{O,2}^*$ est présentée sur la Fig. 1.7. Cette évolution montre que la pulsation du sommet est voisine de 2.54 pour $\lambda < 10^{-1}$ et voisine de $\sqrt{3}\lambda$ pour $\lambda > 10$. Ces deux conditions sont portées sur le diagramme de zone d'impédance de la Fig. 1.9.

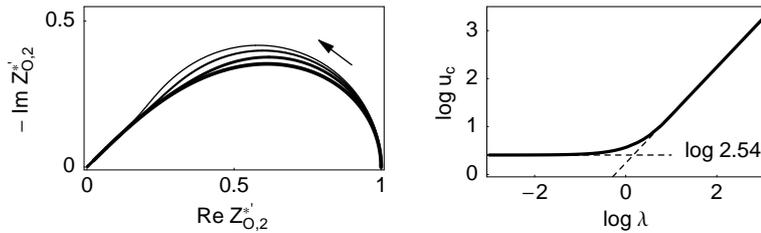


Figure 1.7: Graphes de Nyquist de l'impédance $Z_{O,2}^*(u)$ et évolution de la pulsation réduite au sommet de l'arc. $\lambda = 10^{-3}, 1, 3, 10^3$. L'épaisseur du trait croît avec la valeur de λ .

Les modules de $Z_{O,1}$ et $Z_{O,2}$ décroissent avec la pulsation adimensionnelle u et la contribution de chaque terme de Z_O peut s'étudier en comparant les valeurs des deux résistances adimensionnelles $R_{O,1}^*$ et $R_{O,2}^*$ (Fig. 1.9). Pour observer deux arcs il est nécessaire que ces résistances soient de valeur équivalente. Cette condition est remplie entre les deux courbes définissant les zones où $R_{O,1}^* \gg R_{O,2}^*$ et $R_{O,1}^* \ll R_{O,2}^*$. Il faut aussi que les deux pulsations caractéristiques de $Z_{O,1}^*$ et

$Z_{O,2}^{*}$ soient suffisamment différentes. La Fig. 1.8 montre l'évolution des graphes de Nyquist de Z_O , soit à K constant et λ variant (trajectoire verticale dans la Fig. 1.9, soit en maintenant constantes les valeurs de $R_{O,1}^*$ et $R_{O,2}^*$ (c'est-à-dire en faisant $K = \sqrt{\lambda} \coth \sqrt{\lambda}$ et en faisant varier λ , trajectoire courbe dans la Fig. 1.9).

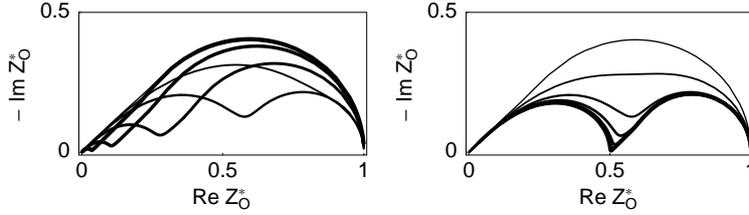


Figure 1.8: Évolution du graphe de Nyquist de l'impédance Z_O^* . Gauche : $K = 10$ et λ variant de 1 à 10^5 , droite : $K = \sqrt{\lambda} \coth \sqrt{\lambda}$ et λ variant de 1 à 10^6 . L'épaisseur des traits croît avec λ .

Les conditions de tailles équivalentes et de pulsations caractéristiques différentes pour les deux impédances adimensionnelles $Z_{O,1}^{*}$ et $Z_{O,2}^{*}$ sont remplies dans la zone grisée des Figs. 1.9. Ce n'est que dans cette zone de valeur des paramètres K et λ que le graphe de Nyquist de l'impédance Z_O^* est constitué de deux arcs, en basse pulsation un arc approximable par l'expression $\text{th} \sqrt{\lambda} / \sqrt{\lambda}$ de pulsation caractéristique adimensionnelle égale à 2.54 et aux plus hautes pulsations un arc approximable par l'impédance de Gerischer d'expression $1 / \sqrt{i u + \lambda}$ et de pulsation caractéristique adimensionnelle égale à $\sqrt{3} \lambda$.

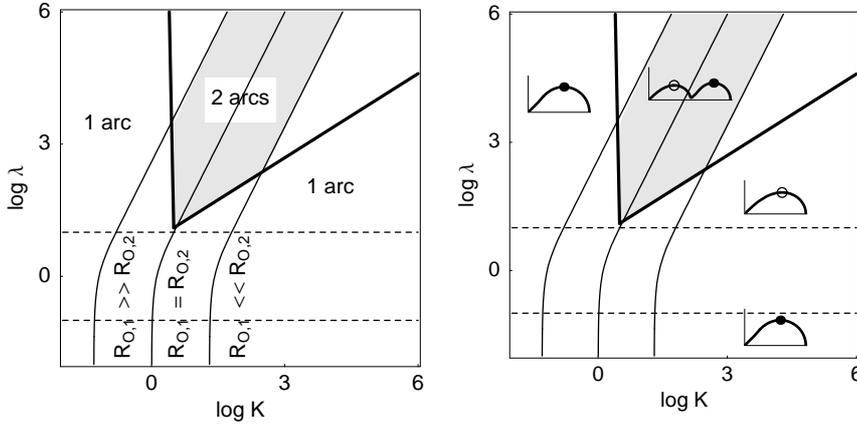


Figure 1.9: Diagramme de zones d'impédance de $Z_O(u)$. Traits fins : condition sur $R_{O,1}$ et $R_{O,2}$, traits épais : condition sur la présence de deux sommets, traits pointillés : condition sur la pulsation adimensionnelle caractéristique de $Z_{O,2}^{*}(u)$. Zone grise : zone de valeurs des paramètres où le graphe de Nyquist de l'impédance $Z_O^*(u)$ est constitué de deux arcs. Points : $u_c = 2.54$, cercles : $u_c = \sqrt{3} \lambda$.

1.3.2 Étude de l'évolution de l'impédance d'électrode avec la tensions d'électrode

Cas général

Un exemple d'évolution du graphe de Nyquist des impédances de concentration des espèces O, R, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode est présenté sur la Fig. 1.10 pour des valeurs arbitraires des différents paramètres et des concentrations initiales nulles pour les espèces O et Y. L'impédance de concentration de l'oxydant est prépondérante pour les tensions cathodiques, celle du réducteur l'est pour les tensions anodiques, elles sont du même ordre de grandeur à la tension d'équilibre.

Transfert électronique nernstien

Un exemple d'évolution des graphe de Nyquist des impédances de concentration des espèces O, R, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode est présenté sur la Fig. 1.11 pour des valeurs arbitraires des différents paramètres et des concentrations initiales nulles pour les espèces O et Y et une valeur de la constante standard correspondant à un système nersntien ($k^\circ = 1 \text{ cm s}^{-1}$).

Transfert électronique lent

Le comportement d'un système lent est présentés sur la Fig. 1.12.

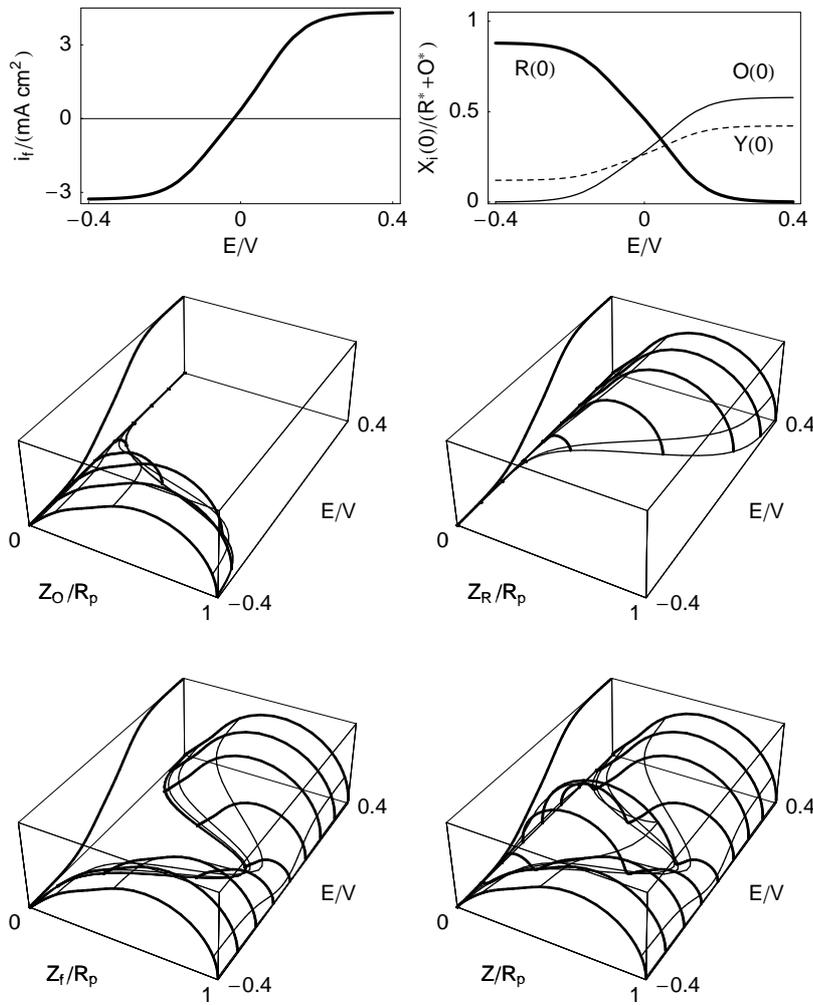


Figure 1.10: Évolution du graphe de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces O, R, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $D_R = D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 52 \text{ rd s}^{-1}$; $R^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $O^* = Y^* = 0$; $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $k^o = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $E_{O/R}^o = 0 \text{ V/ENH}$; $k_d = 10 \text{ s}^{-1}$; $k_g = 10 \text{ s}^{-1}$; $C_{dc} = 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ ($k = 20 \text{ s}^{-1}$, $K = 1$, $\lambda = 10$).

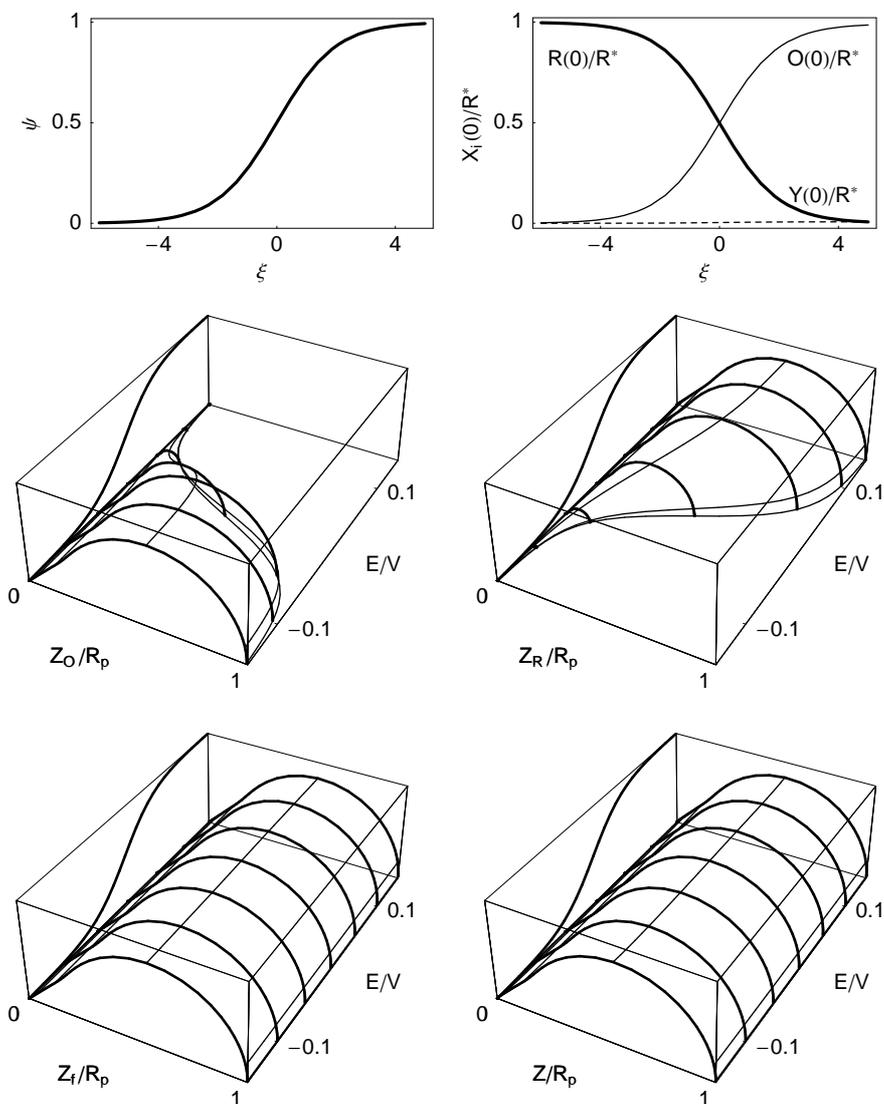


Figure 1.11: Évolution du graphe de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces O, R, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k^o = 1 \text{ cm s}^{-1}$, autres paramètres comme Fig. 1.10.

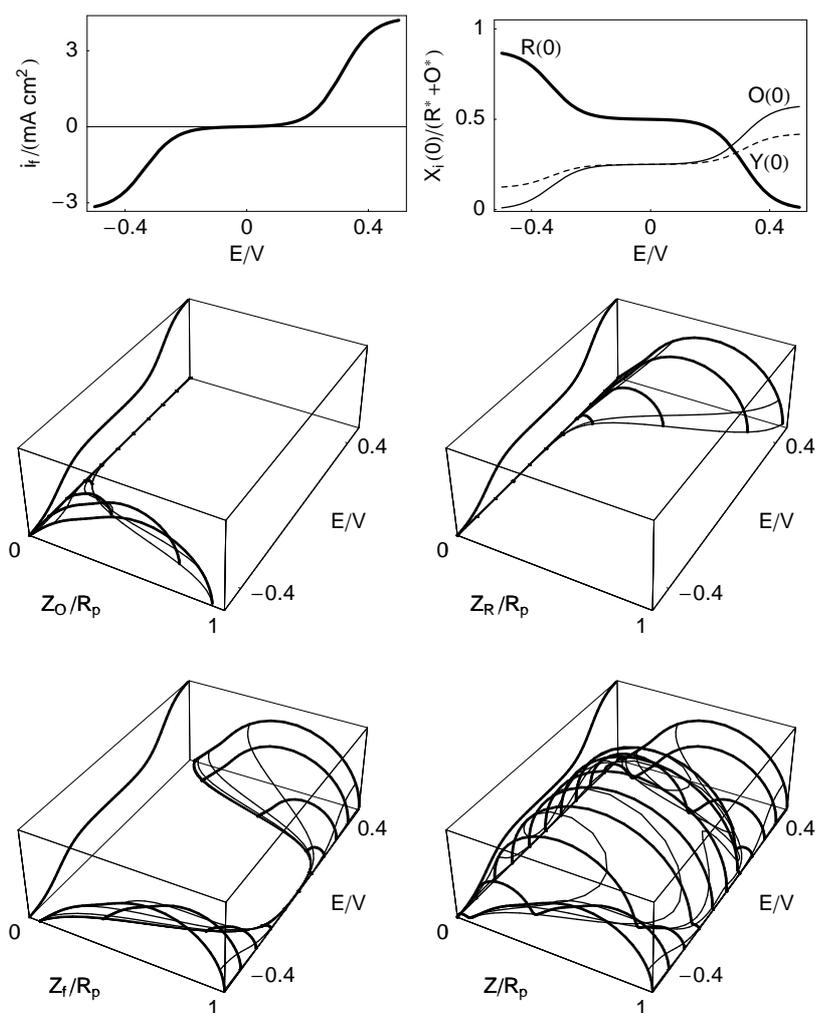
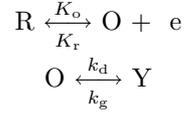


Figure 1.12: Évolution du graphe de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces O, R, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k^o = 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, autres paramètres comme Fig. 1.10.

1.4 Fiche résumée

Réaction redox (EC/CE) étudiée sur EDT



Hypothèses : $D_O = D_Y$, cinétique de type Butler-Volmer :

$$K_r = k_r \exp(-\alpha_r n f E), \quad K_o = k_o \exp(\alpha_o n f E)$$

État stationnaire

Concentrations interfaciales des espèces électroactives dissoutes :

$$\begin{aligned} R(0) &= \frac{R^* + K_r (R^*/m + C^*/((1+K)m_R))}{1 + K_o/m_R + K_r/m} \\ O(0) &= \frac{C^*/(1+K) + K_o (R^*/m + C^*/((1+K)m_R))}{1 + K_o/m_R + K_r/m} \\ m_R &= D_R/\delta_R, \quad \delta_R = 1,611 D_R^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \\ m &= D/\delta, \quad \delta = 1,611 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}, \quad D = D_O = D_Y \end{aligned}$$

$$\text{Densité de courant : } i_f = \frac{F (K_o R^* - K_r C^*/(1+K))}{1 + K_o/m_R + K_r/m}$$

Impédance

$$\text{Impédance faradique : } Z_f(p) = R_t + Z_R(p) + Z_O(p)$$

$$\text{Résistance de transfert : } R_t = \frac{1}{n^2 f F (R(0) K_o \alpha_o + O(0) K_r \alpha_r)}$$

Impédances de concentration des espèces électroactives dissoutes, approximation du modèle de Nernst :

$$\begin{aligned} Z_R(p) &= \frac{K_o R_t}{m_R} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dR} p}}{\sqrt{\tau_{dR} p}}, \quad \tau_{dR} = \frac{\delta_R^2}{D_R} \\ Z_O(p) &= \frac{K_r R_t}{m} \left(\frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \right), \quad \tau = \frac{\delta^2}{D}, \quad D = D_O = D_Y \end{aligned}$$

Impédance d'électrode :

$$Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)}$$

Circuit équivalent : Fig. 1.13

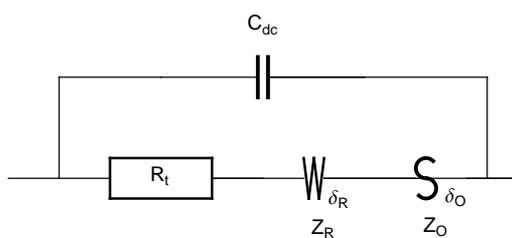


Figure 1.13: Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction redox (EC/CE) étudiée sur EDT. Les symboles W_{δ_R} (impédance de diffusion-convection) et S_{δ_O} (impédance de diffusion-réaction) désignent les impédances Z_R et Z_O .

1.5 Annexe 1: Résolution en régime dynamique de l'équation de diffusion réaction

Le système d'équation :

$$\partial_t \Delta O(x, t) = D \partial_{xx} \Delta O(x, t) - k_d \Delta O(x, t) + k_g \Delta Y(x, t) \quad (1.99)$$

$$\partial_t \Delta Y(x, t) = D \partial_{xx} \Delta Y(x, t) + k_d \Delta O(x, t) - k_g \Delta Y(x, t) \quad (1.100)$$

se transforme dans le plan de Laplace selon :

$$p \Delta O(x, p) = D \partial_{xx} \Delta O(x, p) - k_d \Delta O(x, p) + k_g \Delta Y(x, p) \quad (1.101)$$

$$p \Delta Y(x, p) = D \partial_{xx} \Delta Y(x, p) + k_d \Delta O(x, p) - k_g \Delta Y(x, p) \quad (1.102)$$

avec pour conditions aux limites :

$$\Delta O(\delta, p) = 0, \Delta Y(\delta, p) = 0 \quad (1.103)$$

et :

$$-D \partial_x \Delta O(x, p)|_{x=0} = \Delta J_O(0, p), -D \partial_x \Delta Y(x, p)|_{x=0} = \Delta J_Y(0, p) = 0 \quad (1.104)$$

dont la résolution mène pour l'espèce O à :

$$M_O(p) = \frac{\Delta O(0, p)}{\Delta J_O(0, p)} = \frac{1}{(1+K)m} \left(\frac{\text{th} \sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}} + \frac{K \text{th} \sqrt{\tau(p+k)}}{\sqrt{\tau(p+k)}} \right) \quad (1.105)$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D}, k = k_d + k_g, K = \frac{k_d}{k_g} \quad (1.106)$$

Bibliography

- [1] ANDRIEUX, C. P. Transferts électroniques et réactions chimiques associées. In *Réactions électrochimiques. Applications, Actes de l'École d'Électrochimie du CNRS* (Les Houches, 1978), CNRS, Ed., pp. 232–260.
- [2] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [3] LEVART, E., AND SCHUHMAN, D. Sur la détermination générale de l'impédance de concentration (diffusion convective et réaction chimique) pour une électrode à disque tournant. *J. Electroanal. Chem.* 53 (1974), 77–94.