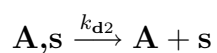
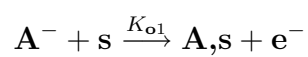
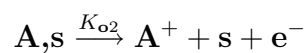
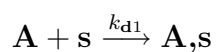


**Étude
de Réactions Electrochimiques
par Spectroscopie d'Impédance**



et



**RÉACTIONS
ÉLECTROCATALYTIQUES**

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 d'électrosorption-désorption chimique	5
1.1	Équations cinétiques	5
1.1.1	Réaction d'électrosorption-désorption chimique	5
1.1.2	Équations cinétiques	6
1.2	Étude sur EDT en régime stationnaire	7
1.2.1	Calcul de l'état stationnaire	7
1.2.2	Adimensionnalisation des équations stationnaires	8
1.2.3	Détermination des régimes limites	9
1.2.4	Construction d'un diagramme de zones cinétiques	12
1.2.5	Trajectoire en tension d'électrode	13
1.2.6	Trajectoire en vitesse de rotation d'électrode	15
1.3	Étude sur EDT par SIE	15
1.3.1	Calcul de l'impédance de la réaction d'électrosorption-désorption	15
1.3.2	Étude de l'impédance de la réaction d'électrosorption-désorption	21
1.3.3	Étude des différentes trajectoires	23
1.3.4	Modulation de la concentration des espèces	31
1.4	Fiche résumée	33
2	Réaction d'adsorption chimique-électrodésorption	35
2.1	Équations cinétiques	35
2.1.1	Réaction d'adsorption chimique-électrodésorption	35
2.1.2	Équations cinétiques générales	36
2.2	Étude sur EDT en régime stationnaire	36
2.2.1	Calcul de l'état stationnaire	36
2.2.2	Construction d'un diagramme de zone cinétique	37
2.3	Étude sur EDT par SIE	38
2.3.1	Calcul de l'impédance faradique de la réaction d'adsorption chimique-électrodésorption	38
2.3.2	Impédance de concentration de l'adsorbat	41
2.4	Étude de l'impédance de la réaction (AE)	42
2.4.1	Circuit électrique équivalent de l'impédance d'électrode	42
2.4.2	Formes possibles du graphe de Nyquist de l'impédance faradique	43
2.4.3	Construction d'un diagramme de zone d'impédance	43
2.4.4	Étude de différentes trajectoires en tension d'électrode	45
2.4.5	Modulation de la concentration des espèces	45

2.5	Fiche résumée	49
3	Réaction (EDAE)	51
3.1	Équations cinétiques	51
3.1.1	Réaction d'électrosorption-désorption chimique, adsorption chimique-électrodésorption	51
3.1.2	Équations cinétiques	51
3.2	Étude sur EDT en régime stationnaire	52
3.2.1	Calcul de l'état stationnaire	52
3.3	Étude sur EDT par SIE	53
3.3.1	Calcul de l'impédance de la réaction (EDAE)	53
3.3.2	Impédances de concentration de l'espèce A^-	54
3.3.3	Impédance de concentration des sites libres et de l'adsorbat	55
3.3.4	Circuit électrique équivalent de la réaction d'électrosorption désorption	56
3.3.5	Exemple d'évolution des impédances avec la tension	56

Chapter 1

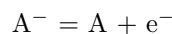
Réaction d'électrosorption-désorption chimique

On n'organise rationnellement que ce que l'on réorganise.
G. Bachelard [1].

1.1 Équations cinétiques

1.1.1 Réaction d'électrosorption-désorption chimique

Soit la réaction d'oxydation anodique d'une espèce A^- dissoute dans l'électrolyte et de bilan :



On suppose que le mécanisme de cette réaction comprend une étape d'électrosorption [2, 3] :



suivie d'une étape de désorption chimique de l'adsorbat A :



On suppose que les deux étapes de la réaction d'électrosorption-désorption (appelée réaction (ED) par la suite) sont cinétiquement irréversibles. Les espèces A^- et A sont deux espèces présentes dans l'électrolyte mais la concentration en A n'intervient pas dans la cinétique de la réaction lorsque les étapes sont supposées cinétiquement irréversibles. La phase adsorbée comprend des sites libres s et des sites recouverts par l'adsorbat A qui sont notés A. Ce mécanisme décrit l'oxydation anodique d'un métal si l'adsorbat passe dans l'électrolyte en emportant un atome M selon :



Le bilan des réactions (1.1)-(1.2) et (1.3)-(1.4) s'obtient en sommant les deux étapes de ces réactions et fait disparaître les intermédiaires réactionnels sites libres et adsorbats. Ces espèces nécessaires au déroulement de la réaction n'y sont pas consommées. Pour cette raison ce type de réaction est souvent appelé réaction électrocatalytique en électrochimie, en dehors de toute considération énergétique.

1.1.2 Équations cinétiques

Les vitesses des deux étapes s'écrivent :

$$v_1(t) = K_{o1}(t) A^-(0, t) s(t) = K_{o1}(t) A^-(0, t) \Gamma \theta_s(t) \quad (1.5)$$

avec :

$$K_{o1}(t) = k_{o1} \exp(\alpha_{o1} f E(t)) \quad (1.6)$$

et :

$$v_2(t) = k_{d2} A(t) = k_{d2} \Gamma \theta_A(t) \quad (1.7)$$

La densité de courant faradique est donnée par :

$$i_f(t) = F v_1(t) = F K_{o1}(t) A^-(0, t) \Gamma \theta_s(t) \quad (1.8)$$

et la densité de courant total par :

$$i(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad (1.9)$$

La vitesse de transformation de l'espèce A^- est donnée par :

$$v_{A^-}(t) = -v_1(t) \quad (1.10)$$

et celles des taux de recouvrement par :

$$v_s(t) = \frac{ds(t)}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_s(t)}{dt} = -v_1(t) + v_2(t) \quad (1.11)$$

$$v_A(t) = \frac{dA(t)}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_A(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \quad (1.12)$$

$$\theta_s(t) + \theta_A(t) = 1 \quad (1.13)$$

L'évolution de la concentration de l'espèce A^- dissoute est décrite, en absence de réactions chimiques en volume, et en présence d'électrolyte support par la loi de diffusion, convection :

$$\partial_t A^-(x, t) = (D_{A^-}) \partial_{xx} A^-(x, t) - V(x, t) \partial_x A^-(x, t) \quad (1.14)$$

Le flux interfacial de cette espèce est tiré de la condition limite :

$$J_{A^-}(0, t) = v_{A^-}(t) = -v_1(t) = -K_{o1}(t) A^-(0, t) \Gamma \theta_s(t) \quad (1.15)$$

On écrit que la concentration de l'espèce A^- est invariante loin de l'interface dans le cas d'un électrolyte supposé semi infini :

$$\forall t : A^-(\infty, t) = A^{-*} \quad (1.16)$$

On suppose enfin que le système électrode, électrolyte est au repos à l'instant initial. Dans l'électrolyte, la concentration des espèces électroactives est alors homogène :

$$\forall x : A^-(x, 0) = A^{-*} \quad (1.17)$$

1.2 Étude sur EDT en régime stationnaire

1.2.1 Calcul de l'état stationnaire

Les Éqs. (1.5)-(1.15) s'écrivent en régime stationnaire :

$$v_1 = K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s, \quad v_2 = k_{d2} \Gamma \theta_A \quad (1.18)$$

$$\frac{ds}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_s}{dt} = -v_1 + v_2 = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{dA}{dt} = \Gamma \frac{d\theta_A}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad (1.20)$$

avec :

$$\theta_s + \theta_A = 1 \quad (1.21)$$

La densité de courant s'écrit à l'aide de (1.8) :

$$i_f = F v_1 = F K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s \quad (1.22)$$

L'utilisation des résultats de la théorie de Levich conduit pour une électrode tournant à la vitesse angulaire Ω dans un fluide de viscosité cinématique ν et pour l'espèce volumique A^- à l'expression suivante :

$$J_{A^-}(0) = -(m_{A^-})(A^{-*} - A^-(0)) = v_{A^-} = -v_1 = -K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s \quad (1.23)$$

avec :

$$m_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{\delta_{A^-}}, \quad \delta_{A^-} = 1,611 D_{A^-}^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad (1.24)$$

En utilisant (1.18), (1.19) et compte tenu de (1.21) on obtient la loi d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat avec la tension d'électrode :

$$\theta_A = \frac{K_{o1} A^-(0)}{K_{o1} A^-(0) + k_{d2}}, \quad \theta_s = \frac{k_{d2}}{K_{o1} A^-(0) + k_{d2}} \quad (1.25)$$

De (1.22) et (1.23) on tire :

$$-(m_{A^-})(A^{-*} - A^-(0)) = -\frac{i_f}{F} \quad (1.26)$$

En remplaçant θ_s par son expression (1.25) dans (1.22) on obtient l'équation de la densité de courant en fonction de la concentration interfaciale en A^- :

$$i_f = \frac{F \Gamma K_{o1} A^-(0) k_{d2}}{K_{o1} A^-(0) + k_{d2}} \quad (1.27)$$

L'expression de la concentration interfaciale en A^- s'obtient par exemple en éliminant i_f entre (1.26) et (1.27). On obtient l'équation du second degré :

$$\frac{K_{o1}}{k_{d2}} A^-(0)^2 + \left(1 - \frac{K_{o1} A^{-*}}{k_{d2}} + \frac{K_{o1} \Gamma}{m_{A^-}}\right) A^-(0) - A^{-*} = 0 \quad (1.28)$$

L'expression de la densité de courant peut s'obtenir en reportant la valeur de la racine positive de cette équation dans (1.27) ⁽¹⁾. Deux exemples de comportements stationnaires de la réaction (ED) sont présentés sur les Figs. 1.1 et 1.2. Ils

¹ Les deux racines de l'équation du deuxième degré sont de signes différents, et la racine qui possède un sens physique est la plus grande des deux.

montrent que le plateau de courant observé aux tensions les plus élevées peut correspondre soit à un palier limite de transport de A^- par diffusion, convection et une concentration interfaciale en A^- qui tend vers zéro (Fig. 1.1) soit à un palier limite de désorption et un taux de recouvrement en adsorbat A qui tend vers un (Fig. 1.2).

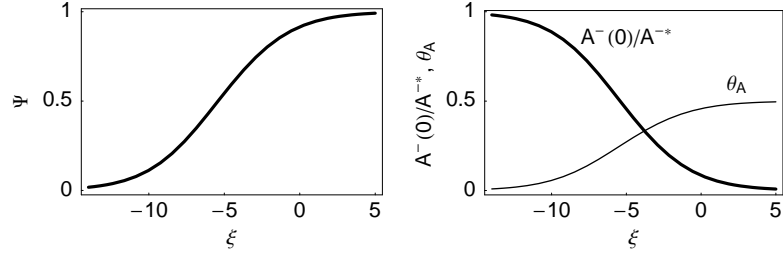


Figure 1.1: Exemple de comportement stationnaire de la réaction (ED) : cas d'un palier limite de transport de A^- . $\xi = fE$; $k_{o1} = 2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 10^5 \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{-*} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

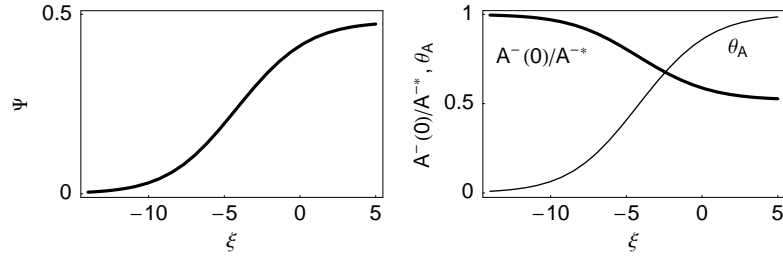


Figure 1.2: Exemple de comportement stationnaire de la réaction (ED) : cas d'un palier limite de désorption. $k_{o1} = 5 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{d2} = 2,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; autres paramètres : mêmes valeurs que pour la Fig. 1.1.

1.2.2 Adimensionnalisation des équations stationnaires

Les Éqs. (1.25)-(1.28) se réécrivent, en utilisant les variables adimensionnelles présentées dans le Tab. 1.1 :

$$\theta_A = \frac{\kappa A}{1 + \kappa A}, \quad \theta_s = \frac{1}{1 + \kappa A} \quad (1.29)$$

$$\kappa A^2 + (1 - \kappa + \Lambda) A - 1 = 0 \quad (1.30)$$

$$\Psi = \frac{\Lambda A}{1 + \kappa A} = 1 - A \quad (1.31)$$

La solution de (1.30) possédant un sens physique s'écrit :

$$A = \frac{-(1 - \kappa + \Lambda) + \sqrt{(1 - \kappa + \Lambda)^2 + 4\kappa}}{2\kappa} \quad (1.32)$$

Table 1.1: Définition des variables adimensionnelles.

Type de variable	Variables adimensionnelles
constantes cinétiques	$\Lambda = K_{o1} \Gamma / m_{A^-}$ $\kappa = K_{o1} A^{-*} / k_{d2}$
concentration interfaciale	$A = A^-(0) / A^{-*}$
densité de courant	$\Psi = i_f / (F A^{-*} m_{A^-})$

La constante Λ est le rapport du terme $K_{o1} \Gamma$, produit de la constante électrochimique K_{o1} et du nombre de sites par unité de surface Γ , qui caractérise la vitesse de la réaction de transfert électronique de la première étape, et de m_{A^-} , coefficient de transport de matière par diffusion et convection de l'espèce A^- . Ainsi Λ élevé indique soit un produit $K_{o1} \Gamma$ élevé, soit un coefficient de transport m_{A^-} petit (obtenu pour D_{A^-} petit ou pour δ_{A^-} élevé, c'est-à-dire pour une faible vitesse de rotation de l'électrode). La constante κ est le rapport du terme $K_{o1} A^{-*}$, produit de la constante électrochimique K_{o1} et de A^{-*} concentration initiale en A^- , qui caractérise la vitesse de la réaction de transfert électronique de la première étape, et de k_{d2} constante cinétique qui caractérise l'étape de désorption.

1.2.3 Détermination des régimes limites

Courant limite de transfert électronique : i_t

Supposons que le coefficient de transport de matière m_{A^-} de l'espèce A^- soit grand ainsi que la constante de désorption k_{d2} , alors Λ et κ tendent vers zéro et l'on a : $\lim_{\kappa, \Lambda \rightarrow 0} A =$ indétermination de la forme $0/0$ que l'on peut lever par un développement limité :

$$\sqrt{(1 - \kappa + \Lambda)^2 + 4\kappa} = (1 - \kappa + \Lambda) \sqrt{1 + \frac{4\kappa}{(1 - \kappa + \Lambda)^2}} \approx (1 - \kappa + \Lambda) \left(1 + \frac{2\kappa}{(1 - \kappa + \Lambda)^2}\right) \quad (1.33)$$

et :

$$\lim_{\kappa, \Lambda \rightarrow 0} A = \frac{2\kappa}{1 - \kappa + \Lambda} \frac{1}{2\kappa} = \frac{1}{1 - \kappa + \Lambda} \quad (1.34)$$

Table 1.2: Conditions de définition des régimes limites.

Régime	Condition sur les concentrations			Condition sur les constantes cinétiques			Ψ_{lim}
	A	θ_s	θ_A	K_{o1}	k_{d2}	m_{A^-}	
i_t	1	1	0	—	∞	∞	Λ
i_{des}	—	0	1	—	0	—	Λ/κ
i_{dif}	0	—	—	∞	∞	—	1
i_{tdes}	1	—	—	—	—	∞	$\Lambda/(1 + \kappa)$
i_{tdif}	—	1	0	—	∞	—	$\Lambda/(1 + \Lambda)$

et :

$$\Psi_t = \lim_{\kappa, \Lambda \rightarrow 0} \Psi = \frac{\Lambda}{\kappa + 1/A} = \frac{\Lambda}{\kappa + 1 - \kappa + \Lambda} = \frac{\Lambda}{1 + \Lambda} = \Lambda \quad (1.35)$$

On peut trouver directement ce résultat en remarquant que l'appauvrissement interfacial en A^- est négligeable et que la concentration en sites libres est égale à l'unité dans les conditions de définition du régime limite de transfert électronique. Le courant limite de transfert i_t est donné par :

$$i_t = F \Gamma K_{o1} A^{-*} \quad (1.36)$$

ou sous forme adimensionnelle :

$$\Psi_t = \frac{F \Gamma K_{o1} A^{-*}}{F A^{-*} m_{A^-}} = \Lambda \quad (1.37)$$

Une droite de pente $\alpha_{o1} f / \ln 10$ et d'ordonnée à l'origine $\log(F k_{o1} A^{-*})$ est observable dans le plan de Tafel lorsque le courant faradique est approximable par le courant limite de transfert électronique.

Courant limite de désorption de A : i_{des}

Lorsque la constante cinétique de la seconde étape k_{d2} est très faible, κ tend vers l'infini et Λ/κ tend vers zéro. On a :

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} A = \frac{\kappa + \kappa}{2 K} = 1 \quad (1.38)$$

$$\Psi_{des} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \Psi = \frac{\Lambda}{\kappa + 1/A} = \frac{\Lambda}{\kappa + 1} = \frac{\Lambda}{\kappa} \quad (1.39)$$

Le régime cinétique est un régime cinétique de désorption. On peut retrouver ce résultat en remarquant que le coefficient de recouvrement de l'adsorbant est égal à l'unité lorsque la constante cinétique de désorption est très faible. Le courant limite de désorption est donné par :

$$i_t = i_{des} = F v_1 = F v_2 = F k_{d2} \Gamma \quad (1.40)$$

et :

$$\Psi_{des} = \frac{F k_{d2} \Gamma}{F A^{-*} m_{A^-}} = \frac{\Lambda}{\kappa} \quad (1.41)$$

Courant limite de transport de A^- : i_{dA^-}

Le régime cinétique est limité par le transport de A^- lorsque la constante de transport de matière m_{A^-} est très petite devant K_{o1} et k_{d2} , Λ tend alors vers l'infini et l'on a : $\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} A =$ forme indéterminée $\infty - \infty$ que l'on lève par le même développement limité qu'en 1.2.3 :

$$\lim_{\Lambda \rightarrow \infty} A = \frac{1}{1 - \kappa + \Lambda} = 0 \quad (1.42)$$

et :

$$\Psi_{dif} = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \Psi = \frac{\Lambda}{\kappa + 1/A} = \frac{\Lambda}{\kappa + 1 - \kappa + \Lambda} = \frac{\Lambda}{1 + \Lambda} = 1 \quad (1.43)$$

La concentration interfaciale en A^- tend vers zéro lorsque le régime cinétique est limité par le transport de matière et la valeur du courant limite de transport de A^- peut aussi s'obtenir en faisant $A^-(0) = 0$ dans (1.26). On obtient :

$$i_{\text{dif}} = F A^{-*} m_{A^-} \quad (1.44)$$

et :

$$\Psi_{\text{dif}} = \frac{F A^{-*} m_{A^-}}{F A^{-*} m_{A^-}} = 1 \quad (1.45)$$

On peut définir également un régime de cinétique mixte de transfert-désorption et un régime mixte de transfert-diffusion (Tab. 1.2).

Régime mixte de transfert-désorption

Le régime mixte de transfert-désorption est obtenu lorsque le coefficient de transport de matière m_{A^-} est grand (Tab. 1.2), c'est-à-dire lorsque le transport de matière est suffisamment "rapide" pour que l'appauvrissement interfaciale en A^- soit faible. Dans ce cas Λ tend vers zéro et :

$$\lim_{\Lambda \rightarrow 0} A = \frac{-(1-\kappa) + \sqrt{(1-\kappa)^2 + 4K}}{2K} = \frac{-(1-\kappa) + \sqrt{(1+\kappa)^2}}{2K} = \frac{2K}{2K} = 1 \quad (1.46)$$

et :

$$\Psi_{\text{tdes}} = \lim_{\Lambda \rightarrow 0} \Psi = \frac{\Lambda}{1+\kappa} \quad (1.47)$$

On peut retrouver ce résultat en déterminant directement l'équation de la densité de courant du mécanisme d'électrosorption-désorption en négligeant l'appauvrissement interfacial en A^- , c'est-à-dire en remplaçant $A^-(0)$ par A^{-*} dans (1.27) :

$$i_{\text{tdes}} = \frac{F \Gamma K_{o1} A^{-*} k_{d2}}{K_{o1} A^{-*} + k_{d2}} \quad (1.48)$$

ou A par 1 dans (1.31).

Régime mixte de transfert-transport de A^-

Le régime mixte de transfert-transport de A^- est obtenu lorsque k_{d2} est grand, c'est-à-dire lorsque la constante de désorption est suffisamment grande que pour le taux de recouvrement en adsorbat soit nul. Dans ce cas κ tend vers zéro et $\lim_{\kappa \rightarrow 0} A = (-(1+\Lambda) + (1+\Lambda))/(2K)$ est de la forme indéterminée 0/0 levée en utilisant le même développement limité que précédemment :

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} A = \frac{1}{1-\kappa+\Lambda} \quad (1.49)$$

et :

$$\Psi_{\text{tdif}} = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \Psi = \frac{\Lambda}{\kappa + 1/A} = \frac{\Lambda}{\kappa + 1 - \kappa + \Lambda} = \frac{\Lambda}{1 + \Lambda} \quad (1.50)$$

On peut retrouver ce résultat en déterminant directement l'équation de la densité de courant du mécanisme d'électrosorption-désorption se déroulant sur une électrode libre de tout adsorbat, c'est-à-dire l'équation de la densité de courant d'une réaction redox non inversible dont on décrit la surface en tenant compte de sites réactionnels.

Régime mixte de transport de A^- -désorption

Ce régime correspond à l'union des deux régimes de transport et de désorption.

1.2.4 Construction d'un diagramme de zones cinétiques

On peut à l'aide des équations des différents régimes limites chercher les régions de l'espace paramétrique du modèle cinétique de la réaction d'électrosorption-désorption chimique dans lesquelles le comportement potentiostatique du régime global est voisin d'un régime limite. On dit que le régime cinétique de la réaction d'électrode est assimilable à celui d'un régime limite lorsque l'écart relatif entre le courant limite correspondant i_{lim} et celui du courant global i est inférieur ou égal à ϵ , c'est-à-dire dans le cas où $\Psi_{\text{lim}} > \Psi$ lorsque :

$$\frac{i_{\text{lim}} - i_f}{i_{\text{lim}}} \leq \epsilon \Leftrightarrow \frac{\Psi_{\text{lim}} - \Psi}{\Psi_{\text{lim}}} \leq \epsilon \Leftrightarrow \frac{\Psi}{\Psi_{\text{lim}}} \geq 1 - \epsilon \quad (1.51)$$

Zone de transfert électronique

Le régime global est assimilable à celui du régime limite de transfert lorsque :

$$\frac{i_f}{i_t} = \frac{\Psi}{\Psi_t} = \frac{A}{1 + K A} \geq 1 - \epsilon \quad (1.52)$$

d'où l'on peut tirer l'équation de la limite de la zone de transfert électronique après avoir remplacé A par son expression en fonction de κ et Λ . On trouve :

$$\Lambda \leq \frac{(\epsilon + 1)(\epsilon - \kappa)}{\epsilon + 1 - \kappa} \quad (1.53)$$

Zone de désorption

Le régime global est assimilable à celui du régime limite de désorption lorsque :

$$\frac{i_f}{i_{\text{des}}} = \frac{\Psi}{\Psi_{\text{des}}} = \frac{K A}{1 + K A} \geq 1 - \epsilon \quad (1.54)$$

d'où l'on peut tirer l'équation de la limite de la zone de désorption qui s'écrit :

$$\Lambda \leq (\epsilon + 1)(\kappa - 1/\epsilon) \quad (1.55)$$

Si l'on compare l'Éq. (1.29) et l'Éq. (1.54) on constate que :

$$\frac{\Psi}{\Psi_{\text{des}}} = \theta_A \quad (1.56)$$

c'est-à-dire que la zone de régime limite de désorption est équivalente à la zone de prédominance de l'adsorbat A . Dans cette zone le taux de recouvrement en adsorbat θ_A est supérieur à $1 - \epsilon$, c'est-à-dire à 95 % si $\epsilon = 5$ %.

Zone de transport de A^-

Le régime global est assimilable à celui du régime limite de transport de A^- lorsque :

$$\frac{i_f}{i_{\text{dif}}} = \frac{\Psi}{\Psi_{\text{dif}}} = \Psi = \frac{\Lambda A}{1 + \kappa A} \geq 1 - \epsilon \quad (1.57)$$

d'où l'on peut tirer l'équation de la limite de la zone de transport de A^- qui s'écrit :

$$\Lambda \geq \frac{\kappa}{1 + \epsilon} + \frac{1}{\epsilon} \quad (1.58)$$

Si l'on compare l'Éq. (1.57) et l'Éq. (1.31) on constate que :

$$\frac{\Psi}{\Psi_{\text{dif}}} = \Psi = 1 - A \geq 1 - \epsilon \quad (1.59)$$

c'est-à-dire que la zone de régime limite de transport de A^- est équivalente à la zone où la concentration interfaciale en A^- est voisine de zéro. Dans cette zone la concentration interfaciale en A^- est inférieure à ϵ fois la concentration à l'infini A^{-*} .

Zone de transfert-désorption

Le régime global est voisin du régime limite mixte de transfert-désorption lorsque :

$$\frac{i_f}{i_{\text{tdes}}} = \frac{\Psi}{\Psi_{\text{tdes}}} = \frac{A(1 + \kappa)}{1 + \kappa A} \geq 1 - \epsilon \quad (1.60)$$

d'où l'on peut tirer l'équation de la limite de la zone de transfert-désorption qui s'écrit :

$$\Lambda \leq \frac{\epsilon(1 + \epsilon)(1 + \kappa)^2}{1 + \epsilon + \epsilon\kappa} \quad (1.61)$$

Zone de transfert-transport de A^-

Le régime global est assimilable à celui du régime limite mixte de transfert-transport de A^- lorsque :

$$\frac{i_f}{i_{\text{tdif}}} = \frac{\Psi}{\Psi_{\text{tdif}}} = \frac{A(1 + \Lambda)}{1 + \kappa A} \geq 1 - \epsilon \quad (1.62)$$

d'où l'on peut tirer l'équation de la limite de la zone de transfert-transport de A^- qui s'écrit :

$$\kappa \leq \frac{\epsilon(1 + \epsilon)(1 + \Lambda)^2}{1 + \epsilon + \epsilon\Lambda} \quad (1.63)$$

Le diagramme de zones cinétiques du mécanisme d'électrosorption dans le plan $\log \Lambda$, $\log \kappa$ est présenté sur la Fig. 1.3.

1.2.5 Trajectoire en tension d'électrode

Si l'on donne des valeurs aux différents paramètres cinétiques du mécanisme k_{o1} , α_{o1} , A^{-*} , k_{d2} , D_{A^-} , T , à la tension E d'électrode et à la vitesse de rotation Ω ,

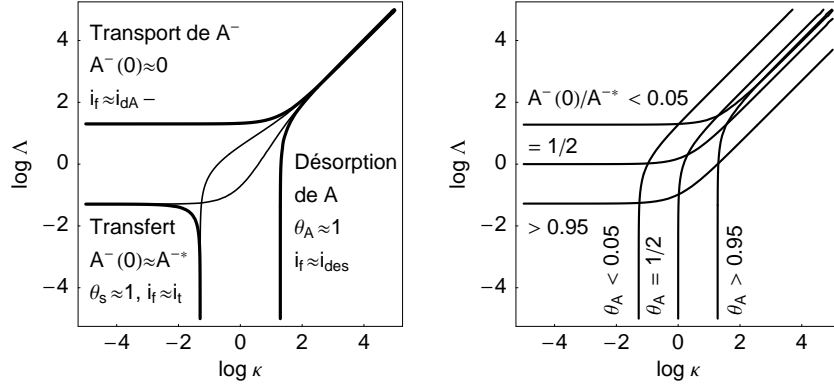


Figure 1.3: Diagramme de zones cinétiques et courbes d'isoconcentration de la réaction (ED) en régime stationnaire.

on peut calculer les valeurs des variables adimensionnelles Λ et κ d'après leurs définitions (Tab. 1.1) :

$$\Lambda = \frac{K_{o1} \Gamma}{m_{A^-}} = \frac{k_{o1} \Gamma}{m_{A^-}} \exp(\alpha_{o1} f E) \quad (1.64)$$

$$\kappa = \frac{K_{o1} A^{-*}}{k_{d2}} = \frac{k_{o1} A^{-*}}{k_{d2}} \exp(\alpha_{o1} f E) \quad (1.65)$$

et porter le point correspondant dans le plan $\log \Lambda$, $\log \kappa$. Il est possible d'utiliser une expression approchée de la densité de courant lorsque le point est à l'intérieur d'une des zones de cinétique limite. Si l'on fait varier la tension d'électrode pour un jeu donné des valeurs des paramètres cinétiques et de la vitesse de rotation de l'électrode, le point se déplace dans le plan $\log \Lambda$, $\log \kappa$ selon une trajectoire dont l'équation s'obtient en éliminant la tension E entre les Éqs. (1.64) et (1.65). De (1.64) on tire :

$$\alpha_{o1} f E = \ln \frac{k_{d2} \kappa}{k_{o1} A^{-*}} \quad (1.66)$$

qui remplacé dans (1.65) mène à :

$$\Lambda = \frac{k_{d2} \Gamma \kappa}{A^{-*} m_{A^-}} \quad (1.67)$$

Les trajectoires en tension du modèle sont, dans le plan $\log \Lambda$, $\log \kappa$, des droites de pente 1, d'ordonnée à l'origine $\log(\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-}))$ et d'équation :

$$\log \Lambda = \log \kappa + \log \frac{\Gamma k_{d2}}{A^{-*} m_{A^-}} \quad (1.68)$$

L'étude du diagramme de zones de la Fig. 1.3 montre que le mécanisme d'électrosorption présente trois comportements différents selon la valeur de l'ordonnée à l'origine de la trajectoire en tension. Lorsque $\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-}) \gg 1$ la courbe densité de courant, tension i , E correspond à la séquence de régimes cinétiques :

transfert \rightarrow transfert-transport de $A^- \rightarrow$ transport de A^- .

L'étape de transport de A^- limite, ou contrôle, le processus électrochimique lorsque la tension de l'électrode augmente, la concentration interfaciale en A^- tend vers zéro alors que celle de l'adsorbat A tend vers une valeur constante (Fig. 1.4 haut).

Pour les valeurs de $\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-}) \ll 1$, la courbe densité de courant, tension i , E correspond à la séquence :

transfert \rightarrow transfert-désorption de $A \rightarrow$ désorption de A .

La désorption de A devient l'étape limitante du processus global lorsque la tension augmente. Le taux de recouvrement en adsorbat tend vers l'unité alors que la concentration interfaciale en A^- tend vers une valeur constante (Fig. 1.4 milieu). Un comportement intermédiaire est obtenu lorsque la valeur du coefficient de recouvrement en adsorbat tend vers l'unité et que la concentration en A^- tend simultanément vers zéro (Fig. 1.4 bas). Dans ce cas les paliers limites de transport de A^- et de désorption sont égaux :

$$A^{-*} m_{A^-} = k_{d2} \Gamma \Leftrightarrow \kappa = \Lambda \quad (1.69)$$

et la courbe densité de courant, tension i , E correspond à la séquence :

transfert \rightarrow transfert-transport de A^- -désorption de $A \rightarrow$ transport de A^- -désorption de A .

1.2.6 Trajectoire en vitesse de rotation d'électrode

Il est possible de fixer la valeur de la tension d'électrode et de faire varier la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant. La trajectoire en vitesse de rotation d'électrode est, dans le plan $\log \Lambda$, $\log \kappa$, une droite verticale puisque κ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode. L'efficacité de cette commande expérimentale est faible comme le montre la trajectoire présentée sur le diagramme de zones de la Fig. 1.5 et calculée pour une vitesse de rotation qui varie de 10 rd s^{-1} à 10^3 rd s^{-1} .

1.3 Étude sur EDT par SIE

1.3.1 Calcul de l'impédance de la réaction d'électrosorption-désorption

Structure de l'impédance faradique

La relation (1.8) montre que la densité de courant faradique est fonction du temps par l'intermédiaire de la tension d'électrode, de la concentration interfaciale en A^- et du taux de recouvrement en sites libres. Le développement en série de Taylor limité au premier ordre de la densité de courant faradique s'écrit :

$$\Delta i_f(t) = \partial_E i_f \Delta E(t) + \partial_{A^-} i_f \Delta A^-(0, t) + \partial_{\theta_s} i_f \Delta \theta_s(t) \quad (1.70)$$

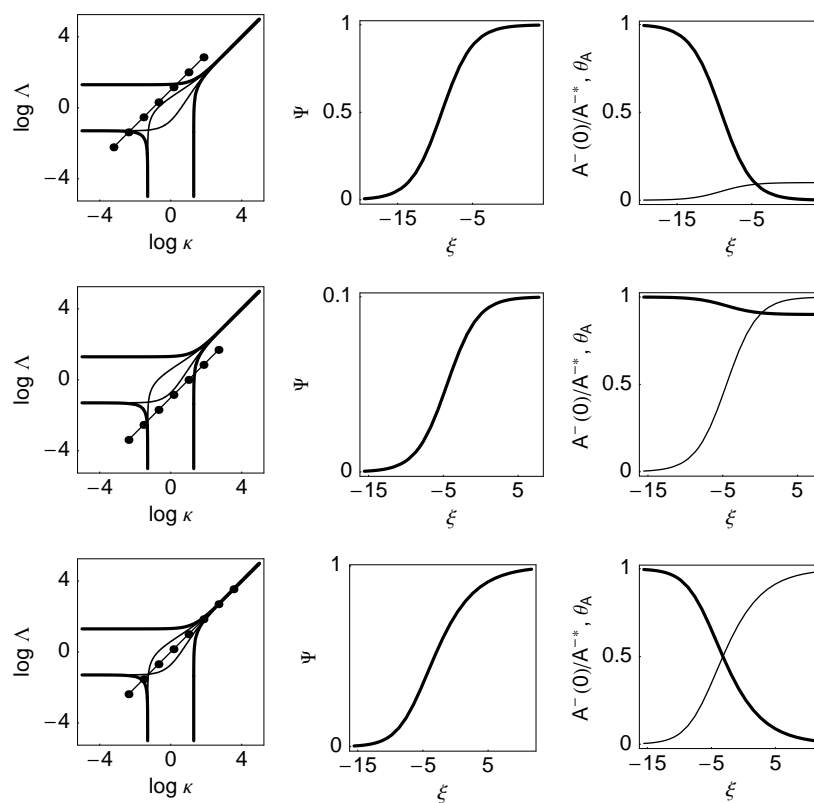


Figure 1.4: Différents comportements stationnaires de la réaction (ED) : diagramme de zones et trajectoire correspondante; évolution avec la tension d'électrode de la densité de courant, de la concentration interfaciale en A^- et du taux de sites recouverts par l'adsorbat A : $\alpha_{o1} = 1/2$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$: - haut : $k_{o1} = 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{d2} = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; - milieu : $k_{o1} = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{d2} = 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$; - bas : $k_{o1} = 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{d2} = 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

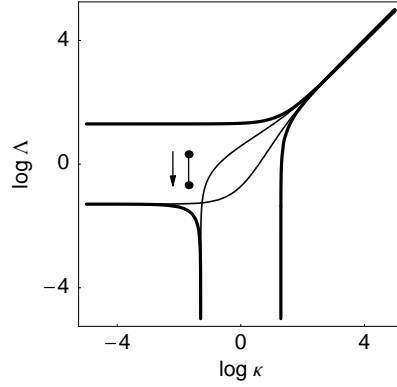


Figure 1.5: Diagramme de zones cinétiques et trajectoire en vitesse de rotation d'électrode calculée pour : $k_{o1} = 2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 10^6 \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$; $E = -0,2 \text{ V}$; $\Omega_{\min} = 10 \text{ rd s}^{-1}$; $\Omega_{\max} = 1000 \text{ rd s}^{-1}$. La flèche indique le sens de l'augmentation de la vitesse de rotation de l'EDT. Concentration interfaciale en A en traits épais, taux de recouvrement en adsorbat A en traits fins.

ou aussi :

$$\Delta i_f(t) = F \Delta v_1(t) = F (\partial_E v_1 \Delta E(t) + \partial_{A^-} v_1 \Delta A^-(0, t) + \partial_{\theta_s} v_1 \Delta \theta_s(t)) \quad (1.71)$$

avec :

$$\partial_E i_f = \frac{\partial i_f}{\partial E}, \quad \partial_{A^-} i_f = \frac{\partial i_f}{\partial A^-}, \quad \partial_{\theta_s} i_f = \frac{\partial i_f}{\partial \theta_s} \quad (1.72)$$

$$\partial_E v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial E}, \quad \partial_{A^-} v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial A^-}, \quad \partial_{\theta_s} v_1 = \frac{\partial v_1}{\partial \theta_s} \quad (1.73)$$

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

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_{A^-} i_f \Delta A^-(0, p) + \partial_{\theta_s} i_f \Delta \theta_s(p) \quad (1.74)$$

qui montre que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert, de l'impédance de concentration de A^- et de celle des sites libres ⁽²⁾ :

$$Z_f(p) = R_t + Z_{A^-}(p) + Z_s(p) \quad (1.75)$$

avec :

$$R_t = \frac{1}{\partial_E i_f} \quad (1.76)$$

$$Z_{A^-}(p) = -\frac{\partial_{A^-} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{A^-} i_f \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.77)$$

$$Z_s(p) = -\frac{\partial_{\theta_s} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{\theta_s} i_f \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.78)$$

² L'impédance faradique contient un terme d'impédance de concentration des sites recouverts par l'adsorbat A si l'on suppose que l'étape d'électrosorption est inversible.

Calcul des dérivées partielles

On calcule :

$$\partial_E i_f = F \partial_E v_1 = f F \alpha_{o1} K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s = \alpha_{o1} f i_f \quad (1.79)$$

$$\partial_{A^-} i_f = F \partial_{A^-} v_1 = F K_{o1} \Gamma \theta_s \quad (1.80)$$

$$\partial_{\theta_s} i_f = F \partial_{\theta_s} v_1 = F K_{o1} A^-(0) \Gamma \quad (1.81)$$

d'où l'on tire :

$$R_t = \frac{1}{f F \alpha_{o1} K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s} = \frac{1}{\alpha_{o1} f i_f} \quad (1.82)$$

$$Z_{A^-}(p) = -R_t F K_{o1} \Gamma \theta_s \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{1}{\alpha_{o1} f A^-(0)} \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.83)$$

$$Z_s(p) = -R_t F K_{o1} A^-(0) \Gamma \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{1}{\alpha_{o1} f \theta_s} \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.84)$$

On vérifie à l'aide de (1.82) que :

$$R_t i_f = \frac{1}{\alpha_{o1} f} = \text{cte} \quad (1.85)$$

puisque seule une étape de la réaction (ED) est électrochimique et que les deux étapes sont supposées cinétiquement irréversibles [6].

Impédance de concentration de l'espèce A^-

L'équation de diffusion convection (1.14) s'écrit aux perturbations, lorsque l'on néglige le terme de convection devant celui de diffusion, selon :

$$\partial_t \Delta A^-(x, t) = D_{A^-} \partial_{xx} \Delta A^-(x, t) \quad (1.86)$$

avec la conditions de continuité à l'interface électrode | électrolyte :

$$\Delta J_{A^-}(0, t) = \Delta v_{A^-}(t) \quad (1.87)$$

D'où l'on déduit :

$$\Delta A^-(0, p) = M_{A^-}(p) \Delta J_{A^-}(0, p) = M_{A^-}(p) \Delta v_{A^-}(p) \quad (1.88)$$

où $M_{A^-}(p)$ a pour expression lorsque la réaction d'électrode est étudiée sur EDT :

$$M_{A^-}(p) = \frac{1}{m_{A^-}} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}}, \quad m_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{\delta_{A^-}}, \quad \tau_{dA^-} = \frac{\delta_{A^-}^2}{D_{A^-}} \quad (1.89)$$

Comme :

$$\Delta v_{A^-}(p) = -\Delta v_1(p) = -\frac{\Delta i_f(p)}{F} \quad (1.90)$$

on tire à l'aide de (1.88) :

$$\frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{M_{A^-}(p)}{F} \quad (1.91)$$

puis :

$$Z_{A^-}(p) = \frac{1}{f F m_{A^-} \alpha_{o1} A^-(0)} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} \quad (1.92)$$

L'impédance de concentration de l'espèce électroactive A^- est une impédance de diffusion convection dont la forme de son graphe de Nyquist est celle d'un quart de lemniscate [4] :

$$Z_{A^-} = R_{A^-} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} \quad (1.93)$$

Rappelons qu'une expression du type $R \text{th} \sqrt{\tau p} / \sqrt{\tau p}$ peut être prévue sans calcul pour l'impédance de concentration d'une espèce dissoute, pour des réactions multi-étapes étudiées sur EDT, lorsque les coefficients stœchiométriques de cette espèce et ceux des électrons sont dans le même rapport de proportionnalité [6]. Ce critère de simplicité est rempli puisqu'une seule étape de la réaction (ED) est électrochimique et que l'espèce A n'intervient pas dans l'étape chimique.

La résistance R_{A^-} de concentration, ou de diffusion de A^- est inversement proportionnelle à la concentration interfaciale en espèces A^- .

$$R_{A^-} = \frac{1}{f F m_{A^-} \alpha_{o1} A^-(0)} \quad (1.94)$$

Impédance de concentration des sites libres

L'équation d'évolution de la concentration en sites libres s linéarisée et transformée dans le plan de Laplace s'écrit :

$$\Gamma p \Delta \theta_s(p) = \Delta v_s(p) = -\Delta v_1(p) + \Delta v_2(p) \quad (1.95)$$

Après division par $\Delta i_f(p)$ il vient :

$$\Gamma p \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{\Delta v_1(p)}{\Delta i_f(p)} - \frac{\Delta v_2(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (1.96)$$

avec :

$$\Delta v_2(p) = k_{d2} \Gamma \Delta \theta_A(p) = -k_{d2} \Gamma \Delta \theta_s(p) \quad (1.97)$$

d'où l'on tire avec (1.71) :

$$\Gamma p \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} - k_{d2} \Gamma \frac{\Delta \theta_A(p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{1}{F} \quad (1.98)$$

et :

$$\frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{1}{F \Gamma (p + k_{d2})} \quad (1.99)$$

puis pour finir à l'aide de (1.78) et (1.81) :

$$Z_s(p) = \frac{1}{F f \alpha_{o1} \Gamma \theta_s (p + k_{d2})} = \frac{1}{f F \alpha_{o1} \Gamma \theta_s k_{d2} (1 + p/k_{d2})} \quad (1.100)$$

L'impédance de concentration des sites libres est une impédance du premier ordre dont le graphe de Nyquist est un demi-cercle centré sur l'axe des réels. Son expression s'écrit :

$$Z_s(p) = \frac{R_s}{1 + \tau_s p} \quad (1.101)$$

avec :

$$\tau_s = \frac{1}{k_{d2}}, \quad R_s = \frac{1}{F f \alpha_{o1} \Gamma \theta_s k_{d2}} \quad (1.102)$$

La résistance de concentration des sites libre est inversement proportionnelle à la concentration en sites libres. La pulsation caractéristique du sommet de l'arc de cercle de l'impédance de concentration des sites libres est égale à la constante de vitesse de l'étape de désorption ⁽³⁾ :

$$\omega_c = k_{d2} \quad (1.103)$$

et le paramétrage en fréquence de l'impédance de concentration des sites libres ne dépend que de la valeur de la constante de désorption et est donc indépendant de la tension d'électrode.

Résistance de polarisation

L'impédance faradique s'écrit :

$$Z_f(p) = R_t + Z_{A^-}(p) + Z_s(p) = R_t + R_{A^-} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} + \frac{R_s}{1 + \tau_s p} \quad (1.104)$$

et la résistance de polarisation est donnée par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f = R_t + \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{A^-} + \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_s = R_t + R_{A^-} + R_s \quad (1.105)$$

Circuit électrique équivalent de la réaction d'électrosorption désorption

L'expression de l'impédance de concentration des sites s :

$$Z_s(p) = \frac{R_s}{1 + \tau_s p} \quad (1.106)$$

est celle d'un circuit électrique RC parallèle dont les valeurs des composants sont données par :

$$R_s = \frac{1}{\alpha_{o1} f F \Gamma \theta_s k_{d2}}, \quad C_s = \frac{\tau_s}{R_s} = \alpha_{o1} f F \Gamma \theta_s \quad (1.107)$$

Le circuit électrique équivalent de la réaction d'électrosorption-désorption est présenté sur la Fig. 1.6 lorsque l'on tient compte de la capacité de double couche en parallèle avec l'impédance faradique.

Formes des graphes de l'impédance faradique

La forme du graphe de l'impédance faradique dépend des valeurs des résistances R_t , R_{A^-} et R_s et du paramétrage en fréquence des impédances de concentration c'est-à-dire des valeurs de τ_{dA^-} et τ_s . Quelques unes des formes envisageables *a priori* sont présentées sur la Fig. 1.7 lorsque deux des trois résistances sont de même ordre de grandeur.

³ Ce résultat est remarquable et suggère une méthode de mesure de la constante de vitesse de désorption k_{d2} . Il n'est malheureusement pas généralisable aux cas de mécanismes plus compliqués

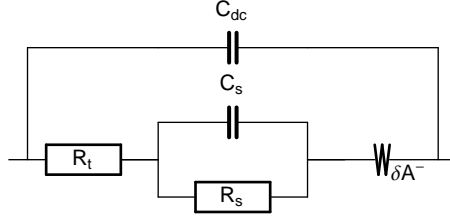


Figure 1.6: Circuit électrique équivalent de l'impédance de la réaction (ED).

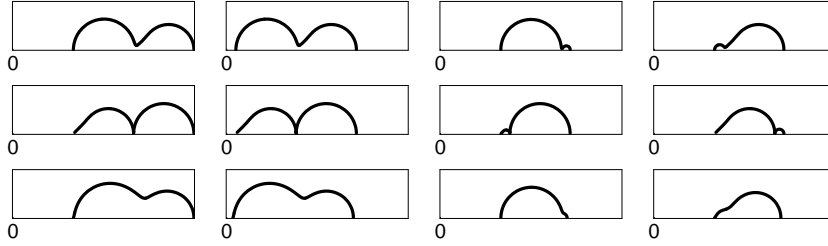


Figure 1.7: Différentes allures du graphe de Nyquist de l'impédance faradique de la réaction (ED). Haut : $\tau_{dA^-}/\tau_s = 10^4$; de gauche à droite : $R_t \approx R_{A^-} \approx R_s$; $R_t \ll R_{A^-} \approx R_s$; $R_{A^-} \ll R_t \approx R_s$; $R_s \ll R_t \approx R_{A^-}$. Milieu : $\tau_{dA^-}/\tau_s = 10^{-4}$; de gauche à droite : $R_t \approx R_{A^-} \approx R_s$; $R_t \ll R_{A^-} \approx R_s$; $R_{A^-} \ll R_t \approx R_s$; $R_s \ll R_t \approx R_{A^-}$. Bas : $\tau_{dA^-}/\tau_s = 10^2$; de gauche à droite : $R_t \approx R_{A^-} \approx R_s$; $R_t \ll R_{A^-} \approx R_s$; $R_{A^-} \ll R_t \approx R_s$; $R_s \ll R_t \approx R_{A^-}$.

Ces formes d'impédance faradique ne sont pas obligatoirement observables. Les expressions (1.89) et (1.102) montrent que les valeurs des deux constantes de temps τ_{dA^-} et τ_s peuvent être choisies de manière indépendantes contrairement aux trois résistances R_t , R_{A^-} et R_s qui sont liées par les relations (1.82), (1.86) et (1.94). L'étude des formes des graphes de l'impédance faradique que le mécanisme d'électrosorption désorption peut présenter est l'objet du chapitre suivant.

1.3.2 Étude de l'impédance de la réaction d'électrosorption-désorption

Construction d'un diagramme de zones d'impédance

L'étude du mécanisme en régime stationnaire a montré qu'il présentait différents comportements selon les valeurs de ses paramètres cinétiques et la Fig. 1.7 montrent que différentes formes de graphe d'impédance peuvent être envisagées. La synthèse de ces résultats peut se réaliser en construisant un diagramme de zones d'impédance. Les expressions des résistances de concentration R_{A^-} et R_s montrent que leurs valeurs sont fonctions des concentrations des espèces (Tab. 1.3).

Le module de l'impédance de concentration de l'espèce A^- et celui des sites libres décroît continuellement lorsque la fréquence augmente et les résistances de concentration sont utilisables comme critère de construction de diagramme de zones d'impédance. On cherche à déterminer les zones de l'espace des

Table 1.3: Définition des zones d'impédance.

Expression limite	Résistance R_i	Résistance adimensionnelle R_i/R_t
R_t	R_t	1
Z_{A^-}	$\frac{R_t K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}}$	$\frac{\Lambda}{1 + \kappa A}$
Z_s	$\frac{R_t K_{o1} A^-(0)}{k_{d2}}$	κA
$R_t + Z_{A^-}$	$R_t \left(1 + \frac{K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}} \right)$	$1 + \frac{\Lambda}{1 + \kappa A}$
$R_t + Z_s$	$R_t \left(1 + \frac{K_{o1} A^-(0)}{k_{d2}} \right)$	$1 + \kappa A$
$Z_{A^-} + Z_s$	$R_t \left(\frac{K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}} + \frac{K_{o1} A^-(0)}{k_{d2}} \right)$	$\frac{\Lambda}{1 + \kappa A} + \kappa A$

paramètres où la forme de l'impédance faradique est voisine d'une forme caractéristique, c'est-à-dire la zone où une impédance est prédominante, ou les zones où l'une des impédances est négligeable. La zone de l'espace des paramètres cinétique dans laquelle la résistance d'une des trois impédances R_t , Z_{A^-} et Z_s est au moins égale à $100(1 - \epsilon)\%$ de la résistance de polarisation, c'est-à-dire la zone où une des trois impédance est prédominante, s'obtient en recherchant l'espace des paramètres tels que :

$$\frac{R_p - R_i}{R_p} \leq \epsilon \Leftrightarrow \frac{R_i}{R_p} \geq 1 - \epsilon \quad (1.108)$$

Les zones de l'espace des paramètres cinétiques dans lesquelles la résistance d'une des trois impédances R_t , Z_{A^-} et Z_s est au plus égale à $100\epsilon\%$ de la résistance de polarisation, c'est-à-dire les zones où une des trois impédance est petite devant la somme des deux autres, s'obtient en recherchant l'espace des paramètres tels que :

$$\frac{R_i}{R_p} \leq \epsilon \quad (1.109)$$

La construction de ces trois dernières zones permet de définir une dernière zone où l'ordre de grandeur des résistances des trois impédances qui composent l'impédance faradique est la même. Le diagramme de zones d'impédance qui en résulte est présenté sur la Fig. 1.8 dans le plan utilisé lors de l'étude stationnaire et où les trajectoires d'électrodes sont des droites de pente unité et d'ordonnée à l'origine $\log(\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-}))$. Sur ce diagramme sont présentées des allures limites de graphes d'impédance faradique et d'impédance d'électrode lorsque l'on suppose que la constante de temps τ_{dA^-} est plus grande que la constante τ_s .

Les diagrammes de zones stationnaires de la Fig. 1.3 et d'impédance de la Fig. 1.8 définis par des limites de zone différentes sont pratiquement superposables ce qui indique les équivalences des différentes zones stationnaires et d'impédance.

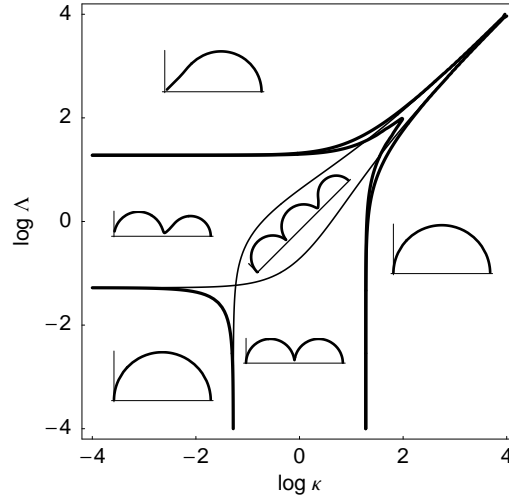


Figure 1.8: Diagramme de zones d'impédance d'électrode de la réaction (ED) : $\Lambda = K_{o1} \Gamma / m_{A^-}$; $\kappa = K_{o1} A^{-*} / k_{d2}$; $\tau_{dA^-} > \tau_s$.

1.3.3 Étude des différentes trajectoires

Courant limite de transport de matière de l'espèce A^-

Le comportement stationnaire à tension d'électrode croissante correspond à la succession de régime cinétique transfert \rightarrow transfert-diffusion \rightarrow diffusion lorsque la valeur de l'ordonnée à l'origine de la trajectoire d'électrode en tension $\Gamma k_{d2} / (A^{-*} m_{A^-})$ est élevée (Fig. 1.9). L'impédance de concentration des sites libres est négligeable devant la résistance de transfert et devant l'impédance de concentration des espèces A^- , quelle que soit la tension d'électrode. L'impédance de concentration de A^- est prédominante sur le palier limite de transport de matière. Le graphe d'impédance est constitué au maximum de deux arcs d'impédance (Fig. 1.10).

Courant limite de désorption

Le comportement stationnaire à tension d'électrode croissante correspond à la succession de régime cinétique transfert \rightarrow transfert-désorption \rightarrow désorption lorsque la valeur de l'ordonnée à l'origine de la trajectoire d'électrode en tension $\Gamma k_{d2} / (A^{-*} m_{A^-})$ est faible. L'impédance de concentration des espèces A^- est négligeable devant la résistance de transfert et devant l'impédance de concentration des sites libres, quelle que soit la tension d'électrode (Fig. 1.12). L'impédance de concentration des sites libres est prédominante sur le palier limite de désorption de l'adsorbat A. Le graphe d'impédance est constitué au maximum de deux demi-cercles (Fig. 1.11).

Égalité des courants limites de désorption et de diffusion

Les diagrammes d'impédance peuvent être constitués de trois boucles d'importances comparables pour des trajectoires qui traversent la zone centrale du di-

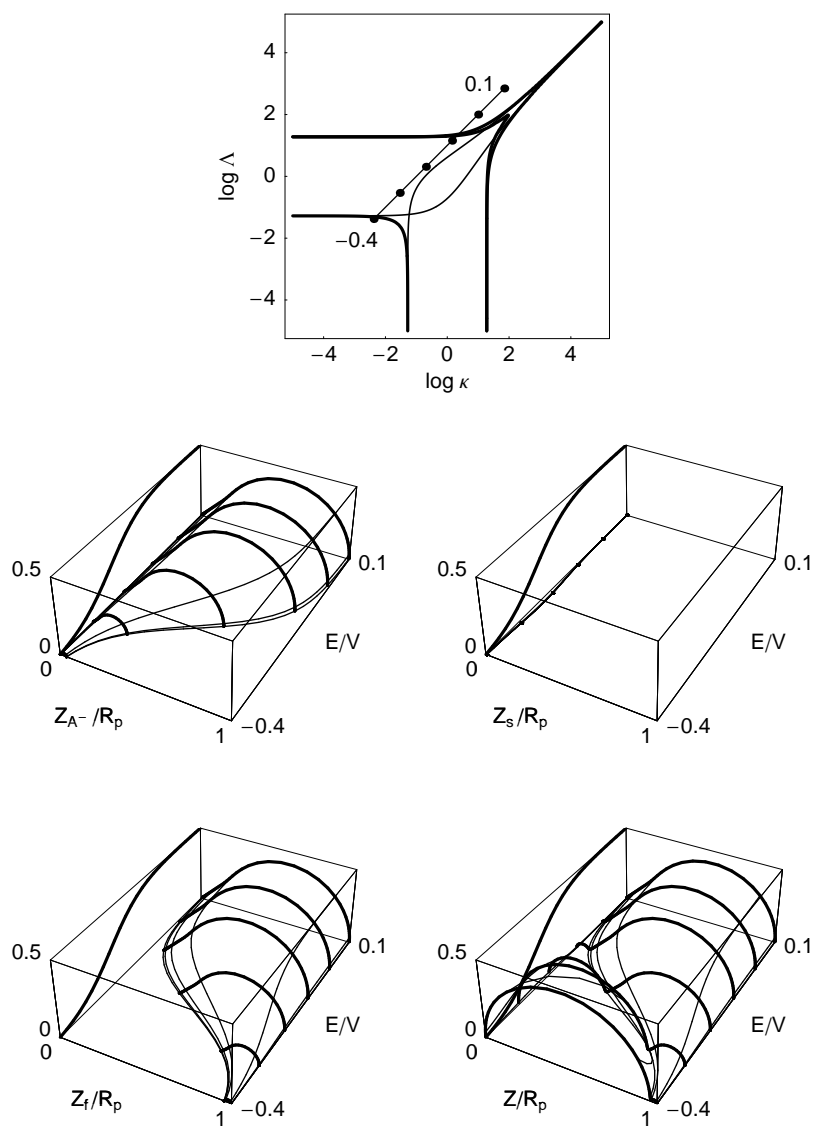


Figure 1.9: Diagramme de zones d'impédance, trajectoire en tension d'électrode, évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces A^- , de celle des sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{o1} = 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$.

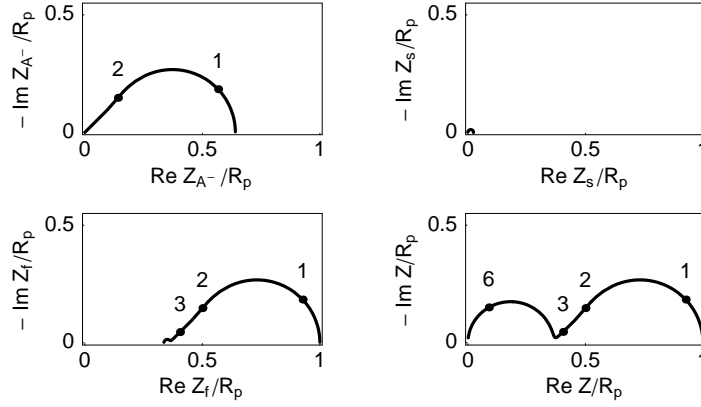


Figure 1.10: Graphes de Nyquist des impédances de concentration en A^- en sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode : valeurs des paramètres de la Fig. 1.9 ; $E = -0,2 V$. Paramétrage des graphes de Nyquist en logarithme décimal de la pulsation, comme pour tous les autres graphes de Nyquist.

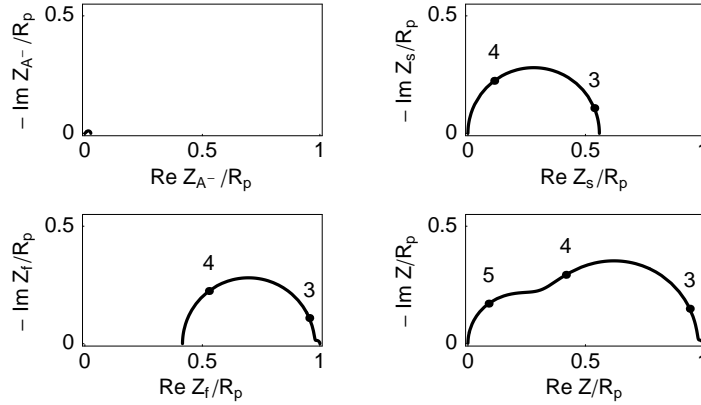


Figure 1.11: Graphes de Nyquist des impédances de concentration en A^- en sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode : valeurs des paramètres de la Fig. 1.12; $E = -0,1V$.

agramme de la Fig. 1.15 lorsque $\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-})$ est voisin de un et que les fréquences caractéristiques des impédances sont suffisamment différentes. Les valeurs des fréquences caractéristiques peuvent être choisies indépendamment d'après leurs expressions (1.89) et (1.102) en conservant $\Gamma k_{d2}/(A^{-*} m_{A^-}) = 1$. La fréquence caractéristique de l'impédance de concentration de A^- est, sur les Figs. 1.15, très inférieure à celle de l'impédance de concentration des sites libres. Le graphe d'impédance est constitué au maximum de trois arcs d'impédance (Figs. 1.13).

La fréquence caractéristique de l'impédance de concentration de A^- est très supérieure, sur les Figs. 1.16, à celle de l'impédance de concentration des sites libres. Le graphe d'impédance est constitué au maximum de trois arcs d'impédance (Fig. 1.16). Il est possible de trouver des valeurs des paramètres

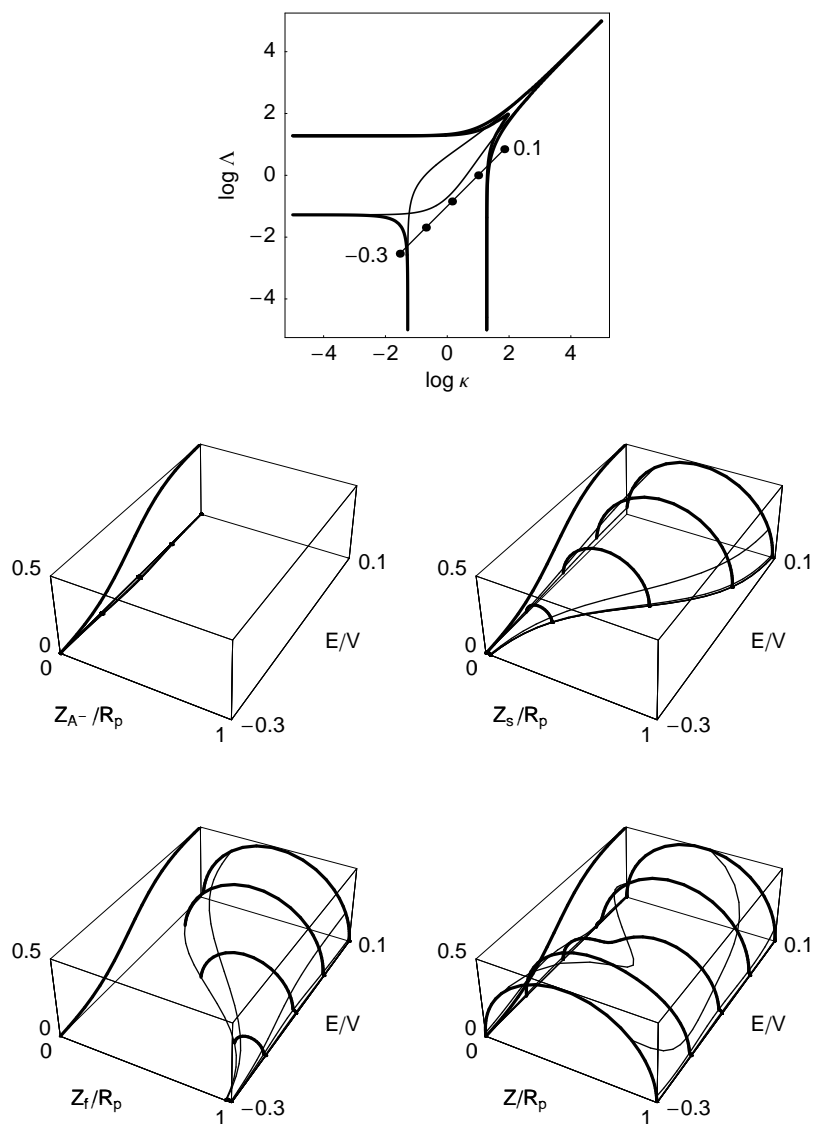


Figure 1.12: Diagramme de zones d'impédance, trajectoire en tension d'électrode, évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces A^- , de celle des sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{o1} = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$.

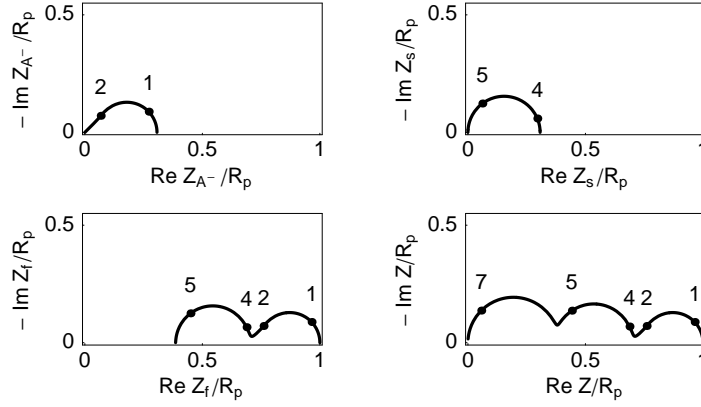


Figure 1.13: Graphes de Nyquist des impédances de concentration en A^- en sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode : valeurs des paramètres de la Fig. 1.15 ; $E = -0,1V$.

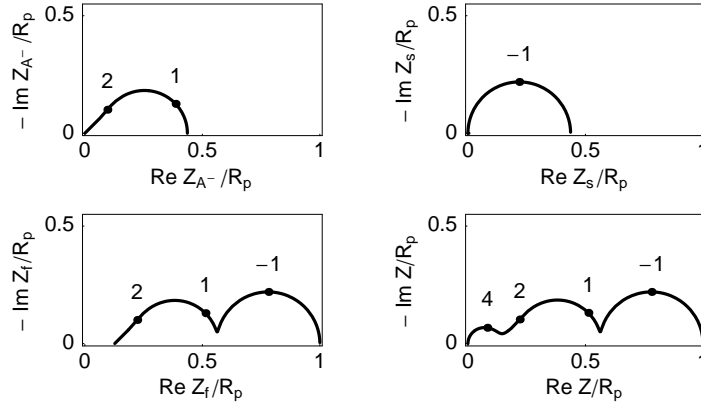


Figure 1.14: Graphes de Nyquist des impédances de concentration en A^- en sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode : valeurs des paramètres de la Fig. 1.16; $E = 0,14V$.

pour lesquels les deux fréquences caractéristiques sont égales. Les valeurs des paramètres doivent alors vérifier simultanément les deux relations :

$$\frac{\Gamma k_{d2}}{A^{-*} m_{A^-}} = 1 \text{ et } 0,4 \frac{D_{A^-}}{\delta_{A^-}^2} = \frac{k_{d2}}{2\pi} \quad (1.110)$$

ce qui est le cas des paramètres des Figs. 1.17. L'impédance faradique est alors constituée d'une seule boucle capacitive. Sa forme de son graphe de Nyquist est intermédiaire entre la forme d'une impédance de diffusion convection et un demi-cercle. Il présente aux hautes fréquences une partie linéaire faisant un angle voisin de 60° avec l'axe des réels Figs. 1.18.

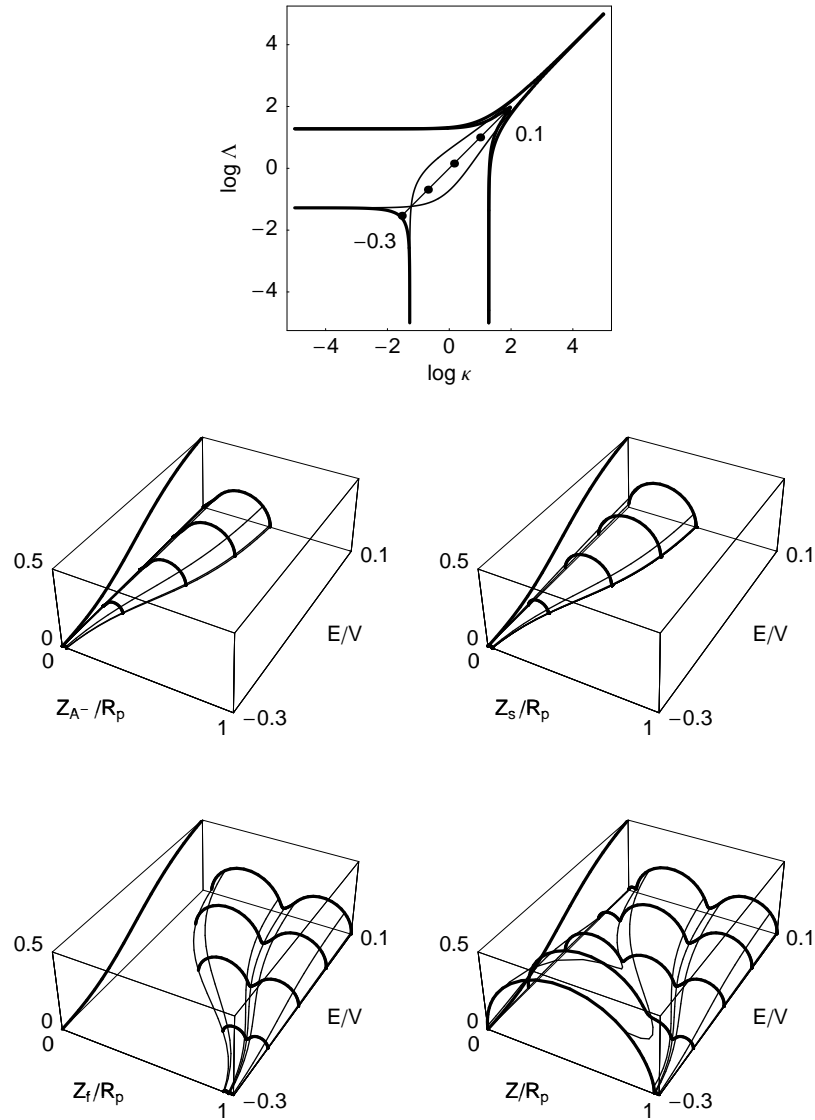


Figure 1.15: Diagramme de zones d'impédance, trajectoire en tension d'électrode, évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces A^- , de celle des sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{o1} = 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$.

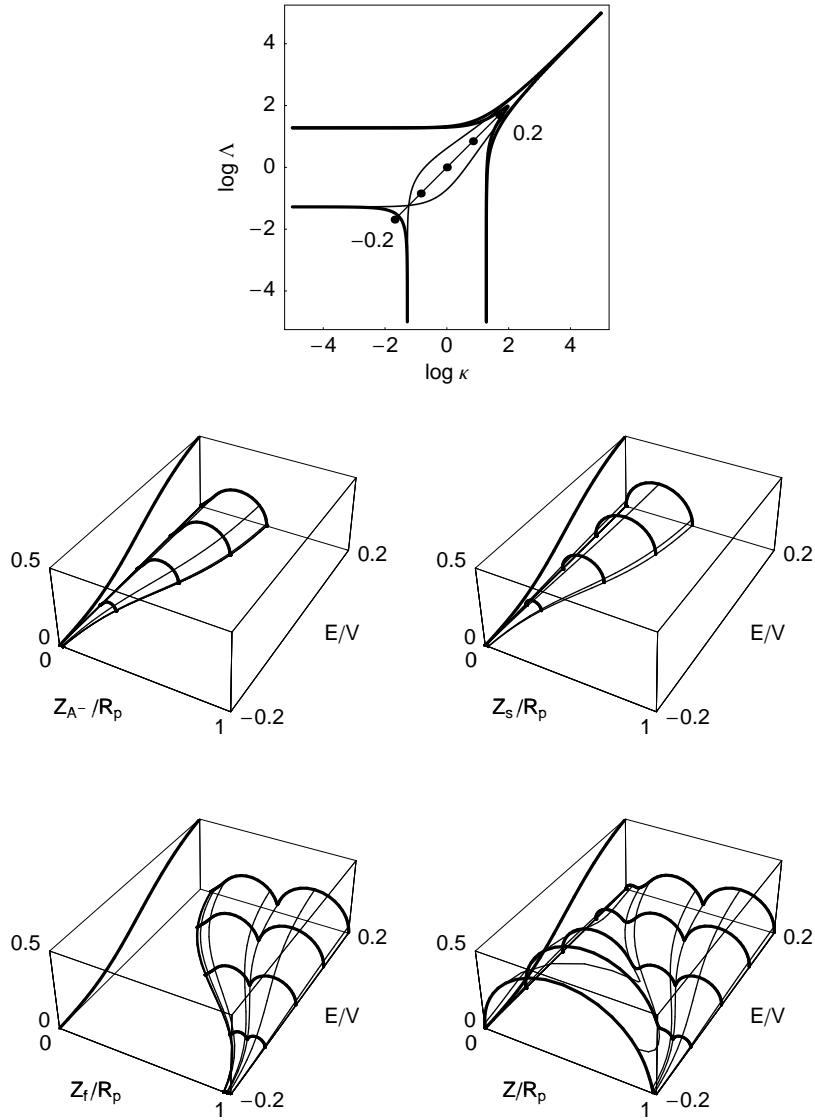


Figure 1.16: Diagramme de zones d'impédance, trajectoire en tension d'électrode, évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces A^- , de celle des sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{o1} = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$.

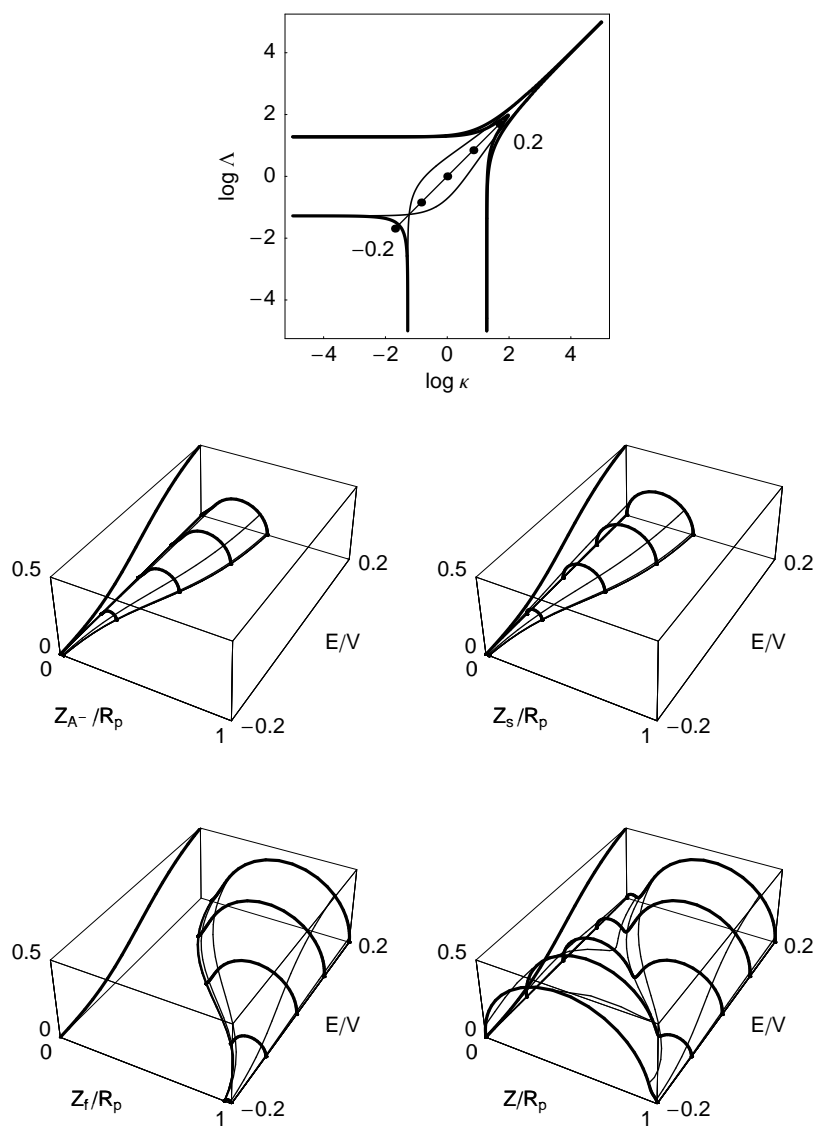


Figure 1.17: Diagramme de zones d'impédance, trajectoire en tension d'électrode, évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces A^- , de celle des sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{o1} = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $k_{d2} = 25 \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = 2.5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$.

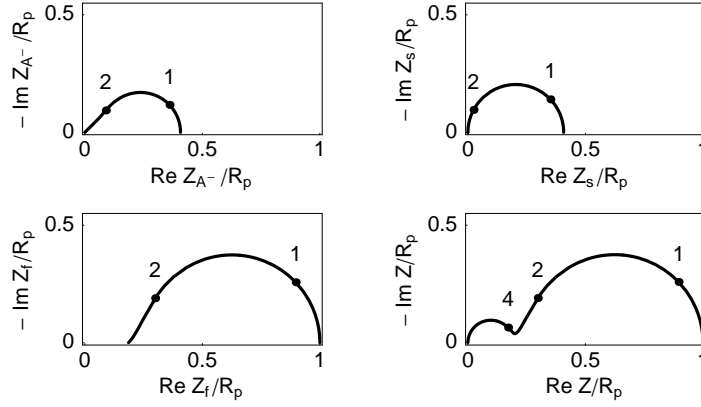


Figure 1.18: Graphes de Nyquist des impédances de concentration en A^- en sites libres, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode : valeurs des paramètres de la Fig. 1.17 ; $E = 0, 1V$.

1.3.4 Modulation de la concentration des espèces

Le graphe de Nyquist de l'impédance d'une réaction électrochimique traduit la manière dont les espèces électroactives suivent la modulation de la tension d'électrode ou celle de la densité de courant. Il est possible de représenter ces modulations en traçant, par exemple dans un plan logarithmique analogue à celui de Bode, le module de $\Delta X_i(\omega)/\Delta i(\omega)$ en fonction de la pulsation de commande, où X_i indique, pour simplifier la concentration interfaciale des espèces en solution et celle des espèces de la phase adsorbée [4]. Des expressions de $\Delta A^-(0, p)/\Delta i_f(p)$ (Éq. 1.91) et $\Delta \theta_s(p)/\Delta i_f(p)$ (Éq. (1.99)) on peut en effet déduire :

$$\frac{\Delta X_i(\omega)}{\Delta i(\omega)} = (1 - p C_{dc} Z_f(\omega)) \frac{\Delta X_i(\omega)}{\Delta i_f(\omega)} \quad (1.111)$$

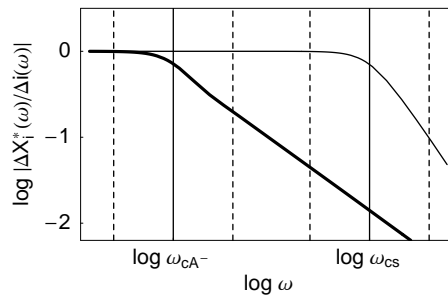


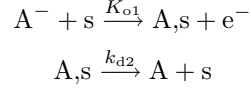
Figure 1.19: Évolution des modulations de concentration réduites ($\Delta X_i(\omega)^* = \Delta X_i(\omega)/\Delta X_i(\omega = 0)$). Valeurs des paramètres et de la tension d'électrode comme Fig. 1.18. Trait épais : espèce dissoute A^- , trait fin : sites libres s . $\omega_{cA^-} = 1/\tau_{dA^-}$, $\omega_{cs} = 1/\tau_s = k_{d2}$. Les verticales en traits pointillés encadrent d'une décade les deux pulsations caractéristiques.

Une telle représentation est donnée sur la Fig. 1.19 pour la valeur des paramètres et de la tension d'électrode de la Fig. 1.13. Le graphe de l'impédance

d'électrode est constitué de trois arcs découplés en fréquence. Le graphe de la Fig. 1.19 montre que les deux arcs basses fréquences sont observés dans la plage de pulsation où chaque espèce électroactive cesse de suivre la commande en densité de courant. Pour une pulsation inférieure, par exemple, à une décade de la pulsation caractéristique la plus petite, les deux espèces sont modulées avec une amplitude maximale et en phase avec la sinusoïde de commande. L'espèce dissoute A^- cesse la première, si l'on suppose que la pulsation est croissante, de suivre la commande, et pour une pulsation supérieure à, par exemple, une décade de la plus grande des deux pulsations caractéristiques, les deux espèces cessent de suivre la commande. Les concentrations des deux espèces électroactives sont alors gelées autour de leurs valeurs stationnaires.

1.4 Fiche résumée

Réaction d'électrodésorption désorption (ED) sur EDT :



Hypothèses : isotherme d'adsorption de Langmuir, $K_{o1} = k_{o1} \exp(\alpha_{o1} f E)$, réactions cinétiquement irréversibles

État stationnaire

$$\theta_A = \frac{K_{o1} A^-(0)}{K_{o1} A^-(0) + k_{d2}}, \quad i_f = \frac{F \Gamma K_{o1} A^-(0) k_{d2}}{K_{o1} A^-(0) + k_{d2}}$$

où $A^-(0)$ est solution de :

$$\frac{K_{o1}}{k_{d2}} A^-(0)^2 - \left(\frac{K_{o1} A^{-*}}{k_{d2}} - 1 - \frac{K_{o1} \Gamma}{m_{A^-}} \right) A^-(0) - A^{-*} = 0$$

Impédance

Impédance faradique : $Z_f(p) = R_t + Z_s(p) + Z_{A^-}(p)$

$$\text{Résistance de transfert : } R_t = \frac{1}{f F \alpha_{o1} K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s} = \frac{1}{\alpha_{o1} f i_f}$$

Impédances de concentration des espèces électroactives :

$$\begin{aligned} Z_s(p) &= \frac{R_t K_{o1} A^-(0)}{k_{d2}} \frac{1}{1 + k_{d2} p} = \frac{1}{f F \alpha_{o1} k_{d2} \Gamma \theta_s} \frac{1}{1 + k_{d2} p} \\ Z_{A^-}(p) &= \frac{R_t K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} = \frac{1}{f F \alpha_{o1} m_{A^-} A^-(0)} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} \\ m_{A^-} &= \frac{D_{A^-}}{\delta_{A^-}}, \quad \tau_{dA^-} = \frac{\delta_{A^-}^2}{D_{A^-}}, \quad \delta_{A^-} = 1,611 D_{A^-}^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\text{Impédance d'électrode : } Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)}$$

Circuit électrique équivalent

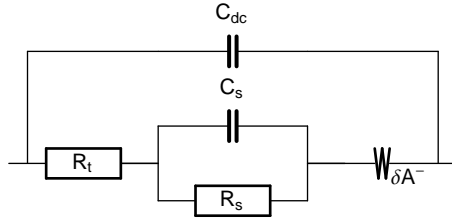


Figure 1.20: Circuit électrique équivalent de l'impédance de la réaction d'électrosorption-désorption (ED). $R_s = 1/(f F \alpha_{o1} k_{d2} \Gamma \theta_s)$, $C_s = f F \alpha_{o1} \Gamma \theta_s$.

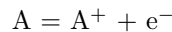
Chapter 2

Réaction d'adsorption chimique-électrodésorption

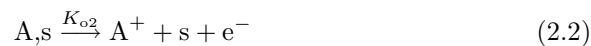
2.1 Équations cinétiques

2.1.1 Réaction d'adsorption chimique-électrodésorption

Koper et Sluyters ont étudié une réaction électrocatalytique [5] de bilan :



dont le mécanisme s'écrit avec nos notations pour l'adsorption d'une espèce neutre A, présente dans la solution électrolytique :



La première étape de la réaction de Koper-Sluyters est une étape d'adsorption chimique de l'espèce A et la seconde une étape électrochimique d'oxydation de l'adsorbat et de désorption simultanée, appelée réaction d'électrodésorption, qui libère un site d'adsorption s. La limitation par le transport de l'espèce A est prise en compte. Koper et Sluyters n'ont pas fait d'hypothèse sur la cinétique de l'étape d'adsorption et que les constantes de vitesse de cette étape dépendaient du taux de recouvrement en adsorbat (isotherme de Frumkin). Nous supposerons pour simplifier que les deux étapes sont cinétiquement irréversibles et que les constantes de vitesse ne dépendent pas du taux de recouvrement en adsorbat (isotherme de Langmuir) [4].

La réaction d'adsorption-électrodésorption (2.1)-(2.2), réaction (AE) par la suite, n'est que la réaction d'électrosorption-désorption chimique (cf. Chap. 3) :



se déroulant en sens inverse, si l'on fait abstraction de la position de l'électron et des charges des espèces de la solution électrolytique.

2.1.2 Équations cinétiques générales

Les équations cinétiques générales ⁽¹⁾ s'écrivent lorsque la réaction est étudiée sur une EDT et que les deux étapes sont supposées cinétiquement irréversibles :

$$v_1(t) = k_{d1} \Gamma \theta_s(t) A(0, t), \quad v_2(t) = K_{o1}(t) \Gamma \theta_{A,s}(t) \quad (2.5)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{A,s}(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \quad (2.6)$$

$$i_f(t) = F v_2(t) \quad (2.7)$$

où $\theta_{A,s}$ désigne le taux de recouvrement en adsorbat A. Les équations du transport de matière sont celles données pour une EDT et la condition de continuité s'écrit à l'interface pour l'espèce A de la solution :

$$J_A(0, t) = -v_1(t) \quad (2.8)$$

2.2 Étude sur EDT en régime stationnaire

2.2.1 Calcul de l'état stationnaire

Les équation cinétiques s'écrivent en régime stationnaire :

$$v_1 = k_{d1} \Gamma \theta_s A(0), \quad v_2 = K_{o1} \Gamma \theta_{A,s} \quad (2.9)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{A,s}}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \quad (2.10)$$

$$i_f = F v_2 \quad (2.11)$$

$$J_A(0) = -m_A (A^* - A(0)) = -v_1 \quad (2.12)$$

En utilisant (2.10) on obtient la loi d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat avec la concentration interfaciale en A :

$$\theta_{A,s} = \frac{A(0) k_{d1}}{A(0) k_{d1} + K_{o2}} \quad (2.13)$$

En remplaçant $\theta_{A,s}$ par son expression (2.13) dans (2.11) on obtient l'équation de la densité de courant en fonction de la concentration interfaciale en A :

$$i_f = \frac{F \Gamma A(0) k_{d1} K_{o2}}{A(0) k_{d1} + K_{o2}} \quad (2.14)$$

L'équation permettant d'obtenir l'expression de la concentration interfaciale en A s'obtient, par exemple, en éliminant $\theta_{A,s}$ entre (2.10) et (2.12) ;

$$\frac{k_{d1}}{K_{o2}} A(0)^2 + \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma}{m_A} - \frac{A^* k_{d1}}{K_{o2}} \right) A(0) - A^* = 0 \quad (2.15)$$

Un exemple de comportement stationnaire de la réaction d'électrosorption-désorption chimique est présenté sur la Fig. 2.1. L'électrode est totalement recouverte par l'adsorbat aux tensions d'électrode les plus faibles ($\theta_{A,s} \approx 1$), le taux de recouvrement en adsorbat diminue lorsque la tension d'électrode augmente. Le palier limite de courant correspond, pour cet exemple, à une électrode totalement libre de tout adsorbat ($\theta_{A,s} \approx 0$) et à un appauvrissement interfacial incomplet en espèce dissoute A.

¹ La présentation des équations et calculs est simplifiée dans ce chapitre, les détails étant donnés dans le chapitre précédent.

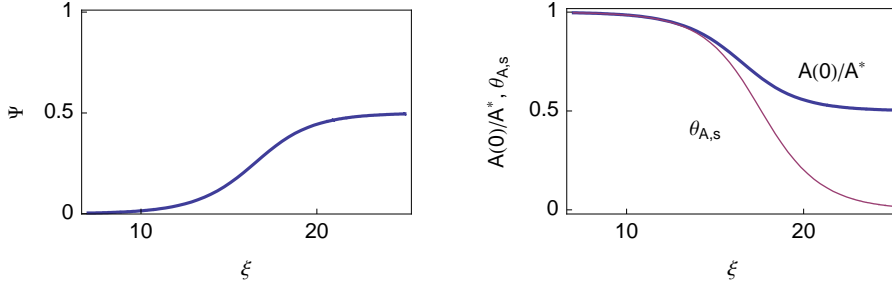


Figure 2.1: Exemple de comportement stationnaire de la réaction (AE) : cas d'un palier limite de transport de A. $k_{d1} = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{o2} = 1 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o2} = 1/2$; $D_A = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

2.2.2 Construction d'un diagramme de zone cinétique

Les Éqs. (2.13)-(2.15) se réécrivent, en utilisant les variables adimensionnelles présentées dans le Tab. 2.1 :

$$\theta_{A,s} = \frac{\kappa A}{1 + \kappa A}, \quad \theta_s = \frac{1}{1 + \kappa A} \quad (2.16)$$

$$\Psi = \frac{\Lambda A}{1 + \kappa A} = 1 - A \quad (2.17)$$

$$\kappa A^2 + (1 - \kappa + \Lambda) A - 1 = 0 \quad (2.18)$$

Table 2.1: Définition des variables adimensionnelles.	
Type de variable	Variables adimensionnelles
constantes cinétiques	$\Lambda = k_{d1} \Gamma / m_A$ $\kappa = A^* k_{d1} / K_{o2}$
concentration interfaciale	$A = A(0) / A^*$
densité de courant	$\Psi = i_f / (F A^* m_A)$

La solution de (1.30) possédant un sens physique s'écrit :

$$A = \frac{-(1 - \kappa + \Lambda) + \sqrt{(1 - \kappa + \Lambda)^2 + 4\kappa}}{2\kappa} \quad (2.19)$$

Le choix judicieux des variables adimensionnelles du Tab. 2.1 mène aux équations (1.29)-(1.30) qui ont déjà été obtenues lors de l'étude de la réaction d'électrosorption-désorption (cf. Chap. 3). Le diagramme de zone de ce mécanisme (Fig. 1.3) peut donc être utilisé pour l'étude de la réaction (AE) (Fig. 2.2). Le sens des variables adimensionnelles est différent et la trajectoire en tension d'électrode est désormais une horizontale, d'ordonnée $\log(k_{d1} \Gamma / m_A)$, orientée vers la gauche lorsque la tension d'électrode augmente (Fig. 2.3).

Trois comportements différents de la réaction (AE) sont présentés sur la Fig. 2.3. On remarque la forme dissymétrique particulière de la courbe i_f vs. ξ

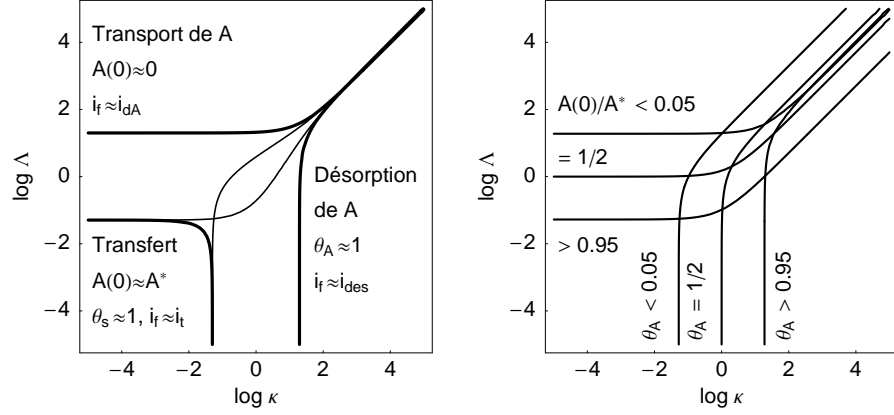


Figure 2.2: Diagramme de zones cinétiques et courbes d'isoconcentration de la réaction (AE) en régime stationnaire.

obtenue pour les fortes valeurs de la variable adimensionnelle $\Lambda = k_{d1}\Gamma/m_A$, c'est-à-dire pour les valeurs élevées de la constante d'adsorption, ou pour des valeurs faibles de la constante de transport de l'espèce dissoute A.

2.3 Étude sur EDT par SIE

2.3.1 Calcul de l'impédance faradique de la réaction d'adsorption chimique-électrodésorption

Structure de l'impédance faradique

La relation (2.7) :

$$i_f(t) = F v_2(t) = F K_{o1}(t) \Gamma \theta_{A,s}(t) \quad (2.20)$$

montre que la densité de courant faradique est fonction du temps par l'intermédiaire de la tension d'électrode et du taux de recouvrement en adsorbat A. La densité de courant n'est donc pas explicitement fonction de la concentration interfaciale en espèce dissoute A, c'est-à-dire que la dérivée partielle de la densité de courant par rapport à cette concentration est nulle ($\partial_A i_f(t) = 0$). Le développement en série de Taylor limité au premier ordre de la densité de courant faradique s'écrit donc :

$$\Delta i_f(t) = \partial_E i_f \Delta E(t) + \partial_{\theta_{A,s}} i_f \Delta \theta_{A,s}(t) \quad (2.21)$$

avec :

$$\partial_E i_f = \frac{\partial i_f}{\partial E}, \quad \partial_{\theta_{A,s}} i_f = \frac{\partial i_f}{\partial \theta_{A,s}} \quad (2.22)$$

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

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_{\theta_{A,s}} i_f \Delta \theta_{A,s}(p) \quad (2.23)$$

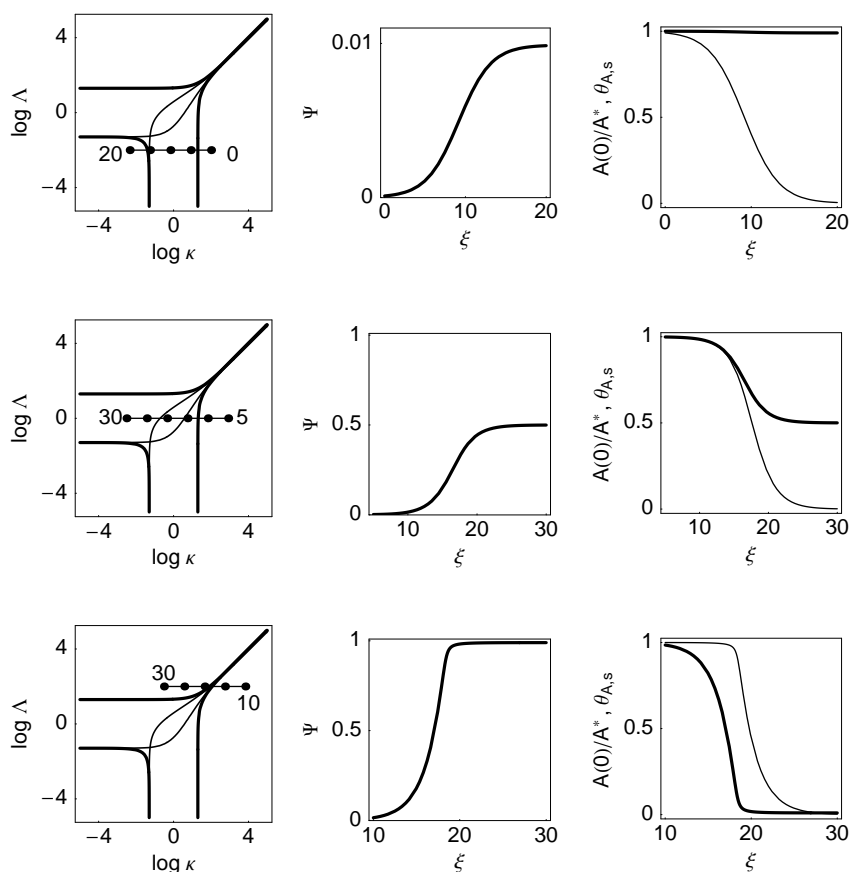


Figure 2.3: Différents comportements stationnaires de la réaction (AE) : diagramme de zones et trajectoire correspondante; évolution avec la tension d'électrode de la densité de courant, de la concentration interfaciale en A et du taux de recouvrement en adsorbant A : $k_{o2} = 1 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $D_A = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. - haut : $k_{d1} = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; - milieu : $k_{d1} = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (cf. Fig. 2.1); - bas : $k_{d1} = 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Concentration interfaciale en A en traits épais, taux de recouvrement en adsorbant A en traits fins. Trajectoire en tension d'électrode orientée vers la gauche lorsque la tension d'électrode augmente. Les bornes de ξ sont indiquées sur les diagrammes de zone, un point est porté sur les trajectoires tous les $\xi = 5$.

qui montre que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert et de l'impédance des sites recouverts par l'adsorbat A :

$$Z_f(p) = R_t + Z_{A,s}(p) \quad (2.24)$$

avec :

$$R_t = \frac{1}{\partial_E i_f} \quad (2.25)$$

$$Z_{A,s}(p) = -\frac{\partial_{\theta_{A,s}} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{\theta_{A,s}} i_f \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (2.26)$$

Calcul des dérivées partielles

On calcule :

$$\partial_E i_f = F \partial_E v_2 = \alpha_{o2} \Gamma \theta_{A,s} f F K_{o2}, \quad \partial_{\theta_{A,s}} i_f = F \partial_{\theta_{A,s}} v_2 = F K_{o2} \Gamma \quad (2.27)$$

Impédance faradique

Le calcul d'impédance passe par le développement en série de Taylor (DST) des Éqs. (2.6)-(2.8), puis leur transformation dans le plan de Laplace :

$$\Gamma p \Delta \theta_{A,s} = \Delta v_1(p) - \Delta v_2(p), \quad \Delta i_f(p) = F \Delta v_2(p) \quad (2.28)$$

$$\Delta J_A(0, p) = -\Delta v_1(p) \quad (2.29)$$

avec (cf. Chap. 3):

$$\Delta A(0, p) = M_A \Delta J_A(0, p) \quad (2.30)$$

En déterminant les DST de $v_1(p)$ et $v_2(p)$ on abouti à un système de Cramer, où les variables sont $Z_f(p) = \Delta E(p)/\Delta i_f(p)$, $\Delta \theta_{A,s}/\Delta i_f(p)$ et $\Delta A(0, p)/\Delta i_f(p)$, qu'il est possible de résoudre. On obtient pour les espèces électroactives :

$$\frac{\Delta \theta_{A,s}}{\Delta i_f(p)} = -\frac{1 + k_{d1} M_A(p) \Gamma \theta_s}{F (A(0) k_{d1} + (1 + k_{d1} M_A(p) \Gamma \theta_s) p)} \quad (2.31)$$

$$\frac{\Delta A(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -\frac{A(0) k_{d1} M_A(p)}{F (A(0) k_{d1} + (1 + k_{d1} M_A(p) \Gamma \theta_s) p)} \quad (2.32)$$

Il suffit alors de remplacer $\Delta \theta_{A,s}/\Delta i_f(p)$ dans (2.26).

On obtient au bout du compte :

$$R_t = \frac{1}{f F \alpha_{o2} K_{o2} \Gamma \theta_{A,s}} = \frac{1}{\alpha_{o2} f i_f} \quad (2.33)$$

$$Z_{A,s}(p) = R_t F K_{o2} \Gamma \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{1}{\alpha_{o2} f \theta_{A,s}} \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (2.34)$$

$$Z_{A,s}(p) = \frac{R_t K_{o2} (1 + k_{d1} M_A(p) \Gamma \theta_s)}{A(0) k_{d1} + (1 + k_{d1} M_A(p) \Gamma \theta_s) p}, \quad M_A(p) = \frac{1}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \quad (2.35)$$

On vérifie à l'aide de (2.33) que :

$$R_t i_f = \frac{1}{\alpha_{o2} f} = \text{cte} \quad (2.36)$$

puisque seule une étape de la réaction (AE) est électrochimique et que les deux étapes sont supposées cinétiquement irréversibles [6].

Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est donnée par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f(\omega) = R_t + \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{A,s}(\omega) = R_t \left(1 + \frac{K_{o2}}{A(0) k_{d1}} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \right) \right) \quad (2.37)$$

2.3.2 Impédance de concentration de l'adsorbat

Structure de l'impédance de concentration

L'impédance faradique Z_f donnée par l'Éq. (2.20) ne fait pas apparaître d'impédance de concentration de l'espèce A de la solution électrolytique. L'impédance faradique n'est pas la somme de l'impédance de concentration de l'adsorbat et de celle de l'espèce A dissoute trouvée, par exemple, pour la réaction redox ou pour la réaction d'électrosorption-désorption (cf. Chap. 3) sous la forme $Z = R_d \operatorname{th} \sqrt{\tau p} / \sqrt{\tau p}$ [4]. Rappelons qu'une telle expression ne se trouve, pour des réactions multi-étapes étudiées sur EDT, que lorsque les coefficients stœchiométriques de l'espèce dissoute et ceux des électrons sont dans le même rapport de proportionnalité [6]. Ce critère ne peut, bien sûr, pas être rempli pour la réaction (AE) puisque l'espèce A est consommée dans l'étape chimique.

Les paramètres de transport de l'espèce A dissoute interviennent néanmoins dans l'impédance de concentration des sites recouverts par l'adsorbat qui s'écrit en effet :

$$Z_{A,s}(p) = \frac{R_t K_{o2} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right)}{A(0) k_{d1} + \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right) p} \quad (2.38)$$

Circuit électrique équivalent de $Z_{A,s}(p)$

Bien qu'un circuit électrique équivalent de $Z_{A,s}(p)$ ne soit pas nécessaire, par exemple pour déterminer les valeurs des paramètres cinétiques d'une réaction électrochimique se déroulant selon un mécanisme d'adsorption-électrodésorption, on peut chercher un circuit électrique dont l'impédance à la même structure que l'impédance $Z_{A,s}(p)$ des sites recouverts par l'adsorbat A. En écrivant l'expression (2.38) selon :

$$Z_{A,s}(p) = \frac{\frac{R_t K_{o2}}{A(0) k_{d1}} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right)}{1 + \frac{1}{A(0) k_{d1}} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right) p} \quad (2.39)$$

puis :

$$Z_{A,s}(p) = \frac{\frac{R_t K_{o2}}{A(0) k_{d1}} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right)}{1 + \frac{1}{R_t K_{o2}} \frac{R_t K_{o2}}{A(0) k_{d1}} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right) p} \quad (2.40)$$

on fait apparaître l'expression de l'impédance d'un circuit électrique constitué d'une résistance en série avec une impédance de type $R_d \text{th} \sqrt{\tau p} / \sqrt{\tau p}$, le tout en parallèle avec un condensateur :

$$Z_{A,s}(p) = \frac{R_{\text{ads}} + R_{\text{dA}} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{\text{dA}} p}}{\sqrt{\tau_{\text{dA}} p}}}{1 + p C_{\text{ads}} \left(R_{\text{ads}} + R_{\text{dA}} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{\text{dA}} p}}{\sqrt{\tau_{\text{dA}} p}} \right)} \quad (2.41)$$

Les expressions des trois éléments du circuit sont données par :

$$R_{\text{ads}} = \frac{R_t K_{\text{O}_2}}{A(0) k_{\text{d1}}} = \frac{1}{f F \alpha_{\text{O}_2} k_{\text{d1}} A(0) \Gamma \theta_{A,s}} \quad (2.42)$$

$$C_{\text{ads}} = \frac{1}{R_t K_{\text{O}_2}} = f F \alpha_{\text{O}_2} \Gamma \theta_{A,s}, \quad \tau_{\text{ads}} = R_{\text{ads}} C_{\text{ads}} = \frac{1}{k_{\text{d1}} A(0)} \quad (2.43)$$

$$R_{\text{dA}} = \frac{R_t K_{\text{O}_2} \Gamma \theta_s}{A(0) m_A} = \frac{\theta_s}{f F \alpha_{\text{O}_2} m_A A(0) \theta_{A,s}} \quad (2.44)$$

Le circuit électrique équivalent de l'impédance des sites recouverts par l'adsorbat A est présenté sur la Fig. 2.4.

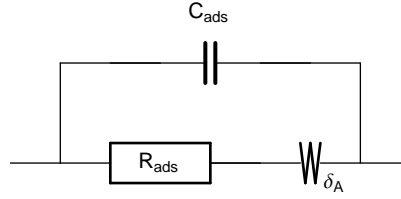


Figure 2.4: Circuit électrique équivalent de l'impédance $Z_{A,s}$ de l'adsorbat.

La résistance R_{dA} ne dépend pas que des paramètres de transport de l'espèce A en solution contrairement à la constante de temps τ_{dA} . La valeur de la résistance R_{ads} dépend de la valeur de la concentration interfaciale en A et du taux de recouvrement en adsorbat, mais la capacité du condensateur ne dépend que de ce taux de recouvrement, ce qui justifie les noms de ces deux derniers composants.

Formes possibles des graphes de Nyquist

Le circuit électrique équivalent de l'impédance de concentration de l'adsorption est analogue au circuit électrique équivalent d'une réaction redox [4]. Différents graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat sont présentés sur la Fig. 2.5 pour une valeur faible de C_{ads} .

2.4 Étude de l'impédance de la réaction (AE)

2.4.1 Circuit électrique équivalent de l'impédance d'électrode

Le circuit électrique équivalent de la réaction s'obtient en tenant compte de la résistance de transfert et du condensateur de double couche interfaciale (Fig. 2.6).



Figure 2.5: Quelques allures du graphe de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat. De gauche à droite : $R_{dA} \approx R_{ads}$, $R_{ads} \ll R_{dA}$, $R_{dA} \ll R_{ads}$. C_{ads} petit.

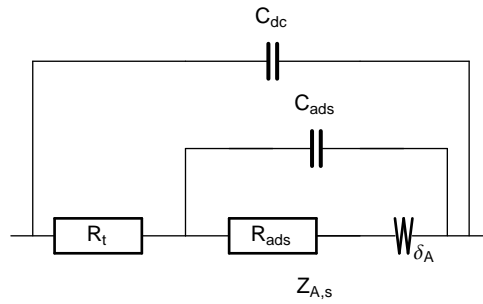


Figure 2.6: Circuit électrique équivalent de l'impédance de la réaction (AE).

2.4.2 Formes possibles du graphe de Nyquist de l'impédance faradique

Différentes formes possibles du graphe de Nyquist de l'impédance faradique de la réaction (AE) sont présentés sur la Fig. 2.7, en choisissant des valeurs différents composants du circuit électrique équivalent de l'impédance faradique de la réaction (AE) telles que $\tau_{ads} \ll \tau_{dA}$ et en considérant que la valeur d'une des trois résistances R_t , R_{dA} et R_{ads} est petite devant les deux autres. La position en parallèle du condensateur C_{ads} sur la résistance R_{ads} et le composant Z_W ne permet pas d'envisager des graphes où le demi-cercle serait observé à des pulsations inférieures à celle du composant Z_W , comme cela est possible pour la réaction (ED) (Fig. 1.7). Lorsque la condition $\tau_{ads} \ll \tau_{dA}$ n'est plus remplie les deux arcs d'impédance coalescent. D'autres formes sont envisageables en considérant que les valeurs de deux des trois résistances R_t , R_{dA} et R_{ads} sont petites devant la troisième.

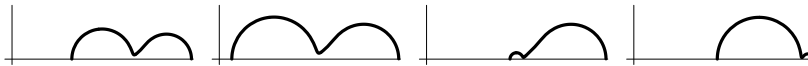


Figure 2.7: Différentes allures du graphe de Nyquist de l'impédance faradique de la réaction (AE). De gauche à droite : $R_t \approx R_{dA} \approx R_{ads}$, $R_t \ll R_{dA} \approx R_{ads}$, $R_{ads} \ll R_t \approx R_{dA}$, $R_d \ll R_t \approx R_{ads}$.

2.4.3 Construction d'un diagramme de zone d'impédance

Il est possible de rechercher les zones des valeurs des paramètres où l'une des trois résistances R_t , R_{dA} ou R_{ads} est grande, ou petite, devant les deux autres,

ce qui permet de définir six conditions et six zones différentes (Tab. 2.2). Le diagramme de zone est présenté sur la Fig. 2.8. Les zones ne définissent pas des zones de prédominance d'une impédance de concentration devant une autre puisque qu'il n'existe que l'impédance de concentration de l'adsorbat, mais des zones de valeur de paramètres où le circuit électrique équivalent de l'impédance faradique peut être simplifié.

Table 2.2: Définition des zones d'impédance.

Expression limite	Résistance R_i	Résistance adimensionnelle R_i/R_t
R_t	R_t	1
R_{dA}	$\frac{R_t K_{O_2} \Gamma \theta_s}{A(0) m_A}$	$\frac{\Lambda}{\kappa A (1 + \kappa A)}$
R_{ads}	$\frac{R_t K_{O_2}}{A(0) k_{d1}}$	$\frac{1}{\kappa A}$
$R_t + R_{dA}$	$R_t \left(1 + \frac{K_{O_2}}{A(0) k_{d1}} \right)$	$1 + \frac{\Lambda}{\kappa A (1 + \kappa A)}$
$R_t + R_{ads}$	$R_t \left(1 + \frac{K_{O_2} \Gamma \theta_s}{A(0) m_A} \right)$	$1 + \frac{1}{\kappa A}$
$R_{dA} + R_{ads}$	$R_t \left(\frac{K_{O_2} \Gamma \theta_s}{A(0) m_A} + \frac{K_{O_2}}{A(0) k_{d1}} \right)$	$\frac{\Lambda}{\kappa A (1 + \kappa A)} + \frac{1}{\kappa A}$

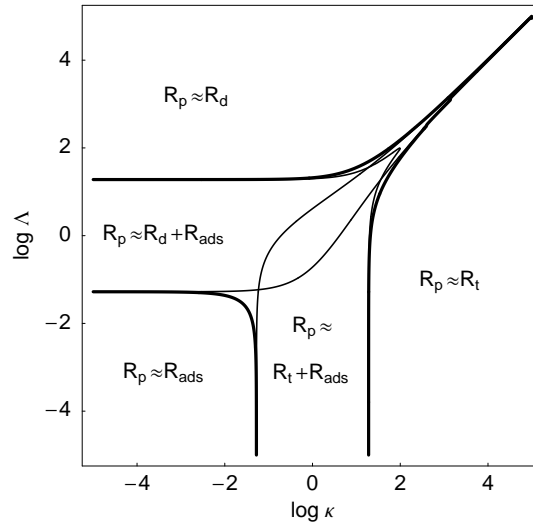


Figure 2.8: Diagramme de zones d'impédance faradique pour la réaction (AE). $\Lambda = k_{d1} \Gamma / m_A$, $\kappa = A^* k_{d1} / K_{O_2}$.

Les diagrammes de zones stationnaires de la Fig. 2.2 et d'impédance 2.8 sont pratiquement superposables ce qui indique les équivalences des zones stationnaires et d'impédance.

2.4.4 Étude de différentes trajectoires en tension d'électrode

Les évolutions des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour les trois cas stationnaires de la Fig. 2.3 sont présentées sur les Fig. 2.9-2.12.

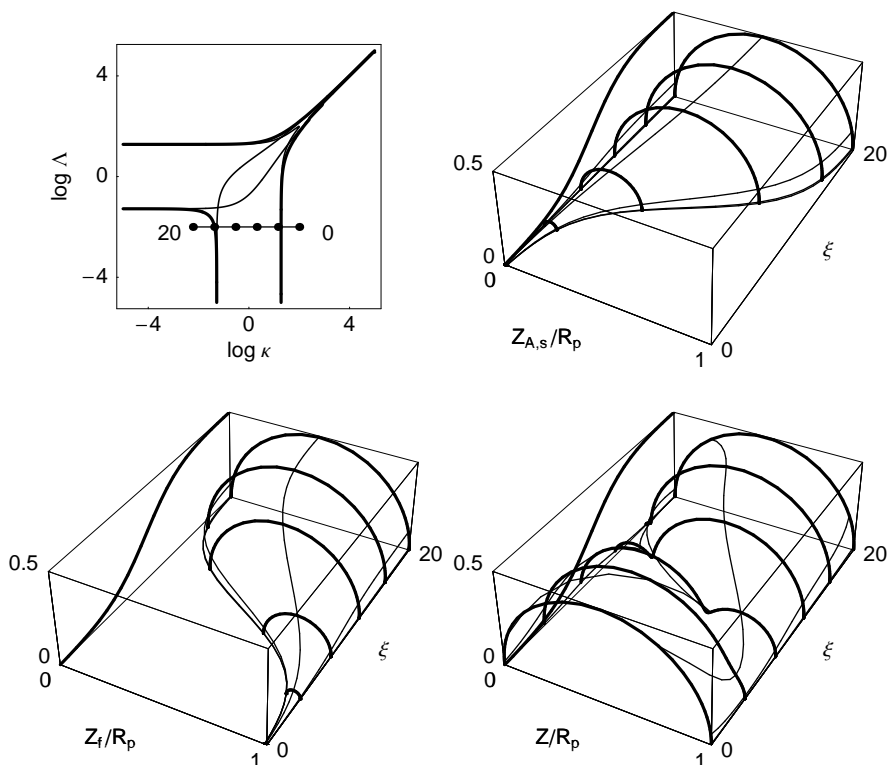


Figure 2.9: Évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode pour : $k_{d1} = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{o2} = 1 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = 1/2$; $D_A = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 260 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$; $C_{dc} = 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$.

Ce n'est que pour la trajectoire passant par la zone centrale du diagramme de la Fig. 2.8 que le graphe de Nyquist de l'impédance d'électrode est composé de trois arcs d'impédance, comme le montre la Fig. 2.11.

2.4.5 Modulation de la concentration des espèces

Il est possible, comme dans le Chap. 3, de tracer l'évolution de la modulation de concentration de l'espèce électroactive qui intervient dans l'expression de l'impédance faradique, c'est-à-dire l'adsorbat A, en utilisant l'Éq. (2.31).

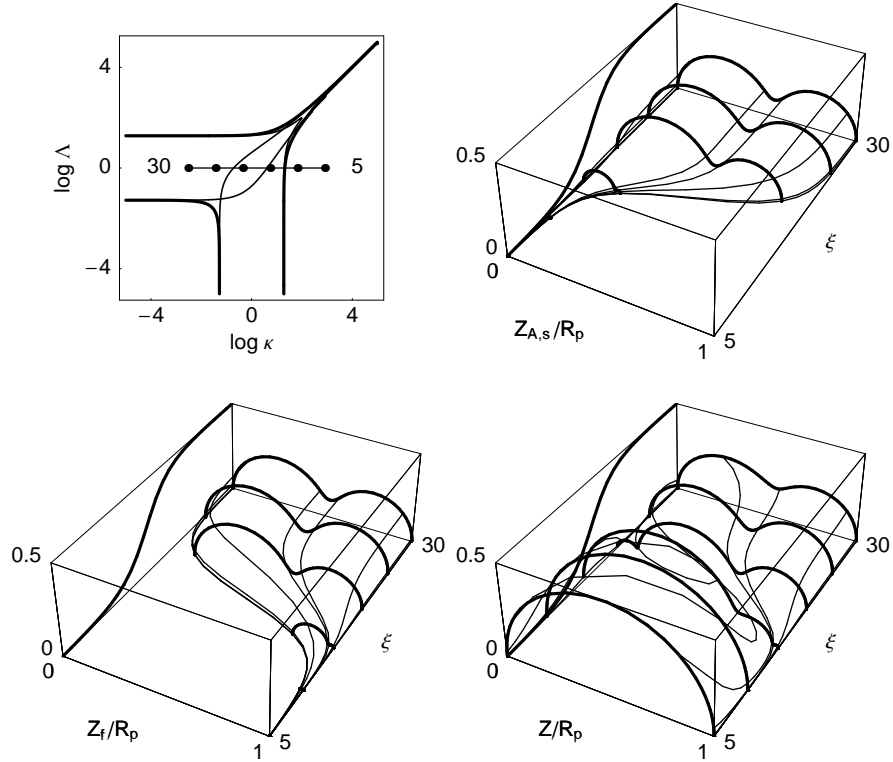


Figure 2.10: Évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbate, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode. Valeurs des paramètres de la Fig. 2.9 sauf $k_{d1} = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

La Fig. 2.13 correspond au graphe de Nyquist de l'impédance faradique de la Fig. 2.11 qui est constitué de deux arcs. La seule impédance de concentration est l'impédance de l'adsorbate, et les deux arcs sont donc caractéristiques de la manière dont le taux de recouvrement en adsorbate suit la commande sinusoïdale. Le graphe de la Fig. 2.13 est plus complexe que celui observé pour les sites libres du mécanisme (ED) (Fig. 1.19). Le premier affaiblissement du module s'observe pour la pulsation caractéristique du transport de l'espèce A et le second à une pulsation correspondant à la constante de temps $\tau_{\text{ads}} = R_{\text{ads}} C_{\text{ads}} = 1/(A(0) k_{d1})$.

On a noté que l'impédance faradique ne faisait pas apparaître d'impédance de concentration de l'espèce électroactive dissoute A (Éq. (2.24)). Cela n'implique pas que la concentration interfaciale de cette espèce n'est pas modulée par une commande sinusoïdale en tension d'électrode ou en densité de courant. L'impédance Z_A est égale à zéro car $\partial_A i_f(t) = 0$, et la modulation de la concentration interfaciale en A est donnée par l'Éq. (2.32). Il est donc possible de

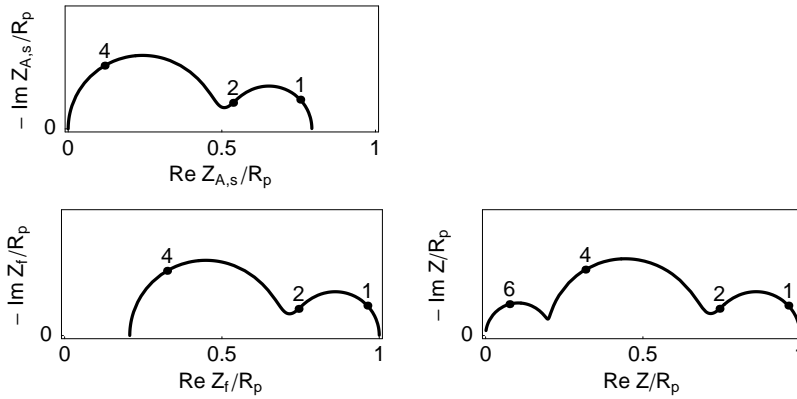


Figure 2.11: Graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode. Valeurs des paramètres de la Fig. 2.10. $\xi = 19$.

calculer pour l'espèce dissoute A :

$$\frac{\Delta A(0, p)}{\Delta i(p)} = (1 - p C_{dc} Z_f(p)) \frac{\Delta A(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (2.45)$$

La fonction de transfert concentration, densité de courant faradique de l'espèce dissoute A (Éq. (2.32)) possède une structure non encore rencontrée et son graphe (Fig. 2.13) fait apparaître un affaiblissement de la modulation de la concentration interfaciale en espèce dissoute qui est reporté en très basse pulsation.

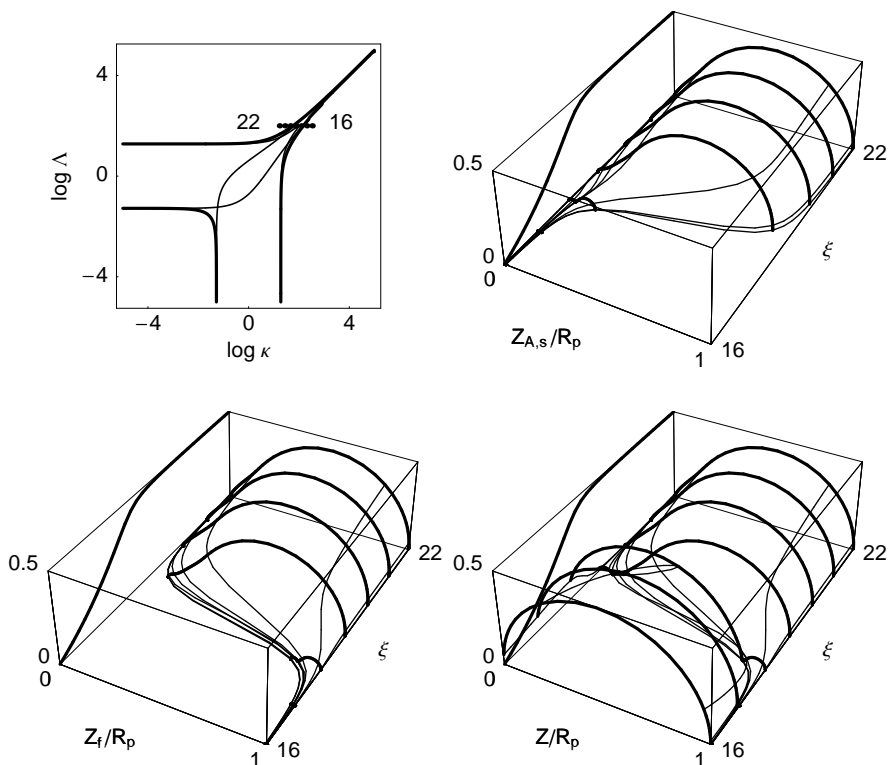


Figure 2.12: Évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'adsorbat, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode. Valeurs des paramètres de la Fig. 2.9 sauf $k_{d1} = 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

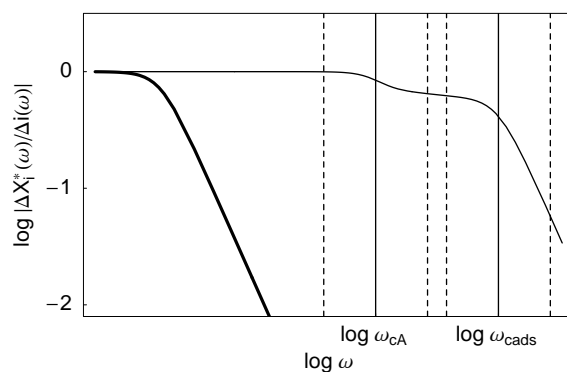
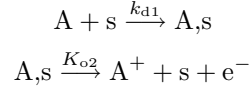


Figure 2.13: Évolution des modulations de concentration réduites ($\Delta X_i(\omega)^* = \Delta X_i(\omega)/\Delta X_i(\omega = 0)$). Valeurs des paramètres et de la tension d'électrode comme Fig. 2.11. Trait épais : espèce dissoute A, trait fin : sites recouverts par l'adsorbat A. $\omega_A = 1/\tau_{dA}$, $\omega_{cads} = 1/\tau_{ads} = A(0) k_{d1}$. Les verticales en traits pointillés encadrent d'une décade les deux pulsations caractéristiques.

2.5 Fiche résumée

Réaction d'adsorption-électrodésorption (AE) sur EDT :



Hypothèses : isotherme d'adsorption de Langmuir, $K_{o2} = k_{o2} \exp(\alpha_{o2} f E)$, réactions cinétiquement irréversibles

État stationnaire

$$\theta_{A,s} = \frac{A(0) k_{d1}}{A(0) k_{d1} + K_{o2}}, \quad i_f = \frac{F \Gamma A(0) k_{d1} K_{o2}}{A(0) k_{d1} + K_{o2}}$$

$$A(0) \text{ solution de : } \frac{k_{d1}}{K_{o2}} A(0)^2 + \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma}{m_A} - \frac{A^* k_{d1}}{K_{o2}}\right) A(0) - A^* = 0$$

Impédance

Impédance faradique : $Z_f(p) = R_t + Z_{A,s}(p)$

$$\text{Résistance de transfert : } R_t = \frac{1}{f F \alpha_{o2} K_{o2} \Gamma \theta_{A,s}} = \frac{1}{\alpha_{o2} f i_f}$$

Impédance de concentration de l'adsorbate :

$$Z_{A,s}(p) = \frac{R_t K_{o2} \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s \operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}}\right)}{A(0) k_{d1} + \left(1 + \frac{k_{d1} \Gamma \theta_s \operatorname{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}}\right) p}$$

$$m_A = \frac{D_A}{\delta_A}, \quad \tau_{dA} = \frac{\delta_A^2}{D_A}, \quad \delta_A = 1,611 D_A^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$$

$$\text{Impédance d'électrode : } Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)}$$

Circuit électrique équivalent

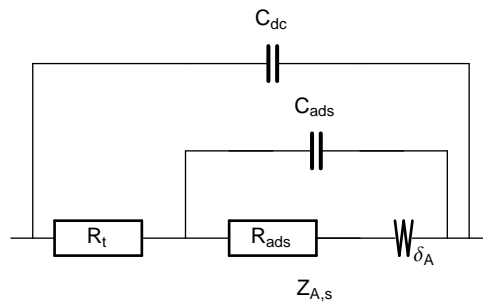


Figure 2.14: Circuit électrique équivalent de l'impédance de la réaction d'adsorption-électrodésorption (AE). $R_{ads} = R_t K_{o2}/(A(0) k_{d1})$, $C_{ads} = 1/(R_t K_{o2})$, $R_{dA} = R_t K_{o2} \Gamma \theta_s/(A(0) m_A)$.

Chapter 3

Réaction d'électrosorption-désorption chimique, adsorption chimique-électrodésorption

3.1 Équations cinétiques

3.1.1 Réaction d'électrosorption-désorption chimique, adsorption chimique-électrodésorption

Terminons ce fascicule en dérivant succinctement les équations relatives à la réaction d'électrosorption-désorption chimique, adsorption chimique-électrodésorption, (EDAE) par la suite, qui s'écrit :



suivie d'une étape de désorption chimique de l'adsorbat A :



On ne suppose plus que les deux étapes de la réaction (EDAE) sont cinétiquement irréversibles. Les espèces A^- et A sont deux espèces présentes dans l'électrolyte dont on tient compte des variations de concentration interfaciale. La phase adsorbée comprend des sites libres s et des sites recouverts par l'adsorbat A notés A,s. Cette réaction est la réaction (ED) étudiée au Chap. 3, pouvant se dérouler dans les deux directions. Lorsque la réaction (EDAE) se déroule en sens rétrograde, elle est isomorphe à la réaction (AE) étudiée au Chap. 2.

3.1.2 Équations cinétiques

Les vitesses des deux étapes s'écrivent :

$$v_1(t) = K_{o1}(t) A^-(0, t) \Gamma \theta_s(t) - K_{r1}(t) \Gamma \theta_{A,s}(t) \quad (3.3)$$

avec :

$$K_{o1}(t) = k_{o1} \exp(\alpha_{o1} f E(t)), K_{r1}(t) = k_{r1} \exp(-\alpha_{r1} f E(t)) \quad (3.4)$$

et :

$$v_2(t) = k_{d2} \Gamma \theta_{A,s}(t) - k_{g2} A(0, t) \Gamma \theta_s(t) \quad (3.5)$$

Les densités de courant faradique et de courant total sont données par :

$$i_f(t) = F v_1(t), i(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad (3.6)$$

Les vitesses de transformation des espèces A^- et A de la solution sont données par :

$$v_{A^-}(t) = -v_1(t), v_A(t) = v_2(t) \quad (3.7)$$

et celle du taux de recouvrement en adsorbat par :

$$\Gamma \frac{d\theta_{A,s}(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \quad (3.8)$$

avec :

$$\theta_s(t) + \theta_{A,s}(t) = 1 \quad (3.9)$$

Les flux interfaciaux des espèces de la solution sont données par :

$$J_{A^-}(0, t) = -v_1(t), J_A(0, t) = v_2(t) \quad (3.10)$$

3.2 Étude sur EDT en régime stationnaire

3.2.1 Calcul de l'état stationnaire

Les Éqs. (3.3)-(3.10) s'écrivent en régime stationnaire :

$$v_1 = K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s - K_{r1} \Gamma \theta_{A,s}, v_2 = k_{d2} \Gamma \theta_{A,s} - k_{g2} A(0) \Gamma \theta_s \quad (3.11)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{A,s}}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad (3.12)$$

avec :

$$\theta_s + \theta_{A,s} = 1 \quad (3.13)$$

La densité de courant s'écrit à l'aide de (3.6) :

$$i_f = F v_1 = F K_{o1} A^-(0) \Gamma \theta_s - K_{r1} \Gamma \theta_{A,s} \quad (3.14)$$

L'utilisation des résultats de la théorie de Levich conduit pour les espèces de la solution et pour une électrode tournant à la vitesse angulaire Ω dans un fluide de viscosité cinématique ν aux expressions suivantes :

$$J_{A^-}(0) = -(m_{A^-})(A^{-*} - A^-(0)) = -v_1 \quad (3.15)$$

$$J_A(0) = -m_A (A^* - A(0)) = v_2 \quad (3.16)$$

avec :

$$m_{X_i} = \frac{D_{X_i}}{\delta_{X_i}}, \delta_{X_i} = 1, 611 D_{X_i}^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}, X_i = A^-, A \quad (3.17)$$

En utilisant (3.11) et compte tenu de (3.13) on obtient les lois d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat et en sites libres avec la tension d'électrode et les concentrations interfaciales des espèces de la solution :

$$\theta_{A,s} = \frac{A^-(0) K_{o1} + A(0) k_{g2}}{A^-(0) K_{o1} + K_{r1} + k_{d2} + A(0) k_{g2}} \quad (3.18)$$

$$\theta_s = \frac{K_{r1} + k_{d2}}{A^-(0) K_{o1} + K_{r1} + k_{d2} + A(0) k_{g2}} \quad (3.19)$$

En remplaçant $\theta_{A,s}$ et θ_s par son expression (3.19) dans (3.14) on obtient l'équation de la densité de courant en fonction des concentrations interfaciales en A^- et A :

$$i_f = \frac{F \Gamma (A^-(0) k_{d2} K_{o1} - A(0) k_{g2} K_{r1})}{A^-(0) K_{o1} + K_{r1} + k_{d2} + A(0) k_{g2}} \quad (3.20)$$

L'expression de la concentration interfaciale en A^- s'obtient par exemple en éliminant θ_s , $\theta_{A,s}$ et $A(0)$ entre (3.12), (3.13), (3.15) et (3.16). On obtient l'équation du second degré :

$$\begin{aligned} & (m_{A^-} (K_{o1} m_A - k_{g2} m_{A^-})) A^-(0)^2 \\ & + (m_{A^-} ((k_{d2} + A^* k_{g2} - A^{-*} K_{o1} + K_{r1}) m_A + 2 A^{-*} k_{g2} m_{A^-}) \\ & \quad + (k_{d2} K_{o1} m_A + k_{g2} K_{r1} m_{A^-}) \Gamma) A^-(0) \\ & - A^{-*} m_{A^-} ((k_{d2} + A^* k_{g2} + K_{r1}) m_A + A^{-*} k_{g2} m_{A^-}) \\ & \quad - k_{g2} K_{r1} (A^* m_A + A^{-*} m_{A^-}) \Gamma = 0 \quad (3.21) \end{aligned}$$

Celle de la concentration interfaciale en A s'obtient par exemple en éliminant θ_s , $\theta_{A,s}$ et $A^-(0)$ entre (3.12), (3.13), (3.15) et (3.16). On obtient l'équation du second degré :

$$\begin{aligned} & (m_A (K_{o1} m_A - k_{g2} m_{A^-})) A(0)^2 \\ & + (-((k_{d2} + A^{-*} K_{o1} + K_{r1}) m_A m_{A^-}) + A^* m_A (-2 K_{o1} m_A + k_{g2} m_{A^-}) \\ & \quad - (k_{d2} K_{o1} m_A + k_{g2} K_{r1} m_{A^-}) \Gamma) A(0) \\ & + A^* m_A (A^* K_{o1} m_A + (k_{d2} + A^{-*} K_{o1} + K_{r1}) m_{A^-}) \\ & \quad + k_{d2} K_{o1} (A^* m_A + A^{-*} m_{A^-}) \Gamma = 0 \quad (3.22) \end{aligned}$$

L'expression de la densité de courant s'obtient en reportant les valeurs des solution ces équations possédant un sens physique dans (3.20). Un exemple de comportements de la réaction (EDAE) en régime stationnaire est présenté sur la Fig. 3.1.

3.3 Étude sur EDT par SIE

3.3.1 Calcul de l'impédance de la réaction (EDAE)

Structure de l'impédance faradique

La relation (3.6) montre que la densité de courant faradique est fonction du temps par l'intermédiaire de la tension d'électrode, de la concentration interfaciale en A^- , des taux de recouvrement en sites libres et en adsorbat. Le DST

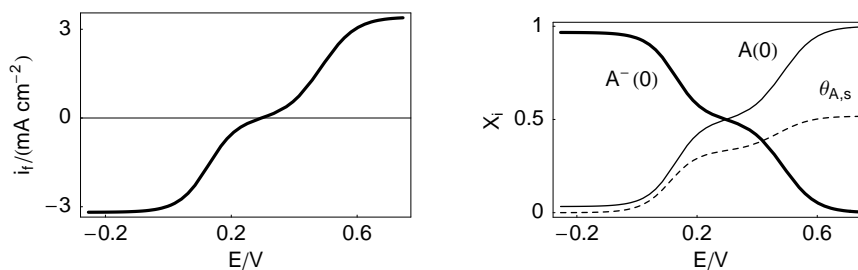


Figure 3.1: Exemple de comportement stationnaire de la réaction (EDAE) : cas de paliers limites de transport de A^- et de A . $k_{o1} = 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{r1} = 10^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_{o1} = \alpha_{r1} = 1/2$; $k_{d2} = 10^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{g2} = 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $D_{A^-} = D_A = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 130 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $A^{*-} = A^* = 5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Concentrations interfaciales adimensionnelles $A^-(0)/(A^{*-} + A^*)$ et $A(0)/(A^{*-} + A^*)$ pour les espèces en solution.

limité au premier ordre de la densité de courant faradique s'écrit :

$$\Delta i_f(t) = \partial_E i_f \Delta E(t) + \partial_{A^-} i_f \Delta A^-(0, t) + \partial_{\theta_s} i_f \Delta \theta_s(t) + \partial_{\theta_{A,s}} i_f \Delta \theta_{A,s}(t) \quad (3.23)$$

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

$$\Delta i_f(p) = \partial_E i_f \Delta E(p) + \partial_{A^-} i_f \Delta A^-(0, p) + \partial_{\theta_s} i_f \Delta \theta_s(p) + \partial_{\theta_{A,s}} i_f \Delta \theta_{A,s}(p) \quad (3.24)$$

qui montre que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert, de l'impédance de concentration de A^- et de celle des sites libres :

$$Z_f(p) = R_t + Z_{A^-}(p) + Z_s(p) + Z_{A,s}(p) \quad (3.25)$$

avec :

$$R_t = \frac{1}{\partial_E i_f} = \frac{1}{f F (A^-(0) \alpha_{o1} K_{o1} \Gamma \theta_s + \alpha_{r1} \Gamma \theta_{A,s} K_{r1})} \quad (3.26)$$

$$Z_{A^-}(p) = -\frac{\partial_{A^-} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{A^-} i_f \frac{\Delta A^-(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (3.27)$$

$$Z_s(p) = -\frac{\partial_{\theta_s} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{\theta_s} i_f \frac{\Delta \theta_s(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (3.28)$$

$$Z_{A,s}(p) = -\frac{\partial_{\theta_{A,s}} i_f}{\partial_E i_f} \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} = -R_t \partial_{\theta_{A,s}} i_f \frac{\Delta \theta_{A,s}(p)}{\Delta i_f(p)} \quad (3.29)$$

3.3.2 Impédances de concentration de l'espèce A^-

On obtient pour l'impédance de concentration de l'espèce A^- :

$$Z_{A^-}(p) = \frac{R_t K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} \quad (3.30)$$

L'impédance de concentration de l'espèce électroactive A^- est une impédance de diffusion convection dont la forme de son graphe de Nyquist est celle d'un

quart de lemniscate [4] :

$$Z_{A^-}(p) = R_{A^-} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA^-} p}}{\sqrt{\tau_{dA^-} p}} \quad (3.31)$$

$$R_{dA} = \frac{R_t (A^-(0) K_{o1} + K_{r1})}{k_{d2} + A(0) k_{g2}} \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \quad (3.32)$$

Rappelons qu'une expression du type $R \text{th} \sqrt{\tau p} / \sqrt{\tau p}$ peut être prévue sans calcul pour l'impédance de concentration d'une espèce dissoute, pour des réactions multi-étapes étudiées sur EDT, lorsque les coefficients stœchiométriques de cette espèce et ceux des électrons sont dans le même rapport de proportionnalité [6]. Le critère de simplicité est rempli puisqu'une seule étape de la réaction (ED) est électrochimique et que l'espèce A n'intervient pas dans l'étape chimique.

3.3.3 Impédance de concentration des sites libres et de l'adsorbat

structure de ces impédances

On obtient pour les impédances de concentration des sites libres et de l'adsorbat :

$$Z_s(p) = \frac{R_t A^-(0) K_{o1} \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right)}{k_{d2} + A(0) k_{g2} + \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right) p} \quad (3.33)$$

$$Z_{A,s}(p) = \frac{R_t K_{r1} \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right)}{k_{d2} + A(0) k_{g2} + \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right) p} \quad (3.34)$$

Ces deux impédances sont de même structure, résultat obtenu pour tous les mécanismes ne faisant intervenir qu'un seul adsorbat puisque l'on a alors $\Delta\theta_s(p) + \Delta\theta_{A,s}(p) = 0$. On peut rassembler ces deux impédances dans une impédance Z_θ de concentration des espèces de la phase adsorbée :

$$Z_\theta(p) = Z_s(p) + Z_{A,s}(p) = \frac{R_t (A^-(0) K_{o1} + K_{r1}) \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right)}{k_{d2} + A(0) k_{g2} + \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA}}}{\sqrt{\tau_{dA}}} \right) p} \quad (3.35)$$

Circuit électrique équivalent de l'impédance de concentration des espèces de la phase adsorbée

La structure de l'impédance Z_θ est celle de l'impédance de concentration de l'adsorbat de la réaction (AE) (cf. Chap. 2). Elle peut donc s'écrire :

$$Z_\theta(p) = \frac{R_{\text{ads}} + R_{dA} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}}}{1 + p C_{\text{ads}} \left(R_{\text{ads}} + R_{dA} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_{dA} p}}{\sqrt{\tau_{dA} p}} \right)} \quad (3.36)$$

Les expressions des trois éléments du circuit équivalent de la Fig. 2.4 sont désormais données par :

$$R_{\text{ads}} = \frac{R_t (A^-(0) K_{o1} + K_{r1})}{k_{d2} + A(0) k_{g2}} \quad (3.37)$$

$$C_{\text{ads}} = \frac{1}{R_t (A^-(0) K_{o1} + K_{r1})}, \quad \tau_{\text{ads}} = R_{\text{ads}} C_{\text{ads}} = \frac{1}{k_{d2} + k_{g2} A(0)} \quad (3.38)$$

Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est donnée par :

$$\begin{aligned} R_p &= \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f(\omega) = R_t + \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{A^-}(\omega) + \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_\theta(\omega) \\ &= R_t \left(1 + \frac{K_{o1} \Gamma \theta_s}{m_{A^-}} + \frac{A^-(0) K_{o1} + K_{r1}}{k_{d2} + A(0) k_{g2}} \left(1 + \frac{k_{g2} \Gamma \theta_s}{m_A} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.3.4 Circuit électrique équivalent de la réaction d'électro-sorption désorption

Le circuit électrique équivalent de la réaction (EDAE) est présenté sur la Fig. 3.2 lorsque l'on tient compte de la capacité de double couche en parallèle avec l'impédance faradique.

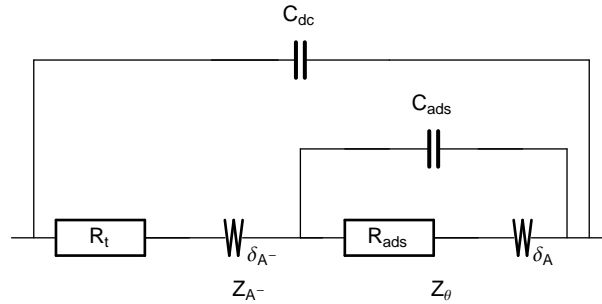


Figure 3.2: Circuit électrique équivalent de l'impédance de la réaction (EDAE).

3.3.5 Exemple d'évolution des impédances avec la tension d'électrode

Un exemple d'évolution des impédances avec la tension d'électrode pour la réaction (EDAE) est présenté sur la Fig. 3.3 pour les valeurs des paramètres de la Fig. 3.1.

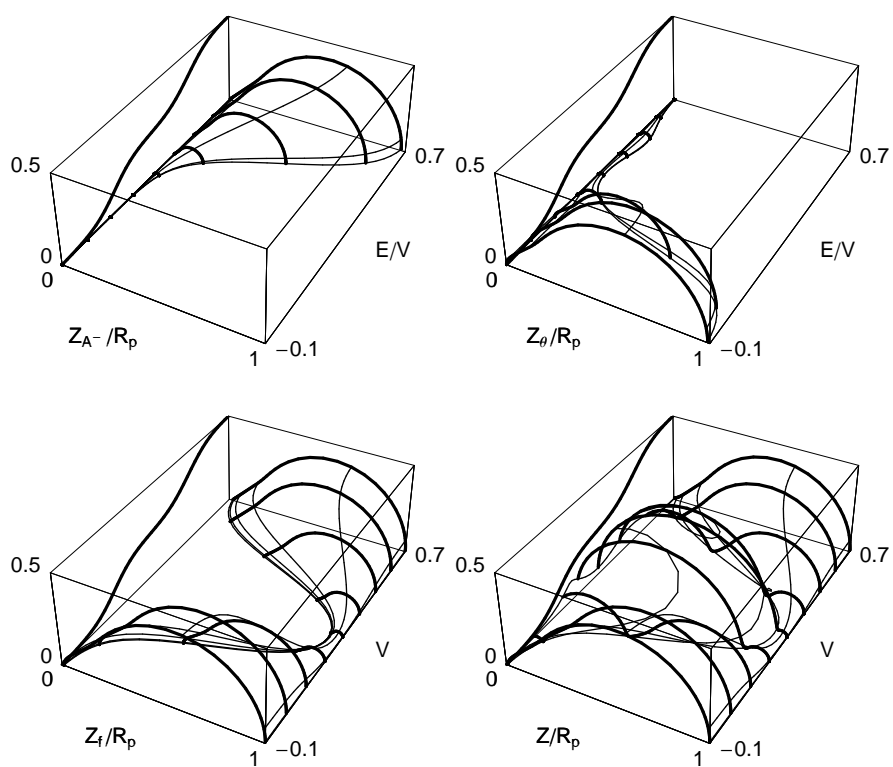


Figure 3.3: Évolution des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration de l'espèce dissoute A^- , des espèces de la phase adsorbée, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode avec la tension d'électrode. Valeurs des paramètres de la Fig. 3.1. $C_{dc} = 10^{-7} \text{ F cm}^{-2}$.

Bibliography

- [1] BACHELARD, G. *L'engagement rationaliste*. Presses Universitaires de France, Paris, 1972.
- [2] DIARD, J.-P., HECKER, C., AND LEGORREC, B. Etude d'un mécanisme d'oxydation anodique en phase adsorbée à l'aide de diagrammes de zones. I : comportement potentiostatique. *Surf. Technol.* 10 (1980), 183–191.
- [3] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND LUDACTRI. Etude d'un mécanisme d'oxydation anodique en phase adsorbée à l'aide de diagrammes de zones. II : comportement harmonique. *Surf. Technol.* 11 (1980), 129–136.
- [4] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [5] KOPER, M. T. M., AND SLUYTERS, J. H. Instabilities and oscillations in simple model of electrocatalytic surface reactions. *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994), 149–159.
- [6] MONTELLA, C., DIARD, J.-P., AND LEGORREC, B. *Exercices de cinétique électrochimique. II. Méthode d'impédance*. Hermann, Paris, 2005.