

11^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 18 Déc. 1998, p. 189-196.

**DÉVELOPPEMENT EN PRODUITS INFINIS
DES OPÉRATEURS DE TRANSPORT
DE MATIÈRE.
APPLICATION EN SPECTROSCOPIE
D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE
ET EN VOLTAMPÉROMÉTRIE LINÉAIRE**

F. BERTHIER¹, J.-P. DIARD², C. MONTELLA^{2,3}

*1. Laboratoire d'Études des Matériaux Hors Équilibre, UPRES A,
Université de Paris XI, 91405 ORSAY*

*2. UMR 5631, CNRS-INPG, Laboratoire d'Électrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire - B.P. 75,
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

³ Membre de l'Institut des Sciences et Techniques de Grenoble

Résumé

La limitation de la cinétique des réactions électrochimiques par le transport de matière se traduit par des expressions de l'impédance faradique de la réaction contenant des termes $\tanh(\tau j\omega)^{1/2}/(\tau j\omega)^{1/2}$ et/ou $\coth(\tau j\omega)^{1/2}/(\tau j\omega)^{1/2}$ ainsi que de la combinaison de ces termes. Des développements en produits infinis de ces termes sont connus. On montre l'intérêt de ces développements.

Introduction

Pour une espèce électroactive X consommée ou produite à l'interface électrode | électrolyte, la résolution dans le plan de Laplace de l'équation aux dérivées partielles (EDP) de transport par diffusion :

$$X(x,t)/\partial t = D_X \partial^2 X(x,t)/\partial x^2 \quad (1)$$

où D_X est le coefficient de diffusion de l'espèce X mène à [1] :

$$X(0,p) = X^*/p + M_X(p) J_X(0,p) \quad (2)$$

où X^* est la concentration initiale en X supposée indépendante de la coordonnée d'espace et $J_X(0,p)$ la transformée de Laplace du flux interfacial en X. L'expression de M_X dépend des conditions aux limites du transport de matière, c'est-à-dire de la géométrie du problème. Selon que l'on considère une condition limite à une distance finie sur la concentration ($X(\delta,p) = X^*$: conditions de Nernst approchée ou non) ou sur son flux ($J_X(\delta,p) = 0$: diffusion restreinte), M a pour expressions :

$$M_X(p) = (1/m_X) \text{th} (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2} \quad (3)$$

ou bien :

$$M_X(p) = (1/m_X) \text{coth} (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2} \quad (4)$$

avec $m_X = D_X/\delta$ et $\tau = \delta^2/D_X$, où D_X est le coefficient de diffusion de X, supposé constant et δ la longueur caractéristique de son transport.

Le développement en produit de $\text{th} (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2}$ s'écrit [2] :

$$\text{th} (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2} = \frac{1}{1 + 4\tau p/\pi^2} \prod_k \frac{1 + \tau p/(k\pi)^2}{1 + \{4\tau p/[(2k + 1)\pi]^2\}} ; k = 1.. \infty \quad (5)$$

ou bien :

$$\text{th} (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2} = \prod_k \frac{1 + \tau p/(k\pi)^2}{1 + \{4\tau p/[(2k - 1)\pi]^2\}} ; k = 1.. \infty \quad (6)$$

Des développements analogues peuvent être écrit pour le cas de la diffusion restreinte (éq. 4).

Application en spectroscopie d'impédance électrochimique

Lors du calcul de l'impédance faradique d'une réaction électrochimique mettant en jeu une limitation par le transport de matière d'une espèce électroactive X, l'équation (1) devient, en supposant nulles les conditions initiales sur les perturbations :

$$\Delta X(0,p) = M_X(p) \Delta J_X(0,p) \quad (7)$$

ce qui permet, après avoir écrit correctement l'expression liant le flux interfacial de l'espèce X et les vitesses des différentes étapes de la réaction électrochimique, de déterminer l'expression analytique de l'impédance faradique puis de tracer le graphe de celle-ci après avoir remplacé p par $j\omega$ où ω est la pulsation de la modulation. En tronquant les expressions (5) et (6) ($k = 1..n$ où n est l'ordre de l'approximation) on remplace une expression à nombre infini de pôles par une expression à nombre fini de pôles, ce qui facilite par exemple, les études de stabilité. La figure 1 présente les graphes de $\text{th}(\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2}$ et des deux approximations jusqu'à l'ordre 8. L'accord en module entre les courbes approximées à l'ordre 8 et les courbes non approximées s'étend jusqu'à $\omega/\omega_c \approx 10^3$.

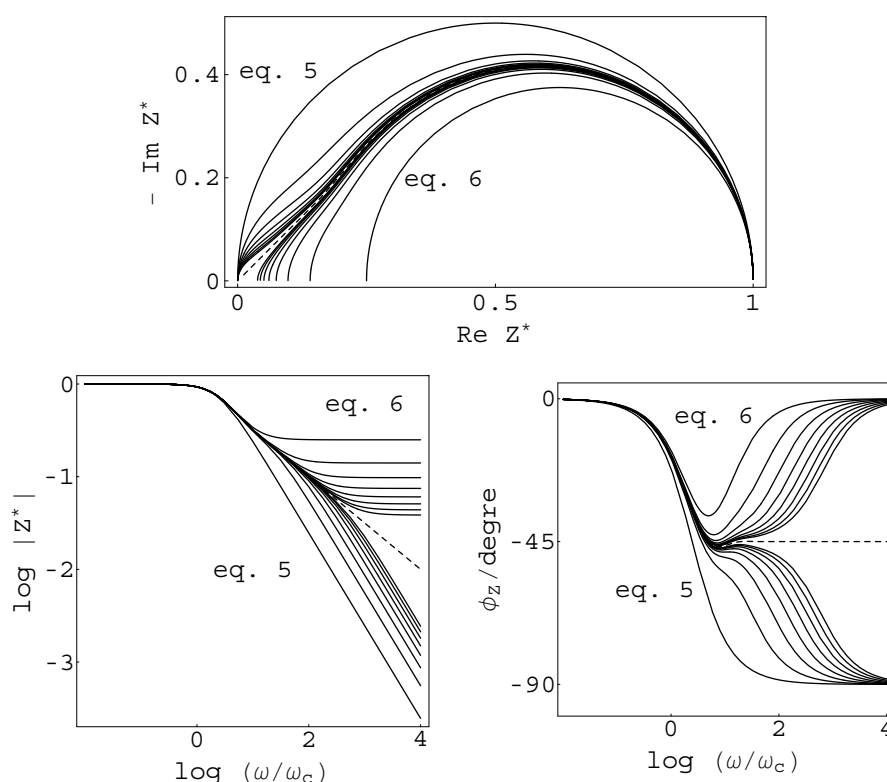


Fig. 1: Comparaison des graphes de $\text{th}(\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2}$ (traits pointillés) et des approximations d'ordre variant de 1 à 8 (traits continus).

La figure 2 présente l'évolution avec l'ordre de l'approximation de la fréquence caractéristique relevée au minimum de la partie imaginaire. À l'ordre 5 la précision de détermination est voisine de 0,1 %, pour les deux approximations. On retient par la suite le développement donné par l'équation 5 qui présente l'avantage de tendre vers zéro avec la pulsation, quel que soit l'ordre de l'approximation.

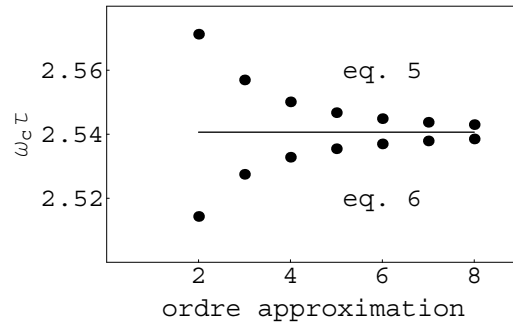


Fig. 2 : Évolutions des pulsations caractéristiques avec l'ordre des approximations. Trait continu horizontal : pulsation caractéristique de $th (\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2}$ ($\omega_c \tau = 2,541$).

Une même étude pourrait être effectuée dans le cas d'un support imperméable à une espèce à partir du développement en produit infini de l'expression (4).

Application en voltampérométrie linéaire, transformation d'EDP en EDO

Le développement de M en produit infini se décompose en éléments simples selon :

$$m_X M_X(p) = \sum_k R_k/(p - \lambda_k) ; k = 1.. \infty \quad (8)$$

et l'équation (2) s'écrit alors :

$$X(0,p) = X^*/p + (1/m_X) J_X(0,p) \sum_k R_k/(p - \lambda_k) = X^*/p + \sum_k X_k(0,p) ; k = 1.. \infty \quad (9)$$

où λ_k est le $k^{\text{ème}}$ pôle de (4) et R_k le résidu correspondant avec :

$$X_k(0,p) = (1/m_X) J_X(0,p) R_k/(p - \lambda_k) \quad (10)$$

La méthode des fractions partielles de réalisation des fonction de transfert permet de déduire n équations différentielles ordinaires d'une fonction de transfert à paramètres localisés d'ordre n [3]. En réécrivant (10) selon :

$$(p - \lambda_k) X_k(0,p) = R_k J_X(0,p)/m_X \quad (11)$$

on tire :

$$pX_k(0,p) = \lambda_k X_k(0,p) + R_k J_X(0,p)/m_X \quad (12)$$

puis en revenant dans le plan temporel :

$$dX_k(0,t)/dt = \lambda_k X_k(0,t) + R_k J_X(0,t)/m_X \quad (13)$$

en supposant nulle les conditions initiales sur X_k ($X_k(0,0) = 0$). L'EDP (1) est alors remplacée par une infinité d'équations différentielles ordinaires (EDO). Après résolution numériques des EDO on peut calculer la concentration interfaciale de l'espèce X selon (4) :

$$X(0,t) = X^* + \sum_k X_k(0,t) ; k = 1..∞ \quad (14)$$

Cette méthode est utilisée pour simuler le comportement de la réaction redox $O + ne \leftrightarrow R$ étudiée par voltampérométrie linéaire sur une électrode à disque tournant. Les équations cinétiques et de transport s'écrivent :

$$i_f(t) = -F(k^\circ \{O(0,t) \exp[-\alpha_r n f(E - E^\circ - v_b t)] - R(0,t) \exp[\alpha_o n f(E - E^\circ - v_b t)]\}) \quad (15)$$

$$\partial X(x,t)/\partial t = D_X \partial^2 X(x,t)/\partial x^2 - V(x) \partial X(x,t)/\partial x ; X = O, R \quad (16)$$

où $V(x)$ est la vitesse axiale de l'électrolyte provoquée par la rotation de l'électrode. Les équations (16) peuvent être résolues par des méthodes numériques telles que différences finies, résolution numérique d'équations intégrales etc [4]. En posant :

$$X(0,t) = X^* + \sum_k X_k(0,t) ; k = 1..∞ ; X = O, R \quad (17)$$

et en utilisant la méthode précédente les $O_k(0,t)$ et les $R_k(0,t)$ sont solutions des EDO suivantes :

$$dO_k(0,t)/dt = \lambda_k O_k(0,t) + R_k J_O(0,t)/m_O = \lambda_k O_k(0,t) - R_k [i_f(t)/(Fm_O)] \quad (18)$$

$$dR_k(0,t)/dt = \lambda_k R_k(0,t) + R_k J_R(0,t)/m_R = \lambda_k R_k(0,t) + R_k [i_f(t)/(Fm_R)] \quad (19)$$

Le système d'EDO peut être résolu numériquement pour un ordre d'approximation donné. Il est nécessaire de déterminer les pôles λ_k et les résidus R_k à l'ordre choisi, ce qui peut être fait en utilisant un logiciel de calcul formel tel que Mathematica [5]. À titre d'exemple la décomposition en éléments simples de l'approximation à l'ordre 3 :

$$\text{th}(\tau p)^{1/2}/(\tau p)^{1/2} \approx \frac{(1 + \tau p/\pi^2) [1 + \tau p/(4\pi^2)]}{(1 + 4\tau p/\pi^2) [1 + 4\tau p/(9\pi^2)] [1 + 4\tau p/(25\pi^2)]} \quad (20)$$

s'écrit :

$$= \frac{3375 \pi^2}{4096(\pi^2 + 4\tau_p)} + \frac{7875 \pi^2}{8192(9\pi^2 + 4\tau_p)} + \frac{14175 \pi^2}{8192(25\pi^2 + 4\tau_p)} \quad (21)$$

Le système d'EDO peut se résoudre à l'aide de la fonction NDSolve de Mathematica. Les figures 3 et 4 présentent les voltampérogrammes obtenus pour un système redox nernstien avec, lorsque les coefficients de diffusion des espèces O et R sont égaux :

$$\psi = i_f(t)/[nFO^*(nfv_bD_O)^{1/2}] ; \xi = nf[E(t) - E^{\circ}_{O/R}] \quad (22)$$

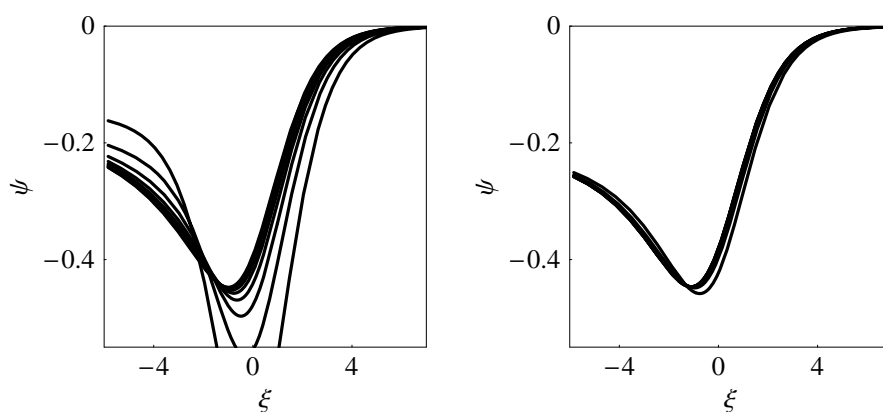


Fig. 3 : Évolution des voltampérogrammes avec l'ordre de l'approximation (n variant de 2 à 10) pour deux vitesses de rotation de l'électrode : $\Omega/\text{rd s}^{-1} = 10$ (gauche), 100 (droite). $O^* = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $R^* = 0 \text{ mol cm}^{-3}$; $k^{\circ} = 1 \text{ cm s}^{-1}$; $E^{\circ} = 0 \text{ V}$; $\alpha_o = 0.5$; $D_O = D_R = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $v = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $v_b = 1 \text{ V s}^{-1}$.

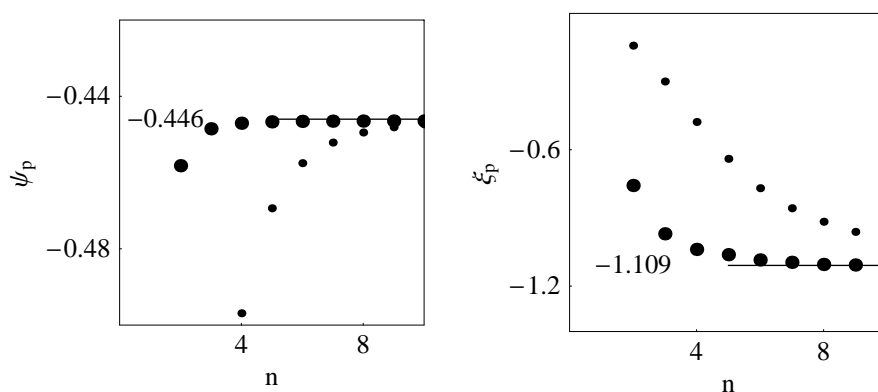


Fig. 4 : Évolution des courants et des tensions de pic des voltampérogrammes avec l'ordre de l'approximation pour deux vitesses de rotation de l'électrode : $\Omega/\text{rd s}^{-1} = 10$ (petits points), 100 (gros points).

La figure 5 présente l'évolution des voltampérogrammes lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente.

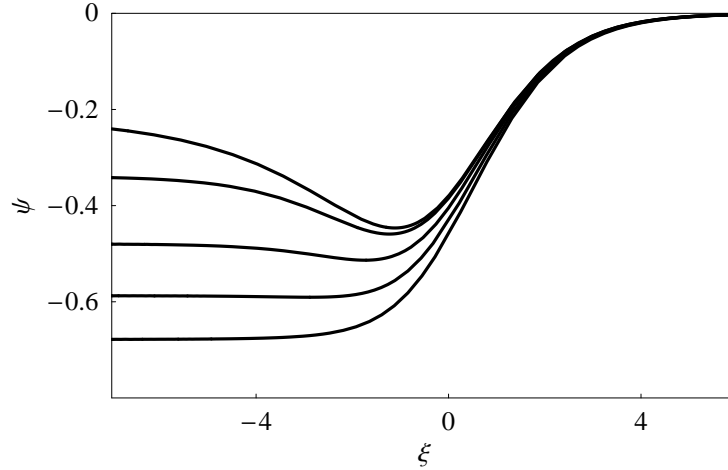
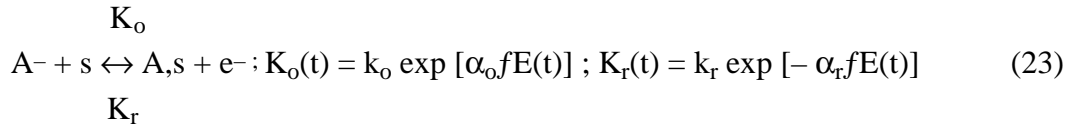


Fig. 5: Évolution des voltampérogrammes avec la vitesse de rotation de l'électrode. Ordre de l'approximation $n = 15$, $\Omega/\text{rd s}^{-1} = 100, 250, 500, 750, 1000$. Autres paramètres comme figure 3.

Cette méthode est utilisable pour les mécanismes réactionnels dont les équations cinétiques combinent des EDP et de EDO tel que la réaction d'électrosorption qui s'écrit :



Lorsque l'on tient compte de l'appauvrissement interfacial en anions les équations cinétiques s'écrivent :

$$i_f(t) = Fv(t) = F\Gamma d\theta_A(t)/dt \quad (24)$$

$$v(t) = K_o(t) A^-(0,t) \Gamma\theta_s(t) - K_r(t) \Gamma\theta_A(t) \quad (25)$$

$$\Gamma d\theta_A(t)/dt = v(t) \quad (26)$$

L'équation de transport de l'anion et l'équations de continuité :

$$\partial A^-(x,t)/\partial t = D_{A^-} \partial^2 A^-(x,t)/\partial x^2 - V(x)\partial A^-(x,t)/\partial x \quad (27)$$

$$J_{A^-}(0,t) = -v(t) \quad (28)$$

se transforment en les EDO suivantes :

$$dA^-_k(0,t)/dt = \lambda_k A^-_k(0,t) + R_k J_{A^-}(0,t)/m_{A^-} = \lambda_k A^-_k(0,t) - R_k [i_f(t)/(Fm_{A^-})] \quad (29)$$

avec :

$$A^-(0,t) = A^{-*} + \sum_k A^-_k(0,t) ; k = 1..∞ \quad (30)$$

Le système d'équation (24, 27) qui comprend donc à la fois une EDO et une EDP se transforme donc en un système d'EDO de dimension $n + 1$ en utilisant la méthode précédente. Il est alors possible de résoudre numériquement le système d'EDO. La figure 6 présente les résultats obtenus. La forme du pic est caractéristique d'un pic d'électrosorption pour un transfert électronique irréversible et compare le voltampérogramme obtenu en tenant compte ou non de l'appauvrissement interfacial en anion.

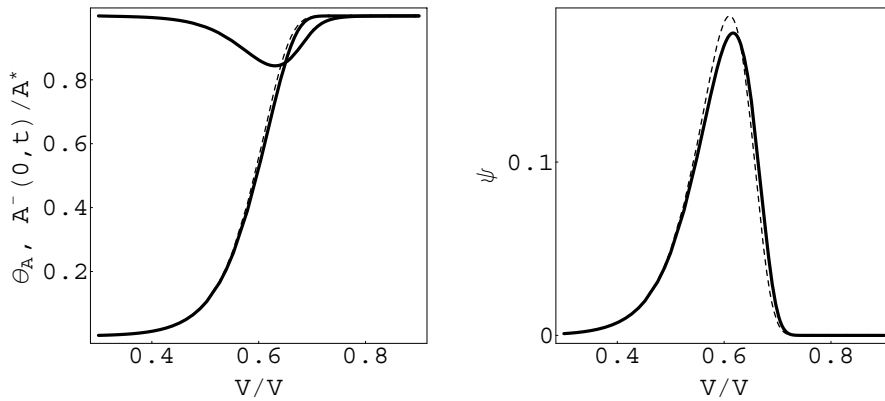


Figure 6 : Voltampérogrammes à 25 °C pour la réaction d'électrosorption. $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$; $k_o = 1 \text{ mol cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_r = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\alpha_o = 0.5$; $f = 40$; $D_{A^-} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\Omega = 50 \text{ rd s}^{-1}$; $\nu_b = 10^{-2} \text{ V s}^{-1}$. haut : $A^{-*} = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Traits pointillés : appauvrissement interfacial négligé. $\psi(t) = i_f(t)/(Ff\Gamma\nu_b)$.

Bibliographie

- [1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, Paris, 1996.
- [2] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [3] J. Lifermann, Systèmes Linéaires, Variables d'Etat, Masson, Paris, 1972.
- [4] D. Britz, Digital simulation in Electrochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [5] S. Wolfram, Mathematica, Addison Wesley, Redwood City, 1988.