

4^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques,
Montrouge, 22 Nov. 1990, p. 141-150.

CALCUL FORMEL D'IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES

J.P. DIARD, B. LE GORREC*, C. MONTELLA**

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie
et d'Electrometallurgie de Grenoble
Centre de Recherche en Electrochimie Minérale
et en Génie des Procédés
UA 1212 du CNRS, Domaine Universitaire - BP 75
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

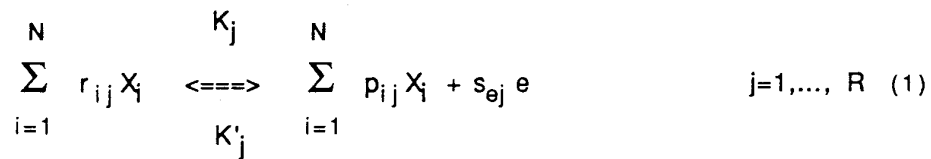
* Membre de l'Institut Universitaire de Technologie de Grenoble
** Membre de l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Résumé

Le calcul analytique de l'impédance d'une réaction électrochimique mettant en jeu des espèces électroactives surfaciques ou volumiques comprend différentes étapes: résolution stationnaire, linéarisation du système d'équations dynamiques, transformation dans le plan de Laplace puis résolution dans ce plan. On montre que les différentes étapes du calcul de l'impédance peuvent être effectuée de manière formelle. On évalue la possibilité de réalisation, à l'aide de Mathematica™, d'un logiciel permettant d'obtenir l'expression analytique d'une impédance d'électrode à partir de l'écriture de son mécanisme. Un exemple de calcul formel d'impédance électrochimique est présenté.

Principe de calcul des impédances électrochimiques

On a rappelé sur les tableaux I et II le principe de calcul du régime stationnaire d'une réaction électrochimique se déroulant sur une électrode plane uniformément accessible'



faisant intervenir N_v espèces X_i de l'électrolyte ou du matériau d'électrode et N_s espèces X_i dans une phase adsorbée à la surface du métal ($N=N_v+N_s$) et celui de son impédance faradique.

Tableau I: Principe de calcul du régime stationnaire d'une réaction d'électrode

$$i = i_f = F \sum_{j=1}^R s_{ej} \nu_j \quad \text{avec } s_{ej} = \pm n_j \quad (2)$$

$$- \ln X_i (X_i^* - X_i(0)) = \sum_{j=1}^R s_{ij} \nu_j \quad \text{où } s_{ij} = p_{ij} - r_{ij} \quad i=1, \dots, N_v \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^R s_{ij} \nu_j = 0 \quad i=N_v+1, \dots, N-1 \quad (4)$$

$$\sum_{i=N_v+1}^N X_i = \Gamma \quad (5)$$

$$\text{avec: } \nu_j = K_j \prod_{i=1}^N X_i^{r_{ij}} - K'_j \prod_{i=1}^N X_i^{p_{ij}} \quad j=1, \dots, R \quad (6)$$

où les termes κ_{X_i} symbolisent les constantes de vitesses de transport de matière des espèces électroactives volumiques: $\kappa_{X_i} = D_{X_i} / \delta_{X_i}$. Les longueurs caractéristiques de transport δ_{X_i} sont données pour une électrode tournant à une vitesse Ω :

$$\delta_{X_i} = 1,611 D_{X_i}^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad i=1, \dots, N_v \quad (7)$$

Chaque terme X_i qui figure dans les expressions des vitesses v_j des étapes du mécanisme réactionnel désigne soit la concentration surfacique d'une espèce adsorbée $X_i = \Gamma \theta_{X_i}$ soit la concentration volumique interfaciale d'une espèce de l'électrolyte ou du matériau d'électrode $X_i(0)$.

On peut résoudre algébriquement le système d'équations précédent par éliminations successives des variables de concentration lorsque le nombre d'étapes du mécanisme réactionnel et le nombre d'espèces électroactives mises en jeu sont faibles. Ce calcul devient rapidement fastidieux lorsque les nombres d'étapes et d'espèces croissent. Dans certains cas, il est impossible et il faut mettre en oeuvre une méthode de résolution numérique du système d'équations. Cette résolution algébrique ou numérique permet de calculer et de tracer les courbes densité de courant (ou courant), tension d'électrode, caractéristiques du système électrochimique en régime stationnaire.

L'impédance faradique $Z_f(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta i_f(\omega)$ s'obtient en remplaçant p par $j\omega$ dans l'expression de l'impédance $Z_f(p) = \Delta E(p) / \Delta i_f(p)$ calculée dans le plan de Laplace. L'impédance $Z_f(p)$ se calcule après linéarisation de l'expression du courant faradique $i_f(E(t), X_i(0,t), X_i(t))$ et des équations d'évolutions des concentrations surfaciques et volumiques des espèces électroactives par développement en série de Taylor limité au premier ordre, au voisinage d'un point de fonctionnement statique i_f .

L'impédance faradique Z_f est la somme de plusieurs impédances:

$$Z_f(p) = R_t + \sum_{i=1}^N Z_{X_i}(p) \quad (8)$$

où les termes κ_{X_i} symbolisent les constantes de vitesses de transport de matière des espèces électroactives volumiques: $\kappa_{X_i} = D_{X_i} / \delta_{X_i}$. Les longueurs caractéristiques de transport δ_{X_i} sont données pour une électrode tournant à une vitesse Ω :

$$\delta_{X_i} = 1,611 D_{X_i}^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} \quad i=1, \dots, N_v \quad (7)$$

Chaque terme X_i qui figure dans les expressions des vitesses v_j des étapes du mécanisme réactionnel désigne soit la concentration surfacique d'une espèce adsorbée $X_i = \Gamma \theta_{X_i}$ soit la concentration volumique interfaciale d'une espèce de l'électrolyte ou du matériau d'électrode $X_i(0)$.

On peut résoudre algébriquement le système d'équations précédent par éliminations successives des variables de concentration lorsque le nombre d'étapes du mécanisme réactionnel et le nombre d'espèces électroactives mises en jeu sont faibles. Ce calcul devient rapidement fastidieux lorsque les nombres d'étapes et d'espèces croissent. Dans certains cas, il est impossible et il faut mettre en oeuvre une méthode de résolution numérique du système d'équations. Cette résolution algébrique ou numérique permet de calculer et de tracer les courbes densité de courant (ou courant), tension d'électrode, caractéristiques du système électrochimique en régime stationnaire.

L'impédance faradique $Z_f(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta i_f(\omega)$ s'obtient en remplaçant p par $j\omega$ dans l'expression de l'impédance $Z_f(p) = \Delta E(p) / \Delta i_f(p)$ calculée dans le plan de Laplace. L'impédance $Z_f(p)$ se calcule après linéarisation de l'expression du courant faradique $i_f(E(t), X_i(0,t), X_i(t))$ et des équations d'évolutions des concentrations surfaciques et volumiques des espèces électroactives par développement en série de Taylor limité au premier ordre, au voisinage d'un point de fonctionnement statique i_f .

L'impédance faradique Z_f est la somme de plusieurs impédances:

$$Z_f(p) = R_t + \sum_{i=1}^N Z_{X_i}(p) \quad (8)$$

Elle comprend toujours une résistance de transfert:

$$R_f = 1 / (\partial i_f / \partial E) \quad (9)$$

et, selon les mécanismes, des impédances de concentrations d'espèces électroactives en solution:

$$Z_{X_i}(p) = - [(\partial i_f / \partial X_i) / (\partial i_f / \partial E)] [\Delta X_i(0,p) / \Delta i_f(p)] \quad i = 1, \dots, N_v \quad (10)$$

et/ou en phase adsorbée:

$$Z_{X_i}(p) = - [(\partial i_f / \partial X_i) / (\partial i_f / \partial E)] [\Delta X_i(p) / \Delta i_f(p)] \quad i = N_v + 1, \dots, N \quad (11)$$

Les différentes opérations mathématiques qui doivent donc être effectuées pour déterminer l'expression de l'impédance sont donc des développements de Taylor des différentes expressions des vitesses des réactions, des transformations des équations relatives aux espèces de la phase adsorbée et à celle des espèces de l'électrolyte, puis, pour terminer la résolution d'un système linéaire de Cramer où les inconnues sont l'impédance faradique $Z_f(p) = \Delta E(p) / \Delta i_f(p)$ et les termes $\Delta X_i(0,p) / \Delta i_f(p)$ et $\Delta X_i(p) / \Delta i_f(p)$.

Calcul formel d'impédances électrochimiques

Le calcul formel désigne la manipulation de formules et d'expressions mathématiques sur ordinateur. Si le calcul numérique manipule des nombres le calcul formel permet d'effectuer des opérations sur des expressions littérales. On peut en général et de manière non exhaustive avec les logiciels de calcul formel: effectuer des opérations sur des nombres, des polynômes et des fractions rationnelles, des matrices. On peut effectuer des différentiations, des intégrations et des simplifications de formules. Le calcul formel semble assez peu utilisé en électrochimie³.

Le logiciel Mathematica™^{4,5} est défini par son auteur S. Wolfram comme un logiciel pour faire des mathématiques avec un ordinateur. Il combine les possibilités du calcul formel et celles du calcul numérique, ce qui permet d'envisager l'écriture d'un logiciel de calcul formel d'impédances électrochimiques. Il est très facile de transposer en Mathematica les différentes équations du calcul de l'impédance d'une réaction électrochimique.

Ainsi, à titre d'exemple, la formule de calcul de l'expression 7 des vitesses des différentes étapes se transcrit en Mathematica selon:

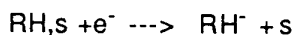
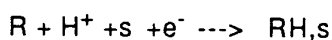
```
Do[v[j]=K[j] Product[X[i]^r[i,j],{i,1,nesp}]-
  Kp[j] Product[X[i]^p[i,j],{i,1,nesp}],{j,1,net}];
```

De même le développement en série de Taylor de ces vitesses s'écrit:

```
Do[dv[j]=Dt[v[j],Constants->listConst]; dv[j]=dv[j]/.listSimpK, {j,1,net}]
```

Nous avons choisi comme exemple de calcul formel de l'impédance d'une réaction électrochimique un modèle de réduction de l'acide oxalique⁶ qui, bien que voisin du mécanisme classique de réduction du proton, est structurellement plus compliqué que ce dernier.

Ce mécanisme s'écrit:



Les différentes espèces électroactives sont l'espèce R dans l'électrolyte et les espèces R et RH en phase adsorbée, on néglige l'appauvrissement interfacial en proton.

Les informations à entrer sont les symboles des concentrations des espèces, l'expression des constantes des différentes étapes, les coefficients stoechiométriques des espèces et des électrons, des formules de simplification et une liste de constantes.

(*Entrée du mécanisme*)

nsp=3; nv=1; net=2;

X[1]=R; X[2]=s; X[3]=RH; MX[1]=MR;

K[1]=kr1 Hplus Exp[-ar1 f V]; Kp[1]=0;

K[2]=kr2 Exp[-ar2 f V]; Kp[2]=0;

se[1]=-1; se[2]=-1;

r[1,1]=1;r[2,1]=1;r[3,1]=0;

p[1,1]=0;p[2,1]=0;p[3,1]=1;

r[1,2]=0;r[2,2]=0;r[3,2]=1;

p[1,2]=1;p[2,2]=0;p[3,2]=0;

listSimpK={kr1->(Kr1 Exp[ar1 f V])/Hplus,

kr2->Kr2 Exp[ar2 f V]}

listConst={F,f,ar1,ar2,kr1,kr2, Hplus};

Exemple de sortie d'une session de calcul formel d'impédance électrochimique

Le résultat du calcul s'effectue sous forme d'expressions qui peuvent être utilisées par la suite pour le tracé du graphe des impédances. On peut ainsi, par exemple obtenir les résultats intermédiaires suivants:

densité de courant faradique

$$i_f = F \left(-(K_{r2} RH) - K_{r1} R s \right)$$

vitesse des étapes:

$$v_1 = K_{r1} R s$$

$$v_2 = K_{r2} R H$$

Développement en série de Taylor des vitesses des étapes:

$$dv_1 = K_{r1} s Dt[R] - K_{r1} R ar_1 f s Dt[V] + K_{r1} R Dt[s]$$

$$dv_2 = K_{r2} Dt[RH] - K_{r2} R H ar_2 f Dt[V]$$

(où: $Dt[x] = \Delta x$ et $dvi = \Delta v_i$)

Système d'équations à résoudre pour obtenir les impédances de concentration et l'impédance faradique:

$$dif == F (-(K_{r1} s Dt[R]) - K_{r2} Dt[RH] + K_{r2} R H ar_2 f Dt[V] + K_{r1} R ar_1 f s Dt[V] - K_{r1} R Dt[s])$$

$$Dt[R] == MR (K_{r2} Dt[RH] - K_{r2} R H ar_2 f Dt[V] - (K_{r1} s Dt[R] - K_{r1} R ar_1 f s Dt[V] + K_{r1} R Dt[s]))$$

$$p Dt[s] == -(K_{r1} s Dt[R] - K_{r1} R ar_1 f s Dt[V] + K_{r1} R Dt[s])$$

$$Dt[RH] + Dt[s] == 0$$

(où == est la notation indiquant une équation)

Impédances de concentration et impédance faradique:

$$Z_R = -((K_{r1} MR Rt s (K_{r1} K_{r2} R R H ar_2 + K_{r2} R H ar_2 p + K_{r1} K_{r2} R ar_1 s - K_{r1} R ar_1 p s)) / (K_{r1} K_{r2} R R H ar_2 + K_{r2} R H ar_2 p + K_{r1} K_{r2} R ar_1 s + K_{r1} R ar_1 p s + 2 K_{r1} K_{r2} MR R H ar_2 p s))$$

$$Z_s = \frac{(K_{r1}^2 R R_t (R_{ar1} + K_{r2} M R R_{H ar2}) s)}{(K_{r1} K_{r2} R R_{H ar2} + K_{r2} R_{H ar2} p + K_{r1} K_{r2} R_{ar1} s + K_{r1} R_{ar1} p s + 2 K_{r1} K_{r2} M R R_{H ar2} p s)}$$

$$Z_{RH} = -\frac{(K_{r1} K_{r2} R_t (R_{ar1} + K_{r2} M R R_{H ar2}) s)}{(K_{r1} K_{r2} R R_{H ar2} + K_{r2} R_{H ar2} p + K_{r1} K_{r2} R_{ar1} s + K_{r1} R_{ar1} p s + 2 K_{r1} K_{r2} M R R_{H ar2} p s)}$$

$$Z_f = R_t + Z_R + Z_s + Z_{RH}.$$

On peut de la même manière déterminer formellement les expressions des concentrations stationnaires R, s et RH des espèces électroactives, ou numériquement, puis substituer celles-ci dans les expressions précédentes.

- ¹ J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cours de Cinétique Electrochimique, ENSEEG, INPG, Grenoble, 1990
- ² Calcul formel, Systèmes et algorithmes de manipulations algébrique, J. Davenport, Y. Siret, E. Tournier, Masson, Paris, 1986
- ³ J.-P. Simonin, K. Su, N. Fatouros, P. Turq, Journées d'Electrochimie, Montpellier 29 Mai-1 Juin 1989
- ⁴ Mathematica™, A System for doing mathematics by computer, Stephen Wolfram, Addison-Wesley, 1988
- ⁵ Programming in Mathematica™, Roman Maeder, Addison-Wesley, 1990
- ⁶ I. Gimenez, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, S. Maximovitch, Electrochim. Acta, 33(1988)137