

Une NOUVELLE MÉTHODE de DÉTERMINATION de l'EXPRESSION d'une IMPÉDANCE FARADIQUE ?

F. BERTHIER



LEMHE, UMR 8647, Université Paris XI, 91405 Orsay
Fabienne.Berthier@lemhe.u-psud.fr

J.-P. DIARD, C. MONTELLA



LEPMI, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire
BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères
erase@lepmi.inpg.fr

Résumé

La méthode classique de détermination de l'expression Z_f de l'impédance faradique d'une réaction électrochimique est fastidieuse. Pour un rappel pédagogique (!) voir, par exemple, [1,2].

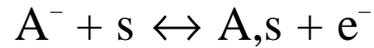
Une nouvelle méthode de détermination de Z_f à partir de l'expression analytique d'un transitoire de courant pour un échelon de tension a été proposée récemment [3,4]. Cette méthode semble s'appliquer facilement pour certains mécanismes de réactions en phase adsorbée, hors limitation par tout transport de matière. Elle comprend 4 étapes de calcul:

- 1- calcul du transitoire de courant par résolution des équations différentielles d'évolution des taux de recouvrement,
- 2- calcul de la transformée de Laplace du transitoire de courant,
- 3- calcul de l'admittance faradique non-linéaire,
- 4- calcul de l'admittance faradique linéaire (puis de l'impédance faradique linéaire) par recherche de limite.

Des exemples de détermination de Z_f par calcul formel (logiciel *Mathematica* [5]) sont présentés.

Une nouvelle méthode de détermination de l'expression d'une impédance faradique ? F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, communication orale, Journées d'Electrochimie 2003, Poitiers, 3-6 Juin 2003.

Réaction d'électrosorption



Equations cinétiques

$$v(t) = K_o(t) \Gamma (1-\theta(t)) - K_r(t) \Gamma \theta(t), K_o(t) = k_o \exp(\alpha_o f E(t)), K_r(t) = k_r \exp(-\alpha_r f E(t))$$

$$\Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} = v(t), i_f(t) = F v(t) = F \Gamma \frac{d\theta(t)}{dt}$$

Principe de la méthode classique de calcul de Z_f

linéarisation

$$\Gamma \frac{d\Delta\theta(t)}{dt} = \Delta v(t), \Delta i_f(t) = F \Delta v(t), \Delta v(t) = \partial_E v \Delta E(t) + \partial_\theta v \Delta\theta(t)$$

transformation de Laplace

$$p \Gamma \Delta\theta(p) = \Delta v(p), \Delta i_f(p) = F \Delta v(p), \Delta v(p) = \partial_E v \Delta E(p) + \partial_\theta v \Delta\theta(p) \quad (1)$$

résolution algébrique du système (1) en $Z_f = \frac{\Delta E(p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{f F \Gamma K_o K_r}{(K_o + K_r)(K_o + K_r + p)}$

■ Nouvelle méthode

- Résolution de l'équation différentielle d'évolution de $\theta(t)$ pour un échelon de tension de E_i à E_f
- Calcul du transitoire en densité de courant $\Delta i_f(t) = F \Gamma d\theta(t)/dt$
- Calcul de l'admittance non-linéaire donnée par $TL[\Delta i_f(t)] p/\delta E$
- Calcul de l'admittance linéaire en faisant tendre E_f vers E_i

sol θ =

DSolve[{ θ' [t] == Ko[Ef] (1 - θ [t]) - Kr[Ef] θ [t], θ [0] == θ_i }, θ [t], t] // FullSimplify

if = F Γ D[θ [t] /. sol θ [[1]], t] // FullSimplify

Ynl = $\frac{p}{E_f - E_i}$ LaplaceTransform[if, t, p] // FullSimplify

Ko[V_] := ko Exp[α_o f V]; Kr[V_] := kr Exp[- α_r f V]; $\theta_{sta}[V_] := \frac{Ko[V]}{Ko[V] + Kr[V]}$

Y = Limit[Ynl /. $\theta_i \rightarrow \theta_{sta}[E_i]$, Ef \rightarrow Ei] /.

{ko \rightarrow Ko Exp[- α_o f Ei], kr \rightarrow Kr Exp[α_r f Ei]} // FullSimplify

{ { θ [t] $\rightarrow \frac{e^{-t (Ko[Ef]+Kr[Ef])} ((-1 + e^{t (Ko[Ef]+Kr[Ef])}) + \theta_i) Ko[Ef] + \theta_i Kr[Ef])}{Ko[Ef] + Kr[Ef]}$ } }

- e^{-t (Ko[Ef]+Kr[Ef])} F Γ ((-1 + θ_i) Ko[Ef] + θ_i Kr[Ef])

- $\frac{F p \Gamma ((-1 + \theta_i) Ko[Ef] + \theta_i Kr[Ef])}{(E_f - E_i) (p + Ko[Ef] + Kr[Ef])}$

$\frac{f F Ko Kr p (\alpha_o + \alpha_r) \Gamma}{(Ko + Kr) (Ko + Kr + p)}$

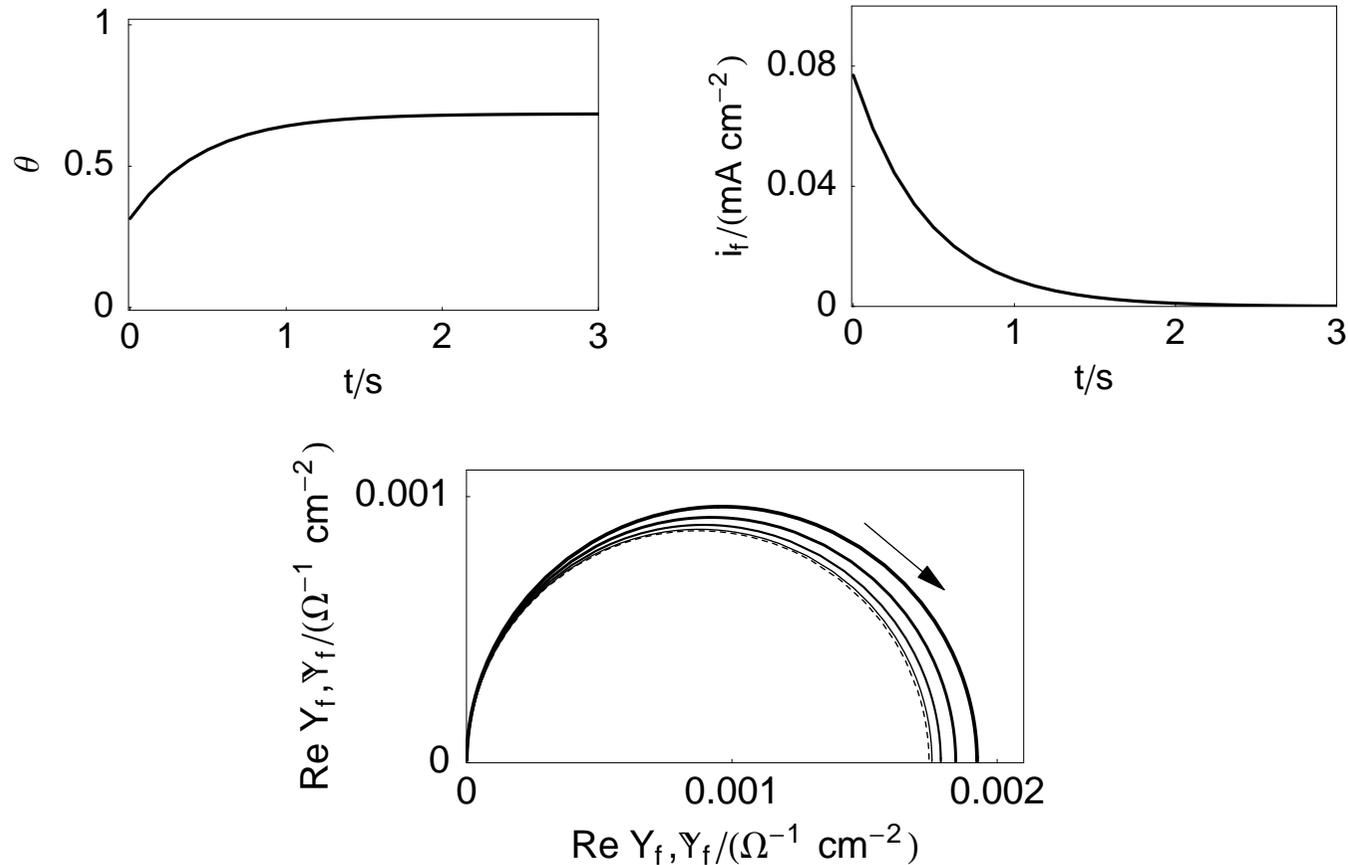
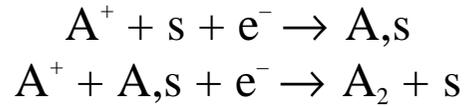


Fig. 1: Evolutions du taux de recouvrement en adsorbat et de la densité de courant faradique calculés pour un échelon de tension. $k_o = 1 \text{ s}^{-1}$; $k_r = 1 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$ à 25°C ; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$; $E_i = -0.02 \text{ V}$; $E_f = 0.02 \text{ V}$ ($\delta E = 0.04 \text{ V}$). Comparaison des graphes des admittances faradiques linéaires (trait pointillé) et non-linéaires (traits pleins) $\delta E/V = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$. L'épaisseur des traits croît avec δE . La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Une nouvelle méthode de détermination de l'expression d'une impédance faradique ? F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, communication orale, Journées d'Electrochimie 2003, Poitiers, 3-6 Juin 2003.

Réaction de Volmer-Heyrovsky



Etapes supposées cinétiquement irréversibles $v_1(t) = K_{r1}(t) \Gamma (1-\theta(t))$, $v_2(t) = K_{r2}(t) \Gamma \theta(t)$

$$\Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t), \quad i_f(t) = -F(v_1(t) + v_2(t))$$

Calcul classique de Z_f

linéarisation

$$\Gamma \frac{d\Delta\theta(t)}{dt} = \Delta v_1(t) - \Delta v_2(t), \quad \Delta i_f(t) = -F(\Delta v_1(t) + \Delta v_2(t)), \quad \Delta v_j(t) = \partial_E v_j \Delta E(t) + \partial_\theta v_j \Delta \theta(t), \quad j=1,2$$

transformation de Laplace

$$\begin{aligned} p\Gamma \Delta\theta(p) &= \Delta v_1(p) - \Delta v_2(p), \quad \Delta i_f(p) = -F(\Delta v_1(p) + \Delta v_2(p)), \\ \Delta v_j(p) &= \partial_E v_j \Delta E(p) + \partial_\theta v_j \Delta \theta(p), \quad j=1,2 \end{aligned} \quad (1)$$

résolution algébrique du système (1) en $Z_f = \Delta E(p) / \Delta i_f(p)$

$$Z_f = \frac{\Delta E(p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{fF\Gamma K_{r1} K_{r2} (\alpha_{r2} (2K_{r1} + p) + \alpha_{r1} (2K_{r2} + p))}{(K_{r1} + K_{r2})(K_{r1} + K_{r2} + p)}$$

■ Nouvelle méthode

- Résolution de l'équation différentielle d'évolution de $\theta(t)$ pour un échelon de tension de E_i à E_f
- Calcul de la densité de courant $i_f(t) = -F(v_1(t) + v_2(t))$
- Calcul de l'admittance non-linéaire donnée par $TL[i_f(t)]$ p / δE
- Calcul de l'admittance linéaire en faisant tendre E_f vers E_i

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \Gamma \text{Kr1}[E_f] (1 - \theta[t]); \quad v_2 = \Gamma \text{Kr2}[E_f] \theta[t]; \\
 \text{sol}\theta &= \text{DSolve}[\{\Gamma \theta'[t] == v_1 - v_2, \theta[0] == \theta_i\}, \theta[t], t] // \text{FullSimplify} \\
 \text{Dif} &= ((-F(v_1 + v_2) /. \text{sol}\theta[[1]]) - \text{ifi}) // \text{FullSimplify} \\
 \text{Ynl} &= \frac{p}{E_f - E_i} \text{LaplaceTransform}[\text{Dif}, t, p] // \text{FullSimplify} \\
 \text{Kr1}[V_] &:= \text{kr1} \text{Exp}[-\alpha_1 f V]; \quad \text{Kr2}[V_] := \text{kr2} \text{Exp}[-\alpha_2 f V] \\
 \theta_{\text{sta}}[V_] &:= \frac{\text{Kr1}[V]}{\text{Kr1}[V] + \text{Kr2}[V]}; \quad \text{ifsta}[V_] := -\frac{2 F \Gamma \text{Kr1}[V] \text{Kr2}[V]}{\text{Kr1}[V] + \text{Kr2}[V]}; \\
 \text{Yl} &= \text{Limit}[\text{Ynl} /. \{\theta_i \rightarrow \theta_{\text{sta}}[E_i], \text{ifi} \rightarrow \text{ifsta}[E_i]\}, E_f \rightarrow E_i] /. \\
 &\quad \{\text{kr1} \rightarrow \text{Kr1} \text{Exp}[\alpha_1 f E_i], \text{kr2} \rightarrow \text{Kr2} \text{Exp}[\alpha_2 f E_i]\} // \text{FullSimplify} \\
 \left\{ \left\{ \theta[t] \rightarrow \frac{e^{-t(\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f])} \left((-1 + e^{t(\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f])} + \theta_i) \text{Kr1}[E_f] + \theta_i \text{Kr2}[E_f] \right)}{\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f]} \right\} \right\} \\
 &\frac{1}{\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f]} \\
 &\left(e^{-t(\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f])} (F \Gamma (\text{Kr1}[E_f] - \text{Kr2}[E_f]) ((-1 + \theta_i) \text{Kr1}[E_f] + \theta_i \text{Kr2}[E_f]) - \right. \\
 &\quad \left. e^{t(\text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f])} (\text{ifi} \text{Kr2}[E_f] + \text{Kr1}[E_f] (\text{ifi} + 2 F \Gamma \text{Kr2}[E_f]))) \right) \\
 &\frac{\text{ifi} p + (\text{ifi} + F p \Gamma \theta_i) \text{Kr2}[E_f] + \text{Kr1}[E_f] (\text{ifi} - F p \Gamma (-1 + \theta_i) + 2 F \Gamma \text{Kr2}[E_f])}{(E_f - E_i) (p + \text{Kr1}[E_f] + \text{Kr2}[E_f])} \\
 &\frac{f F \text{Kr1} \text{Kr2} (2 \text{Kr2} \alpha_1 + 2 \text{Kr1} \alpha_2 + p (\alpha_1 + \alpha_2)) \Gamma}{(\text{Kr1} + \text{Kr2}) (\text{Kr1} + \text{Kr2} + p)}
 \end{aligned}$$

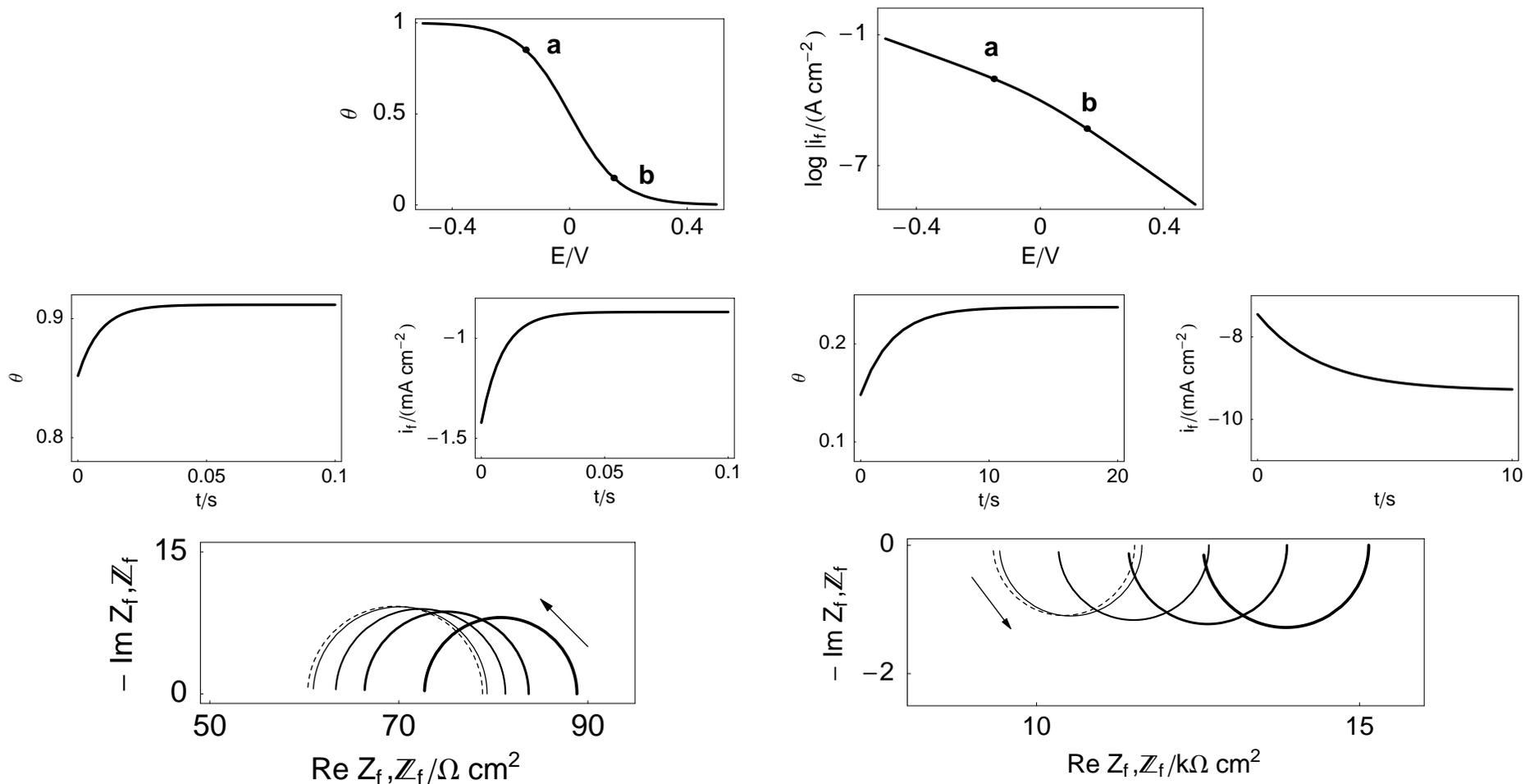
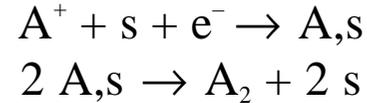


Fig. 2: Evolutions du taux de recouvrement en adsorbat et de la densité de courant faradique calculés pour un échelon de tension aux points a et b. Comparaison des graphes des impédances faradiques linéaires (trait pointillé) et non-linéaires (traits pleins). a: gauche, b: droite. L'épaisseur des traits croît avec δE . La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Une nouvelle méthode de détermination de l'expression d'une impédance faradique ? F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, communication orale, Journées d'Electrochimie 2003, Poitiers, 3-6 Juin 2003.

Réaction de Volmer-Tafel



Etapas supposées cinétiquement irréversibles $v_1(t) = K_{r1}(t) (1-\theta(t))$, $v_2(t) = k_{d2}(\Gamma \theta(t))^2$

$$\Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} = v_1(t) - 2 v_2(t)$$

$$i_f(t) = -F v_1(t)$$

Vous êtes capables maintenant de faire le calcul de $Z_f = \Delta E(p) / \Delta i_f(p)$ tout seul, non ?

■ Nouvelle méthode

- Résolution de l'équation différentielle d'évolution de $\theta(t)$ pour un échelon de tension de E_i à E_f
- Calcul de la densité de courant $i_f(t) = -F v_1(t)$
- Calcul de l'admittance non-linéaire donnée par $TL[i_f(t)(t)] p/\delta E$
- Calcul de l'admittance linéaire en faisant tendre E_f vers E_i

```

v1 = Γ Kr1 [Ef] (1 - θ[t]); v2 = kd2 (Γ θ[t]) ^ 2;
solθ = DSolve[{Γ θ'[t] == v1 - 2 v2, θ[0] == θi}, θ[t], t] // FullSimplify
Δif = -(F v1 /. solθ[[1]]) - ifi // FullSimplify
LaplaceTransform[Δif, t, p]

```

$$\left\{ \left\{ \theta[t] \rightarrow \frac{1}{4 kd2 \Gamma} \left(-Kr1 [Ef] + \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. \text{Tan} \left[\text{ArcTan} \left[\frac{4 kd2 \Gamma \theta i + Kr1 [Ef]}{\sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])}} \right] - \frac{1}{2} t \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \right] \right) \right\} \right\} \\
 - \frac{1}{4 kd2} \left(4 ifi kd2 + F Kr1 [Ef] \left(4 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef] - \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \right) \right. \\
 \left. \left. \left. \text{Tan} \left[\text{ArcTan} \left[\frac{4 kd2 \Gamma \theta i + Kr1 [Ef]}{\sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])}} \right] - \frac{1}{2} t \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \right] \right) \right) \right) \\
 - \frac{1}{4 kd2} \left(\frac{4 ifi kd2}{p} + \frac{4 F kd2 \Gamma Kr1 [Ef]}{p} + \frac{F Kr1 [Ef]^2}{p} - \right. \\
 \left. F Kr1 [Ef] \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \text{LaplaceTransform} \left[\text{Tan} \left[\right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. \text{ArcTan} \left[\frac{4 kd2 \Gamma \theta i + Kr1 [Ef]}{\sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])}} \right] - \frac{1}{2} t \sqrt{-Kr1 [Ef] (8 kd2 \Gamma + Kr1 [Ef])} \right] \right], t, p \right) \right)$$

- La méthode de calcul échoue ! Mathematica n'est pas capable de calculer la Transformée de Laplace du transitoire en courant.

Conclusion

La méthode fonctionne pour certains mécanismes, et pour d'autres non, selon les possibilités du calcul formel utilisé. Elle n'est donc pas d'application universelle. La possibilité d'extension aux mécanismes tenant compte de limitation par le transport de matière reste à étudier.

Références

- [1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996.
- [2] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, *Exercices de cinétique électrochimique, II. Méthode d'impédance*, Hermann, Paris, *sous presse*.
- [3] P. Millet, P. Dantzer, *Electrochem. Com.*, **1**, 163 (1999).
- [4] F. Berthier, B. Legrand, J. Creuze, R. Tétot, 15ème Forum sur les Impédance Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.) Paris 2002.
- [5] S. Wolfram, *The Mathematica Book*, Fourth Edition, Wolfram Media/Cambridge University Press, 1999.

Une nouvelle méthode de détermination de l'expression d'une impédance faradique ? F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, communication orale, Journées d'Electrochimie 2003, Poitiers, 3-6 Juin 2003.