

# Une nouvelle méthode de détermination de l'expression d'une impédance faradique ?

Fabienne BERTHIER<sup>1</sup>, Jean-Paul DIARD<sup>2</sup>, Claude MONTELLA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LEMHE UMR CNRS 8647, Université Paris XI, 91405 Orsay, Fabienne.Berthier@lemhe.u-psud.fr

<sup>2</sup> LEPMI, UMR-5631 CNRS-INPG-UJF, DU, BP 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères,

<sup>3</sup> Membre de Polytech'Grenoble, <sup>2,3</sup> Prenom.Nom@lepmi.inpg.fr,

Déterminer l'expression de l'impédance faradique d'une réaction électrochimique reste un exercice quelque peu fastidieux, même si des formalismes généraux permettent la détermination de cette expression de manière automatique [1-3], ce qui explique sans doute la grande utilisation de l'approche circuit électrique équivalent et le succès des programmes commerciaux d'identification paramétrique des valeurs des composants des circuits électriques.

D'un point de vue théorique n'importe quel signal peut servir à déterminer l'impédance ou l'admittance d'un système puisque une fonction de transfert est définie par:

$$H(p) = \frac{\text{TL}[S(p)]}{\text{TL}[E(p)]}$$

quel que soit le signal d'entrée, ou TL indique la transformation de Laplace et  $p$  la variable complexe de Laplace. En utilisant une méthode proposée récemment et destinée à déterminer l'impédance faradique d'une réaction électrochimique à partir de l'expression analytique d'un transitoire de courant pour un échelon de tension [4,5] on peut déterminer l'expression d'une impédance faradique en économisant l'étape de développement en série de Taylor puis de résolution du système de Cramer ainsi obtenu. Cette méthode s'applique facilement pour les mécanismes de réactions électrochimiques qui ne mettent pas en jeu de limitation par le transport de matière.

La méthode consiste à résoudre l'équation, ou les équations différentielles d'évolution des taux de recouvrement des espèces, par exemple pour un échelon de tension d'électrode d'amplitude  $E_f - E_i$ , où  $E_i$  et  $E_f$  sont respectivement la tension initiale et finale de l'électrode, et de transformée de Laplace  $(E_f - E_i)/p$ , puis à déterminer la transformée de Laplace de la perturbation en courant. Ces opérations peuvent être réalisées par calcul formel. L'expression de l'admittance, d'où l'on peut déduire celle de l'impédance, s'obtient alors selon:

$$Y(p) = \frac{p}{E_f - E_i} \text{TL}[\Delta i(t)]$$

L'expression analytique de l'admittance s'obtient en faisant tendre  $E_f$  vers  $E_i$ . Des exemples de calcul sont présentés. On discute la classe des mécanismes dont l'impédance faradique peut s'obtenir de cette manière.

Références :

[1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 4<sup>ème</sup> Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, Ed. C. Gabrielli, C. Gabrielli (Ed.) Montrouge 1990. p. 141.

[2] C. Montella, *Cinétique formelle et analyse harmonique. Contribution à l'étude de modèles de systèmes électrochimiques*, DE, UJF-INPG, 1989.

[3] D. Harrington, J. Electroanal. Chem., 403 (1996) 11, 449 (1998) 9, 449 (1998) 29.

[4] P. Millet, P. Dantzer, Electrochem. Com., 1, 163 (1999).

[5] F. Berthier, B. Legrand, J. Creuze, R. Tétot, 15<sup>ème</sup> Forum sur les Impédance Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.) Paris 2002.

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, 3-3 Juin 2003.