3 Fiches résumées

3.1 Réaction redox (E) étudiée à l'équilibre sur électrode plane immobile

Réaction : $\mathrm{O} + \mathrm{n\ e} \underset{K_\mathrm{o}}{\overset{K_\mathrm{r}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{R}$

Hypothèses : électrode plane immobile et électrolyte au repos, diffusion linéaire semi-infinie. $K_\mathrm{r} = k_\mathrm{r}\ \exp\left(-\alpha_\mathrm{r}\, n\, f\, E\right)$, $K_\mathrm{o} = k_\mathrm{o}\ \exp\left(\alpha_\mathrm{o}\, n\, f\, E\right)$.

3.1.1 État stationnaire

Tension d'électrode : $E_\text{éq} = E^\mathrm{o}_{\mathrm{O/R}} + \dfrac{1}{n\,f}\ \ln \dfrac{O^*}{R^*}$

Concentrations interfaciales des espèces électroactives dissoutes : $R(0) = R^*$, $O(0) = O^*$

Densité de courant : $i_\mathrm{f} = 0$

3.1.2 Impédance

Impédance faradique : $Z_\mathrm{f}(p) = R_\mathrm{t} + Z_\mathrm{O}(p) + Z_\mathrm{R}(p)$

Résistance de transfert : $R_\mathrm{t} = \dfrac{1}{n^2\, f\, F\ \left(R^*\, K_\mathrm{o}\, \alpha_\mathrm{o} + O^*\, K_\mathrm{r}\, \alpha_\mathrm{r}\right)} = \dfrac{1}{n\, f\, i_0}$

Impédances de concentration des espèces électroactives dissoutes ([3]) :

$$Z_\mathrm{O}(p) = \frac{K_\mathrm{r}\, R_\mathrm{t}}{\sqrt{p\, D_\mathrm{O}}} = \frac{1}{n^2\, f\, F\, O^*\, \sqrt{p\, D_\mathrm{O}}},\ Z_\mathrm{R}(p) = \frac{K_\mathrm{o}\, R_\mathrm{t}}{\sqrt{p\, D_\mathrm{R}}} = \frac{1}{n^2\, f\, F\, R^*\, \sqrt{p\, D_\mathrm{R}}}$$

$$Z_\mathrm{O}(p) + Z_\mathrm{R}(p) = \frac{\sigma'}{\sqrt{p}},\ \sigma' = \frac{1}{n^2\, f\, F}\ \left(\frac{1}{O^*\, \sqrt{D_\mathrm{O}}} + \frac{1}{R^*\, \sqrt{D_\mathrm{R}}}\right)$$

Impédance d'électrode : $Z(p) = \dfrac{Z_\mathrm{f}(p)}{1 + p\, C_\mathrm{dc}\, Z_\mathrm{f}(p)}$

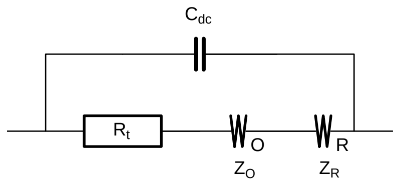

FIG. II.4.2 – Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction redox (E) étudiée à la tension d'équilibre sur une électrode plane immobile (circuit de Randles). Les symboles $\mathbf{W}_\mathrm{O}$ et $\mathbf{W}_\mathrm{R}$ (impédances de Warburg) désignent les impédances Z_O et Z_R.

3. Le paramètre σ' diffère du paramètre classique de l'impédance de Warburg σ, avec $\sigma' = \sqrt{2}\, \sigma$ [4, 29].

3.2 Réaction redox (E) étudiée sur EDT

Réaction : $\mathrm{O} + \mathrm{n\ e} \underset{K_\mathrm{o}}{\overset{K_\mathrm{r}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{R}$

Hypothèse : cinétique de type Butler-Volmer

$$K_\mathrm{r} = k_\mathrm{r}\ \exp\left(-\alpha_\mathrm{r}\, n\, f\, E\right),\ K_\mathrm{o} = k_\mathrm{o}\ \exp\left(\alpha_\mathrm{o}\, n\, f\, E\right)$$

3.2.1 État stationnaire

Concentrations interfaciales des espèces électroactives dissoutes :

$$R(0) = \frac{R^* + K_\mathrm{r}\ (R^*/m_\mathrm{O} + O^*/m_\mathrm{R})}{1 + K_\mathrm{o}/m_\mathrm{R} + K_\mathrm{r}/m_\mathrm{O}},\ O(0) = \frac{O^* + K_\mathrm{o}\ (R^*/m_\mathrm{O} + O^*/m_\mathrm{R})}{1 + K_\mathrm{o}/m_\mathrm{R} + K_\mathrm{r}/m_\mathrm{O}}$$

$$m_\mathrm{X} = D_\mathrm{X}/\delta_\mathrm{X},\ \delta_\mathrm{X} = 1{,}611\, D_\mathrm{X}^{1/3}\, \nu^{1/6}\, \Omega^{-1/2},\ m_\mathrm{X} = 0{,}620\, D_\mathrm{X}^{2/3}\, \nu^{-1/6}\, \Omega^{1/2},\ \mathrm{X} = \mathrm{O},\ \mathrm{R}$$

Densité de courant : $i_\mathrm{f} = \dfrac{n\, F\ (K_\mathrm{o}\, R^* - K_\mathrm{r}\, O^*)}{1 + K_\mathrm{o}/m_\mathrm{R} + K_\mathrm{r}/m_\mathrm{O}}$

3.2.2 Impédance

Impédance faradique : $Z_\mathrm{f}(p) = R_\mathrm{t} + Z_\mathrm{O}(p) + Z_\mathrm{R}(p)$

Résistance de transfert : $R_\mathrm{t} = \dfrac{1}{n^2\, f\, F\ \left(R(0)\, K_\mathrm{o}\, \alpha_\mathrm{o} + O(0)\, K_\mathrm{r}\, \alpha_\mathrm{r}\right)}$

Impédances de concentration des espèces électroactives dissoutes, approximation du modèle de Nernst :

$$Z_\mathrm{O}(p) = \frac{K_\mathrm{r}\, R_\mathrm{t}}{m_\mathrm{O}}\ \frac{\mathrm{th}\sqrt{\tau_{\mathrm{dO}}\, p}}{\sqrt{\tau_{\mathrm{dO}}\, p}}\ ,\ Z_\mathrm{R}(p) = \frac{K_\mathrm{o}\, R_\mathrm{t}}{m_\mathrm{R}}\ \frac{\mathrm{th}\sqrt{\tau_{\mathrm{dR}}\, p}}{\sqrt{\tau_{\mathrm{dR}}\, p}},\ \tau_{\mathrm{dX}} = \frac{\delta_\mathrm{X}^2}{D_\mathrm{X}},\ \mathrm{X} = \mathrm{O},\ \mathrm{R}$$

Impédance d'électrode : $Z(p) = \dfrac{Z_\mathrm{f}(p)}{1 + p\, C_\mathrm{dc}\, Z_\mathrm{f}(p)}$

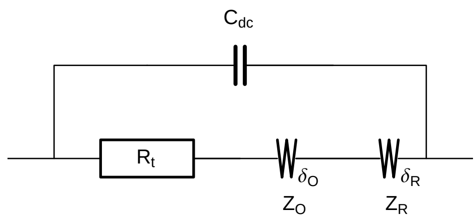

FIG. II.4.3 – Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction redox (E) étudiée sur EDT. Les symboles $\mathbf{W}_{\delta_\mathrm{O}}$ et $\mathbf{W}_{\delta_\mathrm{R}}$ (impédance de diffusion-convection) désignent les impédances Z_O et Z_R.

3.3 Réaction d'électrosorption

Réaction : $\mathrm{A^-} + \mathrm{s} \underset{K_\mathrm{r}}{\overset{K_\mathrm{o}}{\longleftrightarrow}} \mathrm{A{,}s} + \mathrm{e^-}$

Hypothèses : pas de limitation par le transport de $\mathrm{A^-}$, isotherme d'adsorption de Langmuir : $A^-(0{,}t) \approx A^{-*}$, $K_\mathrm{o} = k_\mathrm{o}\, \exp(\alpha_\mathrm{o}\, f\, E)$, $K_\mathrm{r} = k_\mathrm{r}\, \exp(-\alpha_\mathrm{r}\, f\, E)$.

3.3.1 État stationnaire

Taux de recouvrement : $\theta_\mathrm{A} = \dfrac{K_\mathrm{o}\, A^{-*}}{K_\mathrm{o}\, A^{-*} + K_\mathrm{r}} = \dfrac{1}{1 + (k_\mathrm{r}/(k_\mathrm{o}\, A^{-*}))\, \exp(-f\, E)}$

Densité de courant : $i_\mathrm{f} = 0$

3.3.2 Impédance

Impédance faradique : $Z_\mathrm{f}(p) = R_\mathrm{t} + Z_\mathrm{A}(p) + Z_\mathrm{s}(p)$

$$Z_\mathrm{f}(p) = \frac{p + K_\mathrm{o}\, A^{-*} + K_\mathrm{r}}{f\, F\, \Gamma\, p\, (\theta_\mathrm{s}\, K_\mathrm{o}\, A^{-*}\, \alpha_\mathrm{o} + \theta_\mathrm{A}\, K_\mathrm{r}\, \alpha_\mathrm{r})} = \frac{(K_\mathrm{o}\, A^{-*} + K_\mathrm{r})\, (p + K_\mathrm{o}\, A^{-*} + K_\mathrm{r})}{f\, F\, p\, \Gamma\, K_\mathrm{o}\, A^{-*}\, K_\mathrm{r}}$$

Résistance de transfert :

$$R_\mathrm{t} = \frac{1}{f\, F\, \Gamma\, (\theta_\mathrm{s}\, K_\mathrm{o}\, A^{-*}\, \alpha_\mathrm{o} + \theta_\mathrm{A}\, K_\mathrm{r}\, \alpha_\mathrm{r})} = \frac{K_\mathrm{o}\, A^{-*} + K_\mathrm{r}}{f\, F\, \Gamma\, K_\mathrm{o}\, A^{-*} K_\mathrm{r}} = \frac{1}{f\, i_0}$$

où $i_0 = i_0(E)$.
Impédances de concentration des espèces de la phase adsorbée :

$$Z_\mathrm{A}(p) = \frac{K_\mathrm{r}\, R_\mathrm{t}}{p} = \frac{1}{f\, F\, p\, \Gamma\, \theta_\mathrm{A}},\quad Z_\mathrm{s}(p) = \frac{K_\mathrm{o}\, A^{-*}\, R_\mathrm{t}}{p} = \frac{1}{f\, F\, p\, \Gamma\, \theta_\mathrm{s}}$$

Impédance d'électrode : $Z(p) = \dfrac{Z_\mathrm{f}(p)}{1 + p\, C_\mathrm{dc}\, Z_\mathrm{f}(p)}$

$$C_\mathrm{ads} = F\, \Gamma\, \frac{\mathrm{d}\theta_\mathrm{A}}{\mathrm{d}E} = f\, F\, \Gamma\, \theta_\mathrm{s}\, \theta_\mathrm{A} = \frac{1}{R_\mathrm{t}\, (K_\mathrm{r} + K_\mathrm{o}\, A^{-*})}$$

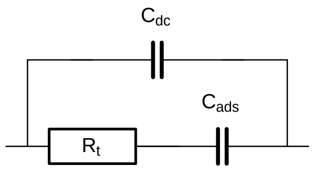

FIG. II.4.4 – Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction d'électrosorption lorsque $A^-(0{,}t) \approx A^{-*}$.

3.4 Réaction d'insertion directe

Réaction : $\mathrm{M}^+ + \langle\ \rangle + \mathrm{e}^- \underset{K_\mathrm{o}}{\overset{K_\mathrm{r}}{\longleftrightarrow}} \langle \mathrm{M} \rangle$

Hypothèses : électrode plane, pas de limitation par le transport de M^+ dans l'électrolyte, diffusion linéaire restreinte de l'espèce insérée $\langle \mathrm{M} \rangle$, isotherme d'insertion de Langmuir : $M^+(0,t) \approx M^{+*}$, $J_{\langle \mathrm{M} \rangle}(L,t) = 0$, $K_\mathrm{r} = k_\mathrm{r} \exp\left(-\alpha_\mathrm{r} f E\right)$, $K_\mathrm{o} = k_\mathrm{o} \exp\left(\alpha_\mathrm{o} f E\right)$.

3.4.1 État stationnaire

Taux d'insertion : $y_{\langle \mathrm{M} \rangle} = \dfrac{\langle M \rangle}{\langle M \rangle_\mathrm{max}} = \dfrac{K_\mathrm{r} M^{+*}}{K_\mathrm{r} M^{+*} + K_\mathrm{o}} = \dfrac{1}{1 + \dfrac{k_\mathrm{o}}{k_\mathrm{r} M^{+*}} \exp(f E)}$

Densité de courant : $i_\mathrm{f} = 0$

3.4.2 Impédance

Impédance faradique : $Z_\mathrm{f}(p) = R_\mathrm{t} + Z_{\langle \mathrm{M} \rangle}(p)$

Résistance de transfert : $R_\mathrm{t} = \dfrac{K_\mathrm{o} + K_\mathrm{r} M^{+*}}{f F K_\mathrm{o} K_\mathrm{r} M^{+*} \langle M \rangle_\mathrm{max}} = \dfrac{1}{f i_0}$

où $i_0 = i_0(E)$.

Impédance de concentration de l'espèce insérée :

$$Z_{\langle \mathrm{M} \rangle}(p) = R_{\langle \mathrm{M} \rangle} \frac{\coth \sqrt{\tau_{\mathrm{d}\langle \mathrm{M} \rangle}\, p}}{\sqrt{\tau_{\mathrm{d}\langle \mathrm{M} \rangle}\, p}},\ m_{\langle \mathrm{M} \rangle} = \frac{D_{\langle \mathrm{M} \rangle}}{L},\ \tau_{\mathrm{d}\langle \mathrm{M} \rangle} = \frac{L^2}{D_{\langle \mathrm{M} \rangle}}$$

$$R_{\langle \mathrm{M} \rangle} = -\frac{1}{F\, m_{\langle \mathrm{M} \rangle} \langle M \rangle_\mathrm{max}\, \mathrm{d}y_{\langle \mathrm{M} \rangle}/\mathrm{d}E}$$

$$= \frac{1}{f F m_{\langle \mathrm{M} \rangle} \langle M \rangle_\mathrm{max}\, y_{\langle \mathrm{M} \rangle} \left(1 - y_{\langle \mathrm{M} \rangle}\right)} = \frac{R_\mathrm{t} \left(K_\mathrm{o} + K_\mathrm{r} \mathrm{M}^{+*}\right)}{m_{\langle \mathrm{M} \rangle}}$$

Impédance d'électrode : $Z(p) = \dfrac{Z_\mathrm{f}(p)}{1 + p\, C_\mathrm{dc}\, Z_\mathrm{f}(p)}$

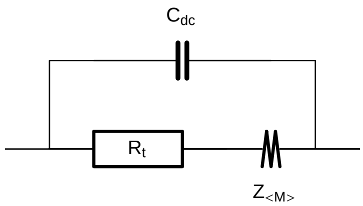

FIG. II.4.5 – Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction d'insertion directe (en une seule étape) lorsque $M^+(0,t) \approx M^{+*}$ et $J_{\langle \mathrm{M} \rangle}(L,t) = 0$. Le symbole **M** (impédance de diffusion restreinte) désigne l'impédance $Z_{\langle \mathrm{M} \rangle}$.