

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE 08 MAI 1945  
GUELMA

INSTITUT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de Magister  
Présenté par

**HOURIA GHERIB**

Option

Génie des Matériaux

# Thème

**CALCUL ET ANALYSE DES VOLTAMPEROGRAMMES  
THEORIQUES RELATIFS A L'OXYDATION ET REDEPÔT D'UNE  
ELECTRODE METALLIQUE**

## Composition du jury

Président	L. TIFOUTI	Prof.	Univ. ANNABA
Rapporteur	A. M. AFFOUNE	M. C.	C. U. GUELMA
CO-rapporteur	O. HOUACHE	M. C.	C. U. GUELMA
Examineurs	N. LEBBAD	Dr.	C. U. MSILA
	A. MEDDOUR	M. C.	C. U. GUELMA

## Remerciements

Cette page est l'occasion pour moi d'exprimer mes remerciements à :

Monsieur O. HOUACHE pour son aide toujours efficace.

Monsieur L. TIFOUTI pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

Monsieur N. LEBBAD et Monsieur A. MEDDOUR pour avoir accepté de contribuer au jury de soutenance.

Monsieur M. BEHLOUL et Monsieur M. KADRI pour m'avoir aidé gentiment

Monsieur R. OUMEDDOUR pour son aide administrative.

# SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION .....	01
--------------------	----

## Chapitre I : Notions fondamentales sur l'électrochimie

I.1	Les réactions électrochimiques .....	02
I.2	Les cellules électrochimiques.....	02
I.3	La double couche électrique .....	04
I.4	La thermodynamique des systèmes électrochimiques .....	06
I.4.1	Les systèmes réversibles.....	06
I.4.1.1	La réversibilité chimique .....	06
I.4.1.2	La réversibilité pratique .....	06
I.4.1.3	Force électromotrice d'un système électrochimique .....	07
I.4.2	Les systèmes irréversibles .....	10
I.5	Eléments de la cinétique électrochimique .....	11
I.5.1	Vitesse d'une réaction électrochimique .....	11
I.5.2	Facteurs influençant la vitesse d'une réaction électrochimique .....	12
I.5.3	Polarisation d'électrode .....	12
I.5.3.1	La surtension de diffusion .....	13
I.5.3.2	La surtension chimique .....	14
I.5.3.3	La surtension de phase .....	16
I.5.3.4	La surtension électrochimique .....	18
I.5.3.4.1	Théorie de la surtension électrochimique.....	19
I.5.3.4.2	Relation courant - surtension.....	22
I.5.3.4.3	Lois limites de la surtension électrochimique.....	23
A	– Le transfert de matière et d'un effet négligeable .....	23
B	– Comportement de système électrochimique pour des faibles surtensions.....	25
C	– Comportement de système pour des grandes surtensions.....	25
D	– Courbes de Tafel .....	26
I.6	Transport de matière dans les milieux d'électrolytes .....	28
I.6.1	Equation générale de transport de matière .....	28
I.6.2	Lois de diffusion de Fick .....	30

## Chapitre II : La voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel

II.1	Introduction .....	34
II. 2	Définition de la voltampérométrie .....	34
II. 3	Intérêt de la voltampérométrie .....	35
II. 4	Principe d'établissement des voltampérogrammes .....	36
II. 5	Facteurs influençant les voltampérogrammes .....	37
II. 5. 1	Effet de la double couche électrique .....	37
II. 5. 2	Effet de la chute ohmique .....	37
II. 6	Approche théorique de la voltampérométrie .....	38
II. 7	Revue des travaux antérieurs .....	38
II. 7. 1	Systèmes réversibles soluble - soluble .....	38
II. 7. 2	Systèmes réversibles insoluble - soluble .....	42
II. 7. 3	Systèmes quasi-réversibles soluble – soluble .....	44

## Chapitre III. Etude du système électrochimique réversible.

III. 1	Etude mathématique .....	46
III. 1. 1	Equation du voltampérogramme .....	50
III. 1. 2	Résolution numérique .....	52
III. 2	Morphologie du voltampérogramme .....	57
III. 3	Caractéristiques des voltampérogrammes .....	58
III. 4	Transformation des voltampérogrammes par semi-intégration .....	59
III. 4. 1	Principe .....	59
III. 4. 2	Evaluation de la semi-intégrale de courant .....	60
III. 4. 3	Application dans le cas de système électrochimique réversible insoluble-soluble .....	63
III.5	Validation .....	65
III. 5. 1	Méthodologie d'analyse des voltampérogrammes .....	65
III. 5. 2	Application aux systèmes Ni/ Ni <sup>n+</sup> et Ag/Ag <sup>n+</sup> .....	68
III. 5. 2. 1	Système Ni /Ni <sup>n+</sup> .....	69
III. 5. 2. 1	Système Ag /Ag <sup>n+</sup> .....	79
III. 6	Discussion des résultats.....	85

## Chapitre IV. : Etude du système électrochimique quasi-reversible

IV.1 Etude mathématique .....	87
IV. 1. 1 Equation du voltampérogramme .....	87
IV. 1. 2 Résolution numérique .....	89
IV.2 Morphologie du voltampérogramme .....	93
IV.3 Paramètres influençant les voltampérogrammes .....	94
IV.4 Construction des diagrammes théoriques .....	96
IV.5 Méthodologie d'analyse des voltampérogrammes.....	103
IV. 5. 1 Détermination de $\alpha$ , $\beta$ et $n$ .....	103
IV. 5. 2 Calcul du potentiel standard apparent .....	108
IV. 5. 3 Recherche du paramètre $\omega$ .....	108
IV.6 Usage complémentaire des diagrammes .....	110
<b>Conclusion</b> .....	117
<b>Références bibliographiques</b> .....	120
<b>Annexes</b>	
<b>Annexe I</b> La transformée de Laplace	
A.I.1 Propriétés de la transformée de Laplace .....	121
A.I.2 Résolution des équations différentielles par la transformée de Laplace ..	123
<b>Annexe II</b>	
La semi-intégrale .....	125
Références bibliographiques des annexes .....	127

# Introduction

---

## Introduction

La voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel est l'une des méthodes d'analyses les plus utilisées en électrochimie. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel  $E$ , variant linéairement avec le temps et à suivre l'évolution correspondante du courant  $I$ .

L'intérêt principal de la voltampérométrie réside dans la possibilité d'avoir des informations sur les mécanismes réactionnels, en mettant en œuvre le facteur d'action constitué par la vitesse de balayage du potentiel d'électrode. En dépit de son utilité primordiale, la voltampérométrie a besoin d'une étude complémentaire permettant de quantifier les paramètres caractéristiques des systèmes étudiés. Des traitements théoriques ont été ainsi effectués sur des voltampérogrammes relatifs à plusieurs systèmes électrochimiques.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'étude des systèmes électrochimiques constitués par des électrodes métalliques dont la cinétique peut être réversible ou quasi-réversible.

Nous rappelons dans le premier chapitre, les notions principales de l'électrochimie et les relations fondamentales de la cinétique électrochimique.

Dans le deuxième chapitre, nous élucidons la voltampérométrie en tant que méthode d'analyse expérimentale et nous présentons ensuite un aperçu sur les travaux antérieurs ayant trait de la voltampérométrie.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du système électrochimique réversible insoluble-soluble. Elle comporte le traitement mathématique du système suivi par les étapes de la résolution numérique. Par ailleurs, nous nous intéressons dans ce chapitre à la transformation des voltampérogrammes par semi-intégration et nous présentons dans la suite une méthodologie pour l'analyse des voltampérogrammes. Suivant les résultats obtenus de cette étude, des voltampérogrammes expérimentaux tracés sur des électrodes d'argent et de nickel ont été étudiés et caractérisés.

En gardant la démarche suivie dans le chapitre III, l'étude du système électrochimique quasi-réversible insoluble-soluble fait l'objet du chapitre IV. La méthode d'analyse des voltampérogrammes est établie dans ce cas de manière différente de la précédente (chapitre III), pour laquelle nous présentons dans ce chapitre les relations sur lesquelles nous nous sommes basés ainsi que les diagrammes théoriques que nous avons construit.

## **I.1 Les réactions électrochimiques**

En électrochimie, on s'intéresse constamment aux processus réactionnels résultants de passage du courant électrique. Autrement dit, à l'étude des lois régissant les transformations réciproques des énergies chimiques et électriques des espèces réagissantes. Ceci est expliqué par le fait qu'un processus électrochimique est constitué par un ensemble de phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface de deux phases distinctes électrode-électrolyte. Un tel transfert de charge qui correspond au passage d'un courant électrique a pour effet de produire une transformation chimique dite réaction électrochimique ou réaction d'électrode.

Les réactions électrochimiques sont en l'occurrence différentes des réactions chimiques suivant certaines particularités<sup>[1]</sup> à savoir :

- Pour les réactions chimiques, l'effet énergétique de la transformation chimique se manifeste sous forme de chaleur et la réaction se trouve conditionnée par l'effet de collision des entités chimiques. Ceci impose la nécessité de contact entre les espèces réagissantes.

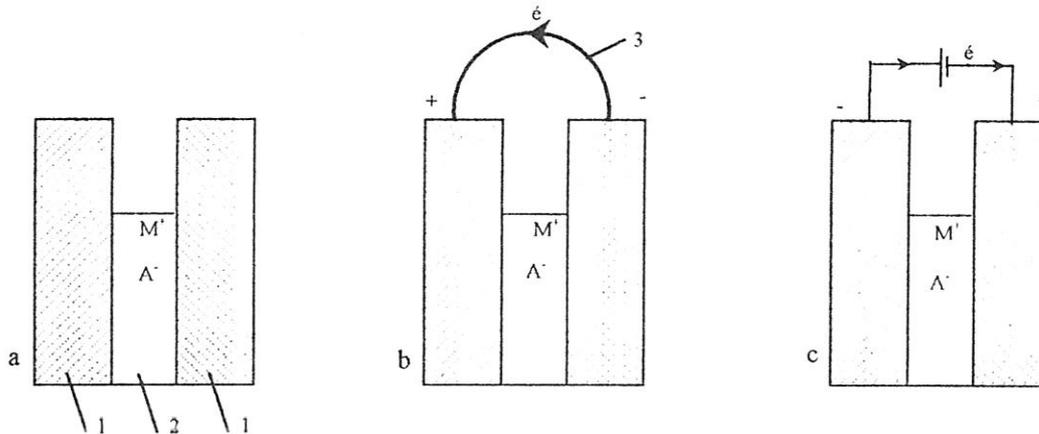
- Pour que le transfert d'électrons entre les particules ait effectivement naissance, il suffit que ces dernières possèdent une énergie suffisante et qu'un rapport convenable s'établisse entre celle-ci et l'énergie d'activation.

- Le caractère désordonné des collisions entre les particules et l'absence de toute orientation de transfert d'électrons constituent un autre caractère distinctif de la transformation chimique.

Dans le cas des réactions électrochimiques, la variation de l'énergie correspondant à la transformation chimique se manifeste sous forme d'énergie électrique. L'apparition de cette énergie électrique est directement liée au passage d'un flux d'électrons unidirectionnel et elle est d'autant meilleure que les entités réagissantes se trouvent à une distance considérable. Cependant, la séparation spatiale indispensable des espèces réagissantes entraînerait l'arrêt de la réaction chimique. Donc pour qu'une réaction électrochimique se produise, il est nécessaire de créer certaines conditions convenables. L'objectif qui a conduit à la construction des cellules électrochimiques.

## **I.2 Les cellules électrochimiques**

Une cellule ou un système électrochimique est le siège d'une réaction électrochimique. Elle est représentée schématiquement par la figure (I-1).



**Figure I-1 .** Représentation schématique du système électrochimique  
 a- système électrochimique en équilibre; b- source chimique de courant; c- cellule électrolytique  
 1- électrodes; 2- électrolyte; 3- circuit extérieur.

Les parties constituant une cellule électrochimique sont les suivantes :

- Les corps réagissants ainsi que les corps ionisés assurant la circulation du courant électrique. Cette partie conductrice représente l'électrolyte du système électrochimique telle que les solutions liquides et les sels fondus.

- Deux pièces métalliques contactant avec l'électrolyte et assurent l'échange d'électrons entre les espèces réagissantes, elles assurent également la transmission des électrons vers le circuit extérieur ou leur réception à partir de celui-ci. Elles se nomment électrodes.

L'électrode qui cède les électrons constitue la cathode, elle représente le siège de la réduction.

Celle au niveau de laquelle se déroule l'oxydation (réceptrice d'électrons) a reçu le nom de l'anode.

- Un conducteur métallique qui met en communication les électrodes et assure par la suite la circulation du courant électrique entre celles-ci, représente le circuit extérieur.

Un système électrochimique peut être en équilibre (figure I-1.a) ou en déséquilibre (figure I-1.b.c). Celui engendrant de l'énergie électrique à la faveur des transformations chimiques qui s'y produisent est nommé source chimique de courant (figure I-1.b). Celui qui est le siège des transformations chimiques intervenant sous l'action d'une énergie électrique venant de l'extérieur est appelé cellule électrolytique (figure I-1.c).

Une cellule électrochimique est généralement symbolisée par la notation suivante<sup>[2]</sup>:



- A, A' : l'une d'elles représente l'électrode indicatrice dite aussi électrode de travail à laquelle se déroule le processus réactionnel au quel on s'intéresse, elle peut être la cathode ou l'anode. L'autre constitue l'électrode auxiliaire, dite aussi la contre électrode.
- La barre oblique indique l'interface de deux phases distinctes.
- les deux traits parallèles représentent la frontière entre deux phases dont la différence de potentiel est considérée négligeable devant la différence de potentiel globale de la cellule électrochimique.

Toute cellule électrochimique est munie d'une électrode supplémentaire de tension fixe dite électrode de référence<sup>[3]</sup>, telle que l'électrode normale à hydrogène (ENH) ou l'électrode au calomel saturée (ECS). La nécessité de cette électrode provient du fait que la tension absolue de l'électrode indicatrice ( potentiel électrique du métal diminué de celui de la solution ) ne peut être pratiquement déterminée que relativement à une autre tension absolue de référence.

### I.3 La double couche électrique

Le contact entre la phase métallique (conducteur électronique) et la solution (conducteur ionique) entraîne une répartition de charge de signes opposés des deux côtés de l'interface électrode-électrolyte, assimilable en première approximation à un condensateur. C'est la double couche électrique<sup>[4]</sup> (figure I-2).

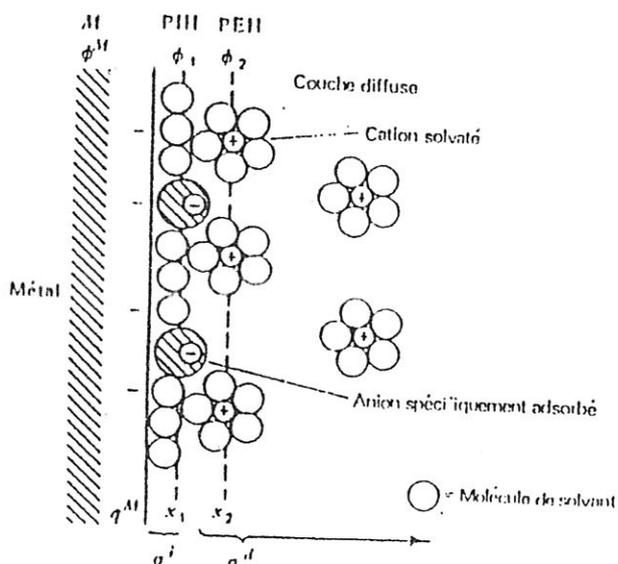


Figure I-2 : Modèle proposé pour la double couche à l'interface électrode – solution.

Le côté situé dans la solution comporte plusieurs couches, la plus près de l'électrode est dite la couche interne, elle contient les espèces spécifiquement adsorbées dont le lieu des centres électriques représente le plan interne de Helmholtz<sup>[4]</sup> (PIH).

Les ions solvatés ne peuvent s'approcher de l'électrode qu'à une certaine distance. Les plus proches de celle-ci se positionnent au plan externe de Helmholtz<sup>[4]</sup> (PEH), ils se nomment ions non spécifiquement adsorbés. Sous l'effet de l'agitation thermique dans la solution, les ions non spécifiquement adsorbés occupent une zone tridimensionnelle qui s'étend de PEH au sein de la solution. C'est la couche diffuse<sup>[4]</sup>.

La densité totale de charge du côté solution de la double couche  $\sigma^s$  est donnée en l'occurrence par la relation suivante<sup>[4]</sup>:

$$\sigma^s = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (1.1)$$

avec :

$\sigma^i$  : densité de charge dans la couche interne, Cb.cm<sup>-2</sup>.

$\sigma^d$  : densité de charge dans la couche diffuse, Cb.cm<sup>-2</sup>.

$\sigma^M$  : densité de charge du côté métal, Cb.cm<sup>-2</sup>.

Contrairement au condensateur, la capacité de la double couche électrique  $C_d$  donnée par la relation<sup>[4, 5]</sup> (1.2), dépend vraisemblablement de la concentration ionique de la solution et du potentiel d'électrode.

$$C_d = \frac{q}{E} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (1.2)$$

avec :

$q$  : charge électrique d'un condensateur, Cb.

$E$  : différence de potentiel à laquelle est soumis un condensateur, V.

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu.

$\epsilon_0$  : permittivité du vide, Cb<sup>2</sup>.N<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

$d$  : distance entre les plaques constituant le condensateur.

En effet, lorsque la concentration de l'électrolyte augmenterait, il y aurait une compression de la couche diffuse et par conséquent une augmentation de la capacité  $C_d$ . Lorsque l'électrode serait plus fortement chargée, la couche diffuse deviendrait plus compacte et  $C_d$  augmenterait. Cette dépendance témoigne que pratiquement la double couche électrique a une

influence sur la cinétique des phénomènes aux électrodes.

La théorie de la structure de la double couche électrique semble compliquée bien que des modèles structuraux ( modèles de Gouy–chapmann, stern, Helmholtz ) aient été proposés<sup>[6]</sup>. Ceci revient au fait qu'il n'était pas facile d'examiner des mesures sérieuses sur les paramètres d'interface. Raison pour laquelle, la théorie de la cinétique électrochimique s'est fié pour la plus part des systèmes électrochimiques à des modèles simples n'envisageant que la répartition des charges de part et d'autre de l'interface électrode-électrolyte.

## **I.4 Thermodynamique des systèmes électrochimiques**

### **I.4.1 les systèmes réversibles**

Evidement, le principe de la thermodynamique ne permet de traiter que les systèmes à l'état d'équilibre. Le concept d'équilibre implique l'idée que le système peut évoluer à partir de son état d'équilibre selon les deux sens réactionnels opposés. Ceci est traduit par la notion de la réversibilité du système.

La littérature électrochimique a fourni différentes significations pour la réversibilité telles que :

#### **I.4.1.1 La réversibilité chimique**

Une cellule est dite chimiquement réversible lorsque le sens de l'évolution de la réaction chimique est directement régie par le sens de courant traversant la cellule en absence de toute autre réaction nouvelle. Par contre, l'irréversibilité de système intervient lorsque l'inversion du courant électrique n'entraîne pas l'inversion du processus réactionnel initial mais conduit à d'autres réactions possibles.

#### **I.4.1.2 La réversibilité pratique**

Les processus réactionnels qui sont rapides, ne peuvent pas être strictement réversibles de point de vue thermodynamique. Cependant, avec le principe de la réversibilité pratique qui tient compte du temps d'équilibre, les équations de la thermodynamique peuvent être appliquées avec précision suffisante.

Le degré de la réversibilité du système dépend de certaines conditions prises pour l'analyse à savoir :

la durée des mesures, la vitesse de variation de la force appliquée et la vitesse avec laquelle le

système revient à l'état d'équilibre.

Si la perturbation de système est suffisamment faible ou si le système occupe son état d'équilibre pendant une durée très courte par rapport au temps de mesures, les relations thermodynamiques restent ainsi valables. Donc selon les conditions de l'électrolyse, le système peut apparaître réversible ou irréversible.

### **I.4.1.3 Force électromotrice d'un système électrochimique**

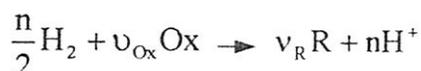
Pour un processus électrochimique réversible, la variation de l'énergie libre ( $\Delta G_{(T,P)}$  ou  $\Delta F_{(T,V)}$ ) de la réaction doit s'accorder avec le travail électrique  $W_{el}$  fourni par le système électrochimique<sup>[1]</sup> tel que :

$$-\Delta G_{(T,P)} = W_{el} = nFE \quad (1.3)$$

$$-\Delta F_{(T,V)} = W_{el} = nFE \quad (1.4)$$

E étant la tension aux bornes du système électrochimique, elle est connue par la force électromotrice (f.é.m) du système.

En électrochimie, le potentiel d'une électrode est posé égal à la f.é.m d'une pile dans laquelle on dispose à gauche une électrode de référence à hydrogène et à droite l'électrode étudiée. La réaction de la pile est alors :



La variation de l'énergie libre relative à cette réaction s'exprime à partir de la relation thermodynamique<sup>[7]</sup> par :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_R^{\nu_R} \cdot a_{H^+}^n}{a_{Ox}^{\nu_{Ox}} \cdot a_{H_2}^{n/2}} \quad (1.5)$$

avec :

$\Delta G$  : variation de l'énergie libre dans un processus chimique, J.

$\Delta G^0$  : variation de l'énergie libre standard, J.

R : constante molaire des gaz,  $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

T : Température, K.

$a_j$  : activité de la substance  $j$ , M.

$\nu_j$  : coefficient stœchiométrique de l'espèce  $j$ .

A partir de la relation (1.3) on trouve :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^{\nu_R} \cdot a_{H^+}^n}{a_{OX}^{\nu_{OX}} \cdot a_{H_2}^{n/2}} \quad (1.6)$$

Pour l'électrode de référence ENH on a :  $a_{H^+} = a_{H_2} = 1$ .

Il vient donc :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX}^{\nu_{OX}}}{a_R^{\nu_R}} \quad (1.7)$$

L'expression (1.7) représente la relation de Nernst, elle précise la variation du potentiel d'électrode avec les concentrations des espèces réagissantes. La force électromotrice est ainsi la différence entre les potentiels  $E$  des deux électrodes constituant la pile.

Etant donné que les coefficients d'activité  $\gamma$  sont le plus souvent inconnus, il paraît commode d'introduire la notation du potentiel apparent  $E^{\theta}$ . C'est une grandeur mesurable englobant le potentiel standard d'électrode  $E^0$  ainsi que les coefficients d'activité des espèces électroactives  $\gamma_i$ .

L'équation de Nernst se réduit ainsi à :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{OX} \cdot C_{OX}^{\nu_{OX}}}{\gamma_R \cdot C_R^{\nu_R}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{OX}}{\gamma_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{OX}^{\nu_{OX}}}{C_R^{\nu_R}}$$

soit :

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{OX}^{\nu_{OX}}}{C_R^{\nu_R}} \quad (1.8)$$

avec :

$$E^{\theta} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{OX}}{\gamma_R}$$

L'extension des équations de Gibbs-Helmoltz <sup>[1.8]</sup> (reliant la variation de l'énergie libre du système à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par ce système) aux systèmes

électrochimiques, permet d'établir une relation entre l'énergie électrique fournie par le système et l'effet thermique de la réaction génératrice de courant telles que:

$$\Delta G_{(T,P)} = -\bar{Q}_P + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (1.9)$$

$$\Delta F_{(T,V)} = -\bar{Q}_V + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (1.10)$$

En tenant compte des relations (1.3) et (1.4), il vient :

$$nFE = \bar{Q}_P + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (1.11)$$

$$nFE = \bar{Q}_V + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.12)$$

$\bar{Q}_V$  et  $\bar{Q}_P$  sont les effets thermochimiques isochore et isobare.

Les équations (1.11) (1.12) font ressortir que la relation entre l'énergie électrique engendrée ou absorbée de façon réversible dans un système électrochimique et l'effet thermique de la réaction correspondante, dépend du signe et de la valeur du coefficient thermique  $dE/dT$  :

- Pour  $dE/dT > 0$ , le système transforme en énergie électrique en plus de la quantité de chaleur relative à l'effet thermique  $\bar{Q}$  de la réaction, une quantité supplémentaire  $nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)$  dite chaleur de peltier  $Q_p$ .

- Dans le cas où  $dE/dT < 0$ , une partie de la chaleur produite au cours de la réaction sera dissipée sous forme de la chaleur de peltier.

- Une équivalence se produit entre l'énergie électrique engendrée par le système et l'effet thermique de la réaction ( $\Delta G = \bar{Q}$ ) pour une grandeur de  $E$  invariable  $\left( \frac{dE}{dT} = 0 \right)$ . Cette

hypothèse traduit le principe de Thomson qui permet le calcul de la f.é.m à partir des valeurs des effets thermiques de la réaction ou inversement.

### **I.4.2 Les systèmes irréversibles**

Lors de passage d'un courant électrique, de tels systèmes électrochimiques s'éloignent de leurs états d'équilibre et se manifestent suivant le sens du courant parcouru en tant qu'une pile galvanique ou cellule électrolytique.

Le travail utile produit par le système dans les conditions irréversibles est toujours inférieur à celui fourni à l'état d'équilibre. L'énergie électrique engendrée par le système à la faveur de la réaction chimique qui intervient sera de ce fait inférieure à celle correspondant à l'état d'équilibre telle que :

$$(nFE)_{\text{pile}} < nFE_{(I=0)}$$

avec :

$E$  : tension aux bornes de système pour une intensité de courant  $I$ .

$E_{(I=0)}$  : f.é.m de système pour un courant nul ( $I=0$ ).

De la même manière, la quantité de l'énergie chimique engendrée par une cellule électrolytique alimentée par une même quantité d'énergie électrique, se trouve moindre qu'à celle intervenant à l'état d'équilibre. Pour les systèmes irréversibles, la transformation chimique nécessite donc plus d'énergie électrique que pour les systèmes réversibles telle que :

$$nFE_{(\text{cellule})} > nFE_{(I=0)}$$

Par conséquent, en régime d'une transformation chimique irréversible, une partie de l'énergie utile se perd sous forme de chaleur dite chaleur de lenz-joule  $Q_{LJ}$ . C'est le résultat de l'irréversibilité thermodynamique du système électrochimique.

La grandeur  $Q_{LJ}$  diffère nettement de la chaleur de peltier  $Q_p$  qui peut intervenir dans un système électrochimique en équilibre. C'est ainsi que la chaleur dégagée ou absorbée par un système électrochimique peut être évaluée selon la relation<sup>[1]</sup> :

$$Q = nF \left[ E - \left( E_{(I=0)} + \frac{Q_p}{nF} \right) \right] \quad (1.13)$$

- Pour  $E > \left( E_{(I=0)} + \frac{Q_p}{nF} \right)$ , on trouve un dégagement de la chaleur de Lenz-Joule.

- Pour  $E = \left( E_{(I=0)} + \frac{Q_p}{nF} \right)$ , le système ne dégage et n'absorbe aucune chaleur.

- Dans le cas où  $E = E_{(I=0)}$ , l'effet thermique de système sera représenté uniquement par la chaleur de Peltier.

A la différence de la force électromotrice d'un système électrochimique réversible, la tension  $E$  ne peut pas être reliée à la variation de l'énergie libre au cours de la transformation chimique et ne peut être ainsi évaluée que par voie expérimentale.

## **I.5 Eléments de la cinétique électrochimique**

Des lois fondamentales ont été envisagées pour décrire de façon précise la dynamique de transfert de charge interfacial, elles permettent ainsi la compréhension de la cinétique des réactions aux électrodes.

### **I.5.1 Vitesse d'une réaction électrochimique**

L'étude du comportement d'un système électrochimique consiste à étudier la réponse de ce dernier (exprimée en général en terme de courant ou de potentiel) lors de sa perturbation effectuée sous l'effet des variables contrôlées (variation du courant, du potentiel d'électrode ou de la concentration de solution).

La réponse d'un système électrochimique traduite par le passage du courant électrique  $I(t)$  à travers la cellule (donc la production d'une réaction électrochimique) est proportionnelle à la quantité des corps réagissants à la surface d'électrode  $dN$  (nombre de moles des substances électroactives consommées ou produites à l'électrode) telle que :

$$dN = K.dQ \quad (1.14)$$

$dQ$  : quantité de charge électrique, Cb.

$K$  : constante de proportionnalité.

Pour  $n$  moles d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique, le nombre de Coulombs de la charge électrique relatif à une mole de substance électrolysée est  $nF$ ,  $F$  étant le nombre de Faraday.

Le nombre de moles des substances électrolysées  $dN$  est ainsi :

$$dN = \frac{dQ}{nF} \quad (1.15)$$

Pour une réaction électrochimique, la vitesse d'électrolyse des espèces à la surface d'électrode

est exprimée en l'occurrence en mol/s et par unité de surface d'électrode, telle que :

$$v_{(\text{mol/s.cm}^2)} = \frac{dN}{A dt} = \frac{dQ}{nFA dt} = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (1.16)$$

$i$  : densité du courant réactionnel,  $\text{A.cm}^{-2}$ .

### **I.5.2 Facteurs influençant la vitesse d'une réaction électrochimique**

En général, une réaction électrochimique globale comporte une série de phénomènes à l'issue desquels s'effectue la transformation des espèces réagissantes. Il s'ensuit de là que l'intensité du courant électrique, donc la vitesse de la réaction électrochimique, dépend de la vitesse des processus intermédiaires contribuant à la réaction d'électrode, à savoir :

- Le transfert de matière des espèces vers la surface d'électrode.
- Le transfert électronique à la surface d'électrode.
- Les réactions chimiques qui suivent ou précèdent le transfert d'électrons.
- Les phénomènes hétérogènes pouvant avoir lieu à la surface d'électrode tels que l'adsorption et la cristallisation.

Les réactions électrochimiques considérées simples, impliquent en général un transfert de matière des réactifs à la surface d'électrode, un transfert électronique hétérogènes suivi d'un transfert de matière du produit de la réaction vers le sein de la solution. Alors que les réactions électrochimiques complexes se déroulent suivant une série d'étapes réactionnelles accompagnées par des modifications de la surface d'électrode.

La vitesse d'une réaction électrochimique globale se trouve donc limitée par la lenteur d'une ou de plusieurs réactions produites, appelées étapes cinétiquement déterminantes.

### **I.5.3 Polarisation d'électrode**

Le déroulement d'un processus électrochimique nécessite la mise en œuvre des conditions rendant le potentiel d'électrode  $E$  différent de son potentiel à l'état d'abandon. Autrement dit, l'établissement de ce qu'on appelle la polarisation d'électrode<sup>[1]</sup> telle que :

$$\Delta E = E - E_{(I=0)} \quad (1.17)$$

La différence du potentiel établie en créant un déséquilibre pour le système, provoque ainsi

l'évolution de ce dernier au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre.

Une électrode est dite idéalement polarisée, voit son potentiel varier considérablement sous l'effet de passage d'un courant électrique infinitésimal. Tandis qu'une électrode est considérée idéalement dépolarisée, lorsque son potentiel reste fixe lors de passage du courant électrique.

On préfère employer au lieu du terme de polarisation, le terme de surtension  $\eta$  si l'état d'électrode à l'abandon est un état d'équilibre thermodynamique telle que :

$$\eta = E - E_{th} \quad (1.18)$$

Suivant la nature du stade lent de la réaction d'électrode, on peut distinguer plusieurs sortes de surtensions telles que :

- Les surtensions dues aux stades de diffusion et de transformation chimique, elles sont connues aussi par la polarisation de concentration.
- La surtension de transfert d'électrons dite la surtension électrochimique et la surtension de phase relative au stade de construction ou de destruction du réseau cristallin. Ce type de surtensions est connu aussi par la polarisation d'activation.

La polarisation d'électrode peut résulter d'une superposition de tous les types de surtensions. Pratiquement, on ne tient compte que de celle dont le rôle est prépondérant dans la réaction globale d'électrode.

### **1.5.3.1 La surtension de diffusion**

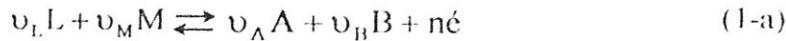
On appelle surtension de diffusion  $\eta_d$ , l'écart de potentiel d'une électrode parcourue par un courant par rapport au potentiel d'équilibre  $E_{th}$ . Ecart dû au caractère ralenti du stade de transport des entités participant à la réaction d'électrode telle que :

$$\eta_d = E - E_{th} \quad (1.19)$$

La totalité de variation du potentiel d'électrode peut être ainsi relative à la surtension de diffusion dans le cas où les autres stades de la réaction d'électrode s'effectuent de manière réversible. On peut dire dans ce cas que la polarisation d'électrode conduit son potentiel initial à une nouvelle valeur d'équilibre, à laquelle les entités réagissantes se trouvent à des nouvelles valeurs d'activités. La surtension de diffusion peut être ainsi décrite par voie thermodynamique

en ne considérant que l'état initial et l'état final de système et négligeant le mécanisme de la transition intermédiaire.

Soit donc la réaction d'électrode :



Le potentiel de l'équilibre correspondant est alors :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}} \quad (1.20)$$

Le passage du courant électrique fera changer la composition de la solution au voisinage de l'électrode et après un certain temps au bout duquel le système rejoint à nouveau son équilibre, les activités des entités réagissantes prendront de nouvelles valeurs :  $a'_A, a'_B, a'_L, a'_M$ .

Le potentiel de l'électrode devient alors :

$$E'_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_A{}^{\nu_A} \cdot a'_B{}^{\nu_B}}{a'_L{}^{\nu_L} \cdot a'_M{}^{\nu_M}} \quad (1.21)$$

Finalement on trouve:

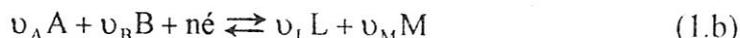
$$\eta_d = E - E_{th} = E'_{th} - E_{th} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(\frac{a'_A}{a_A}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a'_B}{a_B}\right)^{\nu_B}}{\left(\frac{a'_L}{a_L}\right)^{\nu_L} \left(\frac{a'_M}{a_M}\right)^{\nu_M}} \quad (1.22)$$

Dans les conditions d'un régime pur de diffusion (étape de transfert infiniment rapide par rapport à l'étape de diffusion des espèces en solution), le courant réactionnel quoiqu'il soit important se trouve limité par une valeur correspondant à une concentration nulle des espèces réagissantes à l'électrode. C'est ce qu'on appelle le courant limite de diffusion<sup>[9]</sup>.

### **1.5.3.2 La surtension chimique**

Du fait que les phénomènes aux électrodes comportent le plus souvent une transformation purement chimique pouvant précéder l'acte proprement électrochimique ou le suivre, Il est évident qu'une contribution appréciable du stade purement chimique à la cinétique de la réaction d'électrode est possible.

Le sens physique attribué à cette espèce de surtension peut se mettre en lumière si l'on suppose que la réaction globale d'électrode est :



Le potentiel de l'équilibre correspondant à cette réaction est :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}{a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}} \quad (1.23)$$

Si l'on suppose que la réaction globale de l'électrode comporte des étapes chimiques dont la première conduit aux particules intermédiaires  $A'$ , résultant de l'interaction chimique des particules A et B telle que :



Supposant également que les particules  $A'$  se réduisent en formant d'autres espèces intermédiaires  $L'$  telle que :



Finalement, les produits de la réaction globale (1.b) sont considérés obtenus par une transformation chimique ultérieure des particules  $L'$  telle que :



Etant donné que le transfert électronique est établi par les particules intermédiaires  $A'$  et que les produits finals ne se forment qu'à partir de la transformation chimique des espèces intermédiaires  $L'$ , il est clair que la cinétique de la réaction globale de l'électrode se trouve influencée par la cinétique de ces deux processus chimiques (1. c) et (1. e). Dans le cas où le processus (1.c) à l'exception des autres stades de la réaction électrochimique globale se déroule lentement, la polarisation de l'électrode dépend dans ce cas de l'activité des particules  $A'$ . En tenant compte de la réaction (1.c), l'équation (1.23) peut également s'écrire sous la forme :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A'}^{\nu_{A'}}}{K_r a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}} \quad (1.24)$$

$K_r$  : constante d'équilibre de la réaction (1. c).

Pour un faible écart de potentiel correspondant au passage d'une densité de courant  $i$ , la nouvelle valeur du potentiel de l'électrode devient ainsi :

$$E'_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A'}^{v_{A'}}}{K_r a_L^{v_L} a_M^{v_M}} \quad (1.25)$$

$a_{A'(i)}$  est la nouvelle valeur de l'activité des particules  $A'$  pour la densité du courant  $i$ .

La surtension chimique peut être exprimée dans ce cas par :

$$\eta_{ch} = E'_{th} - E_{th} = v_{A'} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A'(i)}}{a_{A'}} \quad (1.26)$$

Si la vitesse du processus global à l'électrode est déterminée par la vitesse de la réaction (1. e), l'expression de la surtension chimique deviendra :

$$\eta_{ch} = -v_{L'} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{L'(i)}}{a_{L'}} \quad (1.27)$$

Dans les conditions d'un ralentissement purement chimique, on rencontre l'apparition du courant limite qui se trouve en l'occurrence en fonction des constantes de vitesses des transformations chimiques correspondantes<sup>[1]</sup>.

### **1.5.3.3 La surtension de phase**

Le terme de la surtension de phase  $\eta_{ph}$ , traduit l'écart du potentiel d'électrode lié aux complications de la formation et de la croissance d'une phase nouvelle dans les conditions d'électrolyse.

Les transformations des phases peuvent être divisées en deux groupes suivant le caractère de la transition d'une phase à une autre. Le premier groupe concerne les transitions des phases se déroulant en absence du phénomène de métastabilité telles que la fusion et la sublimation. Le second groupe englobe les transitions caractérisées par les phénomènes de métastabilité telles que la formation d'une phase gazeuse à partir de l'électrolyse des solutions de chlorures ainsi que l'électrolyse des solutions de sels de métaux qui donne naissance à une nouvelle phase métallique à la surface d'électrode.

Dans le cas d'un processus électrochimique dont le stade ralenti est la formation d'une phase nouvelle en considérant que les autres stades sont réversibles, la polarisation d'électrode est exprimée ainsi par :

$$\eta_{ph} = E - E_{th} \quad (1.28)$$

L'énergie  $U$  nécessaire à la formation de germe de la phase nouvelle est donnée par<sup>[1]</sup> :

$$U = \frac{16\pi\sigma^3(M/d)^2}{3(RT \ln \frac{P_r}{P_\infty})^2} \quad (1.29)$$

avec :

$\sigma$  : tension superficielle, dyne.cm<sup>-1</sup>.

$M$  : masse moléculaire de la substance g.

$d$  : densité de la substance.

$RT \ln \frac{P_r}{P_\infty}$  : grandeur de mesure de la sursaturation nécessaire à la création des germes.

D'autre part, la surtension de phase est proportionnelle au degré de sursaturation du système par la relation<sup>[1]</sup> :

$$nF\eta_{ph} = RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} \quad (1.30)$$

La densité du courant du processus électrochimique est exprimée dans ce cas par la relation<sup>[4]</sup> :

$$i = k.e^{-U/RT} \quad (1.31)$$

La combinaison des relations (1.29), (1.30) et (1.31) conduit à :

$$\ln i = \ln k - \frac{16\pi\sigma^3(M/d)^2}{RT3(nF\eta_{ph})^2}$$

Soit :

$$\eta_{ph}^2 = \frac{1}{3RT(nF)^2} \frac{16\pi\sigma^3(M/d)^2}{\ln k - \ln i} \quad (1.32)$$

Cette relation a été vérifiée par Kaïchev et Moutaftchiev<sup>[1]</sup> à partir de la déposition cathodique

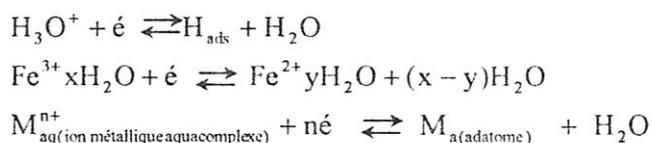
de Ag et Pb sur une électrode de Pt. Dans ces expériences, les auteurs ont signalé que la surface de l'électrode après une électrolyse prolongée se trouve recouverte du métal dont toute déposition ultérieure est certainement associée à la croissance et la mise en forme de la phase nouvelle. L'apparition de surtension est donc dans ce cas liée aux complications survenant au stade de croissance de la phase solide, elle est désignée par la surtension de cristallisation  $\eta_{cr}$ .

En ce qui concerne la formation d'une phase cristalline de métal, il est généralement admis qu'elle s'effectue en deux étapes élémentaires<sup>[9]</sup>. La première conduit à la formation d'un adatome de métal, la deuxième correspond à l'incorporation de cet adatome au réseau cristallin du métal.

La fixation d'un adatome à la surface d'électrode nécessite la présence d'un site d'adsorption disponible, qui sera libéré lorsque l'adatome s'incorpore au réseau cristallin. Elle est donc fonction de sa diffusion superficielle à la surface d'électrode.

#### **I.5.3.4 La surtension électrochimique**

Il est évident que tout phénomène à l'électrode comporte un ou plusieurs stades auxquels se déroule l'échange électronique entre les espèces réagissantes à la surface d'électrode. L'essence du stade électrochimique proprement dit, ne se ramène pas uniquement à la variation de la valence des particules (acte de décharge-ionisation) ou exclusivement au transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte, mais conduit simultanément au changement de l'état des particules réagissantes. Ceci peut être démontré à partir de certaines réactions telles que :

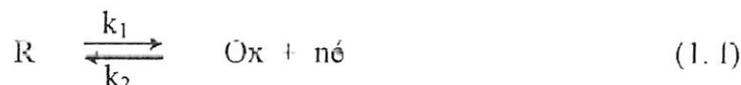


L'échange d'électrons donne lieu en l'occurrence à un réarrangement de la structure et à un changement de la nature des particules réagissantes. Plus le changement est profond, plus l'énergie d'activation du stade proprement électrochimique devient importante et ce stade sera probable de limiter la vitesse du processus d'électrode dans son ensemble et de provoquer ainsi l'apparition d'une surtension dite la surtension électrochimique  $\eta_{el}$ .

### 1.5.3.4.1 Théorie de la surtension électrochimique

La théorie de la surtension électrochimique consiste à décrire la vitesse d'un processus électrochimique suivant la relation  $i = f(E)$  dans le cas où le transfert d'électrons est l'acte déterminant de la vitesse du processus global. Un tel régime cinétique est connu par le régime pur de transfert d'électrons ou le régime d'activation.

En considérant la réaction d'électrode suivante :



Pour une telle polarisation d'électrode, la réaction électrochimique se déroule avec une vitesse  $v$  donnée par l'équation cinétique générale<sup>[4]</sup> :

$$v = \frac{I}{nFA} = v_1 - v_2 = k_1 C_R(o, t) - k_2 C_{Ox}(o, t) \quad (1.33)$$

Où :

$k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes de vitesses hétérogènes pour l'oxydation et la réduction d'électrode,  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$C_R(o, t)$  : concentration de l'espèce réduite à la surface d'électrode,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

$C_{Ox}(o, t)$  : concentration de l'espèce oxydée à la surface d'électrode,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

$A$  : surface d'électrode,  $\text{cm}^2$ .

La densité du courant global  $i$  est exprimée donc par :

$$i = \frac{I}{A} = i_1 - i_2 = nF[k_1 C_R(o, t) - k_2 C_{Ox}(o, t)] \quad (1.34)$$

Avec :

$$i_1 = nFk_1 C_R(o, t) \quad (1.35)$$

$$i_2 = nFk_2 C_{Ox}(o, t) \quad (1.36)$$

Pour une réaction électrochimique, l'énergie d'activation correspondante peut se décomposer en composantes chimique  $u_0$  et électrique  $u_{el}$ .

En appliquant la relation d'Arrhénius<sup>[4]</sup> aux constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ , il vient :

$$k_1 = k'_1 \cdot e^{-(u_0 + u_{el})/RT} \quad (1.37)$$

$$k_2 = k'_2 \cdot e^{-(u_0 + u_{el})/RT} \quad (1.38)$$

Les équations (1.35) et (1.36) peuvent être ainsi écrites sous la forme :

$$i_1 = nF C_R(o, t) k'_1 e^{-(u_0 + u_{el})/RT} \quad (1.39)$$

$$i_2 = nF C_{ox}(o, t) k'_2 e^{-(u_0 + u_{el})/RT} \quad (1.40)$$

Le champ électrique résultant dans la double couche, favorise l'une des réactions d'électrode relativement à l'autre. C'est ainsi que l'énergie du champ électrique  $nF\Phi_{ML}$  est subdivisée entre les deux réactions particulières

$\Phi_{ML}$  étant la différence de potentiel entre le métal et la solution.

Les équations (1.39) et (1.40) deviennent ainsi :

$$i_1 = nF C_R(o, t) k'_1 e^{-(u_0/RT)} e^{(\alpha nF\Phi_{ML})/RT} \quad (1.41)$$

$$i_2 = nF C_{ox}(o, t) k'_2 e^{-(u_0/RT)} e^{-((1-\alpha) nF\Phi_{ML})/RT} \quad (1.42)$$

En considérant que  $\alpha$  et  $(1-\alpha)$  sont les coefficients de transfert de charge caractérisant respectivement la fraction de l'énergie du champ électrique mise en jeu pour les réactions de l'oxydation et de la réduction.

Etant donnée que la tension absolue d'électrode  $\Phi_{ML}$  n'est pas mesurable et que pratiquement on tient compte de la tension  $E$  relativement à une autre tension de référence telle que :

$$E_{(relative)} = \Phi_{ML} - \Phi_{référence}$$

Il en résulte donc :

$$i_1 = nF C_R(o, t) k'_1 e^{-(u_0/RT)} e^{\frac{\alpha nF}{RT} \Phi_{ref}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} E} \quad (1.43)$$

$$i_2 = nF C_{ox}(o, t) k'_2 e^{-(u_0/RT)} e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \Phi_{ref}} e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E} \quad (1.44)$$

A partir des relations (1.43) et (1.44), l'expression de la densité du courant global prend la forme :

$$i = i_1 - i_2 = nF k_1^0 C_R(o, t) e^{\frac{\alpha nF}{RT} E} - nF k_2^0 C_{ox}(o, t) e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E} \quad (1.45)$$

Avec :

$$k_1^0 = k_1' e^{-(u_0/RT)} e^{\frac{\alpha nF}{RT} \Phi_{réf}}$$

$$k_2^0 = k_2' e^{-(u_0/RT)} e^{\frac{\alpha nF}{RT} \Phi_{réf}}$$

Considérons maintenant le cas particulier où l'interface est à l'état d'équilibre caractérisé par un courant global nul tel que :

$$i = i_1 - i_2 = 0$$

Soit :

$$nFk_1^0 C_R(o, t)_{\text{éq}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{éq}}} = nFk_2^0 C_{Ox}(o, t)_{\text{éq}} e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{éq}}}$$

Bien que le courant global soit nul à l'équilibre, une activité faradique peut être envisagée en terme d'une densité du courant d'échange  $i_0$ . Elle est égale en valeur absolue aux composantes anodique  $i_1$  et cathodique  $i_2$ , telle que :

$$i_0 = nFk_1^0 C_R(o, t)_{\text{éq}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{éq}}} = nFk_2^0 C_{Ox}(o, t)_{\text{éq}} e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{éq}}} \quad (1.46)$$

Etant donnée que la réversibilité du système électrochimique est décrite par la relation thermodynamique de Nernst telle que :

$$E_{\text{éq}} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{C_{Ox}(0, t)_{\text{éq}}}{C_R(0, t)_{\text{éq}}}$$

On trouve :

$$\frac{C_{Ox}(0, t)_{\text{éq}}}{C_R(0, t)_{\text{éq}}} = \exp \frac{nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^{o'}) \Rightarrow \left[ \frac{C_{Ox}(0, t)_{\text{éq}}}{C_R(0, t)_{\text{éq}}} \right]^\alpha = \exp \frac{\alpha nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^{o'})$$

$$\left[ \frac{C_{Ox}(0, t)_{\text{éq}}}{C_R(0, t)_{\text{éq}}} \right]^{-(1-\alpha)} = \exp - (1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^{o'})$$

L'expression de  $i_0$  devient donc :

$$i_0 = nFk_1^0 C_R(0, t)_{\text{éq}} C_R^{-\alpha}(0, t)_{\text{éq}} C_{Ox}^\alpha(0, t)_{\text{éq}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} E^{o'}}$$

$$= nFk_2^0 C_{Ox}(0, t)_{\text{éq}} C_{Ox}^{-(1-\alpha)}(0, t)_{\text{éq}} C_R^{(1-\alpha)}(0, t)_{\text{éq}} e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E^{o'}}$$

Ce qui implique :

$$i_0 = nFk_1^0 C_{\text{ox}}^\alpha(0, t)_{\text{éq}} C_{\text{R}}^{(1-\alpha)}(0, t)_{\text{éq}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} E^{0'}} = nFk_2^0 C_{\text{ox}}^\alpha(0, t)_{\text{éq}} C_{\text{R}}^{(1-\alpha)}(0, t)_{\text{éq}} e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} E^{0'}}$$

on trouve finalement :

$$i_0 = nFk^0 C_{\text{ox}}^\alpha(0, t)_{\text{éq}} C_{\text{R}}^{(1-\alpha)}(0, t)_{\text{éq}} \quad (1.47)$$

avec :

$$k^0 = k_1^0 e^{\frac{\alpha nF}{RT} E^{0'}} = k_2^0 e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} E^{0'}}$$

$k^0$  est la constante de vitesse standard de transfert de charge,  $\text{cm s}^{-1}$

L'expression de la densité du courant (1.45), se réduit ainsi à la forme :

$$i = nFk^0 \left[ C_{\text{R}}(0, t) e^{\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'})} - C_{\text{ox}}(0, t) e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} (E - E^{0'})} \right] \quad (1.48)$$

Cette relation et celles qui en dérivent sont connues sous le nom de formules de

Butler – Volmer<sup>[1, 4]</sup>, elles sont d'une grande utilité dans l'étude de la cinétique hétérogène.

### **1.5.3.4.2 Relation courant – surtension**

En faisant introduire l'expression (1.47) dans la relation cinétique générale (1.48) on aboutit à :

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{R}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} \left( \frac{C_{\text{ox}}(0, t)_{\text{éq}}}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} \right)^{-\alpha} e^{\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'})} - \frac{C_{\text{ox}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} \left( \frac{C_{\text{ox}}(0, t)_{\text{éq}}}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} \right)^{-\alpha} e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} (E - E^{0'})} \right]$$

et en utilisant la relation de Nernst, il vient :

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{R}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{\frac{-\alpha nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^{0'})} e^{\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'})} - \frac{C_{\text{ox}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{-\frac{\alpha nF}{RT} (E_{\text{éq}} - E^{0'})} e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} (E - E^{0'})} \right]$$

par simplification, on trouve finalement :

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{R}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{\text{éq}})} - \frac{C_{\text{ox}}(0, t)}{C_{\text{ox}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{éq}})} \right]$$

la différence  $E-E_{\text{éq}}$  représente la surtension électrochimique  $\eta_{\text{él}}$ , il vient donc :

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{R}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{él}}} - \frac{C_{\text{OX}}(0, t)}{C_{\text{OX}}(0, t)_{\text{éq}}} e^{-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} \eta_{\text{él}}} \right] \quad (1.49)$$

Cette relation exprimant la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge, semble plus avantageuse pour le traitement des problèmes de la cinétique électrochimique. Elle permet en effet d'exprimer la variation du courant réactionnel ( la réponse de système) suivant le facteur  $\eta_{\text{él}}$  traduisant la polarisation d'électrode. Le premier terme de l'équation (1.49) représente la composante anodique de la densité du courant réactionnel, le second représente la composante cathodique.

### **1.5.3.4.3 Lois limites de la surtension électrochimique**

#### **A) Le transfert de matière est d'un effet négligeable**

La relation établie (1.49) peut être réduite en une forme plus simple dans le cas où la solution est rigoureusement agitée ou lorsqu'on procède avec des faibles densités de courants de manière qu'on puisse prendre :

$$\frac{C_{\text{R}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)_{\text{éq}}} \approx 1 \quad ; \quad \frac{C_{\text{OX}}(0, t)}{C_{\text{OX}}(0, t)_{\text{éq}}} \approx 1$$

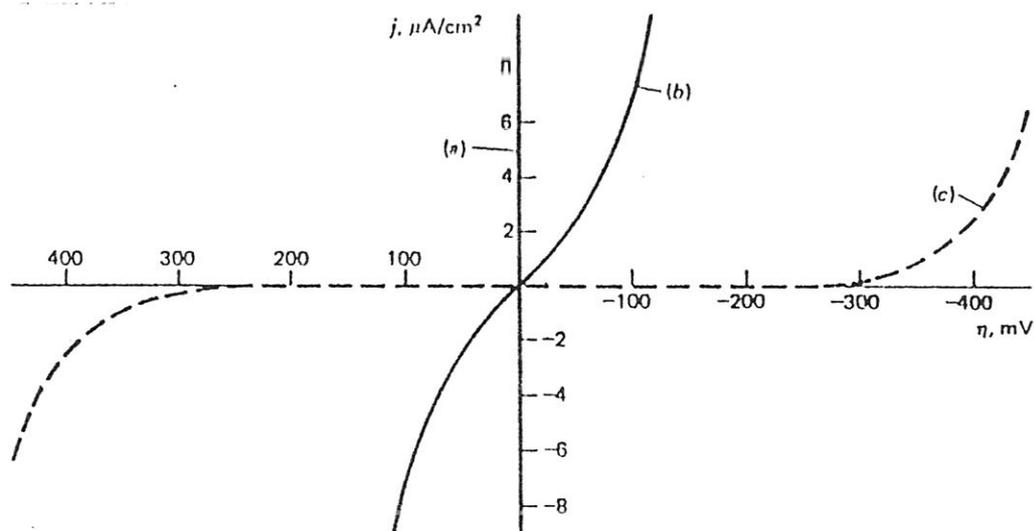
On trouve ainsi :

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{él}}} - e^{-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} \eta_{\text{él}}} \right] \quad (1.50)$$

Les figures (I-3-A) et (I-3-B) illustrent l'influence des paramètres cinétiques  $\alpha$  et  $i_0$  sur la densité du courant réactionnel  $i$ . La figure (I-3-A) montre qu'un système caractérisé par une densité du courant d'échange  $i_0$  importante, peut fournir des courants de transfert de charge intenses pour des valeurs de la surtension infiniment petites. Par contre, lorsqu'on a affaire à un système pour lequel  $i_0$  est très faible, on ne peut s'attendre au passage du courant réactionnel qu'à des valeurs considérables de la surtension. Par conséquent, la densité du courant d'échange  $i_0$  peut être considérée comme une sorte de vitesse caractéristique de l'échange des charges à

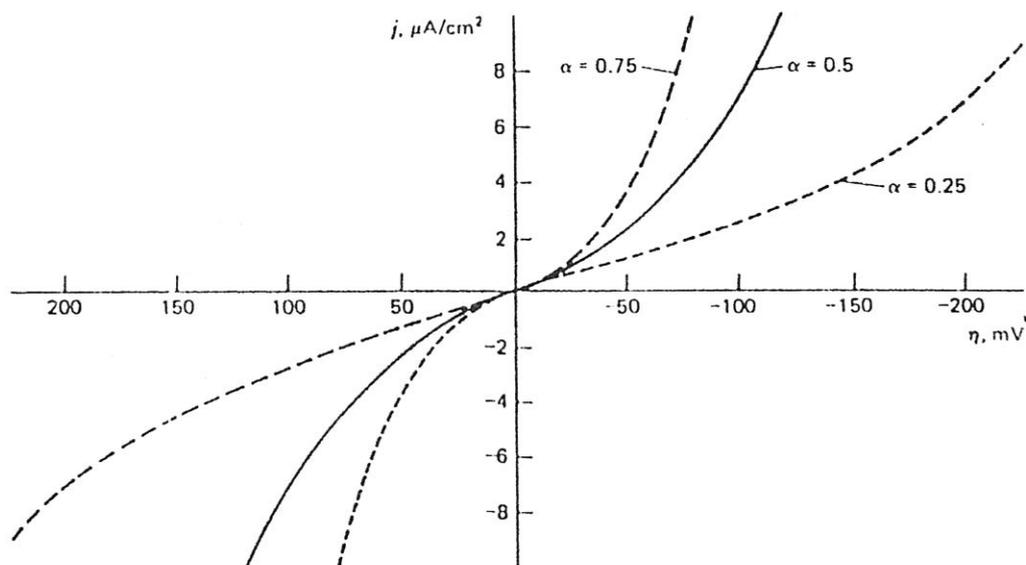
l'interface. Donc c'est une mesure de la capacité du système électrochimique à fournir des courants électriques sans perte notable de l'énergie d'activation.

De la même manière, l'influence du coefficient de transfert de charge  $\alpha$  sur la réaction d'électrode peut s'illustrer à partir de la figure (I-3-B). Ce paramètre peut renseigner sur la cinétique du transfert de charge à la surface d'électrode. Autrement dit, il traduit le degré de l'influence qu'exerce le champ électrique à l'interface sur le stade électrochimique.



**Figure I-3-A :** Influence de la densité du courant d'échange sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir une densité du courant global donnée.

(a)  $j_0 = 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$  ; (b)  $j_0 = 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$  ; (c)  $j_0 = 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$   
ceci dans le cas de la réaction  $\text{o} + \text{né} \rightleftharpoons \text{R}$  pour  $\alpha = 0,5$  ;  $n = 1$  ;  $T = 298 \text{ k}$ .



**Figure I-3-B :** Influence du coefficient de transfert de charge sur les courbes courant-surtension pour  $\text{o} + \text{né} \rightleftharpoons \text{R}$  ;  $n = 1$  ;  $T = 298 \text{ k}$  ;  $j_0 = 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$

## B) Comportement de système électrochimique pour des faibles surtensions

Pour des valeurs de la surtension peu importantes auxquelles le système se trouve au voisinage de son état d'équilibre, les exposants de la relation (1.50) pourraient être développés en série. En se limitant au premier ordre, l'équation (1.50) se réduit de ce fait à la forme :

$$i = i_0 \left[ 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{el} - \left( 1 - (1 - \alpha) \frac{n F}{RT} \eta_{el} \right) \right]$$

Soit :

$$i = i_0 \frac{n F}{RT} \eta_{el} \quad (1.51)$$

A partir de la relation (1.51), il s'avère que dans un domaine étroit de polarisation d'électrode, le courant réactionnel devient une fonction linéaire de la surtension. Le rapport déterminé par :

$$\frac{\eta_{el}}{i} = \frac{RT}{n F i_0} \quad (1.52)$$

est connu par la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ . Ce paramètre est pratiquement mesurable, il renseigne sur la facilité du transfert électronique.

## C) Comportement de système électrochimique pour des grandes surtensions

Dans le cas où le système électrochimique est parcouru par un courant de densité  $i$  suivant des valeurs considérables de la surtension, l'une des composantes du courant global ( $i_1$  ou  $i_2$ ) devient négligeable en regard de celle en question et l'équation (1.50) sera alors :

- Pour un processus anodique où  $\eta_{el} \gg 0$ , on trouve :

$$i = i_0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{el}$$

Soit :

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{el}$$

Ou bien :

$$\eta_{el} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad (1.53)$$

la relation établie (1.53) est bien de la forme prévue par la loi expérimentale de Tafel<sup>[4]</sup> telle que :

$$i = ae^{\eta_{el}/b} \quad (1.54)$$

Par identification, les coefficients empiriques de Tafel  $a$  et  $b$  peuvent être estimables dans ce cas.

- Pour un processus cathodique où  $\eta_{el} \ll 0$ , on trouve le même type de l'expression précédente telle que :

$$\eta_{el} = \frac{-RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln} |i| + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{Ln} i_0 \quad (1.55)$$

La loi de Tafel est en l'occurrence uniquement valable pour les systèmes dont la cinétique est assez lente et demande une surtension d'activation importante.

#### **D) Courbes de Tafel**

La représentation graphique de la loi de Tafel<sup>[4]</sup> (figure I-4) permet d'évaluer les paramètres cinétiques de tels systèmes électrochimiques tels que :

La densité du courant d'échange  $i_0$  et le coefficient de transfert de charge  $\alpha$ .

A des faibles valeurs de la surtension électrochimique, la courbe  $\log|i| = f(\eta)$  semble nettement différente de la droite pour les deux branches anodique et cathodique. En effet, au voisinage de l'équilibre de système, les deux réactions élémentaires de transfert de charge (réactions aller et retour) peuvent intervenir simultanément et le système n'obéit pas alors à la loi de Tafel. Egalement, aux grandes valeurs de la surtension (figure I-5), les courbes réelles<sup>[10]</sup> s'écartent pratiquement de la droite à cause de l'effet de transfert de masse qui commence à intervenir et limite dans la suite le courant réactionnel.

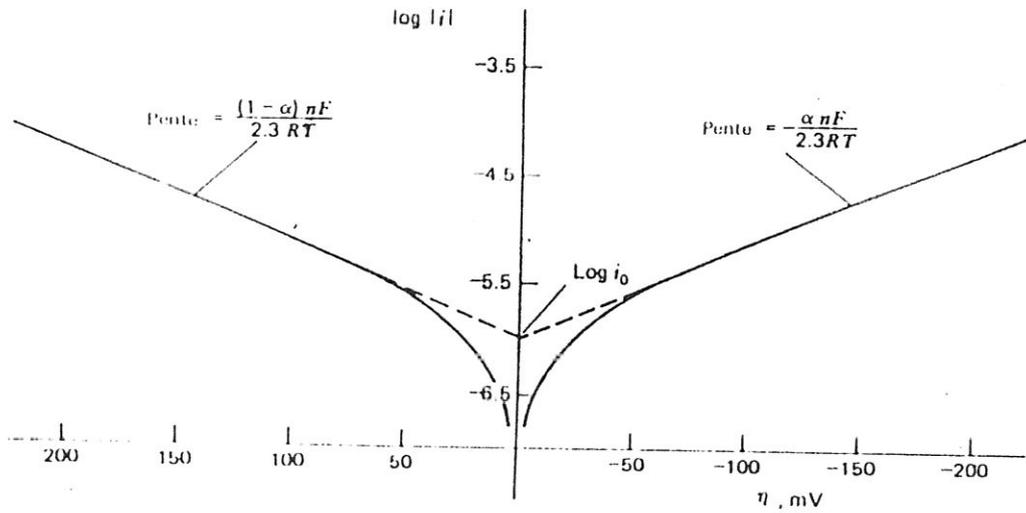


Figure I-4 : Courbes de Tafel pour les branches anodiques et cathodiques de la courbe courant-surtension dans le cas d'une réaction  $O + ne \rightleftharpoons R$  pour  $n = 1$  ;  $\alpha = 0,5$  ;  $T = 298$  k.

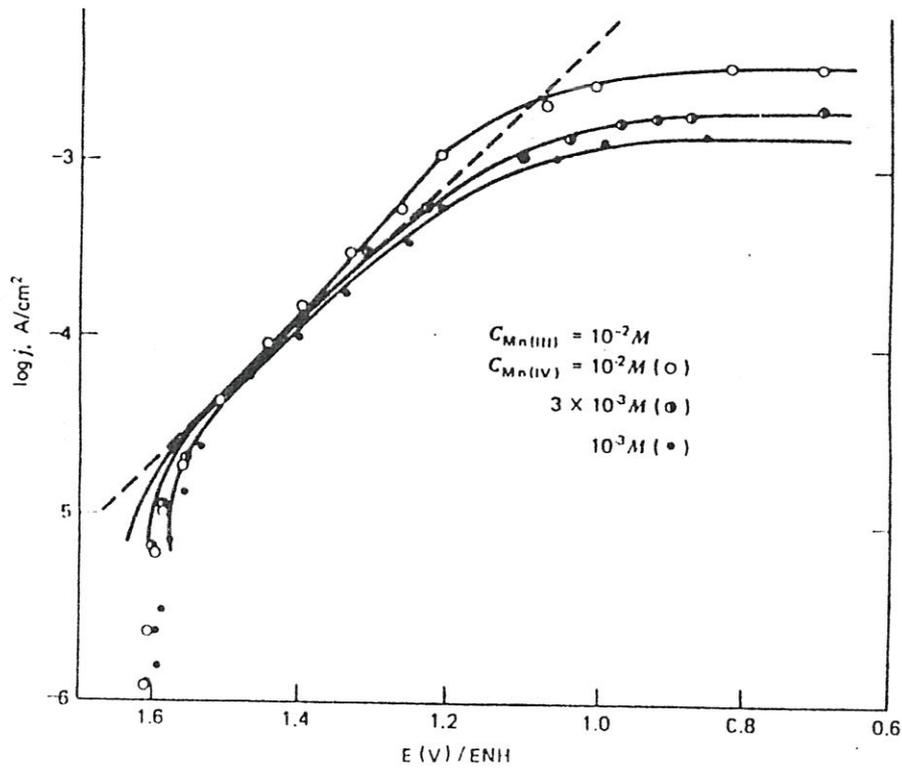


Figure I-5 : Courbes de Tafel pour la réduction de Mn(IV) en Mn(III) à une électrode de Pt dans  $H_2SO_4$  7,5 M à 298 k.

## **I.6 Transport de matière dans les milieux d'électrolytes**

Conformément au principe des réactions électrochimiques, ces dernières ne peuvent se poursuivre à la surface d'électrode que si les substances réagissantes continuent d'être présentes à cette surface. Cette condition demeure particulièrement le facteur moteur des processus électrochimiques réversibles qui se trouvent contrôlés par les vitesses de transport des espèces électroactives en solution.

Le phénomène de transport intervient du fait de l'existence d'un gradient de potentiel électrochimique  $\bar{\mu}$  (lié au gradient de la concentration  $C$  et au gradient de potentiel électrique  $\Phi$ ) ou de mouvement d'une portion de la solution.

Les modes de transport de matière sont ainsi :

- **La diffusion** : C'est le mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de concentration (gradient de potentiel chimique  $u$ ), résultant de l'inhomogénéité de la composition de la solution.
- **La migration** : Les espèces chargées se meuvent sous l'effet d'un champ électrique donc en présence d'un gradient de potentiel électrique.
- **La convection** : Les particules réagissantes se transportent dans ce cas à la faveur de l'effet hydrodynamique de la solution, en général de l'effet de la convection naturelle due aux gradients de densité du fluide ou de l'effet de la convection due aux forces mécaniques telle que l'agitation. Cette action fait tendre à la réhomogénéisation de la phase liquide appauvrie en substance électroactive près de l'électrode et supprime ainsi en grande partie cet appauvrissement.

### **I.6.1 Equation générale de transport de matière**

La contribution des modes de transport au flux d'une espèce à la surface d'électrode est décrite par l'équation de Nernst-Planck<sup>[4]</sup>. Le gradient de potentiel électrochimique est pratiquement responsable du transport d'une substance  $i$  dans la solution. Le flux de cette substance  $J_i$ , défini par le nombre de moles traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire à la direction du transport, est ainsi proportionnel au gradient de  $\bar{\mu}_i$  tel que :

$$J_i \propto \vec{\nabla} \bar{\mu}_i \quad (1.56)$$

Où  $\vec{\nabla}$  est un opérateur vectoriel s'écrivant pour un transport de masse tridimensionnel :

$$\vec{\nabla} = \bar{i} \frac{\partial}{\partial X} + \bar{j} \frac{\partial}{\partial Y} + \bar{k} \frac{\partial}{\partial Z} \quad (1.57)$$

$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  : sont respectivement les vecteurs unitaires des axes X, Y, Z.

Conformément à la commodité des unités des deux membres de la relation (1.56), on définit le coefficient de proportionnalité par :

$$\vec{J}_i = -\left(\frac{C_i D_i}{RT}\right) \vec{\nabla} \bar{u}_i \quad (1.58)$$

$D_i$  est le coefficient de diffusion de la substance  $i$  dans la solution,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Par ailleurs, dans le cas où le mouvement de la solution contribue au transport de l'espèce  $i$  se trouvant à concentration  $C_i$  avec une vitesse  $v$ , l'équation générale (1.58) devient alors :

$$\vec{J}_i = -\left(\frac{C_i D_i}{RT}\right) \vec{\nabla} \bar{u}_i + C_i \vec{v} \quad (1.59)$$

Pour un transfert de matière linéaire, c'est à dire dans le cas où le flux de la substance  $i$  s'établit orthogonalement à la surface d'électrode, l'équation (1.59) prend une forme simple telle que :

$$J_i(X) = -\left(\frac{C_i D_i}{RT}\right) \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial X}\right) + C_i v(X) \quad (1.60)$$

Par définition, l'expression du potentiel électrochimique en un point X pour une espèce  $i$  de charge  $Z_i$  est donnée par<sup>[11, 12]</sup> :

$$\bar{u}_i(X) = u_i^0 + RT \ln(a_i(X)) + Z_i F \Phi(X) \quad (1.61)$$

avec :

$u_i^0$  : potentiel chimique standard.

$a_i$  : activité de l'espèce  $i$  dans la solution.

$\Phi$  : potentiel électrique de l'espèce  $i$  en un point  $x$ .

Pour les milieux dans lesquels on peut avoir  $a_i \approx C_i$ , la relation (1.60) peut être simplifiée à l'équation de Nernst-Planck pour un transfert de masse unidirectionnel le long d'un axe X, telle que:

$$J_i(X) = -D_i \frac{\partial C_i(X)}{\partial X} - \frac{Z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(X)}{\partial X} + C_i v(X) \quad (1.62)$$

La résolution de l'équation (1.62) qui traduit les différents modes de transport contribuant au flux de l'espèce  $i$ , est trouvée souvent laborieuse et les systèmes électrochimiques sont conçus de manière que la contribution de l'un ou plus de ces modes soit négligeable<sup>[1]</sup>.

Dans ce qui suit, on s'intéressera aux systèmes pour lesquels le flux de la matière à la surface d'électrode est uniquement régi par le phénomène de diffusion.

### **I.6.2 lois de diffusion de Fick**

La consommation d'une substance à la surface d'électrode entraîne au voisinage de celle-ci la variation de sa concentration et par conséquent la naissance du phénomène de diffusion de cette substance vers l'électrode. Inversement, les substances solubles produites par la réaction d'électrode diffusent à partir de cette dernière en raison de leur sur-concentration locale. Les lois de Fick<sup>[1, 13]</sup> décrivent quantitativement ce phénomène de transport.

Supposons un volume élémentaire  $dV$  d'un tube de section  $S$ , rempli d'une solution d'électrolyte (figure I-6) dont la concentration allant en décroissant selon l'axe des  $X$ . Nous considérons qu'à gauche de ce volume, les particules se trouvent à concentration  $C$  et pression osmotique  $\Pi$ , alors qu'à droite leurs valeurs se ramènent à  $(C-dC)$  et  $(\Pi-d\Pi)$ .

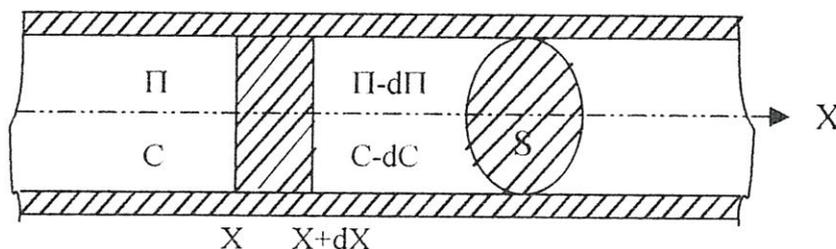


Figure I-6 : Schéma représentatif du phénomène de diffusion.

En conséquence, une force de pression effective  $S \cdot d\Pi$  agit sur la couche  $dX$  de la solution dont chaque particule sera sous l'action d'une force égale à :

$$\frac{-S d\Pi}{C N_A S dX} = \frac{-d\Pi}{C N_A dX} \quad (1.63)$$

$N_A$  : nombre d'Avogadro.

Chacune des particules se déplace ainsi avec une vitesse  $\omega$  telle que:

$$\omega = - \frac{d\Pi}{f C \mathcal{N}_A dX} \quad (1.64)$$

$f$  : coefficient de frottement interne.

En appliquant la loi des gaz parfaits pour le milieu étudié on aboutit à :

$$\omega = - \frac{RT}{f C \mathcal{N}_A} \frac{dC}{dX} \quad (1.65)$$

Pendant un temps  $dt$ , la section  $S$  sera ainsi parcourue par une quantité de particules  $dn$  égale à :

$$dn = C \mathcal{N}_A S \omega dt \quad (1.66)$$

A partir des relations (1.65) et (1.66), on obtient :

$$dn = \frac{-RT}{C \mathcal{N}_A f} S \frac{dC}{dX} dt C \mathcal{N}_A$$

Ce qui implique :

$$dn = \frac{-RT}{f} S \frac{dC}{dX} dt$$

Soit :

$$\frac{dn}{Sdt} = \frac{-RT}{f} \frac{dC}{dX} \quad (1.67)$$

Cette dernière équation traduit la première loi de Fick, elle établit que le flux d'une substance donné par :

$$J(x, t) = \frac{dn}{S \cdot dt}$$

est proportionnel à son gradient de concentration  $\frac{dC}{dX}$ .

Le coefficient de proportionnalité  $\frac{RT}{f}$  représente le coefficient de diffusion  $D$  de la substance dans le milieu électrolytique.

En augmentant la concentration de la solution dans la partie gauche de la couche élémentaire, une quantité de particules  $dn$  se déplacera de gauche à droite en pénétrant pendant un temps  $dt$  dans la couche élémentaire  $dX$ , telle que :

$$dn = -DS \frac{\partial C}{\partial X} dt \quad (1.68)$$

Simultanément à ça et à cause de la sursaturation des particules s'accumulant dans la couche élémentaire, une quantité  $dn'$  de particules en sortira. Elle est reliée ainsi à  $dn$  par l'équation générale<sup>[4]</sup> :

$$dn' = dn + \frac{\partial}{\partial X} (dn) dX = -DS \left[ \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right) dX \right] dt \quad (1.69)$$

L'évolution de la quantité des particules dans la couche  $dX$  est ainsi:

$$dn - dn' = DS \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} dX dt$$

soit :

$$\frac{dn - dn'}{S dX dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

On voit que le terme  $\frac{dn - dn'}{S dX}$  exprime la variation de la concentration de la substance diffusée et la relation obtenue devient sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (1.70)$$

La relation (1.70) représente l'expression mathématique de la seconde loi de Fick, établie pour une diffusion linéaire. Sa résolution fournit les profils de concentrations de l'espèce diffusée  $i$  selon les variables  $X$  et  $t$ .

La forme générale de la deuxième loi de Fick est ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1.71)$$

Selon le cheminement de la diffusion qui dépend de la géométrie d'électrode, le laplacien  $\nabla^2$  prend différentes formes telles que :

Type de diffusion	Variables	$\nabla^2$	Exemple
Linéaire	x	$\partial^2 / \partial x^2$	Electrode à disque plan
Sphérique	r	$\partial^2 / \partial r^2 + (2/r)(\partial / \partial r)$	Electrode à goutte pendante
Cylindrique	r	$\partial^2 / \partial r^2 + (1/r)(\partial / \partial r)$	Electrode filiforme
Parallélépipédique	x, y, z	$\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$	Electrode de forme cubique

**Tableau I.1** : Expression du laplacien pour différentes géométries d'électrode.

# Chapitre II

La voltampérométrie à  
balayage linéaire de  
potentiel

## **II.1 Introduction**

En électrochimie, plusieurs méthodes expérimentales sont établies pour l'analyse des systèmes électrochimiques, telles que :

- La chronopotentiométrie qui consiste à décrire la variation du potentiel d'électrode sous l'effet d'un courant imposé.
- La voltampérométrie et la chronoampérométrie avec lesquelles on suit l'évolution du courant produit sous l'effet d'un potentiel appliqué à l'électrode.
- La méthode basée sur le concept d'impédance à partir de laquelle on peut analyser la variation d'un courant alternatif en fonction de la fréquence d'un signal alternatif d'excitation.

Le principe commun de ces méthodes est l'obtention d'une réponse ( courant ou potentiel ) de système étudié en lui affectant une perturbation. La perturbation du système peut être effectuée sous l'effet d'un balayage de potentiel, d'échelon de potentiel ou de courant, ou aussi d'un signal alternatif d'excitation.

Chacune de ces méthodes est d'un usage particulièrement utile selon l'objectif de l'analyse réalisée sur le système. Cependant, elle peut présenter certains inconvénients liés en général à la conception de l'appareillage utilisé et à la nature des systèmes étudiés.

Dans ce chapitre on s'intéresse à la voltampérométrie en donnant un aperçu sur ses caractéristiques principales. Nous exposons ensuite les travaux antérieurs relatifs à l'étude théorique de la voltampérométrie en régime de diffusion.

## **II.2 Définition de la voltampérométrie**

C'est une méthode potentiodynamique dont le principe est l'établissement des courbes I-E ou i-E, dites les Voltampérogrammes. Ces courbes expriment la réponse du système analysé, traduite par le courant ou la densité de courant  $i$ , en fonction d'une variation linéaire du potentiel imposé à l'électrode ( balayage de potentiel ). L'étude des voltampérogrammes obtenus, permet ainsi de se renseigner sur les caractéristiques fondamentales des systèmes étudiés.

Suivant ce principe, cette méthode d'analyse consiste souvent l'usage de ce qu'on appelle la microélectrolyse (emploi des électrodes de petites superficies vis à vis du volume de la solution) pour que le passage du courant électrique produit n'entraîne pas des variations appréciables dans la composition des milieux d'électrolytes.

Il est à noter que la forme de la réponse voltampérométrique d'un système étudié est déterminée essentiellement par les modalités instrumentales employées. Il se présente ainsi plusieurs méthodes voltampérométriques se distinguant selon :

- Le dispositif de l'électrode indicatrice.
- Le mode de balayage de potentiel de cette électrode.

Avec un dispositif d'électrode permettant de procéder en régime de diffusion convective telle que l'électrode à disque tournant, on s'intéresse à la voltampérométrie hydrodynamique.

La dénomination de polarographie donnée par J. Heyrovsky<sup>[13]</sup>, a été conservée pour cette méthode hydrodynamique en utilisant l'électrode à gouttes de mercure.

Les voltampérogrammes obtenus en l'absence du transport convectif des espèces à l'électrode sont de morphologie différente de celles des précédents et correspondent à la voltampérométrie en régime de diffusion naturelle.

La réalisation de balayages aller et retour donne naissance à des voltampérogrammes présentant des tracés au retour et à l'aller différents et la méthode correspondant à cette procédure est la voltampérométrie cyclique.

Le mode de balayage de potentiel d'électrode régit à son tour la morphologie du voltampérogramme, suivant le quel on distingue :

- La voltampérométrie linéaire (un seul balayage aller)
- La voltampérométrie triangulaire simple (un balayage aller suivi d'un balayage retour, c'est le balayage suivant un cycle).
- La voltampérométrie triangulaire cyclique (balayage de potentiel à plusieurs cycles).

### **II.3 Intérêt de la voltampérométrie**

Il se trouve que les méthodes d'analyses voltampérométriques, en particulier la voltampérométrie cyclique, sont probablement les plus utilisées pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Elles permettent en pratique d'identifier le comportement réactionnel des processus ayant lieu aux potentiels d'électrode.

La voltampérométrie cyclique s'est révélée particulièrement utile dans le cas des phénomènes complexes tels que la présence des réactions homogènes couplées avec l'acte proprement électrochimique ainsi que la présence du stade de formation de dépôts métalliques à la surface d'électrode.

L'utilité de cette méthode revient en premier lieu à son aspect qualitatif qui est fondamental pour toute autre étude réalisée sur les systèmes. En effet, une compréhension

qualitative des systèmes à partir des courbes I-E, permet de prévoir efficacement les schémas réactionnels qui donneront lieu à une autre analyse quantitative détaillée.

#### II.4 principe d'établissement des voltampérogrammes

La procédure d'enregistrement d'un voltampérogramme consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel contrôlé au moyen d'un appareil électronique d'asservissement appelé le potentiostat (figure II-1).

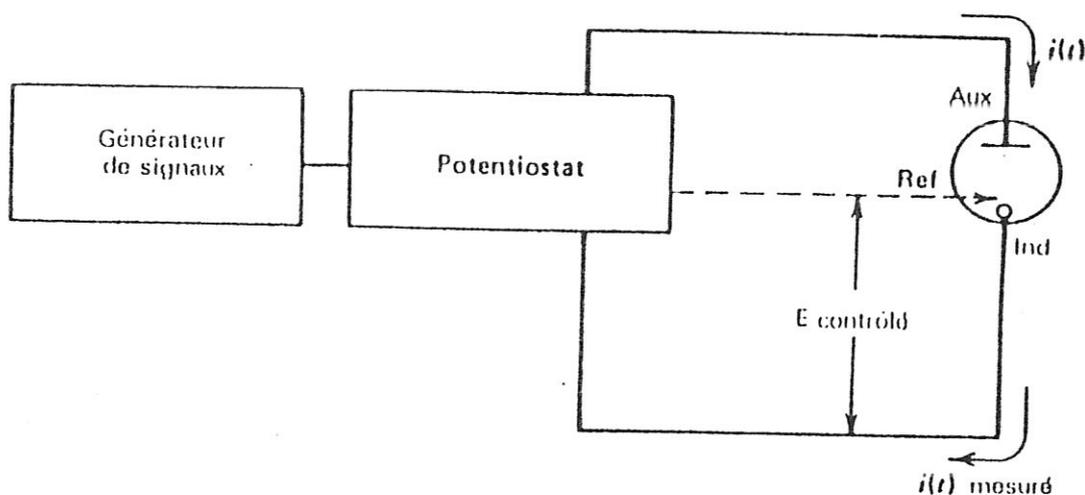


Figure II-1 : Dispositif expérimental pour les expériences à potentiel contrôlé

Ce dispositif fournit automatiquement la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode de manière que la tension relative de l'électrode indicatrice (différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) prenne une valeur de consigne. Le potentiostat a donc pour rôle de faire traverser l'électrode de travail par le courant nécessaire au potentiel voulu.

La réponse du système ( $I = f(E)$ ) est enregistrée sur une table traçante, un oscilloscope ou une imprimante si le potentiostat est piloté par un micro-ordinateur. La réponse propre à un système électrochimique correspondant à la présence d'une substance électroactive est obtenue par tracé de deux voltampérogrammes. Celui correspondant à la courbe du courant résiduel en l'absence de la substance considérée (essai à blanc) et l'autre prélevé en sa présence.

La différence des courants obtenus pour les deux voltampérogrammes donne ainsi le courant propre à l'électrolyse de cette substance.

## **II.5 Facteurs influençant les voltampérogrammes**

### **II.5.1 Effet de la double couche électrique**

Au cours de la polarisation d'électrode, on ne peut pratiquement négliger la capacité de la double couche électrique, donc l'existence d'un courant capacitif  $I_c$  satisfaisant la relation<sup>[4]</sup> :

$$I_c = C_d v = C_d \frac{dE}{dt} \quad (2.1)$$

$C_d$  est la capacité de la double couche électrique, F,  $\mu$ F.

Dans le cas d'un balayage de potentiel, le courant de charge  $I_c$  ne peut pas s'annuler dans la mesure où le potentiel de l'électrode varie d'une manière continue. Le courant global traversant l'électrode comporte donc une partie faradique destinée à la réaction proprement électrochimique et une partie  $I_c$  relative à la charge de la double couche électrique.

A partir de la relation (2.1) il s'élucide qu'aux fortes vitesses de balayage, le courant capacitif devient important et les voltampérogrammes obtenus seront notablement déformés. Ceci rend difficile l'exploitation des résultats expérimentaux et implique pratiquement de fixer la limite supérieure des vitesses de balayage.

### **II.5.2 Effet de la chute ohmique**

Pratiquement, la chute ohmique due à la résistance des milieux d'électrolytes ne peut pas être absolument éliminée. Dans le cas où la résistance de milieu prend une valeur  $R_s$  telle que la quantité  $R_s I$  ne saurait être négligée devant la tension imposée à l'électrode, le potentiel de cette dernière ne correspond plus dans ce cas à la valeur de  $E$  imposée par le potentiostat mais à une valeur donnée par la relation suivante<sup>[4]</sup> :

$$E_{(\text{électrode})} = E - R_s I \quad (2.2)$$

L'effet de la résistance est donc de déplacer les points caractéristiques d'un voltampérogramme à des valeurs absolues de potentiels, importantes pour l'oxydation et la réduction de système.

## **II.6 Approche théorique de la voltampérométrie**

La compréhension de phénomène de l'interface électrode-électrolyte décrit par un voltampérogramme expérimentalement obtenu, s'appuie en général sur l'établissement d'un modèle théorique permettant de relier les conditions expérimentales à des lois régissant l'avancement de processus de l'interface telles que les équations de transport de matière vers (ou à partir de) la surface d'électrode, ainsi que les équations traduisant la cinétique d'électrode. Les équations aux dérivées partielles dérivées des lois de Fick<sup>[11,13]</sup> sont principalement utilisées dans ce cas. Leur solution est établie en général à l'aide d'un traitement numérique tel que la résolution par la transformée de Laplace<sup>[14]</sup>, ou au moyen des méthodes de simulation telle que la méthode par différences finies<sup>[15]</sup>.

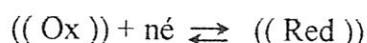
## **II.7 Revues des travaux antérieurs**

La littérature électrochimique a été largement consacrée au sujet de la voltampérométrie. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux études théoriques ayant relation avec notre étude prescrite.

Les travaux les plus importants quoique anciens, reviennent à Nicholson-Shain<sup>[14]</sup>, ils sont relatifs aux systèmes électrochimiques soluble – soluble. Cette première série d'études a permis de mettre en exergue certains points intéressants.

### **II.7.1 systèmes réversibles soluble- soluble**

On s'intéresse dans ce cas à l'étude des systèmes électrochimiques représentés par :



Où :

Ox : espèce soluble oxydée.

Red : espèce soluble réduite.

n : nombre d'électrons participant à la réaction d'électrode.

Le traitement mathématique pour le calcul des voltampérogrammes à balayage linéaire de potentiel, a été successivement abordé par Randles<sup>[16]</sup> et Sevcik<sup>[17]</sup> puis Nicholson-Shain<sup>[14]</sup>. Les résultats de ces derniers auteurs ont reçu un grand succès.

A partir de la résolution des équations de diffusion de Fick par la transformée de Laplace en utilisant les conditions suivantes :

$$t = 0, x \geq 0: C_o = C_o^*; C_R = C_R^* \approx 0 \quad (2.a)$$

$$t > 0, x = 0; D_o \left( \frac{\partial C_o}{\partial x} \right) = -D_R \left( \frac{\partial C_R}{\partial x} \right) \quad (2.b)$$

$C_o$  et  $C_o^*$  sont respectivement les concentrations de l'espèce oxydée à la surface d'électrode et au sein de la solution.

$C_R$  et  $C_R^*$  sont respectivement les concentrations de l'espèce réduite à la surface d'électrode et au sein de la solution.

$D_o$  et  $D_R$  sont respectivement les coefficients de diffusion des espèces oxydées et réduites dans la solution.

Nicholson-Shain ont abouti à l'expression du courant suivante :

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\varphi(Z)dZ}{(\sigma t - Z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \zeta \theta S(\sigma t)} \quad (2.3)$$

Avec :

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} vt \quad ; \quad \varphi(\sigma t) = \frac{i(\sigma t)}{nFAC_o^*(\pi D_o \sigma)^{1/2}} \quad ; \quad \zeta = \sqrt{\frac{D_o}{D_R}}$$

$$\theta = \exp \frac{nF}{RT} [E_i - E^{o'}] \quad ; \quad S(t) = e^{-\sigma t}$$

Où :

$i$  : le courant réactionnel.

$A$  : surface d'électrode.

$v$  : vitesse de balayage de potentiel.

$t$  : le temps.

$n$  : le nombre d'électrons.

$T$  : la température.

$F$  : le nombre de Faraday.

$R$  : la constante molaire des gaz.

$E_i$  : le potentiel initial d'électrode.

$E^{o'}$  : potentiel standard apparent du système.

La relation (2.3) a été résolue analytiquement par Matsuda-Ayabe<sup>[18]</sup> ainsi que par Gokhstein<sup>[19]</sup>, sous forme d'un développement en série par Sevcik<sup>[17]</sup> et Reinmuth<sup>[20]</sup>. Sa résolution sur micro-ordinateur effectuée par Nicholson-Shain<sup>[14]</sup> les a conduit à développer certaines fonctions caractéristiques du voltampérogramme ( figure II- 2) relatif à la réduction réversible d'une espèce soluble, telles que :

$$i_p = 0,4463 nFAC_0^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (2.4)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.5)$$

$$E_p - E_{1/2} = -1,109 \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.6)$$

Relations où les paramètres  $i_p, E_p, E_{p/2}, E_{1/2}$  représentent successivement :

Le courant de pic, le potentiel de pic, le potentiel de demi-pic et le potentiel de demi-vague situé à égale distance du potentiel de pic et du potentiel de demi-pic.

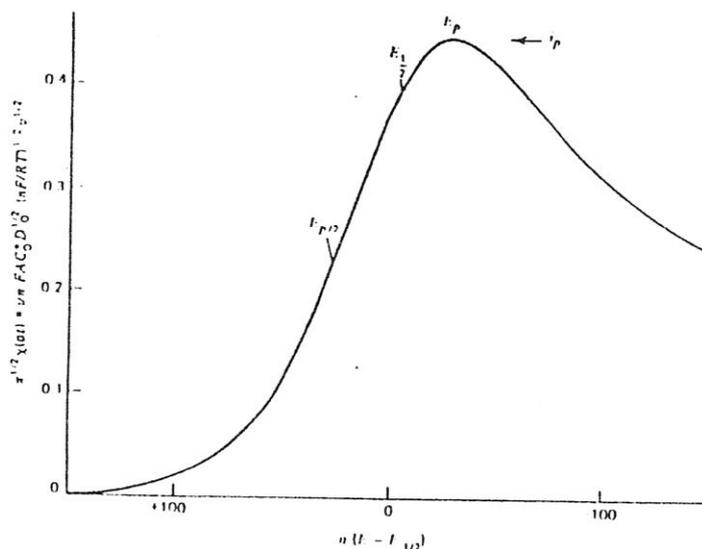


Figure II-2 : Voltampérogramme à balayage linéaire de potentiel calculé pour la réduction d'une espèce soluble.

Le calcul des voltampérogrammes cycliques a été procédé de la même manière en faisant intervenir l'expression relative au balayage retour pour le processus de l'oxydation d'électrode telle que :

$$E = E_{\lambda} + v.t \quad (2.7)$$

$E_{\lambda}$  : potentiel d'inversion imposé à l'électrode à  $t = \lambda$ .

Le voltampérogramme établi (figure II-3) comporte une courbe décrivant le processus de la réduction au cours de balayage aller de potentiel, suivie d'une courbe décrivant le processus de l'oxydation pendant le balayage retour de potentiel.

L'inversion du potentiel à courant nul, ramène les courbes cathodique et anodique à une double symétrie (symétrie par rapport à l'axe des potentiels d'une part et par rapport à la droite  $E = E_{1/2}$  d'autre part). La réversibilité du système dans ce cas est caractérisée par un

rapport des courants de pic  $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$ . Cette caractéristique ne reste pas à la norme lorsque le

phénomène de transfert de charge est accompagné par une réaction chimique ou par des phénomènes complexes.

Nicholson a proposé une formule de calcul<sup>[21]</sup> pour le rapport  $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$  dans le cas où sa détermination à partir du voltampérogramme devient laborieuse, c'est ainsi que :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_0}{i_{pc}} + \frac{0,485}{i_{pc}} (i_{sp})_0 + 0,086 \quad (2.8)$$

Avec :

$(i_{pa})_0$  : valeur de courant de pic anodique, prise à partir de l'axe des potentiels.

$(i_{sp})_0$  : valeur de courant au potentiel d'inversion.

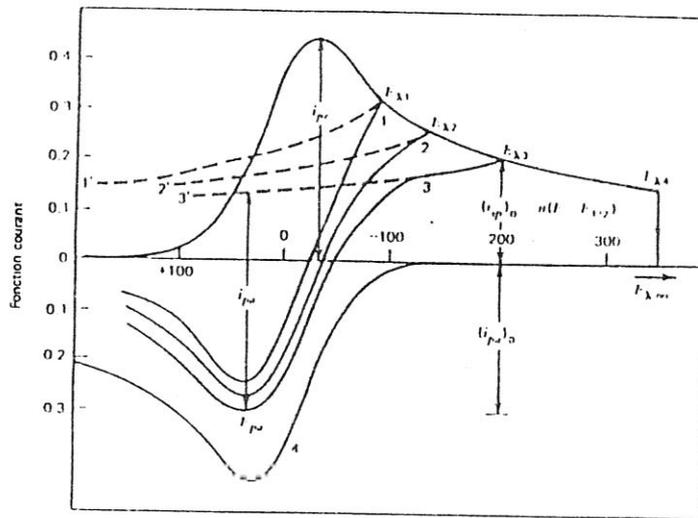


Figure II 3 : Voltampérogrammes cycliques obtenus pour différents potentiels d'inversion  $E_\lambda$  avec un enregistreur X-Y (courbes  $i - E$ ).

### II.7.2 Systèmes réversibles insoluble-soluble

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de comportement des électrons solvatés dans différents milieux électrolytiques<sup>[22, 23]</sup>. T. Teherani-K. Itaya-A. Bard<sup>[24]</sup> ont considéré le système suivant :



En utilisant les conditions :

$$t = 0, x \geq 0 : C(x,0) = C^* \tag{2.c}$$

$$t \geq 0, x = 0 : C(0,t) = \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right) \tag{2.d}$$

$C(x,0)$  et  $C(0,t)$  sont respectivement les concentrations des électrons solvatés au temps initial et à la surface d'électrode.

Les auteurs ont traité ce système en tant qu'un système réversible d'un simple transfert de charge et ils ont abouti à l'expression du courant suivante :

$$I(t) = FA \sqrt{\pi Da} \varphi(at) \tag{2.10}$$

où :

$$a = \frac{Fv}{RT}$$

$I(t)$  : la fonction du courant réactionnel.

$\varphi(at)$  : la fonction du courant adimensionnelle correspondante.

- A : la surface d'électrode.  
 D : le coefficient de diffusion.  
 v : la vitesse de balayage de potentiel d'électrode.

La fonction  $\varphi(at)$  est donnée par l'intégrale suivante :

$$\int_0^{at} \frac{\varphi(Z)}{\sqrt{at-Z}} dZ = \frac{1}{\theta \left( \frac{1}{S(at)} - 1 \right)} \quad (2.11)$$

Avec :

$$\theta = \exp \frac{F}{RT} [E_i - E^{0'}]$$

$$S(t) = \begin{cases} e^{-at} & ; \text{Pour } t \leq \lambda \text{ (temps d'inversion)} \\ e^{at-2a\lambda} & ; \text{Pour } t \geq \lambda \end{cases}$$

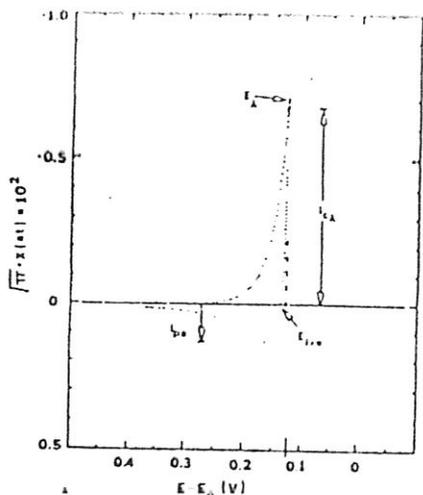
Le calcul des voltampérogrammes relatifs au système étudié à différents potentiels d'inversion, a mené à certaines caractéristiques<sup>[24]</sup> à savoir :

$$\frac{i_{pa}}{i_{ca}} = 0,196 \quad (2.12)$$

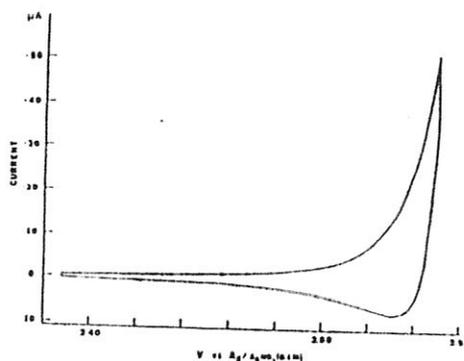
$$E_{pa} - E_{i=0} = 0,96 \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.13)$$

$$E_{i=0} - E_{\lambda} = 0,409 \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.14)$$

Les auteurs<sup>[24]</sup> ont signalé que l'analogie trouvée entre l'allure du voltampérogramme calculé (figure II-4-a) et celle du voltampérogramme expérimental (figure II-4-b), est un résultat satisfaisant. La divergence de courants obtenue entre les deux voltampérogrammes, l'ont attribué à l'effet de la résistance du milieu.



**Figure II-4-a :** Voltampérogramme théorique pour la génération des électrons solvatés. Potentiel initial ( $E_i - E^0 = 370 \text{ mV}$ ). Potentiel d'inversion ( $E_1 - E^0 = 128,5 \text{ mV}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .



**Figure II-4-b :** Courbe courant-potential pour l'électrode de Pt en  $\text{NH}_3$  liquide dans la région de potentiels de génération des électrons solvatés.  $v = 20 \text{ mV/s}$ ,  $T = -55^\circ\text{C}$ , électrolyte support  $0,1 \text{ M KI}$ , surface d'électrode  $0,039 \text{ cm}^2$ .

### II-7-3 Systèmes quasi-réversibles soluble-soluble

Matsuda-Ayabe<sup>[18]</sup> sont les premiers qui ont qualifié ce type de systèmes, caractérisés par une cinétique mixte: Cinétiques de transfert de charge et de transport des espèces réagissantes à l'électrode.

En procédant selon un balayage linéaire de potentiel et à partir de l'équation cinétique générale (équation de Butler-Volmer), le voltampérogramme calculé relatif à de tels systèmes est trouvé dans ce cas influencé par le coefficient de transfert de charge  $\alpha$  et un paramètre  $\Lambda$  défini par :

$$\Lambda = k^0 / \left[ D_0^{(1-\alpha)} D_R^\alpha \left( \frac{nF}{RT} \right) v \right]^{1/2} \tag{2.15}$$

Où :

$k^0$  : constante de vitesse standard de transfert de charge.

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge.

Il est à noter qu'à l'encontre du système réversible (relation 2.4), l'intensité du courant de pic ne reste pas dans ce cas proportionnelle à  $v^{1/2}$  et les expressions caractéristiques du voltampérogramme deviennent ainsi :

$$i_{pc} = i_{pc(\text{reversible})} K(\Lambda, \alpha) \tag{2.16}$$

$$i_{pc} = i_{pc(\text{reversible})} K(\Lambda, \alpha) \quad (2.16)$$

$$E_{pc} - E_{1/2} = -\Xi(\Lambda, \alpha) \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.17)$$

$$E_{pc/2} - E_{pc} = \Delta(\Lambda, \alpha) \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (2.18)$$

Les variations de chacun des paramètres  $K(\Lambda, \alpha)$ ,  $\Xi(\Lambda, \alpha)$ ,  $\Delta(\Lambda, \alpha)$  sont représentées sur des diagrammes théoriques<sup>[18]</sup> établis pour différentes valeurs du coefficient de transfert de charge  $\alpha$  et du paramètre  $\log(\Lambda)$ .

Matsuda-Ayabe<sup>[18]</sup> ont montré que pour  $\Lambda \geq 15$ , le système se comporte en tant que système réversible, alors qu'il réagit selon une cinétique mixte lorsque  $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ . Dans le cas où  $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$ , le système se comporte selon une cinétique lente.

Le voltampérogramme cyclique relatif au système quasi-réversible soluble-soluble, a été obtenu en faisant intervenir la relation (2.7) décrite pour le balayage retour de potentiel. L'allure de la courbe correspondante  $i$ - $E$  dépend dans ce cas du potentiel d'inversion  $E_\lambda$  et d'un paramètre cinétique  $\Psi$  défini par :

$$\Psi = \Lambda \pi^{-\frac{1}{2}} = \frac{\left( \frac{D_o}{D_r} \right)^{\alpha/2} k^0}{[D_o \pi v(nF/RT)]^{1/2}} \quad (2.19)$$

Les auteurs ont signalé dans ce cas que l'influence de  $E_\lambda$  demeure négligeable pour un écart  $(E_{pc} - E_\lambda)$  supérieur à  $\frac{90}{n}$  mV et qu'il devient ainsi possible de déterminer le paramètre cinétique  $k^0$  à partir des diagrammes théoriques établis.

# Chapitre III

Etude du système  
électrochimique  
réversible

Ce chapitre consiste l'étude du système électrochimique réversible insoluble-soluble.

Nous présentons d'abord l'étude mathématique du système suivie par les étapes de la résolution numérique correspondante. Une partie du chapitre est consacrée à la transformation des voltampérogrammes par semi-intégration. Nous terminons par l'analyse des voltampérogrammes expérimentaux obtenus sur des électrodes d'argent et de nickel.

### III.1 Etude mathématique

La démarche que nous avons suivi pour la formulation du système électrochimique insoluble-soluble, repose sur la résolution des équations de Fick en considérant le transport de matière dans la solution est régi par une diffusion linéaire. Le phénomène d'électrode est décrit dans ce cas par la réaction de transfert de charge :



$\langle M \rangle$  : le métal.

$((M^{n+}))$  : le cation métallique.

En utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$t = 0, \quad x \geq 0; \quad C_{M^{n+}}(x, t) = 0 \quad (3.a)$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty; \quad \text{Lim} C_{M^{n+}}(x, t) = 0 \quad (3.b)$$

$$t > 0, \quad x = 0; \quad J_{M^{n+}} = -D_{M^{n+}} \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x} = \frac{i(t)}{nF} \quad (3.c)$$

Où :

$C_{M^{n+}}(x, t)$ : concentration des ions métalliques en un point  $x$  et au temps  $t$ ,  $\text{mol.cm}^{-3}$ .

$D_{M^{n+}}$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $M^{n+}$  dans la solution,  $\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$ .

$n$ : nombre d'électron(s) impliqué dans le système électrochimique.

$F$ : constante de Faraday,  $\text{Cb.mol}^{-1}$ .

$i$ : densité du courant réactionnel,  $\text{A.cm}^{-2}$ .

$J_{M^{n+}}$ : flux de l'espèce  $M^{n+}$ .

- La condition (3.a) explique l'homogénéité de la solution que l'on considère initialement dépourvue des espèces réagissantes à la surface d'électrode.
- La condition (3.b) indique que la diffusion des espèces réagissantes intéresse uniquement le voisinage de l'électrode et qu'à une distance suffisante de celle-ci, il n'y a pas de perturbation due au phénomène d'interface.
- La condition (3.c) qui représente la première loi de Fick, explique que le flux des ions métalliques  $J_{M^{n+}}$  à la surface d'électrode est proportionnel à leur gradient de concentration.

L'application de la transformée de Laplace en  $t$  à la deuxième loi de Fick en utilisant les propriétés de cette transformation (annexe I, §A.I.1), conduit à :

$$L\left\{\frac{\partial C_{M^{n+}}(x,t)}{\partial t}\right\} = L\left\{D_{M^{n+}} \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x,t)}{\partial x^2}\right\} \quad (3.2)$$

soit :

$$S c_{M^{n+}}(x,S) - C_{M^{n+}}(x,0) = D_{M^{n+}} \frac{\partial^2 c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x^2}$$

Où:

$S$  est la variable de Laplace .

De la condition (3.a), il vient :

$$\frac{\partial^2 c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x^2} - \left(\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}}\right)^2 c_{M^{n+}}(x,S) = 0 \quad (3.3)$$

C'est une équation différentielle de deuxième ordre dont la résolution consiste la transformation en  $x$  telle que:

$$L\left\{\frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x)}{\partial x^2} - p^2 C_{M^{n+}}(x)\right\} = L\{0\} \quad (3.4)$$

avec :

$$p = \sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}}$$

Soit :

$$S^2 c_{M^{n+}}(S) - P^2 c_{M^{n+}}(S) - S C_{M^{n+}}(0) - C'_{M^{n+}}(0) = 0$$

avec :

$$C'_{M^{n+}}(0) = \frac{\partial C_{M^{n+}}(0)}{\partial x}$$

Ce qui implique :

$$c_{M^{n+}}(S) = \frac{S C_{M^{n+}}(0) + C'_{M^{n+}}(0)}{S^2 - P^2} = \frac{S C_{M^{n+}}(0) + C'_{M^{n+}}(0)}{(S - P)(S + P)} \quad (3.5)$$

Pour rendre facile à résoudre l'expression (3.5), on la décompose d'abord en fractions rationnelles (annexe I, §A.I.2) :

$$c_{M^{n+}}(S) = \frac{A}{(S - P)} + \frac{B}{(S + P)} \quad (3.6)$$

L'inversion de la transformée (annexe I, §A.I.1) de l'équation (3.6) conduit à la solution générale :

$$c_{M^{n+}}(x, S) = A e^{\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} \quad (3.7)$$

L'évaluation des paramètres A et B s'effectue dans ce cas en faisant intervenir les conditions (3.b) et (3.c) telle que :

Suivant la condition (3.b) on trouve :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{M^{n+}}(x, S) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left( A e^{\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} \right) = A e^{\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} = 0$$

Soit :

$$A = 0 \quad (3.8)$$

L'équation (3.7) devient ainsi :

$$c_{M^{n+}}(x, S) = B e^{-\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x} \quad (3.9)$$

La transformée de Laplace en  $t$  de la condition (3.c) donne par ailleurs :

$$L\left\{\frac{i(t)}{nF}\right\} = L\left\{-D_{M^{n+}} \frac{\partial c_{M^{n+}}(x,t)}{\partial x}\right\}$$

Ce qui implique :

$$\frac{i(S)}{nF} = -D_{M^{n+}} \frac{\partial c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x}$$

Soit :

$$\left[\frac{\partial c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x}\right]_{x=0} = -\frac{i(S)}{nFD_{M^{n+}}} \quad (3.10)$$

A partir de l'équation (3.9) on obtient :

$$\frac{\partial c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x} = -\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} B e^{-\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} x}$$

Soit :

$$\left[\frac{\partial c_{M^{n+}}(x,S)}{\partial x}\right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{S}{D_{M^{n+}}}} B \quad (3.11)$$

Selon les relations (3.10) et (3.11) on aboutit à :

$$B = \frac{i(S)}{nFD_{M^{n+}}} \sqrt{\frac{D_{M^{n+}}}{S}} \quad (3.12)$$

L'équation (3.9) devient ainsi :

$$c_{M^{n+}}(0,S) = \frac{i(S)}{nFD_{M^{n+}}} \sqrt{\frac{D_{M^{n+}}}{S}} \quad (3.13)$$

La transformation inverse de l'expression (3.13) en utilisant l'intégrale de convolution (annexe I, §A.I.1) conduit à :

$$L^{-1}\{c_{M^{n+}}(0,S)\} = L^{-1}\left\{\frac{\sqrt{D_{M^{n+}}}}{nFD_{M^{n+}}} i(S)(S)^{-\frac{1}{2}}\right\}$$

Soit :

$$C_{M^{n+}}(0, t) = \frac{1}{nF\sqrt{D_{M^{n+}}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.14)$$

C'est l'équation traduisant l'évolution de la concentration des ions métalliques à la surface d'électrode pendant l'électrolyse du système électrochimique.

### III.1.1 Equation du voltampérogramme

L'expression (3.14) a un caractère général du fait que lors de son établissement, nous avons pris uniquement les conditions aux limites et qu'aucune hypothèse n'a été faite concernant la cinétique d'électrode et la méthode d'analyse expérimentalement utilisée. Pour tenir compte de ces considérations, nous faisons intervenir la loi de Nernst caractérisant la réversibilité du système électrochimique telle que :

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M^{n+}}}{C_M} \quad (3.15)$$

En considérant que  $C_{M^{n+}}$  et  $C_M$  sont respectivement les concentrations des espèces oxydées et réduites à la surface d'électrode,  $\text{mol.cm}^{-3}$ .

$E^{o'}$  : potentiel standard apparent du système électrochimique, V.

Par ailleurs, nous introduisons les expressions caractéristiques de la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel telles que :

$$E = E_i + vt \quad ; \text{ pour le balayage aller } (0 < t \leq \lambda) \quad (3.16)$$

$$E = E_{inv} - vt = E_i + 2v\lambda - vt \quad ; \text{ pour le balayage retour } (t > \lambda) \quad (3.17)$$

Où :

$E_i$  : potentiel initial d'électrode, V.

$E_{inv}$  : potentiel d'électrode à l'inversion de balayage, V à  $t = \lambda$ .

$v$  : vitesse de balayage,  $\text{V.s}^{-1}$ .

De la relation (3.15) on trouve :

$$\frac{C_{M^{n+}}}{C_M} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^{o'})\right] \quad (3.18)$$

A l'aide des relations (3.16) et (3.17) on obtient :

$$\frac{C_{M^{n+}}}{C_M} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{o'})\right] \exp\left[\frac{nF}{RT}vt\right] \quad (3.19)$$

et

$$\frac{C_{M^{n+}}}{C_M} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{o'})\right] \exp\left[\frac{nF}{RT}(2v\lambda - vt)\right] \quad (3.20)$$

La combinaison des équations (3.14), (3.19) et (3.20) conduit à l'expression de la densité du courant suivante :

$$\frac{1}{C_M nF \sqrt{D_{M^{n+}}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \theta S(t) \quad (3.21)$$

Où :

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{o'})\right] \quad (3.d)$$

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (3.e)$$

$$S(t) = \exp(at) \quad (3.f) ; \text{ pour le balyage aller.}$$

$$S(t) = \exp(2a\lambda - at) \quad (3.g) ; \text{ pour le balyage retour.}$$

L'intégration de l'équation (3.21) conduit normalement à l'équation de la courbe  $i-t$  et comme la variation du potentiel d'électrode est une fonction linéaire du temps, il est commode d'obtenir l'équation de la courbe  $i-E$  conformément à la représentation de la méthode expérimentale.

### III.1.2 Résolution numérique

Tout d'abord, nous faisons adimensionnaliser l'équation obtenue (3.21) dans le but de s'affranchir des conditions expérimentales en faisant un changement sur la variable d'intégration.

Posons donc :

$$Z = at \quad (3.h) \quad ; \text{ce qui implique } \left\{ \begin{array}{l} Z = 0 \text{ pour } \tau = 0 \\ Z = at \text{ pour } \tau = t \\ d\tau = \frac{1}{a} dZ, \end{array} \right.$$

et

$$i(t) = g(at) \quad (3.i)$$

L'équation (3.21) devient dans ce cas sous la forme :

$$\frac{1}{C_M n F \sqrt{\pi D_{M^{n+}}} \sqrt{a}} \int_0^{at} \frac{g(Z) dZ}{\sqrt{at - Z}} = \theta S(at) \quad (3.22)$$

Soit :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(Z)}{\sqrt{at - Z}} dZ = \theta S(at) \quad (3.23)$$

Où :

$$\Psi(at) = \frac{g(at)}{C_M n F \sqrt{\pi D_{M^{n+}}} \sqrt{a}} = \frac{i(t)}{C_M n F \sqrt{\pi D_{M^{n+}}} \sqrt{a}} \quad (3.24)$$

On remarque que l'équation établie (3.23) n'englobe que des variables réduites  $\Psi(Z)$ ,  $at$ ,  $\theta$ ,  $S(at)$ . Le principe de la résolution numérique consiste à subdiviser l'intervalle d'intégration à des sous-intervalles équidistants d'une dimension  $\delta$ .

Nous posons donc :

$$at = \delta.N \quad (3.j)$$

Soit :

$$Z = \delta.k \quad (3.k)$$

Où :

N : Le nombre total des sous-intervalles produits sur le domaine d'intégration.

k : L'itération de calcul de l'intégrale.

L'expression (3.23) devient ainsi sous la forme:

$$\sqrt{\delta} \int_0^N \Psi(\delta k) \frac{1}{\sqrt{N-k}} dk = \theta S(\delta N) \quad (3.25)$$

L'intégration par partie de cette équation donne :

$$2\sqrt{\delta} \left[ \Psi(0)\sqrt{N} + \int_0^N \sqrt{N-k} d(\Psi(\delta k)) \right] = \theta S(\delta N) \quad (3.26)$$

L'expression intégrale de l'équation (3.26) représente l'intégrale de Riemann-Stieltjes<sup>[14]</sup> et l'équation (3.26) peut s'écrire donc sous la forme :

$$\psi(0)\sqrt{N} + \sum_{i=0}^{N-1} \sqrt{N-i} \Delta\psi(i) = \theta S(\delta N) / 2\sqrt{\delta}$$

Avec :

$$\psi(i) = \Psi(\delta i)$$

Soit :

$$\psi(1)\sqrt{N} + \sum_{i=1}^{N-1} \sqrt{N-i} (\psi(i+1) - \psi(i)) = \theta S(\delta N) / 2\sqrt{\delta} \quad (3.27)$$

Le développement de l'expression de la somme obtenue conduit à :

$$\begin{aligned} & \psi(1)\sqrt{N} + \sqrt{N-1}(\psi(2) - \psi(1)) + \sqrt{N-2}(\psi(3) - \psi(2)) + \sqrt{N-3}(\psi(4) - \psi(3)) + \dots \\ & + \sqrt{N-(N-2)}(\psi(N-1) - \psi(N-2)) + \sqrt{N-(N-1)}(\psi(N) - \psi(N-1)) = A(N) \end{aligned}$$

Où :

$$A(N) = \theta S(\delta N) / 2\sqrt{\delta} \quad (3.L)$$

il s'ensuit de là :

$$\begin{aligned} & (\sqrt{N} - \sqrt{N-1})\psi(1) + (\sqrt{N-1} - \sqrt{N-2})\psi(2) + (\sqrt{N-2} - \sqrt{N-3})\psi(3) + \dots \\ & + (\sqrt{2} - \sqrt{1})\psi(N-1) + \psi(N) = A(N) \end{aligned}$$

Soit :

$$\psi(N) + \sum_{i=1}^{N-1} (\sqrt{N-(i-1)} - \sqrt{N-i})\psi(i) = A(N) \quad (3.28)$$

Les expressions développées pour le calcul de la courbe adimensionnelle densité de courant-potentiel ( $\psi(k)$ -pot(k)) sont ainsi :

\* Pour le balayage aller :

$$\psi(k) = A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} (\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i})\psi(i) \quad (3.29)$$

$$\text{pot}(k) = \frac{nF}{RT} (E - E^{\circ'}) = \text{INIT} + \delta k \quad (3.30)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \theta \exp(\delta k) \quad (3.31)$$

\* Pour le balayage retour :

$$\psi(k) = A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} (\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i})\psi(i)$$

$$\text{pot}(k) = \frac{nF}{RT} (E - E^{\circ'}) = 2\text{LIMIT} - \text{INIT} - \delta k \quad (3.32)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \theta \exp(2(\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k) \quad (3.33)$$

Où :

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} (E_i - E^{\circ'})$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} (E_{\text{inv}} - E^{\circ'})$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \Delta t$$

$\delta$  et  $\Delta t$  sont respectivement le pas de calcul numérique et le pas de mesure expérimental.

Le calcul numérique de la fonction  $\psi(k)$  permet en effet d'aboutir à partir de l'équation (3.24) au calcul de la fonction  $i(\tau)$  et de présenter par ailleurs, la courbe  $i$ - $E$  du fait que pour chaque valeur de  $A(k)$  qui est une fonction de  $E$  on détermine la valeur de la densité du courant correspondant.

Le programme informatique que nous avons établi pour le calcul des voltampérogrammes théoriques est procédé suivant l'organigramme « rvd », reporté sur la figure (III-1). Les paramètres figurés dans l'organigramme « rvd » sont déterminés comme suit :

PI :  $\pi$

R : constante molaire des gaz.

F : nombre de Faraday.

DI : coefficient de diffusion des ions métalliques dans la solution.

Delt :  $\delta$ , paramètre représentant le pas de calcul numérique.

$$C : \frac{1}{2\sqrt{\delta}}$$

Sigma : expression de la somme de l'équation (3.29).

X(k) :  $\psi(k)$ , la fonction adimensionnelle de la densité de courant .

The :  $\theta$ , paramètre de l'expression (3.d).

n : nombre d'électrons.

T : température.

v : vitesse de balayage de potentiel d'électrode.

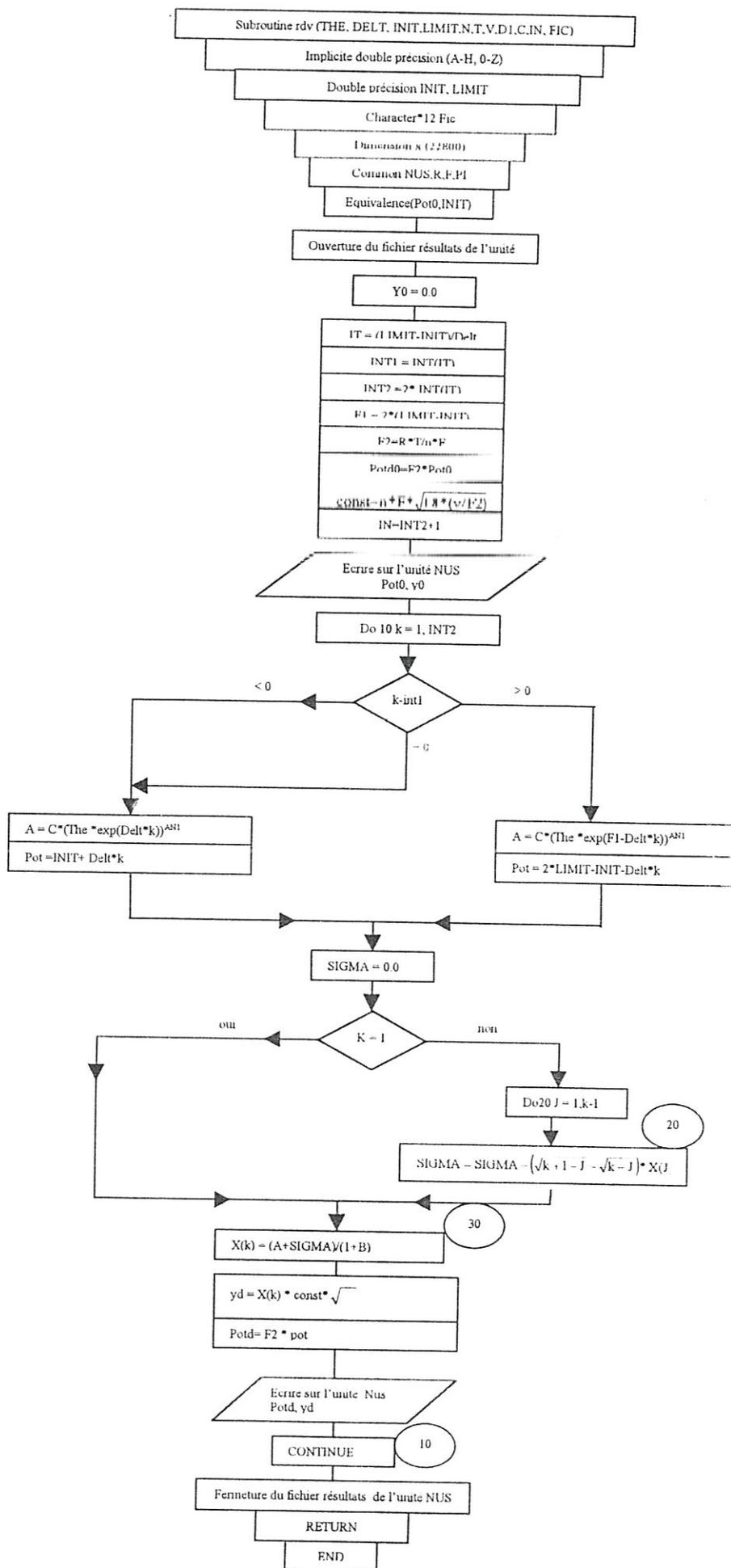
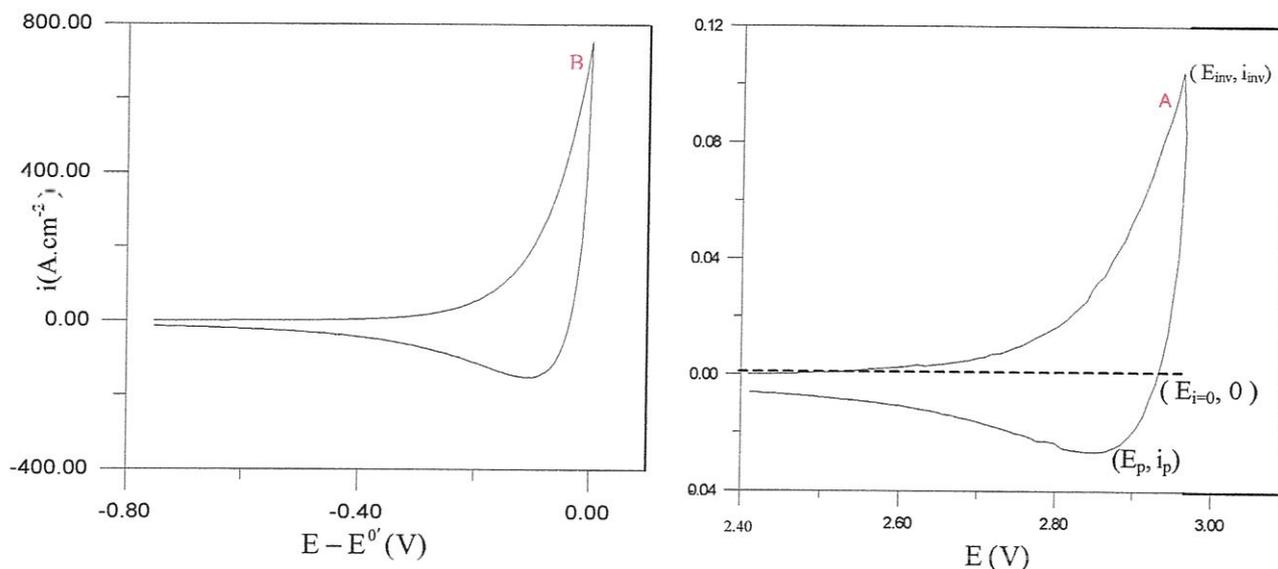


Figure III-1: Organigramme rvd pour le calcul du voltampérogramme i-E

### III.2 Morphologie du voltampérogramme

Le calcul numérique établi a fourni des courbes théoriques typiquement analogues à des voltampérogrammes expérimentaux<sup>[25]</sup>, relatifs à l'oxydoréduction du système électrochimique insoluble-soluble. C'est ainsi que le montre la figure (III-2).



**Figure III-2** : Courbes représentatives de l'oxydoréduction du système  $M^{n+}/M$   
 A : courbe expérimentale relative à l'électrode de Ag dans LiF-NaF-KF.  
 B : Courbe théorique calculée pour :  
 INIT= -10 ; LIMIT= 0 ;  $n=1$  ;  $T=600^{\circ}\text{C}$  ;  $v=0,5(\text{V/s})$  ;  $D_M^{n+}=10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$ .

Les points caractéristiques d'un voltampérogramme relatif au système électrochimique étudié, se trouvent à l'inversion de balayage de potentiel, à l'intersection du voltampérogramme avec l'axe des potentiels et au niveau de pic. Ils ont respectivement les coordonnées suivantes :

$$(E_{\text{inv}}, i_{\text{inv}}), (E_{i=0}, 0) \text{ et } (E_p, i_p).$$

Le voltampérogramme décrivant le processus de l'oxydoréduction du système électrochimique métal-ion métallique comporte deux parties distinctes. La première d'elles relative à la polarisation anodique d'électrode, est dépourvue de toute apparition de pic jusqu'à l'inversion de balayage de potentiel d'électrode. Alors que la seconde partie relative à la polarisation d'électrode après inversion du potentiel, est caractérisée par la présence d'un pic unique.

L'allure du voltampérogramme montre qu'aux premiers instants de l'électrolyse du système, la densité du courant réactionnel demeure négligeable. En continuant à augmenter le potentiel d'électrode, donc à polariser l'électrode selon le processus de l'oxydation, la vitesse de formation des cations métalliques augmente d'où l'accroissement de la densité du courant anodique jusqu'au potentiel d'inversion  $E_{inv}$ , le moment auquel la concentration des espèces oxydées  $C_M^{n+}$  devient importante à la surface d'électrode.

Après inversion du potentiel, la densité du courant cathodique intervient ce qui entraîne une diminution de la densité du courant global jusqu'à l'apparition du pic cathodique, à partir du quel le mécanisme réactionnel à l'électrode se trouve limité par la diffusion des espèces réagissantes. La courbe représente ainsi la densité du courant de diffusion qui décroît avec le temps en raison de la décroissance du gradient de concentration des ions  $M^{n+}$ .

### III.3 Caractéristiques des voltampérogrammes

Le calcul des voltampérogrammes relatifs à un système électrochimique réversible  $M/M^{n+}$ , nous a permis d'émettre des relations caractéristiques à différents potentiels d'inversion. C'est ainsi que le montre le tableau (III.1).

Potentiel d'inversion LIMIT	$\frac{i_p}{i_{inv}}$	$\frac{nF}{RT}(E_{inv} - E_{(i=0)})$	$\frac{nF}{RT}(E_{(i=0)} - E_p)$
-10	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
-5	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
-2	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
0	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
2	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
5	-0.1951308	0.4096512	0.9603488
10	-0.1951308	0.4096512	0.9603488

**Tableau III.1** Influence du potentiel d'inversion sur les valeurs caractéristiques d'un voltampérogramme relatif au système réversible  $M/M^{n+}$

- La différence entre le potentiel d'inversion  $E_{inv}$  et le potentiel à courant nul après inversion du sens de balayage  $E_{i=0}$ , est indépendante de  $E_{inv}$  et égale à :

$$(E_{inv} - E_{i=0}) = 0,4096 \frac{RT}{nF} \quad (3.34)$$

- La différence entre  $E_{i=0}$  et le potentiel de pic observé lors de balayage retour, est indépendante de  $E_{inv}$  et égale à :

$$(E_{i=0} - E_{pic}) = 0,960 \frac{RT}{nF} \quad (3.35)$$

- Le rapport entre la densité du courant de pic  $i_p$  et la densité du courant à l'inversion du potentiel  $i_{inv}$ , est constant et indépendant de  $E_{inv}$  :

$$\frac{i_p}{i_{inv}} = -0,1951 \quad (3.36)$$

Il est à noter que ces relations caractéristiques sont en grande concordance avec les résultats bibliographiques obtenus par T. Teherani, K. Itaya et A. Bard<sup>[24]</sup> (relations (2.13), (2.14), (2.15), chapitre II). Cette conformité trouvée entre les résultats de ces deux systèmes électrochimiques étudiés, montre la similitude de leurs caractères réactionnels et affirme par conséquent, qu'il n'est pas étonnant de rencontrer ce genre de résultats pour différents systèmes électrochimiques tant que ces derniers réagissent suivant la formation réversible d'une espèce soluble à partir d'une espèce d'activité invariante.

Les relations (3.34), (3.35) et (3.36) demeurent donc applicables pour de tels systèmes électrochimiques.

### **III.4 Transformation des voltampérogrammes par semi-intégration**

#### **III.4.1 Principe**

La résolution des équations de Fick par la transformée de Laplace nous a permis d'aboutir à la relation (3.14) telle que :

$$C_{M^{n+}}(0, t) = \frac{1}{nF\sqrt{D_{M^{n+}}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right]$$

L'expression entre crochets de cette relation représente la semi-intégrale de la densité du courant  $i(t)$  générée par l'opérateur  $\left( \frac{d^{-\frac{1}{2}}}{dt^{-\frac{1}{2}}} \right)$ <sup>[26]</sup> (annexe II), de sorte que :

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{t}} i(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = m(t) \quad (3.37)$$

$m(t)$  étant la semi-intégrale de la densité de courant.

La relation (3.14) peut ainsi s'écrire :

$$C_{M^{n+}}(0, t) = \frac{1}{nF\sqrt{D_{M^{n+}}}} m(t) \quad (3.38)$$

A partir de cette relation, on voit qu'à tout instant de l'électrolyse du système électrochimique, le calcul de  $m(t)$  donne accès directement à la concentration des ions métalliques à l'électrode. Raison à partir de laquelle l'analyse des systèmes électrochimiques devient plus propice.

### III.4.2 Evaluation de la semi-intégrale de courant

Le calcul numérique de la fonction  $m(t)$  a été réalisé suivant l'expression :

$$m(t) = m(k\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{J=1}^k \frac{\Gamma\left(k-J+\frac{1}{2}\right)}{(k-J)!} \Delta t^{1/2} i(J\Delta t) \quad (3.39)$$

Le principe de cet algorithme est de subdiviser l'intervalle  $[0, t]$  à des sous intervalles  $\Delta t$  équidistants. Il s'agit donc de présenter la fonction  $m(t)$  sous forme de  $m(k\Delta t)$  (où  $k$  varie de 0 à  $N$ , correspondant respectivement au temps initial  $t = 0$  et au temps final  $t = t_f$ ; avec :  $\Delta t = \frac{t_f}{N}$ ).

Les étapes de formulation de l'expression (3.39) sont indiquées en annexe II.

L'organigramme représenté sous le nom « conv » (figure III-3) démontre la programmation établie pour le calcul numérique de  $m(t)$ .

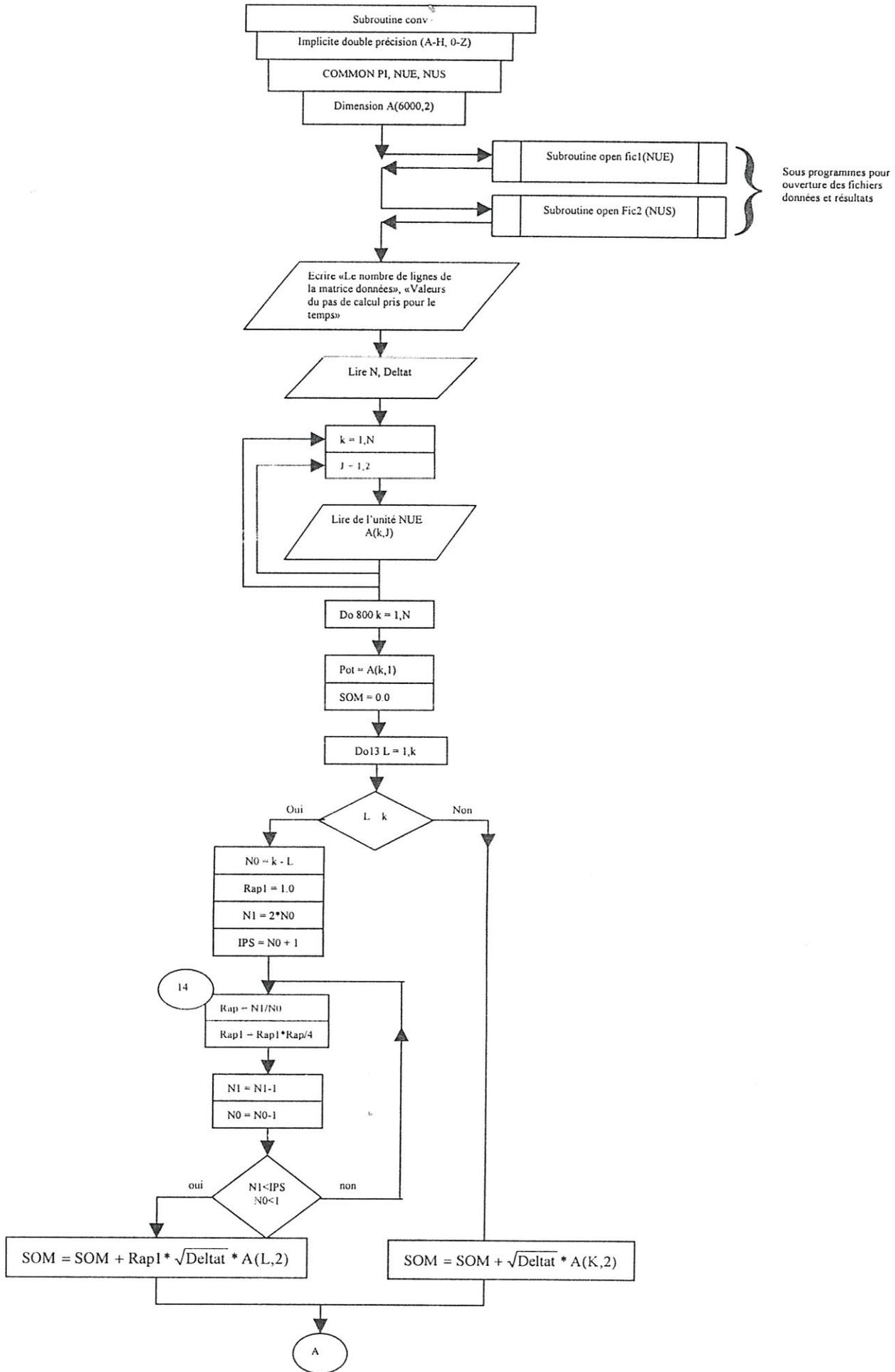
Les paramètres figurés dans l'organigramme sont déterminés comme suit :

$N$  : nombre des éléments de la matrice  $\Lambda(k, J)$  relative au voltampérogramme  $i-E$ .

$\Delta t$  : Deltat.

$Y_c$  : semi-intégrale de la densité de courant.

Pot : potentiel d'électrode.



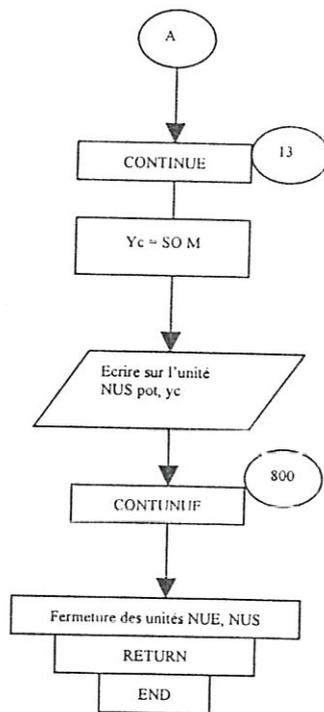


Figure III-3: Organigramme conv pour le calcul de la semi-intégrale de la densité du courant.

### **III.4.3 Application dans le cas de système électrochimique réversible insoluble- soluble**

Dans le cas d'une cinétique rapide de transfert de charge, le système électrochimique obéit à la loi de Nernst telle que :

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{C_{M^{n+}}}{C_M}$$

A partir de la relation (3.38), l'équation de Nernst à la surface d'électrode devient :

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{m(t)}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}} C_M} \quad (3.40)$$

Dans le cas où la concentration des espèces réduites à la surface d'électrode s'écrit :

$$C_M = a_M = 1$$

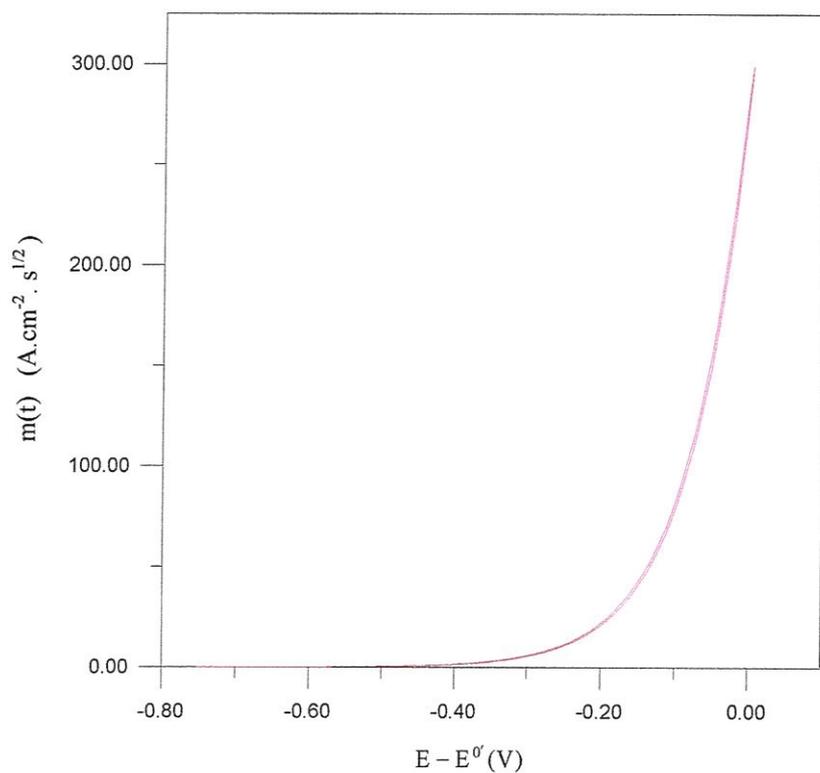
$a_M$  étant l'activité de métal.

la relation (3.40) se réduit ainsi à la forme :

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{m(t)}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}}} \quad (3.41)$$

Pour un transfert de charge réversible, le calcul numérique de la courbe m-E a fourni des courbes superposées pour les deux parties de balayage aller et retour (figure III-4). Ceci constitue un excellent critère de réversibilité.

la transformation des voltampérogrammes par semi-intégration permet ainsi d'analyser la réversibilité des systèmes électrochimiques et de déterminer à partir de la relation (3.41) les paramètres n et  $E^{o'}$ .



**Figure III-4 :** Courbe semi-intégrale de la densité de courant relative à un voltampérogramme calculé pour :  
INIT=-10 ; LIMIT = 0 ;  $n = 1$  ;  $D_M^{n+} = 10^{-5}(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$  ;  $v = 0,5$  (V/s)  
 $\delta = 0,1$  ;  $T = 600^\circ\text{C}$ .

### III.5 Validation

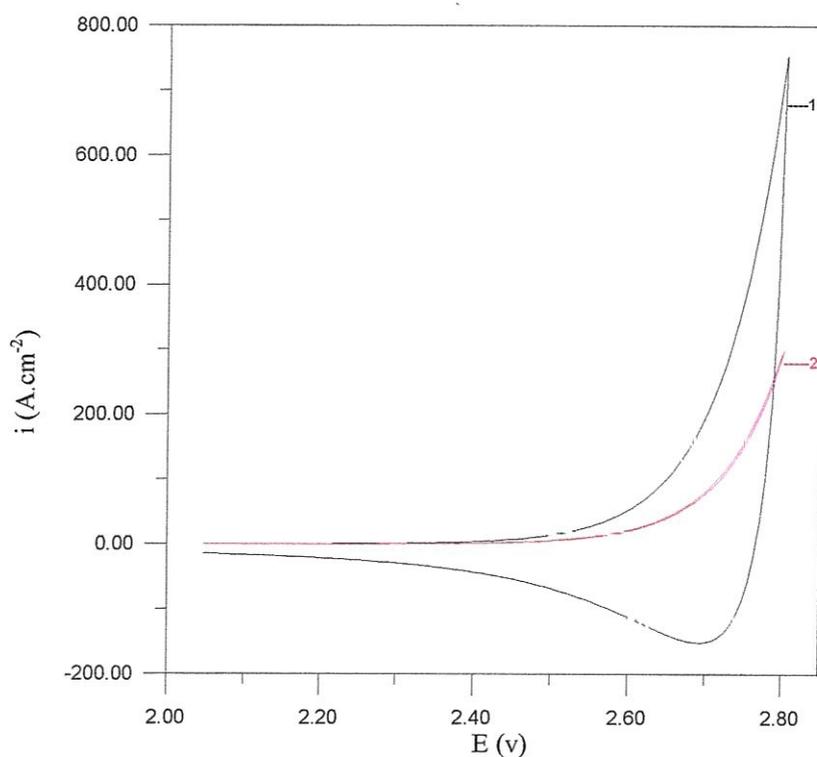
#### III.5.1 Méthodologie d'analyse des voltampérogrammes

Afin de vérifier notre étude sur les systèmes électrochimiques insoluble-soluble, nous avons analysé certains voltampérogrammes expérimentaux<sup>[25]</sup>. La méthode d'analyse suivie nous l'avons appliqué d'abord à un voltampérogramme théorique proposé selon les paramètres suivants :

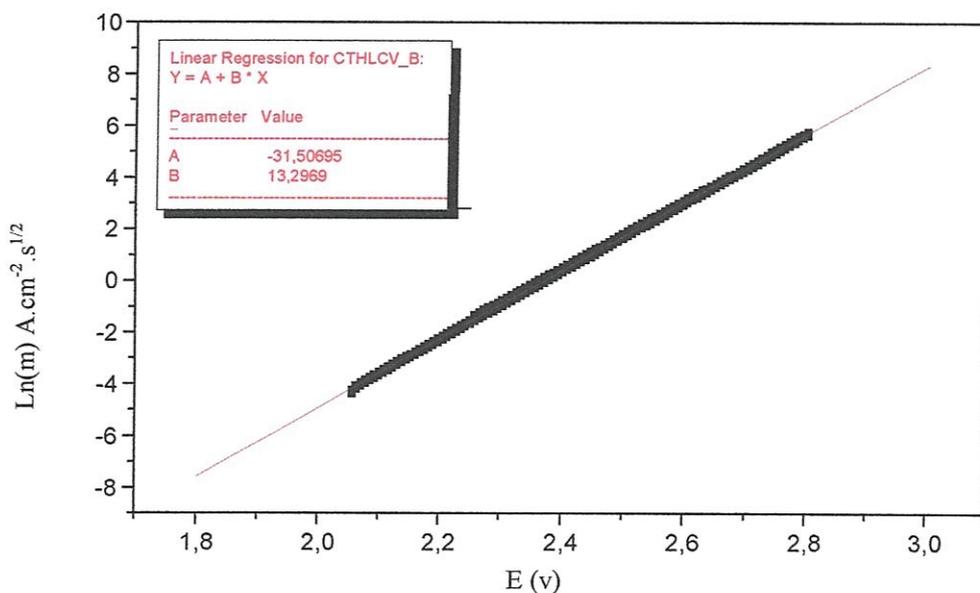
- Une température  $T = 600^\circ\text{C}$ .
- Un nombre d'électrons pour la réaction électrochimique  $n = 1$ .
- Un coefficient de diffusion des ions métalliques en solution  $D_{M^{n+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .
- Une vitesse de balayage de potentiel d'électrode  $v = 0,5 \text{ V/s}$ .
- Un potentiel normal  $E^0 = 2,8 \text{ V}$ .
- Un potentiel réduit initial :
 
$$INIT = \frac{nF}{RT} [E_i - E^0] = -10$$
- Un potentiel réduit à l'inversion de balayage :
 
$$LIMIT = \frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^0] = 0$$
- Un pas de calcul  $\delta = 0,1$

A partir de ces données, nous avons développé la courbe théorique reportée sur la figure (III-5, courbe 1). Le calcul de la semi-intégrale de la densité de courant, indique à partir de la figure (III-5, courbe 2) la réversibilité du système électrochimique proposé. Ceci nous permet d'exploiter suivant la relation (3.41), la courbe logarithmique de la semi-intégrale de la densité de courant (figure III-6) telle que :

$$\text{Ln}(m(t)) = \frac{nF}{RT} E - \frac{nF}{RT} E^0 + \text{Ln}(nF \sqrt{D_{M^{n+}}}) \quad (3.42)$$



**Figure III-5** : 1- courbe théorique calculé pour :  
 INIT = -10 ; LIMIT = 0 ; n =1 ;  $D_M^{n+} = 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;  $v = 0.5 \text{ V/s}$   
 $\delta = 0,1$  ;  $T = 600^\circ\text{C}$ .  
 2 - Courbe semi-intégrale de la densité de courant correspondante.



**Figure III-6** : Tracé logarithmique de la semi-intégrale de la densité de courant de la figure (III-5, courbe 2).

La figure (III-6) présente une tangente :

$$\frac{d\ln(m(t))}{dE} = \frac{nF}{RT} = 13,2969$$

soit :

$$n = 1,0003 \approx 1$$

et une constante :

$$\ln\left(nF\sqrt{D_{M^{n+}}}\right) - \frac{nF}{RT} E^{0'} = -31,50695$$

Soit :

$$E^{0'} = 2,80061249 \text{ v}$$

Ceci implique :

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{0'}] = \frac{nF}{RT} [2,047705859 - 2,80061249] = -10,00814163$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{\text{inv}} - E^{0'}] = \frac{nF}{RT} [2,8 - 2,80061249] = -0,00061249$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v\Delta t = 0,099695047$$

Les données obtenues semblent donc celles de la courbe voltampérométrique initialement proposée. En gardant les valeurs de  $\delta$  et  $E^{0'}$  avec l'écart produit pour démontrer la sensibilité de la courbe aux erreurs de calcul, la nouvelle courbe théorique reportée sur la figure (III-7, courbe 2) se trouve en superposition avec la courbe théorique initialement proposée. Ceci nous démontre que la procédure d'analyse utilisée peut servir ainsi à l'étude des voltampérogrammes expérimentaux relatifs aux systèmes électrochimiques réversibles insoluble-soluble.

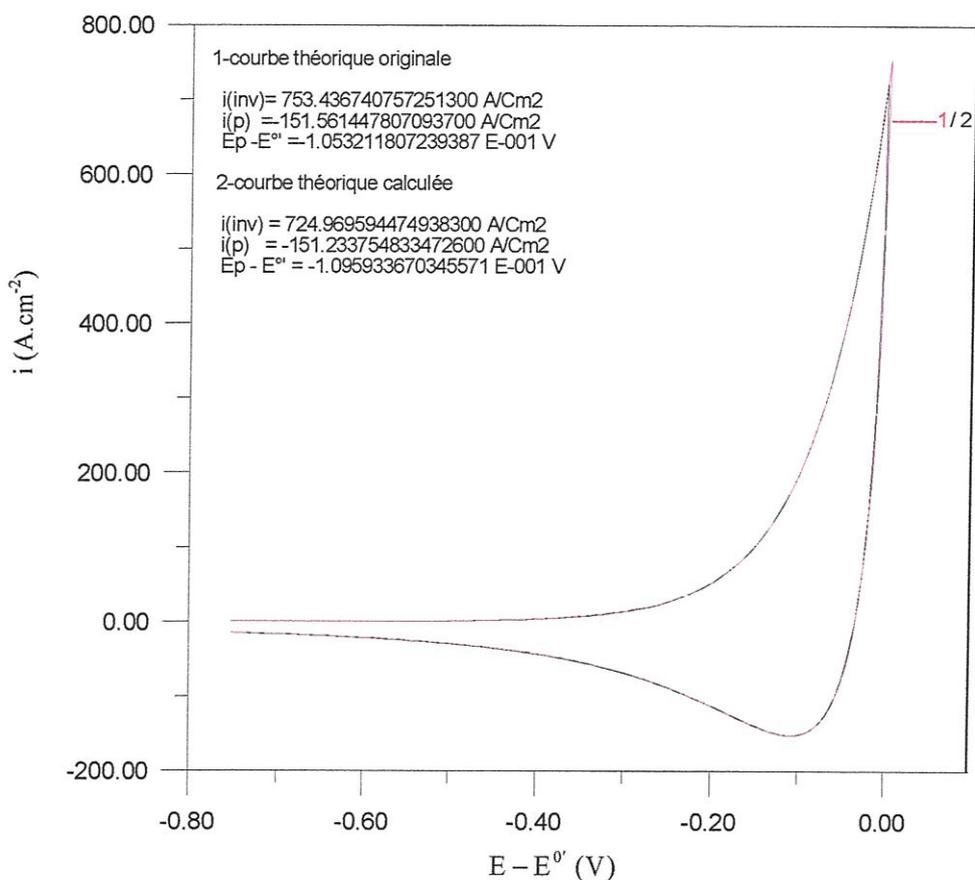


Figure III-7 : courbe1 (INIT = -10 ; LIMIT = 0 ;  $\delta = 0,1$ )  
 courbe 2 (INIT = -10,00814163 ; LIMIT = - 0,00061249 ;  $\delta = 0,099695047$ )

### III.5.2 Application aux systèmes $\text{Ni/Ni}^{n+}$ et $\text{Ag/Ag}^{n+}$

Des voltampérogrammes expérimentaux<sup>[25]</sup> ont été tracés sur des électrodes d'argent et de nickel dans le but de déterminer le domaine de stabilité électrochimique du milieu LiF-NaF-KF, utilisé comme solvant à 600°C avec une vitesse de balayage de potentiel 0,5 Vs<sup>-1</sup>.

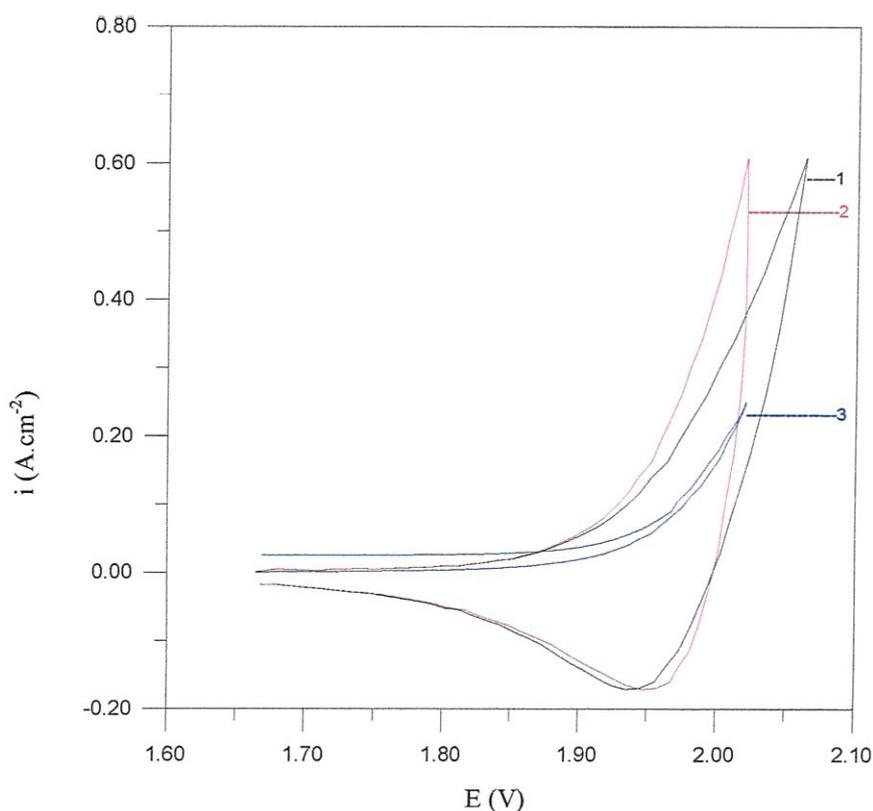
L'analyse des voltampérogrammes a été effectuée en vue d'identifier la cinétique de ces deux systèmes électrochimiques et de déterminer leurs paramètres caractéristiques.

### III.5.2.1 Système Ni/Ni<sup>n+</sup>

Dans ce cas, nous avons corrigé d'abord la courbe expérimentale de la chute ohmique (figure III-8, courbe 2) selon la relation suivante :

$$E = E_{(\text{imposé})} - 0,3 i \quad (3.43)$$

0,3  $\Omega$  est la valeur de la résistance  $R_s$  du milieu utilisé.



**Figure III-8:** 1-Courbe expérimentale obtenue sur l'électrode de nickel dans LiF-NaF-KF.  
2 - Courbe expérimentale corrigée de la chute ohmique .  
3 - Courbe semi-intégrale de la densité du courant produit .

le calcul de la courbe semi-intégrale de la densité du courant (figure III-8, courbe 3) nous démontre la réversibilité du système électrochimique étudié. Il convient ainsi de déterminer les paramètres  $E^0$  et  $n$  à partir de la courbe logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant .

La figure (III-9) présente une tangente :

$$\frac{d\text{Ln}(m(t))}{dE} = 21,52602 = \frac{nF}{RT}$$

soit :

$$n = 1,62$$

et une constante :

$$\text{Ln}\left(nF\sqrt{D_{M^{n+}}}\right) - \frac{nF}{RT}E^{\circ} = -44,8427$$

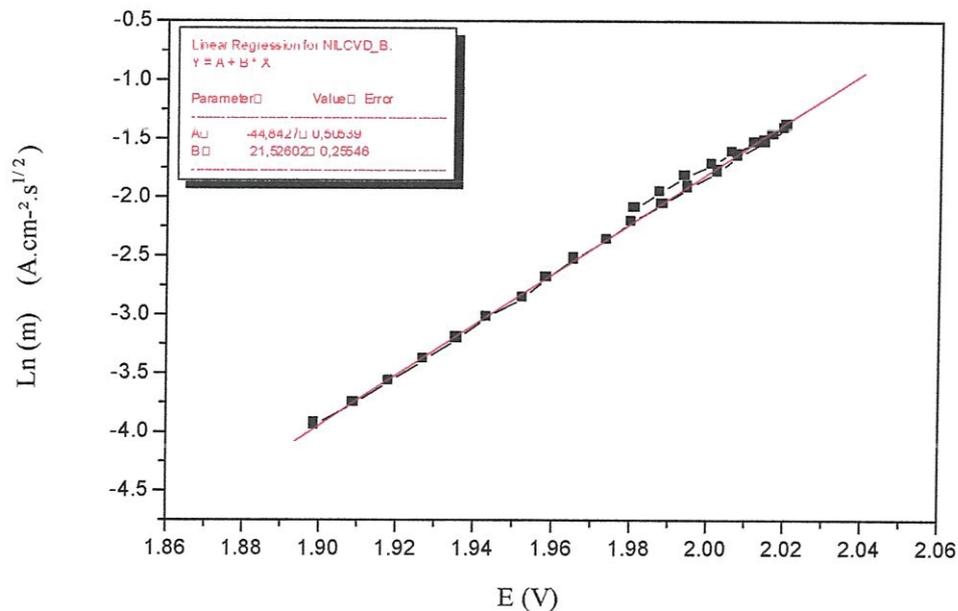


Figure III-9 : tracé logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant de la figure ( III-8, courbe 3 )

La détermination de  $E^{\circ}$  nécessite la connaissance des valeurs de  $n$  et  $D_{M^{n+}}$ . D'après la référence [27], le coefficient de diffusion des ions nickel dans le milieu fluorures fondus est égal à  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le tableau (III.2) indique les différentes valeurs de  $E^{\circ}$  en fonction du nombre d'électrons échangés.

n	$E^{\circ}$ (V)
1,62	2,351919847
1	3,773817516
2	1,912918286

Tableau III. 2 : Valeurs de  $E^{\circ}$  en fonction de n

Pour savoir le couple  $(n, E^{\circ})$  relatif au système étudié, nous avons cherché la courbe théorique la plus proche de la courbe expérimentale dans le cas où  $n=1$  et  $n=2$ .

**Pour un échange biélectronique:**

on trouve :

$$E^{\circ} = 1,912981286 \text{ V}$$

A partir des paramètres expérimentaux :

$$E_i = 1,66494 \text{ V} ; E_{inv} = 2,02042 \text{ V} ; \Delta t = 0,02 \text{ s}$$

Il découle :

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{\circ}] = -6,594263398$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^{\circ}] = 2,85629538$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \cdot \Delta t = 0,531706919$$

La courbe théorique calculée à partir de ces données, semble divergente de la courbe expérimentale telle que :

$$i_{inv}(\text{expérimentale}) = 0,6083338 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$i_p(\text{expérimentale}) = -0,1708330 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$i_{inv}(\text{calculé}) = 12,028782435170000 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$i_p(\text{calculé}) = -4,689522160611000 \text{ A.cm}^{-2}$$

Cette divergence nous a laissé de procéder au rapprochement des deux courbes en question en se basant sur la correction du potentiel standard calculé. La méthode établie pour ce fait, consiste la correction itérative du paramètre  $\theta$  suivant une formule déduite à partir des relations (3.29) et (3.31) telle que :

$$\theta_k = \left( \frac{y_{ve} - \text{Const} \sqrt{\pi} \text{ sominv}_{(k-1)}}{\text{const} C \sqrt{\pi}} \right) e^{-\delta(k-1)} \quad (3.44)$$

Relation où :

$y_{ve}$  : densité du courant expérimental correspondant à l'inversion de balayage de potentiel.

sominv : expression de la somme de l'équation (3.29) correspondant à l'itération de l'inversion de balayage de potentiel.

Const =  $nF \sqrt{D_{M^{n+}} \left( v \frac{nF}{RT} \right)}$  : paramètre dimensionnalisant la densité de courant.

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\delta}}$$

Une fois qu'on trouve la valeur de  $\theta$  à l'itération de calcul  $k$ , on déduit la valeur du potentiel standard correspondant à partir de la formule (3.d). La correction numérique de  $E^0$  conduit ensuite à corriger les potentiels réduits limitant le domaine de balayage selon les relations :

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^0] \quad (3.45)$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{\text{inv}} - E^0] \quad (3.46)$$

A ce stade, il s'effectue le calcul de la nouvelle courbe  $i$ - $E$  pour laquelle nous vérifions la précision  $\zeta$ , choisie entre la densité du courant calculée à l'inversion de balayage de potentiel et le paramètre  $y_{ve}$ . Dans le cas où la condition de convergence  $\zeta$  n'est pas vérifiée, la procédure de la correction continuera jusqu'à une valeur optimale de  $E^0$  assurant une meilleure approche entre les deux courbes en question.

L'organigramme permettant de réaliser cette procédure est sous le nom «Ecorige» (figure III-10). Les paramètres figurés dans l'organigramme sont déterminés comme suit :

KL et KP : itérations de calcul correspondant respectivement à l'inversion de balayage de potentiel et à l'apparition du pic cathodique.

Delt :  $\delta$ , représentant le pas de calcul numérique.

$n$  : nombre d'électrons.

$T$  : température.

$v$  : vitesse de balayage de potentiel.

$y_{ve}$  : densité du courant expérimental donnée à l'inversion de balayage de potentiel.

$y_{pe}$  : densité du courant expérimental relative au pic cathodique.

$E_{iexp}$  et  $E_{lexp}$  : sont respectivement les potentiels expérimentaux initial et à l'inversion de balayage de potentiel.

$y_v$  : densité du courant calculée à l'inversion de balayage de potentiel .

$$C : \frac{I}{2\sqrt{\delta}}$$

R : constante molaire des gaz.

F : nombre de Faraday.

PI :  $\pi$

The :  $\theta$ , paramètre de l'expression (3.d).

SIGMA : expression de la somme de l'équation (3.29).

La correction numérique ainsi établie nous a conduit à une courbe théorique plus proche de la courbe expérimentale telle que le montre la figure (III-11).

Les étapes procédées pour le calcul de la courbe théorique optimale relative au système étudié sont indiquées dans le tableau (III.3)

#### Pour un échange mono-électronique :

Dans le cas où on s'attend à une oxydation mono-électronique de nickel, il vient :

$$E^{o'} = 3,773817516 \text{ V}$$

Il s'ensuit de là :

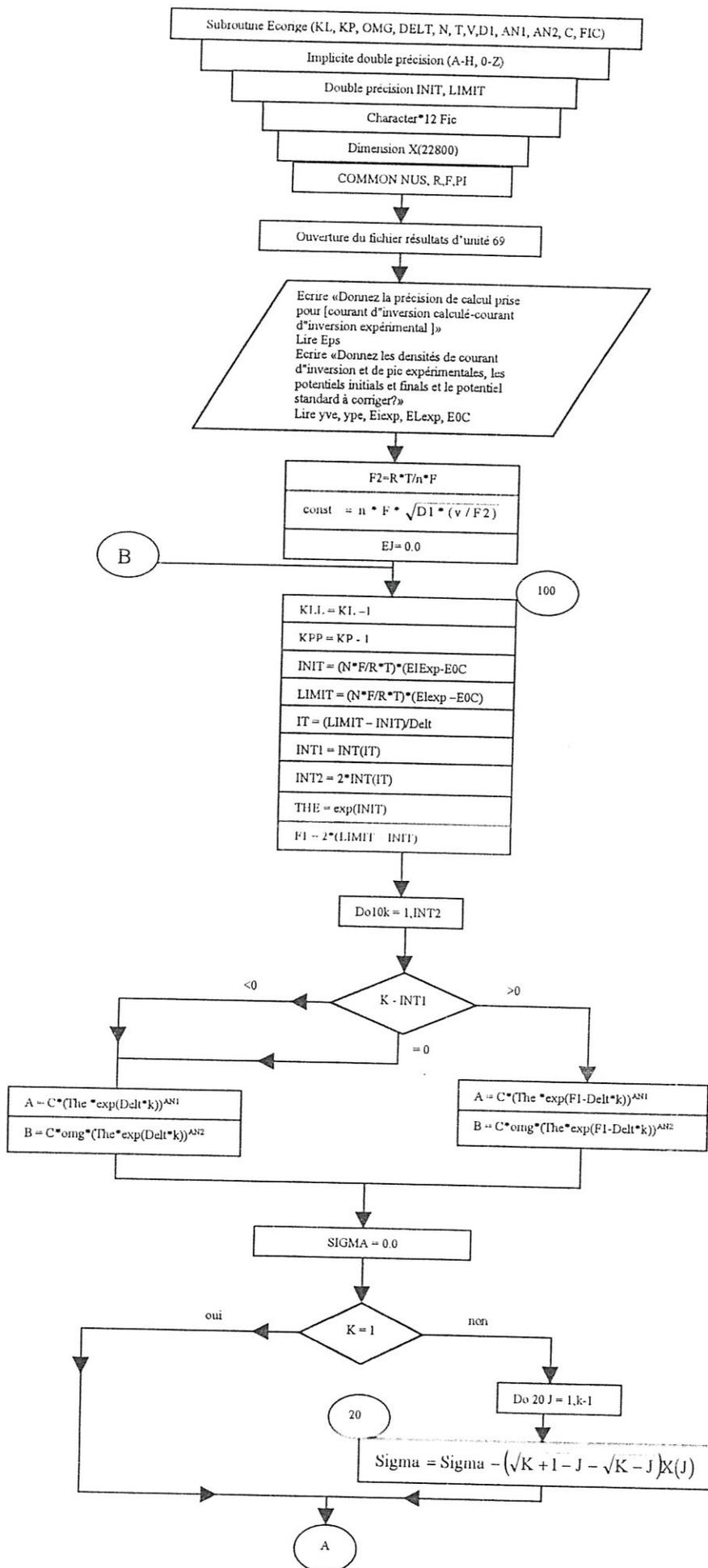
$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{o'}] = -28,03261917$$

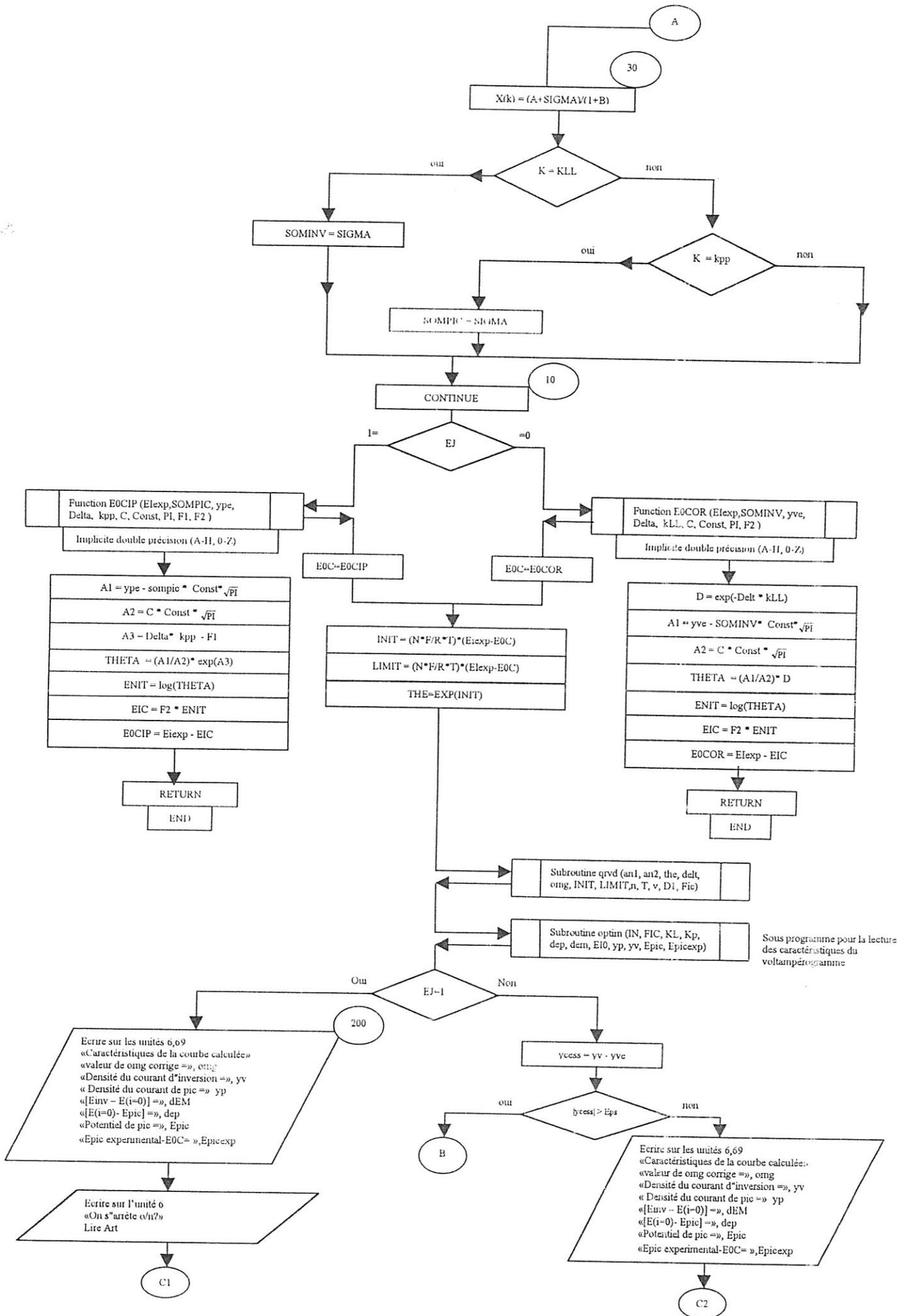
$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{\text{inv}} - E^{o'}] = -23,30733978$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \cdot \Delta t = 0,132926729$$

Les étapes de calcul examinées pour l'établissement de la courbe théorique relative au système  $\text{Ni}/\text{Ni}^+$  sont indiquées dans le tableau (III.4). La courbe théorique retenue dans ce cas est représentée sur la figure (III-12).

A partir de cette analyse, nous constatons que le couple  $(n ; E^{o'})$  qui correspond mieux à la courbe expérimentale est  $(2 ; 2,3\text{V})$ .





Sous programme pour la lecture des caractéristiques du voltampérogamme

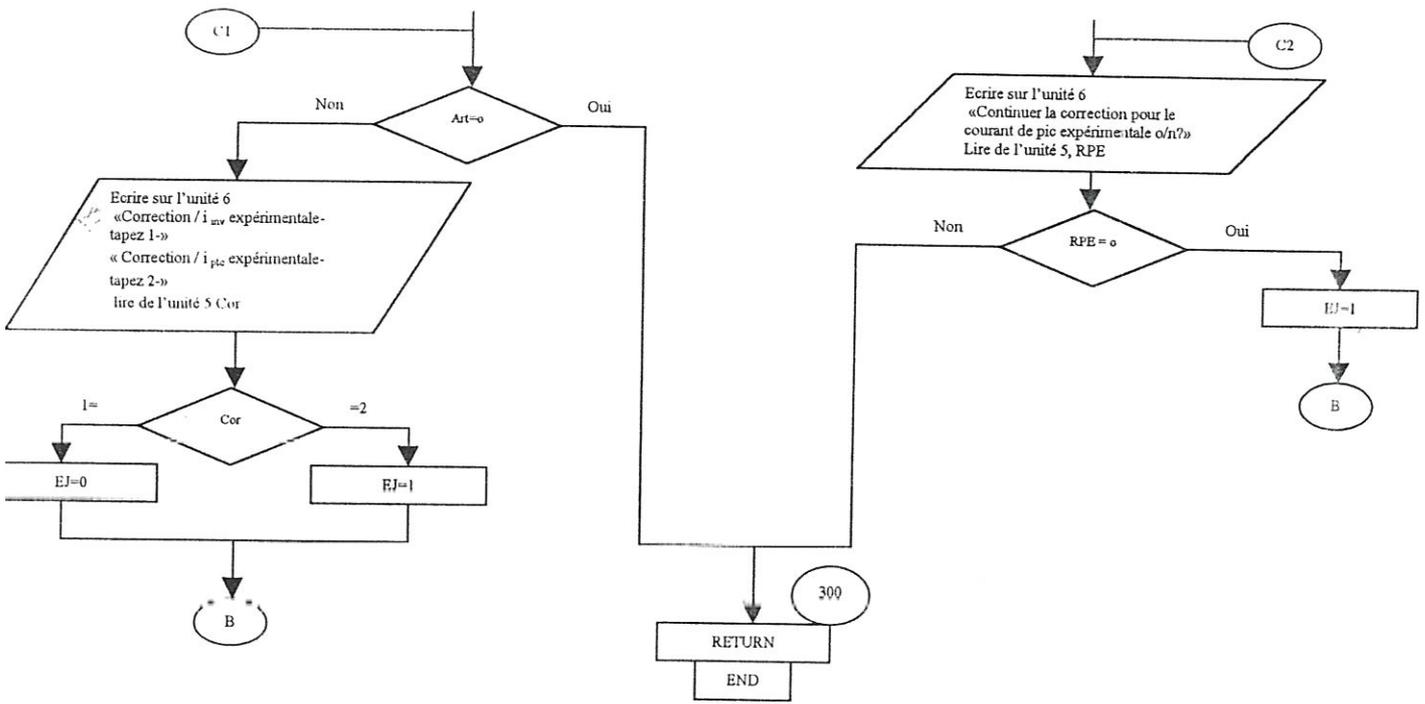


Figure III-10: Organigramme Ecorige pour la correction du paramètre  $E^0$

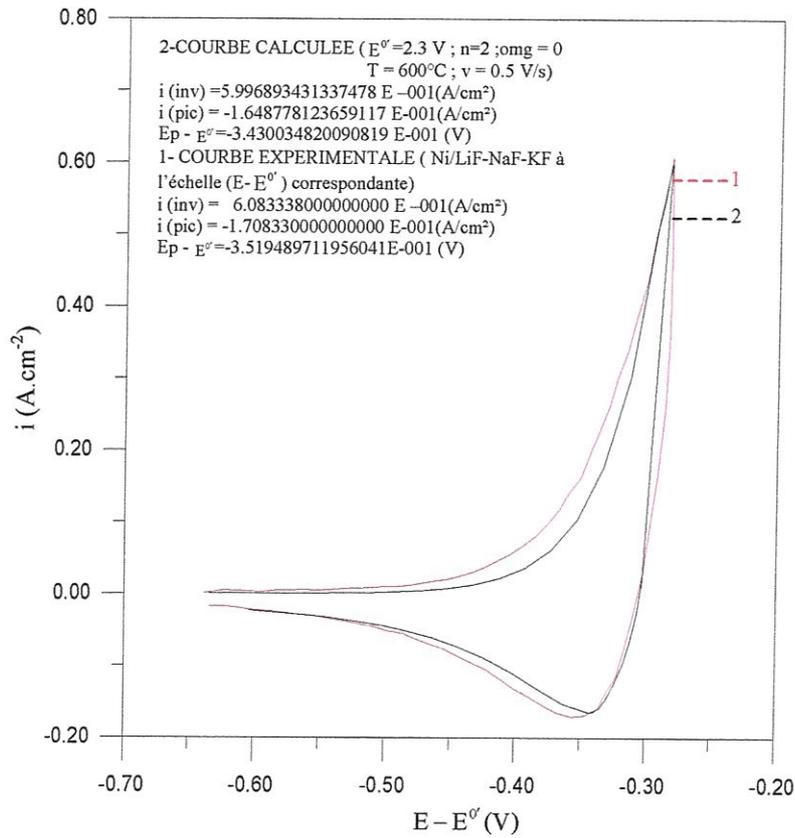


Figure III-11 : Comparaison de la courbe expérimentale relative à l'électrode de nickel avec la courbe théorique calculée pour  $n = 2$  ;  $E^{o'} = 2,3$  V

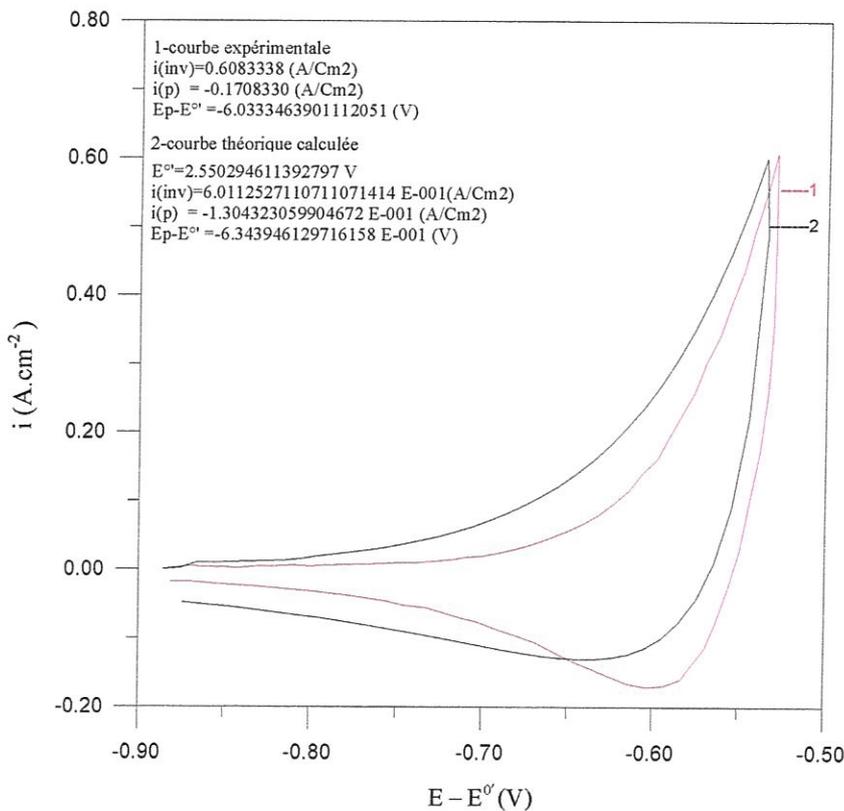


Figure III-12 : Comparaison de la courbe expérimentale relative à l'électrode de nickel avec la courbe théorique calculée pour  $n = 1$  ;  $E^{o'} = 2,55$  V

COURBE EXPERIMENTALE(Ni / LiF-NaF-KF ; T =600°C ; v=0.5 (V/s) ; R <sub>s</sub> =0.3 Ω)				
i <sub>inv</sub> = 0.6083338 (A/cm <sup>2</sup> )				
i <sub>p</sub> = -0.170833000000 (A/cm <sup>2</sup> )				
E <sub>inv</sub> = 2.02042 E+000 (V)				
E <sub>p</sub> = 1.94696 E+000 (V)				
E(initial)= 1.66494 E+000 (V)				
Potentiel standard corrigé E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>	Densité du courant à l'inversion de potentiel	Densité du courant de pic	E <sub>p(calculé)</sub> - E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>	E <sub>p(experimental)</sub> - E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.912981286V; δ=0.531706919; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =45E-007 ; ζ=1E-002)				
2.306512805398304	5.994442768994628E-001	-1.648537561367336E-001	-3.506128092095606E-001	-3.595528330167119E-001
2.298918089693837	5.994442768994663E-001	-1.648537561367340E-001	-3.430180935050937E-001	-3.519581173122450E-001
2.301019466935599	5.819316618242240E-001	-1.600375947582939E-001	-3.451194707468561E-001	-3.540594945540074E-001
CORRECTION POUR (E <sup>0'</sup> =1.912981286v; δ=0.5317; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =45E-007 ; ζ=1E-002)				
2.306508281254250	5.996893431337441E-001	-1.648778123659113E-001	-3.506028196861362E-001	-3.595483088726581E-001
2.298908943577196	5.996893431337478E-001	-1.648778123659117E-001	-3.430034820090819E-001	-3.519489711956041E-001
2.301000661829334	5.822446951413045E-001	-1.600816034096228E-001	-3.450952002612202E-001	-3.540406894477424E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.914962839v; δ=0.53170; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =5e-006; ζ=1E 002)				
2.308489833801300	5.996893406372497E-001	-1.648778116795277E-001	-3.525843722331862E-001	-3.615298614197084E-001
2.29890496352436	5.996893406372461E-001	-1.648778116795273E-001	-3.449850347843215E-001	-3.539305239708437E-001
2.302982214869141	5.822446906341694E-001	-1.600816021705062E-001	-3.470767533010273E-001	-3.560222424875494E-001
CORRECTION POUR (E <sup>0'</sup> =1.913v; δ=0.5317; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =45E-007 ; ζ=1E 002)				
2.306510565340457	5.995988128306418E-001	-1.648529220814677E-001	-3.506051037723434E-001	-3.595505929588656E-001
2.298919503883543	5.995988128306381E-001	-1.648529220814674E-001	-3.430140423154292E-001	-3.519595315019513E-001
2.301020820043668	5.820612532395697E-001	-1.600366669046243E-001	-3.451153584755539E-001	-3.540608476620761E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.913v; δ=0.531706919; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =45e-007 ; ζ=1E 002)				
2.306515089520789	5.993537818534919E-001	-1.648288690057441E-001	-3.506150933320456E-001	-3.595551171391969E-001
2.298928652131623	5.993537818534992E-001	-1.648288690057450E-001	-3.430286559428794E-001	-3.519686797500308E-001
2.301039635478581	5.817682748281452E-001	-1.599922661540903E-001	-3.451396392898376E-001	-3.540796630969889E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.914962839; δ=0.531706919; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =5e-006 ; ζ=1E-002)				
2.308494357945355	5.994442744039537E-001	-1.648537554504400E-001	-3.525943617566115E-001	-3.615343855637629E-001
2.300899642469134	5.994442744039502E-001	-1.648537554504396E-001	-3.449996462803905E-001	-3.539396700875419E-001
2.303001019975688	5.819316573186216E-001	-1.600375935192038E-001	-3.471010237869452E-001	-3.560410475940965E-001
CORRECTION POUR (E <sup>0'</sup> =1.915; δ=0.5317; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =5e-006 ; ζ=1E-002)				
2.308494368409458	5.995096157352335E-001	-1.648283983474239E-001	-3.525889068413438E-001	-3.615343960278659E-001
2.300911464056500	5.995096157352335E-001	-1.648283983474239E-001	-3.450060024883861E-001	-3.539514916749083E-001
2.303022244450379	5.819202182888170E-001	-1.599922661635461E-001	-3.471167828822654E-001	-3.560622720687876E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.914962839v; δ=0.532; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =5e-006 ; ζ=1E-002)				
2.308685992981559	5.891192004163064E-001	-1.638396784765410E-001	-3.530175040700738E-001	-3.617260205999671E-001
2.301289005874168	5.891192004163064E-001	-1.638396784765410E-001	-3.456205169626833E-001	-3.543290334925766E-001
2.303807860245621	5.687612342854062E-001	-1.581779335818485E-001	-3.481393713341355E-001	-3.568478878640287E-001
CORRECTION POUR (E <sup>0'</sup> =1.927999103v; δ=0.531706919; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =1e-005; ζ=1E-002)				
2.321530622113420	5.994442753299032E-001	-1.648537557050863E-001	-3.656306259246772E-001	-3.745706497318286E-001
2.313935906552510	5.994442753298962E-001	-1.648537557050856E-001	-3.580359103637667E-001	-3.669759065525100E-001
2.316037283960815	5.819316589904042E-001	-1.60037593798623E-001	-3.60137287720714E-001	-3.690772839608150E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.927999103v; δ=0.53170; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =1e-005; ζ=1E-002)				
2.321526097969366	5.996893415635712E-001	-1.648778119342093E-001	-3.656206364012519E-001	-3.745661255877741E-001
2.313926760435832	5.996893415635642E-001	-1.648778119342086E-001	-3.580212988677181E-001	-3.66967880542402E-001
2.316018478854371	5.822446923065310E-001	-1.600816026303038E-001	-3.601130172862570E-001	-3.690585064727792E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =1.928v; δ=0.53170; D <sub>M<sup>2+</sup></sub> =1e-005; ζ=1E-002)				
2.321526207473018	5.996850012346756E-001	-1.648766186097965E-001	-3.656207459049038E-001	-3.745662350914261E-001
2.313927266664976	5.996850012346685E-001	-1.648766186097958E-001	-3.580218050968625E-001	-3.669672942833846E-001
2.316019445060836	5.822368563490229E-001	-1.600794482222809E-001	-3.601139834927221E-001	-3.690594726792442E-001

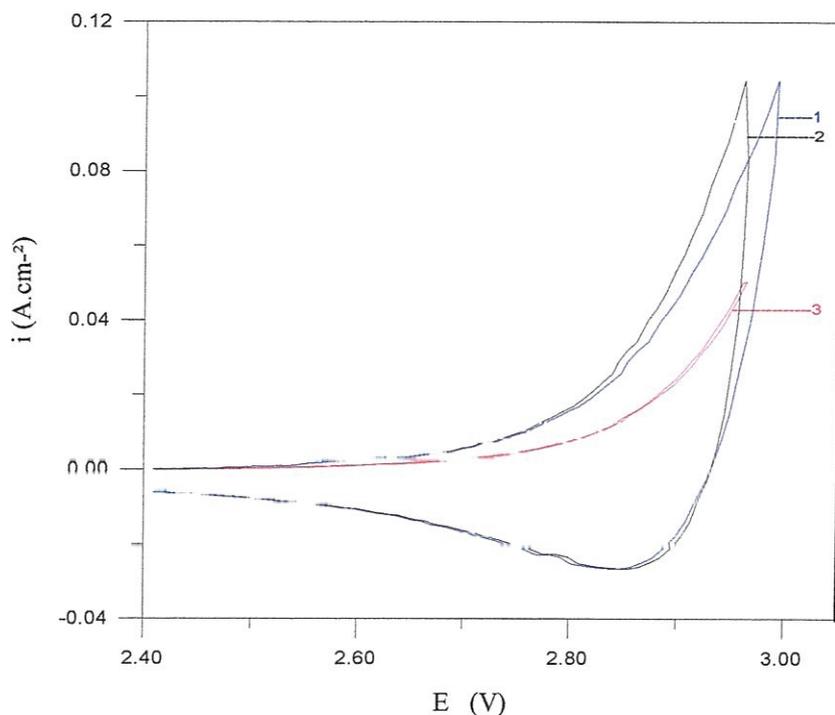
Tableau III.3 : Etapes de calcul de la courbe théorique relative au système Ni/Ni<sup>2+</sup>

Potentiel standard corrigé $E_c^{\circ}$	Densité du courant à l'inversion de potentiel	Densité du courant de pic	$E_{p(\text{calculé})} - E_c^{\circ}$	$E_{p(\text{expérimental})} - E_c^{\circ}$
Correction pour ( $E^{\circ} = 3.773817516\text{V}$ ; $\delta = 0.132926729$ ; $D_{M^{n+}} = 45\text{E}-007$ ; $n=1$ ; $\zeta = 1\text{E}-002$ )				
2.520258978041794	6.011252711071395E-001	-1.304323059904670E-001	-6.043589796206131E-001	-5.732990056602025E-001
2.528331140627020	6.011252711071395E-001	-1.304323059904670E-001	-6.124311422058386E-001	-5.813711682454281E-001
2.539865217818436	5.424836309566949E-001	-1.177082287980401E-001	-6.239652193972552E-001	-5.929052454368446E-001
CORRECTION POUR ( $E^{\circ} = 3.803853149\text{V}$ ; $\delta = 0.132926729$ ; $D_{M^{n+}} = 1\text{E}-005$ ; $\zeta = 1\text{E}-002$ )				
2.550294611392797	6.011252711071414E-001	-1.304323059904672E-001	-6.343946129716158E-001	-6.033346390112051E-001
2.558366773978022	6.011252711071414E-001	-1.304323059904671E-001	-6.424667755568411E-001	-6.114068015964302E-001
2.569900051169430	5.424030309567007E-001	-1.177082287980413E-001	-6.340008327482568E-001	-6.229408787878484E-001
CORRECTION POUR ( $E^{\circ} = 3.803853149\text{V}$ ; $\delta = 0.133$ ; $D_{M^{n+}} = 1\text{E}-005$ ; $\zeta = 1\text{E}-002$ )				
2.550484494007997	6.011354535019707E-001	-1.301208823737300E-001	-6.348380537716089E-001	-6.035245216264054E-001
2.558669688269573	6.011354535019707E-001	-1.301208823737300E-001	-6.430232480331847E-001	-6.117097158879812E-001
2.570408341859365	5.416753635832624E-001	-1.172502401230173E-001	-6.547619016229771E-001	-6.234483694777735E-001

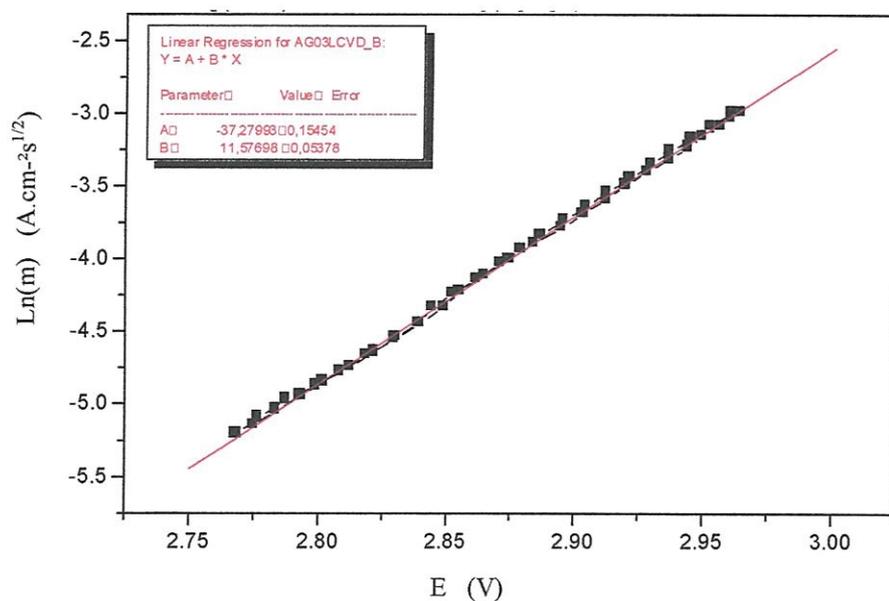
Tableau III.4 : Etapes de calcul de la courbe théorique relative au système Ni/Ni<sup>+</sup>

### III.5.2.2 système Ag / Ag<sup>n+</sup>

Selon la procédure d'analyse que l'on vient d'appliquer à l'électrode de nickel, nous avons continué notre étude sur l'électrode d'argent<sup>[25]</sup>. La réversibilité du système électrochimique étudié est illustrée à partir de la courbe semi-intégrale de la densité du courant (Figure III-13, courbe 3), ceci nous permet d'en déduire le nombre d'électrons participant à la réaction de l'électrode ainsi que le potentiel standard apparent du système.



**Figure III-13** : 1- Courbe expérimentale obtenue sur l'électrode d'argent dans LiF-NaF-KF.  
 2- Courbe expérimentale corrigée de la chute ohmique.  
 3- Courbe semi-intégrale de la densité du courant.



**Figure III-14** : Tracé logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant de la figure (III-13, courbe 3)

La courbe logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant (figure III-14) présente une tangente :

$$\frac{d\ln(m(t))}{dE} = 11,57698 = \frac{nF}{RT}$$

soit :

$$n = 0,870203458 \approx 1$$

et une constante:

$$\ln(nF\sqrt{D_{M^{n+}}}) - \frac{nF}{RT} E^{\circ} = -37,27993$$

En ce qui concerne ce système électrochimique, nous n'avons pas pu avoir directement le coefficient de diffusion des ions argent en milieu de fluorures fondus. Les valeurs de ce paramètre prises dans ce cas pour le calcul de la courbe théorique sont de l'ordre de  $0,45 \cdot 10^{-5}$  et  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (ordre usuel du coefficient de diffusion des ions métalliques en milieu de sels fondus). Le tableau ci-dessous montre les valeurs de  $E^{\circ}$  en fonction du nombre d'électrons échangés  $n$  et du coefficient de diffusion  $D_{M^{n+}}$ .

n	$D_{M^{n+}} (\text{Cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$E^{\circ} (\text{V})$
0,87	$0,45 \cdot 10^{-5}$	3,671722019
0,87	$10^{-5}$	3,706245735
1	$0,45 \cdot 10^{-5}$	3,20487476
1	$10^{-5}$	3,234910393

Tableau III.5 : Valeurs de  $E^{\circ}$  en fonction de  $n$  et  $D_{M^{n+}}$  pour le système  $\text{Ag} / \text{Ag}^{n+}$ .

La recherche de la courbe théorique relative au système étudié a été effectuée suivant un échange mono-électronique en tenant compte des valeurs du coefficient de diffusion des ions argent dans la solution utilisée.

\* pour  $D_{M^{n+}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ Cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$$E^{\circ} = 3,20487476 \text{ V}$$

Selon les paramètres expérimentaux suivants :

$$E_i = 2,408974 \text{ V} \quad , E_{inv} = 2,959662 \text{ V} \quad , \Delta t = 0,02 \text{ s}$$

on trouve :

$$INIT = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{\circ}] = -10,57964852$$

$$LIMIT = \frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^{\circ}] = -3,259533028$$

$$\delta = \frac{n\Gamma}{RT} v \cdot \Delta t = 0,132926729$$

\* pour  $D_M^{n+} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$$E^{\circ} = 3,234910393 \text{ V}$$

$$INIT = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{\circ}] = -10,97890237$$

$$LIMIT = \frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^{\circ}] = -3,658786875$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \cdot \Delta t = 0,132926729$$

Ces paramètres calculés nous ont fourni initialement, comme dans le cas de l'électrode de nickel, une courbe théorique divergente de la courbe expérimentale telle que :

$$i_{inv(\text{expérimentale})} = 1,044449 \text{ E-001 A.cm}^{-2}$$

$$i_{p(\text{expérimentale})} = -2,658688 \text{ E-002 A.cm}^{-2}$$

$D_M^{n+} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$$i_{inv(\text{calculée})} = 8,988404382136910 \text{ A.cm}^{-2}$$

$$i_{p(\text{calculée})} = -3,117004492604908 \text{ A.cm}^{-2}$$

$D_M^{n+} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$$i_{inv(\text{calculée})} = 8,988404346227640 \text{ A.cm}^{-2}$$

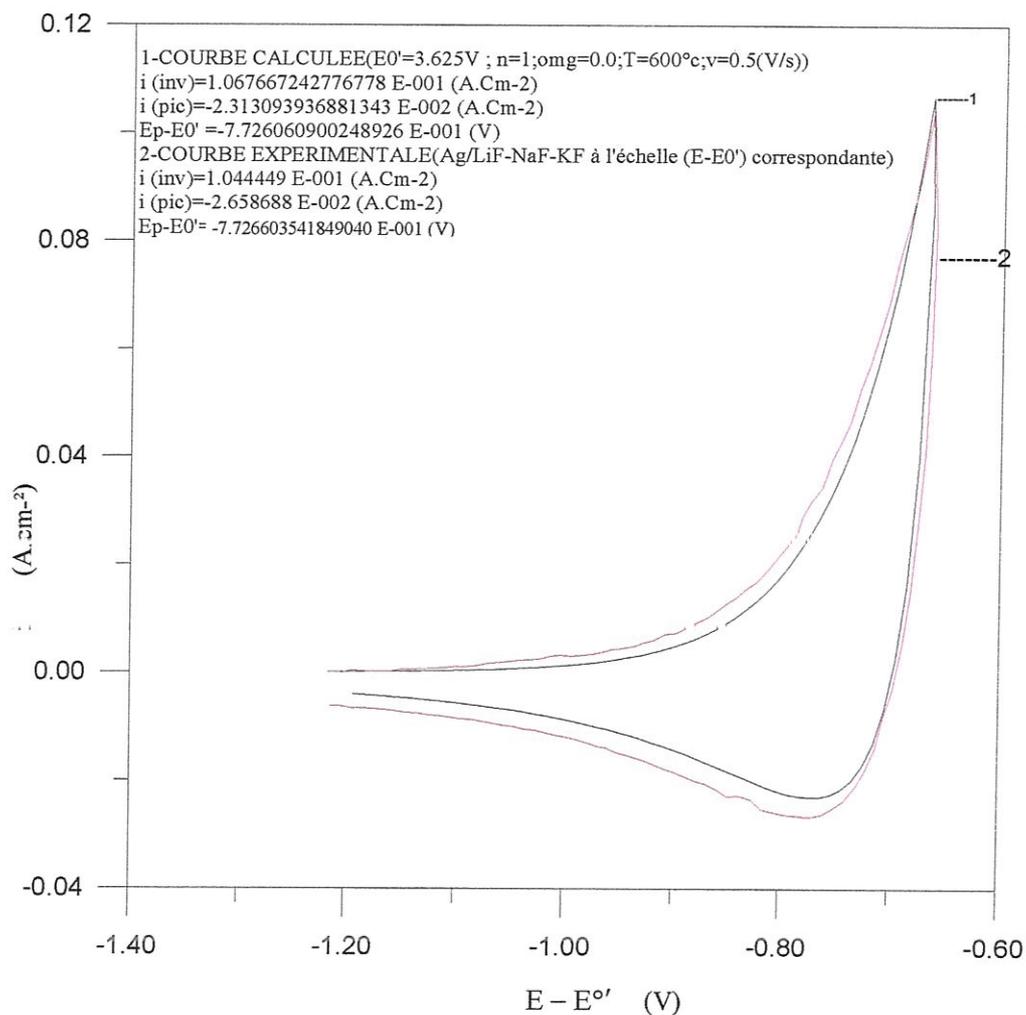
$$i_{p(\text{calculée})} = -3,117004495727420 \text{ A.cm}^{-2}$$

La sensibilité de convergence entre les deux courbes (théorique et expérimentale) aux variables de décision, nous a laissé corriger  $E^{\circ}$  pour plusieurs essais et à partir des résultats

obtenus (tableau III .6) nous avons retenu la courbe théorique reportée sur la figure (III-15).  
Le couple optimal ( $n$  ;  $E^{0'}$ ) trouvé pour ce système est (1 ; 3,625 V)

COURBE EXPERIMENTALE(Ag/LiF-NaF-KF ; T=600°C ; v=0,5(V/s) ; R <sub>s</sub> =0.3 Ω)				
i <sub>inv</sub> = 1.044449E-001 (A/cm <sup>2</sup> )				
i <sub>p</sub> = -2.658688E-002 (A/cm <sup>2</sup> )				
E <sub>inv</sub> = 2.959662E+000 (V)				
E <sub>p</sub> = 2.8519805E+000 (V)				
E(initial)= 2.408974E+000 (V)				
Potentiel standard corrigé E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>	Densité du courant à l'inversion de potentiel	Densité du courant de pic	E <sub>p(calculé)</sub> - E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>	E <sub>p(expérimental)</sub> - E <sub>c</sub> <sup>0'</sup>
Correction pour(E <sup>0'</sup> =3.20487476V; δ =0.132926729; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =45E-007 ; ζ=1E-002)				
3.593216898345324	1.115670848385969E-001	-2.283823994177345E-002	-7.4286690061058869E-001	-7.412364505761593E-001
3.595611377308951	1.115670848385969E-001	-2.283823994177353E-002	-7.452613795742135E-001	-7.436309295397861E-001
3.601754526156809	1.053881122581663E-001	-2.157337890691124E-002	-7.514045284220720E-001	-7.497740783876443E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.234910393V; δ =0.132926729; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =1E-005 ; ζ=1E-002)				
3.623252531682210	1.115670848720111E-001	-2.283823994861355E-002	-7.729025339474728E-001	-7.712720839130451E-001
3.625647010628054	1.115670848720111E-001	-2.283823994861351E-002	-7.752970128933167E-001	-7.736665628588888E-001
3.631790159461518	1.053881123028549E-001	-2.157337891605921E-002	-7.814401617267810E-001	-7.798097116923533E-001
Correction pour(E <sup>0'</sup> =3.234910393V; δ =0.13; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =1E-005 ; ζ=1E-002)				
3.620765874299813	1.120916512323469E-001	-2.356150143674338E-002	-7.656640772323173E-001	-7.687854265306480E-001
3.624640854184904	1.067667242776778E-001	-2.313093936881343E-002	-7.72606900248926E-001	-7.726603541849040 E-001
3.626080831370515	1.075980351417252E-001	-2.261694989511339E-002	-7.729790343030193E-001	-7.741003836013496E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.234910393V; δ =0.1329; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =1E-005;ζ=1E-002)				
3.623144190124740	1.115631786658878E-001	-2.286749876679466E-002	-7.726614791261373E-001	-7.711637423555753E-001
3.625491042665255	1.115631786658878E-001	-2.286749876679456E-002	-7.750083316666525E-001	-7.735105948960901E-001
3.631556107884748	1.054527816370451E-001	-2.161502910617158E-002	-7.810733968861452E-001	-7.795756601155830E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.234910393V; δ =0.1; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =1E-005;ζ=1E-002)				
3.623358104646058	1.111419928374793E-001	-2.276105866433541E-002	-7.675040134305341E-001	-7.713776568768926E-001
3.625321781977508	1.111419928374793E-001	-2.276105866433549E-002	-7.694676907619843E-001	-7.733413342083431E-001
3.630066816422615	1.060484332799461E-001	-2.171793531429048E-002	-7.742127252070915E-001	-7.780863686534500E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.235V; δ =0.1329; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =1E-005;ζ=1E-002)				
3.623147790259923	1.115546580784274E-001	-2.286575227188855E-002	-7.726650792613197E-001	-7.711673424907577E-001
3.625499168538382	1.115546580784274E-001	-2.286575227188855E-002	-7.750164575397789E-001	-7.735187207692169E-001
3.631567882350011	1.054413918149953E-001	-2.161269449411777E-002	-7.810851713514083E-001	-7.795874345808462E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.20487476V, δ =0.1329; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =45E-007; ζ=1E-002)				
3.593108556787848	1.115631786324910E-001	-2.286749875994910E-002	-7.426258457892450E-001	-7.411281090186828E-001
3.595455409346100	1.115631786324910E-001	-2.286749875994910E-002	-7.449726983474975E-001	-7.434749615769354E-001
3.601520474579892	1.054527815924019E-001	-2.161502909702095E-002	-7.510377635812890E-001	-7.495400268107271E-001
Correction pour (E <sup>0'</sup> =3.20487476V; δ =0.13; D <sub>M<sup>n+</sup></sub> =45E-007; ζ=1E-002)				
3.590730240964017	1.120916511964656E-001	-2.356150142920113E-002	-7.356284438965210E-001	-7.387497931948515E-001
3.591805220866821	1.120916511964656E-001	-2.356150142920113E-002	-7.367034237993257E-001	-7.398247730976562E-001
3.596045198065213	1.075980350946413E-001	-2.261694988521641E-002	-7.409434009977178E-001	-7.440647502960482E-001

Tableau III.6 : Etapes de calcul de la courbe théorique relative au système Ag/Ag<sup>+</sup>



**Figure III-15** : Comparaison de la courbe expérimentale relative à l'électrode de l'argent avec la courbe théorique calculée pour  $n=1$  ;  $E^0' = 3,625 \text{ V}$ .

### III.6 Discussion des résultats

L'analyse des voltampérogrammes par semi-intégration nous a permis ainsi de déterminer à partir de la relation (3.42), le nombre d'électrons  $n$  participant à la réaction d'électrode ainsi que le potentiel standard apparent  $E^{\circ'}$ . Conformément à la relation (3.42), l'usage de la courbe logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant exige une évaluation préalable de  $n$  pour le calcul de  $E^{\circ'}$ .

La procédure d'analyse que nous avons appliquée aux voltampérogrammes expérimentaux relatifs aux électrodes d'argent et de nickel, justifie de prendre pour le calcul de  $E^{\circ'}$  la valeur de  $n$  telle qu'elle était obtenue par calcul à partir de la tangente de la courbe logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant. En effet, l'approximation de  $n$  à une valeur entière, conduit à une erreur non négligeable sur la valeur de  $E^{\circ'}$ . Ceci est illustré par le tableau (III.7).

Par ailleurs, les courbes semi-intégrales de la densité du courant (figure III-8, courbe 3 et figure III-13, courbe 3) expliquent l'importance de la réversibilité du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  relativement au système  $\text{Ni}/\text{Ni}^{+2}$ . D'après le critère d'Heyrovsky<sup>[1]</sup>, ce résultat nous l'attribuons à l'échange mono-électronique de l'argent que l'on considère un facteur favorable à la réaction d'électrode relativement au nickel qui présente en l'occurrence, une vitesse d'oxydoréduction moindre en raison de la mise en jeu de deux électrons.

À la différence de la superposition trouvée directement entre les voltampérogrammes dans le cas de l'analyse d'une courbe théorique proposée (figure III-7), une meilleure approche au voltampérogramme expérimental (figures III-11, III-15) a été donc assurée par la correction de la courbe du modèle. La divergence de cette dernière du voltampérogramme expérimental, est relative à priori à l'influence de certains facteurs sur la courbe expérimentale à savoir :

- la non linéarité de la variation du potentiel d'électrode, venant de l'effet de la chute ohmique. Cette non linéarité affecte la réponse de système électrochimique.
- L'effet du courant résiduel qui traduit les réactions des traces d'impuretés se trouvant dans la solution ou dans le métal.
- L'effet de la surface d'électrode que l'on considère constante pour le calcul de la courbe théorique, alors que pratiquement cette surface est variable par suite des réactions intervenant à l'électrode.
- D'autres phénomènes peuvent également influencer la courbe expérimentale tels que la

formation de complexes fluorés, ainsi que la réversibilité relative des systèmes électrochimiques étudiés.

n	$D_{M^{n+}}(\text{Cm}^2.\text{s}^{-1})$	$E^{0'}$ calculé (V)	$E^{0'}$ corrigé selon la comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe théorique
$\text{Ni} / \text{Ni}^{+2}$			
1,62	$0,45 \cdot 10^{-5}$	2,351919847	2,300V
1		3,773817516	
2		1,912918286	
$\text{Ag} / \text{Ag}^+$			
0,87	$0,45 \cdot 10^{-5}$	3,671722019	3,625V
0,87	$10^{-5}$	3,706245735	
1	$0,45 \cdot 10^{-5}$	3,20487476	
1	$10^{-5}$	3,234910393	

**Tableau III.7** : comparaison du paramètre  $E^{0'}$  obtenu selon la valeur de n avec la valeur de  $E^{0'}$  corrigé pour les systèmes  $\text{Ni} / \text{Ni}^{+2}$  et  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$

# Chapitre IV

Etude du  
système électrochimique  
quasi-réversible

Ce chapitre consiste l'étude du système électrochimique quasi-réversible insoluble-soluble.

Nous commençons dans sa première partie par l'étude mathématique du système puis les étapes de la résolution numérique correspondante. Nous élucidons ensuite les paramètres influençant les voltampérogrammes, à partir desquels nous nous intéressons à la fin à la construction des diagrammes théoriques.

### IV.1 Etude mathématique

Le phénomène à l'électrode relatif à la réaction électrochimique :



est formulé dans ce cas suivant la démarche envisagée pour le système réversible (chapitre III) en gardant les conditions aux limites (3.a, 3.b, 3.c) et les expressions utilisées pour le balayage de potentiel (3.16, 3.17). Partant, on se retrouve avec les mêmes relations établies pour les concentrations des espèces réagissantes à la surface d'électrode telles que :

$$C_{M^{n+}}(0, t) = \frac{1}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}} \sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (4.2)$$

$$C_M(0, t) = a_M = 1 \quad (4.3)$$

#### IV.1.1 Equation du voltampérogramme

Le modèle théorique que l'on désire établir pour le phénomène d'interface doit satisfaire dans ce cas les conditions de quasi-réversibilité du système électrochimique. Pour cela, nous introduisons l'équation cinétique générale (relation de Butler -Volmer) telle que :

$$i(t) = nFk^0 \left[ C_M(0, t) e^{\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^{\circ})} - C_{M^{n+}}(0, t) e^{-(1-\alpha)\frac{n F}{RT}(E-E^{\circ})} \right] \quad (4.4)$$

A partir des relations (3.16) et (3.17) décrivant le potentiel d'électrode lors des balayages aller et retour, on trouve :

• **Pour le balayage aller :**

$$i(t) = nFk^0 C_M(0, t) \left[ e^{\frac{nF}{RT}(E_1 - E^0)} \cdot e^{\frac{nF}{RT}vt} \right]^\alpha - nFk^0 C_{M^{n+}}(0, t) \left[ e^{\frac{nF}{RT}(E_1 - E^0)} \cdot e^{\frac{nF}{RT}vt} \right]^{-\beta} \quad (4.5)$$

• **Pour le balayage retour :**

$$i(t) = nFk^0 C_M(0, t) \left[ e^{\frac{nF}{RT}(E_1 - E^0)} \cdot e^{\frac{nF}{RT}(2v\lambda - vt)} \right]^\alpha - nFk^0 C_{M^{n+}}(0, t) \left[ e^{\frac{nF}{RT}(E_1 - E^0)} \cdot e^{\frac{nF}{RT}(2v\lambda - vt)} \right]^{-\beta} \quad (4.6)$$

Avec:

$\alpha$  : Coefficient de transfert de charge anodique

$\beta = (1 - \alpha)$  : Coefficient de transfert de charge cathodique.

$k^0$  : Constante de vitesse standard de transfert de charge,  $\text{cm.s}^{-1}$

Suivant les relations (3.d, 3.e, 3.f, 3.g, chapitre III), il vient :

$$i(t) = nFk^0 C_M(0, t) [\theta S(t)]^\alpha - nFk^0 C_{M^{n+}}(0, t) [\theta S(t)]^{-\beta} \quad (4.7)$$

En tenant compte de la relation (4.2) on aboutit à :

$$\frac{1}{C_M(0, t)nF\sqrt{\pi D_{M^{n+}}}} \int_0^t \frac{i(\tau)d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = [\theta S(t)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nFk^0 C_M(0, t)} [\theta S(t)]^\beta \quad (4.8)$$

La résolution de cette équation permet l'établissement de la courbe i-E.

### IV.1.2 Résolution numérique

En appliquant la procédure de changement de la variable d'intégration (relations (3.h), (3.i), chapitre III) de l'équation (4.8), cette dernière devient sous la forme suivante :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(Z)}{\sqrt{at-Z}} dZ = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nFk^\circ C_M(0,t)} [\theta S(at)]^\beta \quad (4.9)$$

Où :

$$\Psi(at) = \frac{i(t)}{C_M(0,t) nF \sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}$$

En multipliant le second membre de la partie droite de l'équation (4.9) par  $\left(\frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}\right)$ , il vient :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(Z)}{\sqrt{at-Z}} dZ = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \frac{i(t)}{nFC_M(0,t)k^\circ} \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}} [\theta S(at)]^\beta \quad (4.10)$$

Soit :

$$\int_0^{at} \frac{\Psi(Z)}{\sqrt{at-Z}} dZ = [\theta S(at)]^{(\alpha+\beta)} - \Psi(at) \text{omg} [\theta S(at)]^\beta \quad (4.11)$$

Avec :

$$\text{omg} = \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^\circ} \quad (4.a)$$

En suivant les étapes utilisées dans le chapitre III pour le développement de la relation (3.28), on aboutit à :

$$\psi(N) + \sum_{i=1}^{N-1} \left( \sqrt{N-(i-1)} - \sqrt{N-i} \right) \psi(i) = A(N) - B(N) \psi(N) \quad (4.12)$$

Où:

$$A(N) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} [\theta S(\delta N)]^{(\alpha+\beta)} \quad (4.b)$$

$$B(N) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \text{omg} [\theta S(\delta N)]^\beta \quad (4.c)$$

$$\psi(i) = V(\delta i)$$

La relation (4.12) qui représente la fonction de la densité du courant adimensionnelle  $\psi(N)$ , est différente de la relation (3.28) (établie pour le système réversible) uniquement par le paramètre  $B(N)$ . Donc par un paramètre  $\text{omg}$  non négligeable caractérisant la non-réversibilité du système électrochimique.

Les expressions développées pour le calcul de la courbe adimensionnelle  $\psi(k) - \text{pot}(k)$  sont ainsi :

- **Pour le balayage aller**

$$\psi(k) = \frac{A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} (\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i}) \nu(i)}{1 + B(k)} \quad (4.13)$$

$$\text{pot}(k) = \frac{nF}{RT} (E - E^{\circ'}) = \text{INIT} + \delta k \quad (4.14)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} (\theta \exp(\delta k))^{(\alpha+\beta)} \quad (4.15)$$

$$B(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \text{omg} (\theta \exp(\delta k))^{(\beta)} \quad (4.16)$$

- **Pour le balayage retour**

$$\psi(k) = \frac{A(k) - \sum_{i=1}^{k-1} (\sqrt{k-(i-1)} - \sqrt{k-i}) \nu(i)}{1 + B(k)}$$

$$\text{pot}(k) = \frac{nF}{RT} (E - E^{\circ'}) = \text{INIT} + 2(\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k \quad (4.17)$$

$$A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} (\theta \exp(2(\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k))^{(\alpha+\beta)} \quad (4.18)$$

$$B(k) = \frac{1}{2\sqrt{\delta}} \text{omg} (\theta \exp(2(\text{LIMIT} - \text{INIT}) - \delta k))^{(\beta)} \quad (4.19)$$

Relations où :

$$INIT = \frac{nF}{RT}(E_i - E^{\circ'})$$

$$LIMIT = \frac{nF}{RT}(E_{inv} - E^{\circ'})$$

$$\delta = \frac{nF}{RT}v\Delta t$$

$\delta$  et  $\Delta t$  sont respectivement le pas de calcul numérique et le pas de mesure expérimental.

Le calcul numérique du voltampérogramme théorique relatif à un système électrochimique quasi-réversible insoluble-soluble, est effectué suivant l'organigramme «qrvd» reporté sur la figure (IV-1).

Les paramètres figurés dans l'organigramme sont déterminés comme suit :

PI :  $\pi$

n : nombre d'électrons.

T : température.

v : vitesse de balayage de potentiel d'électrode.

R : constante molaire des gaz.

F : nombre de Faraday.

D1 : coefficient de diffusion des ions métalliques dans la solution.

AN1 :  $\alpha + \beta$ , représentant la somme des coefficients de transfert de charge anodique et cathodique.

AN2 :  $\beta$ , coefficient de transfert de charge cathodique.

$$OMG : \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0}$$

Delt :  $\delta$ , paramètre représentant le pas de calcul numérique.

The :  $\theta$ , paramètre de l'expression (3.d).

$$C : \frac{1}{2\sqrt{\delta}}$$

Sigma : expression de la somme de l'équation (4.13).

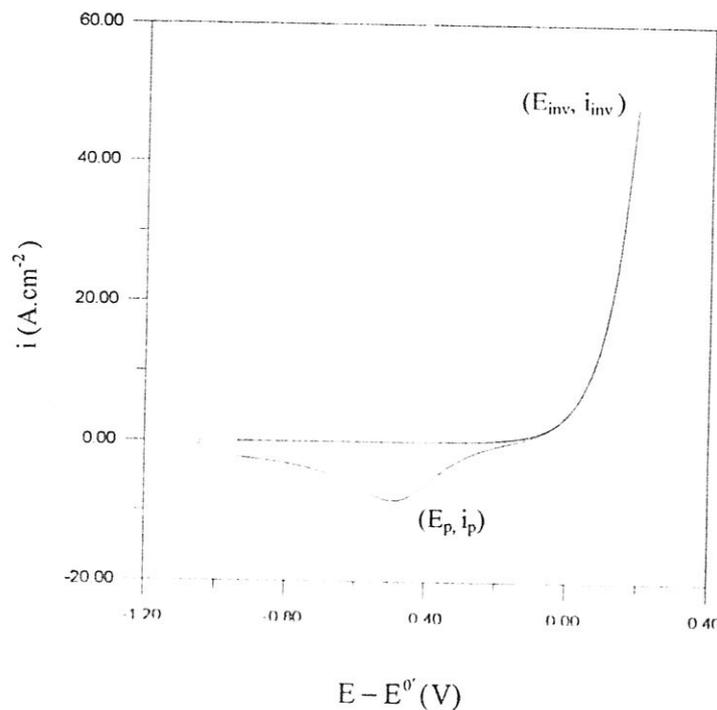
X(k) :  $\psi(k)$ , la fonction adimensionnelle de la densité de courant.



## IV.2 Morphologie du voltampérogramme

Un exemple des voltampérogrammes obtenus, est représenté sur la figure (IV-2). Il est caractérisé essentiellement par l'apparition d'un pic cathodique à un potentiel éloigné du potentiel d'inversion, relativement au cas du système réversible.

Le décalage de pic accompagné par un affaiblissement des valeurs des densités de courants ( $i_{inv}$ ,  $i_p$ ) est attribuable à la lenteur de la cinétique d'électrode. En effet, dans le cas de faibles valeurs du coefficient de transfert de charge ou de la constante  $k^0$ , le système électrochimique n'évolue qu'à des surtensions d'activation notables. Ceci conduit à atteindre des potentiels plus positifs pour l'oxydation d'électrode et des potentiels plus négatifs pour la réduction des ions métalliques à la surface d'électrode.

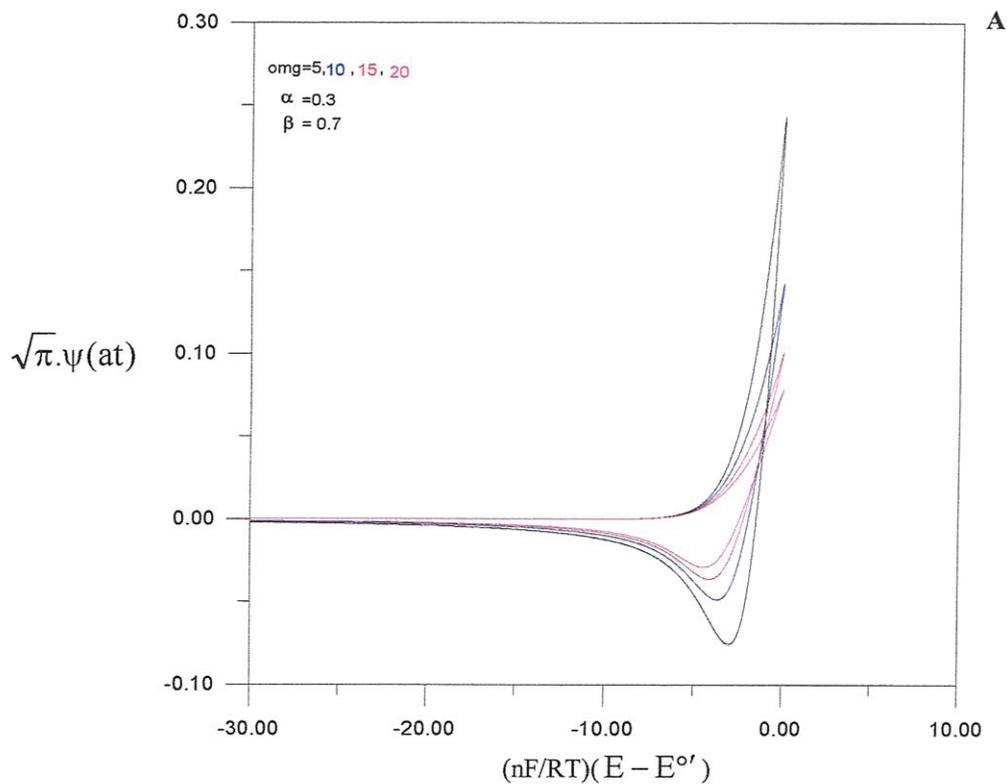


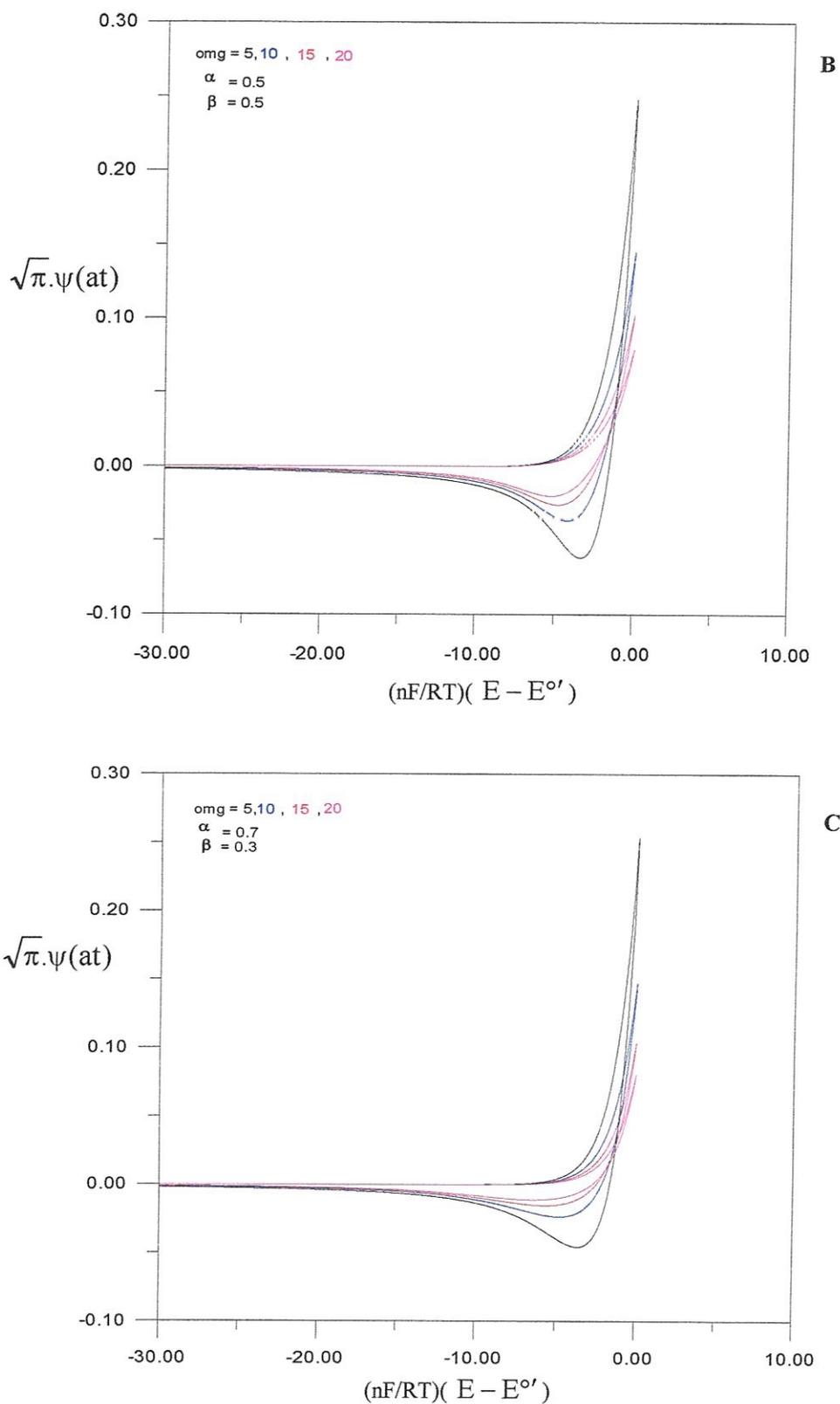
**Figure IV-2 :** Voltampérogramme théorique calculé pour :  
 INIT = -25 ; LIMIT = 5 ;  $\delta = 0,1$  ;  $\alpha = 0,5$  ;  $\beta = 0,5$  ;  $n = 2$   
 $T = 600^{\circ}C$  ;  $v = 0,5$  (V/s) ;  $\omega_{mg} = 1000$  ;  $D_M^{n+} = 10^{-5}$   $cm^2/s$ .

### IV.3 Paramètres influençant les voltampérogrammes

Les voltampérogrammes relatifs aux systèmes électrochimiques quasi-réversibles sont sensibles aux paramètres cinétiques  $\alpha$  et  $\omega$ .

Les figures ci-dessous mettent en exergue l'influence de ces paramètres et montrent que pour de faibles valeurs des coefficients de transfert de charge  $\alpha$  et  $\beta$  ou de grandes valeurs de  $\omega$ , la réaction d'électrode se trouve dans la nécessité d'une énergie d'activation importante et le voltampérogramme correspondant se déforme de manière que la fonction  $\psi(at)$  atteigne des valeurs faibles, relativement à celles rencontrées pour les grandes valeurs de  $\alpha$  et les faibles valeurs de  $\omega$ .





**Figure IV-3** : Influence des paramètres  $\alpha$  et  $\omega$  sur les voltampérogrammes relatifs aux systèmes électrochimiques quasi-réversibles  $M/M^{n+}$

#### IV.4 Construction des diagrammes théoriques

L'influence révélée des paramètres  $\alpha$  et  $\omega$  sur l'aspect des voltampérogrammes, nous a fait penser à la construction des diagrammes théoriques qui peuvent servir à identifier la cinétique des systèmes en question. Sur ces diagrammes nous avons mis en évidence selon les paramètres  $\alpha$  et  $\omega$ , la variation des caractéristiques suivantes :

$$\frac{\frac{i_p}{i_{inv}}}{\left(\frac{i_p}{i_{inv}}\right)_{\text{réversible}}} \cdot \frac{nF}{RT} [F_{inv} - F_{i=0}] , \frac{nF}{RT} [F_{i=0} - F_p]$$

La figure (IV-4) représente le diagramme relatif à la caractéristique  $\frac{i_p}{i_{inv}}$ . Un

diagramme analogue a été déjà construit par Matsuda et Ayabe<sup>[18]</sup> pour la réduction des systèmes quasi-réversibles soluble-soluble.

Initialement, les diagrammes ont été construits à un potentiel réduit d'inversion nul  $\left[\frac{nF}{RT}(E_{inv} - E^{\circ'}) = 0\right]$ . Or contrairement aux systèmes réversibles, il s'est avéré d'après le tableau (IV.1) que le potentiel réduit d'inversion est d'un effet non négligeable sur les caractéristiques des voltampérogrammes. Pour cette raison, l'utilité de ces diagrammes devient restreinte.

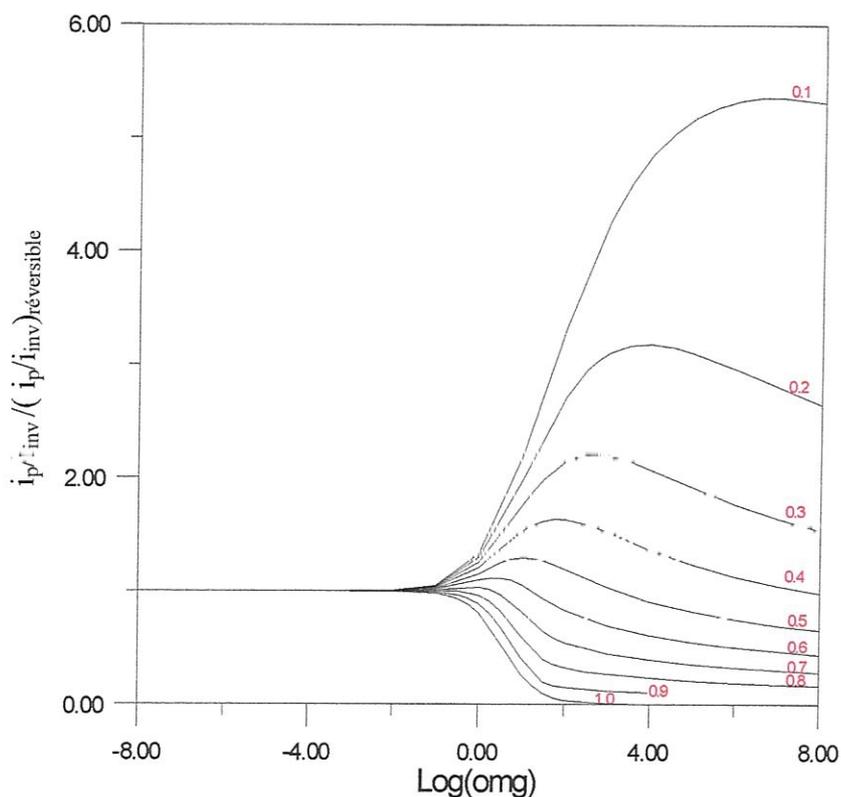
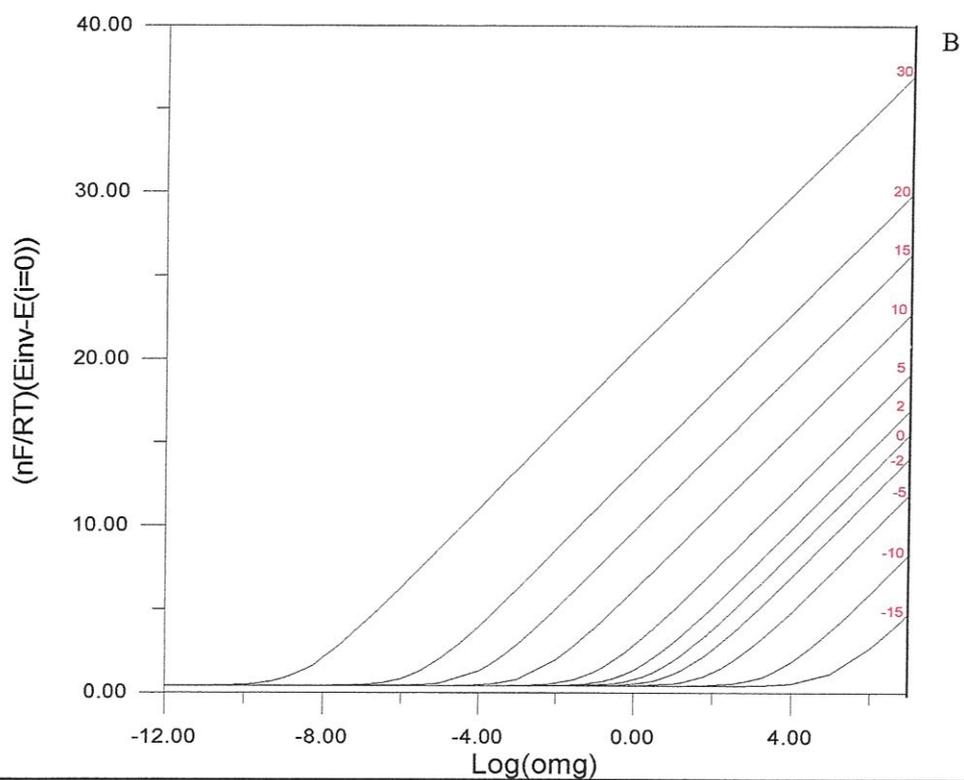
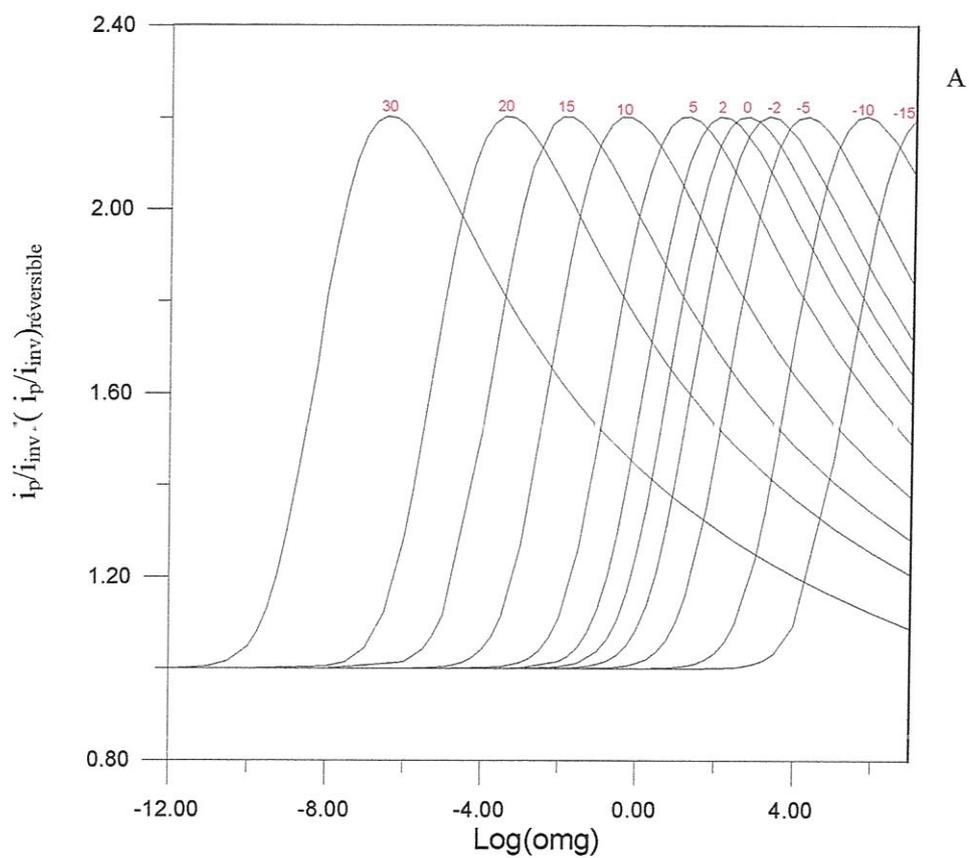


Figure IV-4 : Diagramme théorique développé pour différentes valeurs de  $\alpha$  et  $\omega\tau$  avec un potentiel d'inversion LIMIT = 0

<b><math>\omega\tau = 0,1 ; \alpha = 0,5</math></b>			
$(nF/RT)(E_{inv}-E^{o'})$	$(i_p/i_{inv}) / (i_p/i_{inv})_{rév}$	$(nF/RT)(E_{inv}-E_{i=0})$	$(nF/RT)(E_{i=0}-E_p)$
0	1.025902	0.45714	0.99286
2	1.062387	0.53285	1.02715
5	1.171995	0.85355	1.24645
10	1.291446	2.32977	2.39023
<b><math>\omega\tau = 100 ; \alpha = 0,5</math></b>			
0	1.193986	4.08474	4.03526
2	1.122259	5.10033	5.05967
5	1.023337	6.66937	6.62063
10	0.8948914	9.31123	9.14877

Tableau IV.1 : influence du potentiel réduit d'inversion sur les caractéristiques de voltampérogramme pour différentes valeurs de  $\omega\tau$

De nouveaux diagrammes ont été donc établis en tenant compte de la variation du potentiel réduit d'inversion, ils sont représentés par les figures (IV-5-A,B,C ; IV-6-A,B,C ; IV-7-A,B,C)



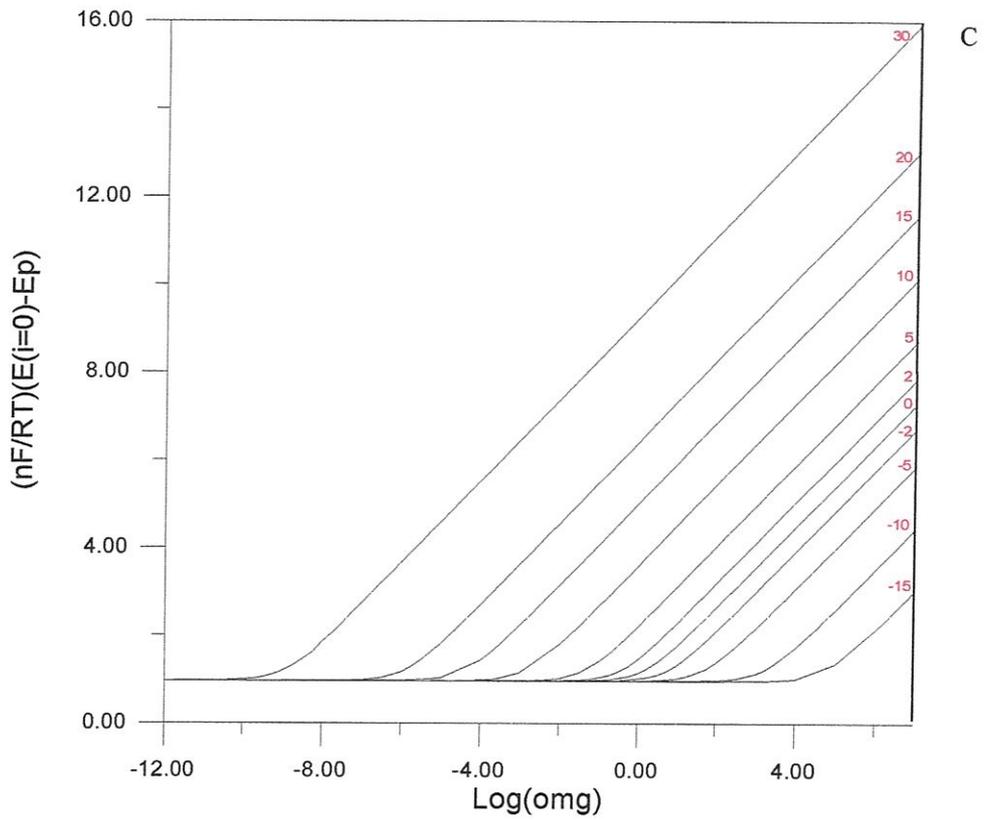
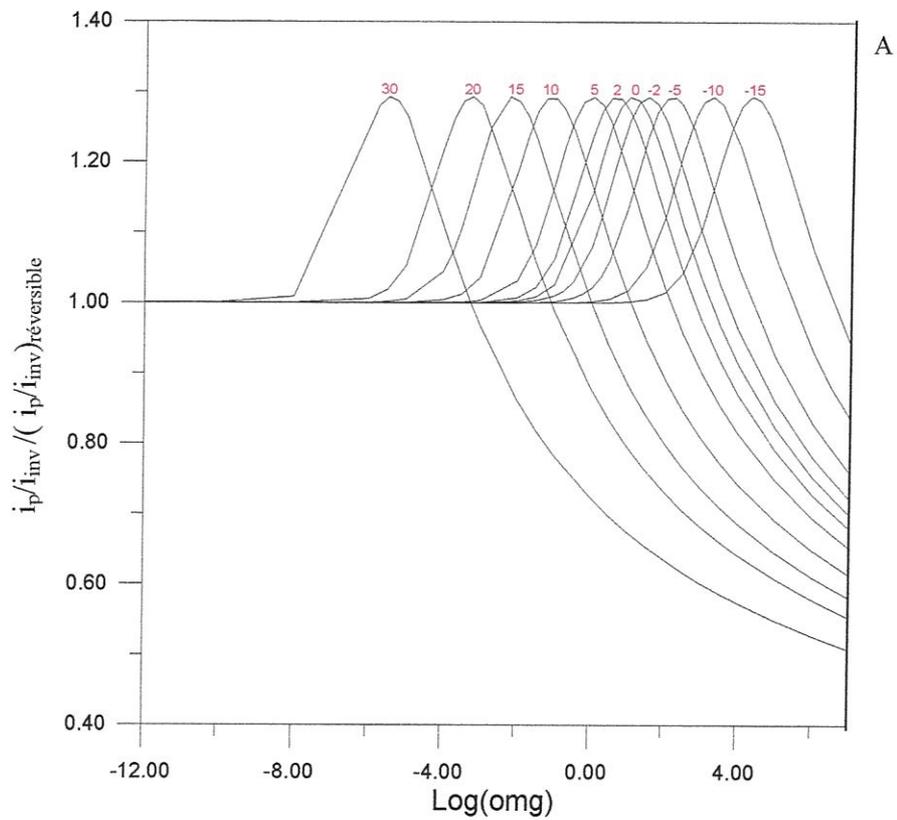


Figure IV-5 : Diagrammes théoriques développés pour différentes valeurs de  $\omega\tau$  et LIMIT avec  $\alpha = 0,3$



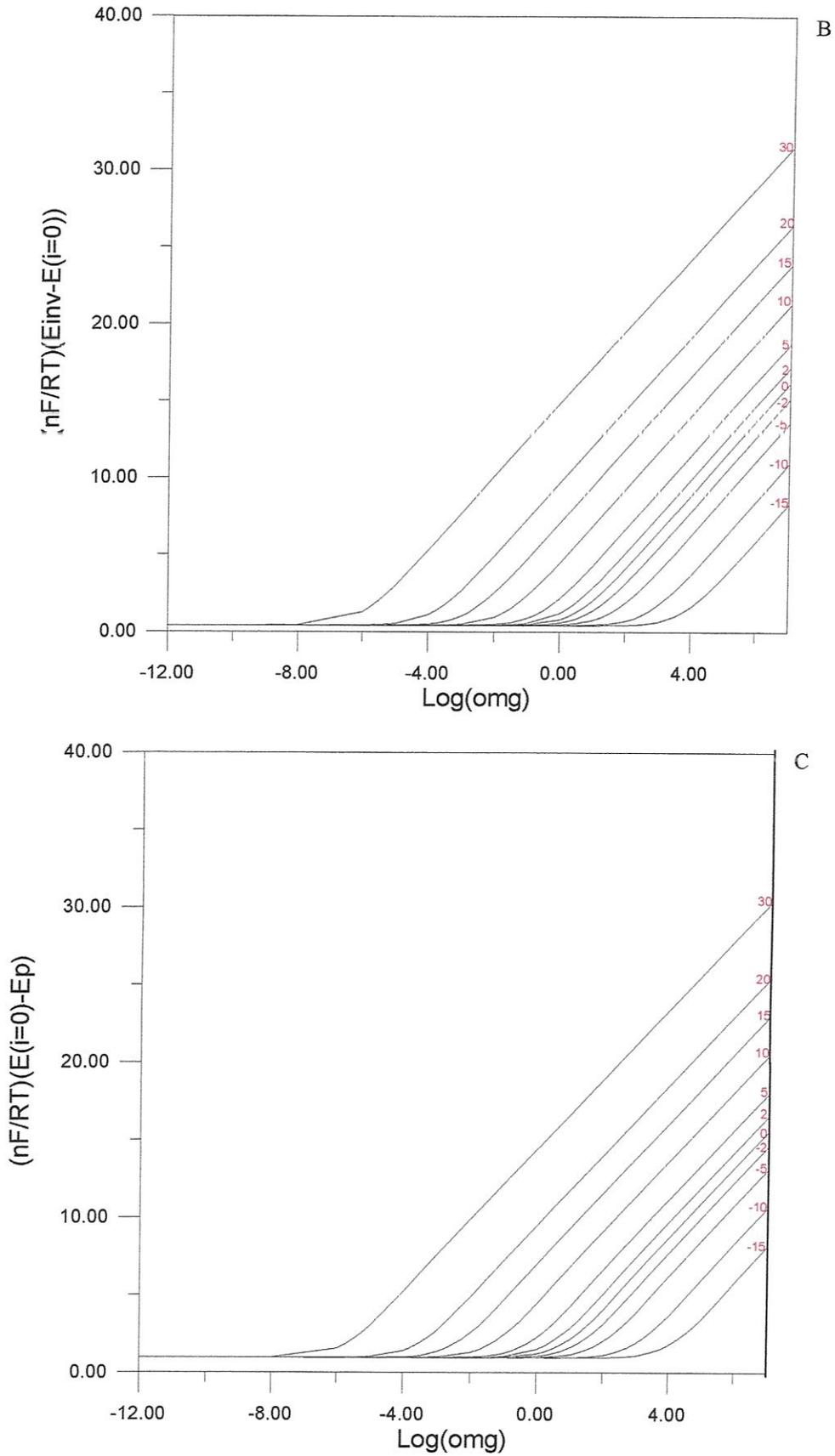
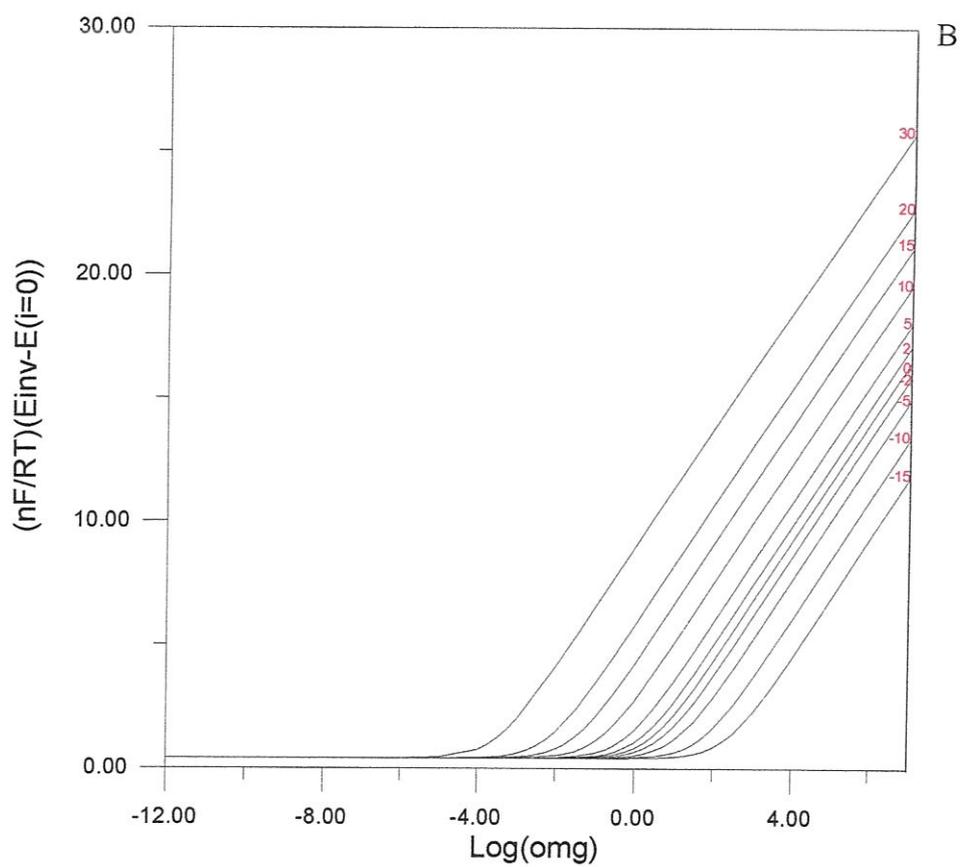
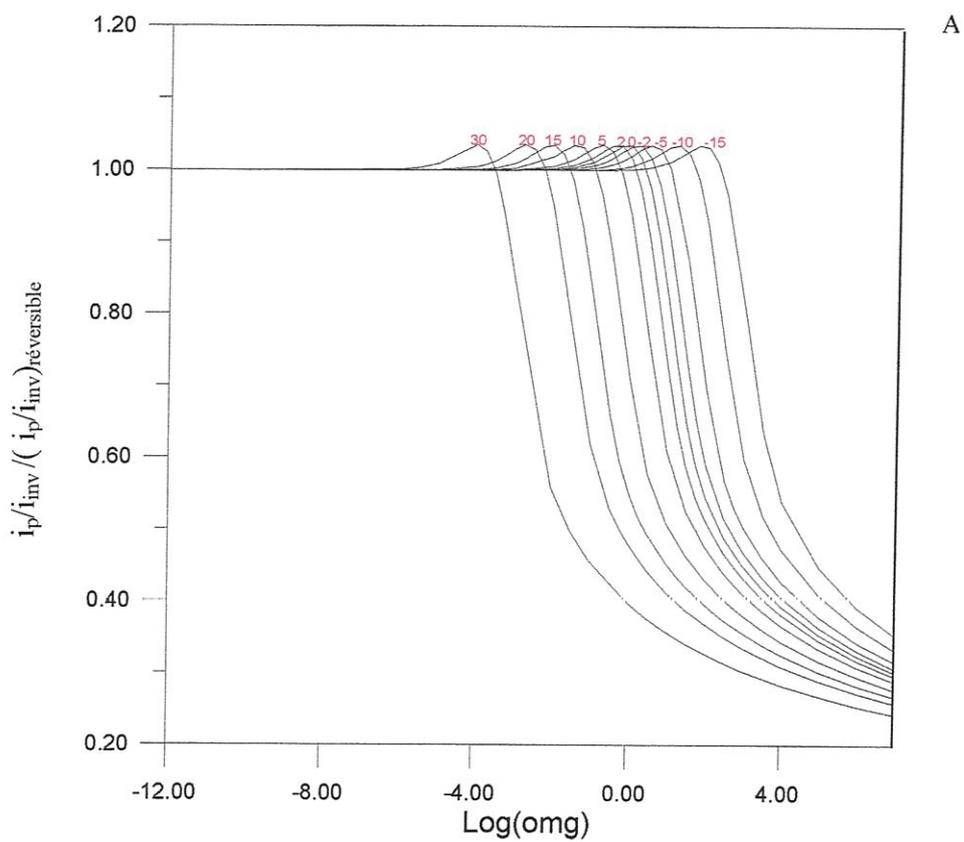


Figure IV-6 : Diagrammes théoriques développés pour différentes valeurs de  $\omega$  et LIMIT avec  $\alpha = 0,5$



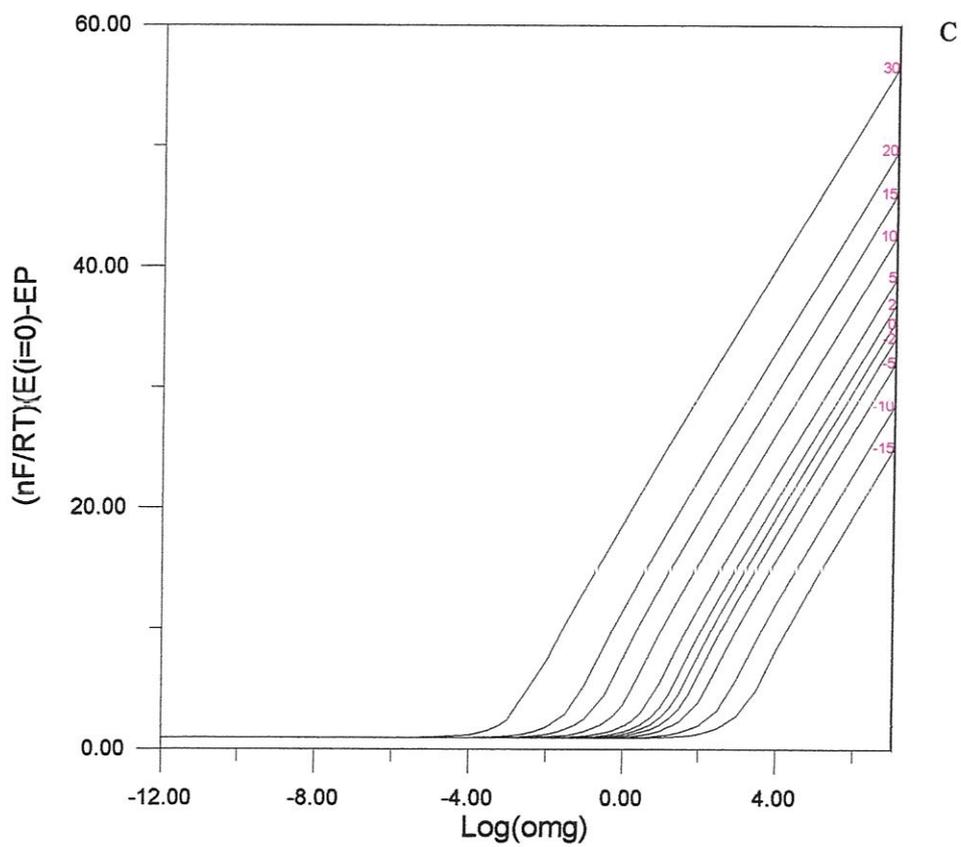


Figure IV-7 : Diagrammes théoriques développés pour différentes valeurs de  $\omega$  et LIMIT avec  $\alpha = 0,7$

### IV.5 Méthodologie d'analyse des voltampérogrammes

Comme dans le cas du système réversible (chapitre III), il nous a semblé commode d'appliquer d'abord la méthode d'analyse proposée pour un système quasi-réversible  $M/M^{n+}$ , à un voltampérogramme théorique calculé selon les paramètres ci-dessous :

- Une température  $T = 600^{\circ}\text{C}$
- Un nombre d'électrons pour la réaction électrochimique  $n = 2$
- Un coefficient de diffusion  $D_M^{n+} = 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- Une vitesse de balayage de potentiel  $v = 0,5 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$
- Un paramètre cinétique réduit  $\omega = 1000$
- Un coefficient de transfert de charge anodique  $\alpha = 0,5$
- Un coefficient de transfert de charge cathodique  $\beta = 0,5$
- Un pas de calcul  $\delta = 0,1$
- Un potentiel standard apparent  $E^{\circ'} = 2,8 \text{V}$
- Un potentiel réduit initial  $\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{\circ'}] = -25$
- Un potentiel réduit à l'inversion de balayage  $\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{\text{inv}} - E^{\circ'}] = 5$

La courbe voltampérométrique ainsi que la courbe semi-intégrale de la densité du courant correspondante sont reportées sur la figure (IV-8). La divergence trouvée entre les parties aller et retour de la courbe semi-intégrale de la densité du courant (figure IV-8, courbe 2) confirme la non-réversibilité du système proposé. Pour déterminer les paramètres caractéristiques de ce système, nous avons procédé de la façon suivante :

#### IV.5.1 Détermination de $\alpha$ , $\beta$ et $n$

Pour se faire, nous nous sommes intéressés en premier lieu à exploiter la courbe de polarisation reportée sur la figure (IV-9). La figure (IV-10) qui représente la courbe anodique de Tafel est caractérisée d'après la relation (1.53) par :

Une tangente :

$$\frac{d \ln i}{d \eta} = \frac{\alpha n F}{RT} = 13,47189$$

Soit :

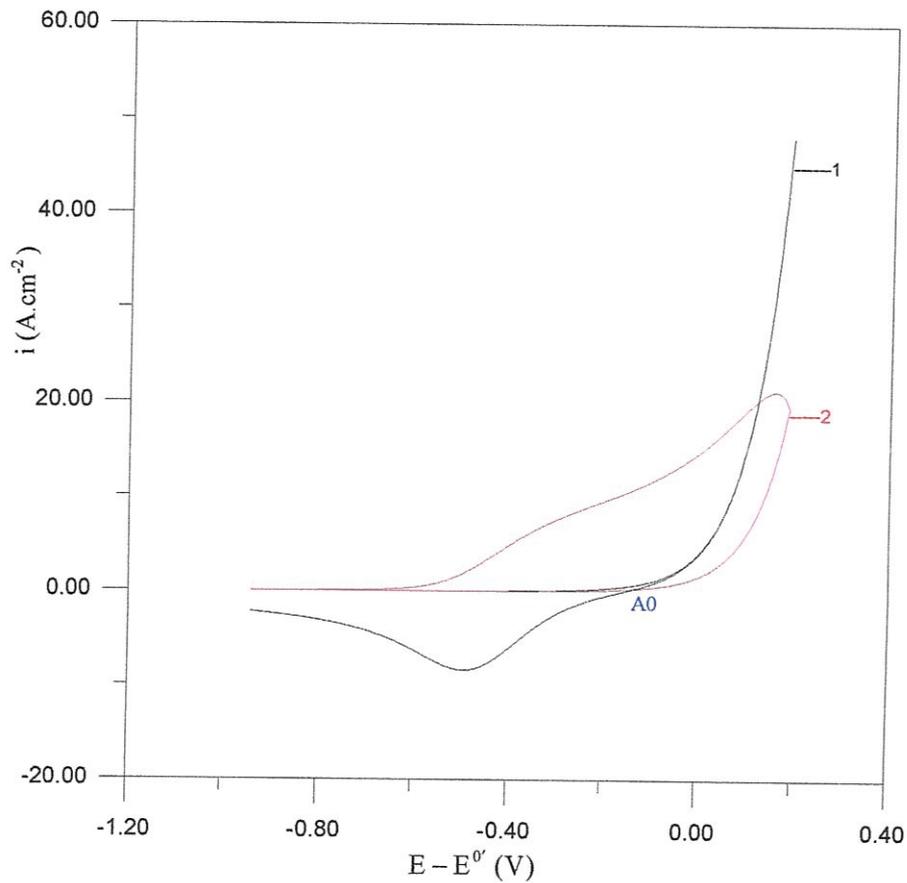
$$\alpha n = 1,013482392 \quad (4.20)$$

et une constante :

$$A = \text{Ln}(i_0) = -0,73101$$

Soit :

$$i_0 = 0,481422507 \text{ A.cm}^{-2}$$



**Figure IV-8 :** 1- Voltampérogramme théorique calculé pour :  
 INIT = -25 ; LIMIT = 5 ;  $\delta = 0,1$  ;  $\alpha = 0,5$  ;  $\beta = 0,5$  ;  $\omega_{mg} = 1000$   
 $D_M^{n+} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $T = 600^\circ\text{C}$  ;  $v = 0,5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $n = 2$ .  
 2- Courbe semi-intégrale de la densité de courant.

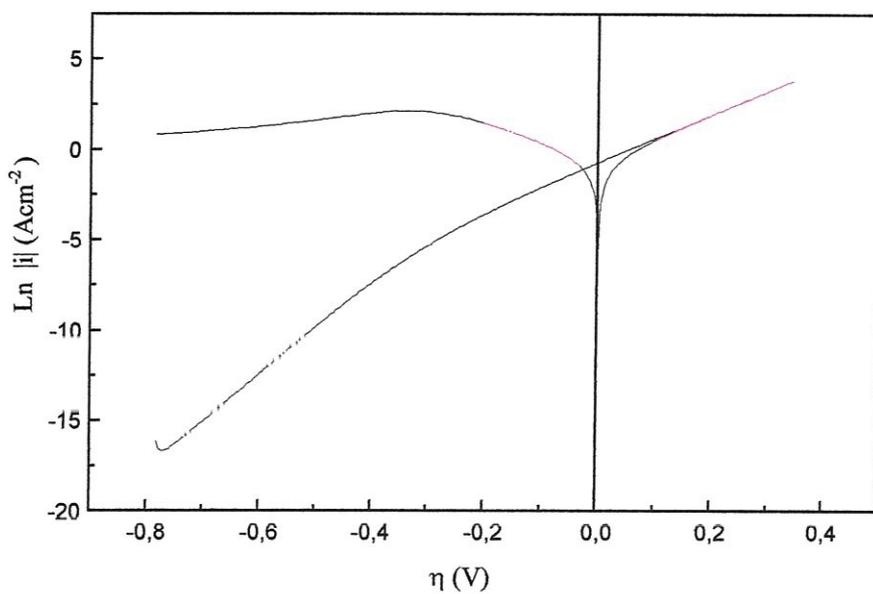


Figure IV-9 : courbe de polarisation du système électrochimique proposé.

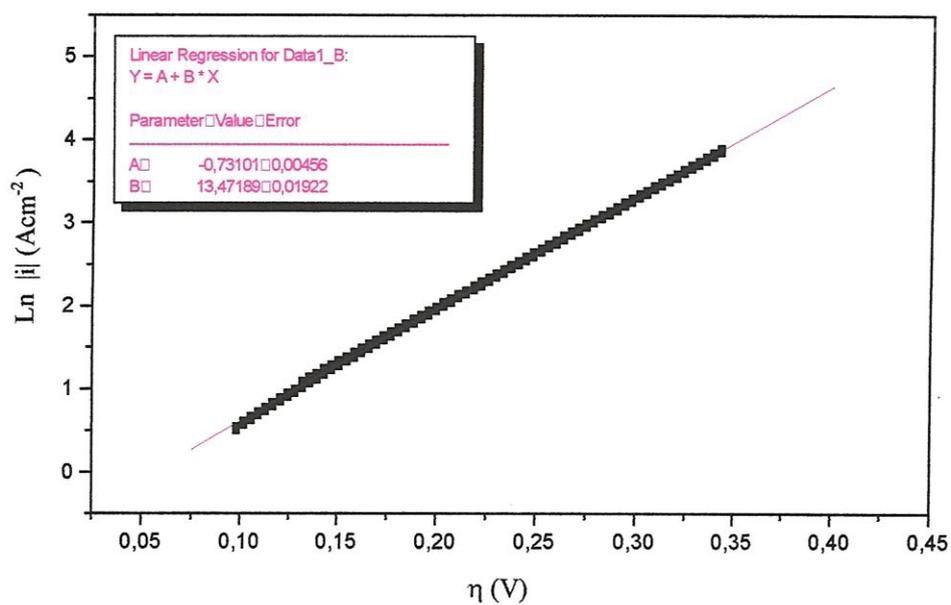


Figure IV-10 : courbe anodique de Tafel relative au système électrochimique proposé

La figure (IV-11) représentant la courbe cathodique de Tafel est caractérisée d'après la relation (1.55) par :

Une tangente :

$$\frac{d\text{Ln}|i|}{d\eta} = -\frac{\beta n F}{RT} = -13,01259$$

soit :

$$\beta n = 0,978929521 \quad (4.21)$$

et une constante :

$$A = \text{Ln}(i_0) = -1,03521$$

Soit :

$$i_0 = 0,355151791 \text{ A.cm}^{-2}$$

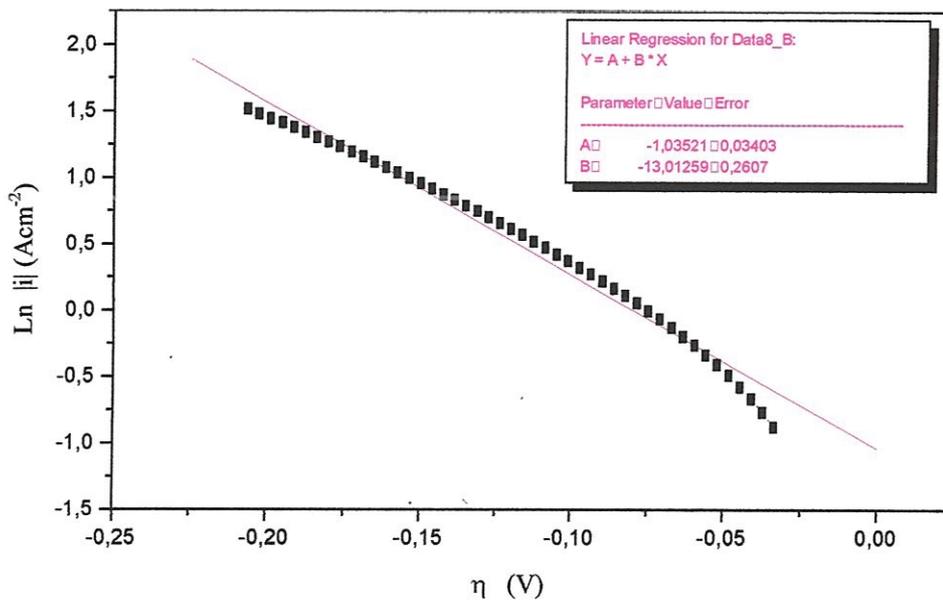


Figure IV-11 : courbe cathodique de Tafel relative au système électrochimique proposé

Par ailleurs, pour pouvoir identifier les paramètres ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $n$ ) nous avons utilisé l'expression (1.51) développée pour des surtensions de polarisation près de l'équilibre telle que :

$$i(t) = \frac{i_0 n F}{RT} \eta(t) \quad (4.22)$$

La courbe correspondante indiquée par la figure (IV-12), présente une tangente de l'ordre de :

$$\frac{di(t)}{d\eta} = -\frac{i_0 n F}{RT} = -12,38031915$$

soit :

$$i_0 n = 0,931364156 \quad (4.23)$$

A partir de ces relations, on trouve :

$$n = \frac{0,931364156}{0,481422507} = 1,93460867 \approx 2$$

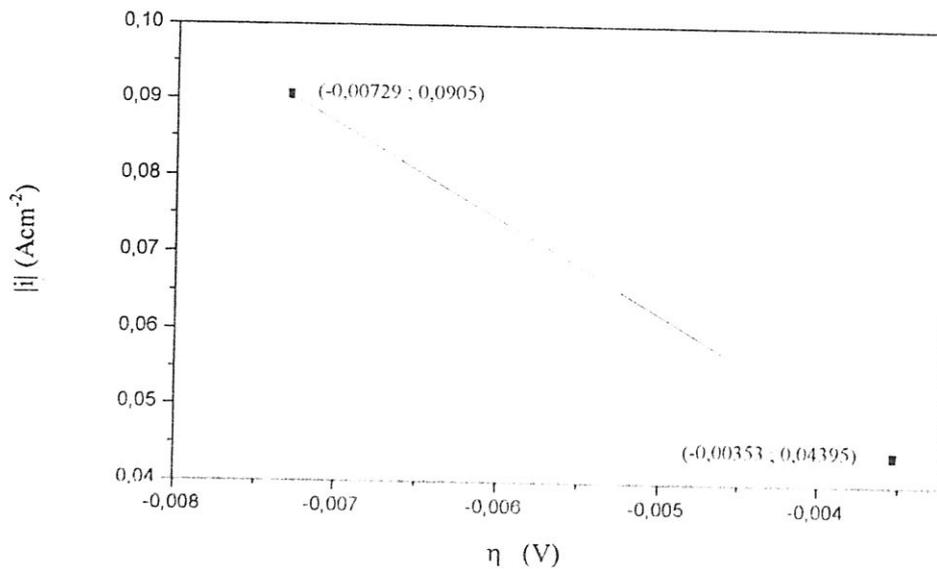
Le nombre d'électrons  $n$  est déterminé dans ce cas en utilisant la valeur de  $i_0$  déduite de la courbe anodique de Tafel, du fait que cette dernière semble nettement une droite caractéristique du régime pur de transfert de charge.

Pour  $n = 2$ , il vient :

$$\alpha = 0,506741195$$

$$\beta = 0,489362448$$

$$\delta = \frac{nF}{RT} v \Delta t = 0,106341383$$



**Figure IV-12** : Variation de la densité de courant en fonction de la surtension cathodique au voisinage de l'équilibre du système proposé

### IV.5.2 Calcul du potentiel standard apparent

Sur le voltampérogramme étudié (figure IV-8, courbe 1), nous avons considéré le point (A0) un état d'équilibre du système électrochimique du fait que d'une part le courant global traversant l'électrode est nul et d'autre part les espèces réagissantes à la surface d'électrode se trouvent à des concentrations non négligeables. A partir de cette hypothèse il paraît utile d'appliquer la relation de Nernst au point A0 telle que :

$$E_{(A0)} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left[ \frac{C_{M^{n+}}}{C_M} \right]_{A0}$$

En tenant compte de la relation (3.38) établie dans le chapitre III, il vient :

$$E_{(A0)} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{(m)_{A0}}{nF \sqrt{D_{M^{n+}}}}$$

Soit :

$$E^{o'} = E_{(A0)} - \frac{RT}{nF} \text{Ln}(m)_{A0} + \frac{RT}{nF} \text{Ln}(nF \sqrt{D_{M^{n+}}}) \quad (4.24)$$

Par application numérique, on trouve :

$$E^{o'} = 2,645551713 - \frac{RT}{nF} \text{Ln}(10,383814304) + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left( nF (10^{-5})^{\frac{1}{2}} \right) = 2,798778038 \text{ V}$$

Il s'ensuit de là :

$$\text{INIT} = \frac{nF}{RT} [E_i - E^{o'}] = \frac{nF}{RT} [1,859632323 - 2,798778038] = -24,96751373$$

$$\text{LIMIT} = \frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^{o'}] = \frac{nF}{RT} [2,988073535 - 2,798778038] = 5,032486283$$

### IV.5.3 Recherche du paramètre omg

Il convient à ce stade de déterminer le paramètre réduit omg à partir des diagrammes établis (figures IV-5-A,B,C ; IV-6-A, B, C ; IV-7-A, B, C).

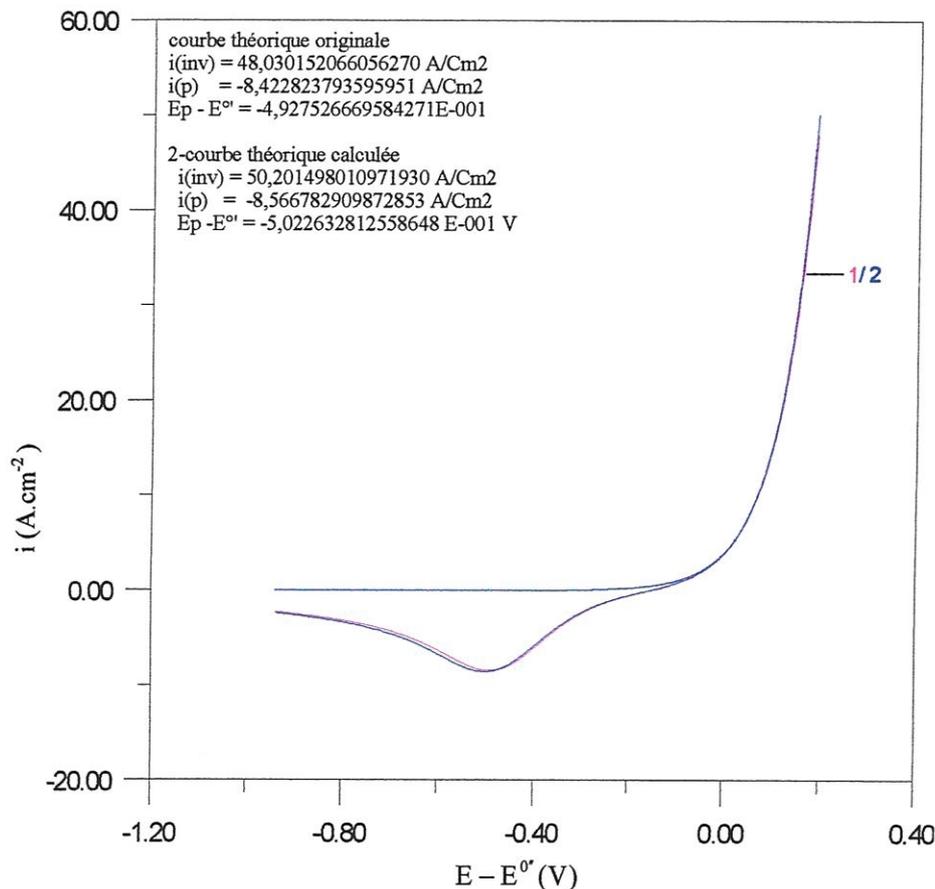
Selon les données utilisées à savoir :

$$\alpha = 0,5 ; \text{LIMIT} = 5 ; \frac{nF}{RT} [E_{(i=0)} - E_p] = \frac{nF}{RT} [-0,1544482865 - (-0,4927526669)] = 8,9939398989$$

la lecture sur le diagramme (figure IV-6-C) donne une valeur de  $\omega_{\text{mg}}$  égale à 1000.

En tenant compte des valeurs obtenues pour les paramètres calculés (INIT, LIMIT,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $n$ ,  $\delta$ ), le voltampérogramme calculé semble concordant avec la courbe voltampérométrique initialement proposée, c'est ainsi que le montrent la figure (IV-13).

Les résultats obtenus à partir de cette analyse nous laissent d'être confiant de la méthode appliquée et de pouvoir l'étendre à l'étude des voltampérogrammes expérimentaux relatifs aux systèmes électrochimiques quasi-réversibles insoluble-soluble.



**Figure IV-13** : Courbe 1 ( INIT = -25 ; LIMIT = 5 ;  $\delta = 0,1$  ;  $\alpha = 0,5$  ;  $\beta = 0,5$  ;  $\omega_{\text{mg}} = 1000$  )  
 Courbe 2 ( INIT = -24,96751373 ; LIMIT = 5,032486283 ;  $\delta = 0,106341383$  ;  
 $\alpha = 0,506741191$  ;  $\beta = 0,489362448$  ;  $\omega_{\text{mg}} = 1000$  )

### IV.6 Usage complémentaire des diagrammes

Suivant les figures(IV-3-A,B,C) on ne doit pas perdre de vue sur l'effet du paramètre  $\omega\gamma$ , obtenu à partir des diagrammes qui sont construits pour :  $\alpha + \beta = 1$ . Dans le cas où on se trouve avec des systèmes pour lesquels la somme ( $\alpha + \beta$ ) est différente de l'unité, de tels diagrammes deviennent inutiles du fait qu'une erreur sur la valeur de  $\log(\omega\gamma)$  conduit à une incertitude nette sur l'allure du voltampérogramme.

Donc, dans le but d'une étude rigoureuse permettant de se rapprocher mieux de la courbe étudiée (voltampérogramme expérimental), nous nous sommes proposés de corriger numériquement le paramètre  $\omega\gamma$ . La formule de la correction est déduite dans ce cas à partir des relations (4.13) et (4.16) telle que :

$$\omega\gamma_{(k)} = \frac{(A_{inv_{(k-1)}} + \text{som}_{inv_{(k-1)}}) \sqrt{\pi} \text{const} - y_{ve}}{C y_{ve} (\theta e^{\delta(k-1)})^\beta} \quad (4.25)$$

Relation où :

$y_{ve}$  : densité du courant expérimental relative à l'inversion de balayage de potentiel d'électrode.

$$C : \frac{1}{2\sqrt{\delta}}$$

$\text{som}_{inv}$  : expression de la somme de l'équation (4.13), correspondant à l'inversion de balayage de potentiel d'électrode.

$$\text{const} : nF \sqrt{D_{M^{n+}}} \left( v \frac{nF}{RT} \right)$$

$\theta$  : paramètre de l'expression (4.7) .

Nous gardons dans ce cas le principe de la correction utilisée précédemment pour  $E^{\circ'}$  (Chapitre III) tel que pour chaque correction de  $\omega\gamma$  nous développons la courbe théorique correspondante, pour vérifier ensuite ses caractéristiques avec la courbe étudiée (expérimentale). Dans le cas où la condition d'arrêt  $\zeta$  n'est pas encore remplie, nous nous trouverons avec une nouvelle itération de calcul pour le paramètre  $\omega\gamma$  jusqu'à ce qu'on atteigne une meilleure approche au voltampérogramme étudié. L'organigramme représentant cette procédure est sous le nom «w» (figure IV-14).

Les paramètres figurés dans l'organigramme «w» sont déterminés comme suit :

PI :  $\pi$

n : nombre d'électrons.

T : température.

v : vitesse de balayage de potentiel d'électrode.

R : constante molaire des gaz.

F : nombre de Faraday.

D1 : coefficient de diffusion des ions métalliques dans la solution.

AN1 :  $\alpha + \beta$ , représentant la somme des coefficients de transfert de charge anodique et cathodique.

AN2 :  $\beta$ , coefficient de transfert de charge cathodique.

$$\text{OMG} : \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} a}}{k^0}$$

KL : itération de calcul correspondant à l'inversion de balayage de potentiel.

yve : densité du courant expérimental donnée à l'inversion de balayage de potentiel .

yv : densité du courant calculé donnée à l'inversion de balayage de potentiel .

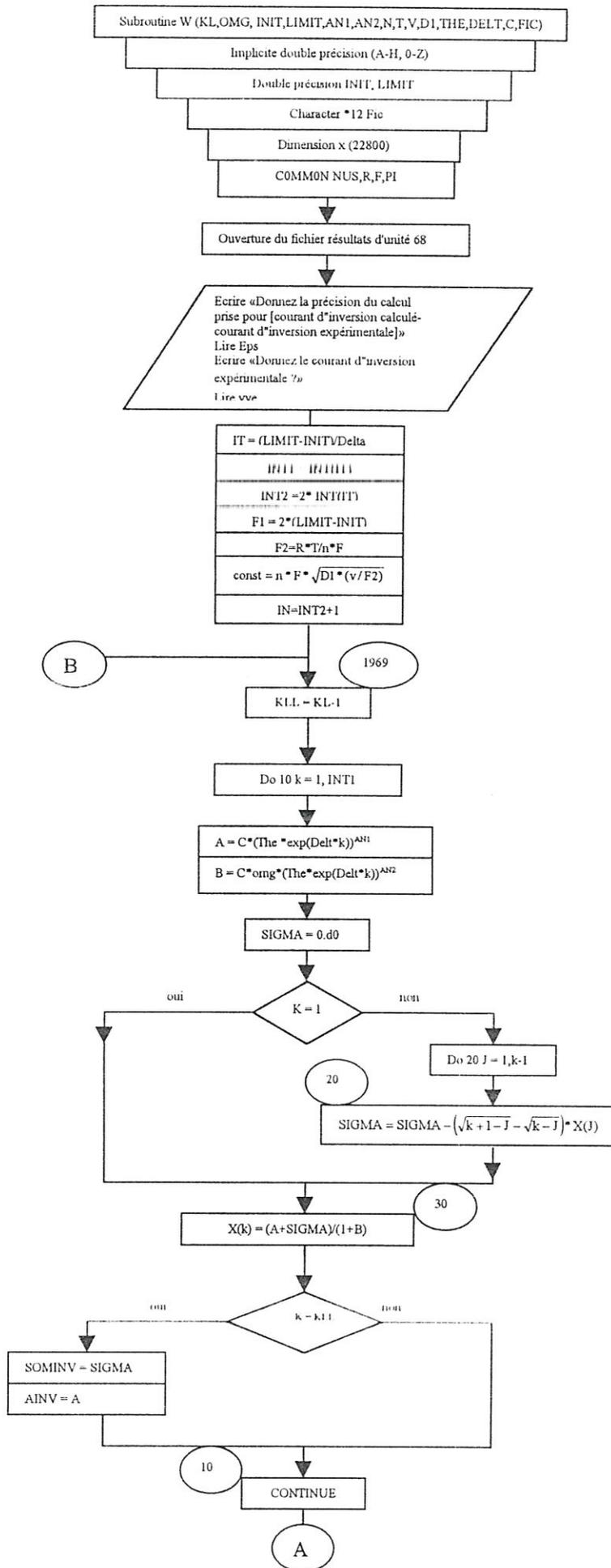
Delt :  $\delta$ , paramètre représentant le pas de calcul numérique.

The :  $\theta$ , paramètre de l'expression (3.d).

$$C : \frac{1}{2\sqrt{\delta}}$$

Sigma : expression de la somme de l'équation (4.13).

X(k) :  $\psi(k)$ , la fonction adimensionnelle de la densité de courant.



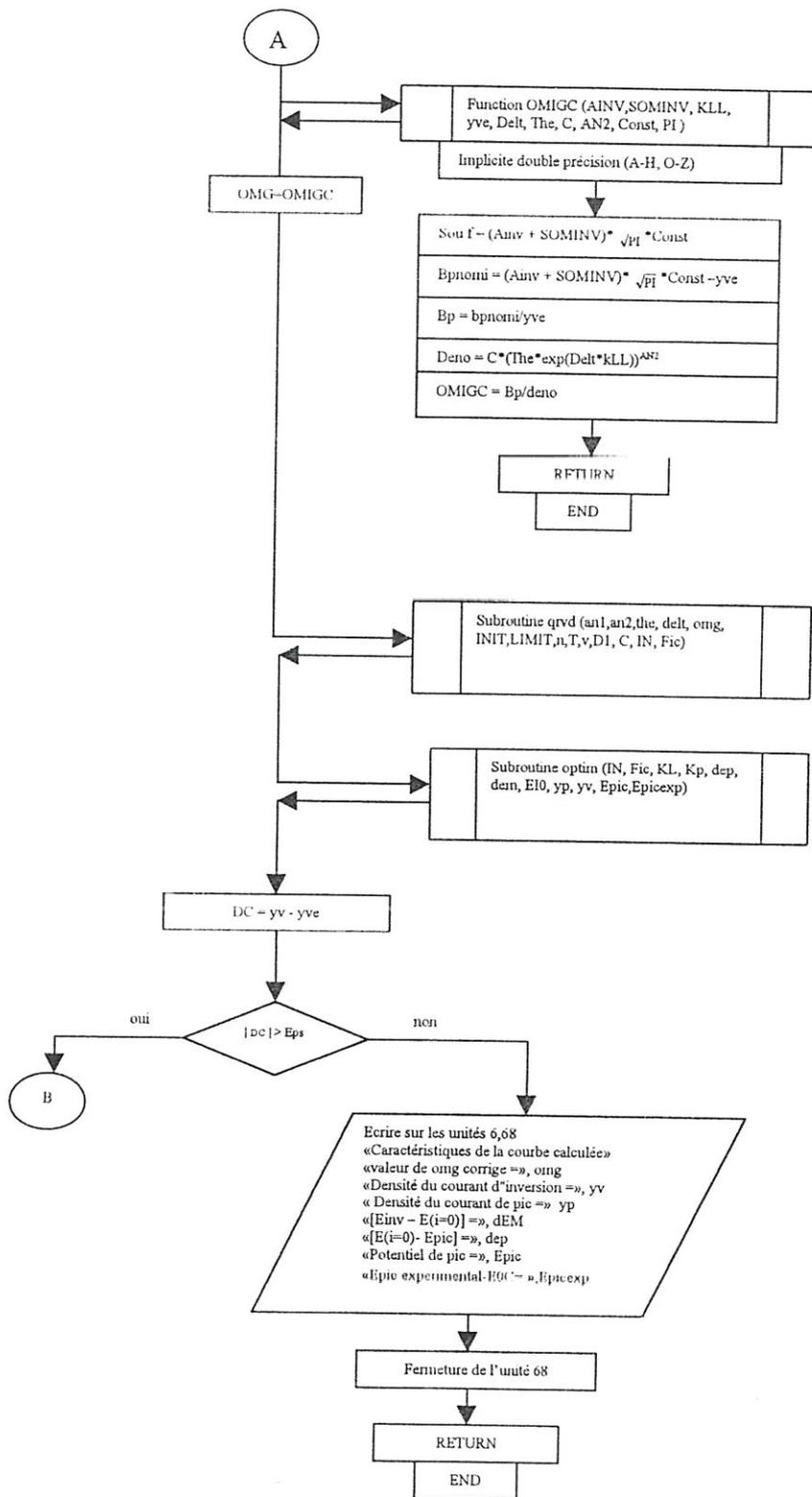


Figure IV-14 : Organigramme W pour la correction du paramètre omg

La validité de la procédure envisagée pour la correction de  $\omega_{mg}$ , s'illustre en faisant une application à un voltampérogramme théorique (figure IV-15) calculé selon les paramètres :

- Une température  $T = 600^\circ \text{C}$ .
- Un nombre d'électrons pour la réaction électrochimique  $n = 2$ .
- Un coefficient de diffusion des  $D_M^{n+} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- Une vitesse de balayage  $v = 0,5 \text{ V/s}$ .
- Un coefficient de transfert de charge anodique  $\alpha = 0,3$ .
- Un coefficient de transfert de charge cathodique  $\beta = 0,4$ .
- Un paramètre réduit  $\omega_{mg} = 100$ .
- Un potentiel réduit initial  $\text{INIT} = -40$ .
- Un potentiel réduit à l'inversion de balayage  $\text{LIMIT} = 10$ .
- Un pas de calcul  $\delta = 0,1$ .

L'usage du diagramme (IV-5-C) suivant les données :

$$\alpha = 0,3 ; \text{LIMIT} = 10 ; \frac{nF}{RT} [E_{i=0} - E_p] = 8,895757966$$

avec :

$$E_{i=0} - E^0 = -4,905868571 \text{E} - 002 \text{V} ; E_p - E^0 = -3,836700155 \text{E} - 001 \text{V}$$

permet d'obtenir une valeur de  $\omega_{mg}$  égale à 456958,4819.

Le voltampérogramme théorique (figure IV-16) calculé selon la nouvelle valeur de  $\omega_{mg}$  semble divergent du voltampérogramme initial (figure IV-15). Cependant, la correction numérique de ce paramètre nous a permis en effet d'aboutir au voltampérogramme initial, c'est ainsi que le montre la figure (IV-17) et le tableau (IV.2) .

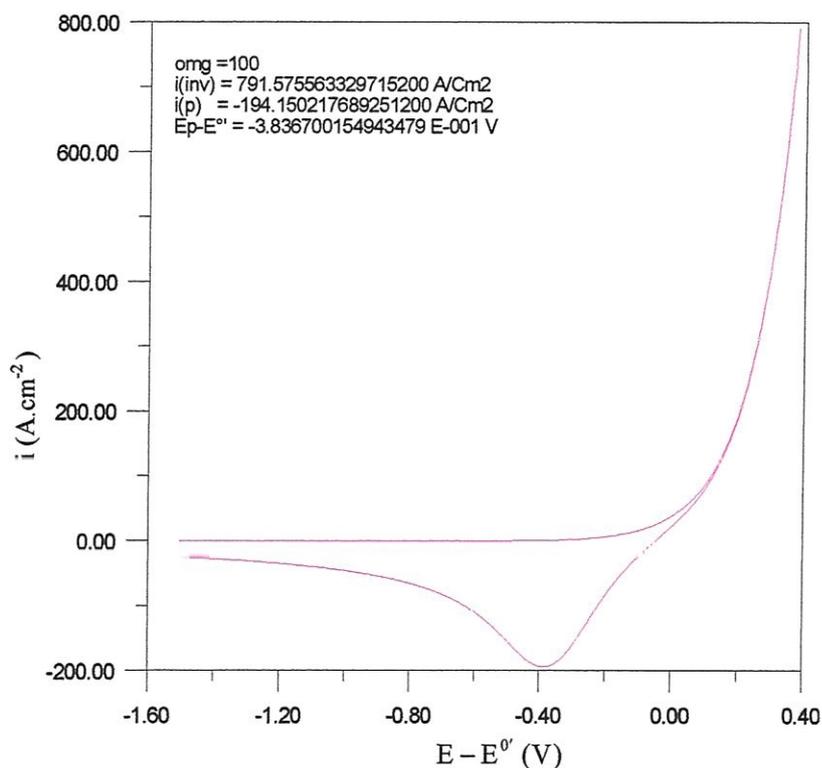


Figure IV-15 : voltampérogramme théorique calculé pour :  
 INIT=40 ; LIMIT=10 ;  $\omega = 100$  ;  $\alpha = 0,3$  ;  $\beta = 0,4$  ;  $D_{\text{M}}^{\text{n}+} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $T = 600^\circ \text{C}$  ;  $v = 0,5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $n = 2$

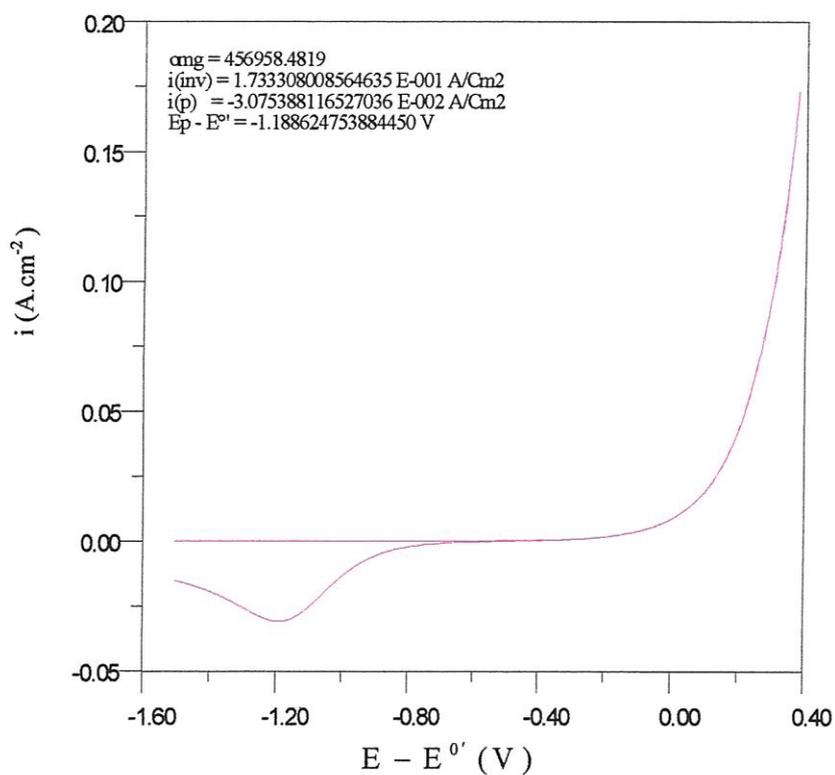
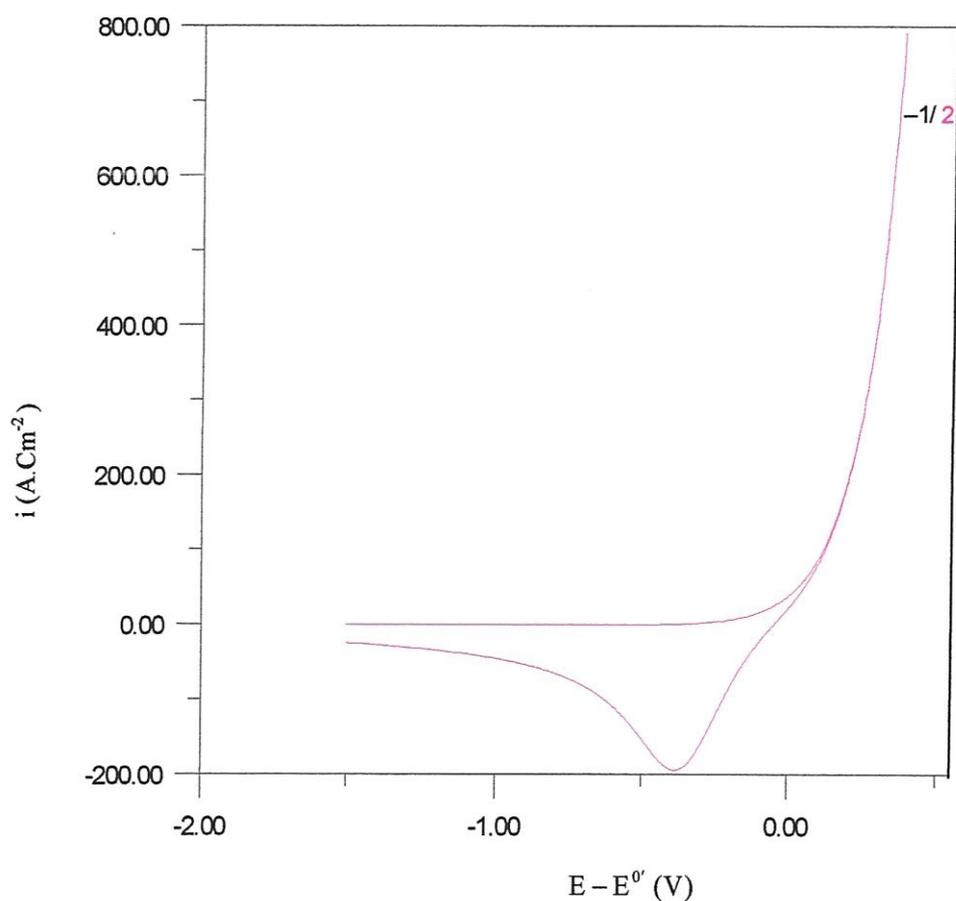


Figure IV-16 : voltampérogramme théorique calculé pour :  
 INIT=40 ; LIMIT=10 ;  $\alpha = 0,3$  ;  $\beta = 0,4$  ;  $D_{\text{M}}^{\text{n}+} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $T = 600^\circ \text{C}$  ;  $v = 0,5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $n = 2$  ;  $\omega = 456958,4819$ .

Condition d'arrêt $\zeta$	Valeur de $\omega_{\text{mg}}$ corrigé	Points caractéristiques du voltampérogramme
1E-001	100,000023273603400	$i_{\text{inv}} = 791,575379211690200 \text{ A/Cm}^2$ $i_{\text{p}} = -194,150169983354900 \text{ A/Cm}^2$ $E_{\text{p}} - E^{\text{O}'} = -3,836700154943479\text{E} - 001 \text{ V}$
1E-005	100,000000011213300	$i_{\text{inv}} = 791,575563241006900 \text{ A/Cm}^2$ $i_{\text{p}} = -194,150217666266100 \text{ A/Cm}^2$ $E_{\text{p}} - E^{\text{O}'} = -3,836700154943479\text{E} - 001 \text{ V}$

**Tableau IV.2** : Valeurs des points caractéristiques du voltampérogramme selon la valeur de  $\omega_{\text{mg}}$  corrigé.



**Figure IV-17** : comparaison du voltampérogramme théorique proposé (courbe 1) avec le voltampérogramme calculé (courbe 2) selon la valeur de  $\omega_{\text{mg}}$  corrigé.

**Conclusion**

## Conclusion

L'objectif de ce travail est l'étude théorique des voltampérogrammes relatifs à l'oxydoréduction des électrodes métalliques.

A propos de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier séparément le comportement des systèmes électrochimiques réversibles (chapitre III) et quasi-réversibles (chapitre IV).

L'étude bibliographique que nous avons effectuée (chapitre II), nous a montré que les systèmes électrochimiques quasi-réversibles n'ont fait l'objet que de très peu de travaux de recherche. Le traitement théorique de la voltampérométrie initié par Nicholson-Shain au cours de leur étude sur les systèmes soluble-soluble, a été adopté pour d'autres systèmes électrochimiques.

Pour les deux systèmes étudiés, nous avons d'abord formulé le phénomène d'interface métal-solution en se basant sur les équations de Fick relatives à la diffusion des ions métalliques en solution et aux équations cinétiques des systèmes réversibles et quasi-réversibles. La résolution numérique des modèles établis a fourni des voltampérogrammes théoriques décrivant le comportement réactionnel des systèmes électrochimiques insoluble-soluble.

Par ailleurs, nous avons poursuivi notre étude dans le but d'évaluer les paramètres caractéristiques des systèmes étudiés. La transformation des voltampérogrammes par semi-intégration nous l'avons trouvé un outil très utile dans ce cas. En effet, pour un système totalement réversible, nous avons trouvé que les deux courbes semi-intégrales de la densité du courant, établies lors des balayages aller et retour du potentiel d'électrode se superposent. Ceci constitue un bon critère de réversibilité, à partir duquel on peut se renseigner sur la réversibilité des systèmes étudiés.

S'agissant des systèmes réversibles nous nous sommes basés à l'aide du tracé logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant sur la détermination du nombre d'électrons  $n$ , contribuant à la réaction d'électrode ainsi que le potentiel standard apparent  $E^{0'}$  en utilisant les relations :

$$n = \frac{RT}{F} a$$

$$E^{0'} = \left[ \ln(nF\sqrt{D_{M^{n+}}}) - b \right] \frac{RT}{nF}$$

a et b sont respectivement la tangente et la constante du tracé logarithmique de la semi-intégrale de la densité du courant.

Nous signalons à ce stade que la valeur de n à utiliser pour le calcul de  $E^{0'}$  doit être prise telle qu'elle était calculée à partir de la tangente de la courbe logarithmique de la semi-intégrale du courant. En effet, nous avons trouvé que l'approximation de n à une valeur entière, conduit à une erreur remarquable sur la valeur de  $E^{0'}$ .

Pour s'assurer de la méthode d'analyse ainsi envisagée, nous l'avons d'abord appliqué à un voltampérogramme théorique proposé. Les résultats obtenus nous ont laissé d'être satisfaits de la méthode et nous ont permis donc de l'appliquer à des voltampérogrammes expérimentaux tracés sur des électrodes d'argent et de nickel dans le milieu LiF-NaF-KF. Suivant les résultats issus de cette étude, nous confirmons la réversibilité de ces deux systèmes électrochimiques. Les valeurs obtenues des couples (n,  $E^{0'}$ ) sont :

Pour l'argent :  $n = 1$ ,  $E^{0'}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 3,625/(K^+/K) \text{ V}$ .

Pour le nickel :  $n = 2$ ,  $E^{0'}_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = 2,300/(K^+/K) \text{ V}$ .

Quant aux systèmes quasi-reversibles, la méthode d'analyse n'était pas aussi simple que celle établie pour les systèmes réversibles. La difficulté du problème venant de la nécessité de déterminer plusieurs paramètres caractérisant le comportement réactionnel des systèmes en question, à savoir :

- Le nombre d'électrons n.
- Les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).
- Le potentiel standard apparent  $E^{0'}$ .
- La constante de vitesse standard  $k^0$ .

Pour cette raison, nous avons amélioré le programme informatique par le calcul de la courbe de polarisation  $\text{Ln}(i)-\eta$  et la courbe  $i-\eta$  (établie à des valeurs de surtension  $\eta$  près de l'équilibre de système) à partir desquelles on peut déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$ , n et la densité du courant d'échange  $i_0$ . Pour déterminer le paramètre  $E^{0'}$ , nous avons proposé la relation suivante :

$$E^{0'} = E_{(\Lambda_0)} - \frac{RT}{nF} \text{Ln}(m)_{\Lambda_0} + \frac{RT}{nF} \text{Ln}\left(nF\sqrt{D_{M^{n+}}}\right)$$

En considérant que  $A_0$  est un point représentant l'équilibre de système, il est situé à l'intersection d'un tel voltampérogramme avec l'axe des potentiels lors de balayage retour.

$m_{A_0}$  est la valeur de la semi-intégrale de la densité de courant en  $A_0$ .

Par ailleurs, nous avons construit des diagrammes théoriques qui permettent de déterminer la constante de vitesse standard  $k^0$ .

Cette méthode d'analyse nous l'avons validé à partir de son application à un voltampérogramme théorique proposé.

Nous pensons que notre travail propose une démarche bien adaptée à l'étude des voltampérogrammes relatifs aux systèmes électrochimiques insoluble-soluble. Il sera intéressant d'établir des équations mathématiques représentant les diagrammes que nous venons de construire, afin d'éviter de commettre les erreurs de lecture sur les valeurs de  $k^0$ .



---

## Références bibliographiques

- [1] L. Antropov, Electrochimie théorique, Ed. Mir (1979), Moscou.
- [2] J. Brenet, Energétique des générateurs électrochimiques, Ed. Lavoisier (1987), Paris.
- [3] J. Bosson, J. Guillon, Manipulations d'électrochimie, Ed. Masson (1972), Paris.
- [4] A. J. Bard et L. R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Ed. Masson (1983), Paris .
- [5] D. Halliday, R. Resnick, Physics, Ed. Wiley (1978), New York.
- [6] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ed. Ellis Horwood limited (1985), Chichester.
- [7] I. M. Klotz, Chemical thermodynamics, Benjamin (1964), New York.
- [8] K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Ed. Academic Press (1967), New York.
- [9] J. Besson, précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Marketing (1984), Paris.
- [10] K. J. Vetter, G. Manecke, Z. physik. Chem., 195 (1950), 337.
- [11] J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., 129 (1926), London.
- [12] E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem., 33 (1929), 842; 34 (1930), 1540.
- [13] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, tome 2, Ed. Masson (1993), Paris.
- [14] R. S. Nicholson et I. Shain, Anal. Chem., 36 (1964), 706-721.
- [15] D. Britz, Digital Simulation in Electrochemistry, Ed. Berlin Heidelberg (1981), New York.
- [16] J. E. D. Randles, Trans. Faraday soc., 44 (1948), 327.
- [17] A. Sevcik, Collect. Czech. Chem. Commun., 13 (1948), 349.
- [18] H. Matsuda et Y. Ayabe, Z. Elektrochem., 59 (1955), 494.
- [19] Y. P. Gokhshtein, Dokl. Akad. Nauk' sss-R, 126 (1959), 598.
- [20] W. H. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957), 6358.
- [21] R. S. Nicholson, Anal. Chem., 37 (1965), 1351.
- [22] Y. Kanzaki, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 51 (1974), 19.
- [23] Y. Kanzaki, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 47 (1973), 109.
- [24] T. Teharani, K. Itaya et A. J. Bard, Nouv. J. Chim., 2 (1978), 481.
- [25] A. M. Affoune, Thèse (1992), Grenoble.
- [26] Keith B. Oldham, J. Spanier, J. Electroanal. Chem., 26 (1970), 331-341.
- [27] A. Robin, J. Delépénay, Electrochimica acta, 37 (1992), 2433-2436.

# Annexes

## Annexe I

### La transformée de Laplace

#### § A.I.1 Propriétés de la transformée de Laplace

Nous résumons dans cette annexe les caractéristiques principales de la méthode utilisée pour la résolution des équations de Fick relatives à la diffusion.

- La transformée de Laplace en t d'une fonction F(t) est symbolisée par :

$L_t\{F(t)\}$ ,  $f(s)$  ou  $\bar{F}(s)$ . Elle est définie par :

$$L_t\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt . \quad (\text{A.I.1})$$

Le principe de cette méthode consiste à transformer la fonction originelle F(t) en une fonction f(s) d'une expression algébrique aisément soluble, le résultat obtenu est ensuite soumis à la transformation inverse pour donner la solution de l'équation originelle.

- La transformée de Laplace est caractérisée par :

$$L\{a F_1(t) + b F_2(t)\} = a f_1(s) + b f_2(s). \quad (\text{A.I.2})$$

- La transformée de Laplace appliquée aux dérivées de la fonction F(t) donne des fonctions algébriques de f(s) telles que :

$$L\{F^{(n)}(t)\} = s^n f(s) - s^{(n-1)}F(0) - s^{(n-2)}F'(0) - \dots - F^{(n-1)}(0) \quad (\text{A.I.3})$$

n est l'ordre de la dérivée.

- La transformée de Laplace laisse inchangés les opérateurs différentiels autres que ceux impliquant la variable de transformation telle que t :

$$L_t\left\{\frac{\partial F(x,t)}{\partial x}\right\} = \frac{\partial f(x,s)}{\partial x} \quad (\text{A.I.4})$$

- Beaucoup de transformées peuvent être obtenues directement à partir de la définition. D'autres sont obtenues par une approche indirecte. Les fonctions les plus courantes sont indiquées dans le tableau I.

F(t)	f(s)
A(constant)	A/s
$e^{-at}$	$1/(s + a)$
$\sin at$	$a/(s^2 + a^2)$
$\cos at$	$s/(s^2 + a^2)$
$\sinh at$	$a/(s^2 - a^2)$
$\cosh at$	$s/(s^2 - a^2)$
t	$1/s^2$
$t^{(n-1)}/(n-1)!$	$1/s^n$
$(\pi t)^{-1/2}$	$1/s^{1/2}$
$2(t/\pi)^{1/2}$	$1/s^{3/2}$
$\frac{x}{2(\pi kt^3)^{1/2}} [\exp(-x^2/4kt)]$	$e^{-Bx}$ , où $B = (s/k)^{1/2}$
$\left(\frac{k}{\pi t}\right)^{1/2} [\exp(-x^2/4kt)]$	$e^{-Bx}/B$
$\operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$	$e^{-Bx}/S$
$2\left(\frac{kt}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-x^2/4kt) - x \operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$	$e^{-Bx}/sB$
$\exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at^{1/2})$	$\frac{1}{s^{1/2}(s^{1/2} + a)}$

Tableau I : Transformées de Laplace des fonctions courantes

Dans le cas où la transformée inverse des fonctions ne peut être obtenue directement à partir du tableau I, elle s'obtient le plus souvent par l'intégrale de convolution<sup>[1]</sup>, telle que :

$$L_1^{-1}\{f_1(s).f_2(s)\} = F_1(t) * F_2(t) = \int_0^t F_1(t-\tau).F_2(\tau)d\tau. \quad (\text{A.I.5})$$

La notation  $F_1(t) * F_2(t)$ , symbolise l'intégrale de convolution de  $F_1(t)$  et  $F_2(t)$ .

### § A.I.2 Résolution des équations différentielles par la transformée de Laplace :

La résolution des équations aux dérivées partielles par la transformée de Laplace conduit en général à des équations de la forme :

$$s^2 \bar{C}(s) - sC(0) - C'(0) - a^2 \bar{C}(s) = -b/s$$

a et b sont des constantes.

Soit :

$$\bar{C}(s) = \frac{s^2 C(0) + s C'(0) - b}{s(s-a)(s+a)} \quad (\text{A.I.6})$$

La recherche de la solution  $C(x)$  consiste à simplifier l'expression (A.I.6) en une forme de série respectant les règles suivantes <sup>[2,3]</sup> :

- Si un facteur linéaire  $(as + b)$  intervient n fois au dénominateur, on lui fait correspondre une somme de n fractions rationnelles telles que :

$$\frac{A_1}{as+b} + \frac{A_2}{(as+b)^2} + \dots + \frac{A_n}{(as+b)^n} \quad (\text{A.I.7})$$

$A_i$  sont des constantes.

- Si un facteur quadratique  $(as^2 + bs + d)$  intervient n fois au dénominateur, on lui fait correspondre une somme de n fractions rationnelles telles que :

$$\frac{\Lambda_1 s + B_1}{as^2 + bs + d} + \frac{\Lambda_2 s + B_2}{(as^2 + bs + d)^2} + \frac{\Lambda_3 s + B_3}{(as^2 + bs + d)^3} + \dots + \frac{\Lambda_n s + B_n}{(as^2 + bs + d)^n} \quad (\text{A.I.8})$$

La transformée de la solution  $\bar{C}(s)$  peut être ainsi écrite sous la forme :

$$\bar{C}(s) = \frac{s^2 C(0) + s C'(0) - b}{s(s-a)(s+a)} = \frac{A_1}{s} + \frac{A_2}{(s-a)} + \frac{A_3}{(s+a)} \quad (\text{A.I.9})$$

En multipliant cette relation par  $s$  et en posant  $s = 0$ , il vient :

$$A_1 = \frac{b}{a^2}.$$

A l'aide des fonctions tablées, la solution générale de l'équation (A.I.6) est ainsi :

$$C(x) = \frac{b}{a^2} + A_2 e^{ax} + A_3 e^{-ax} \quad (\text{A.I.10})$$

L'évaluation des paramètres  $A_2$  et  $A_3$  dépend dans ce cas des conditions aux limites utilisées pour la résolution de problème.

## Annexe II

### La semi-intégrale

L'opérateur  $\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}$  représentant la semi-intégrale de la fonction  $F(t)$  tel que :

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} F(t) = m(t) \quad (\text{A.II.1})$$

est un cas particulier de l'opérateur généralisé <sup>[4]</sup>  $\frac{d^q}{[d(t-a)]^q}$ .

$a$  est la borne inférieure du domaine d'intégration.

$q$  est un nombre quelconque .

- Lorsque  $q$  est un nombre positif, l'opérateur se réduit à un opérateur différentiel.

- Lorsque  $q$  est un nombre négatif, l'opérateur sera équivalent à une intégrale.

La définition couramment utilisée pour l'opérateur généralisé revient proprement à Grünwald<sup>[5]</sup> tel que :

$$\frac{d^q}{d(t-a)^q} F(t) \approx \left\{ \frac{N^q}{[t-a]^q} \sum_{j=0}^{N-1} G_j(q) F\left(t - \frac{jt}{N} + \frac{ja}{N}\right) \right\} \quad (\text{A.II.2})$$

$$G_j(q) = \frac{\Gamma(j-q)}{\Gamma(-q)\Gamma(j+1)} \quad (\text{A.II.3})$$

$\Gamma$  est la fonction gamma<sup>[6]</sup> dont les propriétés sont:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(n+1) = (n+1)!$$

Le cas rencontré dans notre étude correspond à :

$$a = 0 \text{ et } q = -\frac{1}{2}$$

Il en découle ainsi pour la fonction de la densité de courant  $i(t)$ :

$$\frac{d^{-\frac{1}{2}}}{dt^{-\frac{1}{2}}} i(t) \approx \frac{N^{-\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}} \sum_{j=0}^{N-1} G_j \left(-\frac{1}{2}\right) i\left(t - \frac{jt}{N}\right) \quad (\text{A.II.4})$$

la semi-intégrale de  $i(t)$  définie par  $m(t)$  prend ainsi la forme :

$$m(t) \approx \left(\frac{t}{N}\right)^{1/2} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\Gamma\left(j + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \Gamma(j+1)} i\left(t - \frac{jt}{N}\right) \quad (\text{A.II.5})$$

Le calcul numérique de cette expression consiste à subdiviser l'intervalle de temps relatif à la variation de la fonction  $i(t)$ , à des sous-intervalles équidistants d'un pas  $\Delta t$  tel que :

$t = k\Delta t$ ,  $k$  varie de 0 à  $N$ .

$N$  étant le nombre total des sous intervalles  $\Delta t$ .

La fonction  $m(t)$  devient ainsi :

$$m(k\Delta t) = \frac{\sqrt{\Delta t}}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=0}^{k-1} \frac{\Gamma\left(j + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(j+1)} i(\Delta t(k-j)) \quad (\text{A.II.6})$$

Posons  $k-j = J$

Il s'ensuit de là :

$$m(k\Delta t) = \frac{\sqrt{\Delta t}}{\sqrt{\pi}} \sum_{J=1}^k \frac{\Gamma\left(k-J + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(k-J+1)} i(J\Delta t) \quad (\text{A.II.7})$$

Soit :

$$m(k\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{J=1}^k \frac{\Gamma\left(k-J + \frac{1}{2}\right)}{(k-J)!} \sqrt{\Delta t} i(J\Delta t) \quad (\text{A.II.8})$$

**Références bibliographiques des annexes**

- [1] Murray R. Spiegel, Transformées de Laplace, Ed. McGraw-Hill Inc (1965), New York.
- [2] T. S. Peterson, Calculus, Ed. Harper (1960), New York.
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Ed. Masson (1983), Paris.
- [4] Keith B. Oldham, J. Spanier, J. Electroanal. Chem., 26 (1970) 331-341.
- [5] A. K. Grünwald, Z. Math. Phys., 12 (1867) 441.
- [6] A. Nikiforov, V. Ouvarov, Fonctions spéciales de la physique mathématique, Ed. Mir (1983), Moscou.

## Résumé

Ce travail, consacré à l'étude des voltampérogrammes relatifs à l'oxydoréduction d'une électrode métallique, a été réalisé selon les étapes suivantes :

- Modélisation du phénomène d'interface métal-solution suivant une oxydoréduction réversible et quasi-réversible des systèmes électrochimiques  $M / M^{n+}$ .
- Transformation des voltampérogrammes par semi-intégration.
- Etablissement des diagrammes théoriques en fonction des paramètres :
  - coefficient de transfert de charge  $\alpha$ .

- Paramètre cinétique réduit  $\omega = \frac{\sqrt{\pi D_{M^{n+}} \frac{nF}{RT} v}}{K^0}$ .

- Potentiel réduit d'inversion  $\frac{nF}{RT} [E_{inv} - E^0]$

Ces diagrammes permettent de déterminer la constante de vitesse standard  $K^0$  pour les systèmes  $M / M^{n+}$  d'une cinétique lente.

- Analyse des voltampérogrammes relatifs aux électrode d'argent et de nickel dans LiF- NaF-KF.

### Mots clés

Modélisation – Voltampérogramme – Semi-intégrale - Oxydoréduction - Ag - Ni.