

SHORT COMMUNICATION

**Méthode simple de résolution des équations intégrales décrivant les courbes de la voltampérométrie cyclique ou triangulaire**

YANNIS CHRYSOULAKIS, MARIA IATRELLI, SOFIA KALOGEROPOULOU, ATHINA ALEXOPOULOU

Laboratoire de Chimie Physique, Ecole Polytechnique d'Athènes, 42 rue Patission, Athènes, Grèce

Received 26 April 1984

**1. Introduction**

Depuis les dernières années la méthode de la voltampérométrie cyclique ou triangulaire constitue un outil de recherche puissant dans l'étude des divers schémas cinétiques qui décrivent les phénomènes électrochimiques.

Ramamurthy et Rangarajan [1] présentent l'ensemble de la littérature concernée ainsi qu'un processus d'analyse appelé 'Gaussian quadrature analysis' relatif à l'évaluation des courbes voltampérométriques théoriques  $I-E$ .

Nous présentons ici une méthode simple de résolution de l'équation intégrale proposée par Nicholson et Shain [2] dans le cas d'une réaction réversible, le dépôt formé étant soluble:  $OX + ne^- \rightleftharpoons Red$ .

**2. Présentation de la méthode**

La forme finale de l'équation intégrale adimensionnelle proposée [2] est la suivante:

$$\int_0^{at} \frac{X(z)dz}{(at-z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \gamma\Theta S_{a\lambda}(at)} \tag{1}$$

où  $at = (nFvt/RT) = (nF/RT)(E_i - E)$ ;  $E_i$  est la tension initiale;  $v$  est la vitesse de balayage en tension;  $\gamma = (D_{Ox}/D_{Red})^{1/2}$ ;  $\Theta = \exp [(nF/RT)(E_i - E^0)]$ ;  $E^0$  est le potentiel standard et  $S_{a\lambda}(at)$  est  $e^{-at}$  pour  $at \leq a\lambda$  et  $e^{at-2a\lambda}$  pour  $at \geq a\lambda$  ( $\lambda$  représentant le temps d'inversion du balayage en tension (Fig. 1)). En posant  $y(\xi) = X(z)$  et  $x = at$  L'équation intégrale 1 se présente sous la forme:

$$\int_0^x \frac{y(\xi)d\xi}{(x-\xi)^{1/2}} = F(x) \tag{1a}$$

$$F(x) = \frac{1}{1 + \gamma\Theta S_{a\lambda}(at)} \tag{2}$$

qui est une équation intégrale de Abel [3] dont la solution est:

$$y(x) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dx} \left[ \int_0^x \frac{F(\xi)}{(x-\xi)^{1/2}} d\xi \right] \tag{3}$$

Dans le but de lever le caractère indéfini dans le cas où  $\xi = x$  nous intégrons deux fois par partie, ce qui donne:

$$\begin{aligned} y(x) &= \frac{1}{\pi} \frac{d}{dx} \left[ \int_0^x F(\xi) d[-2(x-\xi)^{1/2}] \right] = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dx} \left[ -2F(\xi)(x-\xi)^{1/2} \Big|_{\xi=0}^{\xi=x} + 2 \int_0^x (x-\xi)^{1/2} dF(\xi) \right] \\ &= \frac{2}{\pi} \frac{d}{dx} \left[ F(0)(x)^{1/2} + \int_0^x (x-\xi)^{1/2} F'(\xi) d\xi \right] = \frac{2}{\pi} \left[ F(0) \frac{1}{2(x)^{1/2}} + \frac{d}{dx} \int_0^x (x-\xi)^{1/2} F'(\xi) d\xi \right] \end{aligned}$$

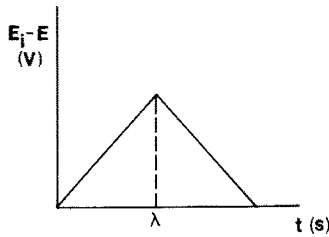


Fig. 1. Variation triangulaire du potentiel en fonction du temps.  $E_1$  est le potentiel initial;  $\lambda$  temps d'inversion du balayage en tension.

$$= \frac{2}{\pi} \left[ F(0) \frac{1}{2(x)^{1/2}} - \frac{2}{3} \frac{d}{dx} \int_0^x F'(\xi) d(x-\xi)^{3/2} \right] = \frac{2}{\pi} \left\{ F(0) \frac{1}{2(x)^{1/2}} + \frac{2}{3} \frac{d}{dx} \left[ F'(0)x^{3/2} \right. \right. \quad (4)$$

$$\left. \left. + \int_0^x (x-\xi)^{3/2} F''(\xi) d\xi \right] \right\} = \frac{2}{\pi} \left[ F(0) \frac{1}{2(x)^{1/2}} + F'(0)(x)^{1/2} + \frac{2}{3} \frac{d}{dx} \int_0^x (x-\xi)^{3/2} F''(\xi) d\xi \right]$$

En appliquant l'équation de Leibnitz selon laquelle:

$$\frac{d}{dx} \int_{a(x)}^{\beta(x)} \phi(x, \xi) d\xi = \int_{a(x)}^{\beta(x)} \frac{\partial \phi(x, \xi)}{\partial x} d\xi + \phi[x, \beta(x)] \frac{d\beta}{dx} - \phi[x, a(x)] \frac{da}{dx} \quad (5)$$

et en tenant compte qu'ici  $a = 0$  et  $\beta(x) = x$

$$\phi[x, a(x)] \frac{da}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad \phi[x, \beta(x)] \frac{d\beta}{dx} = 0$$

Nous obtenons la solution finale:

$$(\pi)^{1/2} y(x) = \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \left[ \frac{F(0)}{2(x)^{1/2}} + F'(0)(x)^{1/2} + \int_0^x (x-\xi)^{1/2} F''(\xi) d\xi \right] \quad (6)$$

Dans le cas d'une réduction cathodique  $S_{a\lambda}(at) = e^{-at}$ . En remplaçant cette valeur de  $S_{a\lambda}(at)$  dans L'équation 2, nous obtenons:

$$F(x) = \frac{1}{1 + \gamma\Theta e^{-x}}$$

$$F(0) = \frac{1}{1 + \gamma\Theta}$$

$$F'(0) = \frac{\gamma\Theta}{(1 + \gamma\Theta)^2}$$

$$\text{et } F''(\xi) = \frac{\gamma\Theta e^{-\xi} (\gamma\Theta e^{-\xi} - 1)}{(1 + \gamma\Theta e^{-\xi})^3}$$

alors que dans le cas d'une oxydation où  $S_{a\lambda}(at) = e^{at-2a\lambda}$

$$F(x) = \frac{1}{1 + \gamma\Theta e^{x-2a\lambda}}$$

$$F(0) = \frac{1}{1 + \gamma\Theta e^{-2a\lambda}}$$

$$F'(0) = \frac{-\gamma\Theta e^{-2a\lambda}}{(1 + \gamma\Theta e^{-2a\lambda})^2}$$

$$F''(\xi) = \frac{\gamma\Theta e^{(\xi-2a\lambda)} [\gamma\Theta e^{(\xi-2a\lambda)} - 1]}{[1 + \gamma\Theta e^{(\xi-2a\lambda)}]^3}$$

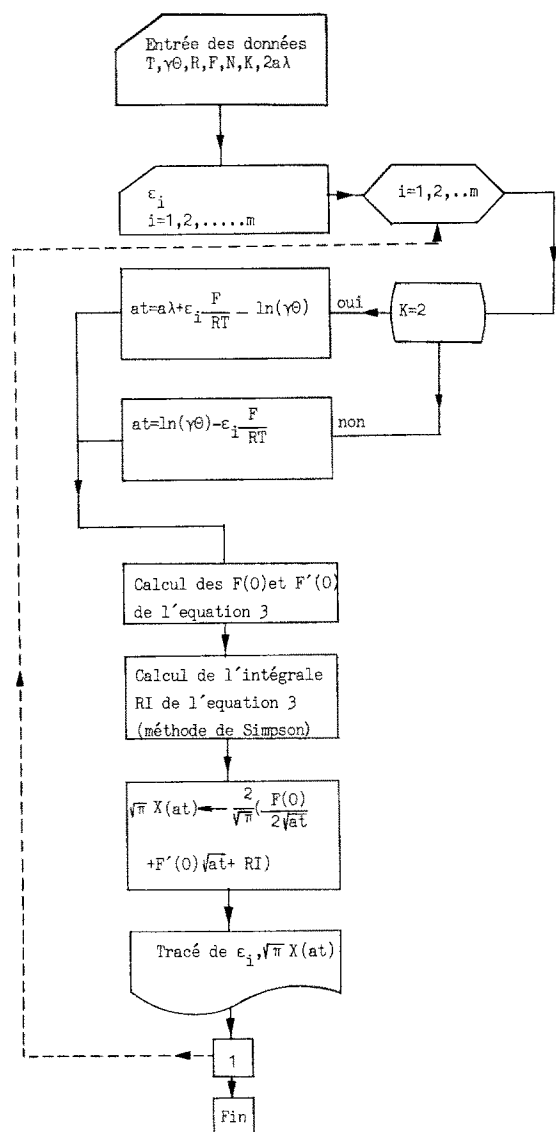


Fig. 2. Organigramme du calcul d'un voltampérogramme dans le cas d'un système réversible entre espèces solubles. N est l'indice pour le calcul de l'intervalle dans l'intégration de Simpson; K est l'indice qui prend la valeur '1' pour le processus cathodique et la valeur '2' pour le processus anodique;  $\epsilon = (E - E_{1,2})n$ .

L'équation finale peut être calculée en remplaçant les valeurs de  $F(x)$ ,  $F(0)$ ,  $F'(0)$  et  $F''(\xi)$  suivant le processus à étudier (réduction cathodique ou oxydation anodique). Nous l'avons calculé à l'aide du calculateur PDP 11/03; le calcul de l'intégrale:  $\int_0^x (x - \xi)^{1/2} F''(\xi) d\xi$  ayant été réalisé par la méthode de Simpson sur des intervalles égaux à 0.05. Fig. 2 présente l'organigramme du calcul d'un voltampérogramme dans le cas d'un système réversible entre espèces solubles.

### 3. Résultats et discussion

Le Tableau 1 contient les valeurs  $(\pi)^{1/2} y(x)$  en tenant compte de la valeur de  $\ln \gamma \Theta = 6.5$  à  $T = 25^\circ \text{C}$  [2] pour comparer nos résultats à ceux de Nicholson et Shain présentés également à la troisième colonne. Les valeurs  $(\pi)^{1/2} y(x)$  sont rapportées à  $(E - E_{1,2})n$  suivant la formule:

$$(E - E_{1,2})n = \frac{RT}{F} [\ln \gamma \Theta + \ln S_{a\lambda}(at)] [2] \tag{7}$$

Tableau 1. Fonction due courant  $(\pi)^{1/2} X(at)$  pour une réaction électrochimique réversible entre espèces solubles

$(E - E_{1/2})n$ (mV)	$(\pi)^{1/2}y(x) = (\pi)^{1/2}X(at)$	$(\pi)^{1/2}X(at)$ [2]	$(E - E_{1/2})n$ (mV)	$(\pi)^{1/2}y(x) = (\pi)^{1/2}X(at)$	$(\pi)^{1/2}X(at)$ [2]
120	0.009 22	0.009	-5	0.401 62	0.400
100	0.019 69	0.020	10	0.419 10	0.418
80	0.041 50	0.042	15	0.432 28	0.432
60	0.084 51	0.084	20	0.441 08	0.441
50	0.117 81	0.117	25	0.445 66	0.445
45	0.137 95	0.138	-28.50	0.446 53	0.4463
40	0.160 47	0.160	30	0.446 36	0.446
35	0.185 28	0.185	35	0.443 66	0.443
30	0.212 07	0.211	40	0.438 12	0.438
25	0.240 44	0.240	50	0.420 94	0.421
20	0.269 78	0.269	-60	0.399 03	0.399
15	0.299 34	0.298	80	0.352 67	0.353
10	0.328 23	0.328	100	0.312 09	0.312
5	0.355 49	0.355	120	0.279 89	0.280
0	0.380 22	0.380	150	0.244 60	0.245

D'une manière analogue, l'étude d'autres schémas cinétiques pourrait être envisagée à la condition que l'équation intégrale qui les décrit puisse prendre la forme de L'équation 1a où  $F(x)$  présente une fonction tonne et  $y(x)$  la fonction demandée.

#### 4. Exemple expérimental

Dans le but d'illustrer l'importance de la comparaison du voltampérogramme théorique avec le tracé  $E(I)$  expérimental, nous présentons l'exemple suivant concernant la réduction des ions de l'aluminium ainsi que la réoxydation du produit cathodique formé sur électrode d'argent ( $S_{Ag}: 19.83 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) à  $450^\circ \text{ C}$  dans une solution de chlorures et fluorures fondus (par exemple NaCl, KCl, LiCl et LiF) avec  $C_{AlCl_3}^0 = 13.6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  et  $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ .

Il s'agit d'un système réversible [4] car d'une part les valeurs des tensions  $e_{p_c}$ ,  $e_{p_a}$  sont indépendantes de la vitesse de balayage, d'autre part  $|e_{p_c} - e_{p_a}| = 0.065 \text{ V}$  est très voisine de la valeur théorique correspondante à la même température  $|e_{p_c} - e_{p_a}|_{\text{théor.}} = 0.068 \text{ V}$  pour un système réversible avec échange de deux électrons.

La chute ohmique est considérée comme négligeable.

D'autre part  $(I_{p_a}/I_{p_c})_{\text{exp}} = 0.85$  et  $(I_{p_a}/I_{p_c})_{\text{théor.}} = 1$

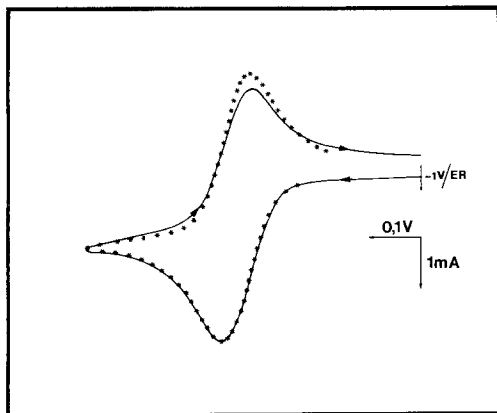


Fig. 3. Oxydoréduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes  $E(I)$  pour une électrode d'argent. ( $S_{Ag}: 19.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ), dans le bain d'électrolyse NaCl-KCl-LiCl-LiF, à  $450^\circ \text{ C}$ .  $C_{AlCl_3}^0 = 13.6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ . Cycle de balayage  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -1.65 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ ; (électrode de référence) ER: Ag/AgCl; \* Voltampérogramme théorique correspondant à un transfert électrochimique rapide entre espèces solubles.

Fig. 3 présente le voltampérogramme théorique qui a été tracé en faisant coïncider  $(I_{pc})_{\text{exp}}$  et  $(I_{pc})_{\text{théor.}}$  et en utilisant la valeur de  $n$  calculée avec la méthode de la semi-intégration à partir de la courbe expérimentale [4].

La comparaison des voltampérogrammes théorique et expérimental confirme le diagnostic établi quant à la réversibilité du système étudié.

### Bibliographie

- [1] A. C. Ramamurthy et S. K. Rangarajan, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 111.
- [2] R. S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
- [3] F. G. Tricomi, 'Integral Equations', Interscience, New York (1957) 39.
- [4] Y. Chryssoulakis et S. Kalogeropoulou, *J. Appl. Electrochem.* in press (1985).