

# BIFURCATION DE HOPF D'UN MÉCANISME D'OXYDATION-DÉPASSIVATION D'UN MÉTAL

J.-P. DIARD<sup>1</sup>, C. MONTELLA<sup>2</sup>

*1 UMR 5631 CNRS-INPG, associé à l'UJF,  
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de  
Grenoble, Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et  
Interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères,  
France. erase@lepmi.inpg.fr*

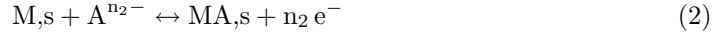
*2 Membre de l'Institut des Sciences et Techniques de Grenoble*

## Résumé

On étudie un mécanisme d'oxydation-dépassivation d'un métal dans le cadre des hypothèses de Frumkin. Ce mécanisme présente une courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode non triviale en forme de S ou de S complexe. Un domaine de tension d'électrode existe où la résistance de polarisation est négative pour des valeurs du paramètre de Frumkin suffisamment négative. On montre que la commande en courant de ce mécanisme peut mener à des oscillations dues à la présence d'une bifurcation de Hopf lorsque la valeur de la capacité de double couche est suffisamment élevée.

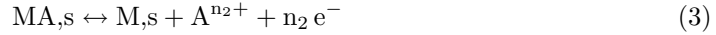
# 1 Mécanisme d'oxydation-dépassivation

D. Schuhmann [18] a proposé un mécanisme de dissolution-passivation à deux étapes:



où  $s$  et  $M,s$  dénotent les sites libres. La première étape décrit l'oxydation de la surface nue du métal et la seconde l'adsorption de l'espèce  $A$ .

Soit le mécanisme obtenu en changeant la seconde étape (Éq. 2) par la réaction de dépassivation:



L'électrode est recouverte par l'adsorbat  $A$  pour les tensions d'électrodes très négatives où l'électrode est passive (Fig. 1). Le taux de recouvrement en adsorbat décroît et l'électrode se dépassive lorsque la tension d'électrode augmente.

La concentration interfaciale en espèce  $A^{n_2+}$  est supposée constante dans l'électrolyte et égale à la concentration standard de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . La densité de courant faradique adimensionnelle  $\Psi_F(\tau)$  est donnée par:

$$\Psi_F(\tau) = j_F(\tau)/(n_2 F \Gamma k^\circ_2) = \Psi_1(\tau) + \Psi_2(\tau) \quad (4)$$

où  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sont les densités de courant adimensionnelles de la première et de la seconde étape avec  $\tau = k^\circ_2 t$ .  $k^\circ_2$  est la constante standard de vitesse de l'étape de dépassivation et  $\Gamma$  la densité de sites surfaciques. La première étape, dont le déroulement ne modifie pas le taux de recouvrement en adsorbat, est supposée cinétiquement irréversible et l'on a:

$$\Psi_1(\tau) = j_1(\tau)/(n_2 F \Gamma k^\circ_2) = \Lambda (1 - \theta(\tau)) \exp(\alpha_{o1} n_1 \xi(\tau)) \quad (5)$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement en adsorbat,  $\xi$  est la tension adimensionnelle donnée par:

$$\xi(\tau) = f(E(\tau) - E^\circ_2) ; f = F/(RT) \quad (6)$$

et:

$$\Lambda = n_1 k_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f E^\circ_2)/(n_2 k^\circ_2) \quad (7)$$

$\alpha_{o1}$  est le facteur de symétrie dans le sens de l'oxydation,  $E^\circ_2$  est le potentiel standard de la seconde étape.

Supposant que les constantes de vitesse de la seconde étape varient avec le taux de recouvrement en adsorbat selon les hypothèses de Frumkin, la densité de courant adimensionnelle de la seconde étape est donnée par:

$$\Psi_2(\tau) = j_2(\tau)/(n_2 F \Gamma k^\circ_2) = \theta(\tau) \exp(\alpha_{o2} n_2 \xi(\tau) + g(\theta(\tau) - 1/2)/2) - (1 - \theta(\tau)) \exp(-\alpha_{r2} n_2 \xi(\tau) - g(\theta(\tau) - 1/2)/2) \quad (8)$$

$g$  est le paramètre d'interaction de Frumkin,  $g > 0$  ( $g < 0$ ) correspond à des interactions répulsives (attractives) entre les espèces adsorbées et  $g = 0$  correspond à l'isotherme de Langmuir. La valeur de  $g$  est choisie négative pour les interactions attractives, convention dominante dans la littérature, de signe opposé à sa définition originale [5, 17].

L'équation différentielle d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat est donnée par:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\Psi_2(\tau) \quad (9)$$

et la densité de courant totale  $\Psi(\tau)$  par:

$$\Psi(\tau) = \Psi_F(\tau) + K_{dc} \frac{d\xi}{d\tau} \quad (10)$$

où  $K_{dc}$  est la capacité de double couche adimensionnelle avec:

$$K_{dc} = C_{dc}/(n_1 n_2 f F \Gamma) \quad (11)$$

## 2 État stationnaire

Dans les conditions stationnaires  $d\theta/d\tau = 0$ ,  $\Psi_2 = 0$  et  $\Psi = \Psi_1 = \Psi_F$ . Tout état stationnaire correspond à l'équilibre pour l'étape de dépassivation (Éq. 3). L'expression classique de la tension adimensionnelle  $\xi$  en fonction du taux de recouvrement  $\theta$  s'obtient à partir des Éqs. (8) et (9) [8, 14, 15]:

$$\xi(\theta) = \frac{1}{n_2} \ln \left( \frac{1-\theta}{\theta} \right) - \frac{g}{n_2} \left( \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (12)$$

qui, combinée avec l'Éq. (13):

$$\Psi_F(\theta) = \Psi_1(\theta) = \Lambda (1 - \theta) \exp(\alpha_{o1} n_1 \xi(\theta)) \quad (13)$$

constitue l'équation paramétrique de la courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode.

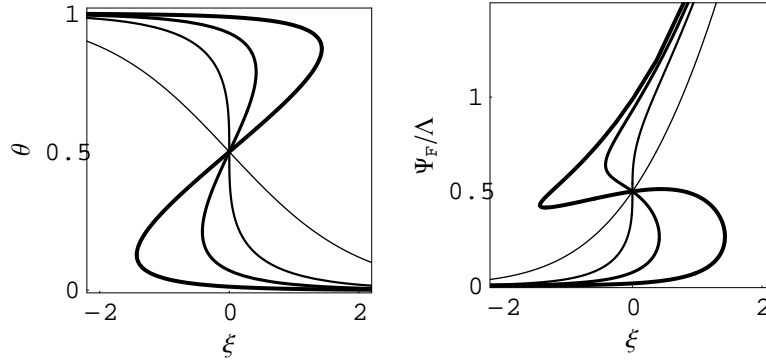


Figure 1: Évolution avec  $\xi$  du taux de recouvrement en adsorbat (gauche) et courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode (droite) pour  $g = 0, -4, -6, -9$  (l'épaisseur du trait croît lorsque  $g$  décroît),  $\alpha_{o1} = 1/2$  et  $n_1 = n_2 = 1$ .

Pour  $g < g_{c\xi} = -4$ , les courbes  $\theta$  *vs.*  $\xi$  et  $\Psi$  *vs.*  $\xi$  présentent des états stationnaires multiples pour une commande en tension (Fig. 1). Les valeurs classiques du taux de recouvrement [8],  $\theta_{b\xi1}$  and  $\theta_{b\xi2}$ , sont données par (Fig. 2):

$$\theta_{b\xi1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4/g}}{2} \quad (14)$$

La limite de la zone d'états stationnaires multiples pour une commande en tension du diagramme de bifurcation de la Fig. 2 a été tracé à l'aide de l'Éq. (14).

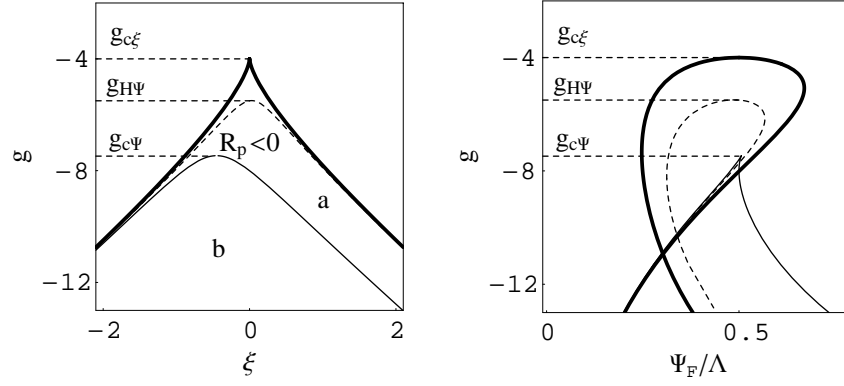


Figure 2: Diagramme de bifurcation dans le plan  $g$  vs.  $\xi$  (gauche) et dans le plan  $g$  vs  $\Psi_F/\Lambda$  (droite). b: domaine d'états stationnaires multiples pour une commande en courant, a  $\cup$  b: domaine d'états stationnaires multiples pour une commande en tension.  $\Lambda = 1$ ,  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 1/2$ ,  $n_1 = n_2 = 1$ . Traits continus épais: bifurcation nœud-col potentiostatique, traits continus fins: bifurcation nœud-col galvanostatique, traits discontinus: bifurcation de Hopf ( $K_{dc} = 1$ ).

Pour des valeurs suffisamment faibles de  $g$ , la courbe  $\Psi_F$  vs.  $\xi$  présente des états stationnaires multiples pour une commande en courant et a la forme d'un S complexe [19], comme le montre la Fig. 1 tracée pour  $g = -9$ . Les valeurs  $\theta_{b\Psi_1}$  et  $\theta_{b\Psi_2}$  des points tournants pour une commande en courant sont obtenues en déterminant les valeurs de  $\theta$  qui annulent les dérivées de l'Éq. (13) par rapport à  $\theta$  (Fig. 2). On obtient:

$$\theta_{b\Psi_{1,2}} = \frac{n_2 + g n_1 \alpha_{o1} \pm \sqrt{4 g n_1^2 \alpha_{o1}^2 + (n_2 + g n_1 \alpha_{o1})^2}}{2 g n_1 \alpha_{o1}} \quad (15)$$

La condition d'existence d'états stationnaires multiples, pour une commande en courant, s'obtient en posant  $\theta_{b\Psi_1} = \theta_{b\Psi_2}$ :

$$g < g_{c\Psi} = \frac{-n_2 - 2 n_1 \alpha_{o1} \pm 2 \sqrt{n_1} \sqrt{\alpha_{o1}} \sqrt{n_2 + n_1 \alpha_{o1}}}{n_1 \alpha_{o1}} \quad (16)$$

$g_{c\Psi}$  est égal, par exemple, à  $-7.4641$  pour  $\alpha_{o1} = 1/2$  et  $n_1 = n_2 = 1$  en accord avec la valeur numérique,  $g = -7.5$ , donnée par Strasser et al. [19]. La zone de multistationnarité pour une commande en courant de la Fig. 2 a été tracée à l'aide de l'Éq. (15). La région de bistabilité en courant a la forme classique d'un V dans le plan  $g$  vs.  $\Psi_F/\Lambda$ .

En conclusion, selon la valeur de  $g$ , la courbe densité de courant vs. tension d'électrode peut être monotone croissante ( $g > -4$ ), être en forme de S ( $-4 > g > g_{c\Psi}$ ) ou en forme de S complexe ( $g < g_{c\Psi}$ ).

### 3 Étude de stabilité

#### 3.1 Impédance de la réaction d'oxydation-dépassivation

L'impédance faradique adimensionnelle  $Z_F^*(S) = n_2 f F \Gamma k^{\circ 2} Z_F$  déterminée en utilisant la méthode proposée par Gerisher et Mehl [7] et développée par Schuhmann [18], Épelboin

et Keddam [4], s'écrit:

$$Z_F^*(S) = R_t^* + \frac{R_\theta^*}{1 + R_\theta^* C_\theta^* S} = \frac{S + \Psi_{2\theta}}{\Psi_{1\xi} \Psi_{2\theta} - \Psi_{2\xi} \Psi_{1\theta} + S(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi})} \quad (17)$$

avec:

$$R_t^* = \frac{1}{\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi}} ; R_p^* = \frac{\Psi_{2\theta}}{\Psi_{1\xi} \Psi_{2\theta} - \Psi_{1\theta} \Psi_{2\xi}} ; R_\theta^* = R_p^* - R_t^* ; C_\theta^* = \frac{(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi})^2}{\Psi_{2\xi} (\Psi_{1\theta} + \Psi_{2\theta})} \quad (18)$$

où  $\Psi_{ix} = \partial\Psi_i/\partial x$ .  $S$  est la variable de Laplace adimensionnelle  $S = i\omega = i\omega/k^{\circ_2}$  avec  $i = \sqrt{-1}$ .  $\omega$  est la pulsation. Les dérivées partielles sont obtenues à l'aide des Éqs. (4) et (8):

$$\Psi_{1\xi} = \alpha_{o1} n_1 \Lambda (1 - \theta) \exp(\alpha_{o1} n_1 \xi(\theta)) ; \Psi_{1\theta} = -\Lambda \exp(\alpha_{o1} n_1 \xi(\theta)) \quad (19)$$

$$\Psi_{2\xi} = \alpha_{o2} n_2 \theta \exp(\alpha_{o2} n_2 \xi(\theta) + g(\theta - 1/2)/2) + \alpha_{r2} n_2 (1 - \theta) \exp(-\alpha_{r2} n_2 \xi(\theta) - g(\theta - 1/2)/2) \quad (20)$$

$$\Psi_{2\theta} = (1 + g(1 - \theta)/2 + (1 + g\theta/2) \exp(n_2 \xi(\theta) + g(\theta - 1/2))) \times \exp(-\alpha_{r2} n_2 \xi(\theta) - g(\theta - 1/2)/2) \quad (21)$$

L'impédance d'électrode adimensionnelles,  $Z^*(S)$ , s'écrit, compte tenu du condensateur de double couche:

$$Z^*(S) = Z_F^*(S) / (1 + S K_{dc} Z_F^*(S)) \quad (22)$$

et en utilisant les Éqs. (17) et (22) on obtient finalement:

$$Z^*(S) = \frac{S + \Psi_{2\theta}}{\Psi_{1\xi} \Psi_{2\theta} - \Psi_{1\theta} \Psi_{2\xi} + (\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi} + K_{dc} \Psi_{2\theta})S + K_{dc} S^2} \quad (23)$$

### 3.2 Pôles et zéros de l'impédance

Un système est stable lorsque les parties réelles de tous les pôles de sa fonction de transfert sont négatifs. L'information sur la stabilité pour une entrée en tension (courant) est obtenue en étudiant les pôles (zéros) de l'admittance d'électrode ou les zéros (pôles) de l'impédance d'électrode [1].

Koper a proposé un critère de bifurcation basé sur la forme du graphe d'impédance dans le plan de Nyquist [10, 11]. Pour une commande en tension une réaction électrochimique présente une bifurcation nœud-col lorsque  $Z(\omega) = 0$  pour  $\omega = 0$ , ou une bifurcation de Hopf lorsque  $Z(\omega) = 0$  pour  $\omega = \omega_H \neq 0$ . Pour une commande en courant le même critère s'applique en remplaçant l'impédance par l'admittance. Ce critère a été appliqué à l'étude d'une réaction électrocatalytique simple [10, 13, 11] et à celle de la réaction de d'oxydation-passivation du Ni [1].

Les pôles de l'impédance (Éq. (23)) sont donnés par:

$$S_p = \frac{1}{2K_{dc}} (-\Psi_{1\xi} - K_{dc} \Psi_{2\theta} - \Psi_{2\xi} \pm \sqrt{(\Psi_{1\xi} + K_{dc} \Psi_{2\theta} + \Psi_{2\xi})^2 - 4K_{dc}(\Psi_{1\xi} \Psi_{2\theta} - \Psi_{2\xi} \Psi_{1\theta})}) \quad (24)$$

Les pôles dépendent de la valeur de  $K_{dc}$ , ils peuvent être réels ou complexes. Le zéro donné par:

$$S_z = -\Psi_{2\theta} \quad (25)$$

est réel et indépendant de la valeur de  $K_{dc}$ . Tracer l'évolution avec la tension d'électrode du zéro  $S_z$  de l'impédance d'électrode permet d'étudier la stabilité linéaire pour une commande en tension, tracer celle de ses pôles  $S_p$  permet d'étudier la stabilité linéaire pour une commande en courant. Cette représentation de l'évolution des pôles et des zéros de l'impédance d'électrode avec la tension a été introduite pour effectuer l'analyse de bifurcation du mécanisme de Volmer-Heyrovsky (V-H) [3] et peut être utilisée lorsque les pôles et les zéros sont complexes puisqu'il est toujours possible de tracer les variations de la partie réelle des pôles ou des zéros avec la tension d'électrode.

### 3.3 Courbe à états stationnaires multiples en tension

#### 3.3.1 Analyse des bifurcations

La courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode est une courbe à états stationnaires multiples en tension et univoque en courant pour  $g_{c\psi} < g < g_{c\xi} = -4$ . La courbe stationnaire présente une résistance de polarisation négative dans une certaine zone de potentiel. La forme du diagramme d'impédance (Fig. 3, diagramme c) est caractéristique un système à déphasage non-minimal, c'est-à-dire dont un zéro est à partie réelle positive, en parallèle avec un condensateur. Cette forme a été prédite par Gabrielli [6] et Strasser et al. [19]. Il a été montré que le mécanisme V-H dans les conditions de l'isotherme de Frumkin peut présenter cette forme inhabituelle (Voir Fig. 3, diagramme b de [3]). La courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode du mécanisme V-H présente un point double. Ce type de courbe est un autre type de courbe non triviale [16] qui a été étudié par Wacker et al. [20] mais non par Strasser et al. [19].

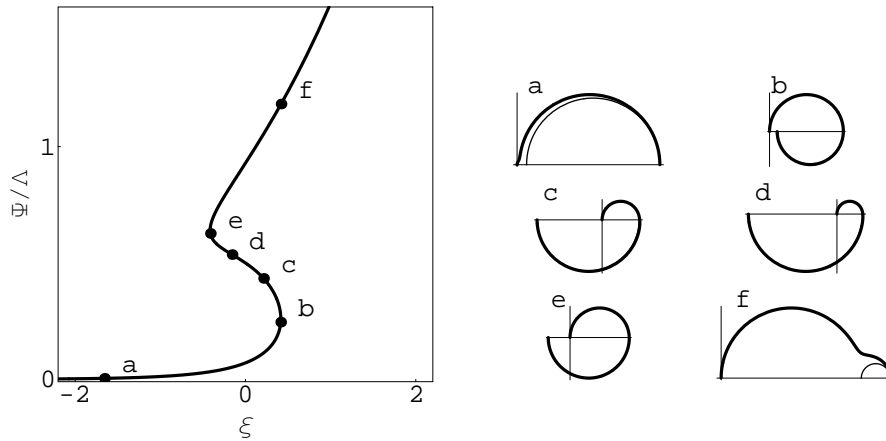


Figure 3: Représentation adimensionnelle de la courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode (gauche). Diagrammes de Nyquist de l'impédance d'électrode (trait épais) et de l'impédance faradique (trait fin) (droite) tracés pour une valeur faible de  $K_{dc}$  ( $K_{dc} = 10^{-2}$ ) et  $g = -6$ ,  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 1/2$ ,  $n_1 = n_2 = 1$ .

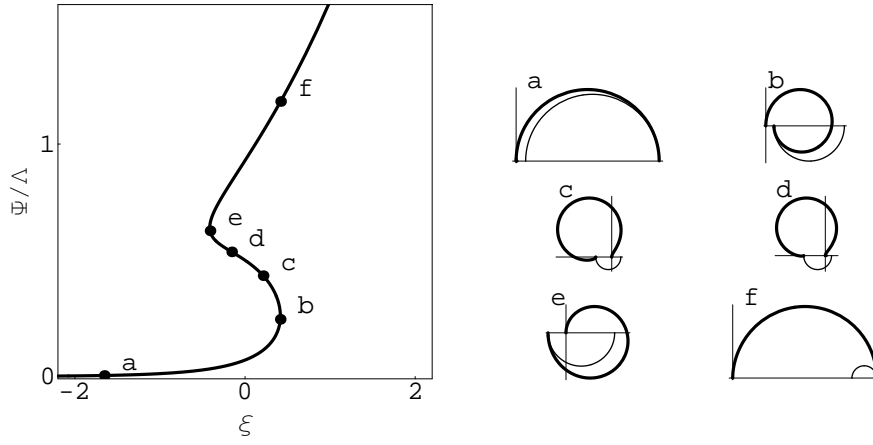


Figure 4: Représentation adimensionnelle de la courbe densité de courant *vs.* tension d'électrode (gauche). Diagrammes de Nyquist de l'impédance d'électrode (trait épais) et de l'impédance faradique (trait fin) (droite) tracés pour une valeur élevée de  $K_{dc}$  ( $K_{dc} = 1$ ) et  $g = -6$ ,  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 1/2$ ,  $n_1 = n_2 = 1$ .

Pour une faible valeur de la capacité de double couche adimensionnelle ( $K_{dc} = 10^{-2}$  par exemple, comme pour les Fig. 3 et Fig. 5a-c) la partie réelle des pôles de l'impédance d'électrode est négative quelle que soit la valeur de  $\theta$ . La courbe stationnaire densité de courant *vs.* tension d'électrode et les diagrammes d'impédance peuvent donc être tracés pour une commande en courant.

Ceci n'est plus le cas pour une valeur plus élevée de la capacité de double couche adimensionnelle ( $K_{dc} > 1$  par exemple, comme pour les Fig. 4 et Fig. 5d-f). Pour ces valeurs élevées de  $K_{dc}$  la partie réelle des pôles complexes de l'impédance d'électrode devient positive donnant lieu à une bifurcation de Hopf. L'équation caractéristique de la bifurcation de Hopf peut se déduire de l'Éq. (24), en écrivant que les parties réelles des pôles s'annulent. On obtient:

$$\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi} + K_{dc} \Psi_{2\theta} = 0 \quad (26)$$

La condition de stationnarité correspond à une condition d'équilibre pour l'étape de dépassivation (Éq. (3)). L'expression des dérivées partielles se simplifient selon:

$$\Psi_{2\theta}/\Psi_{2\xi} = -d\xi/d\theta \quad (27)$$

L'Éq. (26) s'écrit:

$$1 + \Psi_{1\xi}/\Psi_{2\xi} = K_{dc} d\xi/d\theta \quad (28)$$

et, avec les Éqs. (19), (20) et (21) on obtient pour  $n_1 = n_2 = 1$ :

$$1 + K_{dc} \left( g + \frac{1}{\theta - \theta^2} \right) + \frac{(-1 + 1/\theta)^{1+\alpha_{o1}-\alpha_{o2}} \Lambda \alpha_{o1}}{\exp\left(\frac{g(-1 + 2\theta)(1 + 2\alpha_{o1} - 2\alpha_{o2})}{4}\right)} = 0 \quad (29)$$

L'équation du lieu de la bifurcation de Hopf dans le plan  $g$  *vs.*  $\theta$  s'écrit pour  $n_1 = n_2 = 1$ ,

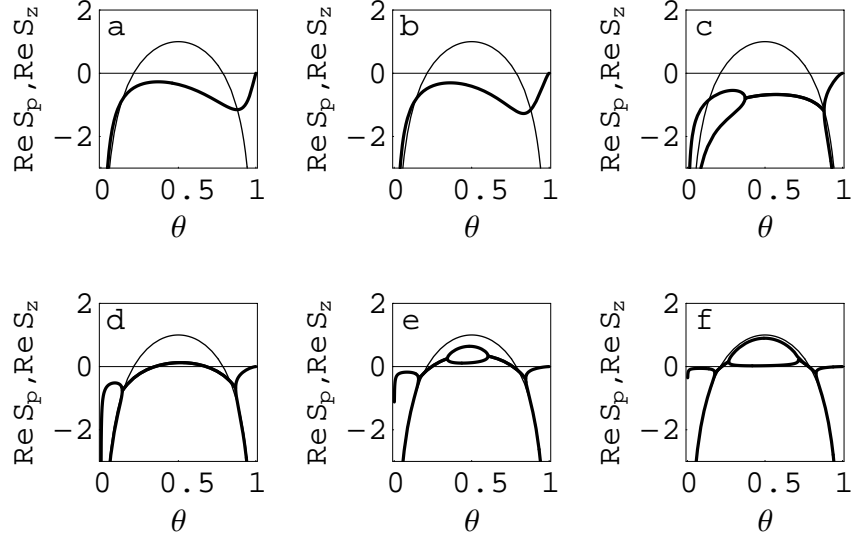


Figure 5: Évolution avec  $\theta$  de la partie réelle des pôles (traits épais) et du zéro (traits fins) de l'impédance d'électrode pour  $g = -6$ ,  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 1/2$ ,  $n_1 = n_2 = 1$  et  $K_{dc} = 0.032$  (a), 0.1 (b), 0.32 (c), 1. (d), 3.2 (e), 10. (f).

en résolvant l'Éq. (29) par rapport à  $g$  selon:

$$g = -\frac{1}{K_{dc}} - \frac{1}{\theta - \theta^2} - \frac{1}{(1 - 2\theta)(1 + 2\alpha_{o1} - 2\alpha_{o2})} \times 4W \left( \frac{(-1 + 1/\theta)^{\alpha_{o1} - \alpha_{o2}} (1 - 3\theta + 2\theta^2) \Lambda \alpha_{o1} (1 + 2\alpha_{o1} - 2\alpha_{o2})}{4 \exp \left( \frac{(-1 + 2\theta)(K_{dc} + \theta - \theta^2)(1 + 2\alpha_{o1} - 2\alpha_{o2})}{4K_{dc}(-1 + \theta)\theta} \right) K_{dc} \theta} \right) \quad (30)$$

où  $W(z)$  désigne la fonction produit logarithmique donnant la racine  $w$  de  $z = w \exp(w)$  [21]. Le lieu des bifurcations de Hopf tracé dans la Fig. 2 est calculé pour  $K_{dc} = 1$  correspondant à la Fig. 5d.

Le critère de Koper (cf. § 3.2) est utilisable pour étudier la stabilité du mécanisme. Un diagramme d'impédance discontinu existe nécessairement entre les diagrammes b et c de la Fig. 4. Deux points du diagramme sont envoyés à l'infini. Par conséquent le diagramme d'admittance passe par l'origine du plan complexes pour une valeur de la pulsation adimensionnelle  $\Omega_H$  différente de zéro. L'état stationnaire devient instable pour une commande en courant et la trajectoire du système tend vers un cycle limite de pulsation  $\Omega_H$  dans l'espace des phases.

Pour de faibles valeurs de  $K_{dc}$ , c'est-à-dire des valeurs telles que la partie réelle des pôles reste négative quel que soit  $\theta$ , la courbe stationnaire  $\Psi$  vs  $\xi$  est stable pour une commande en courant. Pour des valeurs élevées de  $K_{dc}$ , la partie réelle des pôles devient positive, entraînant la perte de stabilité du système électrochimique et le déclenchement des oscillations en tension d'électrode.

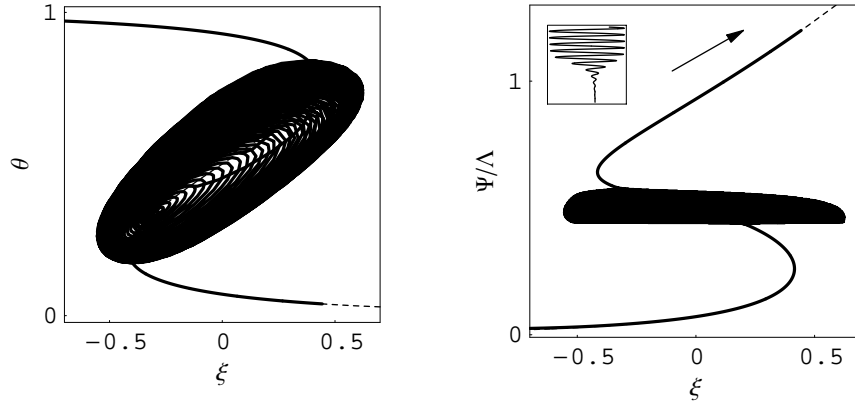


Figure 6: Voltampérogramme pour une commande en courant pour une courbe  $\Psi$  vs.  $\xi$  en forme de S. Valeur élevée de  $K_{dc}$  et  $\alpha_{o1} = \alpha_{o2} = 1/2$ ,  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $g = -6$ ,  $K_{dc} = 1$ ,  $\nu_{\Psi} = 10^{-4}$ .

### 3.3.2 Étude par voltampérométrie à balayage linéaire en courant

Il est possible de simuler la réponse de la réaction lors de son étude par voltampérométrie linéaire pour une commande en courant. La densité de courant varie linéairement avec le temps selon  $\Psi = \Psi_i + \nu_{\Psi} \tau$  et la relation reliant le taux de recouvrement à la densité de courant s'écrit:

$$\nu_{\Psi} \frac{d\theta(\Psi)}{d\Psi} = -\Psi_2(\Psi) \quad (31)$$

où  $\nu_{\Psi} = v_b / (n_1 f \Gamma k^{\circ}_2)$  et:

$$\Psi = \Psi_i + \nu_{\Psi} \tau = \Psi_F + v_{\Psi} K_{dc} \frac{d\xi(\Psi)}{d\Psi} \quad (32)$$

Pour de faibles valeurs de  $K_{dc}$  telles que la partie réelle des pôles reste négative quel que soit  $\theta$ , la courbe stationnaire  $\Psi$  vs  $\xi$ , stable pour une commande en courant, peut être tracée en choisissant une vitesse de balayage suffisamment faible.

Pour des valeurs élevées de  $K_{dc}$ , lors du balayage en courant la perte de stabilité se traduit par l'apparition d'oscillations. La forme des oscillations dépend de la vitesse de balayage en courant [2, 9, 12]. Les oscillations sont harmoniques dans le cas de la Fig. 6 et l'agrandissement montre que la bifurcation de Hopf est surcritique.

## 4 Conclusion

Le mécanisme d'oxydation-dépassivation présente un domaine de tension telle que la résistance de polarisation soit négative pour des valeurs suffisamment faibles du facteur d'interaction de Frumkin. Pour ce mécanisme la tension d'électrode agit comme une variable essentielle en raison de la présence de la double couche. Une bifurcation de Hopf existe lorsque la valeur de la capacité de double couche est suffisamment élevée. Cette bifurcation de Hopf observable pour une commande en courant provoque des oscillations de la tension d'électrode.

On peut se demander si les valeurs de  $K_{dc}$  qui provoquent l'apparition des oscillations sont physiquement réalistes. L'expression de la capacité adimensionnelle est donnée par l'Éq. (11). Pour les valeurs typiques de paramètres:  $C_{dc} = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$ ,  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $f = 40 \text{ V}^{-1}$  et  $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ , on obtient  $K_{dc} \approx 10^{-2}$ . Comme le montre la Fig. 5, les valeurs de  $K_{dc}$  qui entraînent l'existence d'une bifurcation de Hopf sont telles que  $K_{dc} > 0.36$  pour  $g = -6$  et la valeur typique de  $K_{dc}$  est bien plus faible que les valeurs donnant lieu à des oscillations de la tension d'électrode.

Aussi des oscillations de courant observées expérimentalement pour une réaction correspondant à un mécanisme où la tension d'électrode joue le rôle d'une variable essentielle ne peuvent être envisagées que pour des valeurs très négatives du paramètres de Frumkin, c'est-à-dire pour des interactions très fortes dans la phase adsorbée.

## References

- [1] ALONZO, V., BERTHIER, F., DIARD, J.-P., AND SEIGNOLE, V. *J. Chim. Phys* 94 (1997), 1763.
- [2] BAER, S. M., ERNEUX, T., AND RINZEL, J. *SIAM, J. Appl. Math* 46 (1989), 55.
- [3] BERTHIER, F., DIARD, J.-P., MONTELLA, C., AND VOLOVIK, I. *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996), 29.
- [4] EPELBOIN, I., AND KEDDAM, M. *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), 1333.
- [5] FRUMKIN, A. N., PETRII, O. A., AND NIKOISYEVA, N. N. *Electrochim. Acta* 8 (1962), 177.
- [6] GABRIELLI, C. Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. *Métaux, Corrosion, Industrie* 573 (1973), 223–244.
- [7] GERISHER, H., AND MEHL, W. *Z. Elektrochem.* 59 (1955), 1049.
- [8] GILEADI, E., AND CONWAY, B. E. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3. Butterworths, 1964, ch. 5.
- [9] HOLDEN, L., AND ERNEUX, T. *SIAM, J. Appl. Math.* 53 (1993), 1045.
- [10] KOPER, M. T. M. *Advances in Chemical Physics XCII* (1996), 161.
- [11] KOPER, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* 409 (1996), 175.
- [12] KOPER, M. T. M., AND AGUDA, B. D. *Phys. Rev. E* 54 (1996), 960.
- [13] KOPER, M. T. M., AND SLUYTERS, J. H. Instabilities and oscillations in simple model of electrocatalytic surface reactions. *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994), 149–159.
- [14] SADKOWSKI, A. *J. Electroanal. Chem.* 105 (1979), 1.
- [15] SADKOWSKI, A. *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987), 263.
- [16] SADKOWSKI, A. *J. Electroanal. Chem.* 447 (1998), 97.
- [17] SADKOWSKI, A. *J. Electroanal. Chem.* 465 (1999), 119.
- [18] SCHUHMAN, D. Étude phénoménologique à l'aide de schémas réactionnels des impédances faradique contenant des résistances négatives et des inductances. *J. Electroanal. Chem.* 17 (1968), 45–59.
- [19] STRASSER, P., EISWIRTH, M., AND KOPER, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* 478 (1999), 50.
- [20] WACKER, A., AND SCHÖLL, E. *J. Appl. Phys.* 78 (1995), 7352.
- [21] WOLFRAM, S. *Mathematica Version 3*. Cambridge University Press, 1996.