

COMPORTEMENT INDUCTIF DE LA RÉACTION DE VOLMER-TAFEL

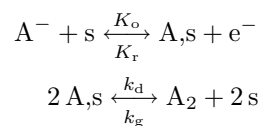
J.-P. DIARD¹, R. MICHEL¹, C. MONTELLA²

*1 UMR 5631 CNRS-INPG-UJF,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie 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

Le comportement inductif observé pour de nombreuses réactions électrochimiques sont associées, le plus souvent, à la présence de deux étapes électrochimiques successives impliquant une espèce intermédiaire adsorbée, la réaction de Volmer-Heyrovský étant un exemple. On montre dans cette communication que la réaction de Volmer-Tafel qui ne comprend qu'une seule étape électrochimique et qui s'écrit pour l'oxydation de l'anion A^- :



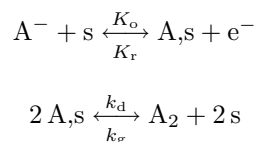
peut présenter un comportement inductif dans le cadre des hypothèses de l'isotherme de Frumkin.

1 Introduction

De nombreux travaux ont été consacrés à l'explication des comportements inductifs observés pour des réactions électrochimiques telle que l'oxydation anodique du fer [1] ou la réduction du proton, par exemple. Les conditions d'existence de boucles inductives, abordées par plusieurs auteurs, ont fait l'objet de polémique [2, 3, 4, 5, 6].

Les boucles inductives basses fréquences (BF) sont souvent associées à la présence de deux étapes électrochimiques successives avec une espèce intermédiaire adsorbée. On peut lire, par exemple, dans deux articles récents: "Following Epelboin et al. [7] and Gabrielli [8] a low frequency inductive loop can be modelled with a two-step electron transfer process" [9] et "This pseudo-inductive impedance are generally associated with consecutive heterogeneous reaction involving adsorption intermediates" [10]. Harrington et al. ont montré qu'un comportement inductif peut apparaître, pour les réactions faisant intervenir un seul type d'adsorbat et dans les hypothèses de l'isotherme de Langmuir, seulement lorsque le mécanisme comprend une étape électrochimique d'oxydation dans le sens de l'adsorption et une étape électrochimique de réduction dans le sens de l'adsorption, c'est-à-dire lorsque le mécanisme comprend au moins deux étapes électrochimiques [6]. Ces auteurs précisent que des modifications significatives à cette règle peuvent avoir lieu lorsqu'une ou plusieurs dérivées partielles changent de signe pour des isothermes autres que celle de Langmuir et des constantes de vitesses non Taféliennes.

On se propose d'étudier les conditions d'existence, dans les hypothèses de l'isotherme de Frumkin d'un comportement inductif pour le mécanisme de Volmer-Tafel (V-T) ne comprenant qu'une seule étape électrochimique et qui s'écrit pour l'oxydation de l'anion A^- :



La réaction V-T est envisagée, par exemple, pour décrire la réduction du proton [11] ou l'oxydation de l'eau en peroxyde d'hydrogène sur électrode de Pt [12].

2 Équations cinétiques

La densité de courant faradique s'exprime en fonction de la vitesse de l'étape électrochimique:

$$i_f(t) = F v_1(t)$$

La vitesse de production de l'espèce adsorbée s'écrit:

$$\Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} = v_1(t) - 2 v_2(t)$$

où θ est le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par l'espèce adsorbée et Γ le nombre total de sites par unité de surface. Dans les conditions d'état stationnaire, $d\theta(t)/dt = 0$, le taux de recouvrement en adsorbat se calcule en résolvant l'équation:

$$v_1 = 2 v_2 \tag{1}$$

2.1 Impédance faradique

En régime dynamique, la vitesse v_1 dépend, lorsque l'on suppose que les concentrations des espèces en solution sont pratiquement constantes ($A^-(0, t) \approx A^{-*}$, $A_2(0, t) \approx A_2^*$), de la surtension d'électrode $\eta(t) = E(t) - E_{\text{éq}}$ et du taux de recouvrement en adsorbat, alors que la seconde étape, chimique, ne dépend que du taux de recouvrement en adsorbat:

$$v_1(t) = v_1[\eta(t), \theta(t)]$$

$$v_2(t) = v_2[\theta(t)] \Rightarrow \partial_\eta v_2 = 0$$

où $\partial_X v_i$ désigne la dérivée partielle de l'étape i par rapport à la variable X . L'impédance faradique Z_f calculée selon la méthode introduite par Gerischer and Mehl [13], développée par Schuhmann [14] et par Epelboin et Keddam [15] s'exprime alors selon:

$$Z_f(s) = -\frac{\partial_\theta v_1 - 2 \partial_\theta v_2 - s \Gamma}{F \partial_\eta v_1 (2 \partial_\theta v_2 + s \Gamma)} = \frac{1}{F \partial_\eta v_1} - \frac{\partial_\theta v_1}{F \partial_\eta v_1 (2 \partial_\theta v_2 + s \Gamma)} \quad (2)$$

où s est la variable de Laplace. L'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert électronique R_t et d'une impédance $Z_\theta(s)$ due à la modulation de concentration des espèces adsorbées, sites libres et adsorbats:

$$Z_f(s) = R_t + Z_\theta(s), \quad R_t = \frac{1}{F \partial_\eta v_1}$$

$$Z_\theta(s) = \frac{R_\theta}{1 + i\omega \tau_\theta}, \quad R_\theta = -R_t \frac{\partial_\theta v_1}{2 \partial_\theta v_2}, \quad \tau_\theta = \frac{\Gamma}{2 \partial_\theta v_2}, \quad R_p = R_t \left(1 - \frac{\partial_\theta v_1}{2 \partial_\theta v_2}\right)$$

L'impédance $Z_\theta(s)$ est une impédance du premier ordre, son graphe est un demi-cercle de diamètre R_θ , et $R_p = R_t + R_\theta$ est la résistance de polarisation d'électrode.

2.2 Condition de comportement inductif

La partie imaginaire de $Z_\theta(\omega)$ est donnée par:

$$\text{Im } Z_\theta(\omega) = R_t \frac{\Gamma \omega \partial_\theta v_1}{\Gamma^2 \omega^2 + 4 \partial_\theta v_2^2} \quad (3)$$

Le signe de $\text{Im } Z_\theta(\omega)$ est celui de $\partial_\theta v_1$ en tenant compte du fait que $R_t > 0$ [16, 17]. L'impédance faradique présente un caractère inductif lorsque $\text{Im } Z_\theta(\omega) > 0$, c'est-à-dire lorsque $\partial_\theta v_1 > 0$ et la condition s'écrit donc:

$$\text{comportement inductif} \Leftrightarrow \partial_\theta v_1 > 0 \quad (4)$$

qui est un cas particulier de la condition nécessaire et suffisante de comportement inductif pour un mécanisme à un seul type d'adsorbat lorsque l'on néglige les limitations de la cinétique de la réaction par le transport de matière et qui s'écrit [18]:

$$\text{comportement inductif} \Leftrightarrow \partial_E v_a \partial_\theta v_e > 0$$

où v_a est la vitesse de production ou de consommation de l'adsorbat, v_e celle de l'électron et E la tension d'électrode. Pour le mécanisme V-T, l'on a:

$$v_a = v_1(t) - 2 v_2(t), \quad v_e = v_1(t), \quad \partial_E v_2 = 0 \text{ et } \partial_E v_1 > 0$$

ce qui conduit à la condition (4).

3 Étude du comportement inductif

3.1 Équations des vitesses des étapes

Si l'on suppose que l'adsorption des espèces est régie par l'isotherme de Frumkin dans les conditions d'équilibre, la vitesse des deux étapes s'écrit, en utilisant le formalisme de Vetter [19, 20]:

$$v_1(t) = v_{01} \left(\frac{1 - \theta(t)}{1 - \theta_{\text{éq}}} \exp(\alpha_o (f \eta(t) - g (\theta(t) - \theta_{\text{éq}}))) - \frac{\theta(t)}{\theta_{\text{éq}}} \exp(-\alpha_r (f \eta(t) - g (\theta(t) - \theta_{\text{éq}}))) \right) \quad (5)$$

$$v_2(t) = v_{02} \left(\left(\frac{\theta(t)}{\theta_{\text{éq}}} \right)^2 \exp(2 \alpha_d g (\theta(t) - \theta_{\text{éq}})) - \left(\frac{1 - \theta(t)}{1 - \theta_{\text{éq}}} \right)^2 \exp(-2 \alpha_g g (\theta(t) - \theta_{\text{éq}})) \right)$$

où v_{01} et v_{02} sont les vitesses d'échange des deux étapes, $\theta_{\text{éq}}$ le taux de recouvrement à l'équilibre, α_o et α_r les facteurs de symétrie du transfert électronique, avec $\alpha_o + \alpha_r = 1$, α_d et α_g les facteurs de symétrie de l'étape de Tafel, avec $\alpha_d + \alpha_g = 1$, $f = F/(RT)$ avec F , R et T qui ont leurs sens habituels, g est le paramètre d'interaction de Frumkin. On a dans les conditions d'équilibre:

$$\frac{\theta_{\text{éq}}}{1 - \theta_{\text{éq}}} = \frac{A^{-*} K_o(E_{\text{éq}})}{K_r(E_{\text{éq}})} = \sqrt{\frac{A_2^* k_g}{k_d}}$$

et:

$$v_{01} = \frac{A^{-*} \Gamma K_o(E_{\text{éq}}) K_r(E_{\text{éq}})}{A^{-*} K_o(E_{\text{éq}}) + K_r(E_{\text{éq}})}, \quad v_{02} = \frac{A_2^* \Gamma^2 k_d k_g}{(\sqrt{k_d} + \sqrt{A_2^* k_g})^2} \quad (6)$$

Le critère (4) d'existence de comportement inductif dépend seulement de la vitesse de la réaction de Volmer, avec:

$$\begin{aligned} \partial_{\theta} v_1 &= v_{01} \frac{\exp(\alpha_o (f \eta + g (\theta_{\text{éq}} - \theta)))}{\theta_{\text{éq}} (-1 + \theta_{\text{éq}})} \\ &\times (-\exp(g (\theta - \theta_{\text{éq}}) - f \eta) (1 + \alpha_r g \theta) (-1 + \theta_{\text{éq}}) + \theta_{\text{éq}} - \alpha_o g (-1 + \theta) \theta_{\text{éq}}) \end{aligned} \quad (7)$$

qui est du signe de:

$$-\exp(g (\theta - \theta_{\text{éq}}) - f \eta) (1 + \alpha_r g \theta) (-1 + \theta_{\text{éq}}) + \theta_{\text{éq}} - \alpha_o g (-1 + \theta) \theta_{\text{éq}}$$

Les expressions des autres dérivées partielles s'écrivent:

$$\partial_{\theta} v_2 = 2 v_{02} \left(\frac{(-1 + \alpha_g g (-1 + \theta)) (-1 + \theta)}{e^{2 \alpha_g g (\theta - \theta_{\text{éq}})} (-1 + \theta_{\text{éq}})^2} + \frac{e^{2 \alpha_d g (\theta - \theta_{\text{éq}})} \theta (1 + \alpha_d g \theta)}{\theta_{\text{éq}}^2} \right) \quad (8)$$

$$\partial_{\eta} v_1 = v_{01} \left(\frac{\alpha_o e^{\alpha_o (-g (\theta - \theta_{\text{éq}}) + f \eta)} f (1 - \theta)}{1 - \theta_{\text{éq}}} + \frac{\alpha_r f \theta}{e^{\alpha_r (-g (\theta - \theta_{\text{éq}}) + f \eta)} \theta_{\text{éq}}} \right) \quad (9)$$

3.2 Isotherme de Langmuir

Les expressions des vitesses se simplifient lorsque $g = 0$ (isotherme de Langmuir) et l'on trouve:

$$\partial_{\theta} v_1 = -v_{01} \left(\frac{\exp(\alpha_o f \eta)}{1 - \theta_{\text{éq}}} + \frac{\exp(-\alpha_r f \eta)}{\theta_{\text{éq}}} \right)$$

qui est toujours négatif. Le graphe de l'impédance faradique du mécanisme V-T ne présente donc jamais de comportement inductif dans les hypothèses de Langmuir, en accord avec les règles d'Harrington [6].

3.3 Isotherme de Frumkin

3.3.1 État stationnaire

L'état stationnaire s'obtient en résolvant l'Éq. (1). Cette équation, qui n'a pas de solution analytique dans le cas général, peut être résolue numériquement. Il est cependant possible, en utilisant un logiciel de calcul formel tel que *Mathematica* [21] d'exprimer analytiquement la surtension d'électrode en fonction du taux de recouvrement en adsorbat lorsque:

$$\alpha_o = \alpha_r = \alpha_d = \alpha_g = 1/2$$

hypothèse qui ne retire rien à la généralité des résultats présentés et que nous retiendrons par la suite par souci de simplicité. L'expression de la surtension d'électrode adimensionnelle s'écrit:

$$\begin{aligned} \eta^* = & -g (\theta + 3\theta_{\text{éq}}) - 2 \log (\Lambda (-1 + \theta) (-1 + \theta_{\text{éq}}) \theta_{\text{éq}}^2) + \\ & 2 \log \left(e^{2g\theta} \theta^2 (-1 + \theta_{\text{éq}})^2 - e^{2g\theta_{\text{éq}}} (-1 + \theta)^2 \theta_{\text{éq}}^2 + \right. \\ & \left. \sqrt{\left(e^{2g\theta} \theta^2 (-1 + \theta_{\text{éq}})^2 - e^{2g\theta_{\text{éq}}} (-1 + \theta)^2 \theta_{\text{éq}}^2 \right)^2 + e^{2g(\theta + \theta_{\text{éq}})} (-1 + \theta) \theta (-1 + \theta_{\text{éq}})^3 \theta_{\text{éq}}^3 \Lambda^2} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

avec $\eta^* = f \eta$ et $\Lambda = v_{01}/v_{02}$ dont l'expression peut être tirée des Éqs. (6). La densité de courant adimensionnelle Ψ_f^* s'obtient, par exemple, selon:

$$\Psi_f^* = \frac{i_f}{i_{\text{lim,o}}} = \frac{2F v_2}{i_{\text{lim,o}}} = \frac{e^{2g(\theta - \theta_{\text{éq}})} \theta^2 (-1 + \theta_{\text{éq}})^2 - (-1 + \theta)^2 \theta_{\text{éq}}^2}{e^{g(1 + \theta - 2\theta_{\text{éq}})} (-1 + \theta_{\text{éq}})^2}$$

où:

$$i_{\text{lim,o}} = \lim_{\theta \rightarrow 1} i_f = \frac{2F e^{g(1 - \theta_{\text{éq}})}}{\theta_{\text{éq}}^2}$$

Bien que l'étude exhaustive du mécanisme V-T dans les hypothèses de l'isotherme de Frumkin sorte du cadre de cette communication, nous ne résistons pas au plaisir de présenter, en représentation adimensionnelle, quelques pittoresques courbes densité de courant *vs.* surtension d'électrode produites par le mécanisme. On obtient des courbes:

- à pic en oxydation ou en réduction (Fig. 1A),
- à pics en oxydation et en réduction (Fig. 1B),

- et bien sûr lorsque des états stationnaires multiples existent, c'est-à-dire pour $g < -4$ ⁽¹⁾, d'élégantes courbes:
 - à point double (Fig. 1C),
 - et même à point triple (ou double-nœuds) (Fig. 1D) analogues à celles déjà prévues pour le mécanisme de Volmer-Heyrovský dans les hypothèses de l'isotherme de Frumkin [5].

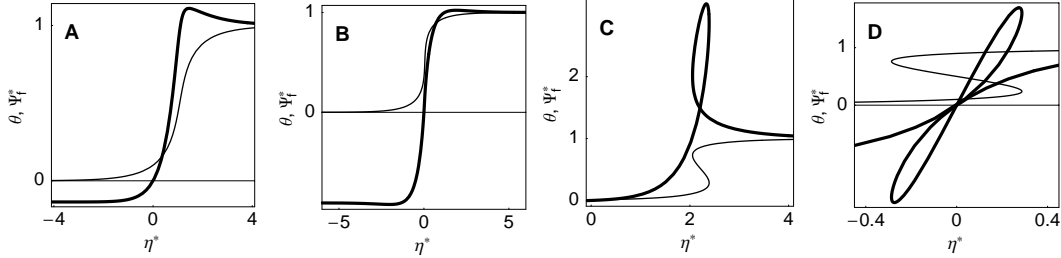


Figure 1: Courbes θ vs. η^* (trait fin) et Ψ_f^* vs. η^* (trait épais) calculées pour $\Lambda = 10^2$, $\theta_{\text{éq}} = 0.1$, $g = -3$ (A), $\Lambda = 10^2$, $\theta_{\text{éq}} = 0.35$, $g = -3.8$ (B), $\Lambda = 10^3$, $\theta_{\text{éq}} = 0.01$, $g = -5$ (C), $\Lambda = 10^2$, $\theta_{\text{éq}} = 0.5$, $g = -5.5$ (D).

3.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Compte tenu des Éqs. (2) et (7-9), l'expression de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode $Z_{\text{é1}}$ s'adimensionnalisent, par exemple, selon:

$$Z_f^*(u) = \frac{F Z_f}{v_{02}} = \frac{\Lambda \partial_\theta v_1 / v_{01} - 2 \partial_\theta v_2 / v_{02} - i u}{\Lambda \partial_\eta v_1 / v_{01} (2 \partial_\theta v_2 / v_{02} + i u)}$$

$$Z_{\text{é1}}^*(u) = \frac{Z_f^*(u)}{1 + i u K_{\text{dc}} Z_f^*(u)}$$

où la fréquence adimensionnelle u est donnée par $u = \omega \Gamma / v_{02}$ et la capacité adimensionnelle de double couche K_{dc} par $K_{\text{dc}} = v_{02} C_{\text{dc}} / \Gamma$. Les Figs. 2 et 3, calculées pour une valeur de g correspondant à une courbe θ vs. η^* ne présentant pas d'états stationnaires multiples, montrent qu'il existe des valeurs des paramètres Λ , $\theta_{\text{éq}}$ et g telles que l'impédance faradique présente un caractère inductif. Le mécanisme V-T dans les hypothèses de Frumkin présente un caractère inductif alors que la courbe θ vs. η^* est monotone croissante. Ce cas est donc un contre-exemple supplémentaire à la règle proposée par Bai et al. [2].

L'importance du caractère inductif s'étudie en calculant le diamètre relatif ρ de l'arc du demi-cercle basse fréquence avec [22]:

$$\rho = \frac{R_p - R_t}{R_p}$$

¹En dérivant η^* (Éq. (10)) par rapport à θ on trouve, en faisant $g = -4$, que la dérivée s'annule pour $\theta = 1/2$.

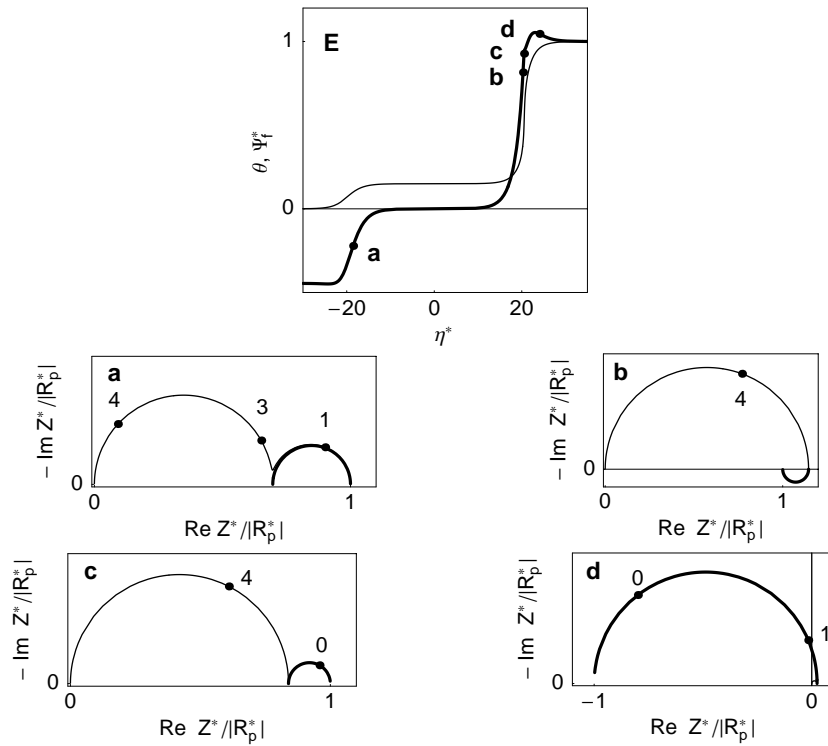


Figure 2: Courbes θ vs. η^* (trait fin) et Ψ_f^* vs. η^* (trait épais) calculées pour $\Lambda = 10^{-4}$, $\theta_{\text{éq}} = 0.15$, $g = -3.8$, $K_{\text{dc}} = 1$, graphes d'impédance faradique (traits épais) et d'électrode (traits fins) calculés pour les points a-d. Paramétrage des graphes d'impédance en logarithme décimal de la pulsation réduite u .

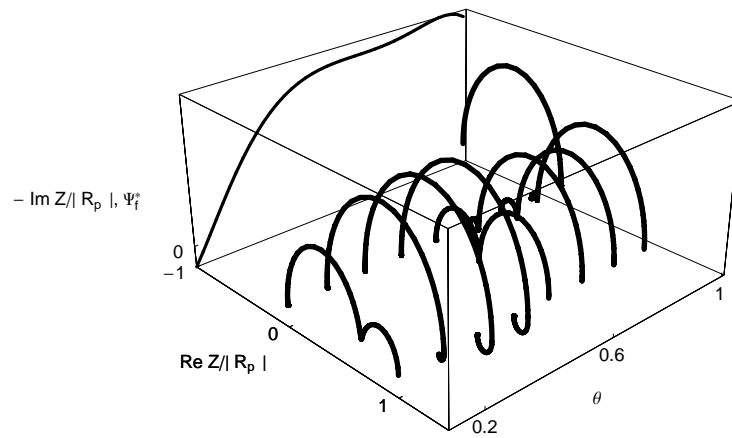


Figure 3: Évolution des graphes d'impédance (traits épais) et de la densité de courant adimensionnelle (trait fin, plan de profil) avec θ . Valeurs des paramètres de la Fig. 2.

L'impédance faradique présente un caractère inductif lorsque ρ est négatif. On trouve:

$$\rho_{\text{éq}} = \frac{1}{1 + 4/\Lambda}, \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \rho = 1, \quad \lim_{\theta \rightarrow 1} \rho = 1$$

L'impédance faradique est donc toujours capacitive à l'équilibre et pour les fortes valeurs de surtension cathodique et anodique. Le caractère inductif pour des valeurs intermédiaire de surtension est d'autant plus marqué que la valeur de ρ est négative. Pour les valeurs des paramètres des Figs. 2-4, l'impédance faradique est inductive pour $0.15 < \theta < 0.47$, le maximum de caractère inductif étant obtenu lorsque $\theta = 0.39$ où $\rho = 0.15$.

La Fig. 5 présente l'évolution des courbes iso- ρ avec la valeur du paramètre Λ . Plus Λ est petit et plus le caractère inductif est marqué mais sur une plage d'autant plus étroite de valeur de θ .

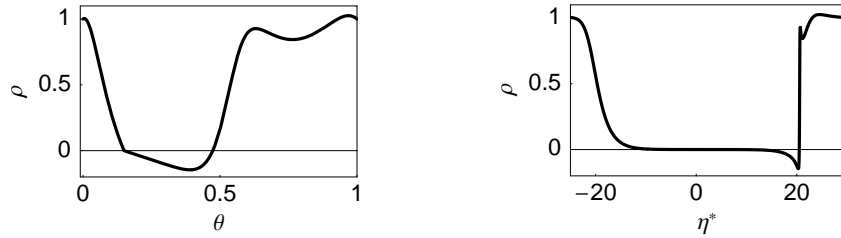


Figure 4: Courbes ρ vs. θ et ρ vs. η^* calculées pour les valeurs des paramètres de la Fig. 2.

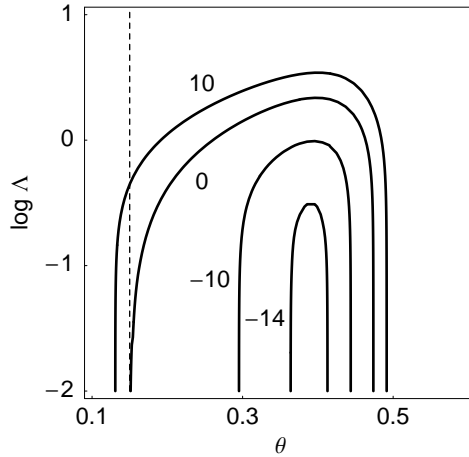


Figure 5: Courbes iso- ρ calculées pour $g = -3.8$, $\theta_{\text{éq}} = 0.15$ et $\rho/\% = 10, 0, -10, -14$. Contours paramétrés en %. Trait pointillé: équilibre.

4 Conclusion

Il existe donc, dans les hypothèses de l'isotherme de Frumkin, des valeurs de paramètres de la réaction de Volmer-Tafel telles que l'impédance faradique présente un comportement

inductif. La présence d'une boucle inductive BF n'implique donc pas nécessairement que la réaction électrochimique comprenne deux étapes électrochimiques. Elle n'implique pas non plus que la courbe stationnaire θ vs. η présente un maximum. La présence du caractère inductif de l'impédance faradique peut être masquée pour des valeurs de capacité de double couche trop élevées. Le critère donnée pour la réaction de Volmer-Heyrovský [22] reste applicable. Le comportement BF de l'impédance d'électrode est ainsi mis en évidence à condition que [18]:

$$r_{\tau} < -\frac{r_{\text{R}}}{(1 + r_{\text{R}})^2}$$

où $r_{\text{R}} = R_{\theta}/R_{\text{t}}$, $r_{\tau} = R_{\text{t}} C_{\text{dc}}/\tau_{\theta}$.

Remerciement à Y. Bultel et J. Deseure, leurs questions ont suggéré ce travail.

References

- [1] I. Epelboin and M. Keddam. Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance. *J. Electrochem. Soc.*, 117:1052–1056, 1970.
- [2] L. Bai and B. E. Conway. Three-dimensional impedance spectroscopy diagrams for processes involving electroadsorbed intermediates, introducing the third electrode-potential variable. Examination of condition leading to pseudo-inductive behavior. *Electrochim. Acta*, 38:1803–1815, 1993.
- [3] J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. Comments on the paper by Bai and Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2897. *J. Electrochem. Soc.*, 140:571, 1993.
- [4] J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. Discussion of first order inductive impedance for the Volmer-Heyrovský mechanism. *J. Chim. Phys.*, 92:656–667, 1995.
- [5] A. Sadkowski. Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach. *J. Electroanal. Chem.*, 465:119–128, 1999.
- [6] D. A. Harrington and P. van den Driessche. Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species. *J. Electroanal. Chem.*, 501:222–234, 2001.
- [7] I. Epelboin, M. Keddam, and J.-C. Lestrade. *Dis. Faraday Soc.*, 56:264–275, 1973.
- [8] C. Gabrielli. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Solartron Instrumentation Group, Farnborough, 1983.
- [9] B. A. Boukamp. Interpretation of an 'inductive loop' in the impedance of an oxygen ion conducting electrolyte/metal electrode system. *Solid State Ionics*, 143:47–55, 2001.
- [10] X. Wang, I.-M. Hsing, Y.-J. Leng, and P.-L. Yue. Model interpretation of electrochemical impedance spectroscopy and polarization behavior of H₂/CO mixture oxidation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 46:4397–4405, 2001.
- [11] K. J. Vetter. The determination of electrode reaction mechanisms by the electrochemical reaction orders. In E. Yeager, editor, *Transaction of the symposium on electrode processes*, pages 47–60, New York, 1961. John Wiley & Sons.

- [12] Y. Mukouyama, S. Nakanishi, H. Konishi, Y. Ikeshima, and Y. Nakato. New-type electrochemical oscillation causes by electrode-surface inhomogeneity and electrical coupling as well as solution stirring through electrochemical gas evolution reaction. *J. Phys. Chem. B*, 105:10905–10911, 2001.
- [13] H. Gerisher and W. Mehl. *Z. Elektrochem.*, 59:1049, 1955.
- [14] D. Schuhmann. Étude phénoménologique à l'aide de schémas réactionnels des impédances faradiques contenant des résistances négatives et des inductances. *J. Electroanal. Chem.*, 17:45–59, 1968.
- [15] I. Epelboin and M. Keddam. *J. Electrochem. Soc.*, 117:1333, 1970.
- [16] F. Berthier, J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. La résistance de transfert d'électrons d'une réaction électrochimique peut-elle être négative ? *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II b*, 325:21–26, 1997.
- [17] F. Berthier, J.-P. Diard, and C. Montella. Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance. *Electrochim. Acta*, 44:2397–2404, 1999.
- [18] C. Montella, Jean-Paul Diard, and B. LeGorrec. *Exercices de cinétique électrochimique. II. Spectroscopie d'impédance électrochimique*. Hermann, à paraître.
- [19] K. J. Vetter. *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, New York, 1967. p. 529.
- [20] C. Montella, Jean-Paul Diard, and B. LeGorrec. *Exercices de cinétique électrochimique. I. Régime stationnaire*. Hermann, 2000. p. 215.
- [21] S. Wolfram. *Mathematica Version 3*. Cambridge University Press, 1996.
- [22] J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. Calculation, simulation and interpretation of electrochemical impedances. Part 3. Conditions for observation of low frequency inductive diagrams for a two-step electron transfer reaction with an adsorbed intermediate species. *J. Electroanal. Chem.*, 326:13–36, 1992.