

PRÉDICTION DU  
FONCTIONNEMENT ÉLECTRIQUE  
D'UNE CELLULE A TROIS  
ÉLECTRODES PAR ANALYSES  
IMPÉDANCEMÉTRIQUES

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du DIPES II

Département de Physique

Licencié en Physique

Matricule : 08W0419

Sous la direction de

Pr. ATANGANA Jacques

Professeur, Université de Yaoundé I

Année Académique 2018/2019

---

---

# Table des matières

---

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Résumé	vi
Abstract	vii
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>1 REVUE DE LA LITTERATURE</b>	<b>3</b>
1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques . . . . .	4
1.1.1 Définition . . . . .	4
1.1.2 Types de cellules électrochimiques . . . . .	4
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique . .	6
1.1.4 Modèles de cellules électrochimiques . . . . .	8
1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance . . . . .	11
1.2.1 Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'inter- face électrode/électrolyte . . . . .	11
1.2.2 Circuits électriques usuels . . . . .	13

1.3	Techniques de mesures électrochimiques . . . . .	17
1.3.1	La chronopotentiométrie . . . . .	17
1.3.2	La chronoampérométrie . . . . .	17
1.3.3	La voltampérométrie cyclique . . . . .	18
1.3.4	La voltamétrie . . . . .	18
1.3.5	La spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	18
1.3.6	La bio-impédancemétrie . . . . .	20
<b>2</b>	<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>22</b>
2.1	Présentation du matériel . . . . .	22
2.1.1	LE MAPLE 18 . . . . .	23
2.1.2	LE MATLAB . . . . .	24
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	25
2.2.1	La cellule électrochimique . . . . .	25
2.2.2	Le principe d'analyse impédancemétrique . . . . .	25
2.2.3	Les critères d'analyse de quelques circuits . . . . .	26
2.2.4	La représentation des données correspondant à la cellule à trois électrodes. . . . .	27
2.2.5	L'application du circuit électrique équivalent au modèle classique de Fletcher . . . . .	29
<b>3</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>33</b>
3.1	La première série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes . . . . .	33

---

3.2	La deuxième série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes . . . . .	35
3.3	La troisième série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes . . . . .	37
<b>4</b>	<b>IMPLICATIONS PÉDAGOGIQUES</b>	<b>40</b>
4.1	Fiche pédagogique . . . . .	40
4.1.1	Les thèmes traités . . . . .	41
4.1.2	Le niveau des apprenants . . . . .	41
4.2	Intérêt didactique . . . . .	41
4.2.1	Les objectifs généraux et applications . . . . .	42
4.2.2	La démarche pédagogique utilisée . . . . .	42
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>3</b>

---

# Table des figures

---

1.1	Cellule électrolytique . . . . .	5
1.2	Cellule galvanique . . . . .	6
1.3	Différence de potentiel interfaciale [7] . . . . .	7
1.4	Différence de potentiel interfaciale [9] . . . . .	8
1.5	Cellule électrochimique à deux électrodes double compartiment et cellule électrochimique à deux électrodes compartiment unique . . .	9
1.6	Cellule à trois électrodes et à compartiment unique . . . . .	10
1.7	Cellule électrochimique à quatre électrodes double compartiment .	10
1.8	Résistance en série avec un condensateur . . . . .	14
1.9	Résistance en parallèle avec un condensateur . . . . .	15
1.10	Circuit de Randles pur [16] . . . . .	15
1.11	Diagramme de Nyquist du circuit de Randles pur . . . . .	16
1.12	Circuit de Randles avec diffusion [17] . . . . .	16
1.13	Diagramme de Nyquist du circuit de Randles avec diffusion . . . . .	17
1.14	Principe d'une SIE . . . . .	19
1.15	Processus interfaciaux métal/électrolyte . . . . .	20
2.1	Interface de MAPLE 18 . . . . .	23

---

2.2	Interface de MATLAB . . . . .	24
2.3	Schéma réel d'une cellule électrochimique à trois électrodes . . . . .	25
2.4	Montage expérimental pour les mesures de SIE . . . . .	26
2.5	Circuit de Randles pur . . . . .	28
2.6	Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes . . . . .	29
2.7	Diagrammes du circuit classique de Fletcher . . . . .	31
2.8	Circuit équivalent de la cellule en analyse . . . . .	32
3.1	Diagrammes de la cellule électrochimique modélisé par un circuit de Randles pur (premières mesures) . . . . .	34
3.2	Diagrammes de la cellule électrochimique modélisée par un circuit de Randles pur (deuxième mesure) . . . . .	36
3.3	Diagrammes de la cellule électrochimique modélisée par le circuit de Randles pur (troisième mesure) . . . . .	38

---

---

## Dédicace

---

Je dédie ce mémoire :

A ma Feue Mère, Màmè Charlotte Noumsi, pour sa longue patience dans mon éducation ; que le Seigneur bénisse tous ses efforts à jamais, et que son âme repose en paix !

---

---

## Remerciements

---

Mes remerciements vont :

- Au Dieu Tout-Puissant, Seigneur et Maître de toute chose, Qui m’a donné le souffle de vie et Qui a permis que ce travail arrive à sa fin.
- Au Professeur Atangana Jacques, directeur de ce mémoire, qui malgré ses multiples occupations, a accepté de suivre ce travail. Qu’il trouve ici l’expression de ma profonde gratitude.
- Au Professeur Luc Calvin Owono Owono, pour les enseignements et les conseils qu’il n’a cessé de nous prodiguer durant notre formation.
- Aux doctorants M. Djioko et M. Fossi Jules, pour leur suivi régulier et les enseignements qu’ils m’ont apportés dans l’élaboration de ce mémoire.
- À tous les membres du jury pour l’honneur qu’ils me font en participant au jury de soutenance de ce mémoire.
- Également à tous les Enseignants du Département de Physique de l’Ecole Normale Supérieure pour leurs conseils et la qualité de leurs enseignements dispensés.
- A tous mes confrères, mes frères et sœurs, neveux et nièces, à toute la Congrégation des Fils de l’Immaculée Conception et la grande famille TE-



NOKAM, pour leur soutien permanent et multiforme ; que le Seigneur les bénisse et le leur rende au centuple.

– Également à tous mes camarades, pour les débats édifiants de tous les jours.

– À tous mes amis, à tous ceux qui m'ont assisté au cours de mes études, de quelque manière que ce fut, j'exprime mes sincères remerciements.

---

---

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

DDP = Différence de potentiel.

SIE = Spectroscopie d'impédance électrochimique

WE = Working Electrode

CE = Counter Electrode

SCE = Electrode de calomel saturée

---

## RÉSUMÉ

---

L'impédance électrique d'un matériau est son aptitude ou sa capacité à s'opposer à l'écoulement des charges électriques qui le traversent. C'est ordinairement un nombre complexe ( $Z$ ) défini par la loi d'Ohm comme le rapport entre la tension ( $V$ ) mesurée et le débit total du courant ( $I$ ). La cellule électrochimique étant un ensemble constitué de métal ( $m$ ) plongeant dans une solution électrolyte(s), la solution, dans le cas échéant, sera obtenue à partir du matériau sous test. Il est question, dans ce travail, de prédire le fonctionnement électrique d'une cellule à trois électrodes à l'aide de la spectroscopie d'impédance ou encore par analyses impédancémétriques. Dans la revue de la littérature sur les cellules électrochimiques, nous les définissons, de prime abord, et donnons les différents processus en leur sein. Nous présentons les matériels (MAPLE 18 et MATLAB) et les méthodes qui, après modélisation électrique de notre système à trois électrodes, ressortent les équations de l'impédance équivalente, et présentent également les courbes caractéristiques qui montrent la manifestation des artefacts capacitifs et inductifs aux interfaces électrolyte/électrodes des cellules électrochimiques. Les résultats et les discussions présentent les courbes et spectres obtenus après simulation avec le logiciel MATLAB. Nous donnons enfin les implications pédagogiques, ressortant la pertinence de ce travail dans l'enseignement secondaire.

---

## ABSTRACT

---

It's known that the electrical impedancy of a tool is its ability to oppose to the passage of electrical charges in its area. It's commonly a number ( $Z$ ), given by Ohm's law as the range beetwen the voltage ( $v$ ) over the total current ( $I$ ) that cross a part of a conductor tool. Knowing that the electrochemical cell is a system formed by a metal ( $m$ ) and an ional soluton ( $s$ ) called electrolyte, in this case, this soluton will come from the tool under test. The target in this disertation is to predict the electrical behavior of a cell with three electrodes by the impedancemetric analys. We will see in the literature review, the definition of the electrochemical cell and it's phenomena. Then, we will see the materials (MATLAB et MAPLE 18) and the methods that will help us, after a mathematical modelisation of our system, to give the equations showing the equivalent impedancy and the mean plotting curves which demonstrate the inductive and capacitive artefacts at the contact surface of electrodes and electrolytes, and that are the characteristics of the cell. We will have also the results and the discussion according to the values of some precised parameters. For some series of resistant values, we shall present the impedancemetric analysis obtained with Matlab for the cell. We will finish by the pedagogic implications, showing how helpful this work is for the learners, in government secondary high schools

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les analyses impédancemétriques donnent des informations électriques sur un milieu sous test. Grâce à cette technique, les propriétés électriques passives des organes biologiques, rendant leur caractérisation fréquentielle interprétable, sont représentées. De nos jours, de multiples applications biomédicales sont fondées sur les analyses impédancemétriques. Cette technique est ainsi utilisée dans le cadre d'investigations cliniques ou diagnostiques et compare les réponses électriques d'un milieu biologique prises avant et après une excitation extérieure [1]. Elle permet alors d'accéder, comme méthode de mesure de variation liée à des changements engendrés par des processus physiopathologiques, aux propriétés de l'organe [2]. En effet le matériau, en solution aqueuse, constituera l'électrolyte de la cellule électrochimique. Dans ce travail dont l'objectif est la prédiction du fonctionnement électrique d'une cellule à trois électrodes par analyses impédancemétriques, nous rappellerons de prime abord dans notre premier chapitre sur la revue de la littérature, les bases, les généralités et les modèles de cellule électrochimique et ainsi que ses différents processus; nous consacrerons en suite le deuxième chapitre à la présentation des matériels et méthodes où nous verrons les logiciels utilisés, la modélisation en circuit électrique de la cellule, ainsi que la détermination de l'impédance équivalente. Quant au troisième chapitre sur les ré-

sultats et discussions, nous placerons dans un circuit classique tri-terminal, appelé circuit de Fletcher, le circuit électrique équivalent de notre cellule, afin d'analyser les différents phénomènes inductifs et capacitifs. Enfin, dans le quatrième chapitre réservé aux implications pédagogiques, nous montrerons la pertinence de ce travail dans les programmes de physique de l'enseignement secondaire.

REVUE DE LA LITTERATURE

---

**Introduction**

La toute première cellule électrochimique a été inventée en 1800 par un ingénieur italien Alessandro Le Volta. Il s'agit d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par des cartons, imbibés d'eau salée [3]. Au fil du temps, lors de son emploi, cette cellule change de forme et de matériaux à cause de la réaction d'oxydo-réduction en son sein ; elle était utilisée comme source d'électricité pour le télégraphe et le téléphone. En 1860, apparaît le premier accumulateur qui était utilisé pour faire rouler les voitures. De nos jours, un nombre croissant de procédés et de phénomènes industriels mettent en lumière l'importance des phénomènes électrochimiques et leur étude. C'est le cas des cellules électrochimiques à deux, trois et quatre électrodes qui sont utilisées dans le cadre de l'analyse et du contrôle de la qualité des produits de nutrition ou agroalimentaires, des boissons, des produits cosmétiques ou pharmaceutiques etc [4]. Le présent chapitre s'appesantira tour à tour sur les généralités concernant les cellules électrochimiques, les techniques de mesures et les différents modèles des cellules électrochimiques, et enfin la définition et les procédés de la spectroscopie d'impédance ou analyses impédancemétriques.

## 1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques

### 1.1.1 Définition

L'électrochimie est une discipline dont le but est d'étudier les processus inter-faciaux de transfert de charge entre un conducteur solide (métal) et une solution électrolytique (sels, solution acido-basique) [5]. Ces processus inter-faciaux se déroulent dans un ensemble relativement clos qu'on appelle cellule électrochimique. On entend par cellule électrochimique, l'association d'au moins deux électrodes séparées par au moins une solution électrolytique. Une électrode alors, est un ensemble formé d'un conducteur électronique (métal, composé métallique, conducteur, semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou d'un électrolyte (solution saline, solution acide ou basique). Si dans un circuit électrique la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on dira qu'on a affaire à une pile. Si, au contraire, la cellule joue le rôle d'un récepteur, il s'agira d'un électrolyseur. Les cellules électrochimiques se classent ainsi en deux catégories.

### 1.1.2 Types de cellules électrochimiques

#### 1.1.2.1 Les cellules électrolytiques

La cellule électrochimique de type électrolytique est celle dans laquelle un courant électrique, fourni par une source extérieure, provoque une réaction chimique non spontanée. L'énergie électrique est utilisée pour provoquer une réaction chimique. Comme processus utilisant les cellules électrochimiques nous pouvons citer : l'électrosynthèse, par exemple, la production du diflore  $F_2$  (gaz) ; le raffinage des métaux tel que le cuivre ; l'électrodéposition des couches minces, par exemple,



le plaquage d'argent (Ag) ou d'Or (Au). La figure 1.1 ci-dessous montre comment les électrons voyagent dans le fil extérieur de l'anode à la cathode.

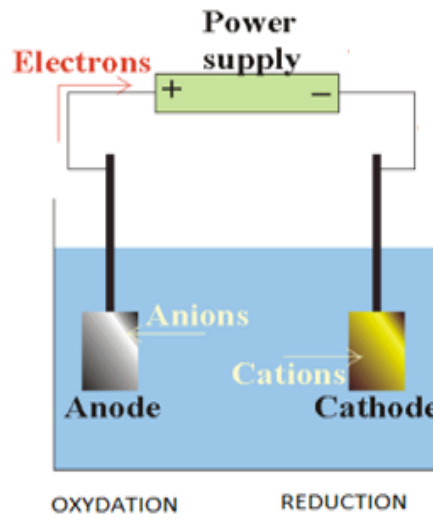


FIGURE 1.1 – Cellule électrolytique

### 1.1.2.2 Les cellules galvaniques

Celles-ci, quant à elles, produisent de l'électricité à partir des réactions qui se produisent spontanément lorsque les électrodes sont connectées électriquement. La cellule comporte deux compartiments séparés, reliés par une jonction électrolytique. Cette jonction permet la conduction de la solution, et partant, le passage du courant, tout en empêchant le transport des ions d'un compartiment à l'autre. Le circuit extérieur complète le montage. Ici, il n'inclut aucun générateur ni récepteur, les électrons pourront y circuler d'autant plus librement que la résistance sera faible. La figure 1.2 présente le fonctionnement de ce type de cellules

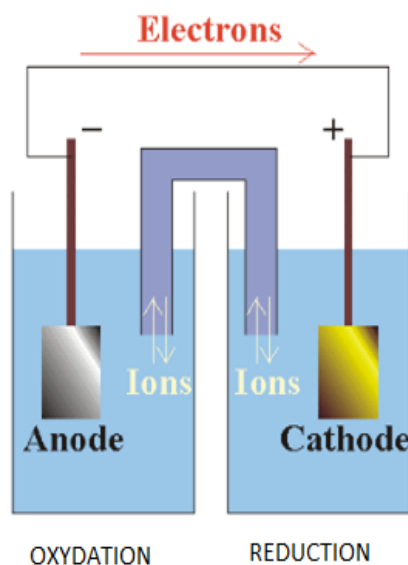


FIGURE 1.2 – Cellule galvanique

### 1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique

Un atome se compose d'un noyau atomique et d'un ou de plusieurs électrons qui se trouvent à la périphérie du noyau. Ces électrons se répartissent sur des couches qui peuvent contenir un certain nombre d'électrons. Les couches se remplissent progressivement de la plus proche du noyau vers la plus éloignée. Donc, la couche la plus externe de l'atome peut ne pas être remplie. Se faisant, cette dernière couche peut être instable. Cette instabilité pourra se traduire par la tendance qu'aura l'atome à échanger ses électrons avec un autre afin de trouver une stabilité dans ses couches électroniques. Ce qui entraîne le phénomène d'oxydo-réduction, qui est le phénomène responsable du fonctionnement de la cellule électrochimique. Une réaction d'oxydo-réduction est alors une réaction au cours de laquelle les électrons sont échangés entre les atomes. En effet, puisqu'un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes; l'électrode est un système électrochimique

simple. Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s), et cette solution, une différence de potentiel (ddp) interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode [6] (fig 1.3)

$$\Delta\varphi_{m/s} = \varphi_m - \varphi_s \quad (1.1)$$

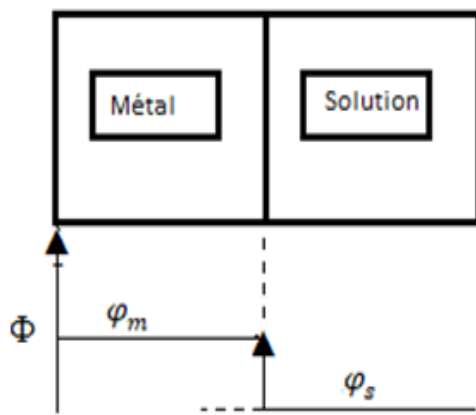


FIGURE 1.3 – Différence de potentiel interfaciale [7]

Cette différence de potentiel est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée. Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques [8]. Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle.

$$\Delta\varphi_{m_1/m_2} = \varphi_{m_1} - \varphi_{m_2} = (\varphi_{m_1} - \varphi_s) - (\varphi_{m_2} - \varphi_s) = \Delta\varphi_{m_1/s} - \Delta\varphi_{m_2/s} \quad (1.2)$$

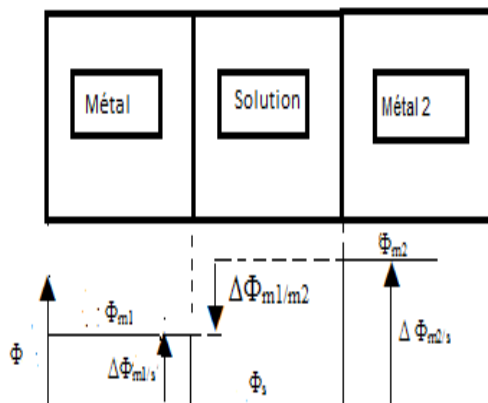


FIGURE 1.4 – Différence de potentiel interfaciale [9]

### 1.1.4 Modèles de cellules électrochimiques

On distingue à ce jour trois différents modèles de cellules électrochimiques.

#### 1.1.5.1 Les cellules électrochimiques à deux électrodes

Ces cellules sont réalisées en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (réf) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs. Pour représenter cette chaîne on utilise le symbolisme  $m/s//s_{ref}$  où "/" désigne une interface électrode/solution et "//" la jonction entre deux solutions réalisées par l'intermédiaires du poreux de l'électrode de référence. La chaîne précédente ne doit pas être parcourue par un courant afin que l'électrode de référence remplisse parfaitement son rôle de sonde de potentiel en solution. Cette condition est remplie lorsqu'on mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre d'impédance élevée[10]. A l'inverse, les cellules d'électrolyse industrielle (électrosynthèse) ou les piles et accumulateurs commerciaux (générateurs

électrochimiques) sont des chaînes électrochimiques dont la fonction est d'être parcourue par un courant. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment contenant deux électrodes dans une même solution selon le symbolisme  $m_1/s/m_2$ , ou deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritte, un diaphragme ; ou encore une membrane perméable aux ions selon le symbolisme  $m_1/s_1//s_2/m_2$  (fig. 1.5). [11]

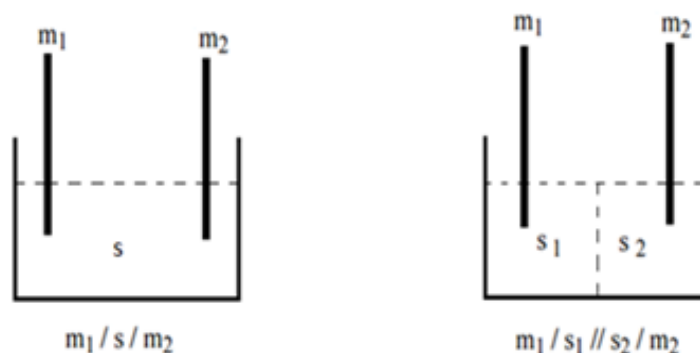


FIGURE 1.5 – Cellule électrochimique à deux électrodes double compartiment et cellule électrochimique à deux électrodes compartiment unique

### 1.1.5.2 Les cellules électrochimiques à trois électrodes

Ce sont des cellules généralement utilisées pour les études de cinétiques électrochimiques. Elles comportent trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes ( $m_1$ ) et ( $m_2$ ) peuvent être traversées par un courant. La troisième est une électrode de référence (réf) qui ne doit pas être traversée par un courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution. La cellule peut comporter un seul compartiment (fig. 1.6). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ou les produits des réactions

aux deux électrodes. Les deux compartiments sont alors séparés par un poreux, un verre fritte, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions [12]. Seul, ce dernier type retiendra notre attention tout au long de ce mémoire.

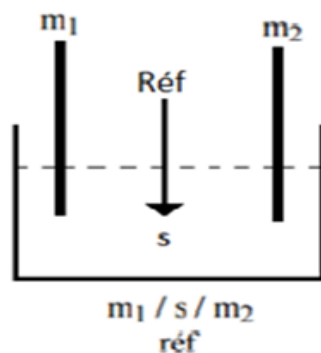


FIGURE 1.6 – Cellule à trois électrodes et à compartiment unique

### 1.1.5.3 Les cellules électrochimiques à quatre électrodes

Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par un courant (fig. 1.7). [13]

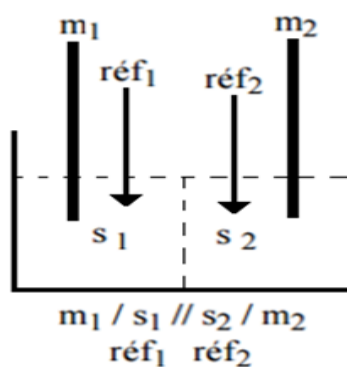


FIGURE 1.7 – Cellule électrochimique à quatre électrodes double compartiment

## 1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance

### 1.2.1 Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et de l'électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un état d'équilibre. Ces phénomènes qui dépendent en partie du potentiel à la surface de l'électrode et de celui présent dans la solution ont un comportement analogue à celui des composants électriques dont les impédances suivent.

#### 1.2.1.1 La résistance de l'électrolyte $R_s$

La variation du potentiel et du courant dans l'électrolyte qui conduit au phénomène de chute ohmique crée au sein de cet électrolyte un comportement résistif qu'on appellera résistance de l'électrolyte dont l'impédance est :

$$Z_s = R_s \quad (1.3)$$

#### 1.2.1.2 L'impédance de la capacité de double couche $Z_{dc}$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions qui est une zone de séparation de charges. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui a un comportement similaire à celui d'un condensateur électrique de capacité  $C$ . Le caractère non parfait de cette capacité traduit le caractère rugueux de la surface de l'électrode. La capacité est dite non parfaite ou CPE (Constant Phase Element). L'impédance de la capacité non

parfaite de double couche (dc) est donnée par la relation ci-contre pour laquelle  $0,5 < n < 1$  traduit la rugosité de la surface [14].

$$Z_{dc}(\omega) = \frac{(j\omega)^{-n}}{C} \quad (1.4)$$

avec  $C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e}$  où  $C$  est la capacité,  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $S$  l'aire de réaction et  $e$  l'épaisseur du diélectrique

### 1.2.1.3 La résistance de transfert $R_t$

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique  $I_F$  au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. Partant de l'hypothèse suivant laquelle le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc l'impédance faradique  $Z_F$  qui se réduit à la résistance de transfert de charge notée  $R_t$  :

$$Z_t = R_t = \frac{RT}{nFI_F} \quad (1.5)$$

### 1.2.1.4 L'impédance de Warburg $Z_W$

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. En considérant l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.



✓ Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [15] :

$$Z_W = \sigma \left( \frac{1-j}{\sqrt{\omega}} \right) \quad (1.6)$$

Avec  $\sigma = \frac{RT}{n^2 S^2 F \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right)$  Ici,  $C_{red}$  et  $C_{ox}$  sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple rédox, et  $D_{red}$  et  $D_{ox}$  sont leurs coefficients de diffusion respectifs.

✓ Si la couche de diffusion est considérée comme finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [4] :

$$Z_W = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}} \quad (1.7)$$

Dans cette équation,  $R_d$  est une résistance de diffusion, et  $\delta_n$  l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

### 1.2.2 Circuits électriques usuels

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée à une impédance électrique. Les processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Les composants utilisés peuvent être branchés, soit en série, soit en parallèle, selon le phénomène physique particulier à représenter. L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre d'impédance observé à un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement d'un système.

### 1.2.2.1 Le cas d'une résistance en série avec un condensateur électrique

Le condensateur électrique est un composant comportant deux armatures fixes et parallèles séparées par un diélectrique (permittivité relative  $\varepsilon_r$ ). Dans le cas des cellules électrochimiques, ce condensateur va correspondre à une capacité de double couche correspondant à une accumulation de charges opposées autour de l'interface électrode/électrolyte. L'impédance équivalente de l'association d'un condensateur en série avec une résistance (pouvant être, soit la résistance de transfert de charges, soit la résistance de l'électrolyte Fig 1.8) est donnée par :

$$Z_{eq} = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (1.8)$$

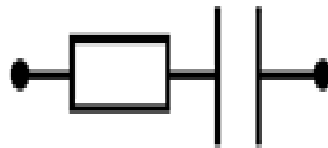


FIGURE 1.8 – Résistance en série avec un condensateur

### 1.2.2.2 Le cas d'une résistance en parallèle avec un condensateur électrique

De même, nous pouvons avoir le cas d'une association d'un condensateur en parallèle avec une résistance (fig 1.9) dont l'impédance équivalente est donnée par la relation :

$$Z_{eq} = \left( \frac{1}{R} + jC\omega \right)^{-1} \quad (1.9)$$

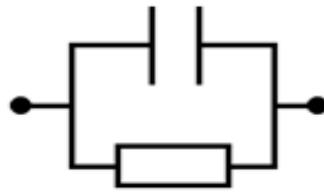


FIGURE 1.9 – Résistance en parallèle avec un condensateur

### 1.2.2.3 Le cas d'un circuit de Randles pur

Dans ce cas (fig 1.10), nous avons des composants électroniques (résistance de transfert et condensateur double couche) qui sont déjà montés en parallèle ; mais l'ensemble mis par la suite en série avec un autre composant électronique (résistance de l'électrolyte) :

$$Z_{eq} = \frac{R_t + R_s + (jC\omega)R_tR_s}{1 + (jC\omega)R_t} \quad (1.10)$$

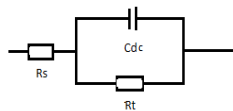


FIGURE 1.10 – Circuit de Randles pur [16]

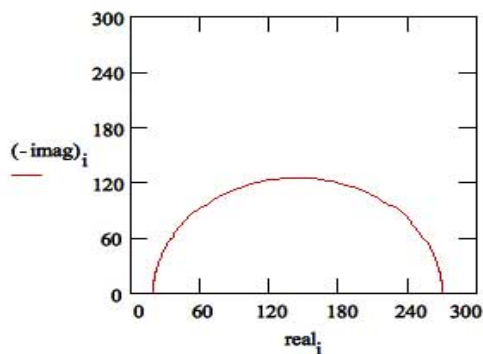


FIGURE 1.11 – Diagramme de Nyquist du circuit de Randles pur

#### 1.2.2.4 Le circuit de Randles avec diffusion

Le modèle de Randles (Fig. 1.12) est le circuit le plus couramment utilisé pour décrire une cellule électrochimique [13]. Il combine quatre éléments, la résistance de l'électrolyte  $R_s$ , la capacité de double couche  $C_{dc}$ , la résistance de transfert de charge  $R_t$  et l'impédance de Warburg  $Z_W$ .

$$Z_{eq} = R_s + \frac{Z_{dc}(R_t + Z_W)}{R_t + Z_W + Z_{dc}} \quad (1.11)$$

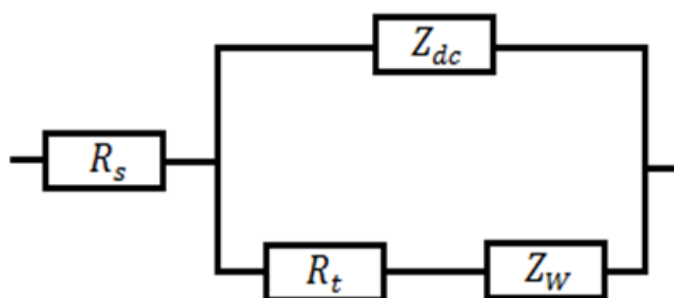


FIGURE 1.12 – Circuit de Randles avec diffusion [17]

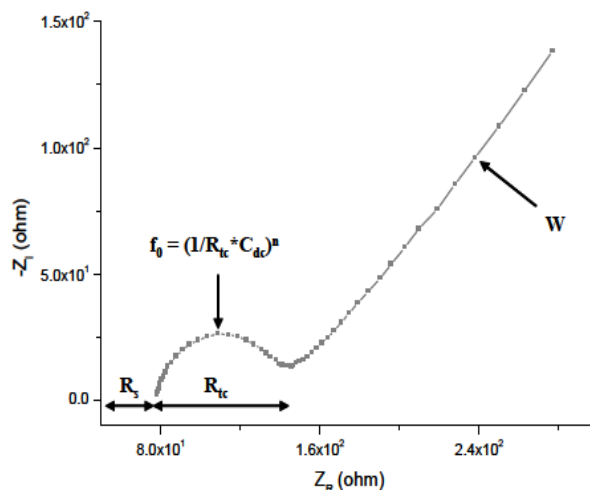


FIGURE 1.13 – Diagramme de Nyquist du circuit de Randles avec diffusion

## 1.3 Techniques de mesures électrochimiques

### 1.3.1 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution temporelle du potentiel d'abandon. Cette méthode permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode [18].

### 1.3.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesurer la réponse en courant par rapport au temps. Cette méthode permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long [19].

### 1.3.3 La voltampérométrie cyclique

C'est une technique qui consiste à parcourir un domaine potentiel avec une vitesse de balayage donnée et à mesurer le courant correspondant. L'analyse des voltamogrammes obtenus permet d'identifier les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte [20].

### 1.3.4 La voltamétrie

C'est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvano-statique ou potentio-statique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [21]. Ces courbes nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange [22].

### 1.3.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode de mesure électrique qui permet de dissocier la résistance globale d'un système et de séparer et/ou d'identifier les contributions des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface métal/solution [23]. Cette méthode consiste à appliquer une excitation sinusoïdale et à mesurer la réponse d'une cellule électrochimique. La sollicitation peut être un courant, on parle de mode galvano-statique ; ou alors une tension et l'on parlera de mode potentio-statique. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [24]. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie,

micro-électronique, industrie pharmaceutique. C'est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (Fig.1.14).

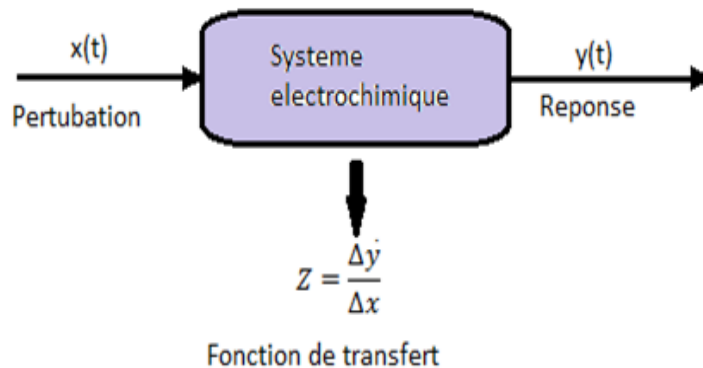


FIGURE 1.14 – Principe d'une SIE

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis à analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [25]. Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [26] à savoir :

- le transfert de charge ;
- le transport de matière ;
- les phénomènes d'adsorption (fixation des ions sur l'électrode) et désorption (fig.1.15) ;

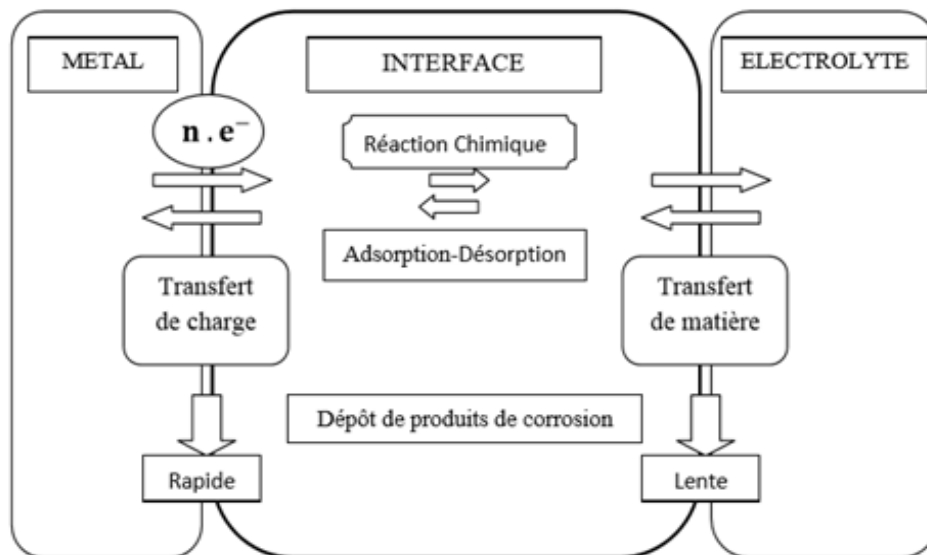


FIGURE 1.15 – Processus interfaciaux métal/électrolyte

### 1.3.6 La bio-impédancemétrie

Les techniques de mesure de bio-impédance ont été utilisées pour caractériser électriquement plusieurs organes dans le corps, pour caractériser des tissus nerveux [27]; le sang et les érythrocytes [28], pour étudier des suspensions de cellules en culture [29], la détection de la croissance des bactéries, et la culture des cellules d'ancrage dépendantes [30].

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts de base permettant la connaissance et l'étude des cellules électrochimiques. Nous avons appris sur la spectroscopie d'impédance électrochimique de façon générale et nous avons identifié les modèles des cellules électrochimiques. On se rend compte que les cellules électrochimiques ont été modélisées en circuit électrique et incorporées dans des capteurs pour être des outils d'analyses impédancemétriques. Un bref état de l'art



a été fait dans ce chapitre pour montrer que la spectroscopie d'impédance pouvait être appliquée en biologie pour l'analyse de certains composants dans la mesure d'une investigation clinique ou diagnostique. Le prochain chapitre sera consacré à la présentation des matériels et méthodes de mesure d'impédance d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

## MATERIELS ET METHODES

---

### Introduction

L'étude de la cellule électrochimique à trois bornes sous le contrôle potentiostatique nécessite une sélection minutieuse du modèle de l'électrode de travail dans les conditions réelles de mesure. Son impédance peut être modélisée par un circuit équivalent plus simple (nombre minimum d'éléments) ou par l'équation de la fonction de transfert correspondante. Divers efforts ont été faits pour le calcul d'impédance d'une cellule électrochimique à trois électrodes; pour ce faire, l'approche la plus rationnelle et la plus succincte a été proposée par Fletcher. Le but de ce chapitre est de présenter les matériels et méthodes qui permettent de déterminer les caractéristiques de l'impédance de l'électrode de travail, rendant compte de l'impédance équivalente de notre cellule, et d'étudier les diagrammes de Bode et de Nyquist à partir du modèle de Fletcher.

### 2.1 Présentation du matériel

Les matériels que nous utiliserons, pour l'élaboration de cette partie du travail sont principalement MAPLE 18 et MATLAB.

### 2.1.1 LE MAPLE 18

Le logiciel Maple 18 est un logiciel de calcul formel capable de traiter des données numériques (entiers, réels, complexes, etc.) de précision arbitraire et aussi des données symboliques (polynômes, expressions, etc.). Ce logiciel est également doté de capacités graphiques permettant la représentation des graphes et des courbes nécessaires à l'explication et à l'interprétation les plus plausibles des résultats. Une des particularités de Maple est qu'il donne les valeurs exactes d'un calcul. Néanmoins, ce logiciel a des failles comme tout autre logiciel. Pour l'élaboration de notre travail, Maple 18 sera utilisé principalement pour exécuter les calculs fastidieux. Son interface se présente comme suit (figure 2.1) :

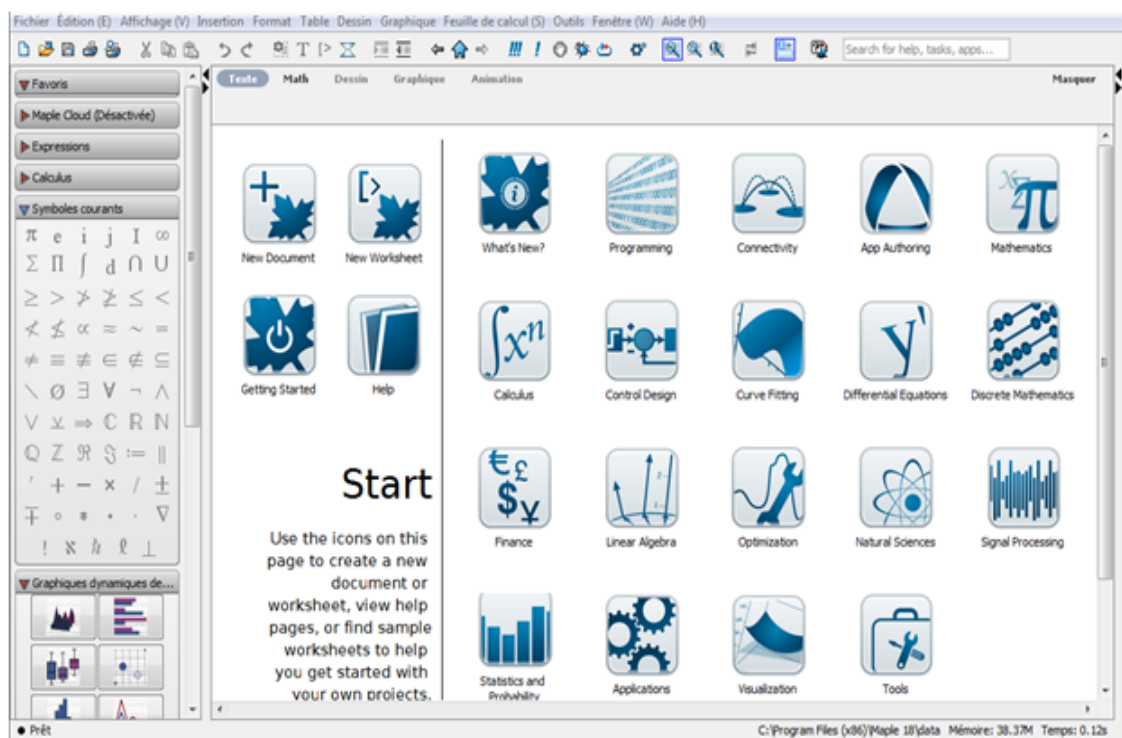


FIGURE 2.1 – Interface de MAPLE 18

## 2.1.2 LE MATLAB

Le logiciel MATLAB (MATrix LABoratory) est spécialisé dans le domaine du calcul matriciel numérique. Comme tout langage de programmation Matlab MathWorks, est un langage de référence pour l'analyse et la résolution de problèmes scientifiques. Il intègre à la fois des solutions de calcul, de visualisation et un environnement de développement. Ce logiciel sera principalement utilisé pour tracer les courbes d'impédancemétrie. Son interface se présente comme suit (figure 2.2)

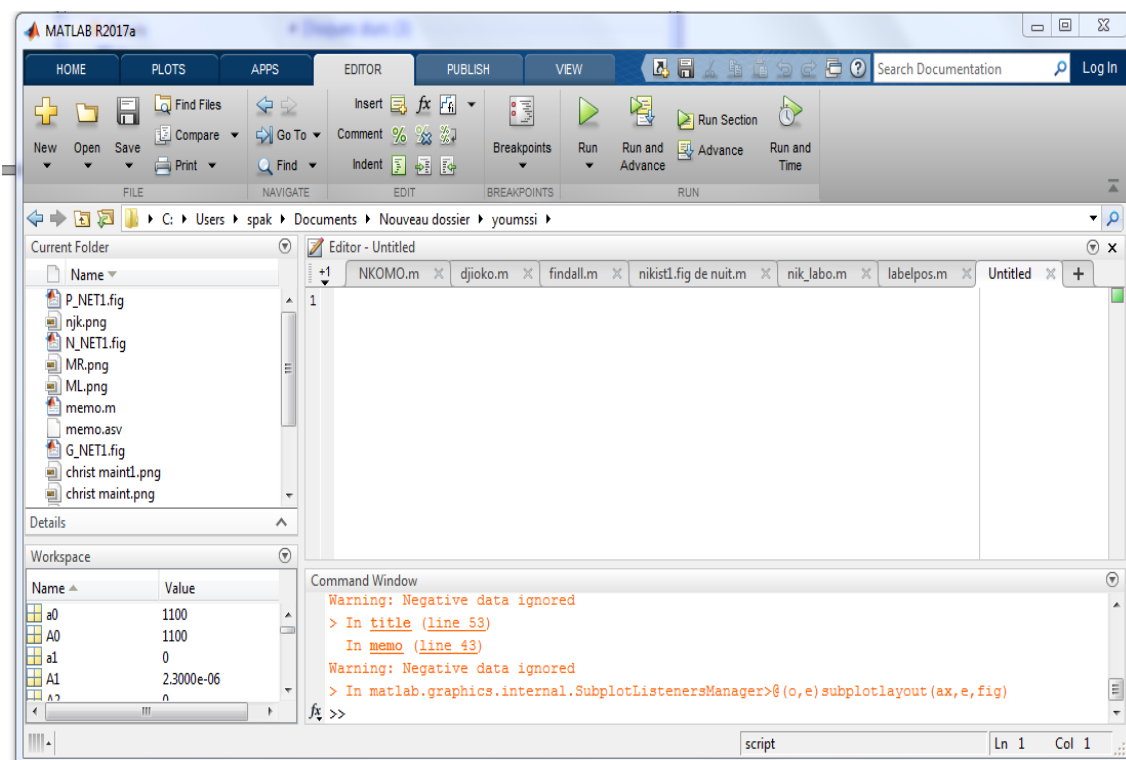


FIGURE 2.2 – Interface de MATLAB

## 2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

### 2.2.1 La cellule électrochimique

Le dispositif réel de la cellule électrochimique est un système en plexiglas qui a trois électrodes : une électrode de travail en or, une contre-électrode en platine et une électrode de référence (ESS). Cette cellule est conçue de façon à avoir une certaine distance entre les trois électrodes. Pour polariser l'électrode de travail par rapport à la solution, une électrode de référence est utilisée. Le potentiel de polarisation est choisi de façon à ce qu'un faible courant traverse la cellule. Pour que l'électrode de référence conserve un potentiel constant, son impédance d'entrée doit être grande ; raison pour laquelle le courant injecté sort par la contre-électrode.

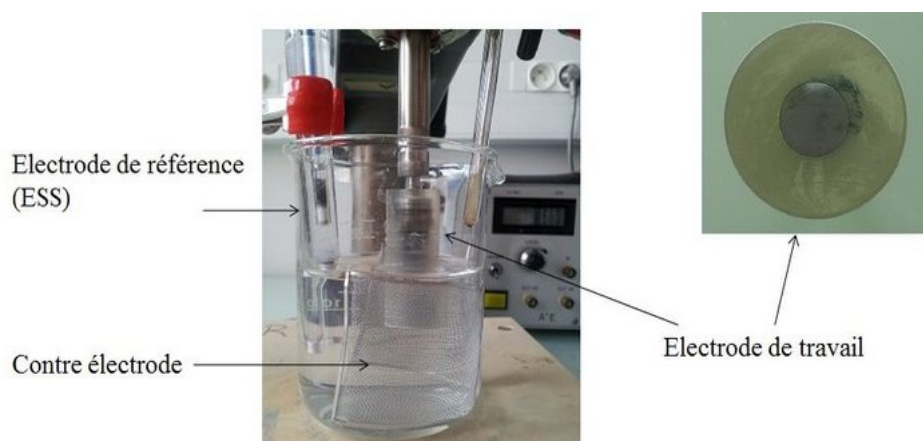


FIGURE 2.3 – Schéma réel d'une cellule électrochimique à trois électrodes

### 2.2.2 Le principe d'analyse impédancemétrique

Le montage expérimental que l'on utilisera pour effectuer les mesures de SIE repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant

une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (figure 2.3). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. On observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors, pour chaque fréquence, le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon + électrode de mesure) à un circuit équivalent. Le schéma fonctionnel est donné par la figure suivante :

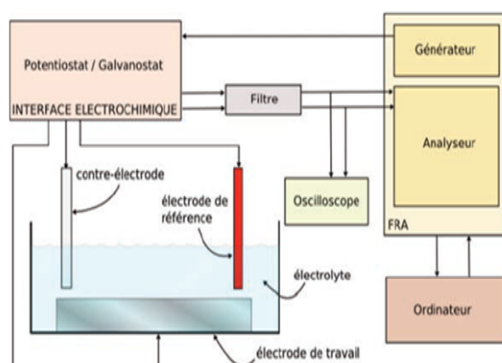


FIGURE 2.4 – Montage expérimental pour les mesures de SIE

### 2.2.3 Les critères d'analyse de quelques circuits

Les modèles de circuit des cellules électrochimiques sont utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux, afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont : la résistance  $R$ , la capacité  $C$ , l'inductance  $L$  et d'autres composants propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée à une diffusion. Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils

peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_j(\omega)$  en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). La représentation de Bode quant à elle, permet de visualiser les courbes sur tout le domaine des fréquences. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Pour étudier notre système, nous utiliserons les diagrammes de Bode et de Nyquist pour caractériser les courbes d'impédance électrochimique de la cellule de la figure 2.3. Ces courbes sont complémentaires ; chacune d'elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance [31].

#### 2.2.4 La représentation des données correspondant à la cellule à trois électrodes.

Nous présenterons ici les différents calculs qui matérialisent le modèle mathématique d'un circuit de Randles pur représentant la cellule.

##### 2.2.4.1 Le dispositif physique correspondant à une cellule à trois électrodes

Ce circuit comporte un condensateur de double couche  $C_{dc}$ , qui renvoie aux phénomènes de l'interface électrodes/électrolyte, une résistance de transfert de charges  $R_t$ , renvoyant aux impuretés et une résistance de la solution  $R_s$ , qui est celle de la cellule. L'impédance équivalente de ce circuit nous donne la relation suivante :

$$Z_{eq}(s) = \frac{sR_s R_t C_{dc} + R_s + R_t}{1 + sR_t C_{dc}} \quad (2.1)$$

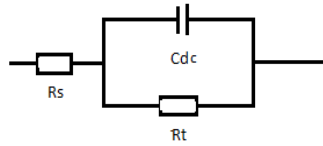


FIGURE 2.5 – Circuit de Randles pur

### 2.2.4.2 La modélisation mathématique

On calcule par la suite cette impédance de l'électrode de travail à l'aide de Maple 18. Le résultat obtenu après de minutieux calculs est le suivant :

$$Z_{WE}(s) = \frac{a_0 + a_1s + a_2s^2}{b_0 + b_1s + b_2s^2 + b_3s^3} \quad (2.2)$$

avec  $a_0 = R_s + R_t$

$$a_1 = ((R_2 + R_3)C_5 + R_sC_7)R_t + C_5((R_s + R_3)R_2 + R_sR_3)$$

$$b_1 = (C_4 + C_6 + C_7)R_t + (R_2 + R_3)C_5 + R_2C_4 + R_3C_6 + R_s(C_4 + C_6)$$

$$b_2 = ((R_2 + R_3)(C_4 + C_6 + C_7)C_5 + C_4(C_6 + C_7)R_2 + C_6(C_4 + C_7)R_3 + (R_sC_7(C_4 + C_6))R_t + ((C_4 + C_6)C_5 + C_4C_6)((R_s + R_3)R_2 + R_sR_3))$$

$$b_3 = C_7R_t((C_4 + C_6)C_5 + C_4C_6)((R_s + R_3)(R_2 + R_sR_3))$$

$$b_0 = 1$$



## 2.2.5 L'application du circuit électrique équivalent au modèle classique de Fletcher

### 2.2.5.1 Le dispositif physique du circuit électrique de Fletcher

Dans ce dispositif, nous avons trois résistances rattachées aux différentes électrodes. La résistance  $R_1$  rattachée à l'électrode de travail sera remplacée par le circuit équivalent de notre cellule. Ce dispositif correspond au modèle électrique de Fletcher. Pour des raisons de simplicité, Fletcher a supposé que les électrodes WE, Ref et CE se comportent comme des résistances qu'on notera  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  et les capacités parasites inter-électrodes comme des condensateurs notés  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$  dans la figure 2.6

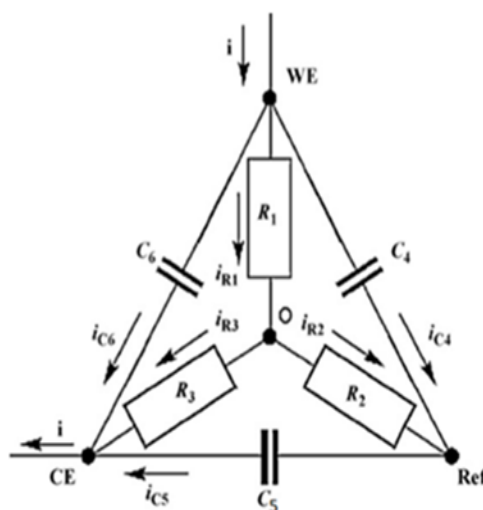


FIGURE 2.6 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes

### 2.2.5.2 La modélisation mathématique du circuit électrique de Fletcher

Pour la détermination de l'impédance de travail  $Z_{WE}$  du circuit ci-dessus, nous allons tout d'abord appliquer la loi des nœuds pour avoir les expressions des courants dans la cellule électrochimique purement résistifs à trois électrodes

d'après Fletcher.

D'après la loi des noeuds, on obtient

$$i = i_{C_6} + i_{C_4} + i_{R_1} \quad (2.3)$$

$$i_{R_1} = i_{R_2} + i_{R_3} \quad (2.4)$$

$$i_{C_5} = i_{C_4} + i_{R_2} \quad (2.5)$$

$$i = i_{C_6} + i_{C_5} + i_{R_3} \quad (2.6)$$

On définit  $Z_{WE}$  par :

$$Z_{WE} = \frac{R_1 i_{R_1} + R_2 i_{R_2}}{i} \quad (2.7)$$

En posant  $j\omega=s$ , on exprime  $Z_{WE}$  sous la forme :

$$Z_{WE}(s) = R_1 \frac{1 + a_1 s}{1 + b_1 s + b_2 s^2} \quad (2.8)$$

$$\text{avec } a_1 = \frac{C_5 R_2 R_3}{R_1 + R_2 + R_3}$$

$$b_1 = C_4(R_1 + R_2) + C_6(R_1 + R_3) + C_5(R_3 + R_2)$$

$$b_2 = (C_5 C_6 + (C_5 + C_6) C_4) (R_3 R_2 + R_1 (R_3 + R_2))$$

### 2.2.5.3 Les diagrammes correspondant au circuit classique de Fletcher

Nous rappelons que la représentation de Bode permet de visualiser les courbes sur tout le domaine des fréquences. Dans ce cas, le module de l'impédance  $Z$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. La représentation de Nyquist, quant à elle, permet de voir les différentes boucles. Pour les valeurs ci-dessous, ces diagrammes sont représentés sur la figure 2.7.

$C_4$	$C_5$	$C_6$
$10^{-11}$	$10^{-11}$	$10^{-11}$

TABLE 2.1 – Table des valeurs des capacités en Farads(F).

$R_1$	$R_2$	$R_3$
1100	100	100

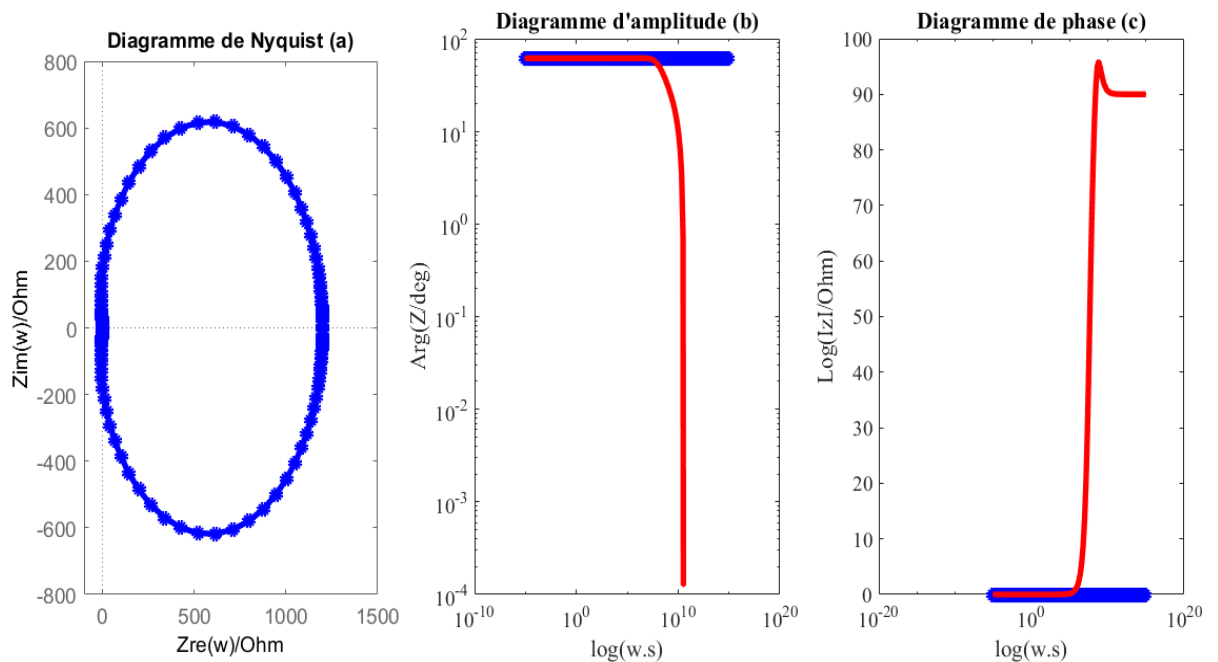
TABLE 2.2 – Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ).

FIGURE 2.7 – Diagrammes du circuit classique de Fletcher

En modifiant le précédent modèle de Fletcher au niveau de l'électrode de travail, par remplacement de  $R_1$  par le  $Z_{eq}$  de notre circuit, nous aurons le schéma de la figure 2.8.

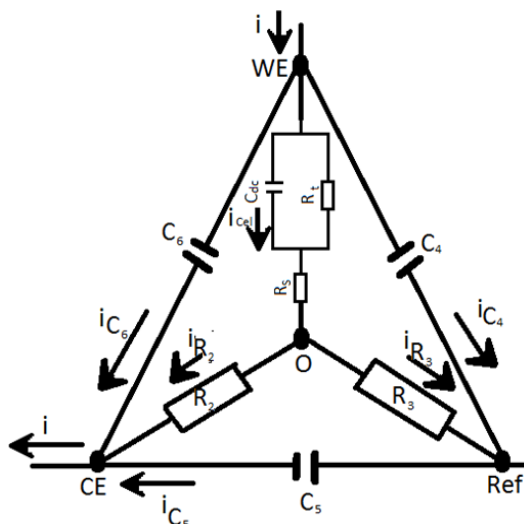


FIGURE 2.8 – Circuit équivalent de la cellule en analyse

## Conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre, dont le but était de présenter les matériels et méthodes utilisés pour l'analyse impédancemétrique d'une cellule, nous avons énuméré deux logiciels qui nous ont été très nécessaires, à savoir le MAPLE 18 et le MATLAB ; nous avons également énoncé et vérifié les lois théoriques électrochimiques (équations et courbes théoriques) relatives aux circuits de Fletcher et de Randles pur ; nous avons par ailleurs calculé l'impédance de l'électrode de travail d'une cellule électrochimique à trois électrodes (circuit électrique équivalent de Fletcher) et ainsi que celui de Randles pur. Nous constatons que les différents calculs sont fastidieux, raison pour laquelle nous avons été contraints de faire appel aux calculs numériques. Le prochain chapitre sera consacré aux Résultats et discussion de l'analyse de la cellule électrochimique modélisée par le circuit de Randles pur.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

---

### Introduction

L'analyse impédancemétrique ou la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques, des piles, des accumulateurs et des piles à combustibles. En raison des propriétés diélectriques du matériau, des différences de phase et d'amplitude entre la source et le signal de réponse sont observées. Ainsi pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, l'impédance est une fonction de ses propriétés diélectriques, la conductivité et la perméabilité. Dans cette articulation de notre travail, nous aurons pour objectif de présenter les comportements résultant de l'application de cette méthode à l'étude d'une cellule électrochimique du circuit de Randles pur.

### 3.1 La première série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes

L'exploitation du modèle de Fletcher avec le circuit de Randles pur, grâce à MATLAB, nous permet d'obtenir les diagrammes de Bode et de Nyquist caractérisant la cellule. Les tableaux ci-dessous donnent une première série des valeurs utilisées pour tracer les différents diagrammes du circuit équivalent :

$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_{dc}$
$10^{-11}$	$10^{-11}$	$10^{-11}$	$4 * 10^{-4}$

TABLE 3.1 – Table des valeurs des capacités en Farads(F).

$R_t$	$R_s$	$R_2$	$R_3$
4	10	100	100

TABLE 3.2 – Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ).

En remplaçant les valeurs ci-dessus dans les équations obtenues dans MAPLE 18, et après simulation dans MATLAB nous avons les diagrammes suivants :

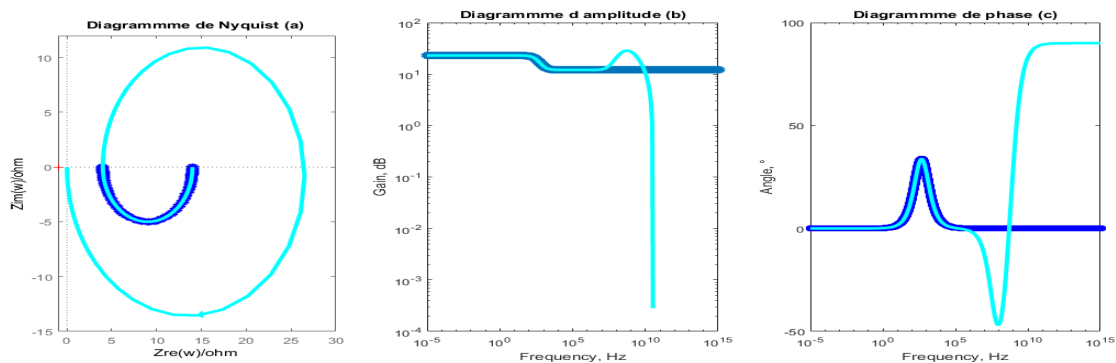


FIGURE 3.1 – Diagrammes de la cellule électrochimique modélisé par un circuit de Randles pur (premières mesures)

La courbe de Nyquist présente le spectre d'impédance de l'électrode de travail (de couleur bleue foncée) et celui de toute la cellule (de couleur turquoise clair). Les réponses de capacités du circuit ont une fréquence maximale, vu que tous les modèles électriques comportent des capacités propres. L'impédance, à une fréquence élevée, tend ainsi vers zéro. Mais, pour les valeurs des fréquences intermédiaires, on peut avoir soit des caractères capacitifs, soit des caractères inductifs ; ceci étant la manifestation des artéfacts ou encore artifices. Les fréquences positives corres-

pondront aux artéfacts inductifs et les fréquences négatives correspondront aux artéfacts capacitifs. Pour illustrer les effets des artifices nous montrons dans ces graphes le spectre d'impédance électrochimique du circuit équivalent représentant l'impédance de travail avec l'impédance électrochimique de tout le circuit de Fletcher à trois bornes, où  $Z_{eq}$  remplace le  $R_1$ . Nous remarquons en magnitude, (où la courbe en bleu foncée représente l'électrode de travail et celle en turquoise clair, la cellule), que lorsque nous sommes en basses fréquences, l'amplitude de la solution et celle de toute la cellule sont constantes et identiques. Par contre, pour les hautes fréquences, il y'a une grande dispersion : l'amplitude de la cellule demeure constante et celle de l'électrode de travail tend vers zéro. En diagramme de Bode, pour la phase, de même légende que précédemment, nous avons des comportements identiques entre la cellule et l'électrode de travail, et la valeur de cette phase est zéro, pour les basses fréquences ; mais pour les hautes fréquences, la phase de la cellule reste constante et celle de l'électrode de travail varie puis s'agrandit fortement. Tout ceci prouve que l'influence des phénomènes physico-chimiques de la cellule dans un circuit de Randles pur incorporé dans le dispositif tri-terminal de Fletcher, muni de ses paramètres ( $R_2$ ,  $R_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ ), sont dans beaucoup de cas observés dans la partie la fréquence élevés du spectre

### 3.2 La deuxième série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes

Dans la perspective d'une analyse comparative faisons deux autres tableaux, donnant une deuxième série des valeurs de résistances et capacités, pour tracer

d'autres diagrammes à partir du même circuit :

Matlab nous permet d'avoir les les courbes suivantes :

$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_{dc}$
$10^{-11}$	$10^{-11}$	$10^{-11}$	$4 * 10^{-4}$

TABLE 3.3 – Table des valeurs des capacités en Farads(F).

$R_t$	$R_s$	$R_2$	$R_3$
1000	100	100	100

TABLE 3.4 – Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ).

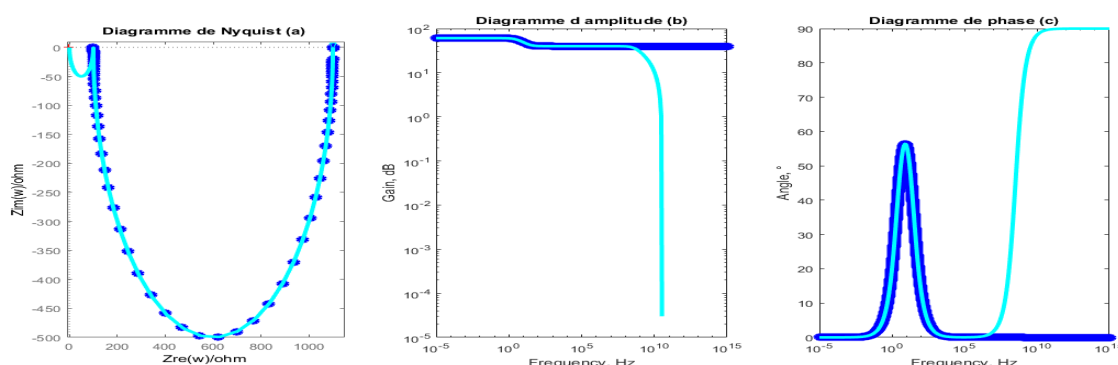


FIGURE 3.2 – Diagrammes de la cellule électrochimique modélisée par un circuit de Randles pur (deuxième mesure)

Ici, avec les mêmes légendes pour tous les diagrammes, nous avons des valeurs de  $R_t$  et de  $R_s$  très grandes par rapport à ceux du premier essai ; nous remarquons, dans la courbe de Nyquist, le même effet, à savoir, la manifestation des artéfacts capacitifs pour les fréquences négatives et les artéfacts inductifs pour les fréquences positives. Nous voyons tout de même que, pour le diagramme de Bode,



les basses fréquences sont constantes et identiques aussi bien pour la cellule que pour l'électrode de travail. Pour le diagramme de phase, les valeurs élevées de résistance se font ressentir pour l'électrode de travail par une variation considérable sous forme de pic.

### 3.3 La troisième série des valeurs caractéristiques de la cellule à trois électrodes

En Faisant une dernière simulation avec, dans deux autres tableaux, des données pour les résistances et capacités ainsi qu'il suit :

$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_{dc}$
$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$4 * 10^{-4}$

TABLE 3.5 – Table des valeurs des capacités en Farads(F).

$R_t$	$R_s$	$R_2$	$R_3$
40	2	100	100

TABLE 3.6 – Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ).

Nous avons les différentes courbes suivantes :

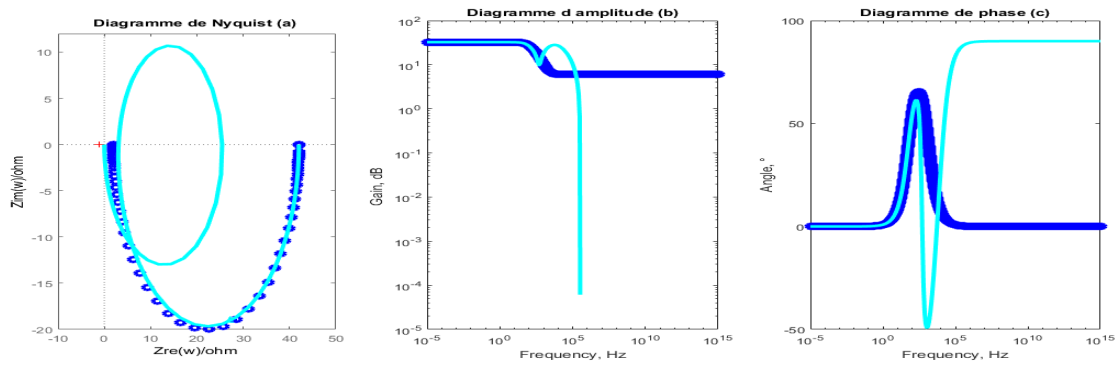


FIGURE 3.3 – Diagrammes de la cellule électrochimique modélisée par le circuit de Randles pur (troisième mesure)

Nous avons, pour cet essai, des valeurs moyennes pour  $R_t$  et  $R_s$ ; cependant avec une différence considérablement grande entre les deux; les observations faites aux deux premières mesures se reproduisent (artéfacts capacitifs et inductifs). Le diagramme de Bode pour l'amplitude, en basses fréquences, restent constantes et identiques pour la cellule et l'électrode de travail. Pour les fréquences élevées l'amplitude de la cellule reste constante et celle de l'électrode de travail tend vers zéro. Par contre le diagramme de phase a beaucoup de divergences pour les deux courbes (cellule et électrode de travail) : si les deux courbes restent constantes aux basses fréquences, celle de la cellule, à une fréquence moyenne, subit un pic du côté des phases positives et redevient constant pour les grandes fréquences et la courbe de la phase de l'électrode de travail en subit deux, un pour les fréquences moyennes dans la partie positive des phases et l'autre pour les grandes fréquences dans la partie négative des phases, et finalement un rebondissement dans les phases négatives pour les fréquences très grandes.

## Conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre, où il était question pour nous de présenter les résultats de la spectroscopie d'impédance ou l'analyse impédancemétrique de la cellule pouvant être modélisé suivant un circuit électrique de type Randles pur, nous avons remarqué que les diagrammes de Nyquist et Bode permettent de ressortir les propriétés de linéarité, de conductivité et de permittivité de la cellule. Le diagramme de Nyquist montre des courbes qui manifestent des artéfacts capacitifs et inductifs dûs à la présence de la résistance de la cellule et de celle de l'électrode de travail. En clair, notre cellule électrochimique, modélisée par ce circuit, comporte en son sein une résistance de l'électrolyte, une résistance de transfert de charge au niveau des interfaces solution/métal et une capacité de double couche représentant en fait les phénomènes physico-chimiques rencontrés. Ces diagrammes pour trois séries de valeurs, nous ont donné des courbes dont les interprétations sont similaires. Ainsi, les diagrammes de Bode montrent que pour toutes ces séries de valeurs, en basses fréquences, la cellule et l'électrode de travail ont le même comportement en amplitude et en phase ; mais pour les hautes fréquences, on observe une dispersion dans l'allure des courbes.

## IMPLICATIONS PÉDAGOGIQUES

---

### Introduction

L'implication pédagogique ici, est la situation de la pertinence de ce travail, de son importance dans le processus d'enseignement-apprentissage de la Physique dans les lycées et collèges. Dans les chapitres précédents, nous avons utilisé les analyses impédancemétriques pour déterminer les éventuelles propriétés d'une cellule à trois électrodes. Il est question, dans celui-ci, de ressortir les apports de ce travail dans le système éducatif. Pour le faire, nous donnerons les éléments pour l'élaboration d'une fiche pédagogique à partir des éléments des analyses impédancemétriques ; ensuite nous donnerons la portée didactique de ce travail et enfin les applications qui permettront aux apprenants d'exploiter ces connaissances dans la vie courante

### 4.1 Fiche pédagogique

Dans notre étude, les attentes tournent tout autour de l'impédancemétrie d'un tissu. La fiche pédagogique va décrire les différentes activités déroulées autour de ce thème avec des élèves. Elle porte sur des éléments suivants.

### 4.1.1 Les thèmes traités

Notre thème relève de l'électronique dans le champ disciplinaire de la Physique et de l'oxydoréduction dans le champ disciplinaire de la Chimie.

### 4.1.2 Le niveau des apprenants

Ce travail est à la guise des élèves des classes de Première et de Terminale scientifiques. Il concerne l'étude d'un circuit mixte  $RC$  (monté en parallèle puis en série) ; on développera la notion d'impédance équivalente, on s'intéressera aussi à la représentation dans le plan de Fresnel des caractéristiques de ce circuit. On ira aussi en détail avec les processus d'oxydoréduction pouvant avoir lieu au niveau des interfaces électrode/électrolyte d'une cellule, et on énoncera comment on peut constituer une véritable cellule électrochimique à partir d'un composé chimique et après modélisation électrique, par un circuit usuel, déterminer ses caractéristiques. Néanmoins, pour les élèves des classes de Seconde et de Troisième, ce travail à leur niveau, permettra de leur définir les dipôles et leurs caractéristiques, l'on pourra leur parler de la variation des caractéristiques d'un dipôle augmentant sa résistance.

## 4.2 Intérêt didactique

La didactique est l'étude des moyens et méthodes de transposition et d'acquisition de la connaissance dans les différentes disciplines scolaires. Elle s'intéresse alors aux contenus et modèles d'enseignement utilisés. Notre travail usera d'une méthode socio-constructiviste, où les apprenants en salle, pourront se mettre en groupe, pour observer les processus interfaciaux entre les électrodes, et également

réaliser les modélisations des circuits électriques et calculer l'impédance équivalente.

#### 4.2.1 Les objectifs généraux et applications

L'objectif des séquences d'enseignement-apprentissage élaborées autour de ce travail sera de permettre aux apprenants de comprendre la notion d'impédance et de résistance électrique, voire davantage le modèle de fonctionnement des dipôles dans un circuit. En général, ceci tissera le lien entre la théorie et l'application au quotidien des phénomènes utilisant les impédances : les installations électriques, le fonctionnement des appareils électroménagers et même le fonctionnement d'une pile électrochimique.

#### 4.2.2 La démarche pédagogique utilisée

Ce travail, pour un bon profit auprès des apprenants des lycées et collèges, nécessite une approche par compétences, dans la mesure où cette méthode permet d'installer les ressources et de mobiliser ces ressources pour développer les habiletés et les aptitudes en vue des compétences.

### Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons pour but de montrer la portée pédagogique de ce travail dans le système éducatif. Après étude, nous remarquons que les apprenants des lycées et collèges peuvent, après des activités d'enseignement-apprentissage déroulées selon l'approche par compétences, avoir accès aux applications de plusieurs appareils électroménagers, par la maîtrise des notions et leur expérimentation sur l'impédance équivalente d'un circuit.

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Au terme de ce modeste travail dont l'objectif principal était la prédiction du fonctionnement électrique d'une cellule à trois électrodes par analyses impédancémétriques ou par la spectroscopie d'impédance, il en ressort que la méthode est suffisamment explicite pour ressortir les différences de comportements d'une cellule à trois électrodes modélisée par un circuit électrique de Randles pur dans sa singularité (donnée dans la littérature) et lorsqu'elle est placée dans le circuit tri-terminal de Fletcher. En bref, nous avons vu au premier chapitre, la Revue de la littérature, les généralités sur les cellules électrochimiques, et les concepts de base permettant la connaissance et l'étude des cellules électrochimiques. Nous avons appris sur la spectroscopie d'impédance électrochimique de façon générale et nous avons vu les modèles des cellules électrochimiques. On se rend compte que les cellules électrochimiques ont été modélisées en circuit électrique et incorporées dans des capteurs pour être des outils d'analyse d'un composé chimique quelconque ; les processus d'oxydoréduction aux interfaces électrodes/électrolytes des cellules ont été étudiés ; et enfin d'autres techniques de mesure électrochimiques ont été présentées. Dans le second chapitre, après la présentation du Maple 18, qui est notre principal outil de calcul et d'écriture d'équations, et la présentation de Matlab qui nous a aidé à élaborer les diagrammes de Nyquist et de Bode,

nous avons pu vérifier les lois théoriques électrochimiques (courbes théoriques) et calculer l'impédance de l'électrode de travail d'une cellule électrochimique à trois électrodes ( circuit simple de Randles pur et avec le circuit électrique équivalent de Fletcher). Le chapitre trois, quant à lui, nous a permis de faire la spectroscopie d'impédance proprement dite, d'une cellule pouvant être modélisée suivant un circuit électrique de type Randles pur ; nous avons vu que les diagrammes de Nyquist et Bode permettaient de prédire, à travers les spectres des artifices, les propriétés de linéarité, de conductivité et de permittivité de ladite cellule. Le diagramme de Nyquist montre des courbes qui manifestent des artéfacts capacitifs et inductifs dûs à la présence de la résistance dans la cellule et des phénomènes physiques et physico-chimiques de l'électrode de travail. Finalement, au dernier chapitre, nous avons montré l'apport pédagogique de ce travail dans le système éducatif. Après étude, nous avons remarqué que les apprenants des lycées et collèges peuvent, après des activités d'enseignement-apprentissage déroulées selon l'approche par compétences, avoir accès aux applications de plusieurs appareils électroménagers, par la maîtrise et l'expérimentation des notions sur l'impédance dans un circuit. Les difficultés de ce travail, accompli avec le plus grand plaisir possible, ont résidé dans la rareté du matériel pour l'expérimentation ; la simulation, seule, nous a permis de faire cette étude. Nous implorons l'indulgence de toute personne, amenée à apprécier ce travail, pour ses insuffisances certaines et promettons toutes fois de prendre en compte toutes les observations, aux plans du fond et de la forme, pour l'améliorer.



---

# Bibliographie

---

- [1] Moudamed IBRAHIM « *Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine* », P. 36, ( Déc. 2003).
- [2] G. Lepage « *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne* » Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, PP. 89, (2006).
- [3] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella « *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques* », Cours et exercices » Polytech Grenoble, P.40, (2003).
- [4] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella « *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques* », Cours et exercices » Polytech Grenoble, P. 71, (2003).
- [5] Walid BERKANI, Billal HACHMAOUI, *Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant*, Projet de Fin d'Etudes, Université A. Mira Bejaia, PP. 45-46, (2014).
- [6] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella « *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques* », Cours et exercices » Polytech Grenoble, P.34 (2003).
- [7] Clotilde Ribaut « *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée* » Thèse de Doctorat Université de Toulouse, France, P.88, (2008).

- [8] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*» , Cours et exercices » Polytech'Grenoble, PP.88-89 (2003).
- [9] Clotilde Ribaut«*Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*» Thèse de Doctorat Université de Toulouse, France, P.16, (2008).
- [10] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*» , Cours et exercices » Polytech Grenoble, P.99, (2003.)
- [11] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*» , Cours et exercices » Polytech Grenoble, P. 30, (2003).
- [12] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*» , Cours et exercices » Polytech Grenoble, P.66, (2003).
- [13] Clotilde Ribaut «*Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*» Thèse de Doctorat Université de Toulouse, France, P.142, (2008).
- [14] C. Gabrielli « *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*» . Rapport technique 004/83, Solartron, P.44, (1998).
- [15] Clotilde Ribaut«*Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*» Thèse de Doctorat Université de Toulouse,France, PP. 95-96, (2008).
- [16] Florent CHAUVEAU, *Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température*, Thèse, université de bordeaux1, P.112, (2008).

- [17] S. Ouellet « *Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins* » Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, P.88, (2009).
- [18] K. Laurent « *Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $\sigma - Bi_2O_3$  et ZnO) synthétisés par voie électrochimique*» Thèse de Doctorat, Université de Paris Est, France, P.56, (2008).
- [19] J. Besson et J. Guitten « *Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique* » Edition, Masson et Cie, France, PP. 67-68, (1975).
- [20] J. Besson et J. Guitten « *Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique* » Edition, Masson et Cie, France, P.107, (1975).
- [21] Walid BERKANI, Billal HACHMAOUI, *Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant*, Projet de Fin d'Etudes, Université A. Mira Bejaia, P. 80, (2014)
- [22] Florent CHAUVEAU, *Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température*, Thèse, universite de bordeaux 1, P. 99 (2008)
- [23] G. Lepage « *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne*» Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, PP. 77-80, (2006).

- [24] C. Gabrielli « *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis* » . Rapport technique 004/83, Solartron, P.67, (1998).
- [25] Wegener, J., Keese, C. et Giaever, I. « *Electric cell-substrate impedance sensing (ECIS) as a noninvasive means to monitor the kinetics of cell spreading to artificial surfaces* ». Experimental Cell Research, 259(1), PP. 158-166. (2000)
- [26] Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G. « *Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives* », The European Physical Journal Applied Physics», Volume 25, PP.183-190, (2004)
- [27] D. Devilliers, E. Mahé « *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques* », l'actualité chimique, PP. 31-40, (2003)
- [28] C. Gabrielli « *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis* » . Rapport technique 004/83, Solartron, P. 182, (1998).
- [29] G. Lepage '« *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne* » Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, PP. 80, (2006).
- [30] Florent CHAUVEAU, *Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température*, Thèse, universite de bordeaux 1, P. 92 (2008)
- [31] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella « *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques* », Cours et exercices » Polytech Grenoble, P.61, (2003).