

# CONVERSION D'UNE CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE DE TROIS ÉLECTRODES À DEUX ÉLECTRODES

Mémoire rédigé et présenté en vue de l'obtention du D.I.P.E.S II

Présenté par :

**MANDENG Ritah Marie Therese**

Licencié en Physique

Matricule : 14Y245

Sous la direction de

**Pr ATANGANA Jacques**

Maitre de conférence, Université de Yaoundé I

Année Académique 2018/2019

**JUIN 2019**

---

## Dédicace

---

*Je dedie ce mémoire*

*À mes adorables et agréables grands parents MANDENG Raymond Sadrack et  
Mme MANDENG née EYENGA Marie Gertrude*

*À ma formidable maman MANDENG Déborah Raymonde*

*À mes tata Célestine Carole MANDENG et Kyliane MANDENG*

*À mes tonton Serge BIYONG, Thomas BIYONG, Franck MANDENG, Gérard  
MANDENG, Olivier ATEBA MANDENG*

*À mes frères et soeurs*

*À mes amis*

---

## Remerciements

---

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre dans la rédaction de cette page. Bien plus que le point final de la rédaction scientifique, cette page représente une méditation sur une période très riche en évènement

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur le professeur ATANGANA Jacques pour sa permanente disponibilité, ses conseils, ses orientations judicieuses, ses suggestions et critiques qui ont facilité ce travail.

Mes vifs remerciements vont au Professeur Luc Calvin OWONO OWONO chef de Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé pour les enseignements et les conseils reçus durant mon parcours.

Je remercie tout autant les Doctorants Jean Paul DJIOKO et Jules FOSSI, pour leur disponibilité sans faille, leurs conseils et surtout la rigueur dans le travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude au Docteur GNOKAM qui a toujours été là pour m'écouter et trouver des solutions à mes différentes préoccupations.

Je me dois également de citer et de témoigner toute ma reconnaissance, mon amitié et mon amour à tous mes proches. Tout d'abord à ma formidable mère MANDENG Deborah, à mon grand père, mes oncles et tantes pour m'avoir tout donné, pour avoir toujours été là, et pour avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, jamais je ne pourrais assez les remercier.

Au registre des amis, je tiens à remercier tout particulièrement Gloria REMADJI, Antoinette TANGA ABENA, Thadée ONDOUA ABESSOLO, Doly WABEUA, Flavy NDIH, Oriane YOHOUI, christianne BELL pour leur amitié fidèle et sincère, pour être toujours là pour moi dans les bons mais surtout dans les mauvais moments et pour tous les instants inoubliables partagés.

Je remercie également tous mes camarades de promotions pour leurs débats éducatifs.

Je ne peux pas terminer sans la remercier elle, pour l'amour, l'éducation et le soutien qu'elle me donne jour après jour. Tout mon amour pour toi EYENGA ABOGO Marie Gertrude.

---

---

# Table des matières

---

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table de matière	vii
Remerciements	viii
Abstract	x
Liste des abréviations	xii
Liste des figures	xiv
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>1 REVUE DE LITTÉRATURE</b>	<b>3</b>
1.1 Généralités sur l'électrochimie . . . . .	3
1.1.1 Définition . . . . .	3
1.1.2 Types de cellules électrochimiques . . . . .	4
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique . . . . .	6
1.1.4 Les modèles de cellules électrochimiques . . . . .	9

1.2	Techniques de mesures électrochimiques . . . . .	12
1.2.1	La Chronopotentiométrie . . . . .	12
1.2.2	chronoampérométrie . . . . .	12
1.2.3	Voltamperométrie cyclique . . . . .	12
1.2.4	Voltamétrie . . . . .	13
1.2.5	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	13
1.3	Éléments de modélisation d'un spectre d'impédance . . . . .	13
1.3.1	Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'inter- face électrode/électrolyte . . . . .	13
<b>2</b>	<b>MATERIELS ET METHODES</b>	<b>19</b>
2.1	Présentation du matériel . . . . .	19
2.1.1	Cellule électrochimique . . . . .	19
2.1.2	Logiciel Maple 18 . . . . .	20
2.1.3	Logiciel Matlab . . . . .	21
2.2	Méthode d'étude : Spectroscopie d'impédance électrochimique . .	22
2.2.1	principe de la spectroscopie d'impédance . . . . .	22
2.2.2	Modélisation et approches mathématique du modèle de Flet- cher à trois électrodes . . . . .	25
2.2.3	Modélisation et approches mathématique du modèle de Flet- cher à deux électrodes . . . . .	28
2.3	Modélisation et approche mathématique des circuits à deux élec- trodes avec artefact inductif et capacitif . . . . .	29
2.3.1	Schémas des circuits équivalents bipolaires . . . . .	29

2.3.2	Modélisation mathématique du circuit avec artefact inductif . . . . .	30
2.3.3	Modélisation mathématique du circuit avec l'artefact capacitif . . . . .	31
<b>3</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>33</b>
3.1	Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à trois électrodes de Fletcher . . . . .	33
3.1.1	Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à deux électrodes avec artefact inductif . . . . .	35
3.1.2	Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à deux électrodes avec artefact capacitif . . . . .	37
3.2	Discussion . . . . .	39
3.2.1	Discussion des impédances électrochimiques . . . . .	39
3.2.2	Discussion des spectres d'impédances électrochimiques . . . . .	40
<b>4</b>	<b>IMPLICATIONS DIDACTIQUES</b>	<b>42</b>
4.1	Intérêt didactique . . . . .	42
4.2	Fiche pédagogique . . . . .	43
4.2.1	Thèmes traités . . . . .	43
4.2.2	Le niveau des apprenants . . . . .	43
4.2.3	Objectifs généraux . . . . .	44
4.2.4	Méthode de travail . . . . .	44
4.2.5	Démarche pédagogique . . . . .	45
4.2.6	Difficulté de travail . . . . .	45

---

4.2.7 Applications . . . . .	45
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>47</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>49</b>

---

## RÉSUMÉ

---

Le présent travail est motivé par le désir de représenter, modéliser, interpréter, simuler et analyser l'équivalence entre les éléments d'une cellule électrochimique à trois terminaux et celle à deux terminaux dans le but de faire une analyse fréquentielle des spectres des fonctions de transfert qui en découlent.

Nous éliminons la branche contenant  $R^*$  et  $C^*$  en série et impliquons une inductance  $l_1$  dans le circuit à deux bornes de Fletcher 2001 afin d'obtenir le circuit avec l'artefact inductif. De même, par élimination de la branche contenant  $R^*$  et  $C^*$  et en impliquant la présence d'une capacité à la place d'une inductance, nous obtenons le circuit avec l'artefact capacitif

Nous avons également montré non seulement qu'il est possible de modéliser le comportement électrique d'une interface par un circuit électrique équivalent, mais également montré que les circuits à deux électrodes avec artefact inductif et capacitif peuvent jouer le rôle du modèle électrique canonique.

Pour y parvenir, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique, les logiciels Maple 18 et Matlab 18 ont été utilisés pour l'investigation de nos résultats.

L'identification des paramètres du circuit proposé nous a permis de vérifier et de confronter les résultats de l'ajustement du modèle du circuit électrique

équivalent proposé.

Des bons accords sont obtenus entre les résultats analytiques et numériques

---

## ABSTRACT

---

This memory has as its objective to represent a three-terminal electrochemical cell by its two-terminal electrical equivalent for the purpose of reducing electrical components and analyzing electrical response to elucidate the particularities of the electrochemical impedance (EI) by induction or capacitance. The transformation of a three-terminal into a two-terminal circuit done with the MATLAB® and MAPLE® software appears relatively simple and just as easy for Fletcher as equivalent to the three-terminal cell. Nevertheless, the Fletcher model with two-terminals has many elements and the transfer function is not the same as that with three-terminals, for which reason it is necessary to represent the impedance of 2 order of one electrochemical cell. We recommend other equivalent circuits of 2 order which have fewer elements and whose transfer functions correspond exactly to the structure of that cell with three-terminals, using the method of impedance spectroscopy.

---

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

**CE** : Counter Electrode

**DDP** : Différence de potentiel

**EI** : Electrochemical Impédance

**m** : Métal

**Ref** : Électrode de référence

**S** : Solution

**SIE** : La spectroscopie d'impédance électrochimique

**SCE** : Electrode de calomel saturée

**WE** : Working electrode

$Z_{dc}$  : Impédance de la capacité de double couche

$Z_{WE}$  : Impédance de l'électrode de travail ou de la cellule

$R_s$  : Résistance de l'électrolyte

$R_t$  : Résistance de transfert

$Z_W$  : Impédance de Warburg

---

# Table des figures

---

1.1	Schéma d'une cellule électrochimique fonctionnant en mode pile . . .	4
1.2	Cellule électrolytique . . . . .	5
1.3	Cellule galvanique . . . . .	6
1.4	Difference de potentiel interfaciale pour un métal[G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003] . . . . .	7
1.5	Difference de potentiel interfaciale pour deux métaux [G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003] . . . . .	8
1.6	Schéma de la composition de la couche double [Kuhn E.,Forgez C. and Friedrich G., 2004] . . . . .	9
1.7	Cellule à deux électrodes et à un compartiments . . . . .	10
1.8	Cellule à trois électrodes et à un compartiment . . . . .	11
1.9	cellule à quatre électrodes et à deux compartiments . . . . .	11
1.10	Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes . . . . .	17
1.11	Circuit électrique équivalent de Fletcher à deux électrodes . . . . .	18
2.1	Montage expérimentale : cellule électrochimique, potentiel et ordi- nateur pour le traitement des données . . . . .	20
2.2	Interface Maple . . . . .	21

2.3	Interface Matlab . . . . .	22
2.4	courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [W. Berkani et B. Hachmaoui, 2014] . . . . .	23
2.5	Principe d'une spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	23
2.6	Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes . . . . .	25
2.7	Circuit électrique équivalent de Fletcher à deux électrodes . . . . .	28
2.8	circuit à deux électrodes avec artefact inductif . . . . .	29
2.9	circuit à deux électrodes avec artefact capacitif . . . . .	30
3.1	Diagramme de l'impédance de la cellule à trois électrodes : Nyquist(a), amplitude(b), phase(c) . . . . .	34
3.2	Diagramme de la cellule à deux électrodes avec un artefact inductif	36
3.3	Diagramme de la cellule à deux électrodes avec un artefact capacitif	38

---

---

# Liste des tableaux

---

3.1	Table des valeurs des capacités en Farads(F). . . . .	34
3.2	Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ). . . . .	34
3.3	Table des valeurs des capacités en Farads(F). . . . .	35
3.4	Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ). . . . .	35
3.5	Table des valeurs des capacités en Farads(F). . . . .	37
3.6	Table des valeurs des résistances en Ohms ( $\Omega$ ). . . . .	37

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La toute première cellule électrochimique fut inventée en 1800 par l'ingénieur italien Alessandro Volta. Il s'agissait d'un empilement de disque de zinc et de cuivre séparé par des cartons, imbibé d'eau salée. Au fil du temps, lors de son emploi, cette cellule a changé 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. Ces dernières années, le développement des cellules électrochimiques a attiré beaucoup d'attention en raison de leur importantes applications aussi bien clinique qu'industriel. De nos jours, un nombre croissant de procédés et de phénomènes industriels mettent en lumière l'importance des cellules électrochimiques à deux, trois et quatre électrodes qui sont utilisées dans le cadre d'analyse et de contrôle qualité des produits de nutrition ou agroalimentaires, des boissons, des produits cosmétiques, pharmaceutiques. Néanmoins la cellule à trois électrodes qui est la plus utilisée dans les processus électrochimiques présente un problème majeur qu'est le coup élevé. Pour résoudre ce problème, Fletcher [S. Fletcher, *J. electrochem. commun.* 3(2001)692] a proposé en utilisant la méthode impédancemétrique ; méthode devenue prometteuse pour sa fiabilité et l'intérêt qu'elle porte à la quantité des informations dans l'étude des

processus électrochimiques un modèle à deux électrodes facile à utiliser et à bas prix. Ce modèle paraît redondant car il comporte beaucoup d'éléments et la fonction de transfert n'est pas la même que celle à trois électrodes. Par conséquent, nous nous sommes fixés comme objectif de repousser cette limite en proposant d'autres modèles de cellules à deux électrodes qui prennent en compte la fonction de transfert du modèle à trois électrodes proposée par Fletcher [ S. Fletcher, J. electrochem. SOC. 141 (1994)1823 ] et dont le nombre de composants est réduit .

Ce mémoire de fin d'études s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre fait le point bibliographique sur les notions de base de l'électrochimie, donne un aperçu général sur les techniques de mesure d'impédances et les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance.

Le deuxième chapitre présente la méthode d'investigation des résultats ( Spectroscopie d'impédance électrochimique) et la formulation mathématique des spectres d'impédances électrochimiques des différents modèles.

Le troisième chapitre quant à lui est consacré à la présentation des résultats numériques, l'interprétation, l'analyse et à la comparaison de ces résultats par rapport à la littérature.

Le dernier chapitre quant à lui montre les implications pédagogiques de ce travail dans les programmes officiels de l'enseignement secondaire.

Ces trois chapitres sont encadrés par une introduction générale à l'entame et une conclusion générale pour clôturer ce travail

## REVUE DE LITTERATURE

---

### Introduction

Dans ce chapitre, il est question pour nous de présenter un certain nombre de notions importantes sur l'électrochimie partant de la définition d'une cellule électrochimique ; des types de cellules électrochimiques ; du principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique jusqu'aux modèles de cellules électrochimiques, afin de choisir la technique de mesure d'impédances appropriée pour la modélisation des spectres d'impédances.

## 1.1 Généralités sur l'électrochimie

### 1.1.1 Définition

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques comme des métaux ; et entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique qualifié d'électrolyte, qui peut être sous forme liquide ou de gel.[W. Berkani, B. Hachmaoui,2014]. Les processus inter-faciaux se déroulent dans un ensemble clos appelé cellule électrochimique. On entend par cellule électrochimique, l'association d'au moins deux électrodes séparées par au moins une solution élec-

trolytique. Une électrode quant elle, 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). Selon la figure suivante (fig 1.1), si la cellule fonctionne en générateur d'énergie (position 2) on dira qu'on a affaire à une pile, en récepteur (position 1), il s'agira d'un électrolyseur ; en circuit ouvert (position 3) pour permettre de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes.

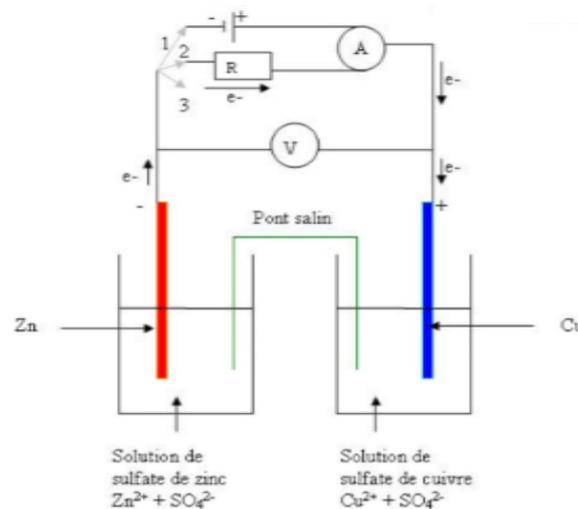


FIGURE 1.1 – Schéma d'une cellule électrochimique fonctionnant en mode pile

### 1.1.2 Types de cellules électrochimiques

Il s'agira ici de présenter les modes de fonctionnement des 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 commercial utilisant les cellules électrolytiques nous pouvons citer : le raffinage des métaux tel que le cuivre.

La figure (1.2) ci-dessous montre le fonctionnement de cette cellule.

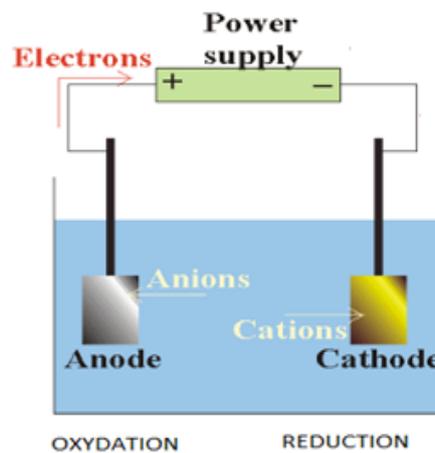


FIGURE 1.2 – Cellule électrolytique

### 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 donc le passage du courant, tout en empêchant le transport des ions d'un compartiment à l'autre et le circuit extérieur complète le montage. Elles sont utilisées pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. La figure (1.3) présente le fonctionnement de ce type de cellules.

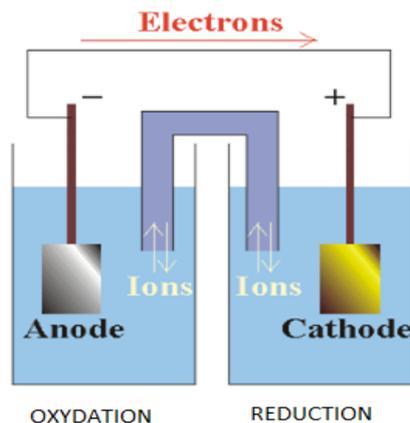


FIGURE 1.3 – Cellule galvanique

### 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 en périphérie du noyau (gravitent autour du noyau). Ces électrons sont disposés sur des couches et les occupent progressivement de la plus proche du noyau vers la plus externe. Cette couche externe peut être instable et 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 nous emmène au phénomène d'oxydo-réduction ; phénomène responsable du fonctionnement de la cellule électrochimique. Une réaction d'oxydoréduction peut ainsi être définie comme étant 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 électriques (électrodes) et de conducteurs ioniques (solutions), il existe donc 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 (fig 1.4) noté  $\Delta\phi_{m/s}$ .

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s \quad (1.1)$$

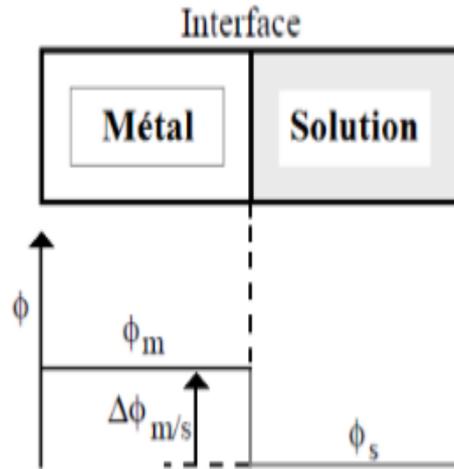


FIGURE 1.4 – Difference de potentiel interfaciale pour un métal[G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003]

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. Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle.

$$\Delta\phi_{m_1/m_2} = \phi_{m_1} - \phi_{m_2} = (\phi_{m_1} - \phi_s) - (\phi_{m_2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m_1/s} - \Delta\phi_{m_2/s} \quad (1.2)$$

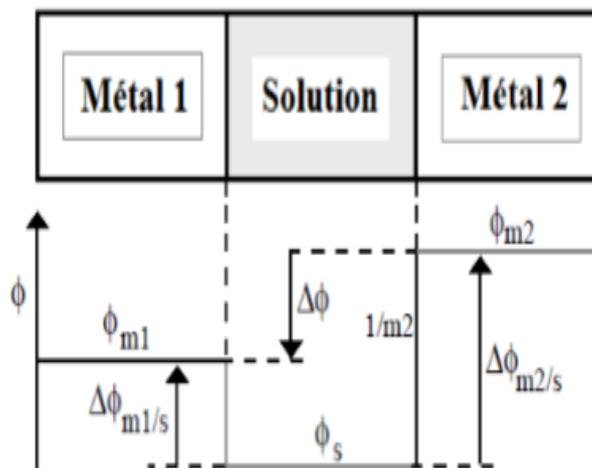


FIGURE 1.5 – Difference de potentiel interfaciale pour deux métaux [G. Barral, B. Le Gorrec, C. Montella, 2003]

### 1.1.3.1 Les phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte

Les cellules électrochimiques sont le siège de différents phénomènes physico-chimiques. Cette partie décrit brièvement quelques-uns de ces phénomènes.

#### 1.3.1.1.1 L'effet de double couche

L'effet de double couche est la représentation électrique de l'interface électrode-électrolyte. Lorsqu'un métal est plongé dans une solution, il a tendance à se charger négativement en surface à cause d'un excès d'électrons. À son tour, cette surface attire les ions positifs de son voisinage pour créer une couche positive (interne). Par équilibre, une couche d'ions de signe opposé (externe) va également se former quasi-instantanément le long de la première couche (fig 1.6) [Kuhn E., Forgez C. et Friedrich G., 2004]. Ce phénomène traduit le comportement d'un condensateur  $C_d$  dont le diélectrique a une épaisseur très faible.

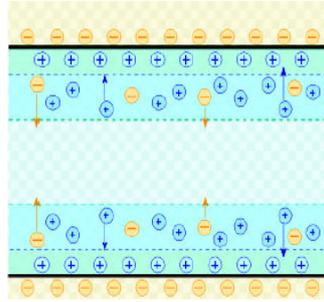


FIGURE 1.6 – Schéma de la composition de la couche double [Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G., 2004]

#### 1.3.1.1.2 Le transfert de charge

Le phénomène de transfert de charge traduit la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction [Kuhn E., Forgez C. et Friedrich G., 2004]. Ce phénomène est dépendant, entre autres, de la surtension à l'interface  $\eta = E - E_0$  qui est la différence de potentiel entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension à l'abandon [K. Mansouri, 2009] [Y. Chatillon, 2013] et de l'activité des oxydants et réducteurs.

### 1.1.4 Les modèles de cellules électrochimiques

On distingue à ce jour, trois différents modèles de cellules électrochimiques à savoir : les cellules à deux électrodes, à trois électrodes et à quatre électrodes.

#### 1.1.4.1 Cellule à deux électrodes

La cellule est réalisée en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (ref) 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. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment (fig. 1.7) contenant deux électrodes contenues dans une même solution selon le symbolisme  $m_1/s/m_2$  ou de deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritte, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions selon le symbolisme  $m_1/s_1//s_2/m_2$  (fig 1.8). [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]

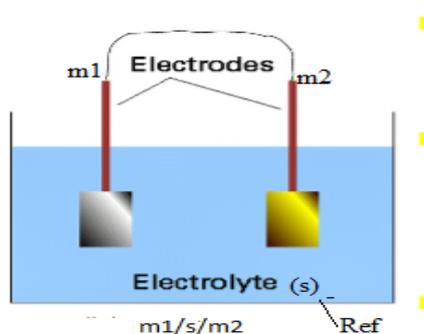


FIGURE 1.7 – Cellule à deux électrodes et à un compartiments

#### 1.1.4.2 Cellule à trois électrodes

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétiques électrochimiques comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes ( $m_1$ ) et ( $m_2$ ) peuvent être traversées par un courant tandis que la troisième qui est l’électrode de référence, ne doit pas être parcourue par un courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution. La cellule peut comporter un ou deux compartiments. Dans le cas où elle comporte deux compartiments, ces

derniers sont alors séparés par un poreux, un verre fritte, un diaphragme ou une membrane perméable aux ions [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]. Seul ce dernier type retiendra notre attention tout le long de ce mémoire.

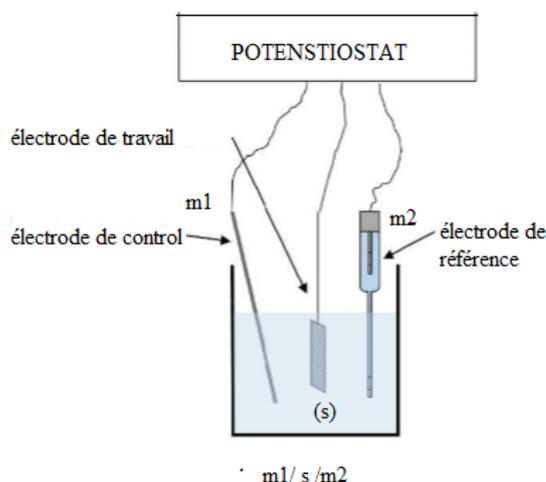


FIGURE 1.8 – Cellule à trois électrodes et à un compartiment

#### 1.1.4.3 Cellule à quatre électrodes

C'est une chaîne utilisée pour des études électrochimiques nécessitant l'utilisation de deux électrodes de référence. Le schéma de la fig (1.9) peut s'appliquer par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquide non miscibles. [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]

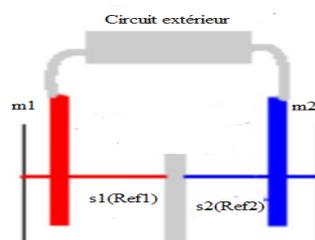


FIGURE 1.9 – cellule à quatre électrodes et à deux compartiments

## 1.2 Techniques de mesures électrochimiques

Nous présenterons quelques techniques utilisées en électrochimie. Nous nous attarderons plus à la spectroscopie d'impédance électrochimique qui constitue le socle de notre travail.

### 1.2.1 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 [S. Ouellet, 2009].

### 1.2.2 chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à mesurer la réponse en courant en fonction du 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 [K. Laurent, 2008].

### 1.2.3 Voltamperométrie 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 voltammogrammes obtenus permet d'identifier les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte [K. Laurent, 2008][J.Besson et J; Guillon 1975].

### 1.2.4 Voltametrie

C'est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvano-statique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [J.Besson et J; Guitton 1975][S. Khireche, 2010]. Ses 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 [W. Berkani, B.l Hachmaoui, 2014].

### 1.2.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

C'est une méthode qui 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 galvanostatique) ou une tension (on parle alors respectivement de mode potentiostatique). 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 (Le transfert de charge, le transfert de la matière) des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [W. Berkani, B. Hachmaoui, 2014 ].

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

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

La mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte entraîne différents phénomènes physiques et physico-chimiques. chacun suivant sa propre cinétique, et

conduit le système vers un état d'équilibre. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Ils ont un comportement analogue à celui des composants électriques dont les impédances suivent :

### 1.3.1.1 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 :

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

### 1.3.1.2 Impédance de la capacité de double couche $Z_{dc}$

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. L'impédance de la capacité non parfaite de double couche (dc) est donnée par la relation ci-après pour laquelle  $0,5 < n < 1$  traduit la rugosité de la surface [Ribaut Clotilde, 2008].

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

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

### 1.3.1.3 Résistance de transfert $R_t$

La résistance de transfert de charge électronique  $R_{tc}$  correspond au flux de courant produit par des réactions électrochimiques à l'interface de l'électrode lorsque le transfert d'électrons a lieu entre une espèce électroactive et l'électrode. L'impédance  $Z_F$  se réduit donc à la résistance de transfert de charge notée.

$$Z_t = R_t = \frac{RT}{nFI_0} \quad (1.5)$$

où  $R$  représente la constante molaire des gaz parfaits,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $I_0$  le courant d'échange à l'équilibre.

### 1.3.1.4 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 la relation (1.6) et selon 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 [C. Gabrielli, 1998] :

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

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 [C. Gabrielli, 1998] :

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

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.

### 1.3.1.5 Impédance de Fletcher d'une cellule électrochimique

Fletcher pour l'étude de spectroscopie d'impédance a proposé deux modèles électriques de cellules électrochimiques à savoir le modèle à trois électrodes et le modèle à deux électrodes.

#### ✓ Le modèle à trois électrodes

Les cellules électrochimiques à trois bornes possèdent en général trois nœuds externes accessibles à l'expérimentation : l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence. Celles-ci sont connectées en interne via la solution électrolytique et en externe via l'instrumentation. Entre eux se trouvent des capacités parasites composées des capacités d'entrée des instruments de mesure, plus des capacités géométriques résultant des placements relatifs des composants de la cellule. Le schéma équivalent est donné par la figure suivante :

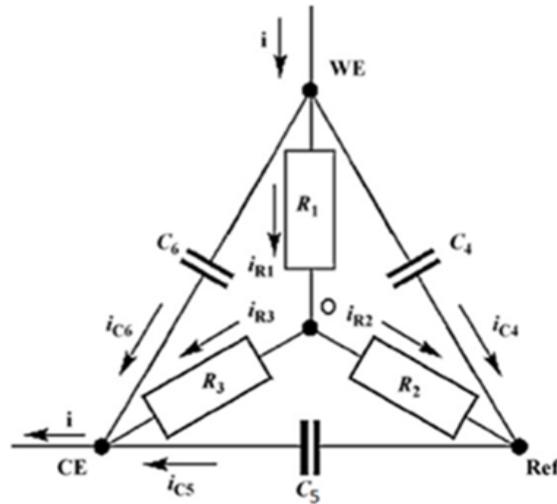


FIGURE 1.10 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes

En appliquant les lois de Kirchoff au circuit ci-dessus, cela implique six chemins de courants. On définit ainsi l'impédance de l'électrode de travail  $Z_{WE}$  de la cellule électrochimique à trois électrodes par :

$$Z_{WE} = \frac{R_1 i_{R1} + R_2 i_{R2}}{i} \quad (1.8)$$

### ✓ Le modèle à deux électrodes

Le réseau illustré à la figure suivante est le réseau canonique. C'est le réseau qui contient le nombre minimal d'éléments du circuit. Notons en particulier que la résistance  $R_1$  est en série avec une résistance shuntée et que les deux sont en parallèles avec une paire de condensateurs. Ces caractéristiques correspondent étroitement à celles couramment observées dans les mesures d'impédances en courant alternatif sur les cellules électrochimiques à trois bornes en particulier pour des résistances électriques élevées dues à des solutions électrolytiques conductrices.

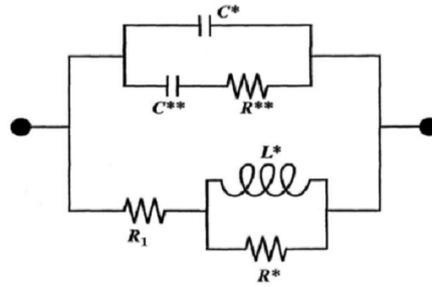


FIGURE 1.11 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à deux électrodes

Fletcher montre que les paramètres de la cellule à deux électrodes en fonction de ceux de la cellule à trois électrodes sont donnés par les relations ci-après :

$$L^* = R_2 R_3 C_5 ; R^* = \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} ; R^{**} = (R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3) \frac{C_5}{R_1 + C^{**}} ;$$

$$C^* = (C_4 + C_6) + \frac{C_4 C_6}{C_5} ; C^{**} = \frac{R_2 C_4}{R_1} + \frac{R_3 C_6}{R_1} - \frac{C_4 C_6}{C_5}$$

### conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts de base de l'électrochimie permettant la connaissance et l'étude des cellules électrochimiques et présenté les modèles quelques impédances et phénomènes pouvant se produire aux interfaces électrodes/électrolyte. Nous nous rendons compte que ces cellules peuvent être modélisées en circuits électriques équivalents afin de déterminer les impédances grâce aux méthodes d'études spectroscopiques. Le prochain chapitre sera donc consacré à la modélisation des cellules électrochimiques à trois et à deux électrodes grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique.

## MATERIELS ET METHODES

---

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la formulation mathématique de la méthode permettant la modélisation des impédances des circuits à trois et à deux électrodes. Nous étudierons ici les différents modèles analytiques qui nous permettront d'élucider un circuit équivalent à deux bornes comportant un nombre minimal de composants par la méthode impédancemétrique de la cellule à trois électrodes de Fletcher.

## 2.1 Présentation du matériel

### 2.1.1 Cellule électrochimique

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 (fig 2.1). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance tandis que l'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. On observe ainsi la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence et 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 :

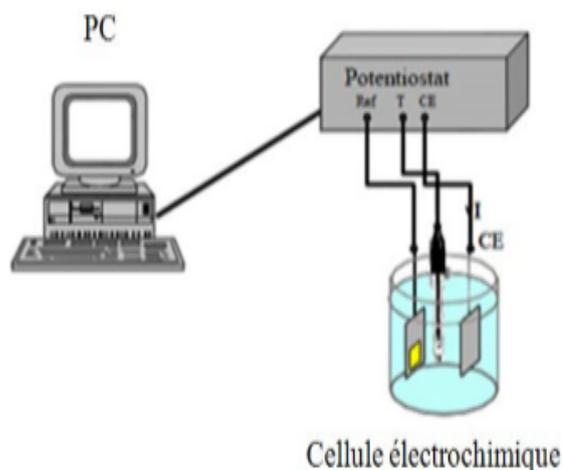


FIGURE 2.1 – Montage expérimentale : cellule électrochimique, potentiostat et ordinateur pour le traitement des données

### 2.1.2 Logiciel Maple 18

MAPLE 18 est un logiciel utilisé pour résoudre facilement et avec précision les problèmes mathématiques. Il nous permettra après introduction des impédances de chaque composant électrique de trouver facilement et avec précision les impédances de travail de chaque circuit équivalent.

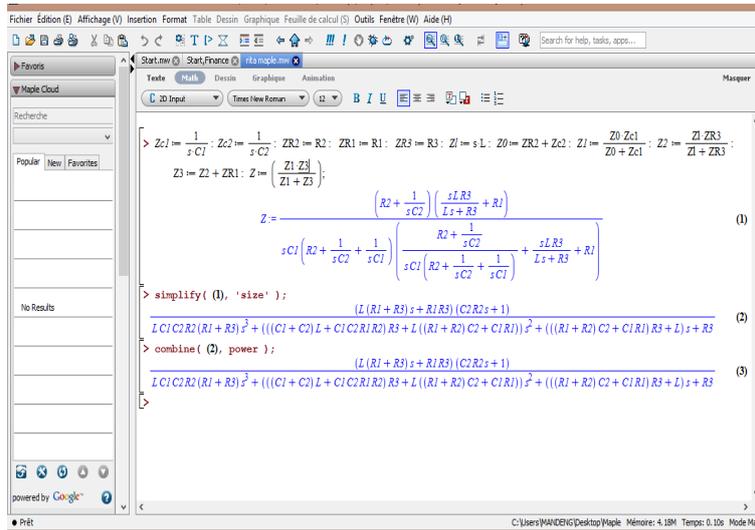


FIGURE 2.2 – Interface Maple

### 2.1.3 Logiciel Matlab

Matlab est utilisé pour la représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits équivalents et inversement, générer des données impédancemétrie à partir de simulation de circuits équivalents. La simulation consiste à déterminer les valeurs de l'impédance électrochimique à partir d'un circuit électrique équivalent connu préalablement. Pour ce faire il suffit de construire ce circuit par insertion d'une séquence d'éléments en série ou en parallèle et d'introduire les valeurs de ses différents composants.

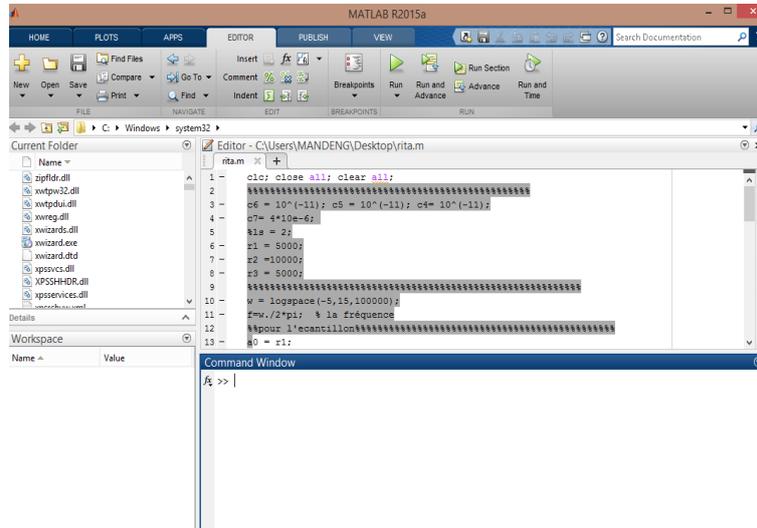


FIGURE 2.3 – Interface Matlab

## 2.2 Méthode d'étude : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps.

### 2.2.1 principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant. Son principe 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 analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence du signal perturbateur [C. Gabrielli, 1994]. La réponse en courant est sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais

déphasée d'un angle par rapport au potentiel (fig 2.4).

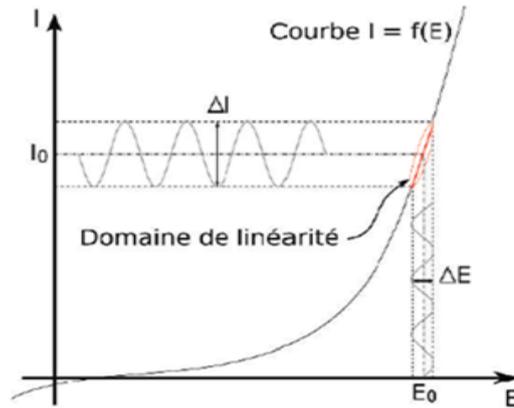


FIGURE 2.4 – courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [W. Berkani et B. Hachmaoui, 2014]

Il s'agit en effet, d'appliquer un signal  $y(t)$  soumis à une perturbation de quelques millivolts  $x(t)$  autour de la tension d'équilibre du système [S. Ouellet, 2009] conformément à la figure ci-dessous :

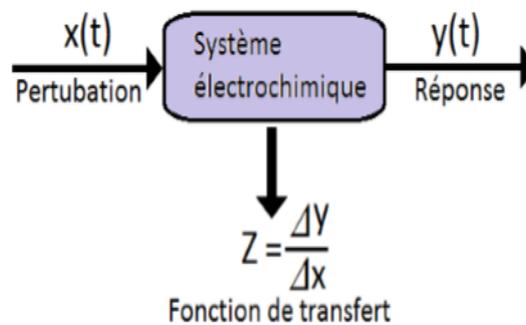


FIGURE 2.5 – Principe d'une spectroscopie d'impédance électrochimique

Le signal d'entrée  $E(t)$  s'écrit alors :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Par ailleurs, la réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présent dans le système.

Ce signal s'écrit alors :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad (2.2)$$

Ici,  $\omega$  représente la pulsation (rad.s-1) et  $\phi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ . L'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [W. Berkani, B.l Hachmaoui, 2014 ] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.3)$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut s'écrire sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = Z_0(\omega)e^{j\phi} \quad (2.4)$$

où

$$Z_0(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (2.5)$$

$$\phi = \tan\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (2.6)$$

Les mesures vont être répétées sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le spectre/diagramme d'impédance électrochimique.

En général, les systèmes électrochimiques étudiés n'étant ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste "quasi-stable" sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (fig 2.5). Le tracé de la fonction :

$$\frac{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_f}{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_{f=0}} = f(\Delta E) \quad (2.7)$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire.

## 2.2.2 Modélisation et approches mathématique du modèle de Fletcher à trois électrodes

### 2.2.2.1 Circuit électrique du modèle à trois électrodes

La présentation du schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes [S. Fletcher, J. electrochem. commun.3(2001)692] est identique à celle illustrée à la (fig 2.6) et montre tous les terminaux (nœuds) et les chemins de courant externes, les courants de dérivation et les tensions de boucle.

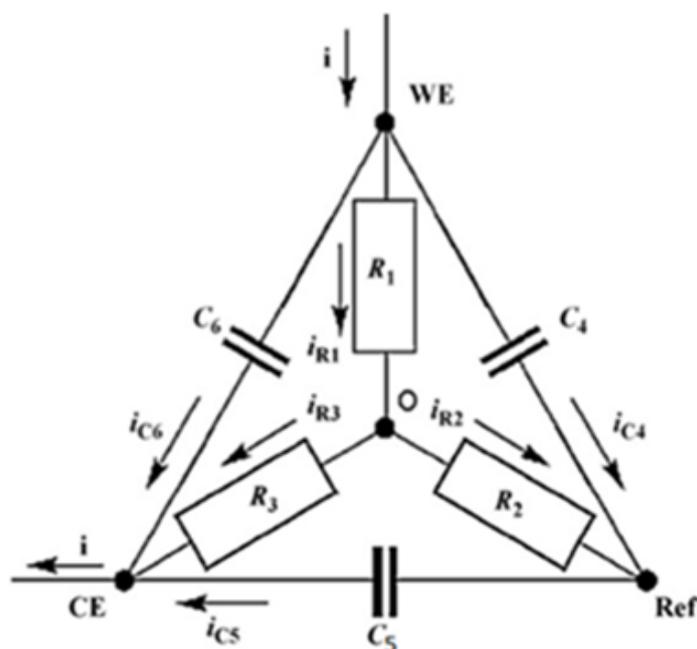


FIGURE 2.6 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes

### 2.2.2.2 Modélisation mathématique

L'impédance a été définie comme étant le rapport de la différence de tension entre les nœuds  $WE$ , et  $Ref$  et le courant entre  $WE$  et la borne  $CE$ . On suppose qu'aucun courant ne circule vers ou à partir du nœud de  $Ref$ .

$$Z_{WE}(s) = \frac{R_1 i_{R_1} + R_2 i_{R_2}}{i} \quad (2.8)$$

On notera en passant que cette définition de l'équation (2.8) n'est pas une impédance au sens stricte, car il n'est pas lié à l'unique bipolaire et le numérateur et le dénominateur de cette équation sont liés à différents points du réseau sur la fig (2.6). Par conséquent, il convient de s'y référer en tant que fonction de transfert spécifique du réseau de la fig (2.6) et non comme impédance. La solution la plus simple pour résoudre le circuit de la fig (2.6) en ce qui concerne les courants et les tensions consiste à résoudre les équations des courants nets nuls sur 4 nœuds  $WE$ ,  $CE$ ,  $ref$  et  $O$  et des tensions nettes autour de 3 boucles de capacités  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$  et les résistances  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ . Ces équations sont les suivantes :

$$i = i_{C_6} + i_{C_4} + i_{R_1} \quad (2.9)$$

$$i_{R_1} = i_{R_2} + i_{R_3} \quad (2.10)$$

$$i_{C_5} = i_{C_4} + i_{R_2} \quad (2.11)$$

$$i = i_{C_6} + i_{C_5} + i_{R_3} \quad (2.12)$$

La représentation à trois bornes de la cellule électrochimique avec un nombre minimal de composants avancée par Fletcher dans [S. Fletcher, J. electrochem. commun.3(2001)692] : bornes  $WE$ ,  $CE$ ,  $Ref$  de l'électrode de travail, de compteur et de référence ; les trois électrodes sont purement résistives ( $WE - R_1$ ,  $CE - R_3$ ,

$Ref - R_2$ ) et supportent les courants correspondants :  $i_{R_1}, i_{R_2}, i_{R_3}$ ; les capacités parasites  $C_4, C_5$  et  $C_6$  sont présentes entre trois bornes d'électrodes; le courant de polarisation  $i$  circule de  $WE$  à  $CE$  et le potentiel d'électrode de travail est représenté par la différence de potentiel entre les bornes  $WE$  et  $Ref$   $V_{WE-Ref}$  est définie comme suit :  $V_{WE-Ref}/i$

Avec des éléments localisés considérés comme des paramètres constants, nous avons résolu les équations de Kirchhoff pour les variables ( $i, i_1, i_2, i_3, i_4, i_5, i_6$ ) en utilisant Maple. La solution présente l'ensemble des informations sur les courants et les tensions dans le réseau à trois terminaux. À partir de cela, nous pouvons calculer l'impédance mesurée selon l'équation (2.8) en fonction de la variable angulaire complexe  $j\omega=s$ .

Cette expression a la structure rationnelle normalisée de la variable  $s$  :

$$Z_{WE}(s) = R_1 \frac{1 + a_1 s}{1 + b_1 s + b_2 s^2} \quad (2.13)$$

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

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

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

Les constantes  $R_1, a_1, b_1, b_2$  étant composées des éléments du réseau de la figure (2.6)

Sur perturbation actuelle, il se détend en tant que système du second ordre en fonction du dénominateur du second ordre de la variable  $s$ .

### 2.2.3 Modélisation et approches mathématique du modèle de Fletcher à deux électrodes

#### 2.2.2.3. Circuit électrique de Fletcher à deux électrodes

Dans cette partie, notre échantillon ( solution) sera modélisé par une résistance simple  $R_1$  ce qui correspond au modèle électrique de Fletcher. Pour ce calcul et pour des raisons de simplicité, Fletcher a supposé que les électrodes  $WE$ ,  $Ref$  et  $CE$  se comportent comme des résistances qu'on notera  $R^*$ ,  $R^{**}$  et  $R_1$  (fig 2.7) et les capacités parasites inter-électrodes comme des condensateurs notés  $C^*$ ,  $C^{**}$  et  $L^*$ .

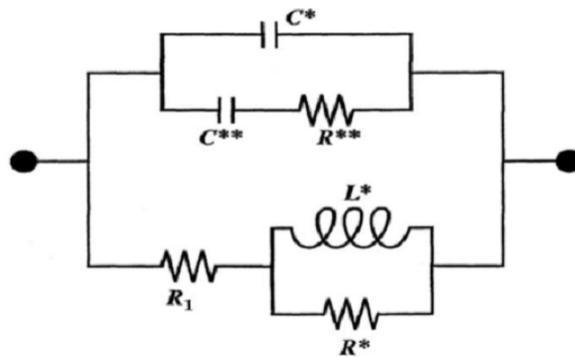


FIGURE 2.7 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à deux électrodes

#### 2.2.2.4 Modélisation mathématique

Partant de la cellule à trois électrodes, on obtient les paramètres de la cellule à deux électrodes suivants :

$$L = L^* ; R_1 = R_1 ; R_2 = R^* ; R_3 = R^{**} ; C_1 = C^* ; C_2 = C^{**}$$

L'outil Maple nous permet donc d'avoir l'impédance normalisée  $Z_2$  présentant la fonction rationnelle du 3<sup>e</sup> ordre de la structure en fonction des paramètres de

la figure (2.7) :

$$Z_2(s) = \frac{(1 + a_1s)(a_0s + R_1R_3)}{b_0 + b_1s + b_2s^2 + b_3s^3} \quad (2.14)$$

avec :

$$a_0 = L(R_1 + R_3); a_1 = C_2R_2; b_0 = ((C_1 + C_2)L + C_1C_2R_1R_2)R_3 + R_3$$

$$b_1 = ((R_1 + R_2)C_2 + C_1R_1)R_3 + L; b_2 = L((R_1 + R_2)C_2 + C_1R_1)$$

$$b_3 = LC_1C_2R_2(R_1 + R_3)$$

## 2.3 Modélisation et approche mathématique des circuits à deux électrodes avec artefact inductif et capacitif

La seule restriction imposée par la cellule électrochimique à trois électrodes de la figure (2.6) à ces modèles à deux électrodes est qu'ils doivent tous contenir la capacité de dérivation parallèlement au reste du réseau ( Réseau avec artefact inductif et artefact capacitif) et l'électrode de travail représentée par une résistance simple.

### 2.3.1 Schémas des circuits équivalents bipolaires

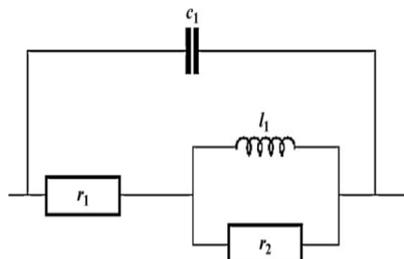


FIGURE 2.8 – circuit à deux électrodes avec artefact inductif

Il est obtenue par élimination de la branche contenant  $C^*$  et  $R^*$  en série (fig 2.7) et la présence d'une inductance  $l_1$ .

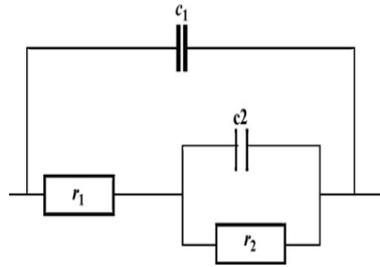


FIGURE 2.9 – circuit à deux électrodes avec artefact capacitif

Il est obtenue par élimination de la branche contenant  $C^*$  et  $R^*$  en série (fig 2.7) et implique la présence d'une capacité  $c_2$  à la place de l'inductance.

### 2.3.2 Modélisation mathématique du circuit avec artefact inductif

Le logiciel Maple nous permet de retrouver l'impédance du circuit bipolaire avec l'artefact inductif donnée par :

$$Z_1(s) = \frac{(r_1 + r_2)l_1s + r_1r_2}{(r_1 + r_2)c_1l_1s^2 + (c_1r_1r_2 + l_1)s + r_2} \quad (2.15)$$

$Z_1(s)$  peut se mettre sous la forme

$$Z_1(s) = r_1 \frac{1 + a_2s}{1 + b_3s + b_4s^2} \quad (2.16)$$

$$\text{avec } a_2 = \frac{(r_1+r_2)l_1}{r_1r_2}$$

$$b_3 = \frac{c_1r_1r_2}{r_2}$$

$$b_4 = \frac{(r_1+r_2)c_1l_1}{r_2}$$

Pour obtenir la forme de l'équation (2.16), les relations suivantes doivent être satisfaites :

$$r_1 = R_1$$

$$c_1 = C_4 + C_6 + \frac{C_4 C_6}{C_5}$$

$$l_1 = \frac{(R_2 C_5 - R_1 C_6)(C_5 R_3 - C_4 R_1)}{C_5}$$

$$r_2 = \frac{(C_6 R_1 - C_5 R_2)(C_4 R_1 - C_5 R_3)}{(C_4(C_5 R_2 - C_6 R_1) + C_5(C_6 R_3 + C_5(R_2 + R_3)))}$$

Ces équations sont obtenues comme solutions d'équations avec des coefficients à divers degrés de la variable  $s$  au numérateur et dénominateur.

### 2.3.3 Modélisation mathématique du circuit avec l'artefact capacitif

L'impédance  $Z_2(s)$  du circuit équivalent bipolaire d'une cellule à deux électrodes avec un artefact capacitif est donnée grâce au logiciel Maple par :

$$Z_2(s) = \frac{r_1 + r_2 + c_2 r_1 r_2 s}{1 + (c_2 r_2 + (r_1 + r_2) c_1) s + c_1 c_2 r_1 r_2 s^2} \quad (2.17)$$

$Z_2(s)$  peut se mettre sous la forme

$$Z_2(s) = (r_1 + r_2) \frac{1 + a_3 s}{1 + b_5 s + b_6 s^2} \quad (2.18)$$

avec  $a_3 = \frac{(c_2 r_1 r_2)}{r_1 + r_2}$

$$b_5 = c_2 r_2 + (r_1 + r_2) c_1$$

$$b_6 = c_1 c_2 r_1 r_2$$

Pour obtenir l'accord de l'équation (2.18), les relations suivantes doivent être satisfaites :

$$c_1 = C_4 + C_6 + \frac{C_4 C_6}{C_5}$$

$$c_2 = \frac{(C_4 C_5 R_2 - C_4 C_6 R_1 + C_5^2 R_2 + C_5(C_5 + C_6) R_3)^2}{C_5(C_4 R_1 - C_5 R_3)(C_5 R_2 - C_6 R_1)}$$

$$r_1 = \frac{(R_1(R_2 + R_3) + R_2 R_3) C_5^2}{C_4 C_5 R_2 - C_4 C_6 R_1 + C_5^2 R_2 + C_5(C_5 + C_6) R_3}$$

$$r_2 = \frac{(C_5 R_2 - C_6 R_1)(C_4 R_1 - C_5 R_3)}{(C_4 C_5 R_2 - C_4 C_6 R_1 + C_5^2 R_2 + C_5(C_5 + C_6)R_3)}$$

De même, ces équations sont obtenues comme solutions d'équations avec des coefficients à divers degrés de la variable  $s$  au numérateur et dénominateur.

### conclusion

Dans ce chapitre consacré à la formulation mathématique et à l'étude analytique des modèles des cellules électrochimiques à deux et à trois bornes par la méthode impédancemétrique, il en ressort que le bipolaire équivalent de la figure (2.7) est trop complexe pour être appliqué comme équivalent canonique dans la détermination de l'impédance  $Z_{WE}$  d'une cellule électrochimique à trois électrodes (fig 2.6) car elle possède beaucoup de composants et sa fonction de transfert d'ordre 3, est supérieur à celui de la cellule à trois électrodes. Nous avons ainsi proposé d'autres bipolaires électriques plus simples du 2<sup>e</sup> ordre avec des impédances de mêmes structures que celle de la cellule à trois électrodes proposée par Fletcher. Le prochain chapitre s'accrochera sur la simulation numérique des modèles étudiés afin de s'assurer que ces résultats sont en accord avec la théorie.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

---

### Introduction

L'approche basée sur la recherche des schémas électriques équivalents est largement utilisée et est réalisée généralement grâce à des logiciels de simulation numérique. Notre travail dans ce chapitre vise à présenter d'autres circuits à deux bornes dont les impédances vérifient celle de la cellule à trois électrodes de Fletcher et d'utiliser le logiciel de simulation Matlab pour modéliser les impédances électrochimiques ces circuits électriques équivalents. Pour se familiariser avec ce logiciel nous avons vérifié en premier lieu les impédances de façon théoriques ensuite nous allons procéder à la vérification des résultats numériques des modèles électriques équivalents correspondants

### 3.1 Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à trois électrodes de Fletcher

Les tableaux ci-dessous donnent la série de valeurs correspondant aux différentes capacités et résistances utilisées pour le tracer des diagrammes de Bode et Nyquist.

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

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

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

$R_1$	$R_2$	$R_3$
1000	100	100

L'exploitation des valeurs ci-dessus du circuit à trois électrode de Fletcher permet d'obtenir par simulation avec le logiciel Matlab les diagrammes de Bode et de Nyquist suivants :

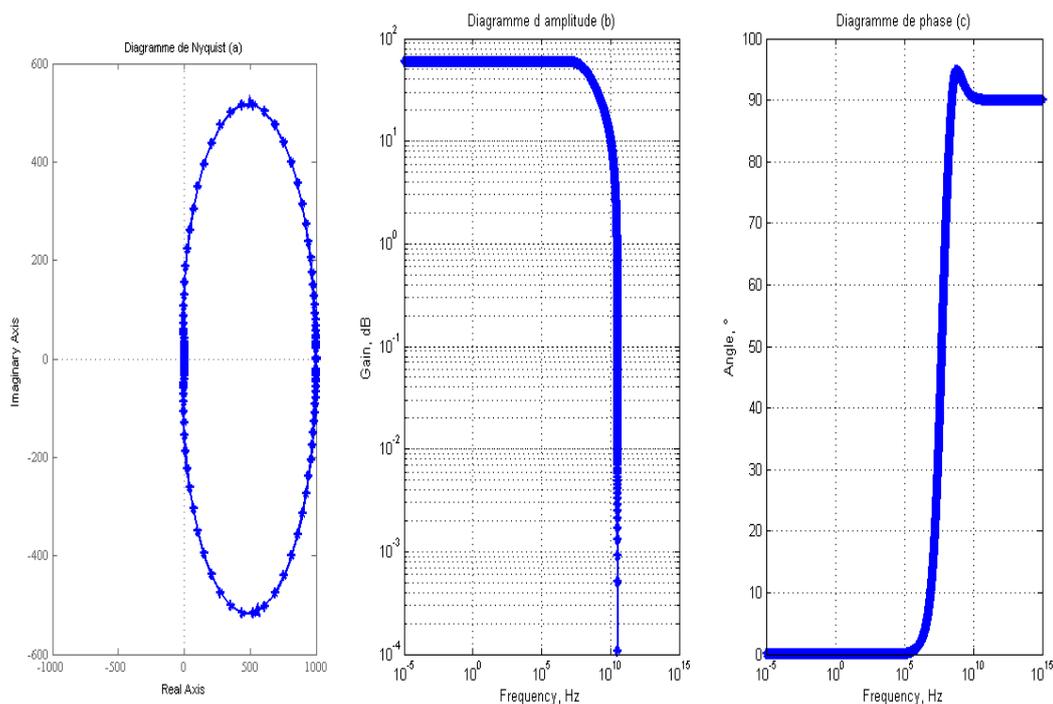


FIGURE 3.1 – Diagramme de l'impédance de la cellule à trois électrodes : Nyquist(a), amplitude(b), phase(c)

**Observations :**

Le diagramme de Nyquist présente deux boucles ; une dans le domaine des fréquences positives et une autre dans le domaine des fréquences négatives. Ce diagramme nous renseignera donc sur les caractéristiques ou sur les paramètres de la cellule électrochimique. Le diagramme d'amplitude quant à lui nous présente une décroissance de l'impédance à une amplitude élevée qui tend à s'annuler dans les hautes fréquences mais dans la plage des basses et moyennes fréquences elle est constante. Enfin le diagramme de phase nous montre que pour les basses et moyennes fréquences la courbe reste constante tandis que dans les hautes fréquences on observe la présence d'un pic qui tend à se stabiliser à 90 degré.

### 3.1.1 Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à deux électrodes avec artefact inductif

Les tableaux ci-dessous donnent la série de valeurs correspondant aux différentes capacités et résistances utilisées pour le tracer des diagrammes de Bode et Nyquist.

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

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

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

$R_1$	$R_2$	$R_3$
1000	100	100

L'exploitation des valeurs ci-dessus du circuit bipolaire avec l'artefact inductif permet d'obtenir par simulation avec le logiciel Matlab les diagrammes de Bode et de Nyquist suivants :

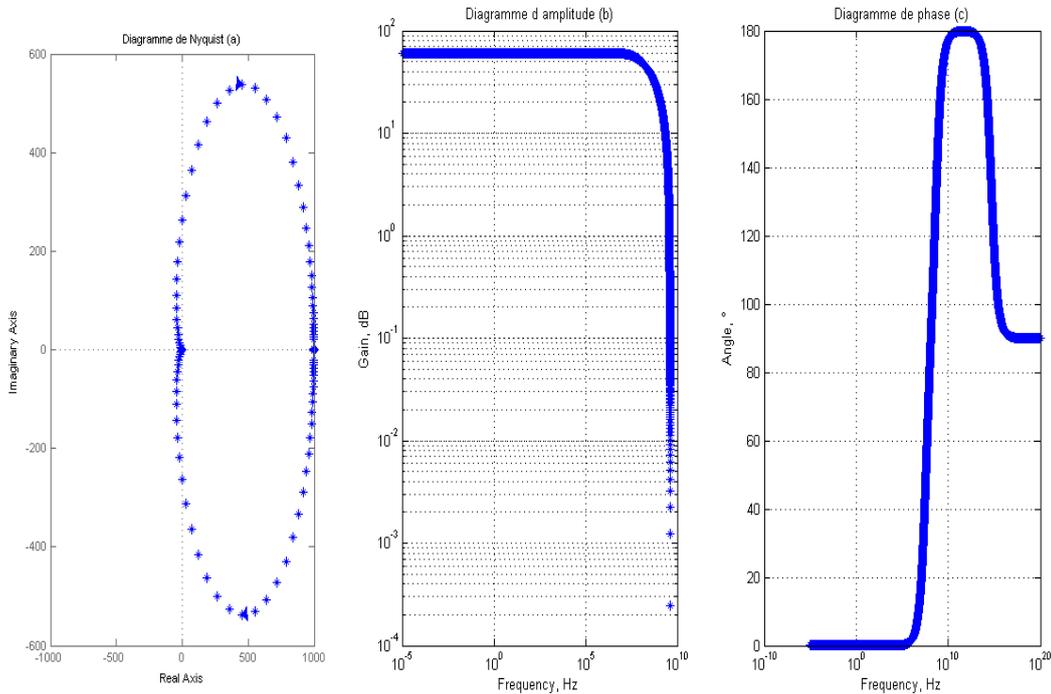


FIGURE 3.2 – Diagramme de la cellule à deux électrodes avec un artefact inductif

### **Observations :**

De même le diagramme de Nyquist avec l'artefact inductif présente deux boucles ; une dans le domaine des fréquences positives et une autre dans le domaine des fréquences négatives. Le diagramme d'amplitude quant à lui nous présente une décroissance de l'impédance à une amplitude élevée qui tend à s'annuler dans les hautes fréquences mais dans la plage des basses et moyennes fréquences elle est constante. Enfin le diagramme de phase nous montre que pour les basses et moyennes fréquences la courbe reste constante tandis que dans les hautes fré-

quences on observe la présence d'un pic qui se stabilise à 90 degré.

### 3.1.2 Analyse graphique de l'impédance électrochimique du circuit à deux électrodes avec artefact capacitif

Les tableaux ci-dessous donnent la série de valeurs correspondant aux différentes capacités et résistances utilisées pour le tracer des diagrammes de Bode et Nyquist.

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

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

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

$R_1$	$R_2$	$R_3$
1000	100	100

L'exploitation des valeurs ci-dessus du circuit bipolaire avec l'artefact capacitif permet d'obtenir par simulation avec le logiciel Matlab les diagrammes de Bode et de Nyquist suivants :

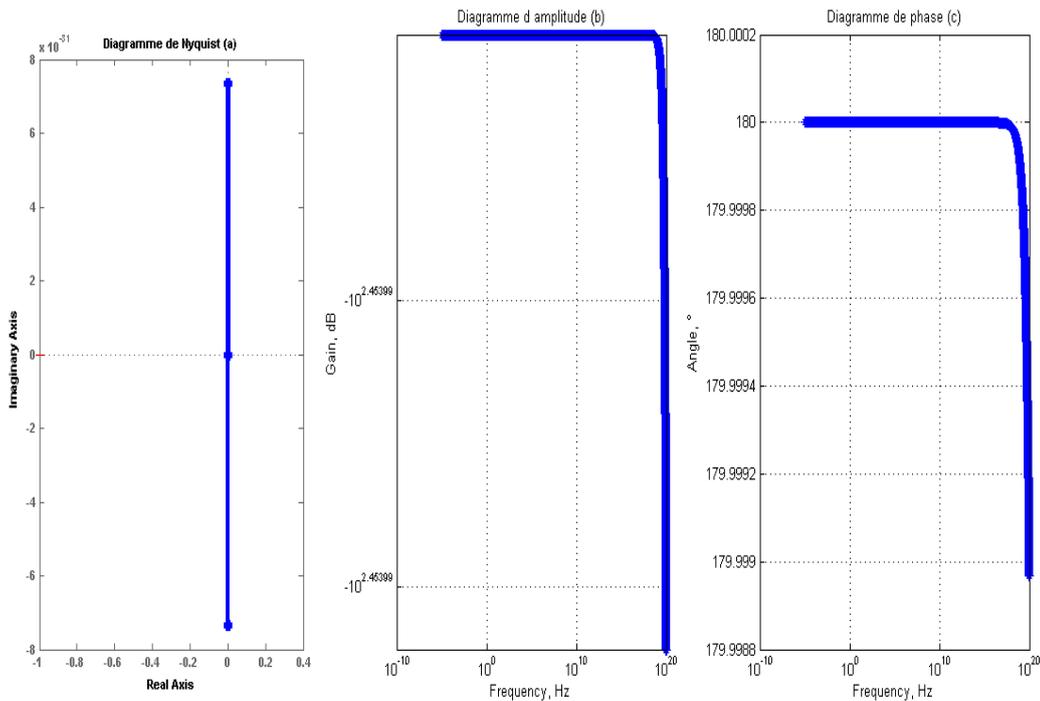


FIGURE 3.3 – Diagramme de la cellule à deux électrodes avec un artefact capacitif

### Observations :

La courbe de Nyquist du diagramme avec l'artefact capacitif est une droite dans le domaine des fréquences positives et négatives. Ce diagramme obtenu ne permet pas de donner les caractéristiques de la cellule car on a pas de résistance de transfert de charge ; cette courbe donne alors l'impression qu'on a à faire à une résistance pure. Dans le diagramme d'amplitude, nous observons une décroissance de l'impédance à une amplitude faible qui reste constante dans les basses et hautes fréquences jusqu'à s'annuler complètement à la limite des hautes fréquences par contre le diagramme de phase nous montre que, pour les basses et moyennes fréquence, la courbe reste constante à une phase élevée et tend à s'annuler dans la limite des hautes fréquences .

## 3.2 Discussion

Dans cette partie nous allons établir le liens existant entre le circuit à trois bornes proposé par Fletcher et notre modèle équivalent afin de voir lequel des circuits à deux bornes nous pouvons utiliser pour modéliser le circuit à trois électrodes de Fletcher.

### 3.2.1 Discussion des impédances électrochimiques

D'après les équations (2.13 et 3.3) nous remarquons que la fonction de transfert du modèle à trois électrode est la même que celle du modèle à deux électrodes avec un artefact inductif. Néanmoins le modèle à deux électrodes avec l'artefact inductif diffère de celui à deux électrodes proposé par Fletcher par élimination de la branche contenant les éléments  $C^*$  et  $R^*$  en série, par le nombre de composants qui est de 6 pour la cellule à deux électrodes de Fletcher et de 4 pour le bipolaire avec un artefact inductif et par le fait que l'ordre du circuit de Fletcher soit de 3 au lieu de 2.

De même la fonction de transfert du modèle à trois électrode est la même que celle du modèle à deux électrodes avec un artefact capacitif. Néanmoins le modèle à deux électrodes avec un artefact capacitif diffère de celui de Fletcher à deux électrodes par élimination de la branche contenant les éléments  $C^*$  et  $R^*$  en série en remplaçant  $R_1$  par  $r_1 + r_2$  et de la capacité à la place de l'inductance. les deux diffèrent également par le nombre de composants qui passe de 6 à 4 et par le fait que l'ordre du circuit de Fletcher soit de 3 au lieu de 2.

### 3.2.2 Discussion des spectres d'impédances électrochimiques

Le circuit avec l'artefact capacitif ne parvient pas à ressortir les caractéristiques exacts de la cellule électrochimique à trois électrodes. De plus, il atténue considérablement l'amplitude et double la phase. Par contre le circuit avec l'artefact inductif est identique à celui à trois électrodes car il recopie exactement les caractéristiques de la cellule électrochimique à trois électrodes de Fletcher.

Une caractéristique commune à tous les modèles électriques présentés ici, y compris ceux introduits par Fletcher, est le shunt capacitif. Cela rend la limite des hautes fréquences des impédances égale à zéro, ce qui peut être considéré comme l'artefact capacitif intrinsèque à tous ces réseaux.

#### conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre où il était question pour nous de modéliser d'autres circuits équivalents bipolaires que sont le circuit à deux électrodes avec un artefact inductif et le circuit à deux électrodes avec un artefact capacitif. Il en ressort après l'analyse des résultats numérique que toutes ces fonctions présentent une réponse capacitive à la limite des hautes fréquences car tous ces modèles incluent un shunt purement capacitif. L'impédance a donc tendance à être nulle à la limite des hautes fréquences mais un caractère capacitif ou inductif dans la plage des fréquences intermédiaires. On peut donc voir que l'impédance de la cellule électrochimique du modèle à deux électrodes de Fletcher doit avoir la même forme que dans l'équation (2.13). Il est donc plus complexe que les fonctions de transfert définies par les équations correspondants aux figures ( 2.6, 2.8 et 2.9) sont identiques, mais seuls les modèles des figures (2.8 et 2.9) sont des éléments

minimums (canoniques) et peuvent être calculés à partir des éléments de la figure (2.6). Les simulations confirment ces résultats avec quelques erreurs près.

## IMPLICATIONS DIDACTIQUES

---

### Introduction

Une implication est une action par laquelle on ressent l'application directe d'une notion, d'un objet dans un domaine ou dans un contexte. Dans les chapitres précédents, nous avons fait une étude générale sur les cellules électrochimiques, nous avons également appliqué la méthode impédancemétrique aux circuits de Fletcher et aux circuits à deux bornes avec artefact inductif et capacitif puis procéder par simulations pour vérifier les résultats théoriques. Il sera donc question dans ce chapitre de donner l'intérêt de ce travail dans notre système éducatif. Pour y parvenir, nous allons donner les éléments ou paramètres qui entrent dans l'élaboration d'une fiche pédagogique ; ensuite nous donnerons l'intérêt didactique de notre travail et les applications dans la vie courante et enfin dans les problèmes rencontrés par les apprenants en général, en particulier ceux du secondaire.

### 4.1 Intérêt didactique

La didactique est l'étude systémique des méthodes et des pratiques de l'enseignement en générale ou de l'enseignement d'une discipline ou d'une matière particulière. Les notions abordées dans ce mémoire peuvent encourager les élèves à embrasser les sciences physiques en particulier le domaine de l'électronique, de

développer en eux un esprit critique et d'être rigoureux dans l'apprentissage de cette science .

## 4.2 Fiche pédagogique

Dans notre étude, les implications sont les applications directes de notre thème : **Conversion d'une cellule électrochimique de trois électrodes à deux électrodes**, elle tient compte :

### 4.2.1 Thèmes traités

Notre thème traite un domaine de la physique qu'est l'électronique, l'oxydoréduction en chimie, la manipulation des nombres complexes en Mathématiques.

### 4.2.2 Le niveau des apprenants

#### Classes de Terminales scientifiques

Ce travail concerne les élèves des classes de terminales scientifiques en ce qui concerne les oscillateurs électriques qui entre dans le thème II au programme intitulé les systèmes oscillants. On s'intéresse ici plus précisément aux circuits RC et aux circuits RLC en série et en parallèle. On développe en profondeur la notion d'impédance d'un circuit.

Ce travail permet d'illustrer l'application du chapitre sur les nombres complexes étudiés en Mathématiques.

### **Classes de première scientifique**

Notre thème nous permettra en chimie de mieux comprendre la notion d'oxydoréduction et de développer un esprit critique en ce qui concerne la fabrication des piles.

### **Classes de Secondes scientifiques**

Ce travail concerne les élèves des classes de secondes scientifiques à travers le module II de Chimie intitulé Les transformations chimiques de la matière ainsi que le cours sur l'électrolyse et dans le module IV de Physique intitulé Les résistors, diodes et transistors.

### **Les classes de Troisième**

Ce travail concerne les élèves des classes de troisième à travers le module I de Chimie intitulé La matière, ses propriétés et ses transformations.

#### **4.2.3 Objectifs généraux**

Faire acquérir aux apprenants les éléments de bases leur permettant de comprendre la notion d'impédance vue en classe de Terminales et de donner quelques applications des dipôles vus en classe de Seconde.

#### **4.2.4 Méthode de travail**

Elle peut être présentée aux élèves sous forme explicative, démonstrative et/ou pratique.

✓ **Méthode explicative** : faire de ce travail un exemple d'application direct du cours.

✓ **Méthode démonstrative** : montrer par des calculs puisés dans le cours comment utiliser la spectroscopie d'impédance.

✓ **Méthode pratique** : amener les élèves dans les laboratoires pour leur permettre d'utiliser la méthode d'impédancemétrie.

#### 4.2.5 Démarche pédagogique

**Approche par les compétences** : elle met l'élève au centre de la construction des connaissances et présente les liens entre les notions apprises et notre environnement permettant ainsi à l'élève par ses compétences d'agir sur son environnement immédiat.

#### 4.2.6 Difficulté de travail

Cette étude a été uniquement théorique. Une étude expérimentale sera adéquate pour une meilleure compréhension du sujet par les apprenants.

#### 4.2.7 Applications

Les cellules électrochimiques ont un réel enjeu pour l'avenir. En effet, elles pourront être utilisées dans le cadre d'analyse et de contrôle qualité des produits agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques. Elles sont aussi un outil fiable d'analyse des spectres d'impédance des tissus biologiques, produits chimiques moyennant certains dispositifs électrochimiques en situation appropriée, et dans le stockage d'énergie (batterie, accumulateurs).

## **Conclusion**

Parvenu au terme de notre chapitre dont l'objectif était de donner l'implication pédagogique de notre travail dans le système éducatif, nous constatons que notre travail à plusieurs apports pédagogiques dans l'enseignement du secondaire car permet aux élèves d'avoir la culture scientifique, de s'approprier des connaissances leur permettant de comprendre les différentes notions développées en classe et de faire un lien entre les différentes disciplines pour les mettre en pratique dans la vie courante.

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Dans notre travail, il était question de représenter une cellule électrochimique à trois électrodes par son équivalent électrique à deux électrodes dans le but de réduire les composants électriques en vue d'élucider les particularités de l'impédance électrochimique. Pour y parvenir, nous avons représenté le réseau à trois bornes (fig 2.6) représentant la cellule électrochimique avec des résistances sous forme d'électrodes  $WE$ ,  $Ref$ ,  $CE$  qui ont été supposées comme des résistances pures pour rendre l'analyse traitable afin de définir l'impédance de l'équation 2.13 qui est la fonction du  $2^{nd}$  ordre de la fréquence complexe et qui doit être modélisée par tout circuit intégré du  $2^e$  ordre. De même, nous avons représenté l'impédance du modèle à deux bornes proposé par Fletcher et avons constaté que sa fonction de transfert n'a pas la même structure que celle à trois électrodes et avons déduit que ce modèle est limité. De ce fait, nous avons proposés deux circuits bipolaires équivalents dont les impédances sont identiques à celle de la cellule électrochimique à trois électrodes et montrés la présence des artefacts inductifs et capacitifs dans les diagrammes de Nyquist des circuits à trois et à deux électrodes avec l'artefact inductif qui ont des impédances tendant vers zéro à la limite des hautes fréquences par contre celui avec l'artefact capacitif ne laisse pas voir les caractéristiques exactes de la cellule de Fletcher à trois électrodes. Nous pouvons

donc en guise de conclusion dire que pour modéliser le circuit à trois électrodes de Fletcher ces deux circuits peuvent être utilisés mais, l'idéal est d'utiliser le circuit avec l'artefact inductif car il donne les caractéristiques exactes de la cellule à trois bornes de Fletcher bien que le rapport tension/courant défini aux équations de Kirchhoff ne doit pas être considéré à proprement parlé comme une impédance car les courants et les tensions ne sont pas rapportés aux mêmes bornes c'est plutôt une fonction de transfert d'un réseau à trois nœuds dans lequel une tension est détectée à l'intérieur du diviseur de circuit électrique à deux pôles ( $WE - CE$ ).

Ce travail nous a énormément appris autant au niveau de la maîtrise des logiciels d'aide Maple et Matlab et au niveau de la gestion et l'exploitation des données. Les applications de notre travail sont énormes et peuvent varier selon le type d'application que nous souhaitons et les résultats confirment à quelques erreurs près les résultats obtenus par l'approche analytique. Nous envisageons passer de la simulation numérique à l'expérimentation de ces résultats dans nos prochains travaux afin de rendre plus pratique cette étude.

---

# Bibliographie

---

- [1] 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, 2014
- [2] Séverin Larfaillou, *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de micro-batteries tout solide*, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 2015
- [3] J. B. Jorcin, *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délimination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, Thèse de Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2007
- [4] Florent CHAUVEAU, *Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température*, Thèse, universite de bordeaux1, 2009
- [5] G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*» , Cours et exercices » Polytech'Grenoble, (2003)
- [6] C. Gabrielli «*Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*» . Rapport technique 004/83, Solartron, (1998).

- [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, (2008)
- [8] A. Sadkowski, J.-P. Diard « *On the Fletcher's two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell* » Article, École Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, Saint Martin d'Heres, France
- [9] S. Ouellet « *Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins* » Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, (2009).
- [10] 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, (2008).
- [11] Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G. «*Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives*», The European Physical Journal Applied Physics», Volume 25, p.183-190.(2004)
- [12] K. Mansouri «*L'inhibition de la corrosion par des ions Dithiolylium synthétisés.*» Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla, Algérie (2009).
- [13] Y. Chatillon «*Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles a combustible de type PEM en empilement.*» Thèse De Doctorat, Université de Lorraine, France, (2013). F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert « Electrochimie, des concepts aux applications » Edition, dunod, Paris, France, (2005)

- [14] S. Amokrane et J. P. Badiali *Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analisis of the capacitance of the metal-solution interface*, pages 1–91. Numéro 22. Plenum press, 1992.
- [15] J. Besson et J. Guittou « *Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique* » Edition, Masson et Cie, France, (1975).
- [16] G. Lepage '« *Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne* » Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2006).
- [17] . Khireche « *Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3 en poids de NaCl.* » Mémoire de Magister, Université Mouloud Memmri de Tizi Ouzou, Algérie, (2010).
- [18] . Monsempès « *Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphténiques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion* » Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, (2000)
- [19] C. Gabrielli « *Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances* » Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994)
- [20] Cole, K. et Curtis, H. « *Electric Impedance of the Squid Giant Axon During Activity. The Journal of General Physiology* », 22(5), pp. 649-670.(1939)
- [21] Schwan, H. « *The bioimpedance field : some historical observations. Heidelberg, International Conference on Electrical Bio-Impedance* », 1995
- [22] Fricke, H. et Morse, S. « *The electric capacity of tumors of the breast. Journal of Cancer Research* », Volume 10, pp. 340-376. (1926)

- [23] 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)
- [24] R.Popovtzer, et al. «*Electrochemical detection of biological reactions using a novel nano-bio-chip array. Sensors and Actuators B : Chemical*», 119(2), pp. 664-672.(2006)
- [25] Barsoukov, E. et Macdonald, J. R. «*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*». 2e éd. Hoboken, New Jersey : John Wiley et Sons, Inc.(2005)
- [26] S.Wolfram,Mathematica,7th ed., 2008
- [27] J.-P.Diard,B.Le Gorrec,C.Montella,cinetique Electrochimique, Hermann, Paris,1996.
- [28] S. Fletcher,J. electrochem. SOC. 141 (1994)1823