

Électrochimie des solutions

Cours N°12

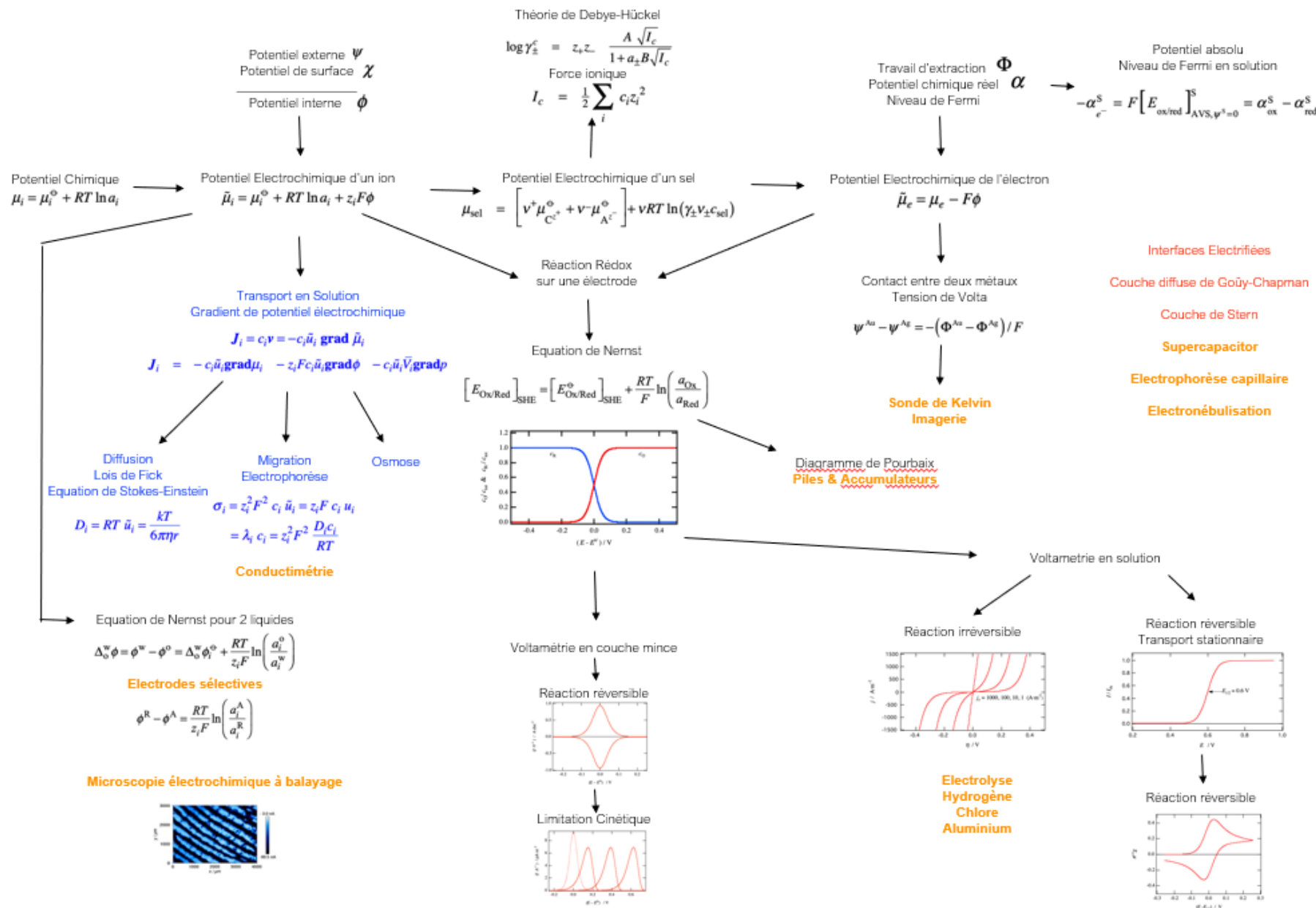
02.12.2025

Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

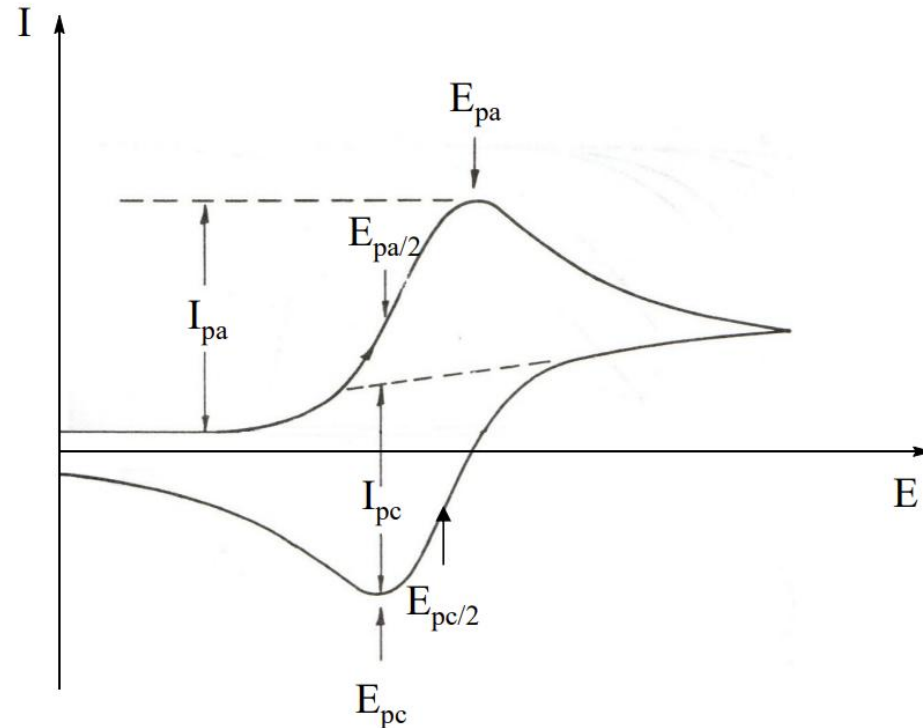
paradis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch



Voltamétrie cyclique:

- Dans le cours précédent nous avons vu que si la cinétique d'une réaction était **réversible**, les pics aller et retour de la voltamétrie cyclique étaient symétriques et la différence de potentiel entre les deux pics valait $59/n$ mV, où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox.
- Une conséquence de la symétrie des pics dans ce cas là est que le potentiel formel, voire standard, du couple rédox étudié se trouve à **la moyenne des potentiels des pics aller et retour**.
- Le rapport de l'intensité de pics est égal à 1.

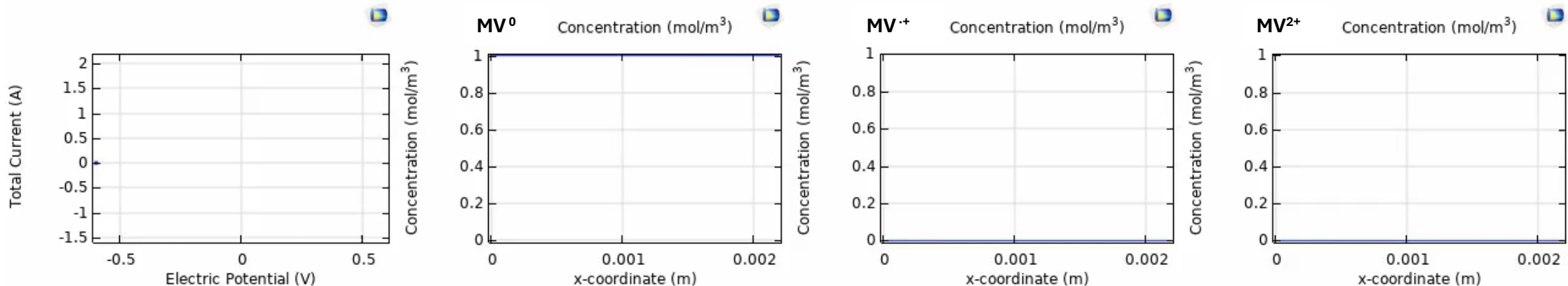
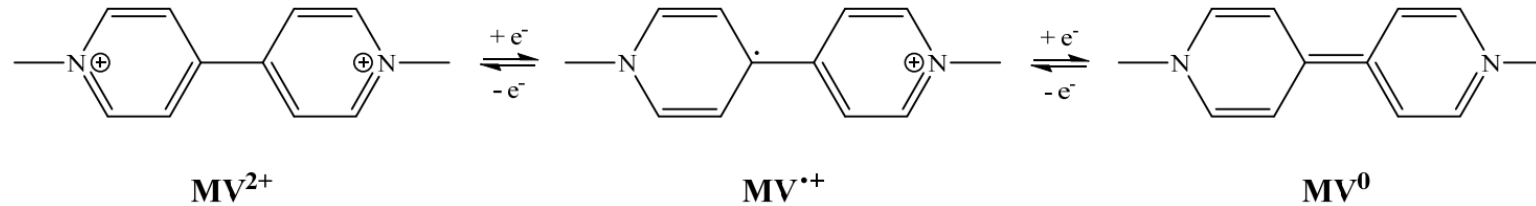


$$E_{O/R}^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

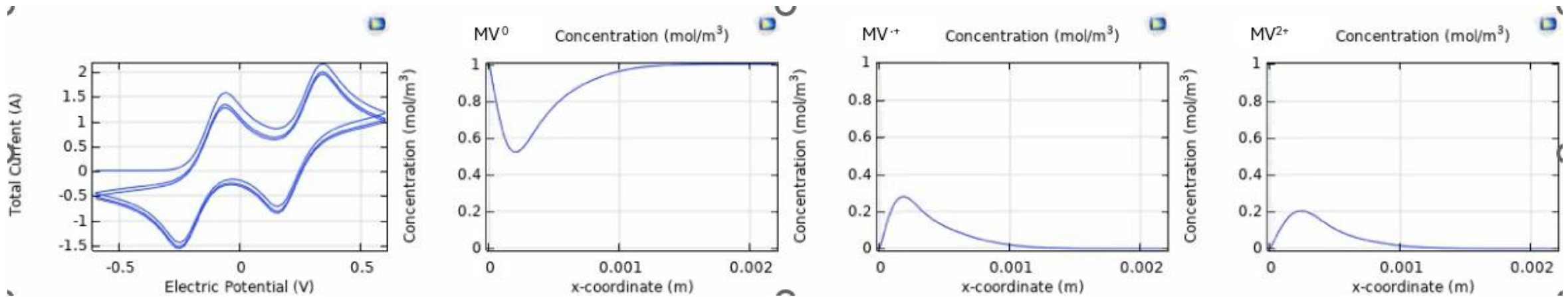
Voltamétrie cyclique:

- La série d'exercice N°10 proposait un exercice dans lequel une espèce chimique subissait deux oxydations/réduction à la suite. Ce système peut aussi être simulé ce qui permet de visualiser les profils de concentration.
- On voit que l'espèce $MV^{•+}$ n'est présente à l'interface qu'entre les deux pics. Aux potentiels négatifs elle n'est pas encore formée et aux potentiels positifs elle est consommée pour former du MV^{2+} .



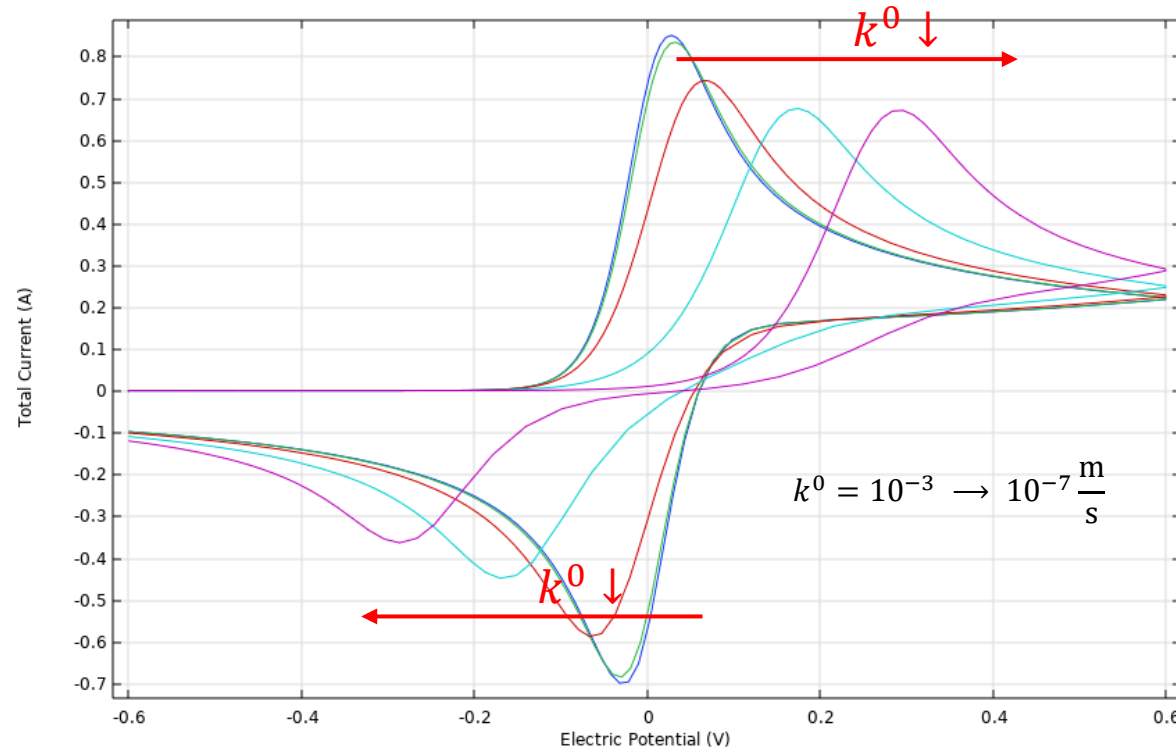
Voltamétrie cyclique:

- Les simulations montrent aussi une couche de diffusion dont l'épaisseur de fait que croître au cours du temps.
- S'il est vrai que dans cette configuration l'épaisseur de la couche de diffusion n'est pas fixe au cours du temps, **une grandeur en constante augmentation n'est pas entièrement réaliste.**
- En pratique, la couche de diffusion à une telle distance de l'électrode **serait perturbée par la convection.** Ceci n'est pas pris en compte dans la simulation.



Voltamétrie cyclique:

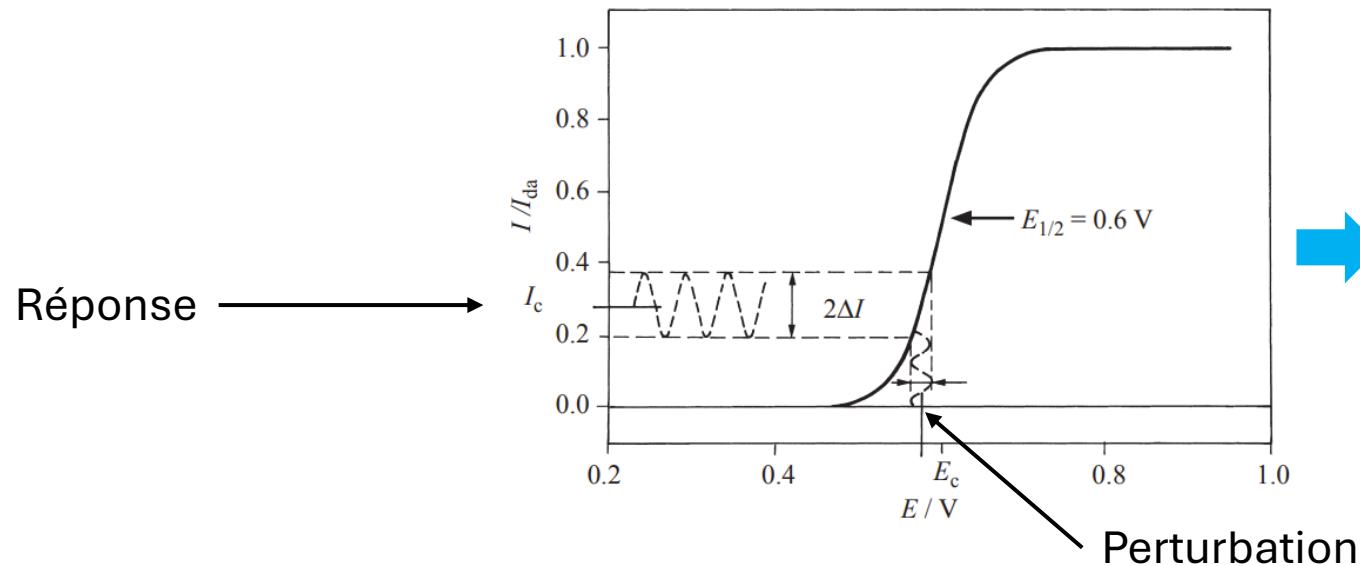
- Comme la convection n'est pas prise en compte dans la simulation, le pic retour des voltamétrie cycliques de système irréversibles est toujours visible.
- En pratique, il arrive que ce pic ne soit pas visible car le produit formé à été «dilué» loin de l'interface par la convection, empêchant ainsi la réaction inverse d'être mesurée.



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Introduction

- La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse d'un système (électrochimique) suite à une **faible perturbation sinusoïdale**.
 - La perturbation doit être faible de façon à garantir que la réponse sera du système sera **linéaire**.



Courbe courant-tension en régime stationnaire. La spectroscopie d'impédance consiste à **perturber en fréquence le système autour d'une valeur d'équilibre** et à mesurer la réponse obtenue.

- En **étudiant le rapport perturbation/réponse à différentes fréquences de perturbation** on pourra **observer le comportement du système à différentes échelles de temps** allant de la milliseconde à plusieurs heures.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance

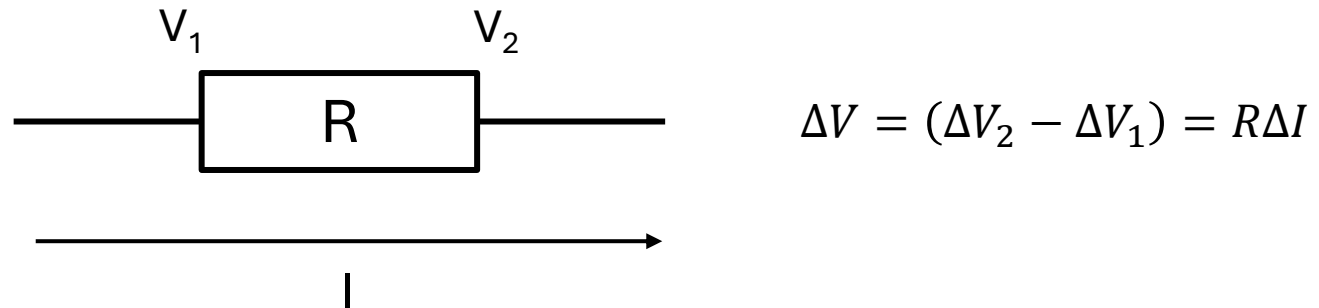
- En physique, la loi d'Ohm donne la réponse en courant d'un système à la suite d'une variation de potentiel:

$$\Delta I = \frac{\Delta V}{R}$$

- On peut naturellement aussi exprimer la variation de potentiel à la suite d'une variation de courant:

$$\Delta V = R\Delta I$$

- Cette relation s'applique au courant qui traverserait une résistance.



$$\Delta V = (\Delta V_2 - \Delta V_1) = R\Delta I$$

- La résistance est donc la dérivée de la tension par rapport au courant:

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{dV}{dI}$$

Spectroscopie d'impédance électrochimique

« Résistance » d'un condensateur

- De la même manière, on peut se demander quelle **serait la dépendance courant-tension d'un condensateur.**
- On sait que la capacité d'un condensateur est donnée par:

$$C = \frac{Q}{V} \Rightarrow V = \frac{Q}{C}$$

- Où Q est la charge du condensateur. Q est lié au courant par la relation suivante:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

- En combinant ces deux équations on obtient:

$$V = \frac{1}{C} \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

- En appliquant l'approche de la slide 6, on peut exprimer la résistance d'un condensateur comme:

$$R = \frac{dV}{dI} = \frac{d}{dI} \frac{1}{C} \int_{t_0}^{t_1} I dt = \frac{t_1 - t_0}{C} = \frac{\Delta t}{C}$$



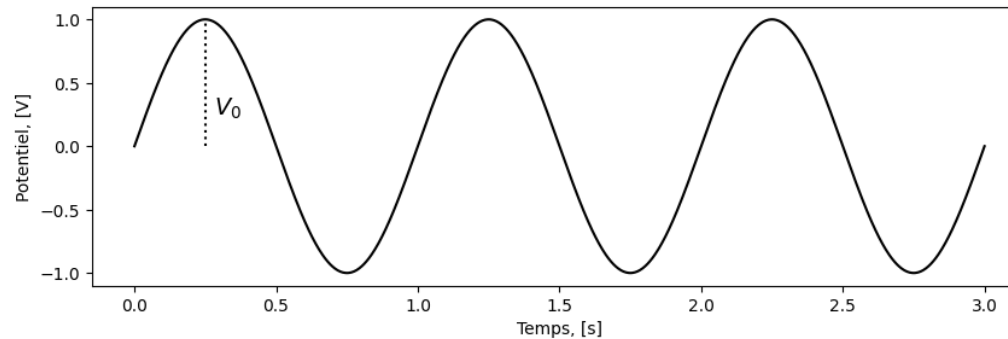
La «résistance» d'un condensateur n'est pas constante mais **dépend du temps.**

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Perturbation sinusoïdale: résistance

- Nous avons vu dans l'introduction que la spectroscopie d'impédance étudiait la réponse d'un système à la suite d'une **perturbation sinusoïdale**. On peut écrire une perturbation sinusoïdale en potentiel comme:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t)$$



- où V_0 est l'amplitude de la perturbation et ω est la **fréquence angulaire** de la perturbation, donnée par $\omega = 2\pi f$ où f est la **fréquence** de la perturbation.
- On peut donc se demander quelles seraient la réponse des éléments vu précédemment (résistance et condensateur) à une telle perturbation.
- Pour une résistance on aura:

$$I(t) = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \sin(\omega t)$$



La réponse du courant sera **directement proportionnelle** à la perturbation.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Perturbation sinusoïdale: condensateur

- Pour un condensateur nous avons vu que:

$$V = \frac{Q}{C} \Rightarrow CV = Q \Rightarrow CV = \int_{t_0}^{t_1} I dt$$

- Pour une perturbation sinusoïdale on aura donc:

$$CV(t) = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt$$

$$\Rightarrow CV_0 \sin(\omega t) = \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt$$

$$\Rightarrow I(t) = \frac{d}{dt} CV_0 \sin(\omega t)$$

$$\Rightarrow I(t) = \omega CV_0 \cos(\omega t)$$

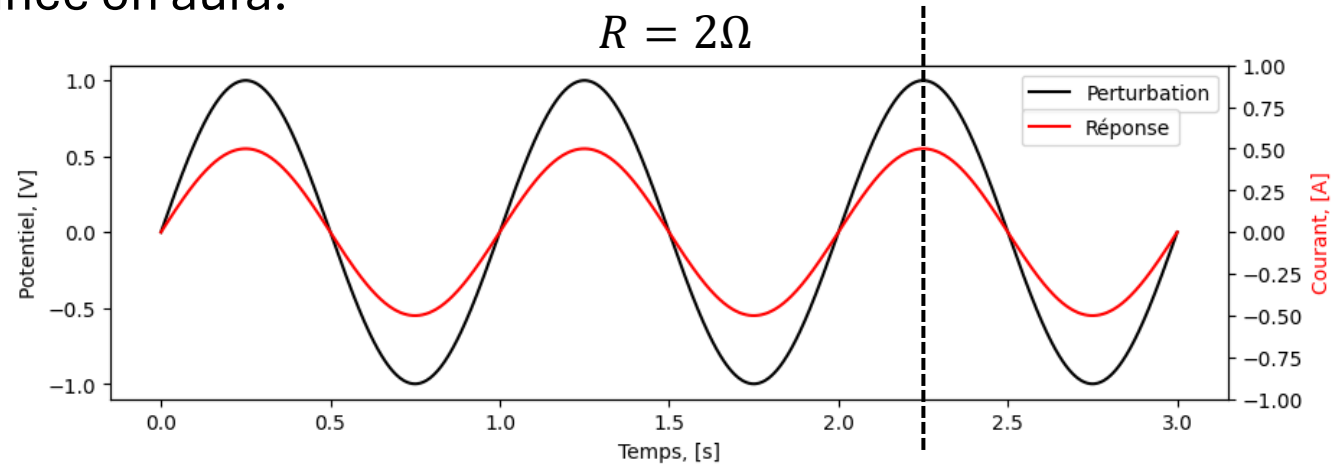
$$\Rightarrow I(t) = \omega CV_0 \sin\left(\frac{\pi}{2} - \omega t\right)$$

La réponse du courant sera proportionnelle à la perturbation, mais présentera un **décalage de phase**.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

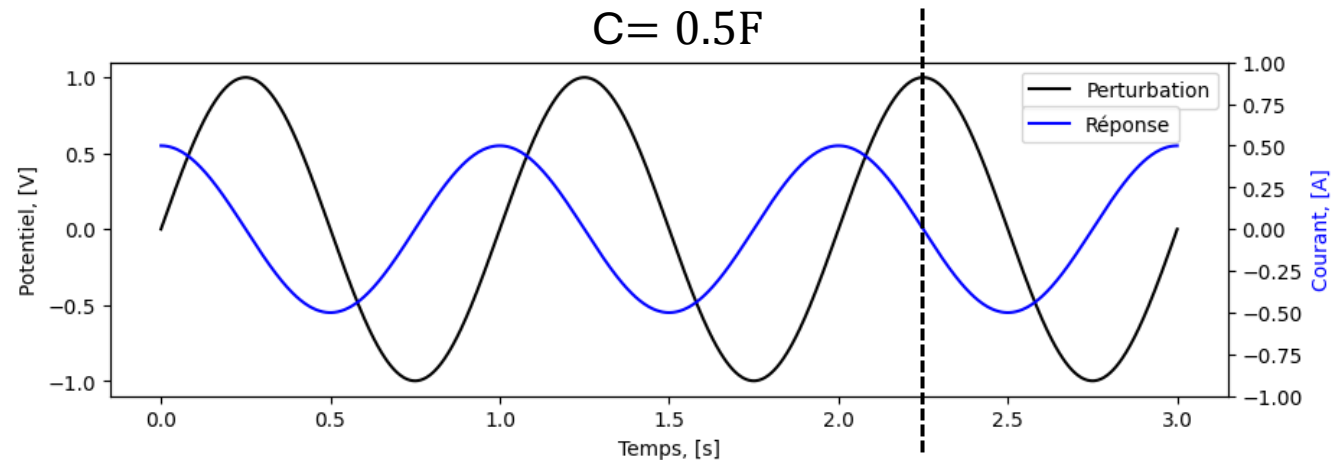
Perturbation sinusoïdale

- On peut représenter graphiquement les réponses d'une résistance et d'un condensateur:
- Pour une résistance on aura:



Perturbation et réponse en phase.

- Et pour un condensateur:

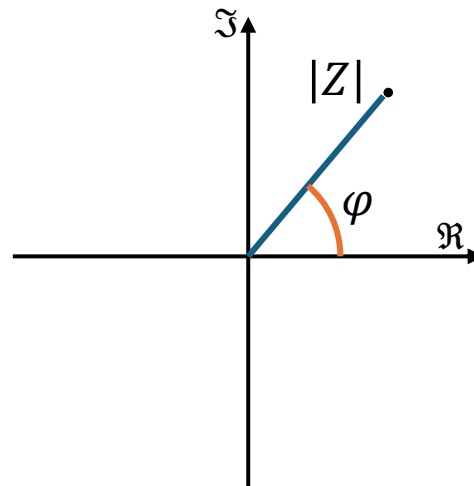


Perturbation et réponse déphasées.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance et impédance

- La réponse du condensateur à une perturbation montre qu'il y a une dimension supplémentaire au concept de résistance. En effet, un **composant électronique peut aussi réagir en appliquant à décalage de phase à la perturbation.**
- La résistance «augmentée» du décalage de phase s'appelle «**impédance**» et est **généralement notée Z .**
- **L'impédance est une grandeur complexe** (au sens mathématique du terme) et se représente donc sur \mathbb{C} où:
 - **Le module de Z** représente le rapport entre l'amplitude de la perturbation et l'amplitude de la réponse.
 - **L'argument de Z** représente le décalage de phase entre la perturbation et la réponse.



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance et impédance

- Nous avons vu que la réponse d'une résistance était simplement proportionnelle à la perturbation; **il n'y a pas de décalage de phase**. L'impédance d'une résistance se trouvera donc toujours sur l'axe réel du plan complexe.
- Nous avons aussi vu que la réponse d'un condensateur induisait un décalage de phase de $-\frac{\pi}{2}$. L'impédance d'un condensateur se trouvera toujours sur l'axe imaginaire du plan complexe. En effet:

$$\Rightarrow \frac{dV(t)}{dt} = \frac{I(t)}{C}$$

- Pour une perturbation en potentiel générique de la forme:

$$V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$$

- On aura:

$$\frac{dV(t)}{dt} = i\omega V_0 \exp(i\omega t) = i\omega V(t)$$

- Et donc:

$$i\omega V(t) = \frac{I(t)}{C} \Rightarrow \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{i\omega C} = -\frac{i}{\omega C}$$

➡ L'impédance d'un condensateur est **purement imaginaire** et **dépend de la fréquence**.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Impédance d'un condensateur, exemple:

- Nous avons vu sur la slide précédente que l'impédance d'un condensateur Z_C était donnée par:

$$Z_C(\omega) = -\frac{i}{\omega C}$$

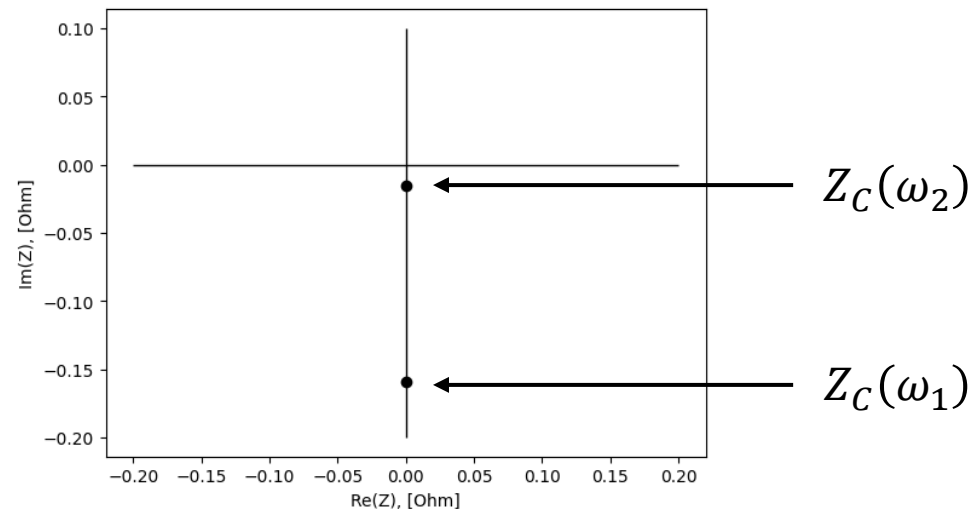
- Admettons que la capacité du condensateur soit $C = 1$ F, quelle est l'impédance de ce condensateur à $f_1 = 1$ Hz et à $f_2 = 10$ Hz ?

- On a, à 1 Hz: $\omega_1 = 2\pi f_1 = 2\pi$ et à 10 Hz: $\omega_2 = 2\pi f_2 = 20\pi$

- Donc:

$$Z_C(\omega_1) = -\frac{i}{2\pi} \qquad Z_C(\omega_2) = -\frac{i}{20\pi}$$

- Sur le plan complexe:

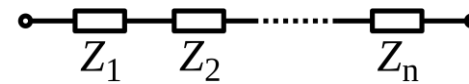


Spectroscopie d'impédance électrochimique

Circuits électroniques

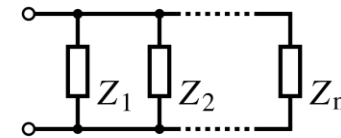
- Nous avons vu qu'une résistance était en réalité un cas particulier d'impédance qui n'induisait aucun décalage de phase dans sa réponse. À cet égard, les propriétés connues des résistances restent vraies pour l'impédance. En particulier:
 - **L'impédance se mesure en Ohm**, comme une résistance.
 - Les règles de composition de circuits électroniques comportant plusieurs impédances restent les mêmes que celles qui s'appliquent aux résistances. Ainsi, pour **des impédances en série** on a:

$$Z_{tot} = \sum_{i=1}^n Z_i$$

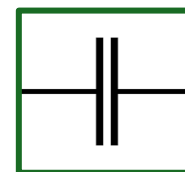
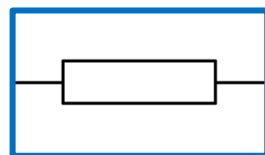


- Et pour **des impédances en parallèle** on a:

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_i}$$



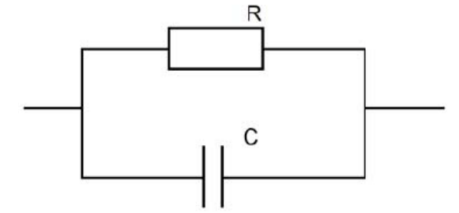
- La représentation d'une **résistance** et d'un **condensateur** sur des circuits électroniques est:



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance et condensateur en parallèle

- Appliquons les équations vues précédemment sur un cas concret de circuit électronique: une résistance et un condensateur en parallèle.



- L'impédance de la résistance est:

$$Z_R(\omega) = R$$



L'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence.

- L'impédance du condensateur est:

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C}$$

- Les deux éléments étant en parallèle, l'impédance totale du circuit sera:

$$\frac{1}{Z_{tot}(\omega)} = \frac{1}{Z_R(\omega)} + \frac{1}{Z_C(\omega)} = \frac{1}{R} + \frac{i\omega C}{1} = \frac{1 + i\omega RC}{R}$$
$$\Rightarrow Z_{tot}(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}$$

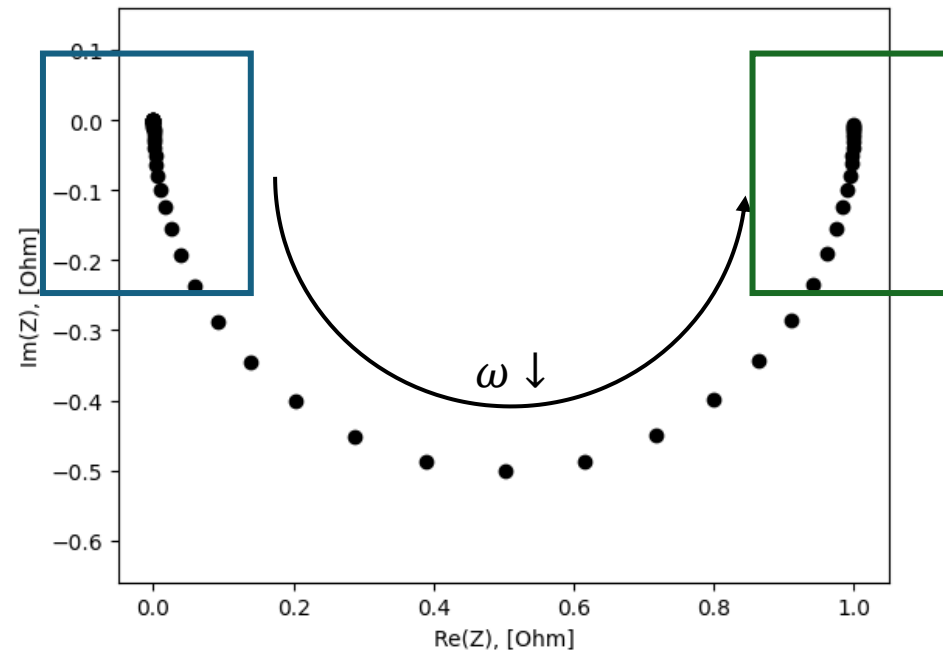
- Les parties **réelles** et **imaginaires** de ce circuit sont:

$$\frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \frac{1 - i\omega RC}{1 - i\omega RC} = \frac{R - i\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} = \boxed{\frac{R}{1 + (\omega RC)^2}} - i \boxed{\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}}$$

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance et condensateur en parallèle

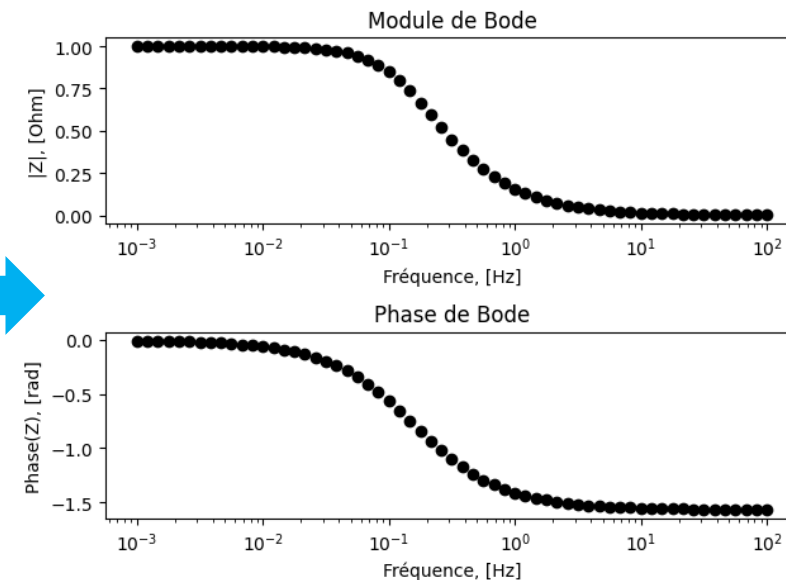
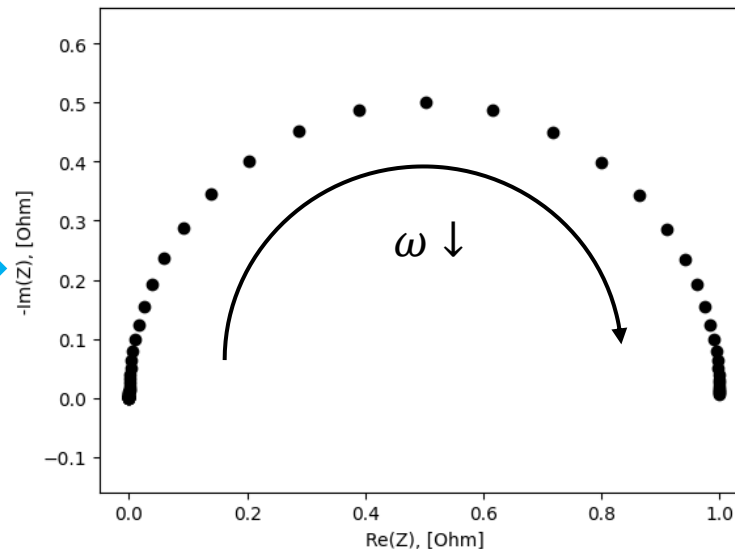
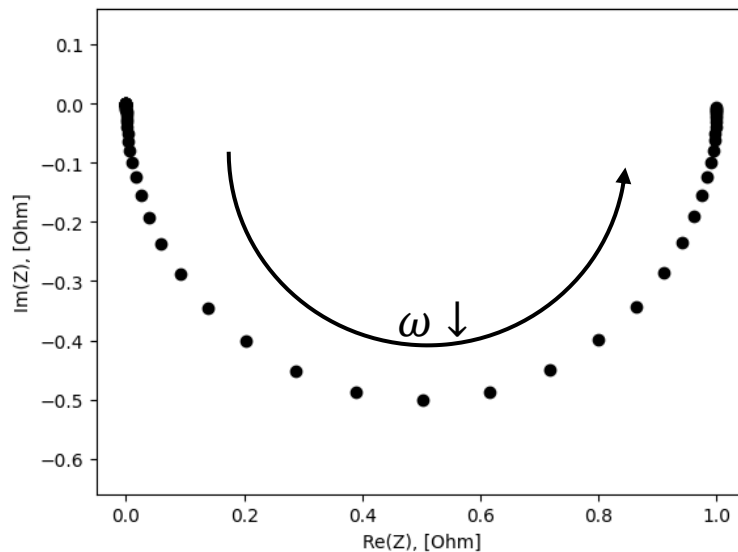
- La représentation de l'impédance de ce circuit dans le plan complexe **ressemble à un demi-cercle**:
 - Chaque point représente la valeur de l'impédance à une fréquence angulaire ω donnée.
 - On voit que **l'impédance du circuit dépend de la fréquence de la perturbation**.
 - Aux **hautes fréquences** la réponse du circuit est dominée par le condensateur, il y a un décalage de phase.
 - Aux **basses fréquences**, la réponse du circuit est dominée par la résistance, il n'y a plus de décalage de phase.



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Diagrammes de Nyquist, diagrammes de Bode

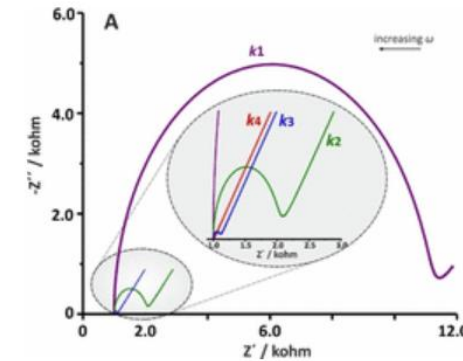
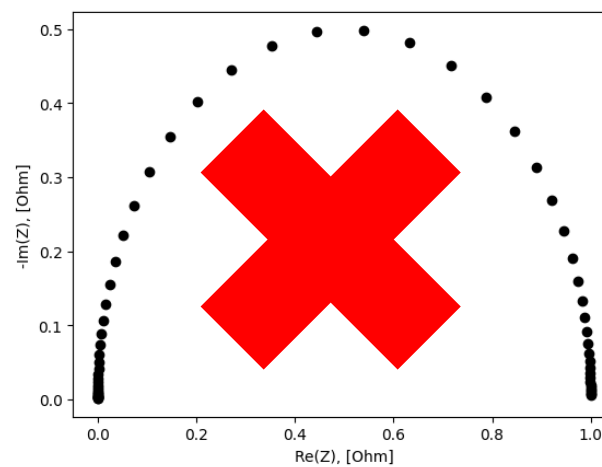
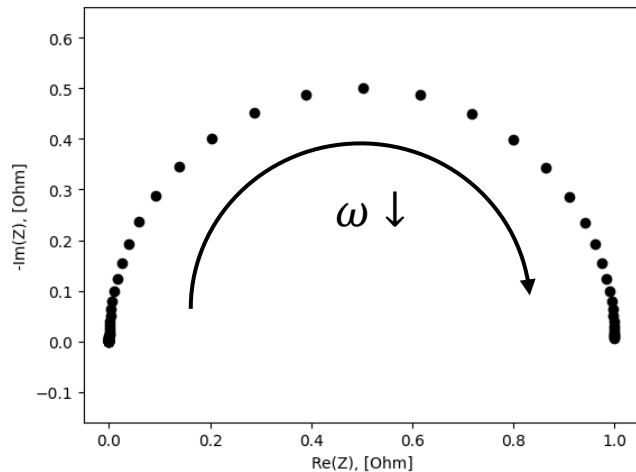
- La représentation de l'impédance dans le plan complexe s'appelle «**diagramme de Nyquist**».
- En général, on **représente la partie imaginaire de l'impédance en inversant son signe** de façon à avoir un demi-cercle dans le quadrant supérieur droit du plan complexe.
- Une autre manière de représenter l'impédance est de tracer séparément son module et son argument en fonction de la fréquence. Cette représentation s'appelle «**diagramme de Bode**».



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Diagrammes de Nyquist: remarque

- Nous avons vu qu'un diagramme de Nyquist était une façon de représenter l'impédance d'un système en fonction de la fréquence de la perturbation et que **l'impédance était constituée d'un module et d'une phase.**
- À cet égard, il est **très important** de représenter un diagramme de Nyquist avec **la même échelle sur l'axe réel et imaginaire** de façon **à conserver une représentation correcte des angles et donc de la phase.** Ne pas le faire est un non-sens.
- On trouve encore de trop nombreuses publications où les diagrammes de Nyquist sont représentés avec des échelles différentes...



ACS
MEASUREMENT
SCIENCE
AN OPEN ACCESS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/measurement



Review

Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial

Alexandros Ch. Lazanas and Mamas I. Prodromidis*

Cite This: ACS Meas. Sci. Au 2023, 3, 162–193

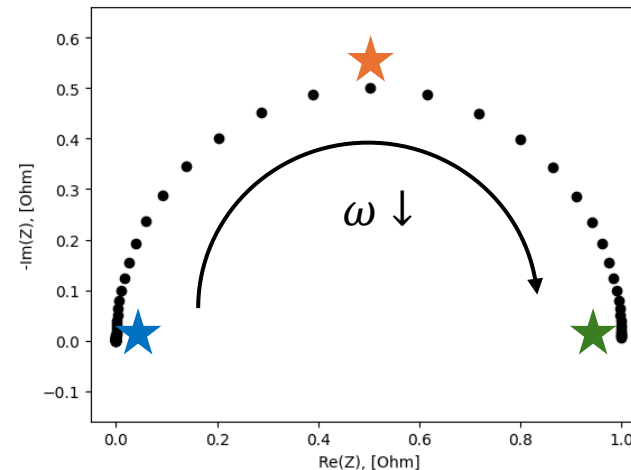
Read Online

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Circuit RC parallèle, points remarquables

- On peut noter trois points remarquables dans le diagramme de Nyquist d'un circuit constitué d'une résistance et d'un condensateur en parallèle.
 - **Aux hautes fréquences**, quand le circuit se comporte principalement comme un condensateur.
 - **Aux basses fréquences**, quand le circuit se comporte principalement comme une résistance. L'impédance vaut R .
 - **Le sommet du demi-cercle**, où la fréquence angulaire sera donnée par:

$$\omega = \frac{1}{RC}$$



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Circuit RC parallèle, constante de temps

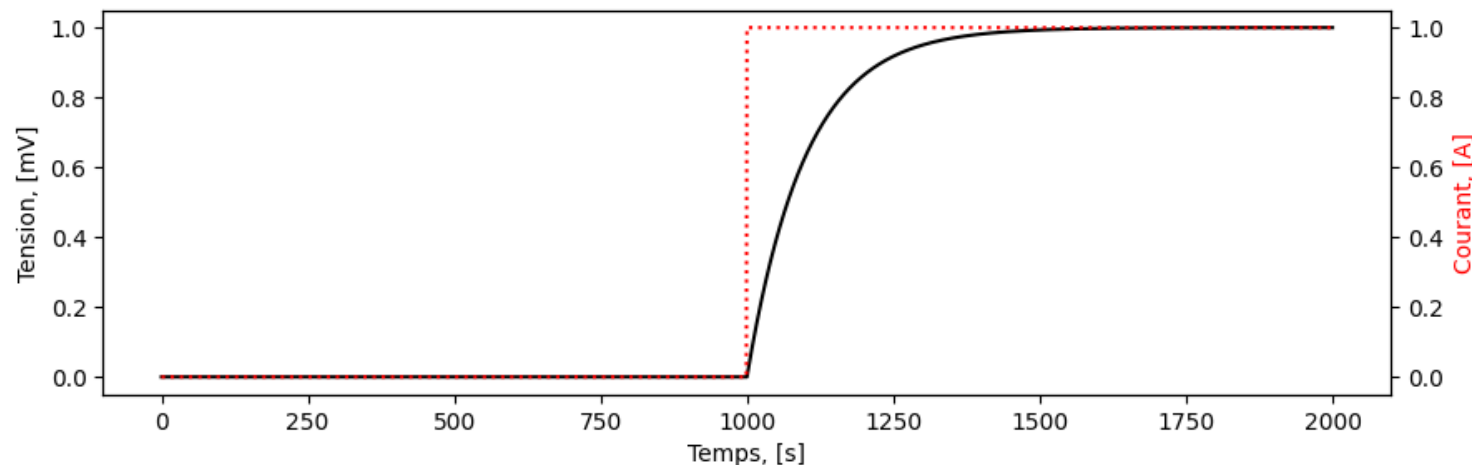
- L'équation donnant la fréquence angulaire en fonction des valeurs de R et de C montre aussi que le produit RC a la dimension d'un temps.

$$\omega = \frac{1}{RC}$$

- En effet:

$$R = \frac{V \cdot s}{C}, C = \frac{C}{V} \Rightarrow RC = s$$

- Ainsi, le produit RC est **le temps caractéristique** du circuit RC. En effet, on peut montrer que la réponse en tension d'un tel circuit après un saut de courant sera un déclin exponentiel de temps caractéristique $RC = \tau$.



➔ Réponse courant-tension d'un circuit RC// pour $R = 10^{-2}$, $C = 10^5 \Rightarrow \tau = 100$ s. τ représente l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour charger le condensateur du circuit.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Électrochimie

- Nous avons étudié jusqu'à maintenant **l'impédance de circuits électroniques**.
- On peut maintenant se demander quelle serait l'impédance d'un système électrochimique. Pour ça, il faut exprimer la réponse en courant du système à la suite d'une perturbation sinusoïdale du potentiel.
- Considérons un système réversible décrit par l'équation de Butler-Volmer:

$$I(t) = nFA \left[k_a^0 c_R(0, t) \exp\left(\frac{\alpha n F E(t)}{RT}\right) - k_c^0 c_O(0, t) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F E(t)}{RT}\right) \right]$$

- Cette équation comporte trois termes dépendants du temps: $c_R(0, t)$, $c_O(0, t)$ et $E(t)$. Si la perturbation en potentiel est suffisamment faible pour faire l'approximation que la réponse du système est linéaire on aura:

$$\Delta I = \boxed{\frac{\partial I}{\partial E} \Delta E} + \boxed{\frac{\partial I}{\partial c_R(0, t)} \Delta c_R(0, t)} + \boxed{\frac{\partial I}{\partial c_O(0, t)} \Delta c_O(0, t)}$$

- L'impédance du système électrochimique sera donc la contribution de trois termes:
 - **Un terme lié à la cinétique de la réaction**
 - **Deux termes liés à la concentration des espèces O et R.**

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance de transfert de charge

- Considérons le premier terme:

$$\frac{\partial I}{\partial E} \Delta E$$

- Ce terme dépend de la dérivée du courant par rapport à E . Il sera donc donné par:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(t)}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} nFA \left[k_a^0 c_R(0, t) \exp\left(\frac{\alpha nFE(t)}{RT}\right) - k_c^0 c_O(0, t) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE(t)}{RT}\right) \right] \\ &= \frac{n^2 F^2}{RT} A \left[\alpha k_a^0 c_R(0, t) \exp\left(\frac{\alpha nFE(t)}{RT}\right) + (1-\alpha) k_c^0 c_O(0, t) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE(t)}{RT}\right) \right] \end{aligned}$$

- En conditions stationnaires, on peut s'affranchir de la dépendance en temps et donc:

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{n^2 F^2}{RT} A \left[\alpha k_a^0 c_R(0) \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) + (1-\alpha) k_c^0 c_O(0) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) \right]$$

- Finalement, au potentiel d'équilibre (cours N°9) on aura:

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{n^2 F^2 A k_a^0 c_R^{\infty 1-\alpha} c_O^{\infty \alpha}}{RT} = \frac{nFI_0}{RT}$$

- Où I_0 est le courant d'échange, déjà défini au cours N°9.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance de transfert de charge

- Nous avons donc (équation slide 20):

$$\Delta I = \frac{\partial I}{\partial E} \Delta E \Rightarrow \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\partial E}{\partial I}$$

- Comme nous avons montré que:

$$\frac{\partial I}{\partial E} = \frac{nFAI_0}{RT}$$

- On aura donc:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{RT}{nFAI_0} = R_{tc}$$

- On retrouve l'expression de la **résistance de transfert de charge** vue au cours N°9 slide 30.
- Ainsi, l'impédance d'un système électrochimique contiendra un terme dépendant de la résistance de transfert de charge, c'est-à-dire **dépendant de la cinétique de la réaction rédox**.
- Ce terme, la résistance de transfert de charge, se comporte comme une résistance, **elle n'induit pas de décalage de phase** entre la variation de potentiel et la variation de courant.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Impédance de concentration:

- Un traitement rigoureux de l'impédance liée à la concentration des espèces nécessite d'utiliser le formalisme des **transformées de Laplace**, qui dépasse le cadre de ce cours.
- Grâce à ce formalisme, on peut montrer que l'impédance de concentration est donnée, pour l'espèce réduite, par:

$$Z_{c_R}(\omega) = \frac{k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right)}{\sqrt{i\omega D_R}} R_{tc}$$

- Et pour l'espèce oxydée par:

$$Z_{c_O}(\omega) = \frac{k_c^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F E}{RT}\right)}{\sqrt{i\omega D_O}} R_{tc}$$

- En général, on regroupe ces deux termes en un seul qui sera alors appelé «**impédance de Warburg**», noté Z_W :

$$Z_W(\omega) = \frac{R_{tc}}{\sqrt{i\omega}} \left(\frac{k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right)}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_c^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F E}{RT}\right)}{\sqrt{D_O}} \right)$$

- Au potentiel d'équilibre on a finalement:

$$Z_W(\omega) = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{i\omega}} \left(\frac{1}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O \sqrt{D_O}} \right)$$

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Impédance de Warburg:

- Reprenons l'équation de l'impédance de Warburg:

$$Z_W(\omega) = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{i\omega}} \left(\frac{1}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O \sqrt{D_O}} \right)$$

- Le point important à retenir dans l'impédance de Warburg est sa dépendance en $\frac{1}{\sqrt{i\omega}}$. Ainsi, on voit que **plus la fréquence de perturbation sera basse, plus l'impédance sera élevée**.
- Sur un diagramme de Nyquist, l'impédance de Warburg est caractérisée par **une droite de pente 1** correspondant à un déphasage de 45°.

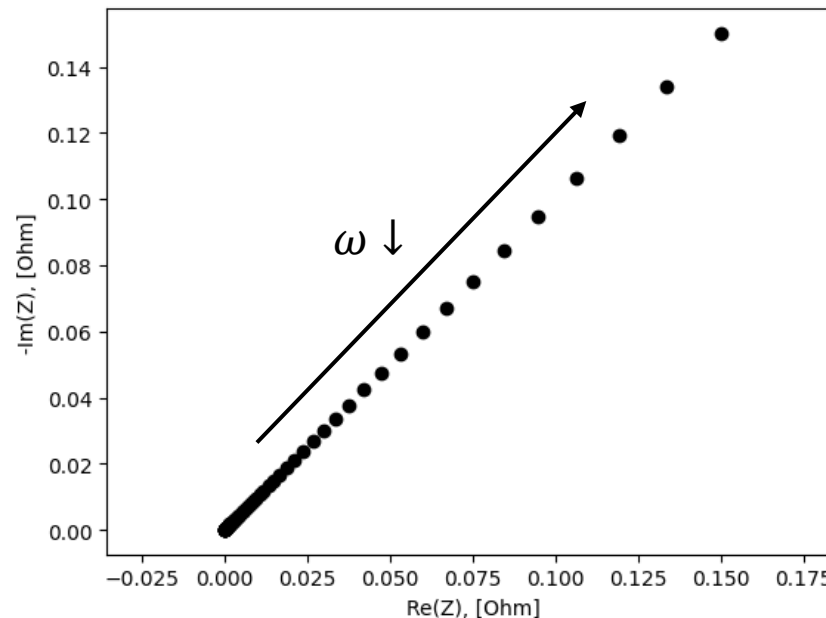
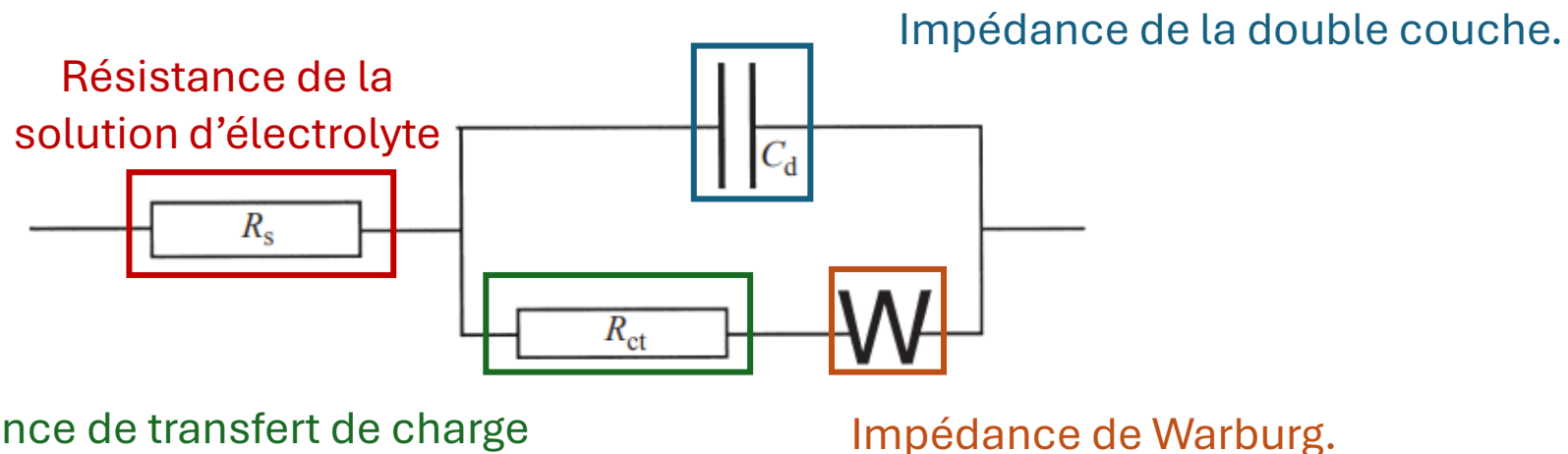


Diagramme de Nyquist d'une impédance de Warburg (impédance de concentration). Les fréquences représentées vont de 1kHz à 1mHz. Plus la fréquence de la perturbation diminue, plus l'impédance augmente. **Le déphasage est constant.**

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Circuit de Randles-Ershler

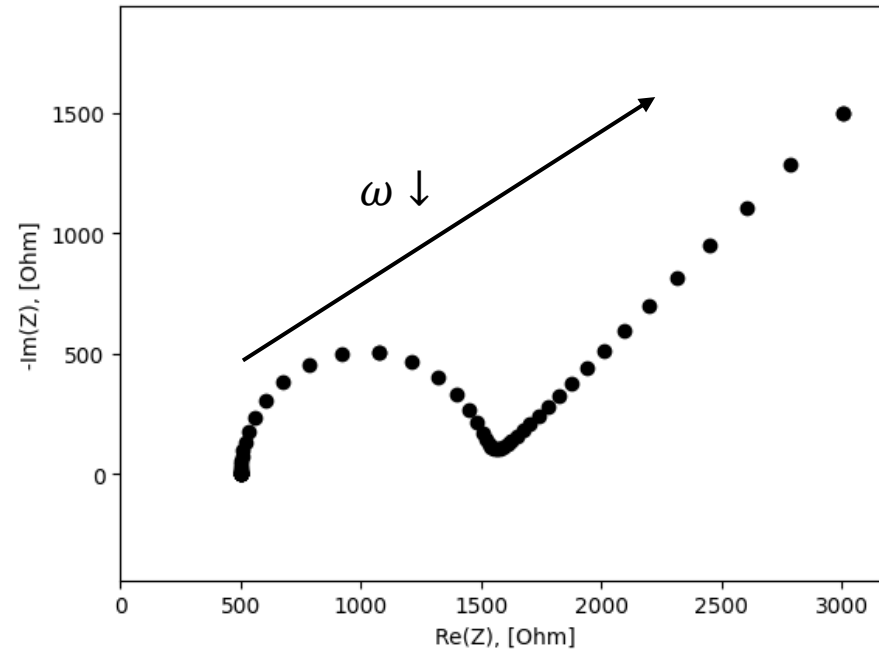
- Nous venons de voir que l'impédance d'une réaction rédox était la somme d'un terme lié à la résistance de transfert de charge R_{tc} ou $Z_{R_{tc}}$ et d'un terme lié à l'impédance de concentration Z_W .
- En réalité, comme nous l'avons vu au cours sur les interfaces électrifiées (cours N°8), lorsque l'on polarise l'électrode de travail, on forme aussi une double couche électronique qui se comporte comme un condensateur. Ainsi, si l'on devait représenter l'électrode de travail à l'aide d'un circuit électronique équivalent, il faudrait aussi tenir compte de la présence d'un condensateur.
- Il faudrait en plus tenir compte de la résistance de la solution d'électrolyte.
- Au final, l'impédance d'une électrode de travail peut être représentée par le circuit suivant, appelé «**circuit de Randles**» ou «**Randles-Ershler**».



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Circuit de Randles-Ershler

- La représentation de l'impédance d'un circuit de Randles-Ershler sur un diagramme de Nyquist est:



- Sur ce diagramme, on voit que **les hautes fréquences sont dominées par la réponse de la double couche et de la résistance de transfert de charge** car on reconnaît bien la réponse en demi-cercle typique d'un circuit RC. **Aux basses fréquences, la réponse du système est dominée par l'impédance de concentration**, caractérisée par une phase de 45° .

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Temps caractéristiques

- La spectroscopie d'impédance permet de d'estimer les temps caractéristiques du système étudié.

- En effet, on sait que la constante de temps d'un circuit RC est donné par:

$$\tau = RC$$

- Soit, pour un système électrochimique:

$$\tau_{\text{electro}} = R_{tc} C_{dl}$$

- Où R_{tc} est la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité de la double couche.
- Typiquement, on a $R_{tc} \cong 1\text{k}\Omega$ et $C_{dl} \cong 10^{-5}\text{F}$ ce qui implique que $\tau_{\text{electro}} \cong 10^{-2}\text{s}$.
- **Il faut donc quelques millisecondes pour charger la double couche électronique.**
- Le temps caractéristique de la diffusion est donné par:

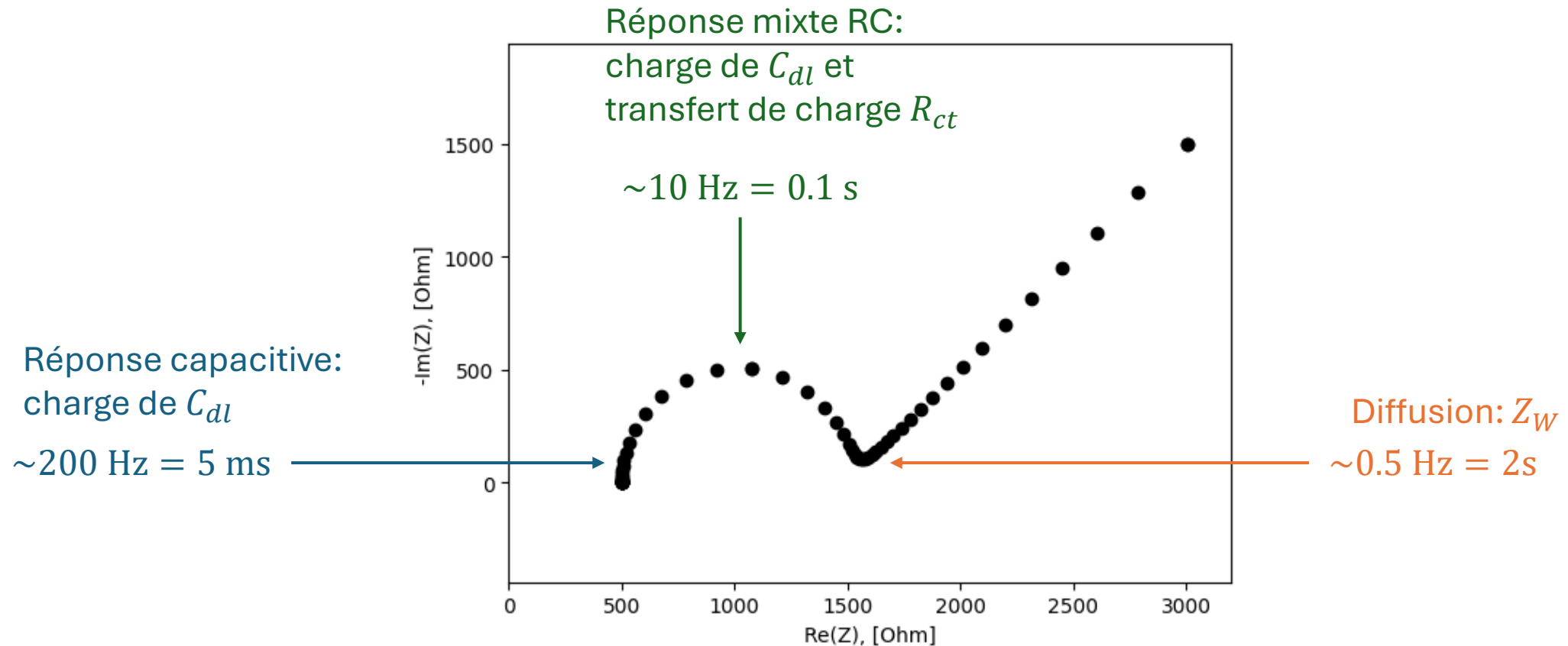
$$\tau_{\text{diff}} = \frac{\delta^2}{D}$$

- Où δ est l'épaisseur de la couche de diffusion et D le coefficient de diffusion.
- Typiquement, $\delta \cong 10^{-4}\text{m}$ et $D \cong 10^{-9}\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ce qui implique que $\tau_{\text{diff}} \cong 10\text{s}$.
- **Il faut quelques dizaines de secondes pour observer les effets de la diffusion.**

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Temps caractéristiques

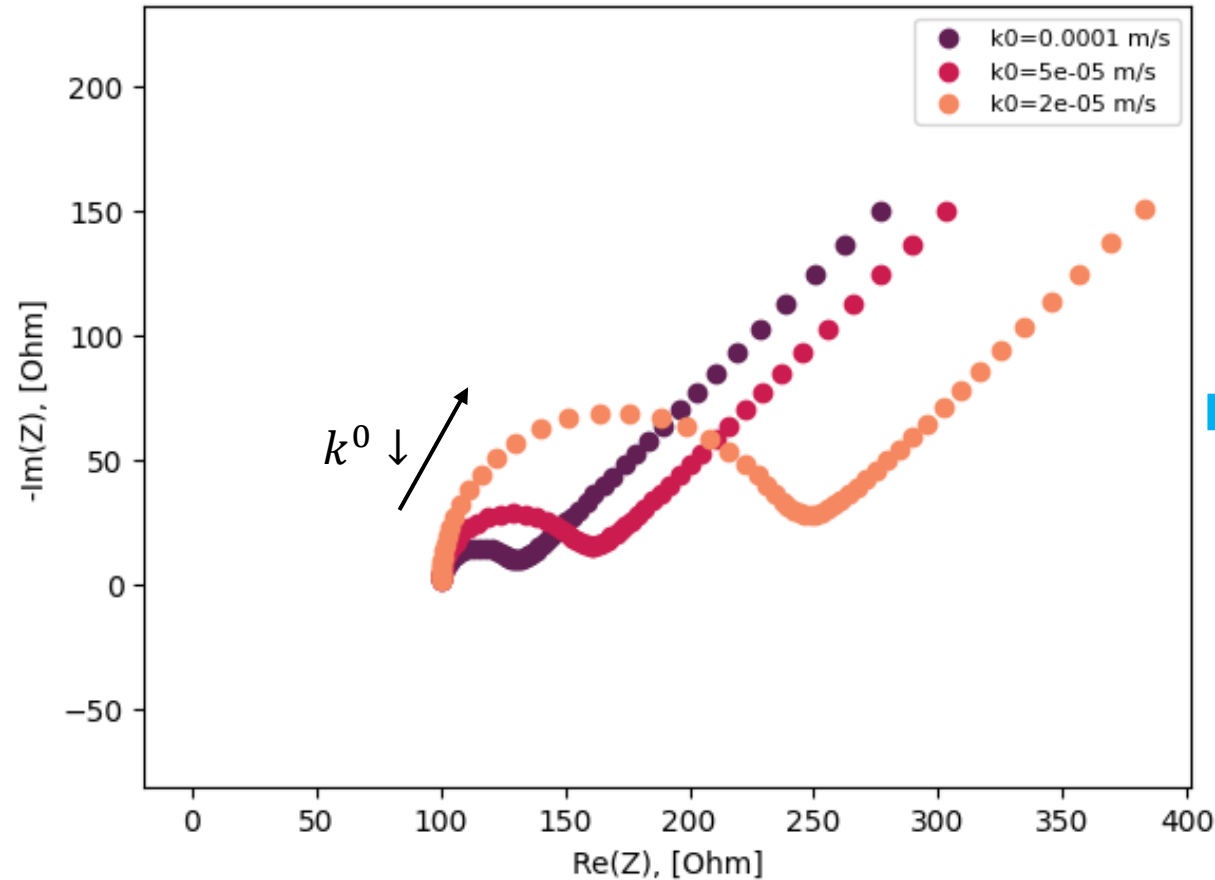
- La spectroscopie d'impédance permet d'estimer les temps caractéristiques du système étudié.



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Avantages de la spectroscopie d'impédance

- La spectroscopie d'impédance est une méthode puissante pour mesurer la cinétique des réactions électrochimiques.
- La constante de vitesse impacte directement le diamètre du demi-cercle RC.

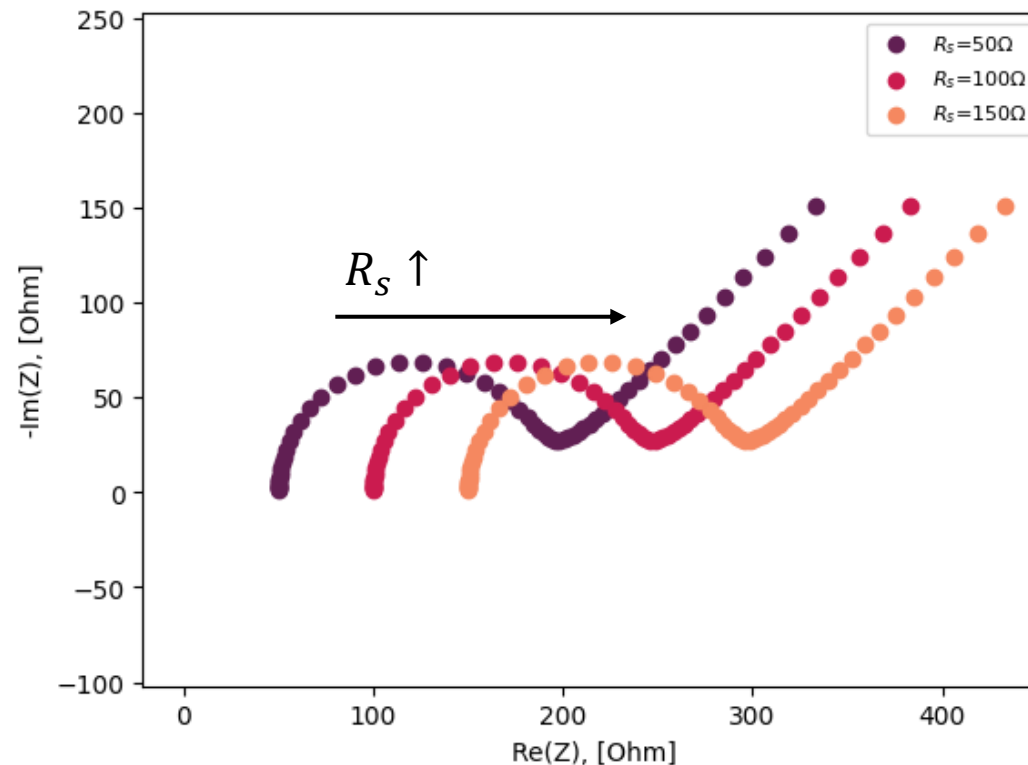


Influence de la cinétique sur le diagramme de Nyquist d'un circuit de Randles. **Plus k^0 diminue, plus R_{ct} augmente et plus le diamètre du demi-cercle augmente.**

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Avantages de la spectroscopie d'impédance

- La spectroscopie d'impédance permet de **découpler les contributions des différents phénomènes selon leur échelle de temps** et de clairement les séparer sur un diagramme de Nyquist.
- Nous avons vu que dans le cas d'une voltamétrie cyclique l'effet d'une chute ohmique mal compensée pouvait donner l'impression d'une cinétique ralentie.
- En spectroscopie d'impédance, **la résistance de la solution induit simplement un décalage du diagramme de Nyquist sur l'axe réel.**

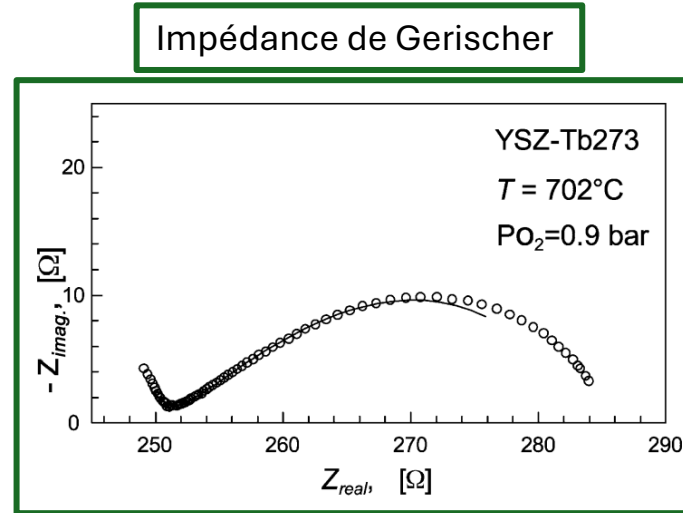
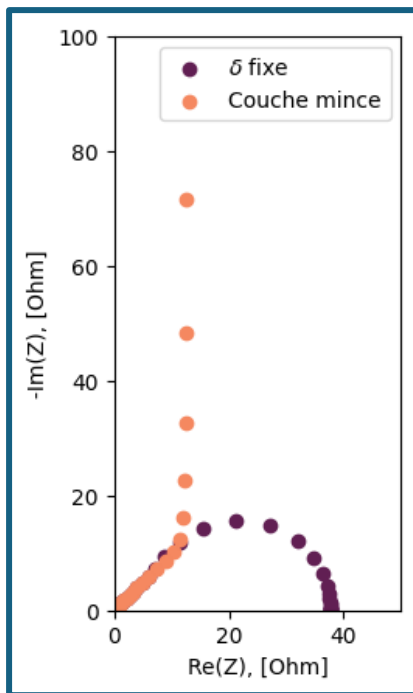


Influence de la résistance de la solution sur le diagramme de Nyquist. **On voit que la forme du demi-cercle (liée à la cinétique) n'est pas du tout impactée.**

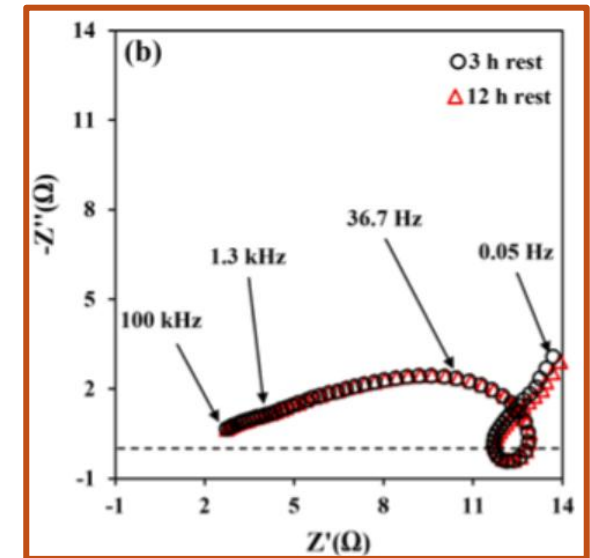
Spectroscopie d'impédance électrochimique

Autres éléments

- Il existe d'autres éléments que ceux présentés jusqu'à présent (résistance, condensateur, impédance de Warburg). On peut citer notamment:
 - L'impédance de Warburg sur couche mince.
 - L'impédance de Warburg sur couche de diffusion fixe (impédance sur RDE).
 - L'impédance de Gerischer, qui permet de modéliser des réactions secondaires.
 - Les inductances, qui modélisent des effets retardés.
 -
- Chacun de ces élément à **une réponse spécifique sur un diagramme de Nyquist.**



Impédance de Warburg pour couche mince et couche de diffusion fixe.

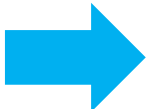


Boucle inductive.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Aspects pratiques

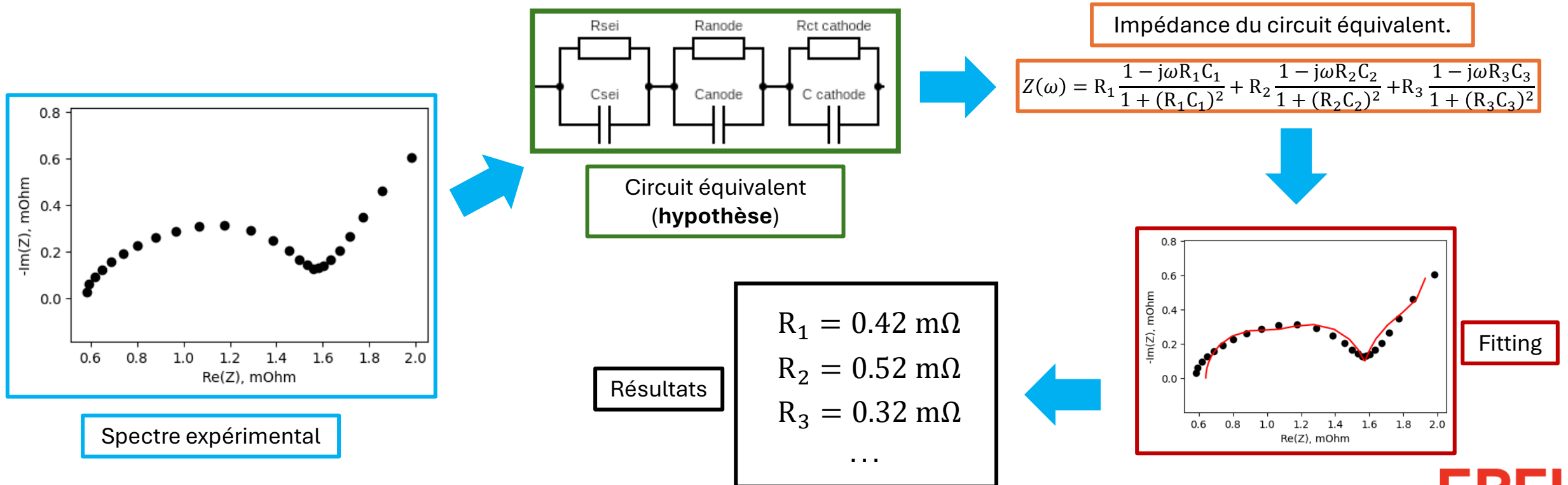
- En pratique, un «**spectre d'impédance**», c'est-à-dire un ensemble de mesures d'impédance à différentes fréquences est mesuré par un potentiostat dans une configuration classique à trois électrodes.
 - Le potentiostat mesure l'impédance **une fréquence après l'autre** en appliquant une perturbation en courant et en mesurant une réponse en potentiel (mode galvanostatique) ou, à l'inverse, en appliquant une perturbation en potentiel et en mesurant une réponse en courant (mode potentiostatique). **Le diagramme de Nyquist se construit donc point à point.**
 - La plage de fréquence étudiée couvre généralement **plusieurs ordres de grandeur** (~10 kHz jusqu'aux mHz voire μHz). On choisira donc **des fréquences sur une échelle logarithmique** avec un certain nombre de point par décade (généralement entre 5 et 10).
-
- Les artéfacts électroniques limitent souvent les mesures aux hautes fréquences (inductance mutuelle entre les câbles courant et tension).
 - Le temps total de l'expérience limite les mesures aux basses fréquences. En effet:


$$t = \frac{1}{f} \xrightarrow{f=1\mu\text{Hz}} t = \frac{1}{10^{-6}} = 10^6 \text{s} \cong 12 \text{jours}$$

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Analyse des résultats

- Une fois le spectre d'impédance obtenu (le diagramme de Nyquist), on peut en extraire des résultats par fitting à l'aide d'un modèle approprié du système étudié appelé «**circuit équivalent**».
- La définition d'un circuit équivalent au système étudié nécessite une bonne connaissance de son fonctionnement microscopique. D'une manière générale, il convient de ne modéliser le système qu'avec les éléments électroniques **strictement nécessaires et théoriquement justifiés**. La tentation de «l'overfitting» est grande...



Spectroscopie d'impédance électrochimique

Concepts à comprendre:

- Diagramme de Nyquist
- Diagramme de Bode
- Impédance d'une résistance
- Impédance d'un condensateur
- Circuit RC
- Résistance de transfert de charge
- Impédance de Warburg
- Circuit de Randles-Ershler
- Temps caractéristiques
- Aspects pratiques de la spectroscopie d'impédance.
- Analyse des résultats de la spectroscopie d'impédance