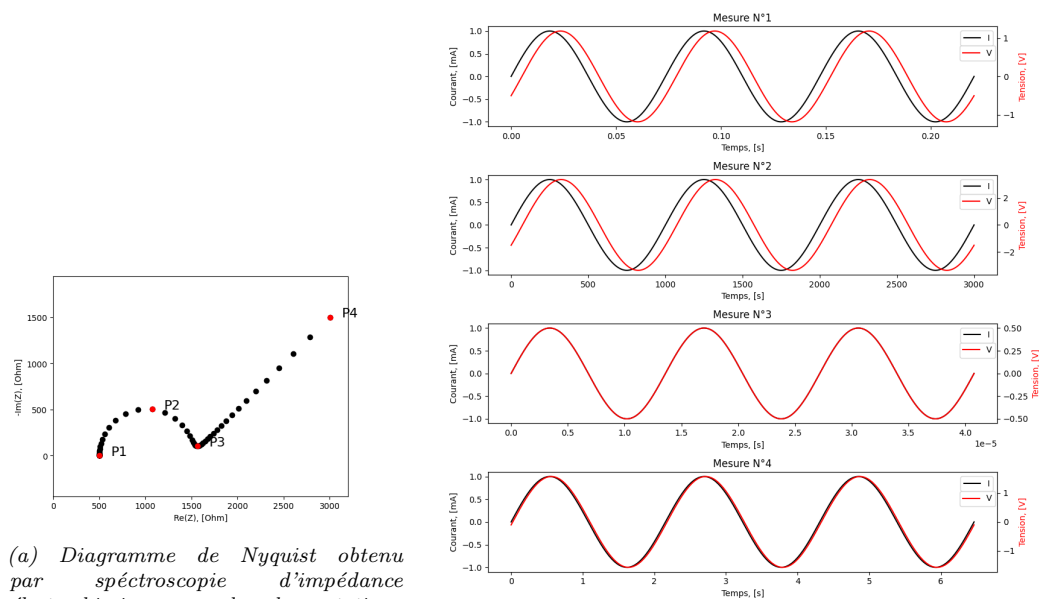
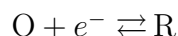


Exercice 1

Le digramme de Nyquist ci-dessous (Figure 1a) a été obtenu grâce à une expérience de spectroscopie d'impédance électrochimique en mode galvanostatique dans laquelle on voulait mesurer la cinétique de la réaction de réduction suivante :



(a) Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique en mode galvanostatique. Plage de fréquence : 100 Hz - 0.1mHz, courant d'excitation : 1 mA.

(b) Mesures de perturbation et de réponse pour les quatre points rouges du diagramme de Nyquist de la Figure 1a.

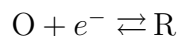
FIGURE 1

La Figure 1b montre les mesures de perturbation et de réponse pour les quatre points rouges du diagramme de Nyquist de la Figure 1a, mais dans le désordre.

- Indiquez où se trouvent les hautes et les basses fréquences dans le diagramme de Nyquist.
- Retrouvez quelle mesure de la Figure 1b correspond à quel point de la Figure 1a.
- Sachant que la capacitance de l'interface dans cette expérience est de $10 \mu F$, estimez la valeur de la résistance de transfert de charge de la réaction étudiée.

Exercice 2

On considère une réaction rédox suivante :

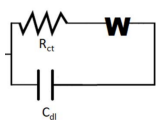


En faisant l'hypothèse que les concentrations de O et de R sont identiques :

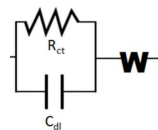
- Donner l'expression de la résistance de transfert de charge $Z_{R_{ct}}$.
- Donner l'expression de l'impédance de la double couche Z_C en faisant l'hypothèse que sa capacité est constante et vaut C.
- Donner l'expression de l'impédance de Warburg Z_W .

On peut trouver des articles dans la littérature scientifique où l'impédance d'une électrode de travail est représentée par un circuit alternatif au circuit de Randles, dans lequel l'impédance de Warburg est placée en série avec l'ensemble formé par la résistance de transfert de charge et le condensateur, ces deux derniers éléments étant connectés en parallèle (Figures 2a&2b). Donnez l'expression de l'impédance totale des deux circuits 2a et 2b. Sont-elles équivalentes ?

Donnez la condition nécessaire pour que les impédances de ces deux circuits soit les mêmes. Peut-on donner un sens physique à cette condition ?



(a) Circuit de Randles original.



(b) Circuit de Randles alternatif.

FIGURE 2 – Représentation des deux sous-circuits considérés.