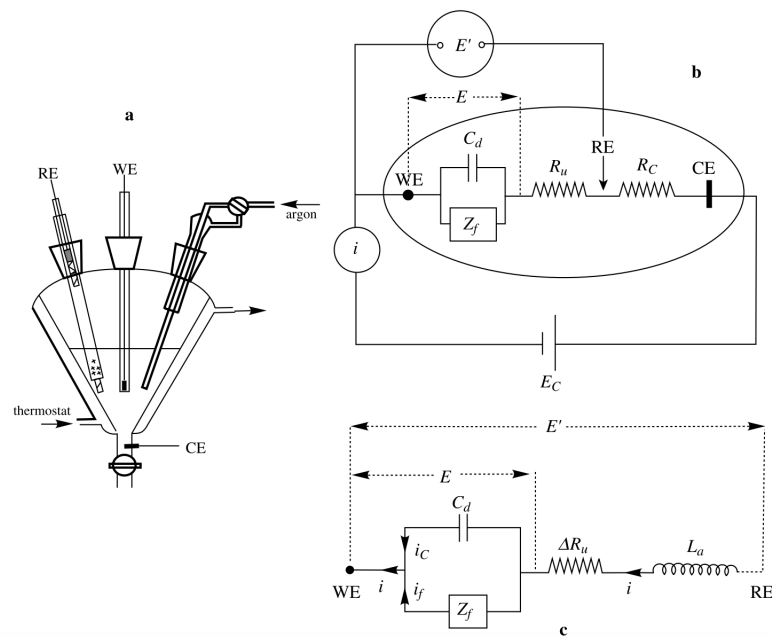


## TD 2 - Modélisation générale d'une interface électrochimique : Circuit de Randless

1. Proposer un circuit électronique équivalent à une électrode plongée dans un électrolyte.
2. On se propose de tenir compte à présent des phénomènes faradiques. A partir de la loi de Butler-Volmer, estimer la valeur d'impédance associée à une réaction de transfert d'électron.
3. On se place à présent dans le cas d'une faible surtension, donner l'expression de la résistance due au transfert de charge.
4. En déduire un circuit équivalent tenant compte des phénomènes faradiques et non-faradiques. Quel serait le comportement de ce circuit à haute et basse fréquence ?

...

On se propose de modéliser le montage à trois électrodes par le schéma suivant :



5. Faire le lien entre les différents éléments du circuit électrique modèle (figure b du schéma) et le phénomène physique qu'ils représentent.

...

On se propose maintenant d'étudier l'influence de ces différents paramètres sur l'acquisition de courbes intensité-potentiel en voltampérométrie cyclique.

6. On donne ci dessous le comportement d'un voltammogramme en fonction de la vitesse de balayage lorsqu'il y a une capacité différentielle à l'électrode. Commenter l'importance de déterminer la capacité différentielle de l'électrode.

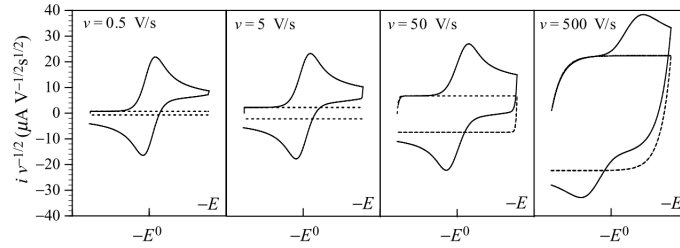
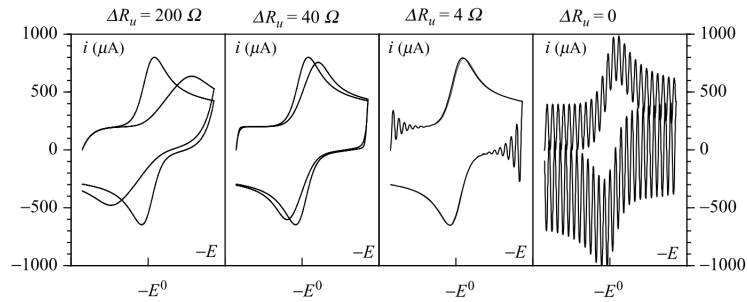


FIGURE 1.7. Faradic and double-layer charging currents for a cyclic voltammetric Nernstian wave. —, total current; ···, capacitive component.  $S = 0.05 \text{ cm}^2$ ,  $C^0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_d = 1 \mu\text{F}$ ,  $R_u = 100 \Omega$ .

...

La chute ohmique due à  $R_u$  peut être compensée artificiellement (grâce à une résistance négative) pour obtenir des voltampérogrammes où le potentiel de pic ne dépend pas de l'intensité du courant. Cela introduit néanmoins une inductance dans le système (voir figure c du schéma).

7. On donne ci dessous le comportement d'un voltammogramme en fonction de la résistance résiduelle après correction  $\Delta R_u$ .
  - (a) Commenter l'évolution des voltampérogrammes en fonction de  $\Delta R_u$ .
  - (b) Discuter de l'importance d'effectuer une correction de chute ohmique.



8. Décrire le fonctionnement d'une cellule de conductimétrie. Quel type de signal doit-on appliquer pour accéder de façon optimale à la conductivité de la solution ?