

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| I | Rappels d'électricité | 1 |
| 1 | Rappels de cours | 3 |
| 1 | Introduction à la dynamique des systèmes | 3 |
| 1.1 | Systèmes linéaires et invariants dans le temps . . . | 3 |
| 1.2 | Fonction de transfert d'un SLIT | 4 |
| 2 | Exemples de fonctions de transfert | 8 |
| 2.1 | Systèmes du premier ordre | 8 |
| 2.2 | Systèmes du deuxième ordre | 9 |
| 3 | Systèmes non-linéaires et invariants dans le temps | 10 |
| 3.1 | Régime statique | 10 |
| 3.2 | Régime dynamique, linéarisation des équations . . . | 11 |
| 2 | Énoncés | 13 |
| 1 | Questions | 13 |
| | Qu. I.1 | 13 |
| | Qu. I.2 | 13 |
| | Qu. I.3 | 13 |
| | Qu. I.4 | 13 |
| | Qu. I.5 | 13 |
| | Qu. I.6 | 13 |
| | Qu. I.7 | 14 |
| | Qu. I.8 | 14 |
| | Qu. I.9 | 14 |
| | Qu. I.10 | 14 |
| | Qu. I.11 | 14 |
| | Qu. I.12 | 14 |
| | Qu. I.13 | 15 |
| | Qu. I.14 | 15 |
| | Qu. I.15 | 16 |
| | Qu. I.16 | 16 |
| 2 | Exercices | 16 |
| | Ex. I.1 Graphes de la FT du premier ordre | 16 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| Ex. I.2 | Pulsation caractéristique d'une FT du premier ordre | 16 |
| Ex. I.3 | Graphes de la FT du premier ordre à gain statique négatif | 17 |
| Ex. I.4 | Stabilité d'un système du premier ordre | 17 |
| Ex. I.5 | Fonction de transfert du premier ordre généralisé | 17 |
| Ex. I.6 | Impédance du circuit (R/C) | 17 |
| Ex. I.7 | Synthèse de circuit électrique | 18 |
| Ex. I.8 | Graphes d'impédance de R, de C et du circuit (R/C) | 18 |
| Ex. I.9 | Phase de l'impédance du circuit $(R_2 + (R_1/C_1))$ | 18 |
| Ex. I.10 | Graphes de l'impédance du circuit $((R_1/C_1) + C_2)$ | 18 |
| Ex. I.11 | Graphes de l'impédance du circuit $((R_t + C_{ads})/C_{dc})$ | 19 |
| Ex. I.12 | Coalescence d'arcs d'impédance | 20 |
| Ex. I.13 | Détermination erronée de valeurs de composants | 20 |
| Ex. I.14 | Condensateur en parallèle sur une impédance faradique | 21 |
| Ex. I.15 | Conditions d'observation de deux arcs d'impédance | 21 |
| Ex. I.16 | Discernabilité de circuits électriques | 21 |
| Ex. I.17 | Impédance du circuit électrique (R/L) | 23 |
| Ex. I.18 | Existence d'une boucle inductive | 23 |
| Ex. I.19 | Graphes d'impédance et d'admittance | 24 |
| Ex. I.20 | Graphes de l'admittance d'un quartz | 24 |
| Ex. I.21 | Réponse à un échelon de tension | 24 |
| Ex. I.22 | Cellule de conductivité | 26 |
| Ex. I.23 | Circuit (R/C), avec R négatif | 26 |
| Ex. I.24 | Relations de Kramers-Kronig | 27 |
| 3 | Problèmes | 27 |
| Pr. I.1 | Circuit RLC parallèle | 27 |
| Pr. I.2 | Impédance de cellule de conductivité | 29 |
| Pr. I.3 | Mesure de conductivité et position de la nappe phréatique | 33 |
| Pr. I.4 | Étude d'un circuit électrique non-linéaire | 35 |
| Pr. I.5 | Étude d'une diode | 35 |
| Pr. I.6 | Circuits équivalents pour des réactions en phase adsorbée | 38 |
| 3 | Corrigés | 43 |
| 1 | Corrigés des questions | 43 |
| | Qu. I.1 | 43 |
| | Qu. I.2 | 43 |
| | Qu. I.3 | 44 |
| | Qu. I.4 | 45 |

| | | |
|---|--|----|
| | Qu. I.5 | 46 |
| | Qu. I.6 | 46 |
| | Qu. I.7 | 46 |
| | Qu. I.8 | 47 |
| | Qu. I.9 | 48 |
| | Qu. I.10 | 49 |
| | Qu. I.11 | 49 |
| | Qu. I.12 | 50 |
| | Qu. I.13 | 51 |
| | Qu. I.14 | 51 |
| | Qu. I.15 | 52 |
| | Qu. I.16 | 53 |
| 2 | Corrigés des exercices | 54 |
| | Ex. I.1 Graphes de la FT du premier ordre | 54 |
| | Ex. I.2 Pulsation caractéristique d'une FT du premier ordre | 56 |
| | Ex. I.3 Graphes de la FT du premier ordre à gain sta- tique négatif | 57 |
| | Ex. I.4 Stabilité d'un système du premier ordre | 58 |
| | Ex. I.5 Fonction de transfert du premier ordre généralisé | 58 |
| | Ex. I.6 Impédance du circuit électrique (R/C) | 60 |
| | Ex. I.7 Synthèse de circuit électrique | 61 |
| | Ex. I.8 Graphes d'impédance de R, de C et du circuit (R/C) | 61 |
| | Ex. I.9 Phase de l'impédance du circuit $(R_2+(R_1/C_1))$ | 62 |
| | Ex. I.10 Graphes de l'impédance du circuit $((R_1/C_1)+C_2)$ | 63 |
| | Ex. I.11 Graphes de l'impédance du circuit $((R_t+C_{ads})/C_{dc})$ | 65 |
| | Ex. I.12 Coalescence d'arcs d'impédance | 66 |
| | Ex. I.13 Détermination erronée de valeurs de composants | 69 |
| | Ex. I.14 Condensateur en parallèle sur une impédance faradique | 70 |
| | Ex. I.15 Conditions d'observation de deux arcs d'impédance | 71 |
| | Ex. I.16 Discernabilité de circuits électriques | 73 |
| | Ex. I.17 Impédance du circuit (R/L) | 74 |
| | Ex. I.18 Existence d'une boucle inductive | 75 |
| | Ex. I.19 Graphes d'impédance et d'admittance | 76 |
| | Ex. I.20 Graphes de l'admittance d'un quartz | 82 |
| | Ex. I.21 Réponse à un échelon de tension | 84 |
| | Ex. I.22 Cellule de conductivité | 85 |
| | Ex. I.23 Circuit (R/C), avec R négatif | 86 |
| | Ex. I.24 Relations de Kramers-Kronig | 87 |
| 3 | Corrigés des problèmes | 87 |
| | Pr.I.1 Circuit RLC parallèle | 87 |

| | | |
|--------|--|-----|
| Pr.I.2 | Impédance de cellule de conductivité | 92 |
| Pr.I.3 | Mesure de conductivité et position de la nappe phréatique | 97 |
| Pr.I.4 | Étude d'un circuit électrique non-linéaire | 100 |
| Pr.I.5 | Étude d'une diode | 101 |
| Pr.I.6 | Circuits équivalents pour des réactions en phase adsorbée | 102 |

II Spectroscopie d'impédance électrochimique 119

4 Rappels de cours 121

| | | |
|-----|--|-----|
| 1 | Modélisation des réactions électrochimiques par SIE | 121 |
| 1.1 | Introduction | 121 |
| 1.2 | Modèles de représentation | 121 |
| 1.3 | Modèles de connaissance | 122 |
| 2 | Calcul de l'impédance faradique | 122 |
| 2.1 | Rappel des relations cinétiques | 122 |
| 2.2 | Résolution stationnaire | 124 |
| 2.3 | Calcul de l'impédance faradique | 124 |
| 3 | Fiches résumées | 135 |
| 3.1 | Réaction redox (E) étudiée sur électrode plane immobile | 135 |
| 3.2 | Réaction redox (E) étudiée sur EDT | 136 |
| 3.3 | Réaction d'électrosorption | 137 |
| 3.4 | Réaction d'insertion directe | 138 |

5 Énoncés 139

| | | |
|---|---------------------|-----|
| 1 | Questions | 139 |
| | Qu. II.1 | 139 |
| | Qu. II.2 | 139 |
| | Qu. II.3 | 139 |
| | Qu. II.4 | 140 |
| | Qu. II.5 | 140 |
| | Qu. II.6 | 141 |
| | Qu. II.7 | 141 |
| | Qu. II.8 | 142 |
| | Qu. II.9 | 142 |
| | Qu. II.10 | 142 |
| | Qu. II.11 | 142 |
| | Qu. II.12 | 143 |
| | Qu. II.13 | 143 |
| 2 | Exercices | 143 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Ex. II.1 | Impédance en l'absence de réaction électrochimique | 143 |
| Ex. II.2 | Impédance différentielle | 143 |
| Ex. II.3 | Oxydation anodique du silicium | 144 |
| Ex. II.4 | Oxydation-passivation d'un métal | 144 |
| Ex. II.5 | Impédance faradique d'un système redox Nernstien | 144 |
| Ex. II.6 | Découplage en fréquence d'impédances de concentration sur EDT | 146 |
| Ex. II.7 | Mesure d'un coefficient de diffusion | 146 |
| Ex. II.8 | Détermination du courant de corrosion d'un métal | 148 |
| Ex. II.9 | Impédance faradique et isotherme d'adsorption de Frumkin | 149 |
| Ex. II.10 | Critère de simplicité pour une impédance de concentration | 149 |
| Ex. II.11 | Étude du produit $R_t i_f$ | 150 |
| 3 | Problèmes | 152 |
| | Réactions redox et réaction de corrosion | 152 |
| Pr. II.1 | Réduction de Ce^{IV} sur EDT d'or | 152 |
| Pr. II.2 | Réduction de Fe^{III} sur EDT de titane | 153 |
| Pr. II.3 | Mesure de constante standard de vitesse de Fe^{III}/Fe^{II} | 154 |
| Pr. II.4 | Mesure de la constante standard de vitesse d'une réaction redox | 155 |
| Pr. II.5 | Profils de concentration et SIE | 157 |
| Pr. II.6 | Réaction de corrosion d'un métal | 160 |
| Pr. II.7 | Non-linéarité de la relation de Tafel | 162 |
| Pr. II.8 | Non-linéarité et mesure de courant de corrosion | 164 |
| | Réactions à étapes d'adsorption | 166 |
| Pr. II.9 | Réaction de Volmer-Heyrovský | 166 |
| Pr. II.10 | Réaction de Volmer-Tafel | 168 |
| Pr. II.11 | Transmittance électrogravimétrique | 169 |
| Pr. II.12 | Réaction d'électrosorption-désorption | 172 |
| Pr. II.13 | Étude de l'oxydation-passivation du nickel en milieu acide | 173 |
| | Réactions d'insertion | 176 |
| Pr. II.14 | Impédance de diffusion linéaire restreinte | 176 |
| Pr. II.15 | Réduction de Na^+ sur couche mince de Hg | 178 |
| Pr. II.16 | Étude d'une réaction simple dans des conditions de contrôle cinétique par le transport de matière dans un film | 179 |
| Pr. II.17 | Insertion de l'hydrogène dans le palladium | 180 |