

Dans ce chapitre on décrit la nature des produits utilisés, au cours de ce travail, les différentes méthodes et techniques expérimentales d'analyse physicochimiques et électrochimiques : La spectroscopie infrarouge (IR), l'ultraviolet visible (Uv-Vis), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H), la diffraction des rayons X (RX), l'analyse élémentaire, la voltampérométrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

I. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I.1. Méthodes d'études

I.1.1.Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible

I.1.1.1. Principe

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance et la radiation électromagnétique qui peuvent être variées. Dans notre cas, nous nous intéresserons ici à celles qui font intervenir le phénomène d'adsorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu, une partie de son énergie peut être absorbée par ce dernier. Dans ce cas, la loi de Beer Lambert s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = \varepsilon LC \quad (2)$$

Où : ε : coefficient d'extinction molaire, L : longueur de la cuve, C : concentration du substrat et I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

I.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN- ^1H

I.1.2.1.Principe

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945. Elle est à la fois une analyse structurale et quantitative.

L'enregistrement d'un spectre RMN ^1H correspond à des transitions à l'échelle du spin des noyaux atomiques (des énergies de très faibles intensités car les longueurs d'onde sont de l'ordre de 1 mètre ou plus). Les signaux mesurés dans les spectres de la résonance magnétique nucléaire sont présentés sous forme d'un singulet, d'un doublet, d'un triplet, ou de multiplet selon la structure de la molécule.

I.1.3. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR

I.1.3.1.Principe

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 μm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 μm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [72].

I.1.4. Chromatographie sur couche mince CCM

I.1.4.1.Principe

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse basée sur le phénomène d'absorption. La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant)

et une phase stationnaire de gel de silice ou d'alumine fixée sur une feuille semi-rigide d'aluminium. Les substances à analyser déposées sur la phase stationnaire migrent à une vitesse dépendant de leur nature et celle de l'éluant dont le rapport frontal (RF) est défini par la relation suivante :

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}} \quad (3)$$

où:

d_{sub} : distance parcourue par le composé (mesuré au centre de la tache)

d_{sol} : distance parcourue par le front du solvant.

I.1.5. Voltampérométrie cyclique

I.1.5.1. Principe

La voltampérométrie est une méthode électrochimique transitoire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (4)$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i : potentiel initial

v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse électrochimique (courbe intensité-potentiel) d'une réaction électrochimique lors du balayage de potentiel. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile sans agitation.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée dans la figure 1.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

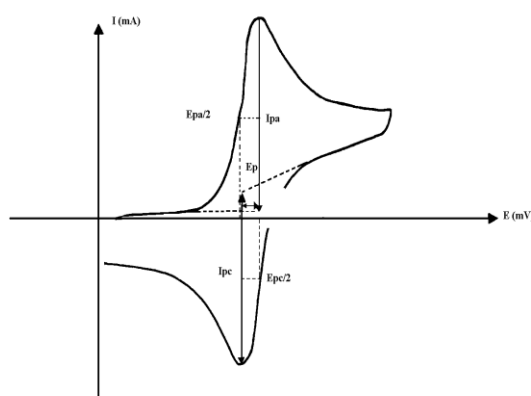


Figure 1: Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible.

I.I.5.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [73, 74] pour des systèmes rapides et par Delahay [75] pour des systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [76] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [77] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (6)$$

Et le potentiel du pic par :

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n \quad (\text{V}) \quad (7)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (\text{V}) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{p\text{retour}}/I_{p\text{aller}} = 1 \quad (9)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot \text{A} \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot v^{1/2} \quad (10)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot \text{A} \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (11)$$

K_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert.

D : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

v : Vitesse de balayage V/s .

A : Surface d'électrode en cm^2 .

n : Nombre total d'électrons transférés .

I.I.5.2. Critères analytiques des différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage peut nous informer sur la nature de l'étape limitante et la cinétique de la réaction électrochimique à l'électrode

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est régit uniquement par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, la réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite, deux cas peuvent se présenter:
 - a / une droite de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - b / une droite de pente différente de zéro et égale à $30/nF$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que dans le cas d'un processus régit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

I.1.6. Courbes de polarisation de Tafel

I.I.6.1. Principe

La méthode des droites de Tafel est une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées logi (densité de courant) = $f(E)$ (figure 2), l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}).

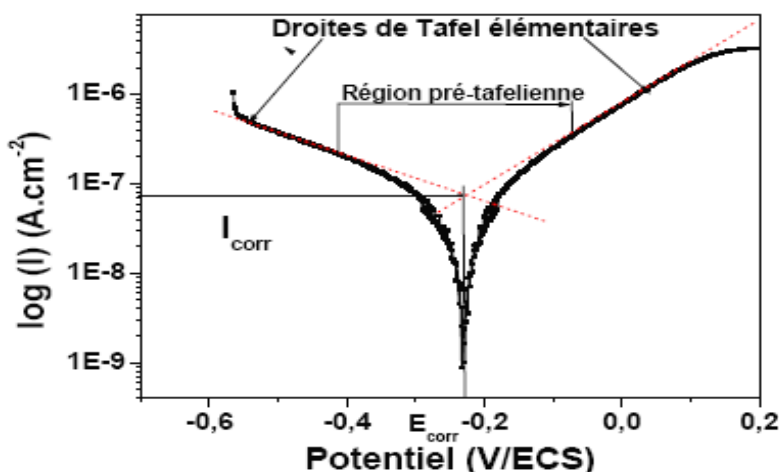


Figure 2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

I.I.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

I.I.7.1. Principe

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E.\sin (\omega t) \quad (12)$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I.\sin (\omega t + \varphi) \quad (13)$$

Où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = e / i \quad (14)$$

I.I.7.2. Circuit de Randles

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent.

Différents modèles ont été proposés, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

En prenant en considération la capacité de la double couche C_d , on est conduit au circuit équivalent de Randles (figure 3) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_t en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45° ; représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe.

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}).

I.I.7.3. Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalente simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités (figure 3) et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

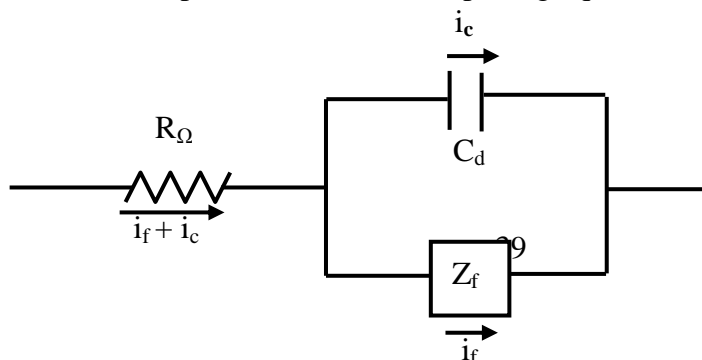


Figure 3 : *Circuit équivalente d'une cellule électrochimique.*

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (R_e) en série dans le circuit.

I.I.7.4. Application aux systèmes réels

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre la figure 4 :

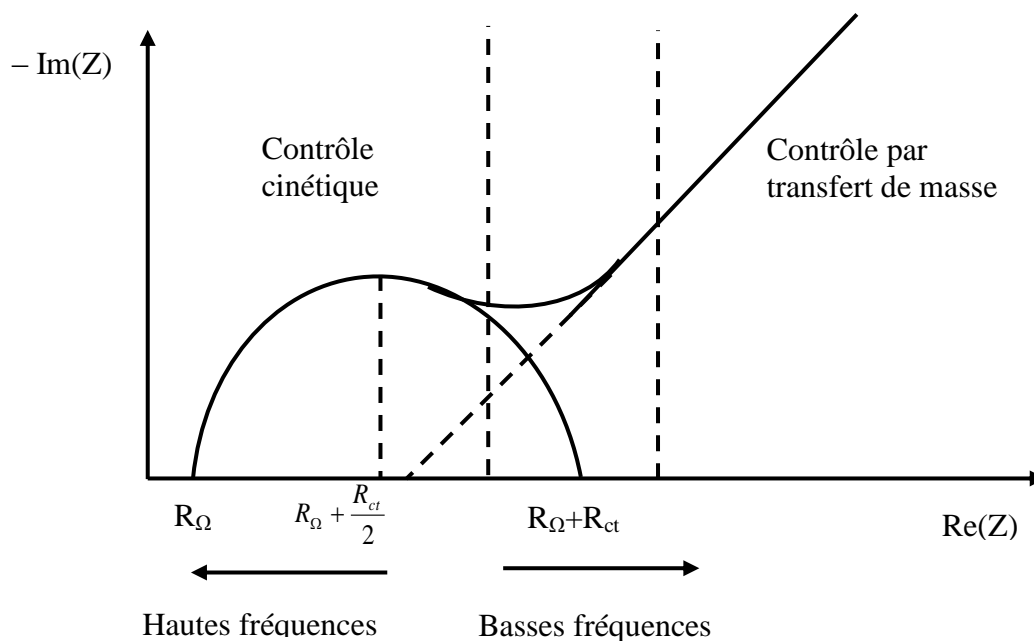


Figure 4 : *Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.*

I.2.Appareillages utilisés et conditions opératoires

I.2.1. La spectroscopie ultraviolette

Les spectres ultra violet UV-visible ont été enregistrés dans le diméthylformamide (DMF) à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICOM, relié à un micro ordinateur version vision 32. La concentration des produits est de 5.10^{-4} mol/l, ils sont analysés dans une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

I.2.2. La résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil du type BRUKER 250 MHz dans le (CDCl_3) deutéré, au département de chimie moléculaire de Grenoble, France.

I.2.3. La spectroscopie infrarouge

Les spectres Infra-rouge IR des ligands et leurs complexes correspondant ont été réalisés avec un appareil de type Perkin-Elmer série (1000) FTIR en utilisant une pastille de KBr dans laquelle est dispersé le produit (concentration 1% dans 200mg de KBr).

I.2.4. La Chromatographie sur couche mince

La pureté des ligands synthétisés a été contrôlée par la CCM en utilisant des plaques en gel de silice. La révélation des produits a été effectuée avec une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6.L.

I.2.6. L'analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées en France au centre national d'analyse (Angers).

I.2.6. la spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés en France (Grenoble) au centre d'étude et de recherche sur les micromoléculaires végétales sur un spectromètre AEL Kartos MS 50, en utilisant la technique de l'impact électronique.

I.2.7. Le point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOFLER à gradient de température de 60 à 260°C, préalablement étalonné.

I.2.8. Conductivité molaire

Les valeurs de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre type WTW COND. 720; dans le DMF ($C = 10^{-3}$ M).

I.2.9. La voltampérométrie cyclique

L'étude électrochimique a été effectuée par voltampérométrie cyclique à l'aide d'un Voltalab 32 (Radiometer) assisté par micro-ordinateur dans une cellule en verre à doubles parois (figure 2) thermo statée à 25° C, sous atmosphère d'azote. L'électrode de travail est un disque de platine (pt) de 2 mm de diamètre, l'électrode auxiliaire est un fil de platine (pt) et l'électrode référence est au calomel saturée (ECS).

I.2.10. Le pouvoir inhibiteur

Pour les expériences de corrosion, l'électrode de travail est une disque en acier doux de composition (C: 0.076, P: 0.012, Si: 0.026, Mn: 0.192, Cr: 0.050, Cu: 0.135, Al: 0.023, Ni:0.050 et Fe en poids) de surface 0.5 cm². La gamme des concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre 10⁻⁴ et 5. 10⁻³ M. Les échantillons de l'acier sont polis au papier abrasif de différentes granulométries décroissantes avant immersion pendant une heure dans le milieu d'étude.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées selon deux catégories : les méthodes stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes non stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturé (ECS) comme électrode de référence.

I.2.11. La polarisation potentiodynamiques

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est un voltalab 40 piloté par le logiciel Volta Master 4. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 0.5 et 2 mV/s.

I.2.12. la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimiques sont effectuées après immersion pendant une heure du matériau dans le milieu HCl 1 M. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 kHz et 100 mHz , et entre 80 kHz et 80 mHz avec 5 points par décade.

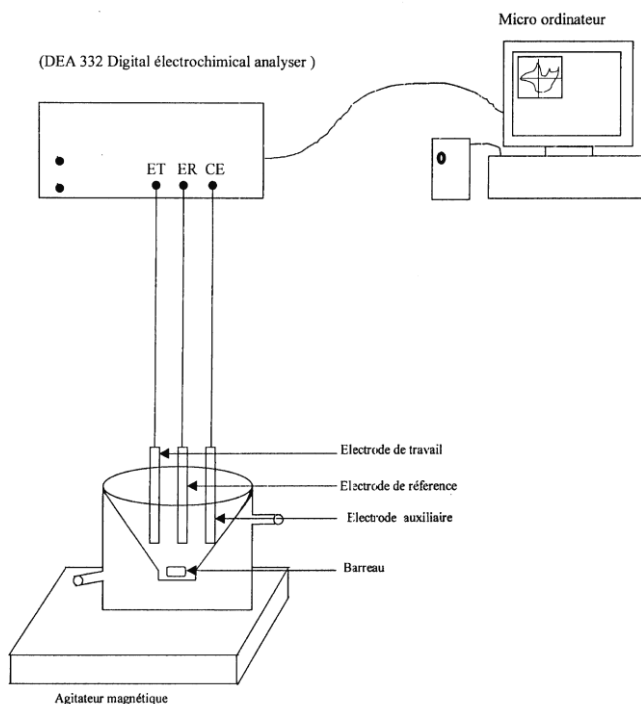


Figure 5 : Représentation schématique du montage électrochimique

I.3. Solvants et produits de départ

I.3.1. Solvants utilisés

Les solvants utilisés sont : le méthanol (CH_5OH 99.8% Prolabo), le Chloroforme (CHCl_3 99-99.6% Prolabo), l'acétone ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 99.5% Prolabo), le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), le Diméthylformamide ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 99% Prolabo) et l'eau bi distillé.

I.3.2. Produits de départ

Les produits sont de qualité Aldrich :

- 4,4'- diaminodiphényl éther.
- 4,4'- diamnodiphényl éthane.

- 3-carboxaldéhyde thiophène.
- 3- acétyle thiophène.
- Les sels des métaux : $\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont des produits (98% Prolabo) .
- Tetra butyl ammonium perchlorate (TBAP) (99% Fluka).