

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université de Kasdi Merbah-Ouargla
Faculté des de Mathématique et science de matière
Département de chimie
Spécialité chimie analytique



MEMOIRE

Présenté par :

BELKESSOUR Amina

DJAMAI Nesrine

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Chimie Analytique

**L'étude théorique de déterminer
l'épaisseur de la double couche d'une
électrode dans un milieu acide.**

Soutenue le 29 /09 /2020

Promoteur : Dr. M.DEKMOUCHE

Co-Promoteur : Dr. L.ZENKHRI

Devant le jury composé de :

Dr. Derradji HADEF	MCA	Président	Université d'Ouargla
Dr. Rahmani Zehor	MCA	Examinatrice	Université d'Ouargla
Dr. DEKMOUCHE Messaouda	MCA	promoteur	Université d'Ouargla
Dr. ZENKHRI Louiza	MCA	Co-promoteur	Université d'Ouargla

Année universitaire : 2019/2020

الحمد لله الذي بفضلہ تتم الصالحات

REMERCIEMENTS ET GRATITUDE

Nous remercions tout d'abord Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Nous ne pourrions commencer nos remerciements qu'en adressant à **Dr. M.DEKMOUCHE** et **Dr. Zenkhri Louiza** professeurs à l'université Kasdi Merbah Ouargla de nous avoir fait bénéficier de leur large compétence et connaissances scientifiques, Ainsi pour la qualité de leur enseignement, leur conseils et leur intérêt incontestable qu'elles portent à ces étudiants.

Nous tenons à remercier tous les membres du jury : **Dr. Derradji HADEF** comme président et **Dr. Rahmani Zehor** comme examinatrice pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont pu y porter et l'honneur qu'ils nous ont fait de juger ce travail.

Nous tenons ensuite à exprimer notre profonde reconnaissance à madame **Meddoura Noura** de nous avoir toujours encouragé.

Sans eux nous ne serons pas là, et surtout nous ne serons pas nous-mêmes, notre chaleureuse remerciement et gratitude à nos chers parents notre support de la vie.

Enfin, On n'oserait pas oublier de remercier tout corps professoral et administratif universitaires de Kasdi Merbah Ouargla pour le travail énorme qui a contribué à la réussite de notre parcours pendant 5 ans par leurs conseils et leurs compétences.

Dédicace

À l'homme de ma vie Papa, à la femme de ma vie Maman,
Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard,
de me soutenir et de m'épauler, pour tous leurs sacrifices et
leur amour.

À Mes Chers frères YUCEF et YOUNES pour leurs
encouragements et leur tendresse.

À mes chères Amies NESRINE, NESRINE A, IMANE,
MARWA et RADHIA pour leur présence et leur soutien
moral.

À la personne qui a été toujours là pour moi, dans le bien
comme dans le pire.

Que ce travail traduit ma gratitude et mes affections.

Merci pour tout, je suis reconnaissante.

Amina Belkessour.

Dédicace

À l'âme de mon oncle ZAKARIA et de mon ami KIMOU, Que Dieu vous bénisse et vous accorde le paradis le plus élevé ; J'espère que vous serez fier de moi

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chères sœurs AMIRA ; ROMAÏSSA pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

À mes chers amies, AMINA ; NESRINE ; IMANE ; IMANE B ; RADHIA et SIFOU pour leur appui et leur encouragement, et leur amour

À toute la famille Djamai ; Hammadi pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Nesrine Djamai.

Table des matières

Partie 01

Liste des Figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des symboles	III

Introduction général :	1
------------------------	---

Chapitre I

I.1 L'électrochimie :	4
I.2 Un système électrochimique :	4
I.3 La cellule électrochimique.....	4
I.3.1 Cellules réversibles.....	4
I.3.2 Cellules irréversibles.....	5
I.4. Les électrodes.....	5
I.4.1 Cathode.....	5
I.4 .2 Anode.....	6
I.5. La réaction électrochimique.....	6
I.6 METHODES ELECTROCHIMIQUE.....	6
I.6.1Les méthodes stationnaires.....	6
I.6.2 Les méthodes transitoires.....	7

Chapitre II

II.1 Comportements des métaux immergés dans une cellule.....	9
II. 2Notion de la double couche électrochimique.....	9
II.2.1Définition :	9
II.2.2 la structure de la double couche.....	9
II.3Analogie électrique de la Double Couche :	10
II .3.1 La capacité différentielle et la capacité intégrale :	11
II .3.1 .1 La capacité différentielle:	11
II.4 MODELES DE DOUBLE COUCHE :	11
II.4.1 Modeles de helmholtz :	12
II.4.2 Modèle de Gouy-Chapman :	13

II.5 Calcul du Constant diélectrique mixte:	15
---	----

Chapitre III

III.1 Historique :	19
III.2 Introduction :	20
III.3 Le principe :	21
III.3.1 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance:.....	24
III .4 Définition d'impédance:	24
III .5. Représentation graphique de l'impédance :.....	24
III .5.1 Nyquist :	24
III .5 .2. La représentation de Bode :.....	24
III .6 Description du Logiciel Voltmaster4 :	25
III .6.1 Interface graphique :	25
III .7.Les applications de SIE :	27
III .8.Les avantages de la SIE:	27
III .9 Les inconvénients :	28
III .8 .La Conclusion :	28

chapitre IV

IV.1 Définition :	30
IV.2 Principe :	30
IV.2.1 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX).....	31
IV.3 Compositions de l'appareil :	21
IV.4. Préparation de échantillon :.....	33
IV.5 Les Avantages du MEB :	33

Chapitre V

V.1 L'adsorption :	35
V.2 Types d'adsorption:	35
V.2.1 Adsorption physique :	35
V.2.2 Adsorption chimique :	35
V.3 Cas d'adsorption d'une espacées à l'électrode :.....	35
V.4 Isotherme d'adsorption :	35
V.4 .1 Isotherme de Langmuir.....	36
V.4 .2 Isotherme de Temkin :	36

I.1. Introduction :	39
I.2 Préparations des solutions :	39
I.2.1. la solution d'acide sulfurique:	39
I.2.2.La solution acide chlorhydrique :	39
I.3 Les électrodes de travail utilisées :	39
I.3.1Acier x52 :	40
I.3.2 Cuivre.....	41
I.3.2Aluminim.....	42
I.4 Le montage	43
I.5 Conditions expérimentales	43
I.6 Circuits électriques équivalents	44
I.7 Circuit équivalent de Randles:	44
CONCLUSION	51
Référence	53
Résumé	

Liste des Figures.		
Partie 01		
Chapitre I		
N°	Titre	Page
Figure I.1	Cellule électrochimique ou galvanique simple (pile de Daniel)	4
Figure I.2	Cellule à trois électrodes et le potentiostat	5
Chapitre II		
Figure II.1	Interface métal-solution	10
Figure II.2	Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution	10
Figure II.3	Densité de charge en fonction du potentiel	11
Figure II.4	Modèle de Helmholtz.	12
Figure II.5	Modèle de Gouy-Chapman (la double couche).	13
Figure II.6	Modèle de Stern	14
Chapitre III		
Figure III. 1	Schéma d'une fonction de transfert	20
Figure III. 2	Processus interfaciales métal/électrolyte	21
Figure III. 3	Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	23
Figure III. 4	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	23
Figure III. 5	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b)	25
Chapitre IV		
Figure IV. 1	Les types d'émissions dans le MEB.	31
Figure IV. 2	Principe de la microscopie électronique à balayage.	32
Partie 02		
Chapitre I		
Figure I.1	Un électrode cylindre en acier xc52.	40
Figure I.2	Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface d'acier XC52.	40
Figure I.3	Un électrode cylindre en cuivre	41
Figure I.4	Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface de cuivre.	41
Figure I.5	Un électrode cylindre en Aluminium	42
Figure I.6	Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface de l'aluminium	42
Figure I.7	Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique	43
Figure I.8	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution. –circuit de randles	45
Figure I.9	Schéma électrique équivalent de les trois capacités en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc}	46

Liste de tableaux.		
Partie 02		
Chapitre I		
Tableau I.1	La composition en % atomique des pièces XC52 utilisé	40
Tableau I.2	La composition en % atomique des pièces de cuivre utilisé	41
Tableau I.3	La composition en % atomique des pièces d'aluminium utilisé.	42
Tableau I.4	Les conditions expérimentales utilisées y compris le potentiel et les fréquences appliquées	44

Liste des Symboles

Liste des Symboles.		
Symbole	Signification	Unité
F	Constante de faraday.	C/mol
ϵ	Le constant diélectrique.	
ϵ_0	La constante de permittivité (de milieu).	F.m⁻¹
E_{cor}	Le potentiel de corrosion.	V
Z	Impédance	Ω/cm^2
S	Surface exposée	cm²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω
C_{dl}	La capacité de la double couche électrochimique .	F/cm
ϵ_0	Permittivité du vide	F/cm
Re(Z)	Partie réelle de l'impédance	Ω/cm^2
Im(Z)	Partie imaginaire l'impédance	Ω/cm^2
φ	Déphasage	Rad
F	Fréquence	Hertz
E	Potentiel	V
Q	la densité de charges dans la double couche	C
C_H	Capacité différentielle	F

Listes des symboles

ϕ_s	potentiel au sein de la solution	V
F	nombre de faraday (96500)	C
R	la constante des gaz parfait	J.mol⁻¹/K
T	La temperatureabsolue	K
C_H	la capacité des charges portées par le plan externe de Helmholtz	F/cm
C_{GC}	La capacité de la couche de diffuse	F/cm
Ω	La pulsation	rad.s-1
C_{M/pré}	la capacité de l'interface métal/précipité	F
C_{pré}	la capacité de la couche du précipité	F
C_{dc}	La capacité de Helmholtz	F
A	Une constante de Langmuir	L. mg-1
K_F	Une constante indicative de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant	
n	Une constante indicative de l'intensité d'adsorption	
q_e	La quantité de soluté adsorbé par unité de poids de l'adsorbant à l'équilibre	

Introduction

Générale :

Introduction général :

Depuis une dizaine d'années ; les chimistes spécialisés en électrochimies ont découvert qu'au niveau de l'interface électrodes-solution existes des phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. en effet, La modélisation des phénomènes localisée à l'interface métal-solution consiste à mettre en évidence le comportement de la cellule électrochimique. Pour cela sa existe des différentes techniques électrochimiques à fin d'analyser ces phénomènes inter-faciaux.

Permis les multiples méthodes, on distingue la spectroscopie d'impédances électrochimique (**SIE**).

Cette méthode nous aidons à savoir : la résistance de l'électrolyte, la capacité du double couche, la résistance de polarisation, la résistance de transfert de charge, l'élément à phase constante (CPE) et l'impédance de diffusion de charge ... etc.

Dans ce Modest travail, nous avons fait appel aux techniques électrochimiques transitoires, la méthode **SIE** pour identifier et calculer l'épaisseur d'une double couche d'électrode (Aluminium (Al) ; Cuivre (Cu) ; Acier xc52) émergés dans des différents électrolytes (HCl 1M ; H₂SO₄ 20 %) à des périodes différentes et précises.

Ce mémoire comporte deux parties :

Dans la première partie qui est consacrée à l'étude bibliographique, on trouve cinq chapitres dont elles couvrent les côtés scientifiques suivants :

Dans le premier chapitre nous présentons un aperçu général sur l'électrochimie, ensuite, dans **le deuxième chapitre**, on va voir le comportement métal/électrolyte dans le but de mieux comprendre la cinétique, les réactions de transfert de charges à l'interface, le phénomène de la double couche et les modèles déjà proposés.

Le troisième chapitre nous y présentons succinctement les techniques d'analyse que nous avons utilisées pour caractériser ces doubles couches. En principe la méthode SIE, son principe et même le logiciel concerné (VoltaLab).

Ainsi qu'une visée générale sur l'appareil utilisé dans l'étude est incluse dans **le quatrième chapitre** où on a parlé brièvement sur l'appareillage de la microscopie électronique à balayage (**MEB**). Et dans **le dernier chapitre** la mise en évidence le processus d'adsorption et quelque isotherme du phénomène

Finalement, la deuxième partie qu'il s'agit de la partie expérimentale qui sera le cœur de notre travail ; on a cité les matériels, la méthode, les conditions expérimental ainsi

INTRODUCTION Général

que les lois que nous avons adoptées et utilisés pour atteindre notre objectif d'estimation et calculer l'épaisseur des couches.

On doit mentionner que à cause de l'épidémie du Corona Virus on n'a pas pu effectuer l'expérimentale voulu malheureusement.

Nous terminerons le rapport par une conclusion générale.

CHAPITRE I:

Généralités sur

l'électrochimie

Ce chapitre est principalement pour l'objectif de remémorer les fondamentaux de l'électrochimie

I.1 L'électrochimie :

C'est l'étude des processus inter-faciales de transfert de charge d'un conducteur électronique (métal ou bien d'un composé métallique) au contact avec un conducteur ionique ou électrolyte (sel dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, sel fondu à haute température) [1], [2]

I.2 Un système électrochimique : est un système physique hétérogène constitué par un système redox dont tous les constituants, sont présents à l'interface entre une électrode et un électrolyte[3].

I.3 La cellule électrochimique : est l'association d'au moins deux électrodes immergées dans des électrolytes liée avec un pont salin qui permet de faire la jonction électrique :[4][5]

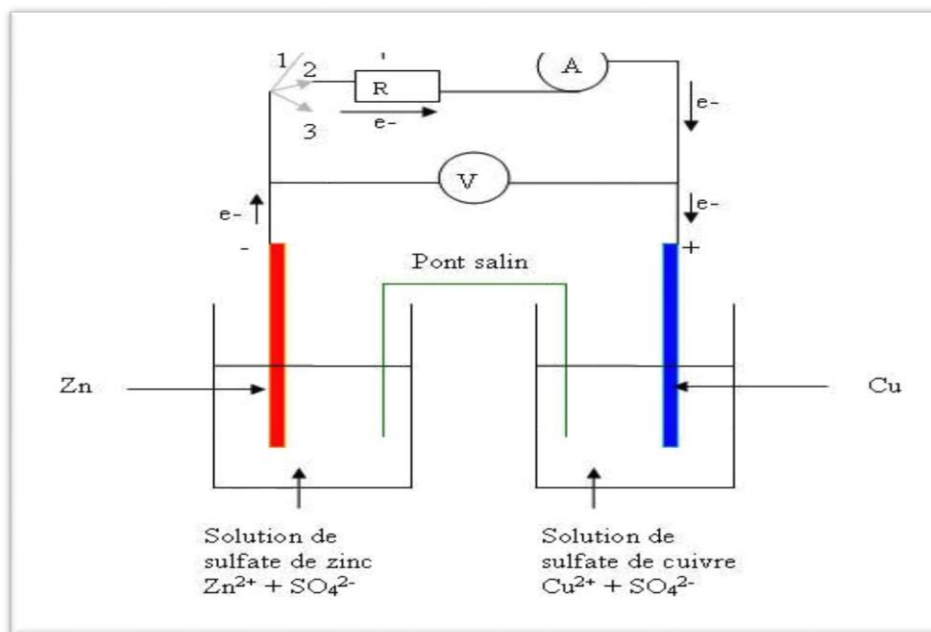


Figure .I.1: cellule électrochimique ou galvanique simple (pile de Daniel)

I.3.1 Cellules réversibles : une inversion de courant entraîne simplement le sens de la réaction chimique donc la cellule fonctionne en générateur d'énergie en présence d'une pile

I.3.2 Cellules irréversibles : une inversion de courant entraîne de nouvelles des réactions différentes à l'une ou aux deux électrodes, la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur

I.3.3 Cellules a trois électrodes : les cellules qui contient trois électrodes associes par des électrolytes est généralement utilise pour l'étude cinétique ; parmi les trois électrodes que deux peuvent être traversées par le courant on les appellés électrodes de travail (ET) et électrodes auxiliaire. Le troisième il s'agit de l'électrode de référence qui ne doit être jamais traversée par le courant.

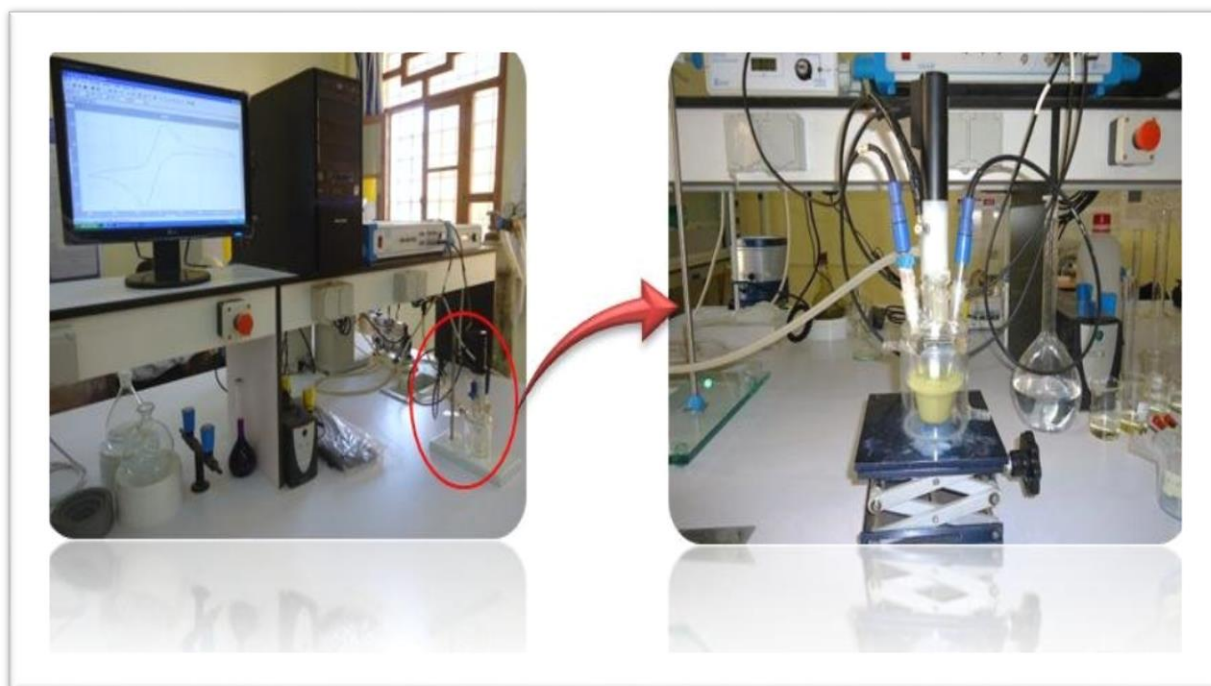


Figure.I.2: cellule à trois électrodes et le potentiostat

I.4. Les électrodes :

Une électrode est un système constitué plusieurs phases conductrices, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, On distingue deux types d'électrode [6][5], [7] :

I.4.1Cathode : dans une cellule d'électrolyse, la cathode est l'électrode connectée à la borne négative du générateur de courant continu. La réaction de réduction sur cette électrode consomme des électrons. Dans une pile,

l'électrode qui est le siège de la réduction est aussi une cathode et constitue l'électrode positive du générateur.

I.4.2 Anode : dans une cellule d'électrolyse, l'anode est l'électrode connectée à la borne positive du générateur de courant continu. La réaction d'oxydation sur cette électrode libère des électrons.

Dans une pile, l'électrode qui est le siège d'une oxydation est aussi une anode et constitue l'électrode négative du générateur.

I.5. La réaction électrochimique :

Le transport de charge dans la cellule est assuré par le transfert d'électrons et le déplacement d'ions dans les conducteurs solide et liquide respectivement

La réduction est la transformation au cours de laquelle une espèce appelée oxydant (**Ox**) est capable de fixer un ou plusieurs électrons.

Cette réaction est bien localisée sur la cathode d'une cellule ou sur l'électrode positive d'un générateur électrochimique

Par ailleurs, L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (**Red**) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons. La réaction localisée sur l'anode d'une cellule ou sur l'électrode négative d'un générateur électrochimique

Les deux espèces constituent ce qu'on appelle communément un couple redox.[5][8]

I.6 METHODES ELECTROCHIMIQUE :

Les méthodes électrochimique pouvant être classé on deux catégories [2] :

I.6.1 Les méthodes stationnaires : elle s'agit de la courbe de polarisation de l'interface métal-solution qui est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte ; la dernière est nommée stationnaire par ce que on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique dans la cellule les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints[9]

I.6.2 Les méthodes transitoires : on distingue deux différentes catégories :

La méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique).

La méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique) qui est capable d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus se déroulant à l'interface métal / solution.

CHAPITRE II :

La double

couche

électrochimique

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner une brève description structurale et électrique de l'interface méta/électrolyte, basée sur les principes établis de l'électrochimie

II.1 Comportements des métaux immergés dans une cellule :

Les métaux se sont des cristaux métalliques neutres composés d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles ; Malgré cette mobilité les électrons ne peuvent pas s'éloigner à plus de 2 nm du cristal car les charges positives de ces derniers exercent sur eux une force d'attraction. Ils ont une constitution atomique instable.

Dès que le métal est immergé dans une solution électrolytique on observe également une séparation de charges alors deux espèces capables de donner ou d'accepter des électrons ; l'une de charge positive sera située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative. Lorsqu'une surface est chargée, les ions s'approchent de la surface pour former une couche compacte sous l'influence du champ électrique inter-facial.

Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport l'électrolyte.

L'excès de charges superficielles à l'électrode et une accumulation de charges ioniques à sa surface forment la double couche électrochimique[1] [2] [3] .

II. 2Notion de la double couche électrochimique :

II.2.1Définition :

Dans la cellule électrochimique l'interface contient une séparation de la charge ; On l'appelle la double couche (DC) électrochimique.[2] [4]

II.2.2 la structure de la double couche :

La double couche électrique est constituée de deux parties :

- Une partie interne qui inclut les ions adsorbés.
- Une partie diffuse où les ions sont distribués suivant l'influence des forces électriques et celles dues à l'agitation thermique.[5]

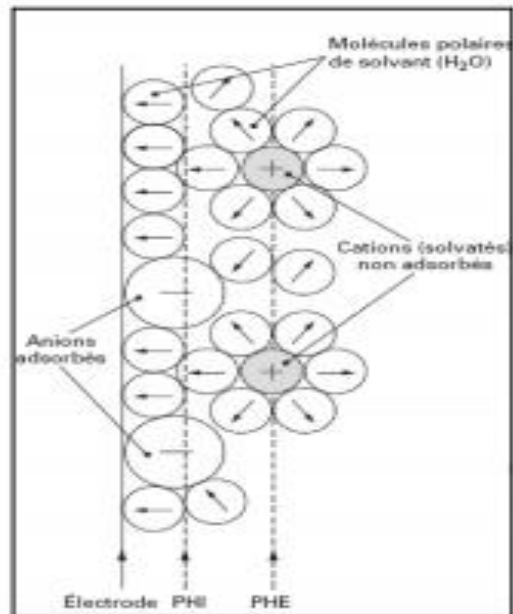


Figure II.1 : interface métal-solution

II.3 Analogie électrique de la Double Couche :

Le comportement électrique de l'interface polarisée (DC) peut être assimilé à celui d'une capacité en parallèle avec une résistance.[4]

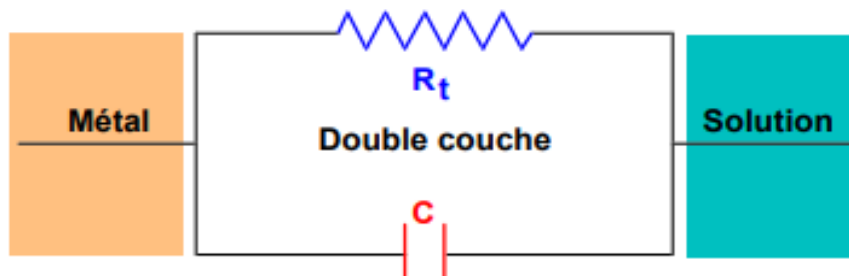


Figure. II.2 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution

Selon la figure précédente on observe que Le courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé courant de transfert de charge, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

II .3.1 La capacité différentielle et la capacité intégrale :

Pour l'étude de la double couche, il est bon de préciser ce que l'on entend par capacité différentielle et capacité intégrale [5]

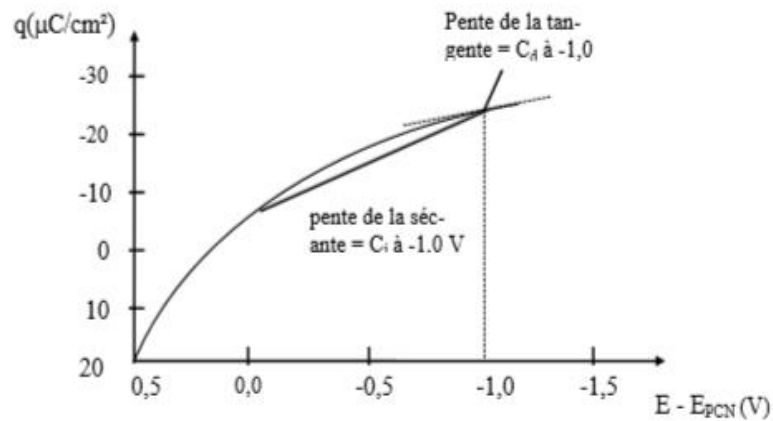


Figure II.3 :densité de charge en fonction du potentiel

II .3.1 .1 La capacité différentielle :

C'est la pente en tout point de la courbe donnant la densité de charge q_m en fonction du potentiel E de l'électrode

$$C_d = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) \quad (\text{II.1})$$

II .3.1 .2La capacité intégrale vaut :

$$C_i = \frac{q}{(E - E_{PCN})} \quad (\text{II.2})$$

II.4 MODELES DE DOUBLE COUCHE :

Plein des idées et modèles ont été discutées et développées afin d'interpréter et d'identifier les propriétés électrochimiques de ce phénomène. La double couche on distingue trois modèles : Modèle de Helmholtz ; Gouy-Chapman et Stern [4], [6], [7][8] :

II.4.1 Modeles de helmholtz :

Selon Helmholtz les charges qui constituent la double couche sont positionnées dans deux plans séparés avec une distance constante d'environ 2 à 3 Å nommé $L_{\text{HELMHOLTEZ}}$;Helmoltz suppose que la double couche est assimilée à un condensateur plan ; la capacité de cet dernière peut être calculée par l'équation :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\phi} = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_0}{L_H} \quad (\text{II.3}).$$

$\varepsilon = \varepsilon_r - \varepsilon_0$ Permittivité du milieu

L_H : L'épaisseur de la double couche de Helmholtz

q : la densité de charges dans la double couche

C_H : Capacité différentielle

$d\Delta\phi$: La différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche

ϕ_s : Potentiel au sein de la solution

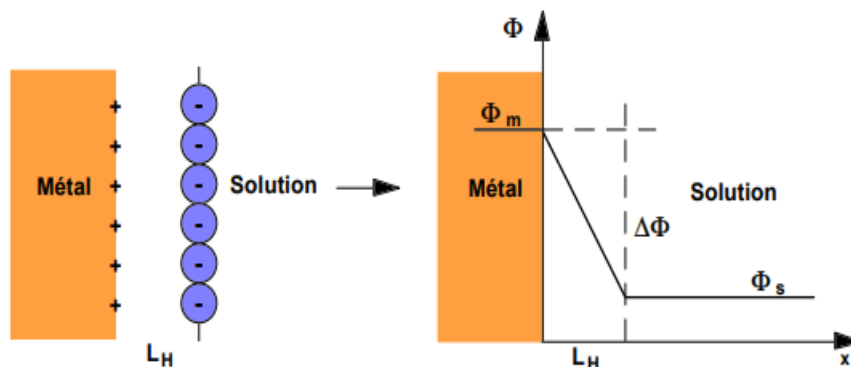


Figure II.4 : Modèle de Helmholtz

D'après la théorie de Helmholtz la capacité différentielle est totalement indépendante de potentiel et des espèces en électrolyte

II.4.2 Modèle de Gouy-Chapman :

Gouy – Chapman a améliorée la théorie de Helmholtz par une autre qui considèrent en plus la variation des propriétés de cette couche. il n'en est pas nécessaire que les espèces de l'électrolyte prends un plan fixe contrairement à la figure précédente bien que la charge de l'électrode est isolée à sa surface. Il a supposé que la valeur de la capacité dépendre de la concentration des ions dans l'électrode pour les solutions faiblement concentrées.

Gouy-Chapman a pris en considération les phénomènes de diffusion par ce que l'existence des forces électrostatiques, les ions doivent subir l'action des forces d'agitation moléculaires thermiques. La superposition de ces deux forces fait en sorte que les ions présents en solution doivent se distribuer, par rapport à la surface du métal. Cela rend la théorie de Helmholtz impossible, Par contre, les ions non spécifiquement adsorbés s'étendent au-delà du plan externe vers l'intérieur de la solution ; Ce modèle comporte donc une couche diffuse de charges en solution.

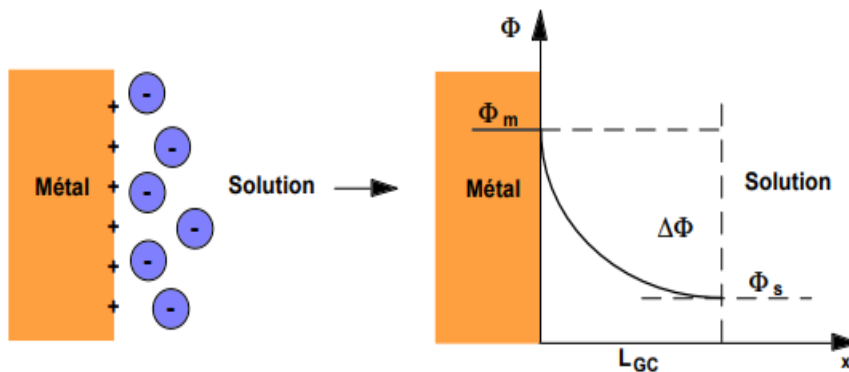


Figure II.5 : modèle de Gouy-Chapman (la double couche)

Pour calculer la capacité dans ce modèle :

$$C_{GC} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left(\frac{zF\Delta\phi}{2RT} \right) \quad (\text{II.4})$$

$$L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{2F^2 Z^2 C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

L_{GC} : La largeur de la couche de diffuse (l'épaisseur)

z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution

F : nombre de faraday (96500 C)

R : la constante des gaz parfait

T : la température absolue

Des études expérimentales montrent que la capacité de la double couche est beaucoup plus faible que les valeurs prédites par ce modèle.

II.4.3 Modèle de Stern :

Ce modèle est l'assemblage entre les deux modèles précédentes.

Stern n'a pas fait l'approximation de charges ponctuelles du modèle de couche diffuse et il a considéré que les ions ne peuvent pas s'approcher de l'électrode au-delà d'une distance critique, une partie des ions est reliée à l'électrode et une autre partie est diffuse au sein de la solution.

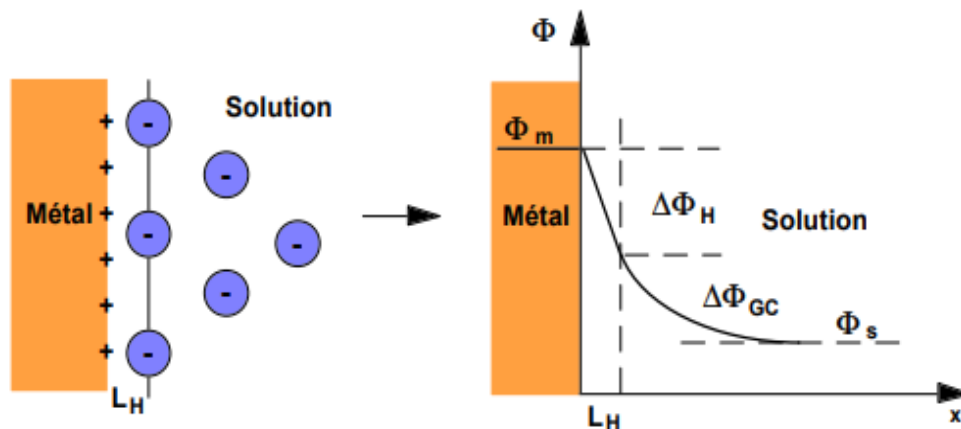


Figure II.6 : modèle de Stern

Stern donne une bonne description d'analogie électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes.

La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des deux capacités.

La relation de la double couche devient :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II.6})$$

On a :

(C_H) correspond à la capacité des charges portées par le plan externe de Helmholtz

(C_{GC}) correspond à la capacité de la couche de diffuse

Mais, il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

II.5 : Calcul du Constant diélectrique mixte d'après l'étude du Pr.LAnez

Touhami: [9]

L'adaptation de la formule proposée par Hartshorn, Megson et Rushton à la formation d'une couche de quatre constituants nous donne le constant diélectrique mixte pour une couche composée, en plus de l'eau et de l'air, de deux phases solides, est donnée par : [2]

Sachant que :

ϵ : est le constant diélectrique du sel formé sur l'électrode

$$\epsilon = \epsilon_e^{\phi_e} \epsilon_a^{\phi_a} \epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \epsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II.7})$$

Où représente la fraction volumique de chacune des composantes, et les indices $CaSO_4$, $CaCO_3$, a et e correspondant à la phase solide de sulfate calcium, carbonate de calcium, l'air et l'eau respectivement.

Si on prend le constant diélectrique de l'air égal à 1, la relation (I.15) devient :

$$\epsilon = \epsilon_e^{\phi_e} \epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \epsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (\text{II.8})$$

Tenant encore en compte une faible teneur en eau et en carbonate de calcium dans le précipité, on obtient

$$\phi_{\text{CaSO}_4} = 1 - \phi_e - \phi_{\text{CaCO}_3} \approx 1 \quad (\text{II. 9})$$

Un réarrangement de l'équation (I. 16) donne l'équation modifiée de Brasher et Kingsbury suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{\text{CaSO}_4}^{\phi_{\text{CaSO}_4}} \varepsilon_{\text{CaCO}_3}^{\phi_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{II. 10})$$

Multipliant l'équation (II. 10) par $(\varepsilon_0 S)/d$:

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} = \varepsilon_e^{\phi_e} \frac{\varepsilon_0 S \varepsilon_{\text{CaSO}_4}^{\phi_{\text{CaSO}_4}} \varepsilon_{\text{CaCO}_3}^{\phi_{\text{CaCO}_3}}}{d} \quad (\text{II. 11})$$

Considérons que les différentes composantes de la couche ont la même épaisseur, on obtient :

$$C_0 = \varepsilon_e^{\phi_e} C \varepsilon_{\text{CaCO}_3}^{\phi_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{II. 12})$$

Ou encore :

$$\log C_0 = \phi_e \log \varepsilon_e + \log C + \phi_{\text{CaCO}_3} \log \varepsilon_{\text{CaCO}_3} \quad (\text{II. 13})$$

D'où on obtient la fraction volumique de la deuxième phase solide dans le précipité :

$$\phi_{\text{CaCO}_3} = \frac{\left| \log \frac{C_0}{C} \right| - \phi_e \log \epsilon_e}{\log \epsilon_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{II. 14})$$

La fraction de volume d'eau absorbée ϕ_e peut aussi être calculée par l'adaptation du modèle de Castela donné par la relation (I. 23) suivante,

$$\phi_e = \left| \frac{C_0 - C}{C_e} \right| \quad (\text{II. 15})$$

Avec C_e est calculée à partir de l'équation (I. 24), en prenant $\epsilon_e = 78.3$, C_0 la capacité obtenue par extrapolation de la relation $C^{-1} = f(t)$ $22.3617096 \mu\text{F}$ et C la capacité à différents temps d'immersion. L'épaisseur d est calculée en prenant ϵ égale à 5.6. $C_0 = 22.3617096 \mu\text{F}$ est calculé à partir du fitting de la relation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + AT \quad R^2 = 0.8887 \quad (\text{II. 16})$$

La capacité de la couche du précipité est donc calculée en utilisant la relation (I. 25) suivante :

$$C_e = \frac{\epsilon_e \epsilon_0 S}{d} \quad (\text{II. 17})$$

L'épaisseur du précipité est recalculée en utilisant le constant diélectrique mixte selon la relation suivante :

$$d = \frac{\epsilon_e \epsilon_0 S}{C_e} \quad (\text{II. 18})$$

Chapitre III :

La Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.1 Historique :

Si on peut parler brièvement sur l'histoire de la spectroscopie, on commence par cité Robert Hillman en étant le premier à étendre le concept d'impédance à l'électrochimie qui a dérivé la fonction d'impédance à la fin du 19^{ème} siècle [1]

Grâce à les efforts de Nernst que l'application aux systèmes physiques de la spectroscopie d'impédance à vue la lumière en appliquant le pont électrique la mesure constantes de diélectrique pour des électrolytes aqueux et des fluides organiques différents.

L'approche du Nernst a été bientôt employée par d'autres savants pour la mesure des propriétés diélectriques et la résistance des cellules galvaniques.

En **1920** l'impédance a été appliquée aux systèmes biologiques et la réponse diélectrique des suspensions de sang.

Franklin a exploré la relation entre la structure à double couche sur l'électrode de mercure en **1940**.

En suite les frères Cole ont montré que la fréquence dépend d'un constant diélectrique complexe en **1941**.

Dolin et Ershler ont appliqué le concept d'un circuit équivalent à la cinétique électrochimique dont ses éléments étaient indépendants de la fréquence.

Au début des années **1950**, l'impédance a commencé à être appliquée aux systèmes des réactions plus compliqués et les techniques de régression complexe non linéaire développées au début de **1970** [2]

2002 Webb et Al ont utilisé plusieurs types de mesures locales et en particulier le SECM pour étudier le rôle des inclusions de MnS sur l'initiation de piqûres sur des aciers.

2006 Gabrielli et Al ont utilisé un couplage du microscope électrochimique avec la microbalance à quartz pour étudier la rupture du film passif et la propagation de la piqûre [3]

III.2 Introduction :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques.

Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, caractérisation des couches minces, cinétique d'électrode et les batteries...etc., et dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique..etc.

La SIE est une méthode non-stationnaire (transitoire) qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge...etc.).

En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.1). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $y(\omega)=H(\omega)*X(\omega)$, $X(\omega)$ et $H(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$. ω étant la pulsation.

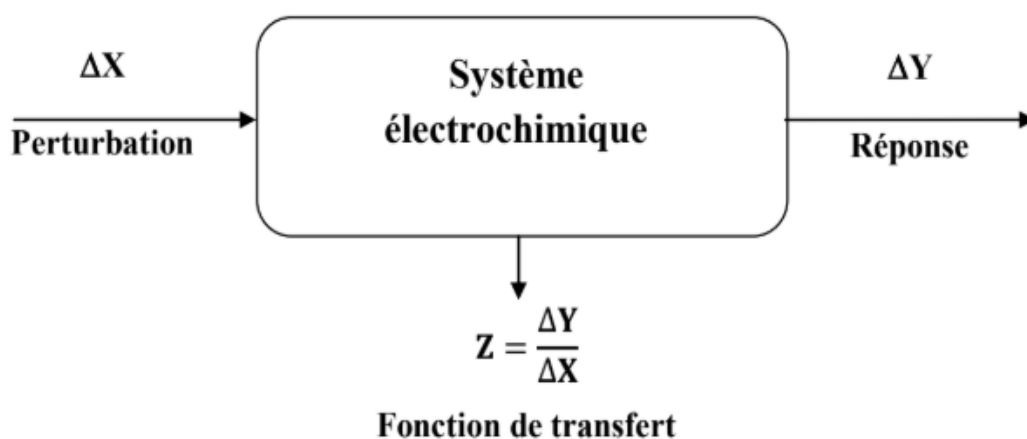


Figure III.1 : Schéma d'une fonction de transfert.

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence ; Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global à savoir :

- le transport de matière,
- phénomènes d'adsorption et désorption
- Le transfert de charge, [4] [5]

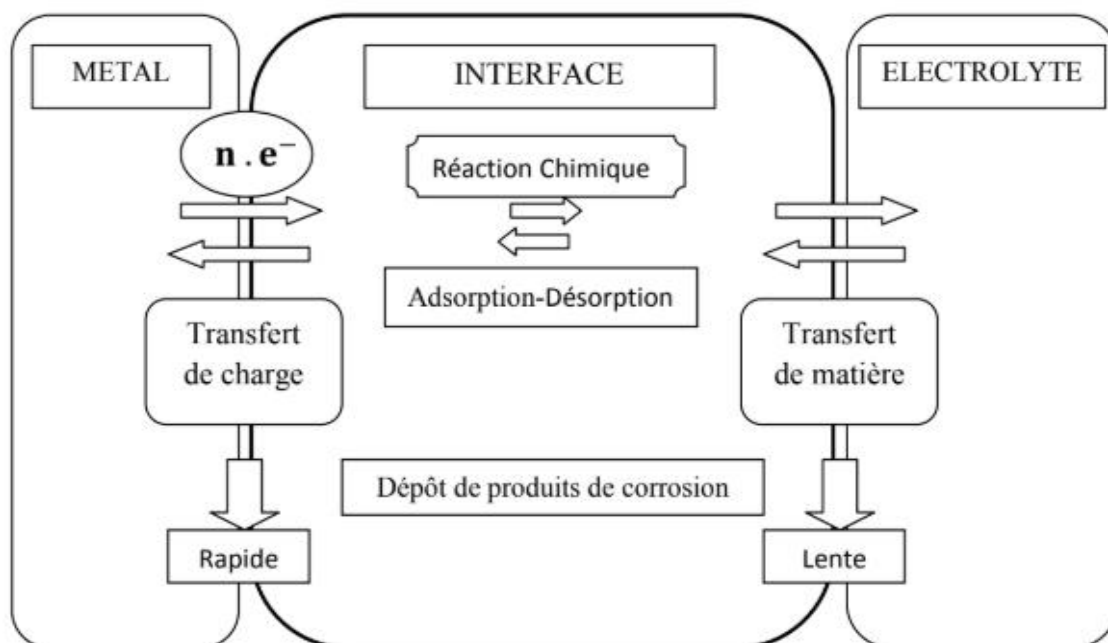


Figure III.2 : Processus interfaciale métal/électrolyte

III.3 Le principe :

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être

imposé et le potentiel enregistré Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement

sous la forme [4] [6]:

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.1})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.2})$$

Ici,

ω : représente la pulsation (rad.s^{-1})

φ : le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$

Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (\text{III.3})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

1. forme algébrique

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.4})$$

2. forme exponentiel

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{III.5})$$

$|Z(\omega)|$: est le module de l'impédance

Z_r et Z_j : sont ses parties réelle et imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = \|Z(\omega)\|\cos(\varphi) \quad (III.6)$$

$$Z_j(\omega) = \|Z(\omega)\|\sin(\varphi) \quad (III.7)$$

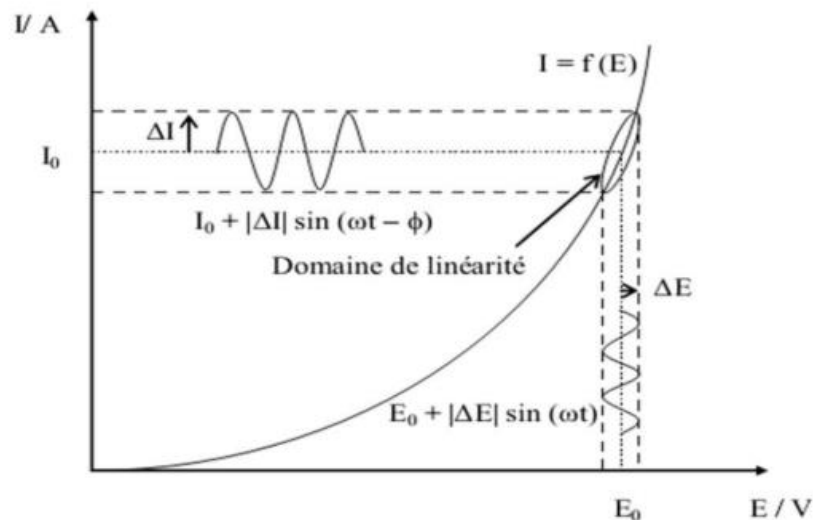


Figure (III.3) : Principe de la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

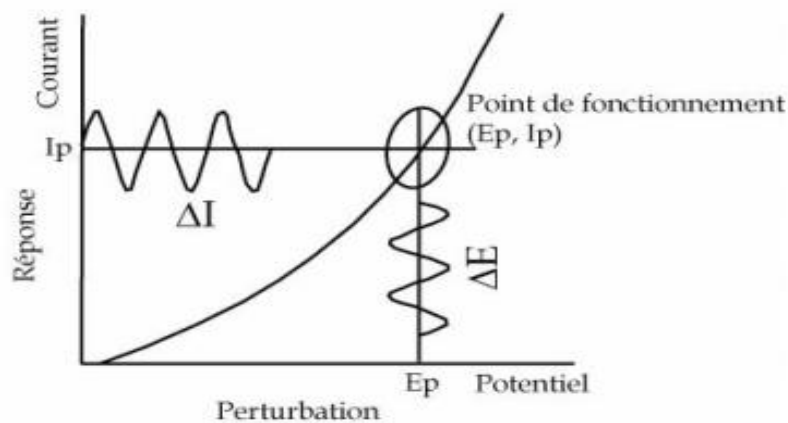


Figure (III.4) : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

III.3.1 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance :

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique.

La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes

La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [4]

III .4 Définition d'impédance :

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire.

Après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, nous verrons comment ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique

Remarque : Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence.[4]

III .5. Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

III .5.1 Nyquist :

La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}$ en fonction de la partie réelle de l'impédance Z_{Re} pour les différentes fréquences.

III .5 .2. La représentation de Bode :

Comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist

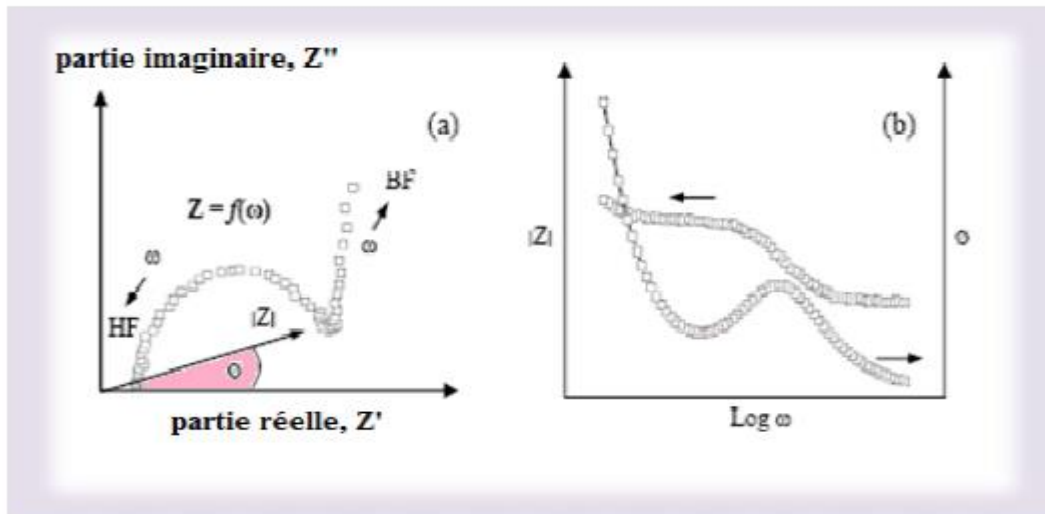


Figure (III.5): Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b)

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique. [4] [6]

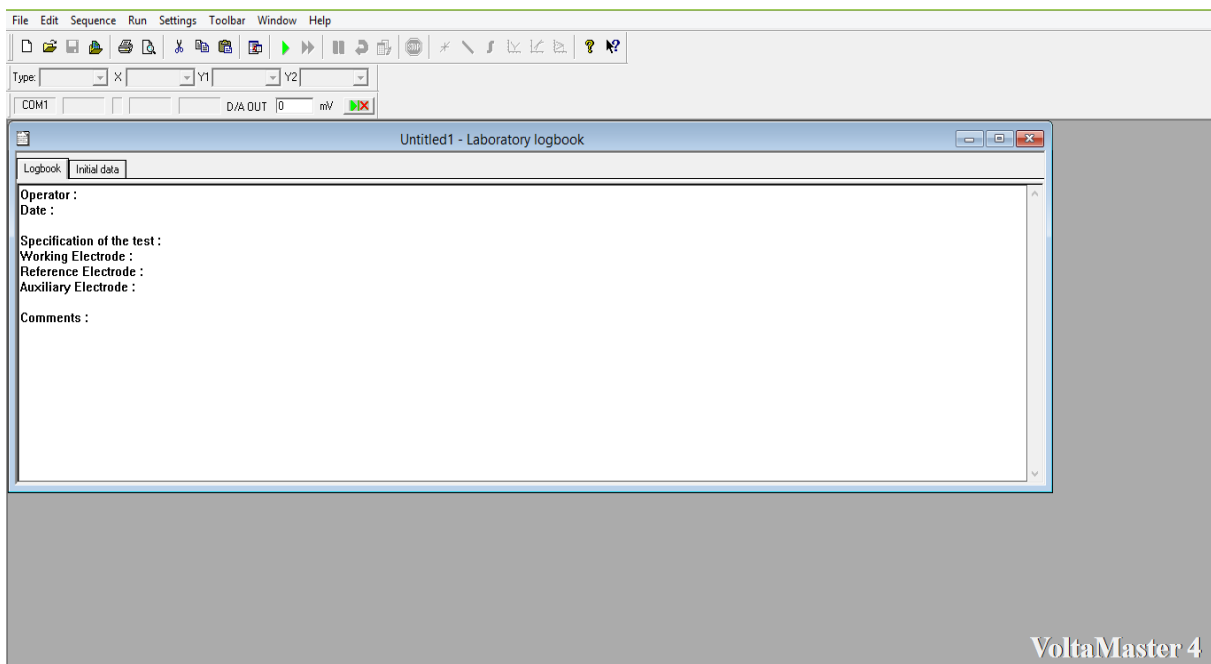
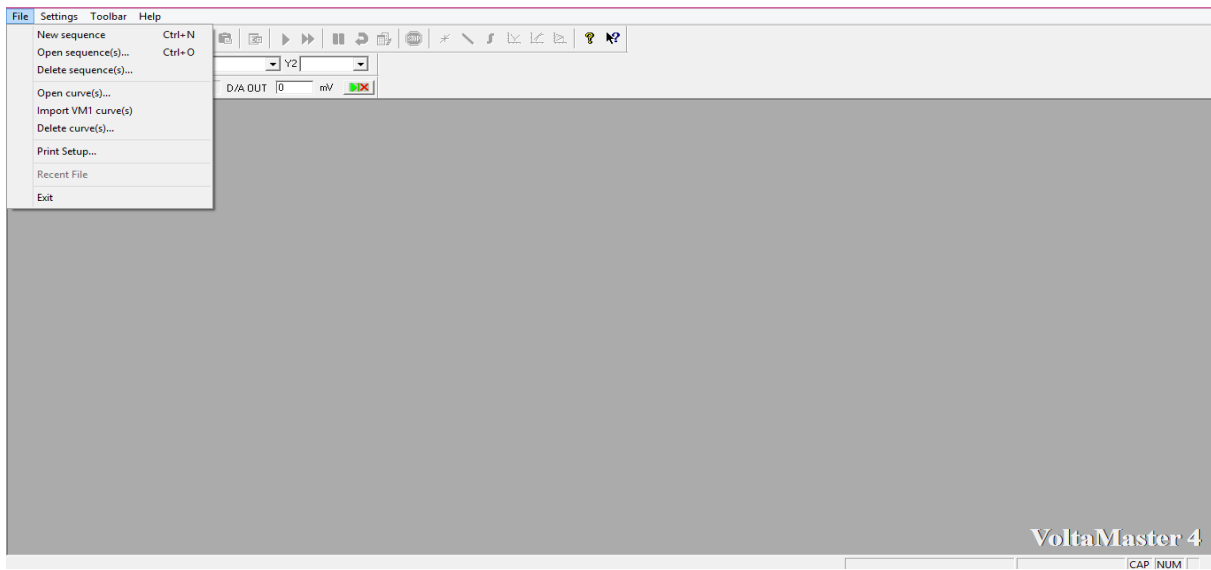
III.6 Description du Logiciel Voltmaster4 :

Voltmaster4 est un logiciel utilisé pour la représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données impédancemétrie à partir de simulation de circuits électriques équivalents.

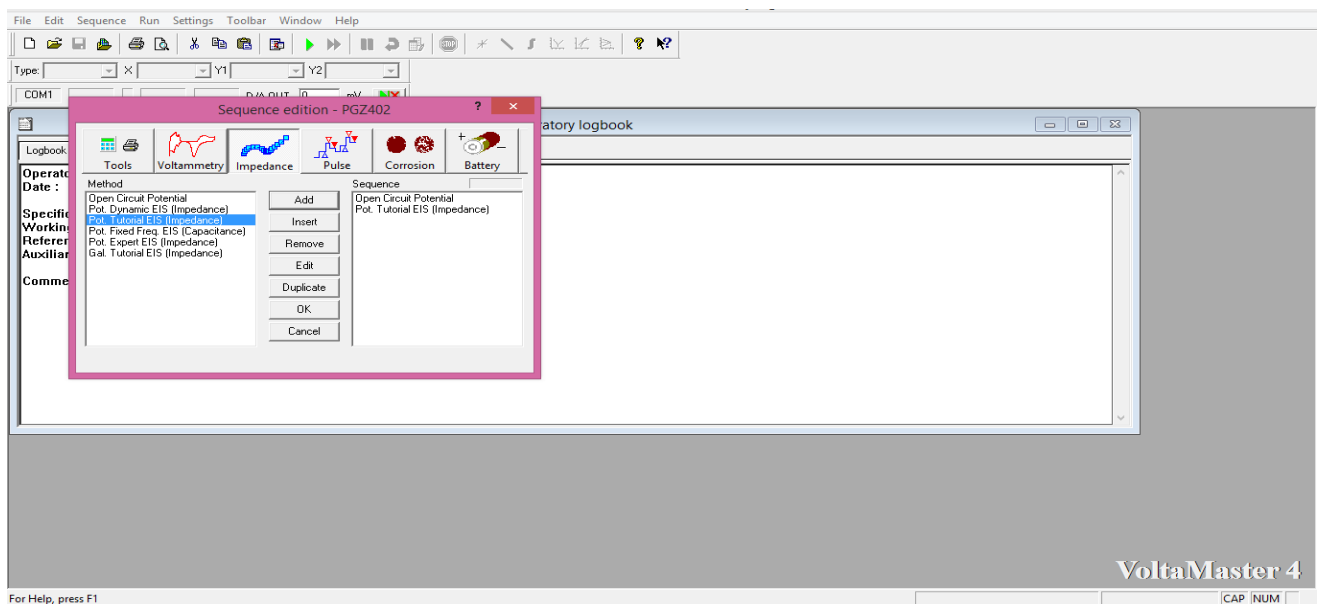
III.6.1 Interface graphique :

Après le démarrage du programme on aura ces fenêtres indiquées dans les captures en appliquant les étapes suivantes :

- Vous créez une séquence pour organiser les mesures



- Cette séquence incluent des calculs :



- Tracé en temps réel lors de l'acquisition.
- Impression automatique des calculs
- Affichage des résultats.
- Impression des résultats [7]

III .7.Les applications de SIE :

Parmi ces plusieurs applications :

- la corrosion des métaux
- Mesurer de l'épaisseur et caractérisation d'un précipité par spectroscopie d'impédance
- la synthèse électrochimique des matériaux.
- Capteurs de détection [8]

III .8.Les avantages de la SIE :

A ces plusieurs avantages on cite les suivantes :

- Valider sur les matériaux à haute résistance tels que les peintures et les revêtements.
- La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

- Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système. [8]

III .9 Les inconvénients :

L'inconvénient principale de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution.

La mesure de SIE est difficile dans le cas des systèmes non linéaires donc il faut établir des circuits équivalentes adaptés composés de résistances et condensateurs pour la simplifier. [8]

III .8 .La Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique liée à notre thématique de recherche.

On a essayé vraiment de rapprocher le concept de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Nous avons traité le moyen des cotés tel que le principe, les conditions d'utilisation et même un de logiciels utilisé et quelques applications

Encore, Nous avons conclu que la technique SIE est une technique transitoire, les seules conditions de l'étude par cette dernière sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique.

Chapitre IV :
LE MICROSCOPE
ELECTRONIQUE A
BALYAGE

IV.1 Définition :

Une microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est un outil de caractérisation des matériaux solides (pulvérulents ou massifs), sa technique est puissante à fin de l'observation des surface d'échantillon (permettant de visualiser la forme et la taille des particules, la topographie, les défauts, les fractures, les faciès et textures des minéraux et matières premières). elle est capable de produire des images en haute résolution a un échelle inférieur au micron souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ le MEB donne principalement une information sur la morphologie de l'échantillon [1]

IV.2 Principe :

Le microscope électronique à balayage est fondée principalement sur l'interaction électron/matière, on cite : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible ; ces interaction sont révélatrice a les caractéristique ou de la composition de la surface.

La procédure s'agit d'un bombardement de la surface par un faisceau d'électron formé d'un canon qui balaye la surface de l'échantillon ; les électrons obtenue en formant a l'aide d'une lentille magnétique ; le balayage des électrons sur la surface échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X,...).

L'imager de la surface de l'échantillon est obtenue grâce a les électrons secondaires, avec un contraste topographique ; L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique correspond à la nature de l'échantillon.

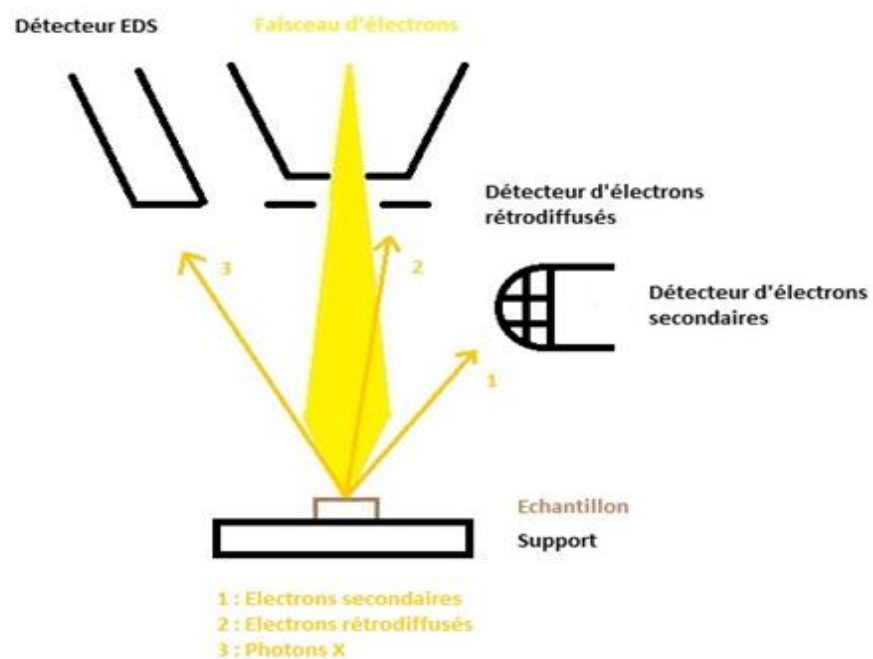
Les électrons rétrodiffusés permettent d'avoir une image avec un contraste chimique sur une surface plane.

Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie.[2][3][4] [5]

IV.2.1 Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage

(MEB/EDX).

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée ; Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence[2]



Figure(IV.1) : les types d'émissions dans le MEB

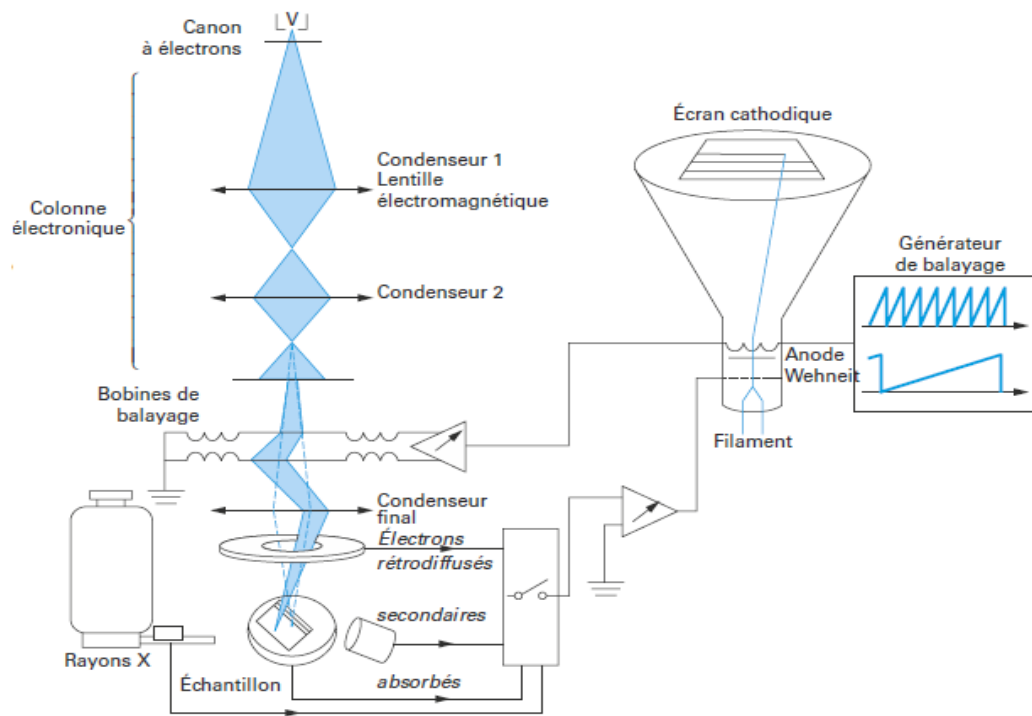


Figure (IV.2) : Principe de la microscopie électronique à balayage

IV.3 Compositions de l'appareil :

L'appareil du microscope électronique à balayage est constitué principalement par[6] :

- Une colonne maintenue sous un vide secondaire.
- Une source d'électrons appelée canon
- Un dispositif de haute tension.
- Accélérateur des électrons.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense.
- Une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.
- Un diaphragme objectif.
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage.
- Un platine porte-objet mobile.

- Des détecteurs.
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

IV.4. Préparation d'échantillon :

Il n'est souvent pas possible d'utiliser un échantillon tel quel. Une phase préalable de préparation est nécessaire.

La préparation des échantillons consiste à leur permettre de résister au faisceau d'électron et à l'exposition au vide partiel ou poussé d'une part, et à les rendre conducteurs d'autre part.

La plupart des matériaux durs peuvent être observés directement mais doivent parfois être rendus conducteurs en appliquant une fine couche de carbone ou de métal (or ou platine) [7]

L'échantillon analysé doit être absolument propre

IV.5 Les Avantages du MEB :

- La microscopie électronique à balayage et les microanalyses sont employées très largement dans les secteurs académiques et industriels
- Il permet d'analyser des solides de toute nature
- La mise en œuvre de la technique est simple et de courte durée
- Permettre la caractérisation Cristallographie
- Observer la morphologie des films minces et mesurer leur épaisseur. [7]

Chapitre V :

L'adsorption

V.1 L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface physico-chimique, se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.[1]

V.2 Types d'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption .[1]–[3]:

V.2.1 Adsorption physique :

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce et la surface du métal électriquement chargée dû aux forces faibles Phénomène réversible, elle n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50KJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz.

V.2.2 Adsorption chimique :

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption.

Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et les molécules, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées.

Elle est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal.

C'est un processus rapide, dépendant de la température, Ce processus nécessite parfois une énergie d'activation. Généralement, une seule couche d'atomes ou de molécules est adsorbée.

V.3 Cas d'adsorption d'une espacées à l'électrode :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités.

Remarque : Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences. [5]

V.4 Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface, elle s'appelle isotherme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) ; Elles permettent essentiellement de : [1], [4]

- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire
- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat

V.4 .1 Isotherme de Langmuir

Le plus connu Isotherme est Langmuir, qu'il suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante

L'équation de Langmuir se rapporte à l'adsorption des molécules à la surface de solide sous une pression d'un gaz P où une concentration d'un milieu à la surface à une température fixe [4], [6] :

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (V.1)$$

α est une constante de Langmuir

V.4 .2 Isotherme de Temkin :

Le modèle isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de la surface de l'absorbant

V.4 .1L'isotherme du Freundlich

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisé

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{V.2})$$

Forme linéaire :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{V.3})$$

Où :

K_F : est une constante indicative de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant et n est une constante indicative de l'intensité d'adsorption.

q_e : est la quantité de soluté adsorbé par unité de poids de l'adsorbant à l'équilibre

Partie 2 :
Partie
expérimentale

Chapitre I :

I.1. Introduction :

Cette partie contient la partie expérimentale de notre étude y compris notre plan du travail dont c'était prévu qu'on effectue. Premièrement, nous avons préparés les solutions et les électrodes utilisés, deuxièmement, La mise en œuvre de le montage utilisé, ensuite, la méthode électrochimique (SIE) sera appliquée dans le but de mesurer, calculer l'épaisseur du la double couche des trois métaux utilisés.

I.2 Préparations des solutions :

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les domaines d'application les plus importants étant le décapage acide, le nettoyage industriel à l'acide, le détartrage acide et l'acidification de puits de pétrole.

On prépare les solutions à différentes concentration :

I 2.1. la solution d'acide sulfurique :

Une solution aqueuse d'acide sulfurique à la concentration **20 %**, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (**1.84** densité et **96 - 98 %** pureté).

I.2.2.La solution acide chlorhydrique :

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a la concentration 1 M prépare à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique 37% en masse $d=1,19$ masse molaire de HCl : $M = 36,5 \text{ g/mol}$

L'acide chlorhydrique est le plus difficile des acides communs à gérer du point de vue de la corrosion et des matériaux de constructions.

I.3 Les électrodes de travail utilisées :

Notre étude a été effectuée sur ces trois métaux : l'acier x52, l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu)

I.3.1 Acier x52 : Une électrode cylindre en acier xc52 de 1 cm² de diamètre, L'échantillon polit avec le papier d'émeris (numéro 500- 800– 1000- 1200 catégories).



Figure (I. 1) : Une électrode cylindre en acier xc52

Le tableau suivant montre la composition en éléments chimiques de l'échantillon de l'acier, qui est composé majoritairement du fer d'un pourcentage de 98.04 % [1]

Sn	Mo	Nb	Cu	Ni	Mn	Cr	P	Al	Fe	C
0.43	---	0.07	0.24	0.52	0.51	---	---	0.03	98.04	---

Tableau I.1 : La composition en % atomique des pièces XC52 utilisé

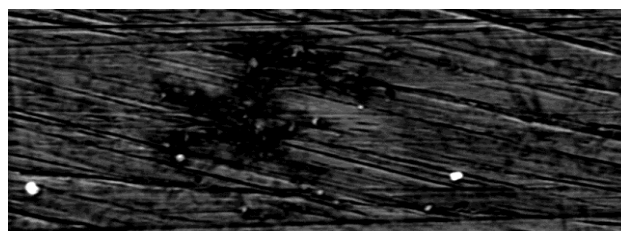


Figure I.2 : Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface d'acier XC52.

I.3.2 Cuivre :

Un électrode cylindre en cuivre de 1cm^2 de diamètre poli avec le papier d'émeris (numéro 500- 800- 1000 –1200 catégories).



Figure I.3 : Un électrode cylindre en cuivre

Le tableau suivant montre la composition en éléments chimiques de l'échantillon du cuivre, qui est composé majoritairement du cuivre d'un pourcentage de 58.18% [1].

Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Sn	Pb	Zn	Cu
0.43	0.09	0.08	0.04	0.36	0.07	0.37	2.50	37.80	58.18

Tableau I.2 : La composition en % atomique des pièces de cuivre utilisé

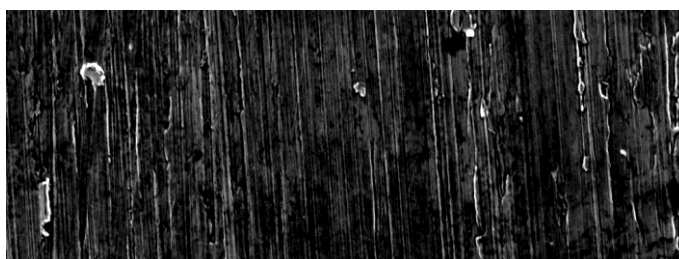


Figure (I.4) : Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface de cuivre

I.3.3 Aluminium :

Une électrode cylindre en aluminium de 1 cm² de diamètre poli avec le papier d'éméris (numéro 500- 800-1000–1200 catégories).



Figure (I.5) : Une électrode cylindre en Aluminium

Le tableau suivant montre la composition en éléments chimiques de l'échantillon de l'aluminium, qui est composé majoritairement de l'aluminium d'un pourcentage de 92.56 % [1].

Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	Ti	Si	Mg	Al
0.04	0.14	0.04	0.69	0.68	0.17	0.07	0.37	5.24	92.56

Tableau I.3 : La composition en % atomique des pièces d'aluminium utilisé

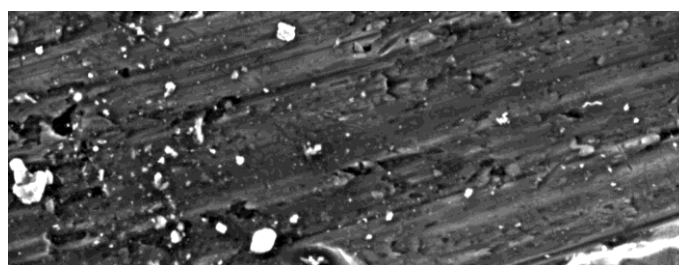


Figure I.6 : Observations par microscope électronique à balayage MEB de la surface de l'aluminium

Remarque : L'électrode de calomel saturé (ECS) est une référence pour tous les potentiels

I.4 Le montage :

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat **PGZ301** piloté par un logiciel d'analyse « voltmaster 4 ». Dans le montage représenté dans la (figure **I.7**), un potentiostat (1) connecté d'une côté à une cellule électrochimique (2) d'une capacité de 30 ml, la cellule est constituée de trois électrode ; une électrode de travail (acierxc52, cuivre, aluminium), une électrode de référence (ECS) et une contre électrode (platine)

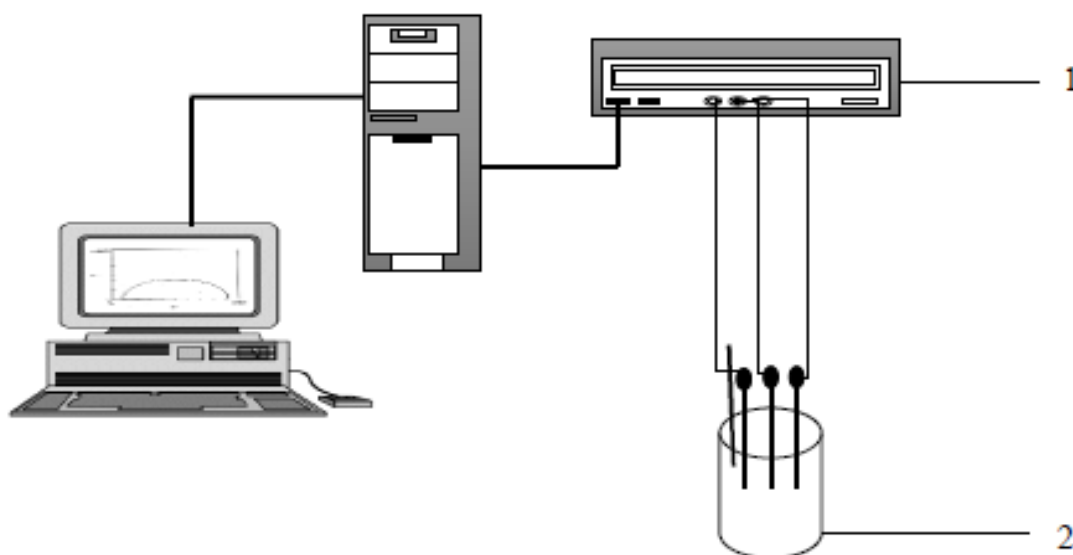


Figure I.7 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.

I.5 Conditions expérimentales :

Pour effectuer nos études, nous allons suivre la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qu'elle consiste à appliquer une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) sur une cellule électrochimique le tableau suivant expliquera les conditions de potentiel et de fréquence appliquées pour chaque métal

Métal	Fréquence appliquée (Hz)	Potentiel eq (mV)
AcierXC52	10^3-10^{-1}	/
Aluminium	10^3-10^{-1}	/
Cuivre	10^3-5E-2	/

Tableau I.4 : les conditions expérimentales utilisées y compris le potentiel et les fréquences appliquées

Le plan de Nyquist est la courbe utilisée pour déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode y compris la capacité de la double couche

I.6 Circuits électriques équivalents :

Les circuits électriques équivalents considèrent la double couche comme équivalent à un condensateur de capacité C.

Les circuits électroniques sont basés sur les réactions de l'électrode, ces circuits qui correspondent aux modèles de circuit équivalents donnent des tracés de Nyquist qui sont des demi-cercles.

La distribution de charge sur les deux plaques est contrôlée par des électrons. D'autre part, les courbes de Nyquist obtenues dans les systèmes réels représentent un comportement général dans lequel la double couche sur l'interface métal /solution ne se comporte pas comme un condensateur réel.

Du côté métallique de la double couche, la distribution de charge est contrôlée par des électrons, tandis que du côté solution, elle est contrôlée par des ions. Puisque les ions sont beaucoup plus gros que les électrons, les ions équivalents à la charge sur le métal occuperont un volume assez important du côté solution de la double couche. [2]

I.7 Circuit équivalent de Randles:

Le circuit équivalent de Randles est un circuit simple inclut une capacité de double couche C_{dc} reliée en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{tc} , les deux éléments étant en série avec une résistance de solution R_s [2]

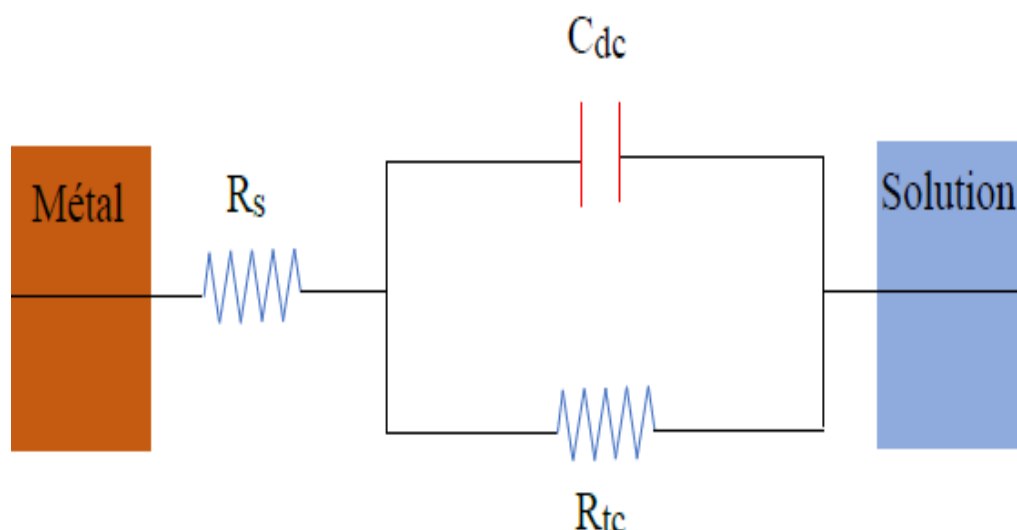


Figure (I.8):Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution. –circuit de randles -

L'interface métal/solution peut être regardée comme étant Composé de trois interfaces :

- Interface métal/précipité
- Interface précipité/précipité,
- Interface précipité/solution.

L'interprétation électrique de l'interface métal/solution est aussi constituée de l'association de trois capacités couplées en série à savoir :

- La capacité de l'interface métal/précipité
- La capacité L'interface précipité/précipité
- La capacité L'interface précipité/solution.

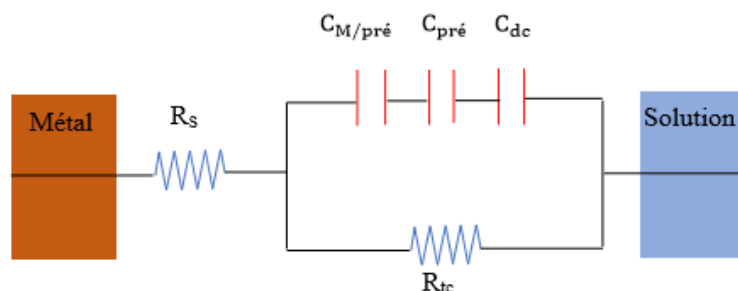


Figure I.9: Schéma électrique équivalent de les trois capacités en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc}

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considérée comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation suivante [2]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{de}} \quad (I. 1)$$

Avec :

$C_{M/pré}$: est la capacité de l'interface métal/précipité qui est généralement négligeable

$C_{pré}$: est la capacité de la couche du précipité ;

C_{dc} : est la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

La capacité résultant dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

D'après la littérature scientifique [3], la valeur de la capacité de la double couche diélectrique C_{dc} , est compris entre $1.677 \cdot 10^{-4}$ et $2.332 \cdot 10^{-4}$ F.cm⁻² ces valeurs sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité [4] ce qui permet d'écrire :

$$C_{pré} \ll C_{dq} \quad (I. 2)$$

D'où cette capacité du double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (II. 1) et on obtient

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (I. 3)$$

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous permet d'obtenir l'impédance équivalente du précipité, l'impédance du circuit de la (figure I.9) est donnée donc par :

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc}C} \quad (I. 4)$$

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc}C} \left(\frac{1 - i\omega R_{tc}C}{1 - i\omega R_{tc}C} \right) \quad (I. 5)$$

Ou encore :

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} - i \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} \quad (I. 6)$$

Les parties real est imaginaire de cette impédance sont données par

$$Z_r = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + (i\omega R_{tc}C)^2} \quad (I. 7)$$

$$Z_{im} = - \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (i\omega R_{tc}C)^2} \quad (I. 8)$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_{tc}C) \gg 1$$

D'où on peut obtenir la capacité à partir de la relation de l'impédance imaginaire (ou la réactance électrique capacitive) équation (I. 8) (en négligeant R_s).

$$Z_{im} = \frac{1}{\omega C} \quad (I. 9)$$

Ou encore :

$$C = \frac{1}{\omega Z_{im}} \quad (I. 10)$$

La forme logarithmique de l'équation (I. 10) peut être écrite comme suit :

$$\log C = -\log \omega - \log Z_{im} \quad (I. 11)$$

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (I. 12)$$

La valeur de la capacité totale est donc peut être extraire comme suivante :

$$\log Z_{\text{éq}} = f(\log f) \quad (I. 13)$$

L'épaisseur de la couche formée peut être estimée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation (I.14) suivantes :

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \quad (I. 14)$$

Avec :

d : est l'épaisseur de la couche du précipité

ϵ : est le constant diélectrique du sel formé sur l'électrode

ϵ_0 : est la permittivité du vide

S : est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (1 cm^2).

Conclusion

Générale

CONCLUSION

Dans ce mémoire de fin d'étude on présente l'utilisation de la méthode électrochimique SIE pour l'estimation de l'épaisseur de la double couche des certains métaux émergés dans un milieu acide a diffèrent temps d émersion.

A cause de la pandémie corona virus on n'a pas pu effectuer notre étude.

Mais selon certain travail similaire motionnée dans la partie expérimental on a pu conclure qu'il est possible de mesurer l'épaisseur de la couche à partir de la méthode SIE.

Espérons que notre étude sera mise en œuvre et qu'elle sera supporté par d'autres méthodes d'analyse.

Bibliographie

Référence

CHAPITRE I

GENERALITE SUR L'ELECTROCHIMIE

- [1] sekli-belaidi fadhila, 2011 thèse « fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) pedot pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », l'université toulouse iii - paul sabatier, Toulouse.
- [2] f. Miomandre, s. Sadki, p. Audebert, r. Méallet-renault, et c. Amatore, 2019, électrochimie: des concepts aux applications.dunod, france.
- [3] bernard trémillon, et gérard durand, « électrochimie - préliminaires à l'étude de l'électrolyse : systèmes électrochimiques à l'équilibre. Concept de potentiel d'électrode | techniques de l'ingénieur », sept. 10, 1999. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/electrochimie-42322210/electrochimie-j1602/systemes-electrochimiques-a-l-equilibre-concept-de-potentiel-d-electrode-j1602niv10002.html> (consulté le sept. 13, 2020).
- [4] d. Didier et m. Eric, janv. 2003 « cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels », p. 31-40,.
- [5] j.-l. Burgot, 2012, ionic equilibria in analytical chemistry, ny: springer new york . New york.
- [6] m.-g. Olivier, 2009 « electrochimie et application », [en ligne]. Disponible sur: <https://moodle.umons.ac.be/mod/resource/view.php?Id=5275>.
- [7] d. André, mai 10, 2010 « electrochimie appliquée - caractérisations des systèmes électrochimiques », techniques de l'ingénieur, France.
- [8] c. Friedli, 2002, chimie générale pour ingénieur. Ppur presses polytechniques, France .
- [9] b. Laidi, 2008, thèse « etude de la resistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », université 20 aout 1955, Skikda,.

CHAPITRE II

LA DOUBLE COUCHE ELECTROCHIMIQUE

- [1] b , bouali.1998,thèse contribution à l'étude des phénomènes de mouillage pour la caractérisation des surfaces et interfaces : maîtrise de la physico-chimie et de la morphologie des surfaces pour régler les propriétés fonctionnelles des interfaces : applications industrielles, université lyon 1, lyon .
- [2]k. morakchi,2010, thèse « caracterisation par la spectroscopie d'impedance electrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique »,université badji mokhtar ,annaba .
- [3]d. kerdoud, 2005, « preparation par electrochimie et cvd ultrasonore de couches de tio2 en vue de la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique », universite mentouri, Constantine,.

[4]dieter landolt, 2003, corrosion et chimie de surfaces des métaux. ppur presses polytechniques et universitaires romandes,France .

[5]m.-g. olivier, 2009, « electrochimie et application », consulté le: sept. 13, 2020. [en ligne]. disponible sur: <https://moodle.umons.ac.be/mod/resource/view.php?id=5275>.

[6]hubert h. girault, 2007, electrochimie physique et analytique, ppur presses polytechniques, . ppur presses polytechniques et universitaires romandes,France .

[7]jean briant, 1989,phénomènes d'interface. agents de surface: principes et modes d'action,: technip;paris et institut francais du pétrole, Paris.

[8] k. morakchi, 2010,thèse « caracterisation par la spectroscopie d'impedance electrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymerique destinee à la detection ionique », universite badji mokhtar, Annaba.

[9] ouad, b. m. (2014). estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfate au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région ourhoud. mémoire, université d'el-oued faculté des sciences et de la technologie.

chapitre III

la spectroscopie d'impédance électrochimique

[1] a.r. hillmanelectrochimicaacta journal of international society of electrochemistry (ise) editorial board, 2004

[2]m-e. orazem, b.tribollet, electrochemicalimpedancespectroscopy, deuxième édition, john wiley publication, 2008.

[3] g-g.aguilar, etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium az91,thèse ,univ-pierre et marie curie paris vi, p27,28, 13-07-2006.

[4] (Soraya, ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOTUBES DE TiO₂, 2011/2012)

[5] thierry monsempès, corrosion de l'acier par des petroles contenant des acides naphteniques : recherche d'une methode de mesure de la vitesse instantanee de corrosion, thèse de doctorat,l'université des sciences et technologies de lille, france, (2000)

[6] mendibide, caractérisation de revêtements pvd nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, thèse de doctorat, insa de lyon (2003)

[7] (Radiometre, 2011)

[8] philip a. schweitzer, fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods, crc press Taylor & Francis group, 2010

- [1] d. kerdoud, 2005 , thèse « preparation par electrochimie et cvd ultrasonore de couches de tio2 en vue de la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique », universite mentouri, constantine.
- [2] picard, q. 2015, « biomatériaux hybrides: tissu de fibres de carbone/phosphates de calcium: synthèse, caractérisation et biocompatibilité », université d'orléans, orléans france .
- [3] l. f. moguel, , 2009 « modélisation par cfd de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé », institut national polytechnique de lorraine,france.
- [4] de jean-luc martin et amand george, 1998, caractérisation expérimentale des matériaux, vol. 2. france: ppur presses polytechniques et universitaires romandes.
- [5] ihawakrim dris, 2019 « etude par les technique avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles », université de strasbourg, strasbourg.
- [6] ait ali yahia soraya, 2012, « elaboration et caracterisation de nanotubes de tio2 », universite mouloud mammeri, tizi-ouzou, magister.
- [7] j. philippe, 2011, préparation des échantillons pour meb et microanalyses, 1ère édition. gn-meba, France.

- [1] s. bouacherine, 2013, « eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée », université mohamed chérif messaadia, souk-ahras.
- [2] j. lynch, 2001, analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation. editions technip.
- [3] dieter landolt, 2003, corrosion et chimie de surfaces des métaux. ppur presses polytechniques et universitaires romandes.france
- [4] b. nouzha, , 2007 « elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », universite mentouri, constantine.
- [5] s. masson, 2015, thèse « l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. » , l'université grenoble alpes, France.
- [6] l. boucherit, 2012, « effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier x52 en milieu hcl 1m. », universite ferhat abbas-setif, Setif.

partie 02

CHAPITRE I

[1] noure., m. (2019). etude de l'efficacité inhibitrice de quelque hétérocycles soufré et azoté. thèse, université kasdi merbah-ouargla.

[2] ouad, b. m. (2014). estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfate au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région ourhoud. mémoire, université d'el-oued faculté des sciences et de la technologie.

[3] p.bourdet, f. vaccandio, l. argeme, s. rossi, y. massiani, thin solid film, 2005.

[4] a. c. manca, m. buda, t. visan, u. p.b. sci.bull, series b. vol.72,iss.4,2010.

Résumé :

Le thème entrepris dans ce projet du fin d'étude propose de déterminer certains paramètres inter faciale (métal /électrolyte) passé au niveau de l'électrode de travail par la méthode de SIE

L'objectif principal de l'étude que c'était prévu de faire est de mettre en évidence l'épaisseur de la couche adsorbée sur les trois électrodes de travail utilisée (Aluminium ; cuivre ; acier xc52) par la méthode de spectroscopie d'impédances électrochimique

Mais malheureusement et à cause du Corona virus on n'a pas pu se déplacer vers laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes de la faculté des sciences et de la technologie de l'université d'El Oued pour les réaliser, alors on a choisis de présenter comme un exemple l'expérimentales et les résultats de deux études ressemblantes

MOTS-CLE : spectroscopie d'impédance électrochimique ; la double couche ; l'épaisseur ; Milieu acide

Abstract:

The theme of this end of study project proposes to determine certain inter-facial parameters in the working electrodes by the impedance spectroscopy method.

The main objective of the study that we planned to do is to highlight the thickness of the adsorbed layer in the three working electrodes used (Aluminum; copper; steel xc52) with the impedance spectroscopy method.

However, unfortunately and because of the Corona virus we were not able to go to the Saharan resources development and technology laboratory of the Faculty of Science and Technology of the University of El Oued to carry them out, so we chose to present as an example the experimental and the results of two similar studies

Key words: Impedance spectroscopy; Double layer; the thickness; Acid environment

ملخص :

الموضوع المتناول في العمل الذي كنا بصدد تنفيذه وعمله في مشروع نهاية الدراسة هو تحديد المعاملات الحاصلة على مستوى الكترود العمل باستعمال طريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية.

الهدف الرئيسي لهذه الدراسة كان هو تحديد سمك الطبقة الممتازة على سطح الكترودات العمل المستعملة (الفولاذ xc52 ; النحاس ; الالمنيوم) بمطيافية الممانعة .

لكن للأسف وبسبب فيروس كورونا لم نتمكن من التوجه إلى معمل تنمية الموارد والتقنية الصحرافية بكلية العلوم والتكنولوجيا بجامعة الواد لتنفيذها، لذلك اخترنا تقديم كمثل العمل التجريبي لدراسين تشابه العمل المتناول في حدود المعقول

الكلمات المفتاحية: مطيافية الممانعة ; الطبقة المضاعفة ; السمك ; وسط حامضي