



Université KASDI MERBAH-Ouargla
FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

N° d'ordre
N° de série

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie organique et physico-chimie moléculaire

Par : AGGOUNE Med Salah

Thème

**Contribution à l'étude de l'effet
d'inhibition de quelques dithiolethiones durant
l'électropolymérisation de l'aniline**

Soutenu publiquement le : 13/ 01 /2009

Devant le jury composé de :

Mr. DADAMOUSA. B	Pr. Université d'Ouargla	Président
Mr. LANEZ.T	Pr. C. Universitaire d'Eloued	Examineur
Mr. OUAHRANI. MR	Pr. Université d'Ouargla	Examineur
Mr. MOKHTAR. SAIDI	Pr. Université d'Ouargla	Promoteur
Mr. HADJEDJ. M	MA.A Université d'Ouargla	Co-promoteur

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à ma mère, mon père, ma femme, mon fils
Med Taha Amine, mes frères et sœurs chacun par son nom, à toute ma famille et
à tous mes amis.*

Aggoune mst Salah

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de mémoire le Professeur Saidi Mokhtar pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et m'avoir donné un projet intéressant. Son amitié et son support ont rallumé ma motivation et m'ont encouragé à faire mon mieux.

Je tiens aussi à remercier mon Co-promoteur le Docteur Med. Hadjadj pour m'avoir encadré. Pour ses conseils et tout l'aide qu'il m'a offerte. Le fait d'avoir eu deux encadreurs de recherche a été très positif et a enrichi énormément ma formation. Je leur serai toujours reconnaissant.

Je remercie vivement Monsieur DADAMOUSA. B le Professeur à l'université d'Ouargla qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je suis également très reconnaissant envers les membres de jury, Monsieur LANEZ.T, Professeur au centre universitaire d'Eloued et Monsieur OUAHRANI. MR, Professeur à l'université d'Ouargla, que m'ont fait le plaisir d'examiner ce travail et participer à la soutenance de thèse.

Je voudrais remercier en particulier monsieur Dr LAADJEL.S et Dr GHERAFE. N Maître de conférence à l'université de Ouargla pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer mon travail.

Mes remerciements vont encore à ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail en particulier pour le maître assistant à l'université de Ouargla M^{lle} Daghmouche pour avoir collaboré avec nous, également pour mon collègue Hadjsaide.AEK pour son aide et M^f Belfar. ML et Mustapha. B; pour ses conseils, Qu'ils soient ici vivement remerciés.

Je souhaite également adresser mes remerciements aux collègues de travail de Labo Régional CACQE, notamment Chiba, Said, Dris, Touhami, Bachir, et tous le groupe physico-chimie.

Et en fin je n'oublie pas d'adresser mes remerciements, à tous mes enseignants en post graduation et camarades de promotion en reconnaissance de leur soutien moral lors de ma formation.

Liste des figures	IV
Liste des schémas	VI
Liste des tableaux	VII
Introduction générale	01
Annexes	92

*Première Partie
Etude bibliographique*

Chapitre 1 : Notions et méthodes électrochimiques

I-1	Notions électrochimique générales	04
I-2	Réactions électrochimiques et courbes intensité –potentiel	04
I-2-1	Définitions	04
I-2-2	Électrode	04
I-2-3	Cellule électrochimique	05
I-3	Approche thermodynamique	05
I-3-1	La loi de Nernst	05
I.3-2	Approche dynamique :	06
I.3-2-1	Chute Ohmique dans la solution	06
I-3-3	Double couche électrochimique aux électrodes	07
I-3-3-1	Modèles de la double couche	07
I-4	Mécanisme des réactions électrochimiques	09
I-4-1	Étape déterminante.	09
I-4-2	Allure des courbes de polarisation .	09
I-4-3	Intervention du solvant	10
I-4-3-1	Technique électrochimique utilisée.	12
I-4-4	Electrochimie de l'interface électrodes/solution.	12
I-4-4-1	Réactions électrochimiques	12
I-4-4-2	Transport de matière.	13
I-4-4-3	Equilibre électrochimique	13
I-5	Production et caractérisation d'une réaction électrochimique	14
I-5-1	Cinétique du transfert de charge	15
I-5-1-1	Principe	15
I-5-1-2	vitesse d'une réaction électrochimique	15
I-5-2	Techniques électrochimique voltampérométriques.	17
I-5-2-1	Technique statinnaires	19
I-5-2-2	Techniques transitoires	20
I-5-3	La technique de voltampérométrie cyclique	20
I-5-3-1	Composants et principes de la Voltampérométrie cyclique.	21
I-5-3-2	Les électrodes	22
I-5-3-3	La solution	23

I-5-4	Approches théoriques de la Voltampérométrie	24
I-5-4-1	Voltampérométrie en régime de diffusion pure semi-infinie- Voltampérométrie cyclique.	24
I-5-4-1.1	Cas d'un système réversible (rapide).	24
I-5-4-1.2	Cas d'un système lent.	26
I-5-4-1.3	Cas d'un système quasi rapide.	28
I-5-5	Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus.	30
I-5-6	Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire (par électrode tournante).	32
I-5-6-1	Principe	32
I-5-6-2	Cas d'un système rapide (électrode tournante).	36
I-5-6-3	Cas d'un système lent (électrode tournante)	37

<i>Chapitre II: Théorie sur synthèses et électropolymérisation</i>		40
		41
II.1.	Introduction-	41
II-2	La Polyaniline	44
II-2.1	Historique	44
II-2.2	Propriétés	44
II-2.3	Applications	45
II-3	La Synthèse de la Polyaniline	45
II-3.1	Polymérisation chimique	45
II-3.1.1	Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline	47
II-3.2	Polymérisation électrochimique (Electro-synthèse).	
II.4.2.1	La voltampérométrie cyclique en électropolymérisation de PANI	48
II.4.2.2	La coulométrie	

Deuxième Partie

Parti expérimentale et méthodes

Chapitre III: Etude électrochimique de quelques cycles Dithioles...

		52
III.1	Les Dithiole-Thiones	52
III.1.1	Introduction	52
III.1.2	Propriétés physiques	53
III.1.3	Propriétés spectrales	53
III.1.4	Structure cristalline	54
III.1.5	Propriétés électrochimiques	55
III.2	Comportement cathodique de certain 5-phenyl-1,2 dithiole substitué en position 5	56
III.2-1	Etudes voltamétriques.	57
III.2.1.1	Comportement cathodique de 5-p-méthoxyphény-1,2-dithiole-3- thione (Sulfarlem) (a).	57
III.2.1.2	Comportement cathodique de Benzodithiolethione (b).	58
III.2.1.3	Comportement cathodique de 4-5, diméthyle-1,2-dithiole-3-thione (c).	58

III.2.1.4 Comportement cathodique de 3-Aminophényle-5-(4-Methoxyphényle)-1,2dithiole (d).	59
III.2-2. Comportement cathodique (Réduction) des composés dithioliques a, b, c, et d	60
III.3 Mécanisme de réduction des dithiolethiones	61
III.3-1 Processus biélectronique	

Chapitre IV: Etude d'électropolymérisation de l'aniline en présence de Quelques composés 1,2-dithioles

IV.1 Synthèse chimique et caractérisation du polyaniline	62
IV.1.1 Introduction	62
IV.1.2 Mode opératoire et matérielles	63
IV.1.3 Mécanisme de polymérisation	64
IV.2 Caractérisation du polymère obtenu	65
IV.2.1 Etude UV-VIS et Infrarouge du polymère obtenu	65
IV.3 Comportement électrochimique de PANI en présence de Quelques composés 1,2-dithioles....	69
IV.3.1 Mesures électrochimiques.	70
IV.3.1.1 Introduction	70
IV.3.2 Travaux expérimentaux de synthèse électrochimique de PANI	70
IV.3.3 Résultats et discussions	72
IV.3.3.1 L'effet de la rotation de l'électrode de travail (Cv)	72
IV.3.3.2 L'étude électrochimique du PANI dans différents milieux	74
IV.3.3.3 L'étude électrochimique du PANI et PANI + dithiole	77
IV.3.3.4 Propriétés Electrocatalytiques des composés PANI et PANI+dithioles	81
IV.3.3.4.1 Résultats et discussions	81
IV.3.3.5 Propriétés électrocatalytiques des composites PANI-dithioles sur électrode modifiée.	82
IV.3.3.5.1 Résultats et discussions	83
IV.4 Conclusion	85
IV.5 Techniques et dispositifs expérimentaux	86

Références bibliographiques

<i>Annexes</i>	92
Annexe1	95
Annexe2	96
Annexe3	97
Annexe4	98
Annexe5	99
Annexe6	100
Annexe7	101
Annexe8	102
Annexe9	103
Annexe10	

Liste des figures

Figure		Page
<u>1</u>	1,2-dithiole-3-thiones et leurs dérivées étudiées	02
I-1	Doubles couches électrochimique	07
I-2	Doubles couches de Helmholtz	08
I-3	C diffuse de Gouy –Chapman et Doubles couches + C diffuse de Stern	08
I-4	Représentation de domaine d'électroactivité du solvant	10
I-5	Courbe intensité – potentiel réelle ou courbe de polarisation	11
I-6	Programmation de E(t) en voltammétrie cyclique	18
I-7	(1) Représente un courbe typique d'un voltamogramme (2) la rampe linéaire en potentiel imposé (signale électrique symétrique -dents de scie-).	20
I-8	A) Courbes schématiques de dépolarisation du solvant, O ₂ , H ⁺ et Na ⁺ sur électrode d'Hg. B) Gammes de polarisation des différentes électrodes de travail	22
I-9	Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système	31
I-10	Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de Cv	33
I-11	Constitution et fonctionnement d'une E à disque plane tournante	33
I-12	Profile de concentration	34
I-13	Courbe courant-potentiel en de diffusion convective stationnaire pour un système rapide Red ↔ Ox + ne⁻	37
I-14	Courbe courant-potentiel en régime de diffusion convective stationnaire pour un système lent Red ↔ Ox + ne⁻ (a) et représentation lg (j) = f (E) pour le même système (b).	38
II-1	représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de polyaniline	46
II-2	Voltamogrammes cycliques de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H ₂ SO ₄ , sur électrode Cv tournant ; la vitesse de balayage 0.5 vs-1/ ECS.	48
III-1	Distances et angles des dithioles-1,2 thione-3	53
III-2	Les dérivés dithioliques utilisés dans cette étude.	55
III-3	Voltamogramme de <u>a</u> (concentration DTT 2.5 mM ; milieu 20ml DMF-	57

	<i>Bu₄NBF₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)</i>	57
III-4	Voltamogramme de b (concentration DTT 2.5mM ; milieu 20ml DMF-Bu ₄ NBF ₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)	58
III-5	Voltamogramme de c (concentration DTT 2.5 mM ; milieu 20ml DMF-Bu ₄ NBF ₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)	58
III-6	Voltamogramme de d (concentration DTT 2.5 mM ; milieu 20ml MF-Bu ₄ NBF ₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)S	65
IV-1	montage de polymérisation oxydative de l'aniline	68
IV-2	Spectres IR de polyaniline synthétisés dans la solution de polymérisation de l'aniline.	70
IV-3	1,2-dithiole-3-thiones et leurs dérivées étudiées	73
IV-4	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv stationnaire.	73
IV-5	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant.	74
IV-6	voltamogramme de l'électrolyse d'AN en milieux aqueux	76
IV-9	voltamogramme de l'électrolyse d' AN en milieux organique-aqueux	78
IV-10a	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant <u>en absence des Composés dithioliques.</u>	78
IV-10b	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant <u>en présence de 2.5 mM a.</u>	79
IV-10c	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant <u>en présence de 2.5 mM c.</u>	79
IV-10d	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant <u>en présence de 2.5 mM b.</u>	80
IV-10e	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution sur électrode Cv tournant <u>en présence de 2.5 mM d.</u>	81
IV-11	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H ₂ SO ₄ en présence 2.5 mM de a; b; c et d; vitesse de balayage de potentiel 50 mV. s-1.	81
IV-12	voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H ₂ SO ₄ en présence 2.5 mM de a; b et c; vitesse de balayage de potentiel 50 mV. s-1.	82
IV-13	Relation entre Q (μC) du film PANI déposé selon le nombre de cycles N des différents dithioles.	84
	Evolution de la quantité de PANI formée exprimée in μC (Q) sur électrode	

IV-14 modifiée en fonction de nombres de cycles en présence des dérivés dithioliques.

Liste des schémas

schéma		Page
I-1	Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé	21
II-1	Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.	40
II-2	formule général de la forme polyaniline emeraldine base (a) et leurs structures calculées (b).	42
II-3	Représentation des principales formes de polyaniline.	43
II-4	Réaction de polymérisation chimique de l'aniline-HCL	45
<u>1</u>	formule générale des dithiole-1,2 thiones-3	52
<u>2</u>	Structure SULFARLEM	52
<u>3</u>	Structure OLTIPRAZE	52
III-1	Réduction réversible à 2é d'un DTT	54
III-2	Réduction de Parker et Al	54
III-3	Processus globale de réduction des DTT	54
III-4	Oxydation mono électronique réversible de la ferrocene	56
III-5	Schéma de La réduction à deux électrons de (A) (X = S ou NC ₆ H ₅)	59
III-6	Schéma de la réduction bioélectronique des composés dithioliques selon un mécanisme ECE (X = S ou NC ₆ H ₅)	61
IV-1	Schéma de polymérisation radicalaire cationique par persulfate d'ammonium	62
IV-2	Mécanisme de polymérisation chimique de l'Aniline	64
IV-3	Schéma de préparation de (polyaniline-EB)	64
IV-4	Composition générale de la polyaniline	67
IV-5	Composition du sel d'éméraldine	67
IV-6	Schéma du composition générale polyaniline	72
IV-7	Schéma du sel d'emeraldine (polyaniline-ES)	72
IV-8	Représentation générale de la polyaniline en ses diverses formes redox ainsi ses dégradations en milieux aqueux.	75
IV-9	Mécanisme de l'oxydation-réduction de la polyaniline	76

Table		Page
I.1	Caractéristiques d'un système rapide (réversible) en voltampérométrie cyclique à 25 °C.	30
I.2	Caractéristiques d'un système irréversible en voltampérométrie cyclique	32
I.3	Caractéristiques d'un système quasi-rapide en voltampérométrie cyclique à 25°C.	33
I.4	Variation de l'écart des potentiels de pics en fonction de ψ pour $\alpha = 0,50$ à 25°C.	34
I.5	Mécanismes réactionnelles pouvant être déterminés par voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi infinie	36
II.1	Conductivités des métaux et des polymères dopés	46
III.1	Valeurs caractéristiques des voltmmos des composés dithioliques (a, b, c, et d)	65
IV-1	Caractéristique électrochimique des composés étudiés obtenus par VC sur électrode de travail en Cv, après 50 cycles avec vitesse de balayage $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	86
IV-2	Caractéristiques électrochimiques des divers composés étudiés obtenus à partir du VC avec électrode de travail en platine modifiée par PANI, après 50 cycles avec vitesse de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	88

Introduction générale

L'incorporation des particules organiques en films de polymères et copolymères de polyaniline conducteurs a attiré ces dernières années une attention considérable due à la possibilité de conception des matériaux composites organiques/polymère avec de diverses propriétés. Le développement de batteries rechargeables peu coûteuses et semi-conductrices est d'une importance technologique. Une condition principale de telles batteries est la densité d'énergie élevée par le stockage électrochimique dans les électrodes. Dans cette considération, l'utilisation des matériaux organiques a attiré l'intérêt, car elle combine la capacité de stockage d'énergie théorique élevée avec le bas poids et la bonne résistance mécanique. Par exemples, des composés du bisulfure ont été présentés comme nouveau matériel organique/de polymère comme cathode dans des batteries de lithium [1-2]

Beaucoup d'attention a été prêtée récemment au dépôt d'une couche mince de PANI conductrice sur de diverses surfaces. Polyaniline (PANI) peut être préparée par polymérisation chimique ou électrochimique d'aniline sous forme de poudre vrac en solution ou de film déposé. Ceci est généralement réalisé par polymérisation chimique d'aniline avec de l'oxydant approprié, qui peut produire des cations radicaux. Une fois que ces cations radicaux primaires sont produits, ils réagissent avec des molécules d'aniline. Il a été déduit que les cations radicaux de l'aniline sous forme d'état d'oxydation de pernigraniline [3] sont d'abord formés et adsorbés, puis se polymérisent plus tard en donnant des chaînes croissantes de polymère [4]. Le processus électrochimique se produit aisément dans les milieux aqueux acides [5] et les milieux non aqueux [6]. Quand l'eau est présente dans le milieu de polymérisation, il se produit une désactivation ou une dégradation des polymères, particulièrement pour la Polyaniline. L'électroactivité et la stabilité de ces polymères conducteurs sont assurées s'ils sont préparés dans un milieu non aqueux ou mixtes [6].

À actuellement les 1,2-dithioles ont été sujet de plusieurs études électrochimiques. Il nous semble intéressant d'étudier l'effet antioxydant de quelques dérivés dithioliques (du noyau dithioliques) en ce qui concerne une réaction radicale comme l'électropolymérisation de l'aniline, Les propriétés antioxydants des 1,2-dithiole-3-thiones sont bien établies [3-5]. Le Sulfarlem® ou trithioanéthole **a** est en particulier connu pour ses propriétés antiradicalaires, inductrices du l'acide aminé glutathion et cytoprotectives vis-à-vis de différents toxiques.

Récemment, une étude a montré que le Sulfarlem® a un effet chimiopréventif dans la carcinogénèse du poumon [6]. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet antiradicalaire du Sulfarlem® et de quelques dérivés 1,2-dithioliques en les impliquant dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline. Nous avons étudié par voltammétrie cyclique la polymérisation de l'aniline en milieu (eau / solvant organique) et en présence de l'acide sulfurique et des dérivés dithioliques suivant. Ces composés présentent une action notable sur la cinétique de polymérisation de l'aniline et sur la structure des co-polymères obtenus. Ce travail comporte les résultats obtenus quand les dithioles (Figure I-1) sont présents dans un milieu aqueux-organique (H₂O/CH₃CN) pendant l'électropolymerisation de l'aniline et élucide le rôle catalytique et l'activité d'inhibition de ces derniers composés.

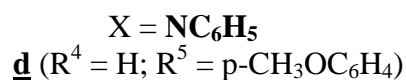
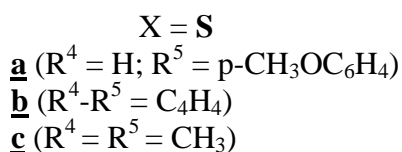
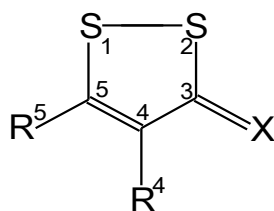


Fig. I-1: 1,2-dithiole-3-thiones et leurs dérivées étudiées

Le travail de recherche a été réalisé en collaboration entre laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS) de l'université de Ouargla, et le laboratoire d'électrochimie organique de l'université de Renne I, il comporte deux parties, à savoir :

La première intitulée : Etude bibliographique générale sur le sujet de mémoire.
Elle comporte deux chapitres.

-**Le 1^{er} chapitre**, englobe tous ce qui concerne les notions d'électrochimie ; d'électrolyse ; de la cinétique électrochimique ainsi que les théories et principes fondamentaux de la voltampérométrie cyclique utilisée ; les équations régissant cette technique et leurs composants.

-**Le 2^{em} chapitre**, contient une approche sur la polymérisation et l'électropolymérisation de l'aniline (synthèse) ainsi que ces mécanismes réactionnels et ces facteurs expérimentaux géant cette synthèse.

La deuxième partie : Consiste en une **étude électrochimique expérimentale** de comportement électrochimique de dithioles et de comportement de PANI en présence de ces dithioles. Elle contient trois chapitres.

-**Le premier chapitre**, traite la présentation expérimentale de comportement électrochimique de dithioles; ses résultats et leurs discussions.

-**Le deuxième** comprend les essais sur l'électrolyse de l'aniline en présence de dithioles-thione en utilisant la voltammétrie cyclique ; ainsi que leurs résultats et interprétations.

-**Le troisième chapitre** comporte matériels et appareillages utilisés, les réactifs nécessaires, les modes opératoires appliquées.

Finalement le travail a été clôturé par une **conclusion générale**.

Partie I :

Etude

Bibliographique

Chapitre I

Notions générales et méthodes électrochimiques

I- Notions électrochimiques générale

I-1 Introduction :

Une partie importante de l'électrochimie fondamentale essaie de modéliser le phénomène de surtension. Nous verrons dans cette étude que cela fait intervenir un grand nombre de processus différents et complexes qui se superposent les uns aux autres: cinétique de transfert électronique, effet joule, transfert de matière, effets non faradiques (capacitif). La plupart de ces phénomènes ne sont pas linéaires ; c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas linéairement du courant qui circule dans la cellule électrochimique. Parmi les avantages de synthèse électrochimique, nous pouvons citer: la sélectivité de la méthode - la pureté des produits obtenus (sans oxydant ou réducteur fort) - un rendement énergétique souvent élevé - des conditions de travail souvent moins contraignantes (température et pression plus basses). et le coût faible de l'électricité par rapport à certains produits chimiques [6].

I-2 Réactions électrochimiques et courbes intensité –potentiel.

I-2-1 Définitions

Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte.

La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes.

Si la chaîne est parcourue par un courant I , l'électrode où se produit une oxydation est dite anode, l'autre cathode. La différence de potentiel aux bornes de la chaîne :

$$E = E(\text{anode}) - E(\text{cathode}) + RI(\text{chutes ohmique dans l'électrolyte}).$$

I-2-2 Électrode

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique. On distingue plusieurs types d'électrodes :

- **Électrodes inattaquables :** (appelées aussi électrodes redox), sont constituées d'un métal inerte (Pt, Au, graphite) au contact d'un système oxydo- réducteur (deux degrés d'oxydation différents d'un même élément). Le métal de l'électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.
- **Électrode attaquant :** Lorsque le métal de l'électrode participe au couple redox, l'électrode est dite attaquant.

I-2-3 Cellules électrochimiques :

La cellule électrochimique est composée de l'association d'un conducteur ionique (électrolyte dans solvant, sels fondus : ex. LiCl-KCl, céramique,...) et à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler du potentiel. L'électrode de travail est l'électrode contenant le composé à caractériser. L'électrode de référence est l'ECSsat. Le potentiel de cette électrode, stable dans les milieux organiques, se situe à +1,42 V/ENH [6].

La tension de cellule mesurée aux bornes des électrodes (**Annexe 3**) varie suivant la relation (1) :

$$V = (E_a - E_c)_{eq} + (\eta_a + \eta_c) \pm \Sigma R I > 0 \dots\dots\dots (1)$$

- Avec $(E_a - E_c)_{eq}$: potentiels d'équilibre des électrodes (anodique, cathodique),
 $\eta_a + \eta_c$: surtensions d'électrode (la surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode en débit et son potentiel d'équilibre)
 R : résistance ohmique de l'électrolyte
 $\Sigma R I$: somme des chutes d'origine ohmique dans l'électrolyte.

Deux étapes sont donc nécessaires pour entreprendre la démarche électrochimique: La première est thermodynamique et la seconde dynamique.

À son tour, cette dernière implique l'analyse du problème sous deux aspects successifs :

- 1- l'étude de la cinétique électrochimique du transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte.
- 2- l'étude du transport de matière entre l'électrolyte et l'électrode.

I-3 Approche thermodynamique

I-3-1 La loi de Nernst :

Elle s'applique à un équilibre électrochimique de la forme $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$

Avec Ox et Red : espèces chimiques conjuguées d'un système simple.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

Son expression permet de calculer la valeur théorique du potentiel d'équilibre électrochimique E_{eq} **d'un système électrode-électrolyte**, à partir : d'une constante, de potentiel standard du système, et de C_i les concentrations des espèces en solution.

On peut alors appliquer la loi de Nernst en l'écrivant comme si les constituants en solution se comportaient idéalement, permettant de faire intervenir leur concentration à la place de leur activité. [6]. La relation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \dots\dots(2)$$

Où. E^0 : Potentiel normal apparent du système redox considéré,

n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique,

F : Constante de Faraday = 96484,56 C.mol⁻¹;

$T = 298$ °K, la température absolue de la solution en K

R : Constante de gaz parfaits = 8,314 J. K⁻¹.mol⁻¹

Avec et les concentrations des espèces C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} de Ox et Red en solution.

Les concentrations sont considérées équivalentes aux activités pour des solutions diluées.

I.3-2 Approche dynamique.

Dans le cas où les systèmes électrochimiques sont réversibles, les polarisations sont faibles. Dans le cas des systèmes peu ou pas réversibles, il apparaîtra des polarisations importantes, qui engendreront des surtensions, sous la forme de nouvelles grandeurs caractéristiques dynamique η .

Lorsqu'une surtension η est imposée à l'électrode ($E \neq E_{eq}$), le passage du courant d'électrolyte provoque une modification des concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode. Dans ce cas d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour laquelle les cinétiques de transfert de charge et les réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de **NERNST**.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \dots\dots (3)$$

Le rapport $C_{Ox}^{el} / C_{Red}^{el}$ varie. Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique). Si le potentiel est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

I.3-2-1 Chute Ohmique dans la solution

C'est une tension égale au produit du courant traversant la solution par sa résistance :
($\Sigma R.I$).

I-3-3 -Double couche électrochimique aux électrodes

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc «face à face »un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution.

Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur. On appelle cette structure d'interface la «double couche électrochimique» L'interface peut être le siège d'un champs électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge Figure : I-2 [7].

$$E = -\frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{Avec } \partial r : \text{ distance entre deux points entre lesquels existe une d.d.p } (\partial V).$$

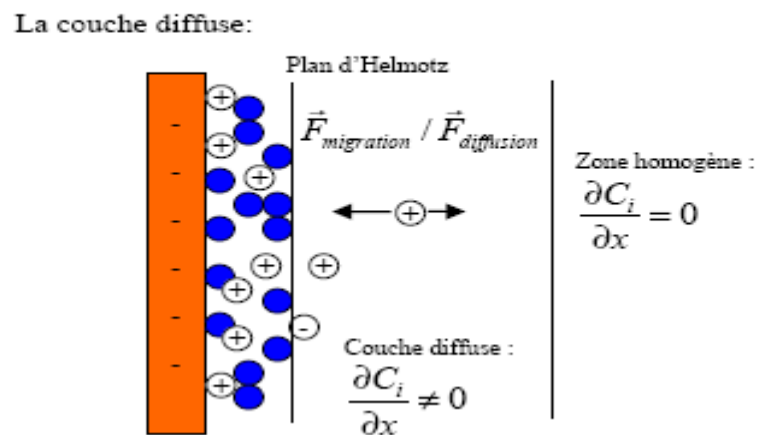


Figure : I-1 doubles couches électrochimiques

I-3-3-1 Modèles de la double couche [8]

A -modèle de Helmholtz

Helmholtz (1829) propose un modèle sur la figure au dessous où une couche d'ions de la solution compense l'excès de charges à la surface du métal. L'interface est constituée de deux plans chargés à une distance δ , elle peut être représentée schématiquement comme un condensateur plan parallèle. La chute de potentiel entre le métal et la solution est linéaire et la capacité est constante quelque soit la tension.

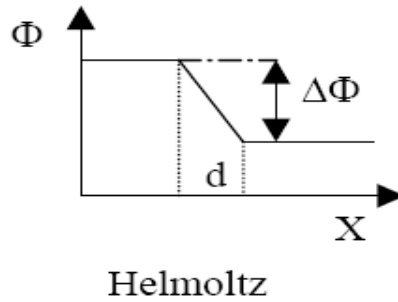


Fig. I-2 : Helmholtz

B -modèle de Gouy –Chapman : couche diffuse

Gouy –Chapman(1910) ont proposé un modèle (la fig. I-2 au dessous) par lequel les ions qui forment la charge électrique de l’interface du côté solution, ne sont plus localisés en totalité dans le plan de *Helholtz* mais ont une distribution décroissant avec la distance de l’électrode. La double couche devienne couche diffuse. La chute de potentiel va avoir une décroissance avec la distance de l’électrode non linéaire .La capacité varie avec le potentiel de l’électrode.

C -modèle de Stern : double couche + couche diffuse

Le modèle de Stern (1914) est une combinaison des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. Selon Stern, les porteurs de charge en solution ont la même distribution comme dans de couche diffuse avec la différence que cette distribution ne commencent pas à la surface de l’électrode ($x=0$) mais à partir de plan externe de Helmholtz (Figure : I-3).

Ceux qui impliquent deux chutes de potentiel. $E_M - E_S = (E_M - E_H) + (E_H - E_S)$

E_M : potentiel de l’électrode, E_S : potentiel dans le sein de la solution,

E_H : potentiel en solution au plan externe de Helmholtz.

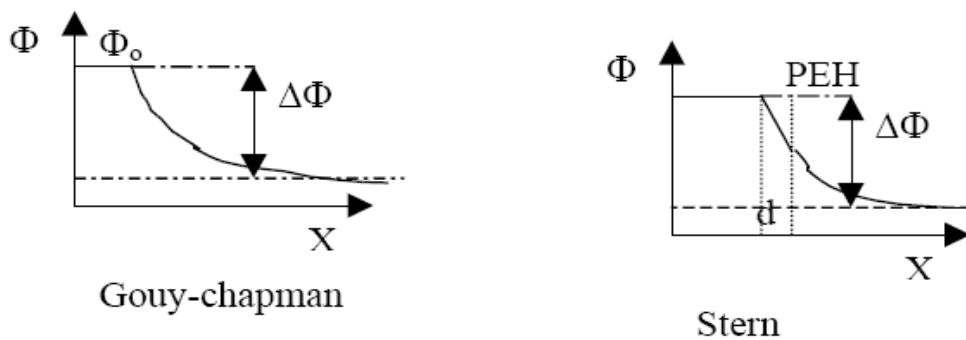



Figure : I-3 Couche diffuse de Gouy –Chapman et double couche + C-diffuse de Stern :

Le circuit équivalent à la double couche électrochimique est constitué donc de deux condensateurs en série, capacité de la couche de Helmholtz (C_H) et capacité de la couche de diffuse (C_D). D'où

$$1/C = 1/C_H + 1/C_D.$$


Pour des valeurs très grandes de concentration C_D (capacité de la couche de diffuse) est très grande donc $C = C_H$.

I-3-4. Mécanisme des réactions électrochimiques.

I-3-4.1 Étape déterminante.

Une réaction électrochimique globale résulte, en général, d'une combinaison d'étape élémentaires tels que :

- Une étape de transfert d'une espèce chargée à travers la double couche électrochimique.
- Une étape de transport de matière de la solution vers l'électrode ou inversement (C.Diffuse).
- Réactions chimiques associées (complexation, transfert de proton,.....etc.).
- Phénomènes d'interface (adsorption, passivation...).

Le phénomène limitant la vitesse peut être n'importe lequel de ces processus élémentaires.

En pratique, deux situations présentent une importance particulière :

- le transfert de matière par diffusion est lent devant le transfert de charge, il est donc cinétiquement limitant
- le transfert de charge est lent donc cinétiquement limitant.

I-3-4.2 Allure de la courbe de polarisation $i = f(E)$

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est ce de thermodynamique donné par la relation (3) de Nernst.

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution.

Si $E > E_{th}$ on provoque une oxydation et inversement une réduction si $E < E_{th}$.

La courbe $i = f(E)$ (Fig. I-5) est appelée courbe *intensité – potentiel* ou courbe de *polarisation*. L'intensité étant directement liée à la vitesse.

I-4 Intervention du solvant

On fait varier le potentiel d'une électrode plongé dans une solution aqueuse d'un électrolyte indifférent, on n'observe aucun courant jusqu'à ce que le potentiel atteigne la valeur d'oxydation de l'eau en oxygène ou de réduction en hydrogène (la courbe n'est pas limitée par la diffusion), on aurait pour ce potentiel un courant énorme que l'on ne peut pas atteindre expérimentalement. On utilise souvent l'expression *mur* du solvant [9].

La zone de potentiel comprise entre les deux murs (Fig. I-4) constitue le domaine d'*électroactivité* du solvant et on ne peut donc réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou réducteurs dont le potentiel d'équilibre est situé dans cette zone.

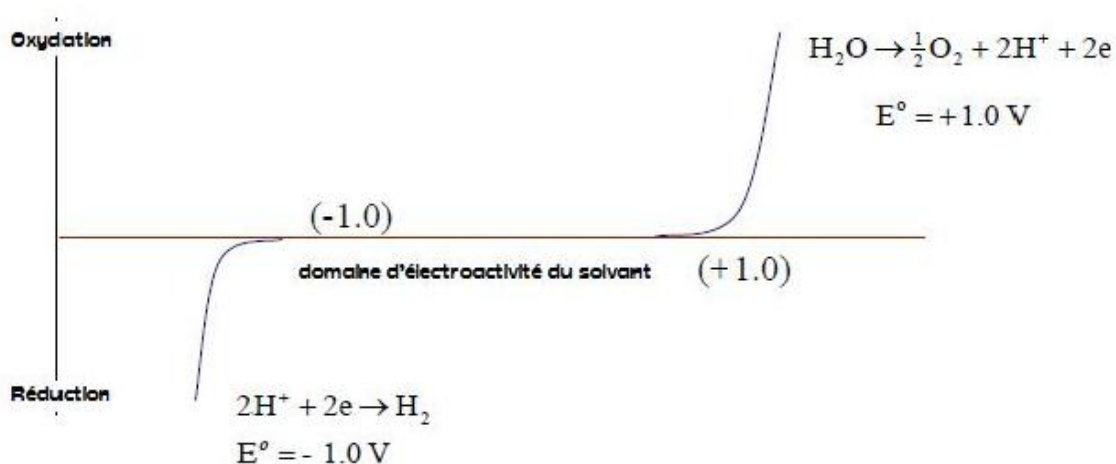


Fig. I-4 : Représentation de domaine d'électroactivité du solvant sur une électrode de carbone.

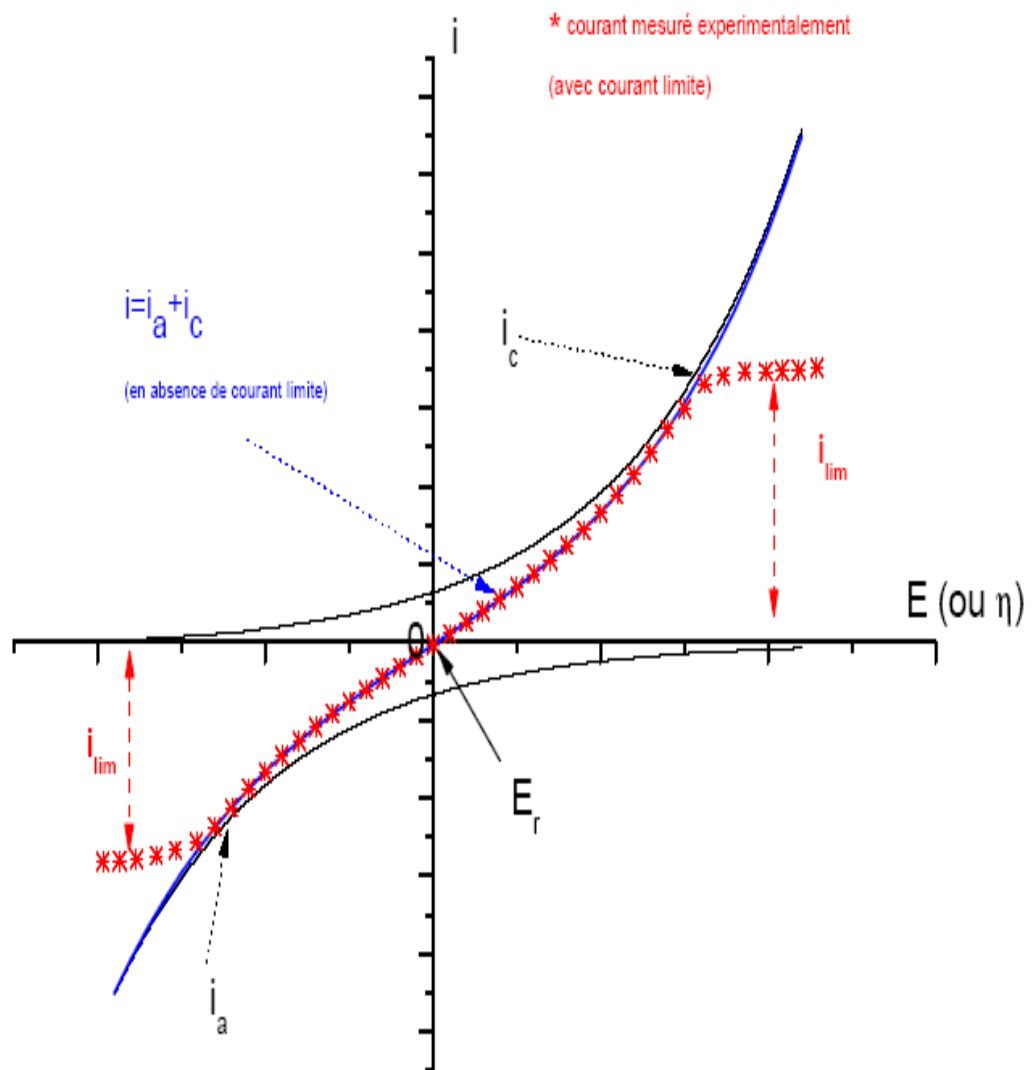


Fig. I-5 : courbe intensité – potentiel ou courbe de polarisation.

I-5 Technique électrochimique utilisée.

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse (system. hors équilibre). La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

Pour faire varier le potentiel de l'électrode indicatrice, il faut qu'elle soit associée à une autre électrode pour constituer une cellule d'électrolyte. Les électrodes sont connectées à un circuit extérieur (potentiostat) permettant d'imposer un courant d'électrolyse et de contrôler le potentiel de l'électrode.

Chaque technique électrochimique étant différenciée par le régime de transport diffusionnel (modalités expérimentales employées), nous présenterons tout d'abord les rapports théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode utilisée dans ce travail.

Nous appliquerons, dans un premier temps, cette méthode à l'étude du comportement électrochimique de quelques cycles dithioliques et l'électropolymérisation de l'aniline sans et en présence de ces composés dithioliques.

I-5-1. Electrochimie de l'interface électrodes/solution.

I-5-1-1. Réactions électrochimiques.

Les réactions électrochimiques sont des réactions de transfert d'électrons produites à l'interface de deux conducteurs, généralement constituée par un conducteur électronique et un conducteur ionique (électrolyte). Ces processus hétérogènes de transfert d'électrons s'effectuent dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface électrode / solution. Ils induisent le type de transformation électrochimique, réduction ou oxydation, que subit une espèce électroactive en solution. La réduction est la transformation au cours de laquelle une espèce appelée oxydant (ou Ox) est capable de fixer un ou plusieurs électrons. L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (ou Red) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons [10].

I-5-1-2. Transport de matière.

Dans le cas le plus général, les réactions électrochimiques s'accompagnent d'une forte surtension. Des variations de concentration se manifestent, tant à l'interface qu'au sein de l'électrolyte. L'étape de transfert de charges est associée à une étape de transport de masse dans l'électrolyte. Le débit (apparent) de matière reste proportionnel à l'intensité de travail. Mais si le transport est limitatif, c'est le flux qu'il convient d'analyser. Ce flux est la densité de courant, quotient du débit par l'aire de la surface électroactive [11].

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se poursuivre il faut que la substance électroactive mise en jeu continue à être présente à l'interface. En solution, l'apport de ces espèces à l'électrode peut être effectué selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection.

- ✓ **La diffusion** est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration suite d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode.
- ✓ **La migration** est le mouvement des ions provoqué par un gradient de potentiel. C'est le mécanisme pour lequel les charges traversent l'électrolyte.
- ✓ **La convection** est le mouvement des espèces en solution occasionné par une agitation mécanique ou thermique ou de densité dans la l'électrolyte.

Le traitement des problèmes de diffusion exige la résolution des équations différentielles de FICK.

$$\vec{J} = D_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}C_i} \dots (4) \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i \dots (5)$$

Où D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et l'opérateur ∇^2 : Laplacien.

Pour cela, il est nécessaire de définir les conditions limites appropriées aux différentes situations de diffusion envisagées (géométrie d'électrode, diffusion semi-infini ou finie).

I-5-1-3. Equilibre électrochimique

Considérons le système électrochimique constitué d'une électrode inattaquable en contact avec un électrolyte contenant un système redox susceptible de permettre le transfert de charge à l'interface selon : $\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Red}$ Où k_a et k_c sont respectivement les constantes

formelles de vitesse de la réaction d'oxydation de l'espèce notée Red et de réduction de l'espèce notée Ox.

Dès que le contact est établi entre l'électrode, l'ensemble de l'espèce présentée en solution tend à se mettre à l'équilibre. Dans cette situation, la tendance de l'oxydation ou du réducteur à se réduire et à s'oxyder à l'interface. Lorsque le transfert d'électrons dans le sens électrode-solution est compensé par le transfert en sens opposé, on atteint l'état d'équilibre. Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode est donné par l'équation (3) de **NERNST**.

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \dots\dots\dots (6)$$

Avec et les concentrations des espèces C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} de Ox et Red en solution.

I-5-1-4. Production et caractérisation d'une réaction électrochimique

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel (ou surtension) d'électrode $\eta = E - E_{eq} \neq 0$. Cela provoque une évolution du système oxydoréducteur (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de ($E \neq E_{eq}$) oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode. On définit alors C_{Ox}^* et C_{Red}^* les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique) [12]. Ainsi :

- si $\eta > 0$, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations des espèces Ox et Red au contact de l'électrode C_{Ox}^*/C_{Red}^* va augmenter, le réducteur passe à l'état oxydé par la réaction d'oxydation $Red - ne^- \rightarrow Ox$; cela se réalise par le transfert d'électrons dans le sens (solution \rightarrow électrode), qui est alors appelée anode.
- si $\eta < 0$, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations au contact de l'électrode C_{Ox}^*/C_{Red}^* va diminuer, une partie de l'oxydant va se réduire selon $Ox + ne^- \rightarrow Red$; les électrons sont apportés par l'électrode (vers la solution), alors appelée cathode.

Lorsqu'une surtension η est imposée à l'électrode ($E \neq E_{eq}$), le passage du courant d'électrolyte provoque une modification des concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode. Dans ce cas d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour laquelle

les cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de NERNST.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \dots\dots\dots (7)$$

C_{Ox}^{el} et C_{Red}^{el} : Concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode, égales à l'équilibre, aux concentrations en solution, C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} .

Le rapport $C_{Ox}^{el} / C_{Red}^{el}$ varie. Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique).

Si le potentiel E est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

I-6. Cinétique électrochimique du transfert de charge

I-6-1. Principe du dispositif d'électrolyse

Pour pouvoir imposer le potentiel d'une électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut :

- Une cellule d'électrolyse qui contient la solution à électrolyser.
- Un générateur qui la source de courant nécessaire à la réaction de l'électrolyse.
- Des fils conducteurs reliés au générateur sont terminés par deux électrodes qui plongent dans la cellule d'électrolyse.

Éventuellement des appareils de mesure (voltmètre, ampèremètre, Potentiostat..).

I-6-2. Vitesse d'une réaction électrochimique.

Soit la réaction électrochimique : $Ox + ne^- \leftrightarrow Red (*)$ En se référant aux expressions des vitesses de réaction en cinétique chimique. L'électrolyse se traduit par la circulation d'un courant mesurable sur le circuit extérieur. La vitesse de la réaction électrochimique, pour la réduction et l'oxydation, se définit comme le nombre de moles de l'espèce transformée par unité de temps et unité de surface, avec l'avantage de pouvoir associer cette cinétique à l'intensité du courant observé :

D'une manière générale, la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode

Selon : $V = \pm I / nFS$ (8)

$$V = \frac{I}{nFS} = \frac{j}{nF} = k_c \cdot C_{Ox}^{el} - k_a \cdot C_{Red}^{el} \dots\dots\dots (9)$$

Où ; S : Aire de l'électrode (cm²), I : Intensité de courant d'électrode (A),
 j : Densité de courant (A/cm²) ; k_a et k_c : Constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction respectivement (cm.s⁻¹). V : vitesse mol/m² .S

Si la réaction électrochimique (*) est considérée comme rapide (cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques précédant ou suivant le transfert électronique instantanées), le courant n'est limité que par le transfert de matière des espèces en solution.

Par contre, l'intervention de la cinétique de transfert de charge nécessite la prise en compte des variations des constantes de vitesse du système en fonction de la surtension η .

A ces variations correspond la variation du courant dont l'expression est donnée par la formule de **BUTLER-VOLMER** selon ;

$$I = n.F.S.k^0 \cdot (C_{Red}^{el})^\alpha \cdot (C_{Ox}^{el})^{1-\alpha} \cdot \left[\exp \left[(1-\alpha).n.F \left(\frac{E-E^0}{RT} \right) \right] - \exp \left[-\alpha.n.F \left[\frac{E-E^0}{RT} \right] \right] \right] \dots\dots\dots (10)$$

Où k^0 : Constante de vitesse standard d'échange d'électrons.

α : Coefficient du transfert de charge ($0 < \alpha < 1$), en principe il prend une valeur proche de 0,5.

Les constantes de vitesse k_a et k_c dépendant du potentiel de l'électrode selon ;

$$k_c = k^0 \cdot \exp \left[-\alpha.n.F \left(\frac{E-E^0}{RT} \right) \right] \dots\dots\dots (11)$$

$$k_a = k^0 \exp \left[(1-\alpha).n.F \left[\frac{E-E^0}{RT} \right] \right] \dots\dots\dots (12)$$

L'amplitude du courant, pour une valeur donnée de η , dépend de la cinétique des réactions partielles élémentaires ; transfert de matière, transfert de charge, réactions chimiques couplées

(précédant ou suivant) le transfert électronique. C'est l'étape la plus lente qui impose sa cinétique à l'ensemble du processus.

I-6-3. Techniques électrochimiques voltampérométriques.

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de cette relation se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

La voltampérométrie hydrodynamique et la voltampérométrie cyclique sont deux méthodes électroanalytiques basées sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre), et utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes, mettent en jeu des perturbations de l'électrode indicatrice constituant en des brusques variations de leurs potentiels ($C \leq 10^{-3}$ mol/l).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées (**Annexe 4**) selon deux groupes distincts: Les méthodes stationnaires et les non stationnaires (dites méthodes transitoires).

I-6.3.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Elles sont utilisées pour :

- Suivi du potentiel en circuit ouvert pour apporter des informations sur les processus à l'interface (corrosion, passivation).
- Courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires pour estimer la vitesse de corrosion et la formation du film inhibiteur.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

I-6.3.2. Techniques transitoires

Les techniques transitoires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état hors équilibre thermodynamique; sont considérées comme les plus appropriées à l'étude des processus réactionnels en électrochimie.

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué de E en fonction de temps : une impulsion (la chronoampérométrie), un balayage (la voltammétrie) ou une modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique/ SIE). Généralement sont utilisées dans la micro électrolyse dynamique (hors équilibre).

I-6-3-2-1 La technique de voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire (Fig. I-6) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$v = dE / dt \dots(13)$$

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

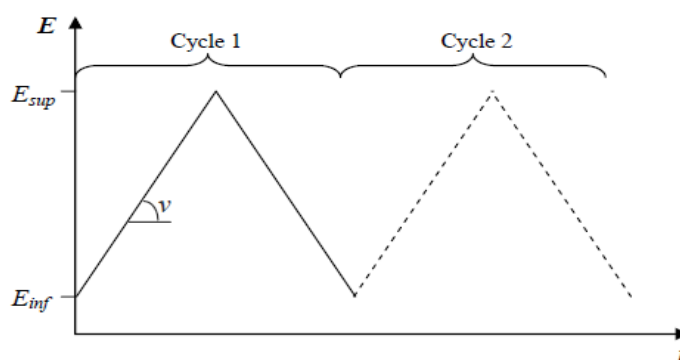


Fig. I-6: Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode|solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, Soit:

$$i = i_c + i_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt \dots\dots\dots(14)$$

avec i le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitive et faradique et t le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode [13].

Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé par rapport à l'aire de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant ($j = i/A$). Dans ce travail, toutes les mesures sont normalisées par rapport à l'aire géométrique de l'électrode et la densité de courant est exprimée en mA/cm².

Pour imposer un potentiel bien contrôlé à l'électrode indicatrice, on utilise un appareil électronique appelé potentiostat. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode, pour que la tension soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil.

Avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convectif stationnaire (voltampérométrie hydrodynamique). L'obtention de la diffusion stationnaire impose la réalisation d'un balayage de potentiel relativement *lent*. Les voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, (c'est-à-dire en dispositif d'électrode indicatrice immobile, ainsi que la solution électrolytique), sont de régime de diffusion naturelle pure dont la vitesse de balayage de potentiel est *très élevée*.

Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique, soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique. De même, les conditions dans lesquelles doit s'effectuer une coulométrie ou un dosage coulométrique peuvent se déterminer à l'aide du tracé des voltampérogrammes [13].

I-6-3-2-2 .Composants et principes de la Voltampérométriecyclique.

Principe :

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétriecyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes [14].

Le balayage des potentiel s'effectué de façon cyclique a vitesse Cte (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts), après avoir balayé vers les potentiels anodique et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiel cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites Voltamogrammes cycliques).

La rapidité de vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'aller et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail. Cette méthode permet d'identifier :

- 1- les espèces adsorber.

- 2- les produits intermédiaires.

La Figure (I-7) représente (1) une courbe typique de processus réversible (système. rapide), observés par voltamétriecyclique ainsi (2) la rampe linéaire en de potentiel imposé.

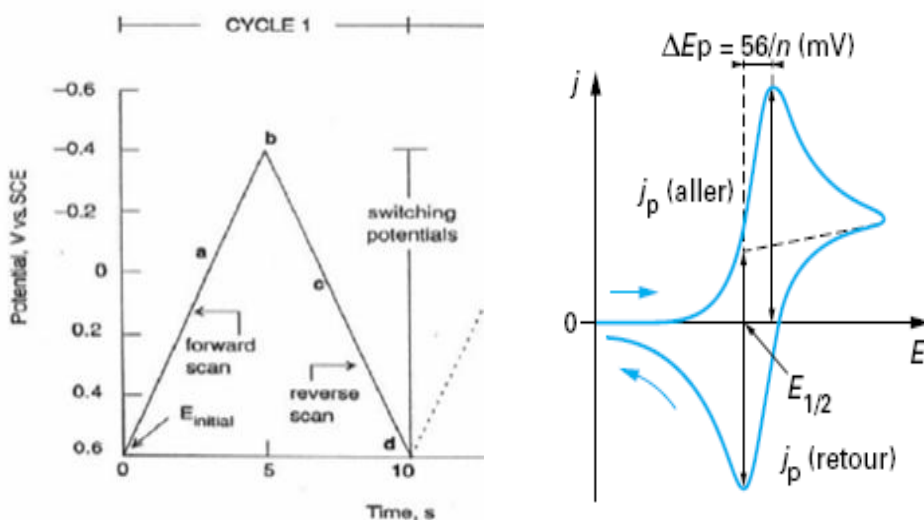


Fig. I-7 : (1) représente un courbe typique d'un voltamogramme

(2) la rampe linéaire en potentiel imposé (signal électrique symétrique -dents de scie-).

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ 3×10^{-4} M en solution saturée avec l'air), est également électroactif. L'électroréduction de l' O_2 donne deux vagues de réduction successives aux électrodes d'Hg (Fig. I-8) (correspondant à la réduction d' O_2 en H_2O_2 et de H_2O_2 en H_2O . Successivement) qui peuvent masquer les signaux des composés à analyser [15].

I-6-3-2-3-Composants :

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (Schéma I-2):

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.
- Les trois électrodes sont:
 - ✓ une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
 - ✓ une électrode de référence.
 - ✓ une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. (voire Schéma du dispositif expérimental) [16].

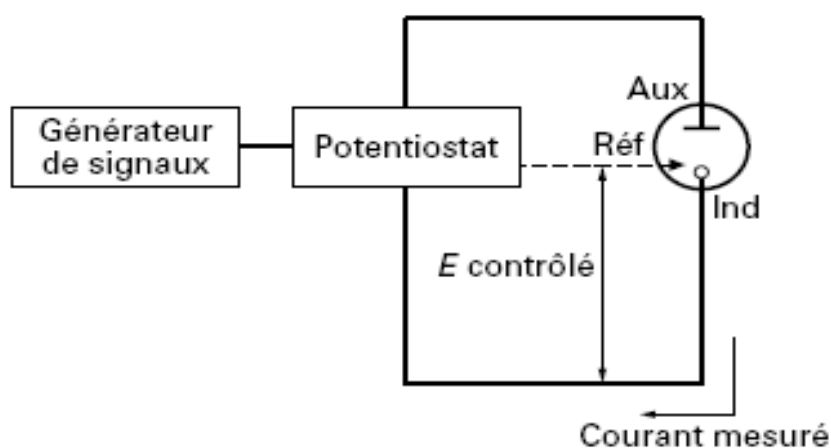


Schéma I-1: du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé

I-6-3-3 .Les électrodes [17].

i -L'électrode de travail : Est un microélectrode de petite surface d'ordre de mm^2 dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétrique. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont :

- Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue; électrode à film de Hg
- Les électrodes solides (fixe ou tournante), formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir et Cv (carbone vitreux).
- L'électrode tournante : animée d'un mouvement de rotation , dans le but de se placer dans les conditions expérimentales d'un régime de diffusion.

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation (Fig. I-8), la fenêtre de potentiel dans laquelle l'oxydo-réduction d'un composé est mesurable. Dans le cas des électrodes de travail d'Hg, la fenêtre de potentiel dans laquelle l'oxydoréduction d'un élément est mesurable est limitée:

- ✓ du côté des potentiels négatifs par le courant de réduction du cation de l'électrolyte (Na^+) ou du proton de l'eau (H^+).
- ✓ du côté des potentiels positifs par le courant d'oxydation du Hg.

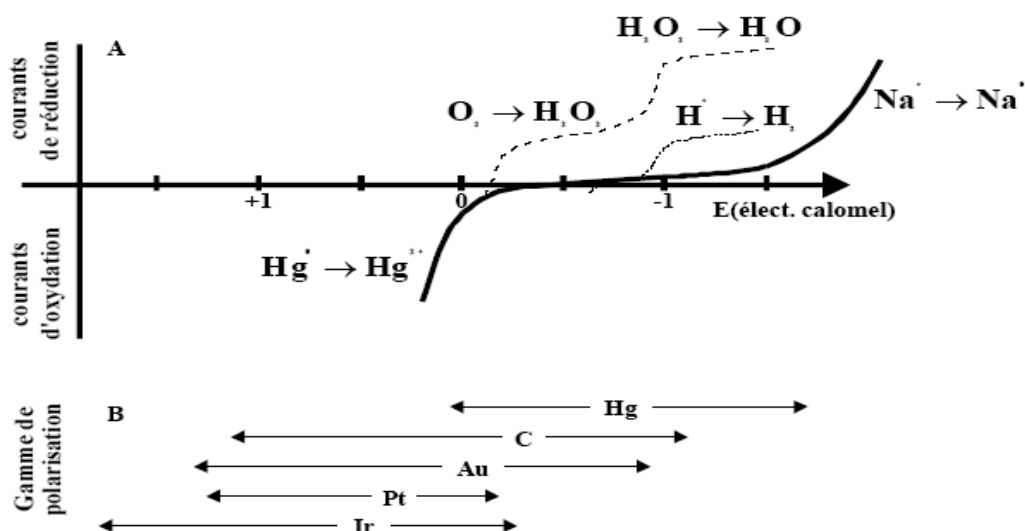


Fig. I-8:A) Courbes schématiques de dépolarisation du solvant, O_2 , H^+ et Na^+ sur électrode d'Hg.
B) Gammes de polarisation des différentes électrodes de travail.

Les gammes de polarisation des électrodes autres qu'Hg, sont données dans la figure. La limite négative de potentiel est similaire pour tous les types d'électrodes de travail (réduction de H^+ ou Na^+). La limite positive de potentiel est due à l'oxydation soit du substrat (Pt, Au) soit de l'eau en O_2 . Les électrodes de Pt, Au, Ir et C sont complémentaires aux électrodes de Hg les éléments réduits à des potentiels redox négatifs sont généralement analysés sur une électrode de Hg: [-2 à +0,3V], tandis que les éléments ayant un potentiel redox supérieur à +0.2V sont analysés sur une électrode solide.

ii -L'électrode de référence :

Est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétrique. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont:

- l'électrode au calomel saturée (**ECS**) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$, $E_{ECS} = 241\text{ mV}$.
- l'électrode au chlorure d'argent saturée : $Ag/AgCl/KCl_{sat}$, $E_{Ag/AgCl/KCl_{sat}} = 199\text{ mV}$.
- Electrode normale à hydrogène (ENH) = 0 mV / ENH ; 1 M H^+ & $PH_2 = 1\text{ atm}$ sur Pt platiné

iii -L'électrode auxiliaire(contre électrode) :

Assure le passage du courant dans La solution (la pile) et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

I-6-3-4. La solution.

La solution contient le solvant (eau), *un électrolyte inerte en grande concentration (par ex. : 0.1M $NaNO_3$) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le (ou les) composé(s) à analyser (aussi appelé dépolariseur) qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail. (*)L'électrolyte est un système renfermant des ions. Il est obtenu par dissolution d'un soluté ionique dans un solvant. Le pouvoir dissociant des solvants varie selon la valeur de leur constant diélectrique ϵ . Les solvants tels que $\epsilon > 40$ sont dissociants (eau) et entraînant une dissociation totale des solutés ioniques. Les solvants tels que $\epsilon < 10$ sont peu dissociants (benzène, toluène, chloroforme, dioxane), la fraction des ions provenant du composé dissous est faible.

I-7. Approches théoriques sur la voltampérométrie

L'analyse et l'étude des caractéristiques fondamentales des processus électrochimiques peuvent être effectuées à partir des courbes intensité-potential ou voltampérogramme. Dans la pratique ces courbes sont obtenues en appliquant à l'électrode indicatrice (microélectrode), à partir d'un potentiel initial E_i , un balayage de potentiel qui varie (le plus souvent) linéairement avec le temps. Le potentiel, à tout instant, est donné par l'expression :

$$E_t = E_i \pm v.t \dots\dots\dots (15)$$

Dans laquelle v est la vitesse de balayage de potentiel (généralement comprises entre 10 et 10^8 mV.s⁻¹ selon les appareils) et E_i est choisi pour qu'aucune réaction n'ait lieu [18].

La forme des courbes voltampérométriques va dépendre du régime de transport diffusionnel des espèces électroactives vers l'électrode et du rapport des constantes de vitesses de diffusion et de transfert de charge à l'électrode : k_d / k^0 où $k_d = D_{Ox} / \delta$.

Pour $k^0 \gg k_d$, transfert de charge beaucoup plus rapide que la diffusion, le système est considéré comme rapide, pour $k^0 \ll k_d$, le système est dit lent.

Le traitement théorique des différents processus de diffusion (pure, convective stationnaire) va permettre de déterminer l'expression des gradients de concentration des espèces Ox et Red et donc les relations $i = f(E)$.

I-7-1 .Voltampérométrie en régime de diffusion pure - Voltampérométrie cyclique.

I-7-1-1. Cas d'un système réversible (rapide).

Dans le cas où le système étudié, $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, est rapide ou Nernstien , tel que l'on puisse admettre la vérification de la relation de **NERNST** (3) à la surface de l'électrode, en tenant compte de la variation linéaire de potentiel, on peut exprimer la variation de concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode en fonction du temps :

$$C_{Ox}^{el} = C_{Red}^{el} \cdot \exp \left[\frac{n.F}{RT} (E_i - v.t - E^0) \right] \text{ Avec } E_t = E_i \pm v.t \dots\dots\dots (16)$$

La résolution des équations de FICK dans ces conditions conduit à l'expression du courant sous la forme :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{n.F}{RT} v \right)^{1/2} \cdot \chi(\delta, t) \dots\dots\dots (17)$$

Où $\chi(\delta, t)$ est une variable sans dimension, fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $\delta = \frac{n.F}{RT} v$ [19-20] le traitement mathématique a été abordé successivement par **RANDLES-SEVCIK** [6,19] puis **NICHOLSON** et **SHAIN** [21]. La fonction $\chi(\sigma, t)$ présente un maximum égal à 0,25 correspondant au courant de pic I_p , pour une réaction réversible est donné par la relation de **RANDLES-SEVCIK** [6,19].

$$I_{Pc} = -0,4463.n.F. \left(\frac{n.F}{RT} \right)^{1/2} S.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \dots\dots (18)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme à 25 °C.

$$I_{Pc} = -0.269 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \dots\dots (19)$$

Où I_{pc} : intensité cathodique de pic s'exprime en A à 25°C

n : nombre d'électrons mis en jeux

S : surface de l'électrode en cm^2

C_{ox} : concentration de substance électroactive dans la solution en $mol.cm^{-3}$

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'oxydant est exprimé en $cm^2.s^{-1}$

v : vitesse de balayage de potentiel (en Vs^{-1})

La réaction précédente peut être utilisée pour des analyses quantitatives étant donné la proportionnalité de I_p avec la concentration C_i . Le principal avantage réside dans la rapidité de la méthode ; une seule détermination de concentration peut être effectuée en quelques secondes. Le domaine de concentration utilisable est de 10^{-2} à 10^{-5} M. pour un système réversible, le potentiel de pic E_{pc} (potentiel de pic cathodique) peut être calculé par la relation :

$$E_{Pc} = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - 28/n \text{ (mV à 25 °C)} \dots\dots (20)$$

$E_{1/2}$: Potentiel standard (potentiel de demi-vague polarographique).

n : Nombre d'électrons.

Une fois effectuée le balayage de potentiel précédent, à partir du temps t , on peut effectuer un balayage retour en inversant le sens de variation du potentiel. Dans cette situation, l'espèce stable Red produite durant le balayage aller est présente à la surface de l'électrode et dans la couche de diffusion. Elle subit au cours du balayage retour la transformation inverse.

L'allure des voltampérogrammes cycliques selon le système rapide est représentée par la Figure. I-9(I).

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport $|I_{Pa} / I_{Pc}|$, d'autre part l'intervalle de potentiel ($E_{Pa} - E_{Pc}$). Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide.

*Pour un système rapide :

✓	$ I_{Pa} / I_{Pc} = 1$;
✓	$\Delta E = E_{Pa} - E_{Pc} = 0,565 / n$ (V à 25 °C), indépendant de v ;
✓	E_{Pa} et E_{Pc} sont indépendants de v ;
✓	I_p varie en $v^{1/2}$ (linéaire qui passe par l'origine) ;
✓	$ E_p - E_{P/2} = 0,565 / n$ (V à 25 °C) ;

Tableau I-1 : Caractéristiques d'un système rapide (réversible) en voltampérométrie cyclique à 25 °C.

I-7-1-2 Cas d'un système lent (irréversible).

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transfert électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir, l'équilibre à l'électrode, la loi de NERNST (11) ne s'applique donc plus. Cet état va modifier la morphologie des voltampérogrammes enregistrés. L'équation de la courbe $I = f(E)$ est obtenue, en introduisant dans la formule de **BUTLER-VOLMER** (14) les expressions des concentrations à la surface de l'électrode et des variations linéaires de potentiel.

L'expression du courant devient :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox}.b)^{1/2}.\chi(b,t) \dots\dots (21)$$

Où : $b = \alpha.n.F.v / RT$.

n : nombre d'électrons. α : étant le coefficient de transfert de charge.

χ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$ [19-20].

La variation de I en fonction de $(E - E_{1/2})$ est sous la forme d'un pic. La courbe passe par un maximum correspondant à $\chi_{\text{maxi}} = 0,28$ (le calcul numérique montre que χ présente un maximum égal à 0,28) [6]. E_p est alors appelé potentiel de pic.

L'expression du courant de pic devient alors :

$$I_{Pc} = -2.98.10^5.S.\alpha^{1/2}.n^{3/2}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2}.C_{Ox} \text{ (A à 25 °C)}. \dots\dots (22)$$

L'intensité I_{Pc} s'exprime en A si D est exprimé en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; S en cm^2 ; v en $\text{V}.\text{s}^{-1}$ et la concentration C_{Ox} en $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$.

Le potentiel de pic a pour expression :

$$E_{Pc} = E^0 - 2,3 \frac{RT}{\alpha.n.F} \left[\log\left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^0}\right) + \log\left(\frac{\alpha.n.F.v}{RT}\right)^{1/2} + 0,34 \right] \text{ (mV à 25°C)} \dots (23)$$

Il s'écarte d'autant plus de E^0 que k^0 est petite, et que la vitesse de balayage est importante. L'intervalle de potentiel entre les pics sera plus important que dans le cas d'un système rapide. Pour un système très lent il n'apparaît pas de pic retour, caractéristique d'un système totalement irréversible. L'allure des voltampérogrammes cycliques selon le système lent est représenté par la Fig. I-9(II).

* un système totalement irréversible :

<p>✓ $E_p - E_{P/2} = \frac{1,857.RT}{\alpha.n.F} = \frac{47,7}{\alpha.n}$ (mV à 25 °C) ;</p> <p>✓ $\frac{I_p}{v^{1/2}}$ constant lorsque v varie ;</p>
--

Tableau I-2 : Caractéristiques d'un système irréversible en voltampérométrie cyclique

I-7-1-3. Cas d'un système quasi rapide.

Dans le cas du système réversible précédent, les vitesses de transfert de charge, à tout potentiel, sont significativement plus grandes que la vitesse de transfert de masse, l'équilibre Nernstien est toujours maintenu à la surface de l'électrode.

Quand la vitesse de transfert d'électrons est insuffisante pour maintenir cet équilibre, mais qu'elle est suffisamment rapide pour que les contributions anodique et cathodique soient conséquentes, la réaction électrochimique est sous le contrôle mixte de la diffusion et de la cinétique de transfert de charge [20,22].

Le système mis en jeu est alors appelé système **quasi-rapide**.

Ce cas est complexe puisque le système peut être proche d'un des deux cas limites, système rapide ou système lent (irréversible). La position et la forme des voltampérogrammes dépendent :

- ✓ des vitesses relatives de transfert de charge, k° , de variation de potentiel et de vitesse de balayage v .
- ✓ du coefficient de transfert de charge, α , qui est généralement compris entre 0,2 et 0,7.

La valeur de α va influencer sur la symétrie par rapport à k° des pics anodiques et cathodiques. Dans la majorité des cas, $\alpha = 0,5$ (cas d'un voltampérogramme symétrique). Dans des conditions de faibles valeurs de v et de grandes valeurs de k° , le comportement du système apparaît comme celui d'un système rapide.

Quand v / k° augmente, les pics de réduction et d'oxydation se déplacent respectivement vers des potentiels plus cathodiques et anodiques, impliquant une augmentation de la différence de potentiels de pics, ΔE_p . La dépendance de ΔE_p vis-à-vis du transfert d'électron est utilisée pour calculer la constante de vitesse k° . Le calcul des valeurs de k° a été résolu par **NICHOLSON** [11] à partir des valeurs de $n \cdot \Delta E_p$ estimées à différentes vitesses de variation de potentiel, $n(E_{Pa} - E_{Pc})$ est tabulée en fonction de la variable adimensionnelle ψ (tableau 2).

$$\psi = \frac{(RT)^{1/2} \cdot k^\circ}{(n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \pi \cdot v)^{1/2}} \dots\dots\dots (24)$$

Ainsi, le courant du pic est donné par la relation :

$$I_{Pc} = -n \cdot F \cdot S \cdot C_{Ox} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot \left(\frac{n \cdot F \cdot v}{RT} \right)^{1/2} \psi(E) \dots\dots\dots (25)$$

Les critères caractéristiques du voltampérogramme enregistré pour un système quasi-rapide sont rassemblés dans le tableau I-3 qui suit.

$$I_{pc} = -2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox} \cdot K \cdot v^{1/2} \quad (\text{A à } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \dots (26)$$

K : Cte en fonction de (α) introduit par MATSUDA et NICHOLSON [20,22].

L'allure des voltampérogrammes cycliques selon le système quasi rapide est représenté par la Fig. I-9(III).

* un système quasi rapide (quasi réversible) :

- ✓ I_p augmente avec $v^{1/2}$ mais ne lui est pas proportionnel ;
- ✓ $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$ pour $\alpha = 0,5$;
- ✓ $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0,59$ (V) et augmente avec v ;
- ✓ E_{pc} varie vers les potentiels cathodiques lorsque v augmente ;

Tableau I-3: Caractéristiques d'un système quasi-rapide en voltampérométrie cyclique à 25°C.

ψ	$n(E_{Pa} - E_{Pc})$ (mV)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,50	105
0,35	121
0,25	141
0,10	212

Tableau I-4 : Variation de l'écart des potentiels de pics en fonction de ψ pour $\alpha = 0,50$ à 25°C , d'après [22].

H.MATSUDA et Y.AYABE [20] considèrent qu'un système est :

- ✓ rapide (réversible) lorsque $k^0 > 0,3 \text{ v}^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;
- ✓ lent (irréversible) lorsque $k^0 \leq 5.10^{-2} \text{ v}^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;
- ✓ quasi-rapide (quasi-réversible) pour les valeurs de k^0 intermédiaires

I-7-2 .Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus.

L'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi-infinie est de permettre, en partant d'une espèce électroactive en solution électrolytique, l'analyse des processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à partir de cette substance, lors de balayage aller-retour. Cette analyse s'effectue à partir des différents critères définis par les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de variation de potentiel ($E_{Pc}, E_{Pa}, E_{1/2}, \Delta E_p, I_{Pc}$ et I_{Pa}). Pour les systèmes électrochimiques simples (rapides, quasi-rapides et totalement irréversibles), voire la figure. I-10.

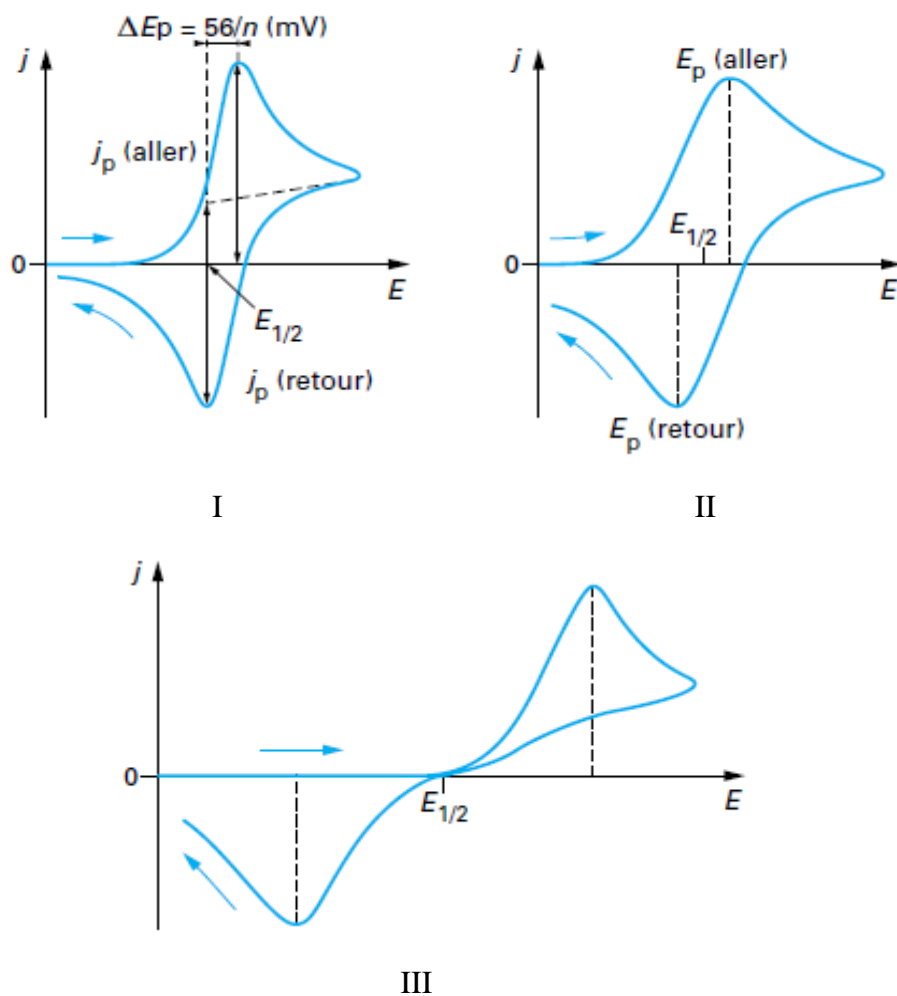


Figure I-9: Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

La méthode voltampérométrique cyclique est considérée comme la plus appropriée à l'étude des processus réactionnels en électrochimie. Les nombreux cas, sont résumés dans le tableau I-5.

Ou : C_r : chimique réversible ; C_r : chimique irréversible
 E_r : électrochimique réversible ; E_r : électrochimique irréversible

Transfert électronique et réaction chimique couplée	Symbole
$Z \leftrightarrow \text{Ox} \quad \text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$	C_rE_r
$Z \leftrightarrow \text{Ox} \quad \text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}$	C_rE_i
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red} \quad \text{Red} \rightarrow Z$	E_rC_i
$\text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red} \quad \text{Red} + Z \rightarrow \text{Ox}$	CATA
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red} \rightarrow \text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$	$\text{E}_r\text{C}_i\text{E}_r$
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$ $2\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + Z$	E_rCE_r Dismutation

Tableau I-5 : Mécanismes réactionnelles pouvant être déterminés par voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi infinie [20].

I-7-3. Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique).

I-7-3-1. Principe

Considérons une électrode à disque tournant Fig. I-10 où l'électrode proprement dite est constituée d'un disque centré à l'extrémité d'un cylindre isolant, cet embout venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement.

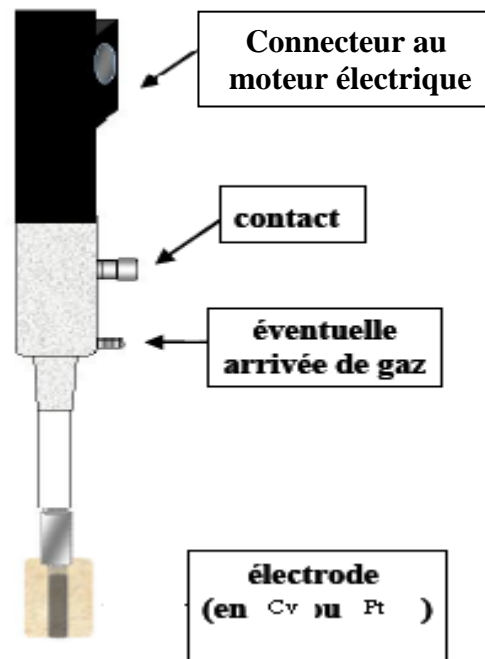


Fig. I-10 Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de Cv

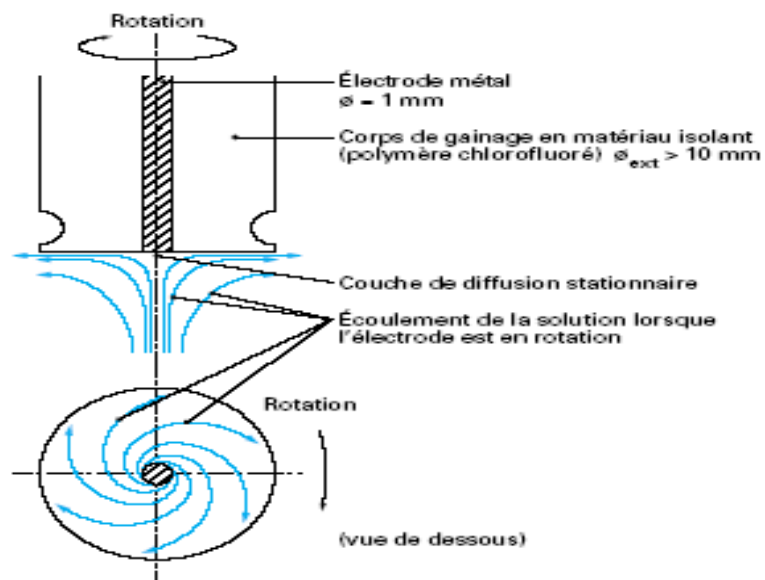


Fig. I-11– Schéma de constitution et de fonctionnement d'une électrode indicatrice disque-plan tournant (d'après [17-23])

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée Fig. I-11 [24]), permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci.

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes (Fig. I-12) :

- ✓ Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance δ (couche de diffusion) de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution $\partial c/\partial x = 0$.
- ✓ Une seconde au contact de l'électrode, d'épaisseur δ , dans laquelle il est admis qu'aucun mouvement de convection n'existe et que l'apport de matière est assuré uniquement par diffusion $\partial c/\partial x \neq 0$.

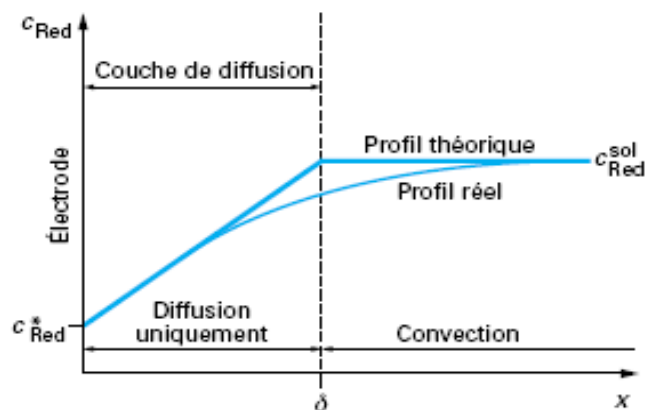


Fig. I-12 : Profil de concentration de l'espèce Red en fonction de la distance x de l'électrode.

Dans les conditions d'un régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique), il est aussi nécessaire de définir une couche dite de diffusion et d'épaisseur δ :

- pour $x < \delta$, le transport de matière est contrôlé uniquement par la diffusion ;
- pour $x > \delta$, la convection est telle que la concentration des espèces en solution est maintenue constante à la valeur. La figure I-13 montre le profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $Red - ne^- \leftrightarrow Ox$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où la substance est consommée par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire.

Cette situation définit un régime particulier d'apport de matière à l'électrode : le régime de diffusion convective stationnaire. L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ , est donnée par l'équation de **LEVICH** [25] :

$$\delta = 0,645 \cdot D_{Ox}^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \dots \dots \dots (27)$$

Cette épaisseur dépend donc à la fois de la vitesse de rotation de l'électrode ω (trs.s⁻¹), de la viscosité cinématique de l'électrolyte γ (g.cm².s⁻¹) et du coefficient de diffusion de Ox en solution, D_{Ox} (cm².s⁻¹).

La théorie hydrodynamique du dispositif à électrode tournante a permis à **LEVICH** d'établir l'expression du courant résultant de la réaction électrochimique. Le flux de Ox à l'électrode augmente avec η et devient maximum et constant lorsque C_{Ox}^{el} tend vers 0.

La vitesse de diffusion d'Ox dans la couche de diffusion δ , limite alors l'apport de matière. La constante de vitesse de diffusion s'exprime suivant :

$$k_{Ox}^d = \frac{D_{Ox}}{\delta} = 1,55 \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \dots \dots \dots (28)$$

Le courant de réduction obtenu tend, dans ce cas, vers une valeur maximale, I_{lim} (courant limite de diffusion), atteinte au potentiel correspondant à $C_{Ox}^{el} = 0$ et donnée, en tenant compte de l'équation (28), par l'expression :

$$I_{lim} = -1,55 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot C_{Ox} \cdot D_{Ox}^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \dots \dots \dots (29)$$

Pour un processus électrochimique simple, en faisant intervenir les flux de diffusion de Ox et de Red dans l'expression générale du courant (14) établit préalablement, l'équation du courant est la suivante :

$$I = \frac{I_{lim}}{1 + \frac{k_{Ox}^d}{k_{Red}^d} \cdot \exp\left[\frac{n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right] + \frac{k_{Ox}^d}{k^0} \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right]} \dots \dots \dots (30)$$

Pour établir les équations $I = f(E)$, il faut considérer la cinétique du processus de transfert d'électron comparée au processus diffusionnel, c'est-à-dire la valeur du rapport $\frac{k^0}{k_{Ox}^d}$.

I-7-3-2. Cas d'un système rapide (électrode tournante).

C'est le cas où $\frac{k^0}{k_{Ox}^d} > 20$. L'expression de la relation entre le courant et le

potentiel de l'électrode correspond à l'équation de **NERNST** :

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{n.F} \log \frac{k_{Red}^d}{k_{Ox}^d} + 2,3 \frac{RT}{n.F} \log \frac{I_{lim} - I}{I} \dots \dots \dots (31)$$

Lorsque le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le temps, la forme du voltampérogramme obtenu est sigmoïde comme l'illustre la figure (I-13) et présente un palier correspondant au courant limite de diffusion.

Dans le cas où $k^0 \gg k^d = (k^0 > 20 k^d)$, l'expression de la densité de courant (la relation de base de **Butler-Volmer**) prend la forme simplifiée suivante avec $j = I/s$:

$$j = nFk^d \frac{C_{Red}^{sol} \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) - C_{Ox}^{sol}}{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) + 1} \dots (32)$$

où la densité de courant n'est plus limitée que par les termes de transport de matière (D et d) et les facteurs thermodynamiques (E et E⁰). Le système électrochimique est dit rapide (l'étape cinétiquement limitante est celle de transport de matière et non pas le transfert électronique). Le développement de cette relation, en considérant les valeurs de la densité de courant limites j_{la} et j_{lc} en fonction de (E et E⁰) et conduit à l'expression du type équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{j - j_{lc}}{j_{la} - j} \dots (33)$$

Cette équation fait apparaître une valeur remarquable du potentiel, le potentiel de demi-vague, désigné par E_{1/2}, qui correspond à $j = j_{la}/2$ (si on considère la vague d'oxydation ou $j_{lc}/2$ dans le cas de la vague de réduction). En effet, pour cette valeur particulière de j, on obtient E_{1/2} = E⁰. Il est important de noter que cela est vrai uniquement si on considère D_{Red} = D_{Ox} = D. On remarque alors que le potentiel de demi-vague cathodique et le potentiel de demi-vague anodique sont identiques et égaux à E⁰ (figure I-15) [25].

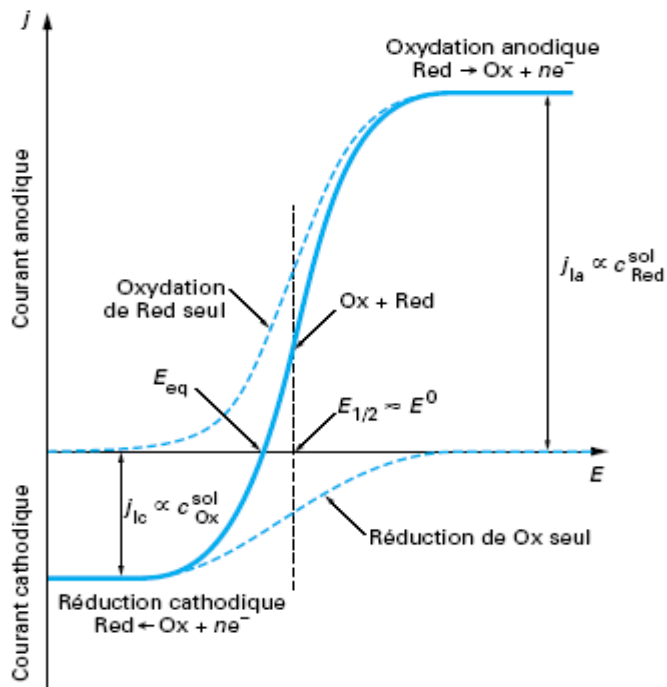


Fig. I-13: Courbe courant-potential en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + ne^-$

I-7-3-3. Cas d'un système lent (électrode tournante) :

Dans le cas où $k^0 \ll k^d$, le système électrochimique est dit lent. L'équation de la courbe $j = f(E)$ peut être exprimée sans prendre en compte la réaction inverse à partir de l'un seulement des deux termes de la relation de **Butler-Volmer**.

Si on considère le cas de la réaction ($\text{Ox} + ne^- \leftrightarrow \text{Red}$) où Red et Ox sont tous les deux présents en solution (avec un rapport $C_{\text{Red}}^{\text{sol}} / C_{\text{Ox}}^{\text{sol}} = 3$), l'allure du voltampérogramme est représentée sur la figure. I-14. On distingue sur ce voltampérogramme trois régions :

1. **Région (a)** où $j < 0,05 j_{la}$. Dans ce cas $C_{\text{Red}}^* \approx C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$, (et il en est de même pour Ox) et le transport de matière a peu d'effet sur C_{Red}^* . (j) est alors défini par la relation de **Butler-Volmer** simplifiée (équations (33) et (34)) et le processus électrochimique est contrôlé uniquement par la cinétique de transfert de charge. Cette zone correspond au domaine d'application de la relation de **Tafel**. Les conditions d'application sont $C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$ ou $C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$ élevées ou η sont relativement faibles ($100/\eta$ à $200/\eta$ mV).

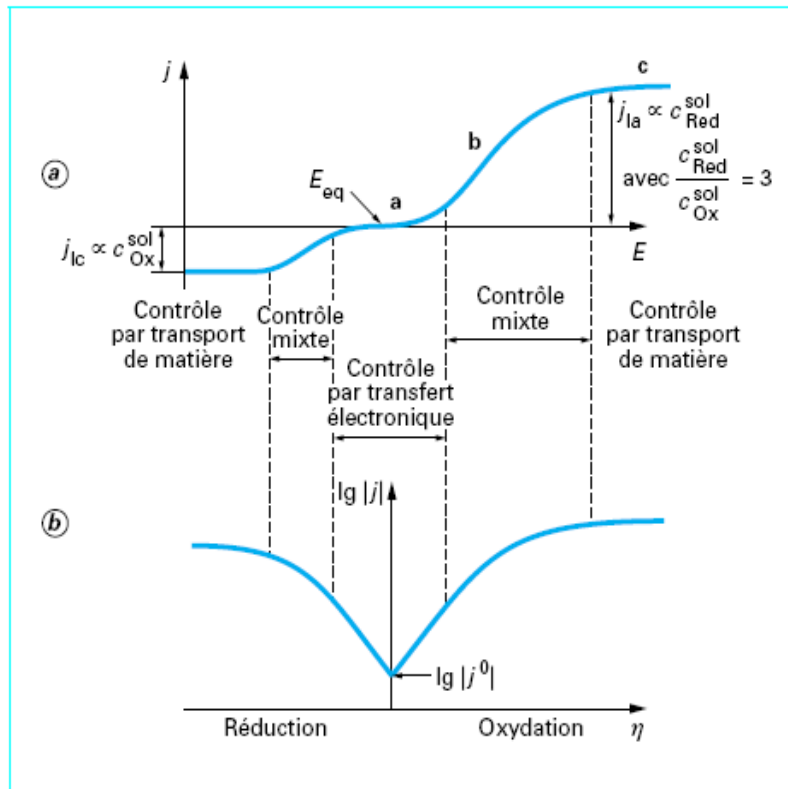


Fig. I-14 : Courbe courant-potiel en régime de diffusion convective stationnaire pour un système lent $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$ (a) et représentation $\lg(j) = f(\eta)$ pour le même système (b).

2. Région (c) où η est très élevée. Dans ce cas, l'étape cinétiquement déterminante est le transport de matière. La réaction de transfert de charge est plus rapide que la diffusion et $C_{\text{Red}}^* = 0$. La valeur de la densité de courant limite est donnée par la relation de **Levich** (équations (30) et (31)). Elle ne dépend plus que des conditions hydrodynamiques.

3. Région (b). Dans ce cas, C_{Red}^* varie de 5 % et 95 % de $C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$ et le transport de matière est essentiel afin de maintenir constante.

Au contraire de ce que donnent les systèmes rapides, vague anodique et vague cathodique présentent pour les systèmes lents une différence de potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, d'autant plus importante que le système est plus lent :

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_a - (E_{1/2})_c = \frac{0,058}{n} \left(\frac{1}{1-\alpha} \log \frac{k_{\text{Red}}^d}{k^0} + \frac{1}{\alpha} \log \frac{k_{\text{Ox}}^d}{k^0} \right) \dots (34)$$

Si l'on admet $\alpha = 0.5$ et $k_{\text{Red}}^d = k_{\text{Ox}}^d = k^d$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,23}{n} \log \frac{k^d}{k^0} \dots (35)$$

Par exemple, avec $n = 1$: $\Delta E_{1/2} = 230$ mV pour $k^0 = 0,1 k^d$, $\Delta E_{1/2} = 460$ mV pour $k^0 = 10^{-2} k^d$ etc. La figure 12 montre l'évolution des vagues anodique et cathodique du voltampérogramme pour un mélange équimolaire Ox + Red, calculée en fonction du rapport k^0/k^d [25].

Chapitre II

Théories sur la polymérisation et l'électropolymérisation de PANI

II.1. Introduction

Les polymères ont pris depuis 1 siècle une importance de plus en plus grande dans les objets qui nous entourent. On pourrait qualifier le 20^{ème} siècle "d'âge du plastique [26] On retrouve les polymères justement dans ce qu'on appelle les plastiques, mais aussi les textiles, les peintures, les colles...jusqu'aux matériaux composites ultra performants [27]

Tous ces polymères (Schéma. .II-1) sont préparés en général en solution, par l'action d'un réactif oxydant ou réducteur sur le motif monomère. Le polymère formé pourra être soluble dans le milieu de synthèse, ou apparaîtra sous forme d'un précipité. Dans le cas de la polyaniline, il s'agit d'une polymérisation oxydative, en milieu aqueux, donnant un précipité.

La particularité de cette polyaniline, par rapport aux polymères les plus souvent étudiés (polyamide, polyesters,...), est tout à fait remarquable : c'est un polymère conducteur

de l'électricité (Tableau. II-1). De ce fait, il peut aussi s'obtenir par une autre voie de synthèse : la

Matériau	Conductivité(S/cm)
----------	--------------------

voie

électrochimique [28]

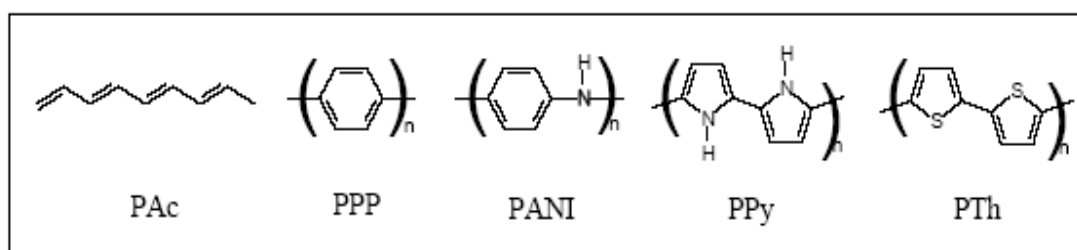


Schéma II-1 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.

PAc : Polyacétylène, **PPP** : Poly (p-phénylène), **PANi** : Polyaniline, **PPy** : Polypyrrole, **PTh** : Polythiophène

Cuivre	5.8×10^5
Or	4.1×10^5
Polyacétylène	$10^3 - 10^5$
Poly (nitrure de soufre)	$10^3 - 10^4$
Poly (p-phénylène)	10^3
Poly (p-phénylènevinyle)	10^3
Polyaniline	$10^2 - 10^3$
Polyperrole	$10^2 - 10^3$
Polythiophène	10^2

Tableau II-1 : Conductivités des métaux et des polymères dopés
D'après [29]

II-2 La Polyaniline

II-2.1 Historique

Le polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine (Schéma. II-2) qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique [30-31] et l'autre électrochimique [32-33]. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

Bien que la méthode électrochimique s'avère utile pour obtenir le polymère sous forme de film, on utilise généralement un oxydant chimique pour produire facilement de grandes quantités de polyaniline sous forme de poudre. Dans chacun des cas, le produit final est le résultat d'un couplage préférentiel tête-queue entre les molécules oxydées d'aniline [34].

C'est en 1862 que Letheby synthétisa pour la première fois le polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline dans une solution aqueuse acidifiée, ce qui donna lieu à la formation d'une poudre verte très foncée [23]. Evidemment, le produit synthétisé à cette époque ne fut pas reconnu comme une macromolécule mais on utilisa alors le polyaniline comme colorant. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Wood Head

reprisent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec *le persulfate d'ammonium* $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (dans ce travail, nous reprendrons cette méthode, encore utilisée de nos jours) [35]. Le groupe de Surville montra en 1968 les propriétés " redox" du polyaniline et l'influence de l'eau sur sa conductivité [36].

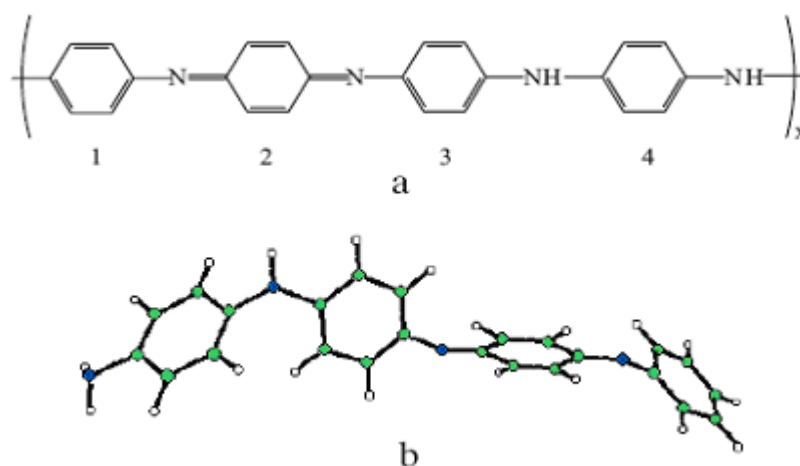


Schéma II-2: formule général de la forme polyaniline emeraldine base (a) et leurs structures calculées (b). [37]

La découverte des polymères conducteurs en 1977 créa un grand engouement au sein de la communauté scientifique pour le polyaniline de sorte qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriqué avec une cathode de polyaniline [38]. En 1992, Cao et coll trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper le polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur et soluble dans plusieurs solvants organiques ce qui permit d'alimenter les recherches sur le polyaniline jusqu'à nos jours [39]. C'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANI comme un nouveau polymère conducteur. MacDiarmid est le prix Nobel de Chimie 2001, pour ces travaux.

A l'aube du 21ème siècle, il y a toujours un intérêt marqué pour le polyaniline et les 7500 publications en 1999 sur ce polymère en témoignent. Parmi les polymères conducteurs connus, le polyaniline demeure le polymère le plus intéressant en raison de son faible coût de

production, de son comportement électrochimique particulier et de sa bonne stabilité chimique et thermique.

A l'état neutre, le polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'il peut exister sous trois formes distinctes dépendamment de son degré d'oxydation (Schéma. II-3). Les différents états d'oxydation du polyaniline sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées au polyaniline. Le polyaniline **leucoéméraldine** est la forme complètement réduite du polyaniline et ce dernier est alors uniquement constitué d'unités **benzénoïde**.

Lorsque le polyaniline est partiellement oxydé (50% oxydé, 50% réduit), nous sommes en présence d'un polymère possédant autant d'unités **benzénoïde** que d'unités **quinoïde**. Dans ce cas, on nomme le polyaniline **éméraldine base**.

Enfin, le polyaniline **pernigraniline** est le polymère complètement oxydé, possédant uniquement des unités **quinoïde** sur toute la chaîne polymère.

Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes leucoemeraldine, emeraldine base, emeraldine sel : conducteur électronique et pernigraniline suivante :

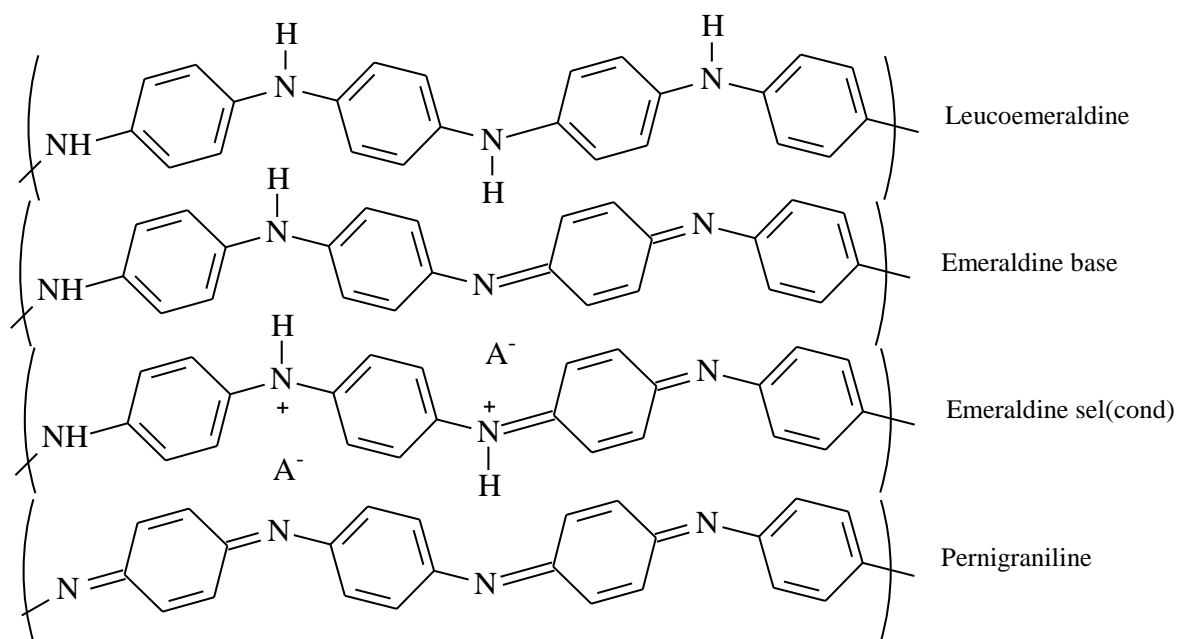


Schéma II-3: Représentation des principales formes de polyaniline.

II-2.2 Propriétés

Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. Il s'agit cependant d'une approximation grossière. Sachant cela, il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Sans rentrer dans le détail, ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PANI. [24]

II-2.3 Applications

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer :

- le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- optique non linéaire ; transistors organiques
- protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates)

II-3 Synthèse de la Polyaniline

Depuis une vingtaine d'années, les polymères conducteurs électroniques sont l'objet de nombreuses études, étant donné leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur.

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle de la plupart des autres polymères conducteurs. Ce matériau peut en effet être préparé à divers états d'oxydation. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques en fait un composé unique dans cette famille.

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour les polyanilines, étudiées et optimisées depuis une vingtaine d'années.

Cependant, ces synthèses électrochimiques ne sont pas applicables à une échelle industrielle car les polymères sont déposés sur des substrats conducteurs, ce qui ne peut être réalisé que sur des substrats de petite taille. En revanche, les synthèses chimiques conduisent à des polymères sous forme de poudres, ce qui permet une mise en œuvre dans des électrodes de grandes tailles, et rend un éventuel passage à production industrielle plus simple. [25].

II-3.1 Polymérisation chimique

II-3.1.1 Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline

Il s'agit d'une réaction en milieu homogène Schéma II-4, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constitue une seule et même phase. La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, en milieu aqueux acide HCL, pour un pH de 1 à 3.

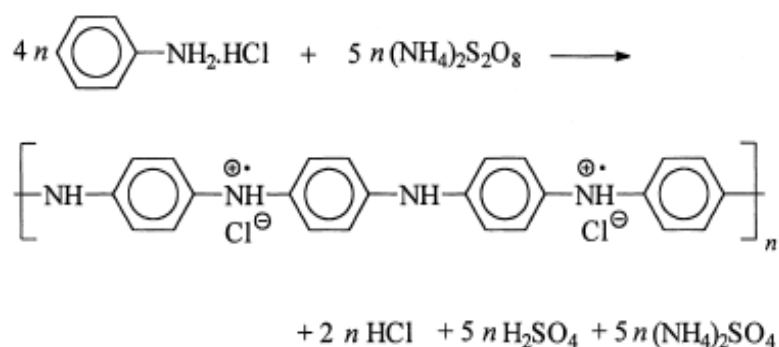


Schéma II-4: Réaction de polymérisation chimique de l'aniline HCL. [40]

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) [41-42].

II-3.2 Polymérisation électrochimique.

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polymères sont très utilisées [43-44]. Elles permettent une grande précision de contrôle de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes: une électrode de travail (ET) qui sert à

oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant (Figure II-1).

Plusieurs types de contre-électrodes ont été utilisés: une électrode de graphite ou de platine a des surfaces d'ordre de mm^2 pour les différentes études en voltamétrie cyclique. L'électrode sur capacitive de graphite (CE), peut stocker une grande quantité d'électricité pour les tests de voltamétrie cyclique. L'utilisation de ces dernières électrodes permet de limiter la variation en potentiel de la contre-électrode et d'éviter ainsi la dégradation de l'électrolyte sur ces électrodes. [45-46]

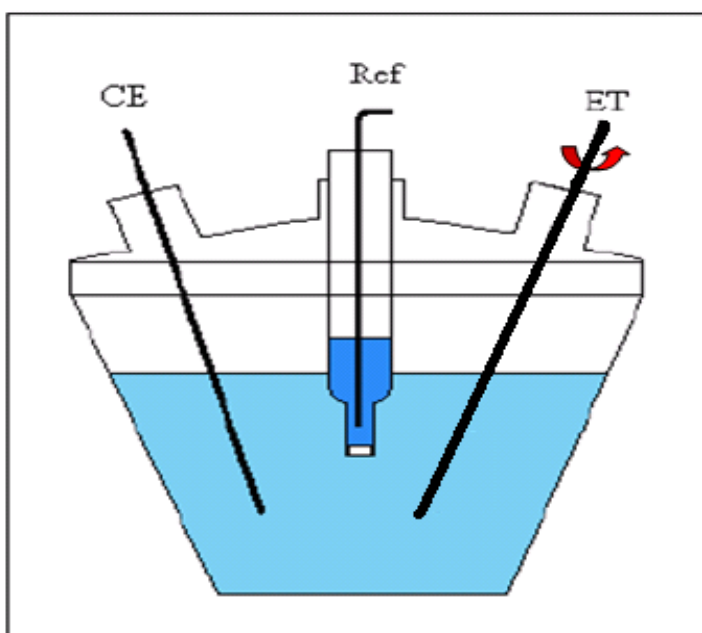


Fig. II-1: schéma d'une cellule électrochimique pour l'électrosynthèse de polyaniline

La synthèse électrochimique de la Polyaniline se fait par l'oxydation de l'aniline en milieu aqueux acide et/ou organique-aqueux. L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb, carbone vitreux (Cv)... à courant constante, à température ambiante on utilisant la voltampérométrie cyclique.

Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation anodique électrochimique de monomères (aniline) [47] à la surface de l'électrode de travail, ce qui crée autour de l'électrode une couche de monomères sous forme de radicaux cations (Le schéma de la polymérisation de L'aniline chapitre IV). L'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux cations tête-queue, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons [14].

Le dimère est ensuite réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation, et ainsi de suite ... Lorsque les

chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et forment un film. Cependant, plus le film est épais et plus la chute ohmique est importante entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/solution [48].

La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation. Cette limitation est assez importante car les épaisseurs maximales sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [48-50].

II.3.2.1 Electropolymérisation de PANI par la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, est une des méthodes électrochimiques transitoires les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps, avec des vitesses de polarisation (vitesse de balayage positive ou négative) comprises entre 0.01 et 100 V/s, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est Montage de Fig. II-1 [51]. Les mesures d'électrochimie ont été réalisées à l'aide d'un dispositif à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode de G et une électrode de référence ECS saturée. Cette méthode permet notamment :

- D'apprécier le degré de réversibilité des systèmes étudiés.
- Déterminer le mécanisme à l'électrode notamment dans les cas d'association des réactions chimique (mécanisme EC, EE, ECE,...).
- Déterminer les constantes de vitesse des réactions électrochimique trop rapides.

Notre tracé d'électropolymérisation (Fig. II-2) est un bon exemple démonstratif, dont la solution est agitée pendant 20 minutes avant l'enregistrement. Le tracé de l'électrode PANI/Cv (carbone vitreux) que nous avons synthétisée est en accord avec la littérature. Les films obtenus sont peu épais et bien ordonnés, comparés aux films formés par l'oxydation chimique de l'aniline [52].

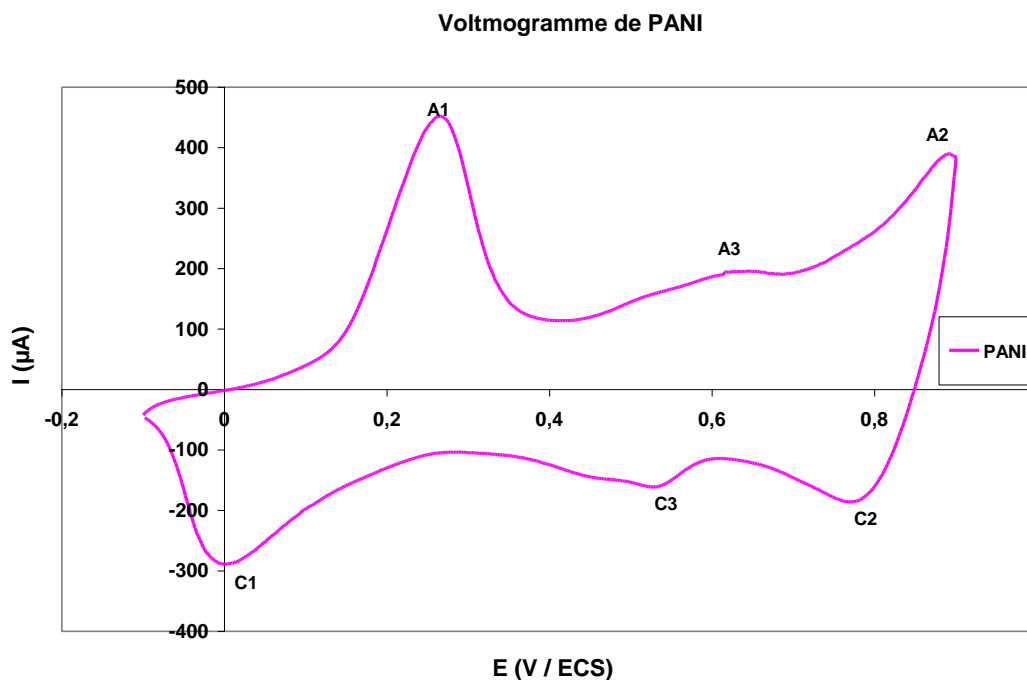


Fig. II-2 Voltamogrammes cycliques de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H₂SO₄, sur électrode Cv ; la vitesse de balayage 0.5 vs⁻¹/ ECS.

La formation électrochimique d'un film polymérique peut se faire en régime potentiostatique, potentiodynamique ou par une méthode impulsionnelle. Ces différentes méthodes ont été évaluées pour l'électropolymérisation de l'aniline. Les films obtenus en mode potentiodynamique (par un balayage en potentiel) sont relativement homogènes et compacts [53].

II.4. La coulométrie

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Elle permet par ailleurs, dans l'industrie chimique, la séparation d'éléments ou la synthèse de composés chimiques. La matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles dans la solution.

La coulométrie est une technique d'électrolyse à des fins soit d'étude de réaction soit d'analyse soit de synthèse (opérant sur des quantités importantes de substrat) et qui consiste en la détermination de la quantité d'électricité consommée au cours d'une réaction électrochimique Q pour électrolyser une masse m de substrat.

Elle est généralement associée à une méthode indicatrice permettant de suivre l'évolution de la réaction $Q = n F m/M$

M : masse molaire du produit électroactif.

n : nombre des électrons mis en jeu.

F : faraday = 96500 (moles d' e^-).

Dans les deux cas ; il faut que l'électrolyse soit totale et le courant complètement efficient (pas de réaction parasite) [54].

Partie II

Partie expérimental et méthodes

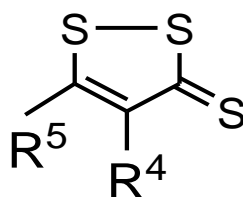
Chapitre III

Comportement électrochimique de quelques cycles Dithioliques

III.1. Les Dithiole-Thiones

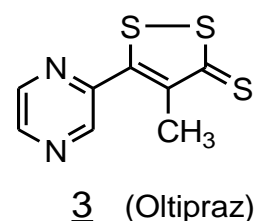
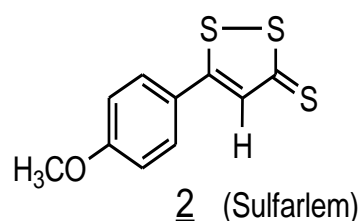
III-1.1 Introduction

Les dithiole-1,2 thiones-3 sont des composés hétérocycliques de formule générale (1). Ils sont obtenus par des réactions de sulfuration de divers précurseurs, à l'aide du soufre ou de P_4S_{10} [54]



1: formule générale des dithiole-1,2 thiones-3

Lors de ces réactions, des groupements chimiques contenus déjà dans les réactifs de départ viennent occuper les seules les positions 4 et 5 des dithioles-1,2 thione-3. Un certains nombre d'entre eux ont fait l'objet de brevet dans divers domaines d'applications tels que : inhibiteur de corrosion, fongicide et matériaux cathodiques pour accumulateurs [55] Comme les dithiol-1,2 thione-3 ne s'oxydent pas à l'air, ils sont utilisées comme des antioxydant dans les carburants et des huiles de grissage. [45] La para-méthox-phénle-5 dihiole-1,2 thione-3 (2 SULFARLEM[®]) et la méthyl-4(pyrazinyl-2)-5dithiole-1,2 thione-3 (3OLTPRAZ[®]) sont connus depuis longtemps pour leurs propriétés thérapeutiques respectivement Cholérétiques et antibilharziennes et autres... [56].



III.1-2. Propriétés physiques :

Les plus parts des dithiole-1.2 thione-3 sont des cristaux colorés, ceux qui sont substituées par des composés aromatiques ont des couleurs entre rouge et orange et ont des T°de fusion supérieur a ceux substitués par des composés aliphatique qui ont la couleur jaune.

Les plus lourds d'entre eux sont des huiles ; Elles sont très stable thermiquement, et sont inodore. La plus part des dithiolethiones sont insolubles dans les solvants polaire et peu soluble dans les solvants aliphatique et soluble dans les hydrocarbures aromatiques et dans l'acide sulfurique concentré [54].

III.1-3. Propriétés spectrales :

Les dithiole-1.2 thione-3 absorbent dans le visible et l'ultraviolet (UV/VIS) par l'apparition des bandes intenses ver [225, 250, 335, et 417 μm]. [56], et absorbent dans l'infrarouge (IR) en ces types d'absorptions C = S (1050-1200cm), C-S (2550-2600) et S-S (500-540).

L'étude spectrale par (RMN 1H) de 4 ou 5-phenyle dithiole-1.2 thione-3 a bien prouvé l'aromatisation de cycle dithiolique dont les protons appartiens au cycle apparaissent comme un pic dans la zone [6.86 à 8.27 ppm], et la transition de proton de la position 5 est plus grand que celle de la position 4 de cycle dithiolique.

III.1-4. Structure cristalline :

La structure cristalline des dithiole-1.2 thione-3 a été étudié par Zaslovski et Kodroshov. et prouvé par la suit par RX. C'est grâce aux analyses faites par Kehle et Jefery sur ces structures que les longueurs des liaisons C=C, C=S et S—C ont été déterminés exactement. [56] voire la figure : III-1.

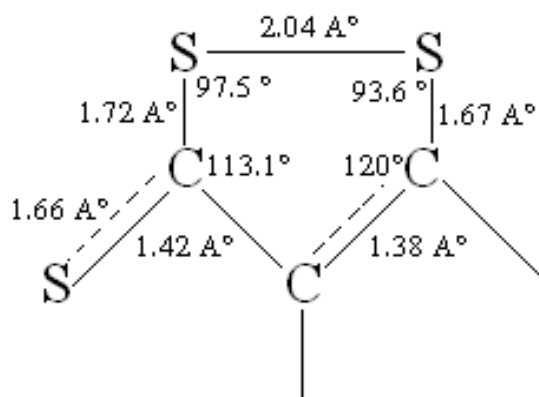


Figure. III-1: Distances et angles des dithioles-1,2 thione-3 D'après [57]

III.1-5 Propriétés électrochimiques :

Beaucoup des études et des analyses par des méthodes électrochimiques ont été effectuées sur les propriétés oxydo-reductrices des dithiolethiones **Figure:29** substitués en position 5 par des groupements non électroactifs (aryle ou alkyle). [45]. D'une manière générale, le comportement cathodique habituel de ces composés en milieux organiques (DMF) peut être décrit par une réduction à deux électrons, chimiquement réversible, conduisant aux dianions après l'ouverture de cycle dithiolique (Schéma III-1) [45].

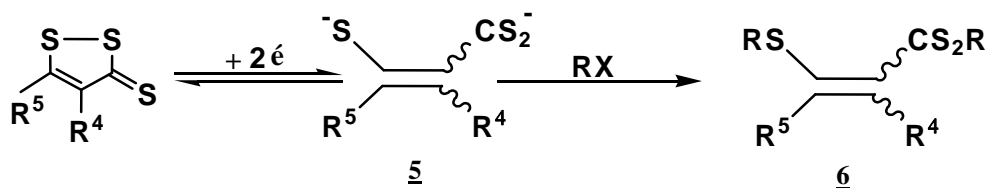


Schéma III-1

Parker et Al [46] ont montré à l'aide de la voltammétrie cyclique et la coulométrie que l'oxydation de certains dithiole-1.2 thione-3 substitués en position 5 par des groupements non électroactifs (aryle ou alkyle), conduit d'une manière chimiquement réversible (Schéma III-2) au dications (bis-dithiolylium).

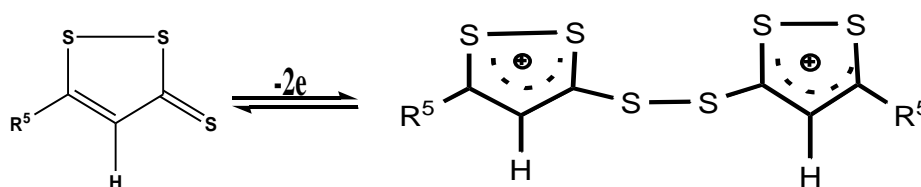


Schéma III-2

D'une manière générale, la réduction à deux électrons des dithiole-1.2thiones-3 peut être résumée par un processus global conduisant aux dianions après l'ouverture de cycle dithiolique comme le montre le cas au dessous (Schéma : III-3) [46].

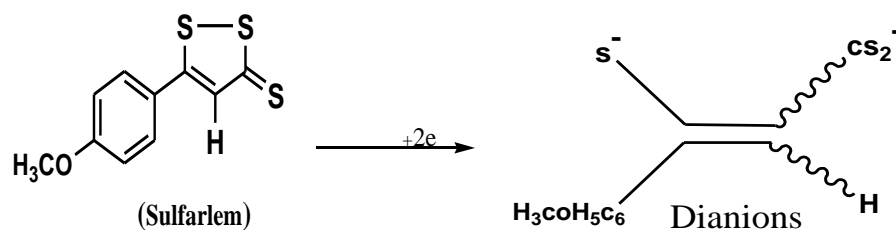


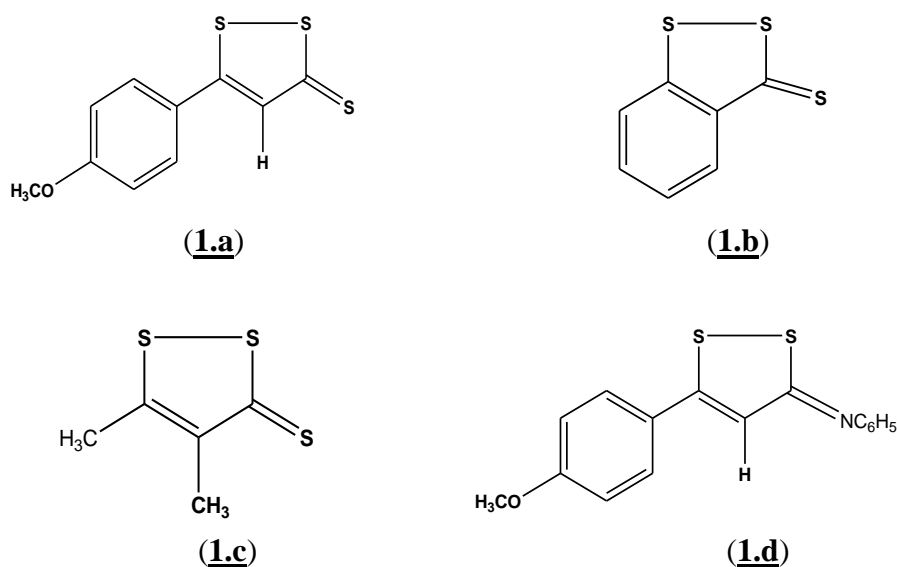
Schéma III-3

III.2 Comportement cathodique de certain 5-phenyl-1.2 dithioles substitués en position 5 :

Nous présentons dans ce chapitre de 2^{em} partie, les résultats de l'étude du comportement cathodique, en milieu aprotique (DMF), sur électrode de carbone vitreux. Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre une étude électrochimique de dithiolethiones

substitués en position (5) par groupements non-électroactifs, afin d'établir les influences électroniques des substituant et du cycle dithiolique.

Les composés **(1.a)**, **(1.b)**, **(1.c)** et **(1.d)** (leurs synthèses situées au références) substitués en position (5) dont la réduction a deux électrons de ces composés s'effectue avec l'ouverture chimique réversible de cycle dithiolique d'après l'hypothèse proposée par le groupe (Pr.Saidi ; Pr.Darchen et Pr ;Tallec) [60].



- (1.a)** = 5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem®). [47]
(1.b) = Benzodithiolethione. [49]
(1.c) = 4-5-diméthyle-1,2-dithiole-3-thione. [55]
(1.d) = 3-Aminophényle-5-(4-Méthoxyphényle) -1,2dithiole . [61]

Fig. III-2 : les dérivés dithioliques utilisés dans cette étude.

III.2-1. Etudes voltammétrique.

Nous appliquerons, dans un premier temps, la voltampérométrie à l'étude du comportement électrochimique de quelques dithiolethiones et l'électropolymérisation de l'aniline en présence de ces composés dithioliques.

Cette étude de comportement cathodique à été effectuée en utilisant la voltamétrie dynamique et stationnaire à électrode en carbone vitreux en faisant référence (Sur une électrode tournante Cv, 2,5mM de DTT, DMF 0,1M de nBu₄NF₄B, en présence de 2.5 Mm de Ferrocène à $\nu=0,1 \text{ V.s}^{-1}$) à l'oxydation mono-électronique réversible de Ferrocène (Schéma III.9). Les dithiols ont été prisés dans un milieu aprotique DMF, dans une cellule a trois électrodes : électrode de travail en Cv ($\varnothing=2\text{mm}$), de référence ECS et l'auxiliaire en graphite-borre. La vitesse de balayage dans l'intervalle de potentiel [-1,5V, +0,5V] est de 100mv/s, sous pression normal et atmosphère d'azote.

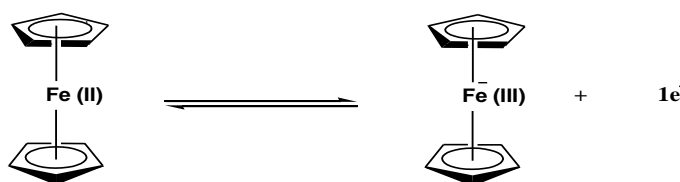


Schéma : III-4 : Oxydation mono électronique réversible de la ferrocène

III.2.1.1. Résultats et discussions

Cette partie spectrale, a été faite au laboratoire d'électrochimie à l'université de Renne I, mais l'étude électrochimique et l'interprétation de ces voltomogrammes sont réalisées au niveau des laboratoires de VPRS et d'électrochimie de l'université d'Ouargla.

Remarque : les résultats coulométrique (n^{bre} des électrons) sont effectués à l'aide d'une électrode tournante en Cv ($\varnothing=2\text{mm}$) en faisant référence à oxydation mono électronique réversible du ferrocène.

-1. Comportement cathodique de 5-p-méthoxyphény-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem[®]) (1.a).

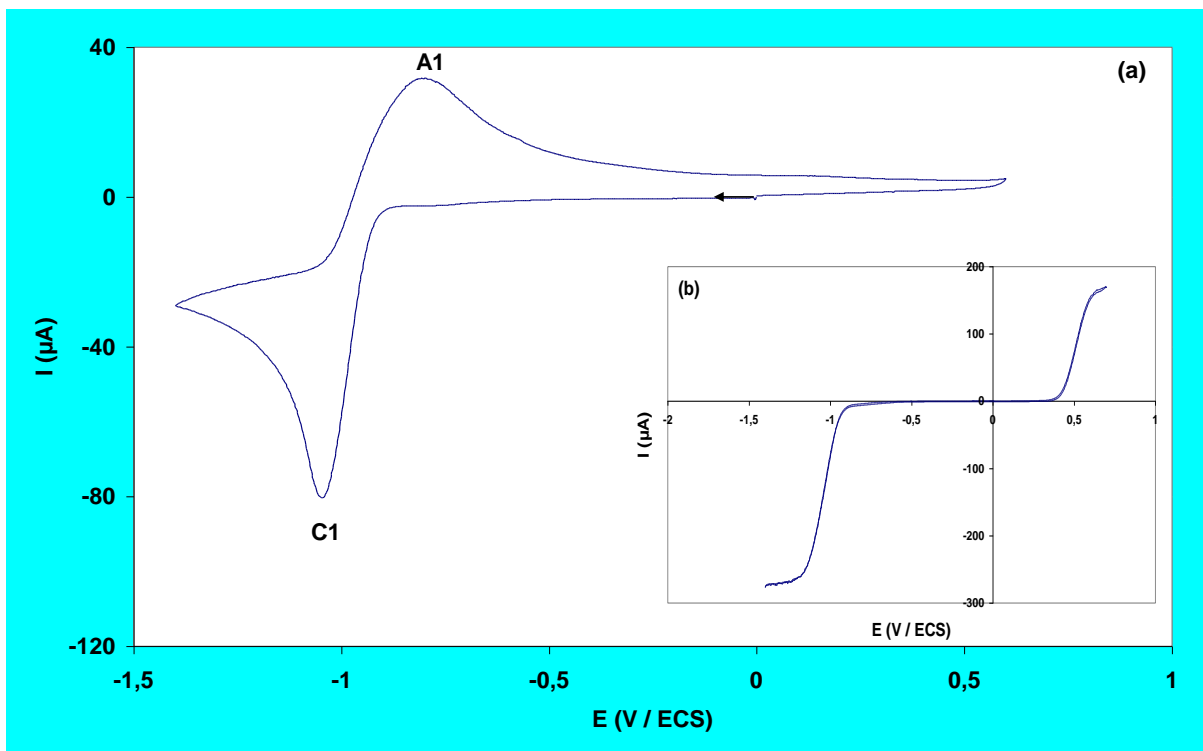


Fig. III-3 : Voltamogramme de **1.a** (concentration *DTT* 2.5 mM ; milieu 20ml *DMF-Bu₄NBF₄* 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)

-2.Comportement cathodique de Benzodithiolethione (1.b).

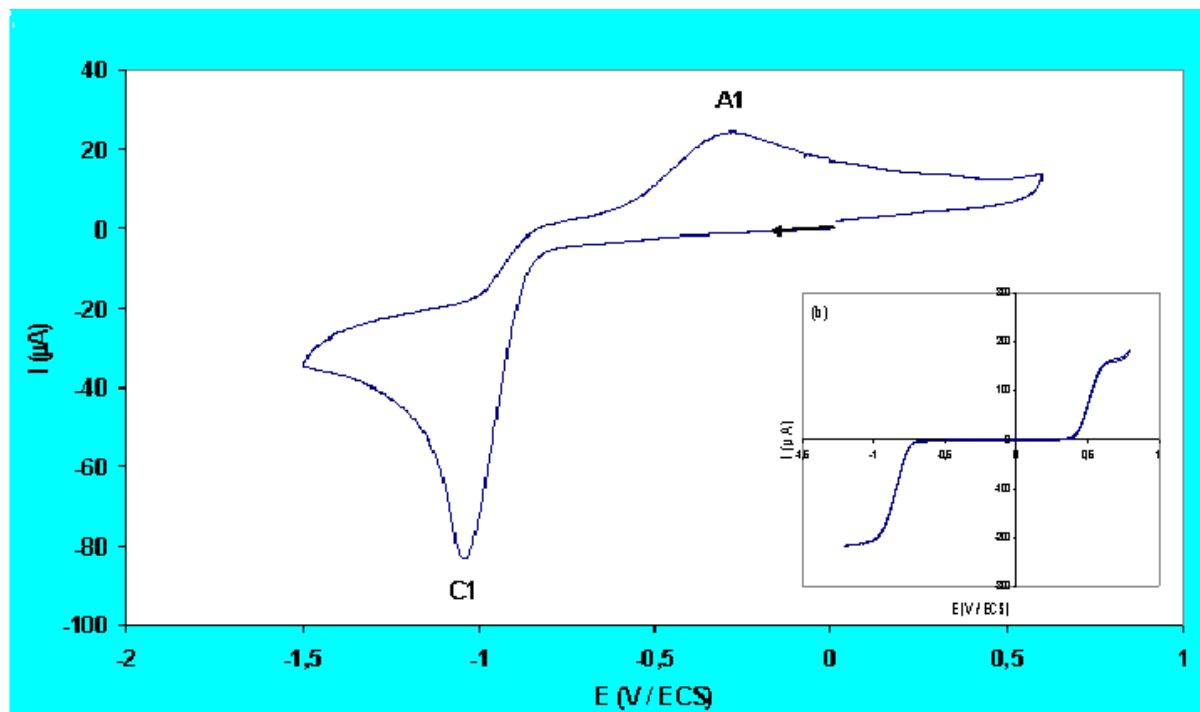


Fig. III-4 : Voltamogramme de **1.b** (concentration *DTT* 2.5mM ; milieu 20ml *DMF-Bu₄NBF₄* 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)

-3.Comportement cathodique de 4-5, diméthyle-1,2-dithiole-3-thione (1.c).

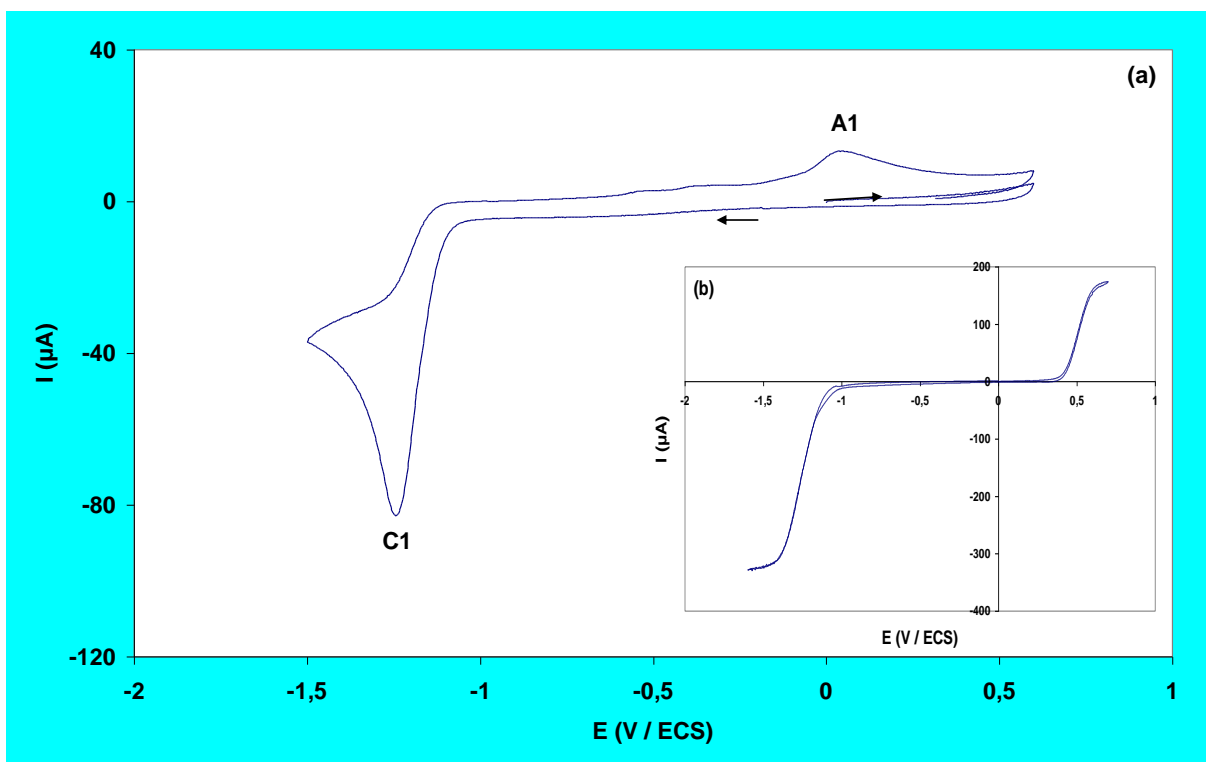


Fig. III-5 : Voltamogramme de **1.c** (concentration DTT 2.5 mM ; milieu 20ml DMF-Bu₄NBF₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 100mV/s)

-3.Comportement cathodique de 3-Aminophényle-5-(4-methoxyphényle)-1,2dithiole (**1.d**).

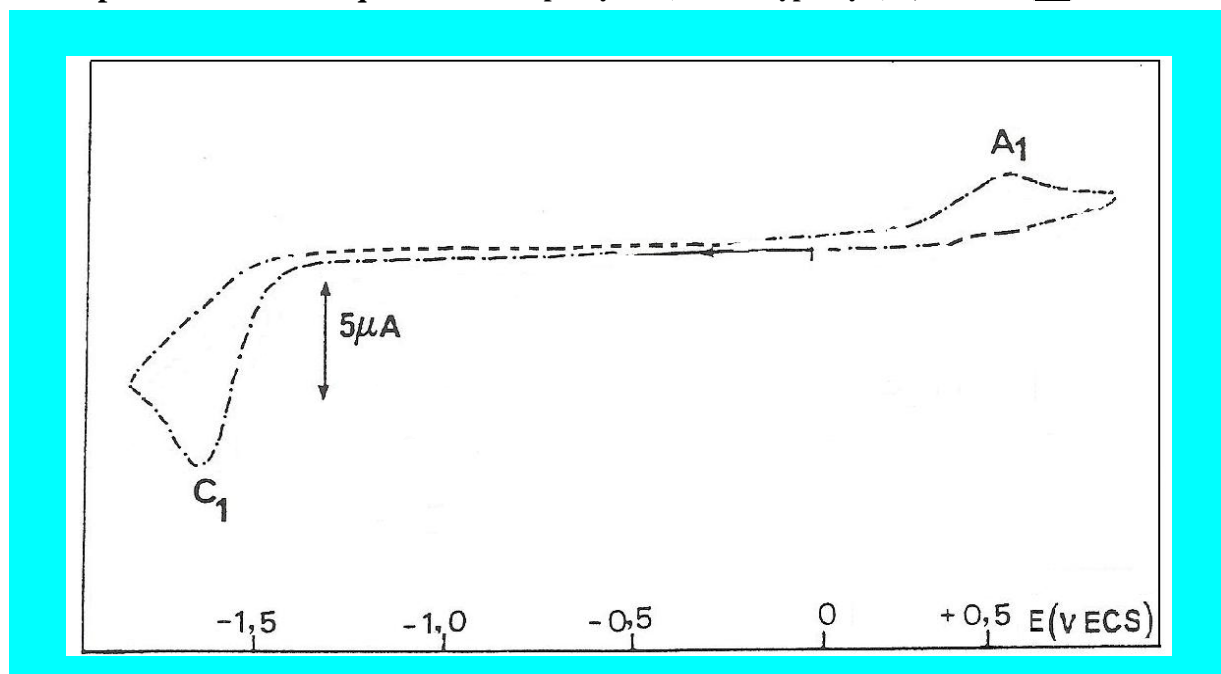


Fig. III-6 : Voltamogramme de **1.d** (concentration DTT 2 mM ; milieu 20ml DMF-Bu₄NBF₄ 0.1M; 20°C ; électrode C v ; Vitesse de balayage 500mV/s)

III.2-2. Comportement cathodique (Réduction) des composés dithioliques **a**, **b**, **c**, et **d** :

D'une manière générale, le comportement cathodique des dithiolethiones, **a**, **b**, **c**, et **d** implique un transfert biélectronique (n^{bre} des ϵ entre [1,55-1,91]), en une étape, cette réduction correspond à une ouverture chimiquement réversible du cycle dithioliques.

-Il a été vérifié sur électrode tournante que le processus cathodique des dithioles étudiées est contrôlé par la diffusion.

-La réduction à deux électrons des dithiole-1.2 est établie en faisant référence à réduction mono électronique réversible de ferrocène.

La réduction à deux électrons des dithiole-1.2 thione-3 (**a**, **b**, **c**, et **d**) sur électrode fixe de carbone vitreux (Cv) présente une première étape de réduction dont l'intensité (I_p) correspond à un processus biélectronique comme montre le tableau III-1 :

Composés	Epc1 (mv ECS)	Ipc1 (μ A)	EpA1 (mv ECS)	IpA1 (μ A)	n ($N^{bre} \epsilon$)
a	-1235	79.99	-991	43.63	1.91
b	-1044	29.09	-298	89.08	1.78
c	-1256	81.81	+53	14.54	1.88
d *	-1640	09.3	+540	03.4	1.55

Tableaux III-1: Valeurs caractéristiques des Voltammogrammes des composés dithioliques (**a**, **b**, **c**, et **d**)

La réduction à deux électrons de (**a**) conduit certainement selon un processus chimiquement réversible aux dianions.

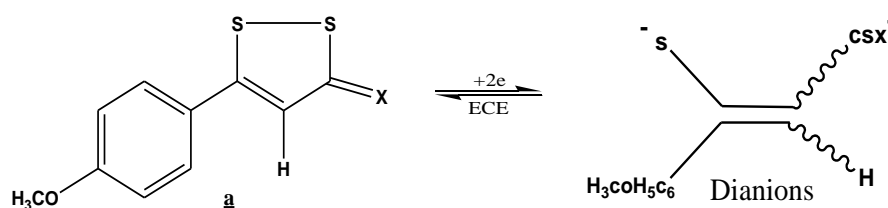


Schéma III-5: La réduction à deux électrons de (**a**) ($X = S$ ou NC_6H_5)

Les résultats de l'étude voltampérométrique, rassemblés dans le (tableau : III-1) nous conduits au ces observations :

-
-
- 1. Le groupe électrodonneur (p-méthoxyphényl-) rend la réduction des composés (**a**) plus difficile de (-1235 mV) que celle de (**b**) à -1044 mV.
 - 2. La facilité de réduction des 5-p-méthoxyphényl-1,2dithiole-3thione (Sulfarlem[®]) dépend de la nature de l'hétéroatome situé sur la position (3) de cycle dithiolique.
 - 3. Le remplacement de groupe (p-méthoxyphényl-) par le groupe benzo déplace le potentiel de réduction de -1235 mV vers la valeur -1044 mV.
 - 4. Le groupe donneur (Diméthyl-) rend la réduction des composés (**c**) légèrement difficile (-1256 mV) que (**a**) -1044 mV et difficile que celle de (**b**) -1044 mV
 - 5. Le remplacement du groupe Thioxo de Dithioles (**a**) par un groupe phénylamino (**d**) déplace le potentiel de réduction d'environ -700 mV vers les valeurs les plus négatives.

III.3. Mécanisme de réduction des dithiolethiones.

III.3-1. Processus biélectroniques

Selon l'étude faite par le groupe de Pr Saidi.M, Pr Darchen et Pr Tallec selon leurs hypothèse formulée dans leurs recherche de 1988 ; [46] que la réduction biélectronique des composés dithioliques étudiés précédemment se déroule selon un mécanisme ECE, (le transfert de première électron provoque la formation de radical anion ($A / R^{\cdot-}$), l'ouverture de cycle dithiolique ($R^{\cdot-} / A'$) et le transfert de deuxième électrons, (A' / A''). L'ouverture de cycle dithiolique constitue l'étape chimique de ce mécanisme nécessaire au transfert du second électron A'' qui s'effectue au même potentiel. Cette étape chimique est réversible .voir le mécanisme (schéma: III-15).

Selon le Schéma **III- 6** on a une compétition entre une réduction mono électronique suivie par formation d'un dimère (radical cyclique intermédiaire) et l'ouverture de la chaîne (étape chimique [46]) qui assure le transfert du second électron (réduction biélectroniques ECE).

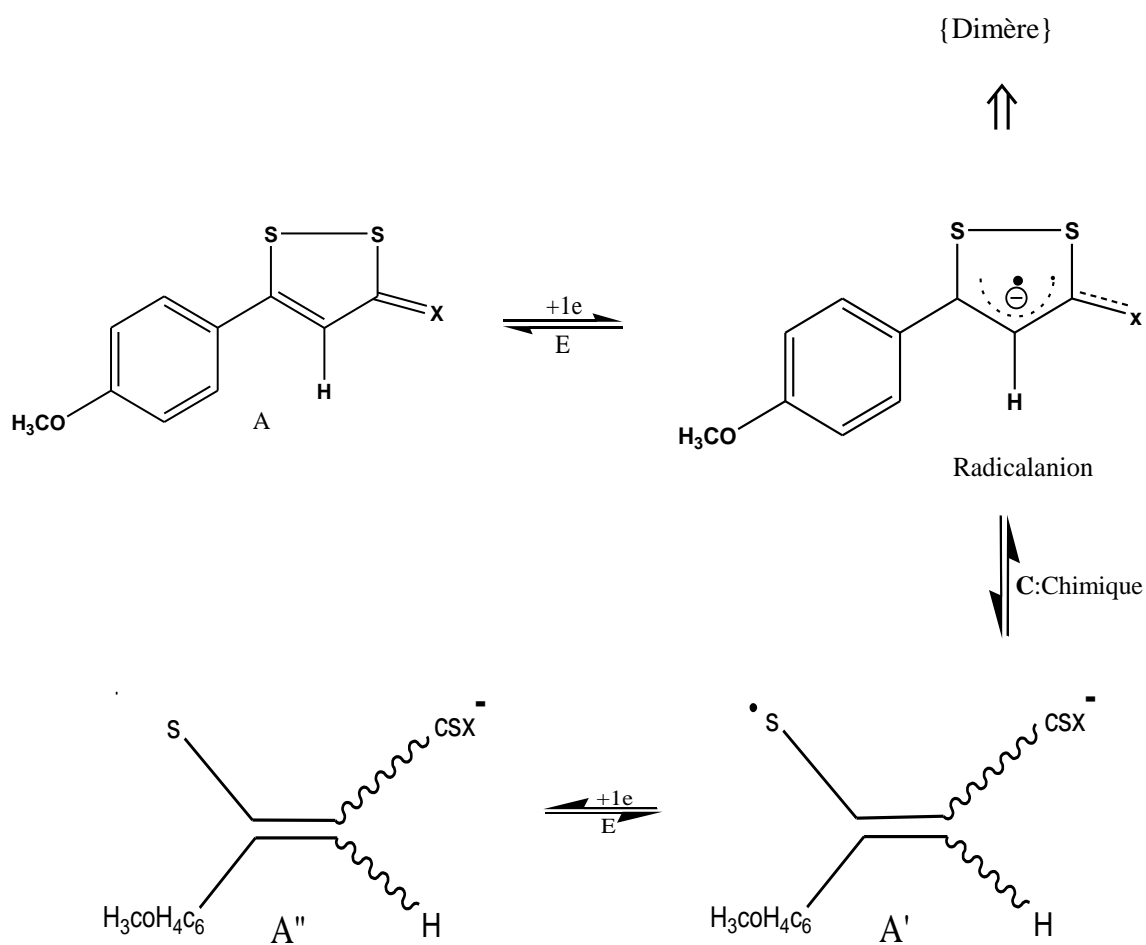


Schéma **III- 6**: la réduction biélectronique des composés dithioliques selon un mécanisme **ECE**
 (**X** = S ou NC₆H₅)

Chapitre IV

Comportement
électrochimique de
PANI sans et en
présence de quelques
composés dithioliques.

IV.1 Synthèse chimique et caracté

iline

On a commencé ce chapitre par la synthèse par la voie chimique de Polyaniline a partir de l'aniline, il s'agit d'une polymérisation oxydative, en milieu aqueux de l'aniline par le persulfate d'ammonium. Ce travail a été fait au niveau de laboratoire de VPRS de l'université de Kasdi Merbah Ouargla. Ensuite une large présentation des résultats obtenus concernant le comportement électrochimique de PANI sans et en présence de quelques dérivés dithioliques (noyau dithioliques) ainsi que leurs voltammogrammes suivait par nos discussions et interprétations préservées.

IV.1.1 Introduction :

Ce matériau (PANI) peut en effet être préparé chimiquement à divers états d'oxydation. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques en fait un composé unique dans cette famille. Préparés en général en solution, par l'action d'un réactif oxydant ou réducteur sur le motif monomère. Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables : Bichromate de potassium, Persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) et le peroxyde d'hydrogène [29].

La réaction qui se produit est une polymérisation radicalaire cationique effectuée en milieu acide ($0 < \text{pH} < 2$) par l'ajoute de HCl 1M , au cours de laquelle le persulfate d'ammonium va oxyder l'aniline en une réaction en chaîne pour conduire à la polyaniline comme montre le schéma : IV-1 [29,41-42].

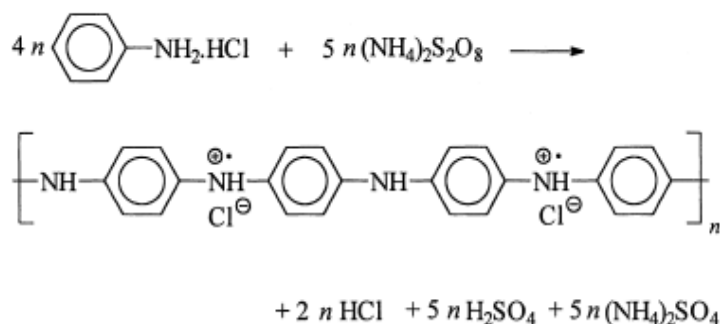


Schéma **IV-1** : polymérisation radicalaire cationique par persulfate d'ammonium [29]

Le polymère formé pourra être soluble dans le milieu de synthèse, ou apparaîtra sous forme d'un précipité. Dans le cas de la polyaniline, il s'agit d'une polymérisation oxydative, en milieu aqueux, donnant un précipité. La particularité de cette polyaniline est tout à fait remarquable : c'est un polymère conducteur de l'électricité. De ce fait, il peut aussi s'obtenir par une autre voie de synthèse : la voie électrochimique. [23]

IV.1 .2. Mode opératoire et matérielles

Le Polyaniline est synthétisée par oxydation de l'aniline en milieu acide utilisant le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [62-63].

Dissoudre 0.5M de persulfate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans une solution d'acide chlorhydrique 1M dans une ampoule à brome, dissoudre 0.1M d'aniline fraîchement distillé dans la même solution d'acide chlorhydrique 1M dans une ballon, la solution 0.5 M de persulfate d'ammonium a été ajoutée goutte à goutte en gardant le mélange réactionnel sous agitation constante à une température de 0°C.

Le montage est constitué par (ballon, 'chandelier', réfrigérant, agitateur magnétique chauffant, boy, ampoule à brome, cuvette ou cristalliseur,..) (Voir modèle ci-dessous Fig.IV-1). Le milieu réactionnel de couleur rouge est agité pendant 16 heures [58].

La solution obtenue est filtrée sur un Buchner et le précipité vert est récupéré et lavé à l'acide chlorhydrique 1M jusqu'à décoloration du filtrat. Le solide vert foncé restant sur le filtre qui est de **l'éméraldine sel/Cl⁻ (ES)**, est placé dans un dessiccateur pendant 24 heures à 40°C.

La poudre obtenue précédemment (éméraldine sel ES) est alors introduite dans une solution de soude (NaOH ou NH_4OH) 0.5M sous agitation pendant 1 heure, cette opération permet conjointement d'éliminer les ions chlorures présents comme contre ions dans la polyaniline et de déprotoner les fonctions imines. Le milieu réactionnel devenu violet est ensuite lavé à l'eau jusqu'à pH neutre pour obtenir une autre forme de la polyaniline, **l'éméraldine base (EB)**.

IV.1.3 Mécanisme de polymérisation :

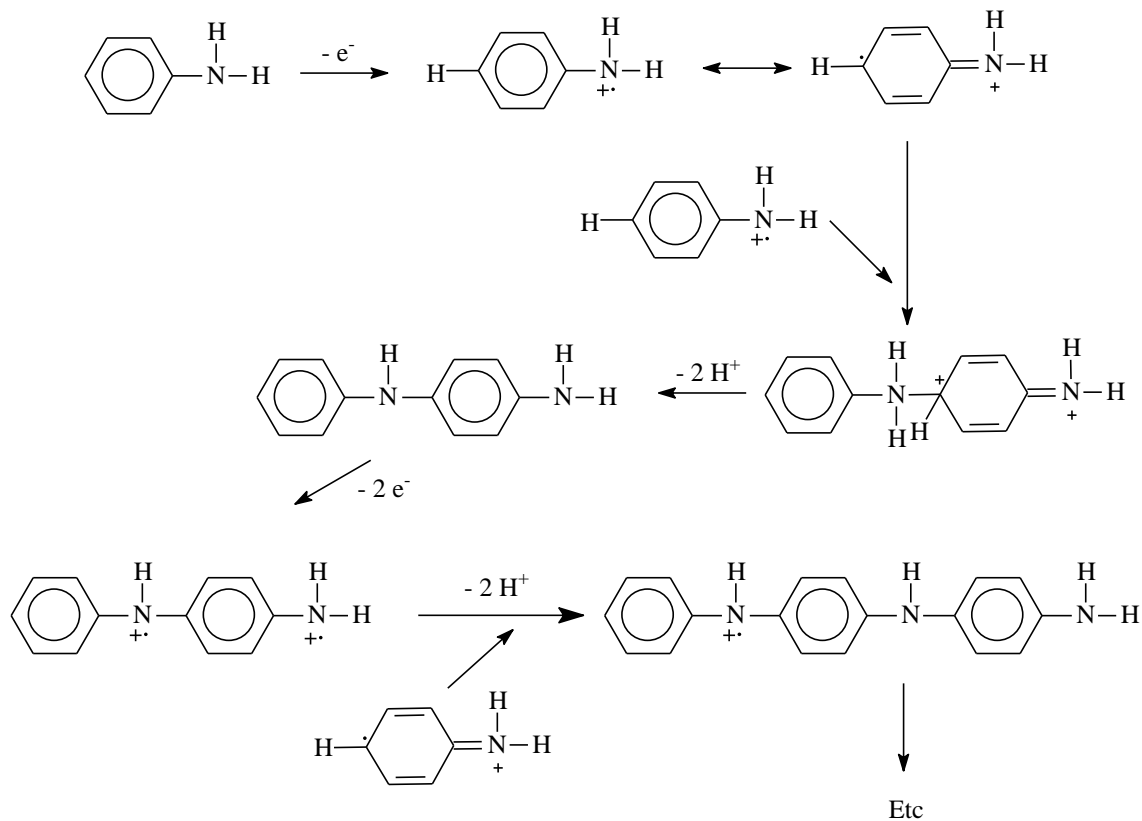


Schéma. VI-2 : Mécanisme de polymérisation chimique de L'aniline [47]

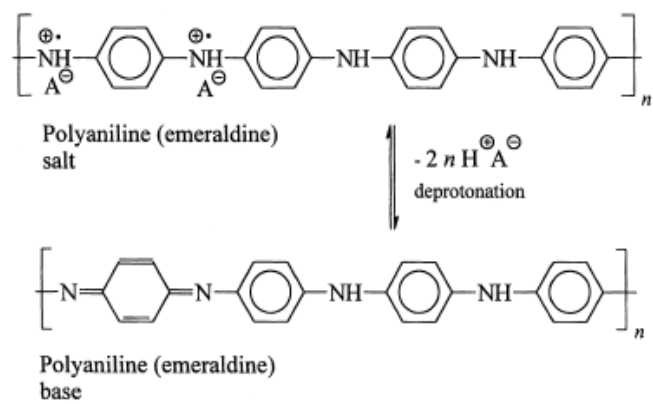


Schéma IV-3 : préparation d'EB [29]

La **leucoéméraldine** est préparée à partir de l'éméraldine base. La poudre obtenue précédemment est introduite dans une solution d'hydrazine ou ammoniacale dans un rapport massique 2.5 pour/1 (hydrazine/éméraldine base) une agitation est maintenue pendant 1 heure. (L'hydrazine agit comme réducteur de l'éméraldine base). Enfin, un lavage à l'acétone est effectué, puis la poudre **bleue** de leucoéméraldine obtenue est séchée au dessiccateur. [58-59]

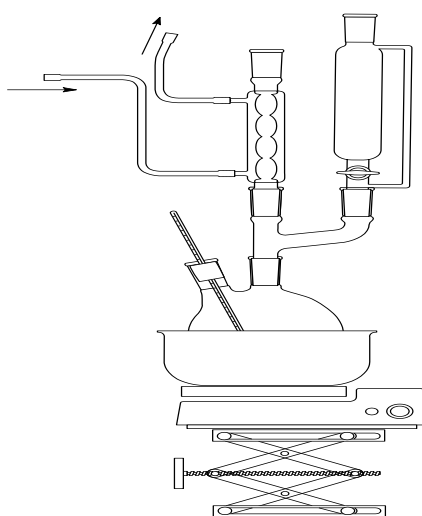


Fig. IV-1 : montage de polymérisation oxydative de l'aniline

IV.2 Caractérisation du polymère (PANI) obtenu

1- UV Visible

La spectroscopie UV-VIS permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de polymérisation. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre.

Cette technique nécessite de dissoudre l'échantillon. Les solvants de la PANi sont rares. On a pris ici le tétrahydrofurane (THF).

On dissous une petite quantité de *polyaniline* EB dans du THF, on filtre les solutions obtenues (filtres plissés) puis faire passer le "blanc" sur le spectrophotomètre UV/vis la Marque : (s) SecoMAM Dosi de type 70 ST 0191 avec le THF pur, puis passer l'échantillon en UV-VIS, entre 230 et 900 nm.

2- Résultats et discussions :

Les valeurs enregistrées ont été superposés dans le tableau au dessous.

EB: émeraldine base :

EB → $\lambda_{\max 1} = 358$ nm, $\lambda_{\max 2} = 620$ nm (solvant THF)

On traite de même façon de *polyaniline* ES, les valeurs enregistrées ont été superposés dans le tableau au dessous.

ES: émeraldine sel :

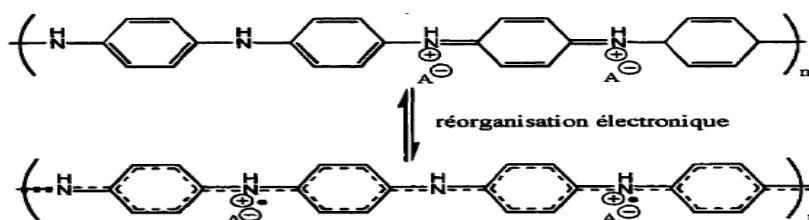
ES: → $\lambda_{\max 1} = 358$ nm (faible intensité), $\lambda_{\max 2} = 520$ nm, $\lambda_{\max 3} = 720$ nm (solvant THF)

Le maximum d'absorption situé à **358** nm est associé à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$, associée aux électrons du système benzénoïde délocalisés sur les atomes d'azote des sites amine du polymère, tandis que la bande d'absorption a **620** nm est due à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie du système benzénoïde et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie du système quinoïde du polymère [57].

L'analyse UV /visible effectuée prouve la présence de la forme émeraldine base du polymère synthétisée (PANI-EB).

Lorsqu'on traite le PANI-ES par l'analyse UV /visible, on constat qu'il y a formation de polaron positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique des bandes d'absorption UV/visible.

Les résultats montrent la différence entre les bandes d'absorption UV/visible du PANI-EB et celui du polyaniline-ES.



Lors de balayage UV/vis entre 230 et 900 nm, on remarque que la bande d'absorption à 620 nm disparaît complètement et que l'intensité de la bande associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, située à 358 nm, diminue considérablement, et il ya apparition de deux nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent à 520 et 720 nm. L'apparition de ces deux nouvelles bandes, accompagnée de la diminution de l'intensité de la bande à 358 nm, sont caractéristiques du Polyaniline protoné [40].

3- Infrarouge

L'analyse infrarouge effectuée sur une pastille du polyaniline (1 mg/40 mg KBr) présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques du polyaniline sous la forme d'éméraldine base (figure VI-5). D'abord, on note, entre 3100 et 3650 cm^{-1} , l'élongation symétrique et asymétrique du groupement N-H. Ensuite, on remarque deux bandes intenses et étroites situées à 1495 et 1587 cm^{-1} . Ces deux bandes sont respectivement associées aux vibrations azote-système benzénoïde-azote (N-B-N) et azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) du polymère [60].

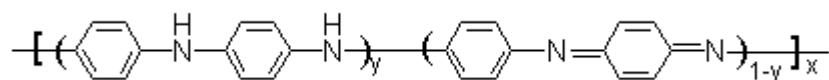


Schéma IV-4: composition générale polyaniline

Ces deux bandes sont très importantes puisqu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation du polyaniline [61]. Des bandes de moindre importance à 1315 et 1160 cm^{-1} ont dues à des vibrations de la liaison C-N dans des regroupements particuliers des systèmes benzénoïde et quinoïde [62-63].

La bande à 1105.1 cm^{-1} dans Fig. IV-5 est attribuée à Cl⁻ (contre ion A⁻).

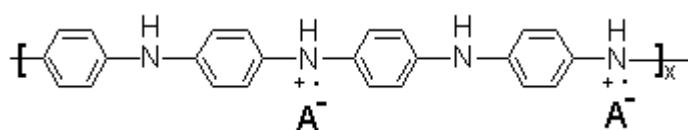


Schéma IV-5 : composition du sel d'emeraldine (ES)

La Fig. IV-2 montre les spectres IR des échantillons de polyaniline, qui ont été synthétisés dans la solution de polymérisation de l'aniline.

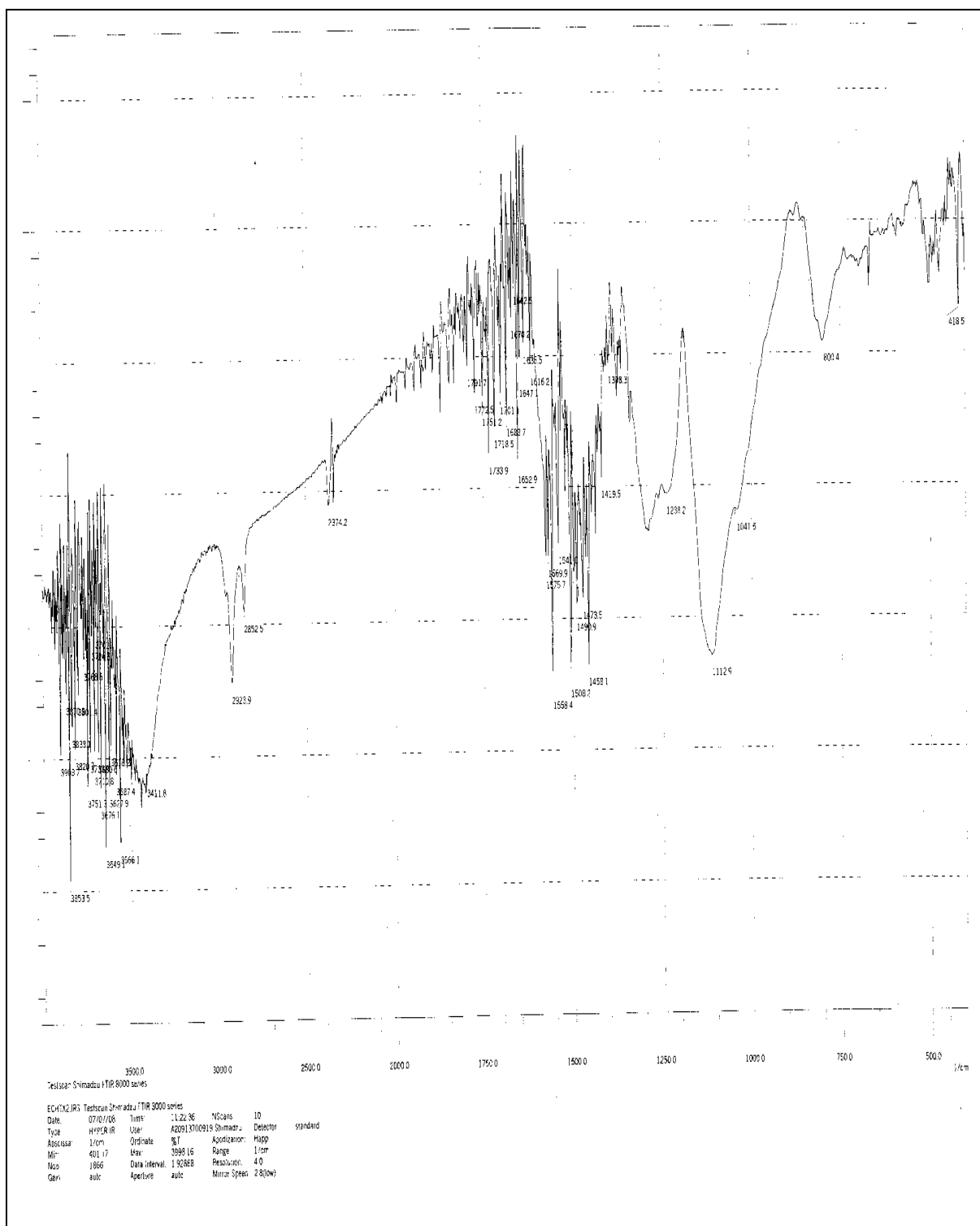


Fig. IV-2 Spectres IR de polyaniline synthétisée dans la solution de polymérisation de l'aniline.

IV.3. Comportement électrochimique de PANI en présence de Quelques composés 1,2-dithioles....

L'incorporation des particules organiques en films de polymères et copolymères de polyaniline conducteurs a attiré ces dernières années une attention considérable due à la possibilité de conception des matériaux composites organiques/polymère avec de diverses propriétés. Le développement de batteries rechargeables peu coûteuses et semi-conductrices est d'une importance technologique. Une condition principale de telles batteries est la densité d'énergie élevée par le stockage électrochimique dans les électrodes. Dans cette considération, l'utilisation des matériaux organiques a attiré l'intérêt, car elle combine la capacité de stockage d'énergie théorique élevée avec le bas poids et la bonne résistance mécanique. Par exemples, des composés du bisulfure ont été présentés comme nouveau matériel organique/de polymère comme cathode dans des batteries de lithium [1-2]

Le 1.2-dithiole-3-thiones et ses dérivés sont des composés souples et trouvent des utilisations en tant qu'agents chimioprotectifs [64.65] et pour le traitement intestinal et de l'ictère [66]. Ceci a incité beaucoup d'investigations biologiques, par exemple, ces dernières années beaucoup d'articles ont été consacrés à l'utilisation de **a** qui est bien connu comme 5-(4-methoxyphenyl)-1.2-dithiole-3-thione (**Sulfarlem®**) et 4 mehtyl-5- (2-pyrazinyl) - 1.2-dithiole-3-thione (Oltipraz) comme drogues chimiopreventives ou antioxydantes de cancer [65,67-68]. L'hypothèse principale de cet effet est basée sur les activités antioxydants ou les propriétés d'inducteur de radical libre et de glutathion du 1.2 dithiole-3-thiones [69.70]. En raison de cette excellente efficacité après traitement à l'homme et l'implication des radicaux libres dans le développement du cancer, un certain nombre est illustré [71,72].

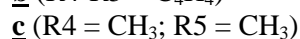
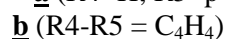
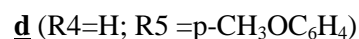
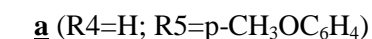
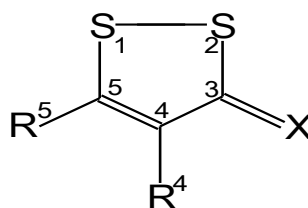


Fig. IV-3 : 1,2-dithiole-3-thiones et leurs dérivées étudiées

IV.3.1. Mesures électrochimiques.

IV.3.1.1. Introduction :

Dans ces dernières années les 1,2-dithioles ont été sujet de plusieurs études électrochimiques. Il nous semble intéressant d'étudier l'effet antiradicalaires de quelques dérivés dithioliques (du noyau dithioliques) en ce qui concerne une réaction radicale comme l'électropolymérisation de l'aniline, cette étude comporte les résultats obtenus quand les dérivés dithioliques (Fig. IV-3) sont présents dans un milieu aqueux-organique ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$) pendant l'électropolymérisation de l'aniline et élucide le rôle catalytique et l'activité d'inhibition de ces derniers composés.

IV.3.2. Travaux expérimentaux d'électropolymérisation de PANI :

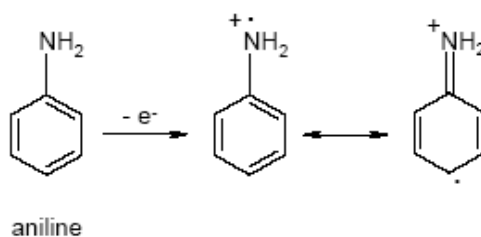
La Polyaniline a été préparée à partir du milieu mixte d'un rapport eau / acétonitrile contenant 1.0 M l'aniline et 0.5 M d'acide sulfurique. Pour synthétiser la PANI une électrode de carbone vitreux a disque tournant comme électrode de travail a été soumis à un potentiel cyclique s'étendant de $[-0.2 \text{ à } +0.9 \text{ V}]$ vs ECS avec une vitesse de balayage de potentiel $v=50\text{mV/s}$ à une température ambiante (25°C) et sous atmosphère d'azote. La quantité du PANI a été déterminée par toute la charge consommée. Les composés dithioliques utilisés dans l'étude sont présentés sur la Fig. IV-3 [72].

La voltampérométrie cyclique du **PANI** formé par électropolymérisation permet de caractériser les potentiels d'oxydation et de réduction associés au passage entre les différentes formes du polyaniline. Cette méthode permet aussi d'obtenir de l'information sur la stabilité du polymère étudié dans un système bien précis. Les figures montrent les processus d'oxydation et de réduction mis en jeu lors de l'étude électrochimique du **PANI** et **PANI-DTT** en présence de l'acide **H₂SO₄** dans eau /l'acétonitrile.

L'électropolymérisation de l'aniline procède par une succession de réactions électrochimiques et chimiques. La première étape est l'oxydation de l'aniline en un radical cation (réaction 1) qui existe sous différentes formes de résonance.

Les radicaux cations se combinent, essentiellement en para, pour former un dimère. Ces deux étapes se répètent ensuite avec le polymère en formation et de nouveaux radicaux cations, allongeant la chaîne du polymère (réaction 2), le mécanisme de l'électropolymérisation de l'aniline est schématisé sur la Schéma : VI-6 au dessous [53].

Réaction 1 : oxydation de l'aniline



Réaction 2 : combinaison des radicaux cations et polymérisation

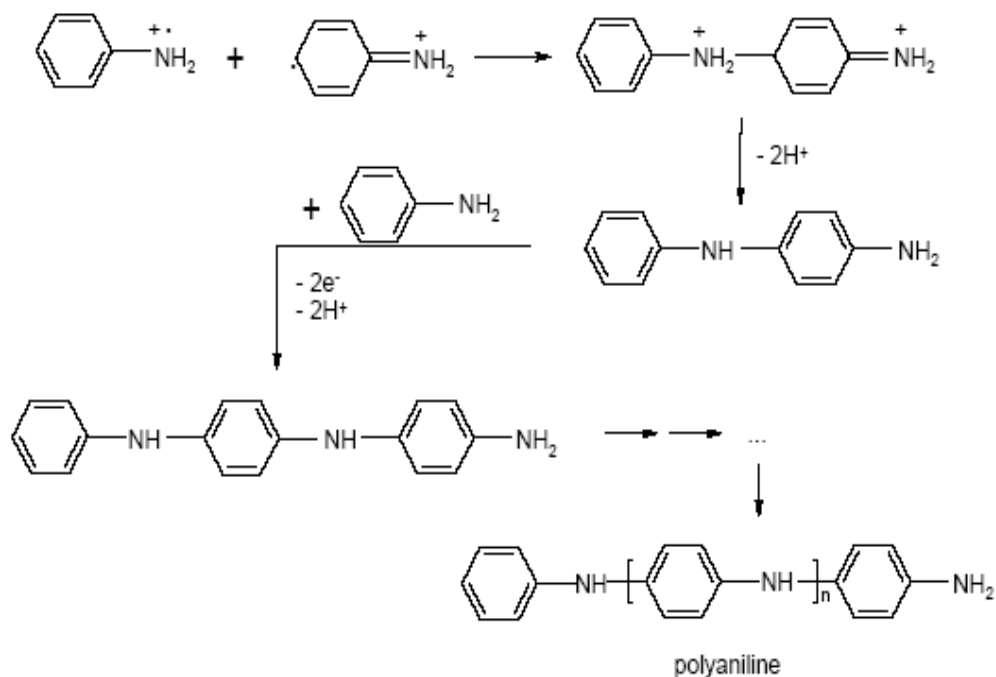


Schéma IV-6 : Mécanisme du polymérisation électrochimique de L'aniline [53].

IV.3.2 -L'effet de la rotation de l'électrode de travail (Cv)

IV.3.2.1 Résultats et discussions :

Le Polyaniline synthétisée avec l'électrode tournante de carbone vitreux (Cv) dans le milieu aqueux-organique présente des Voltammogrammes (Fig. IV-4) stable par rapport à celle avec l'électrode fixe (Cv) grâce à la disparition des très petits pics A3/C3 dues aux faibles dégradations (Schéma : IV-7) [41] avec A : pic d'oxydation et C : pic de réduction.

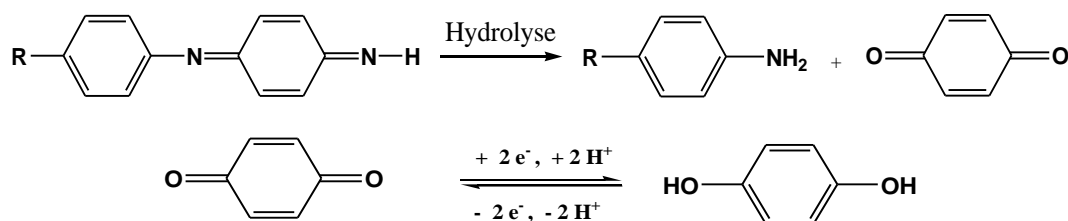


Schéma : IV-7: Dégradation de polymère en milieu aqueux

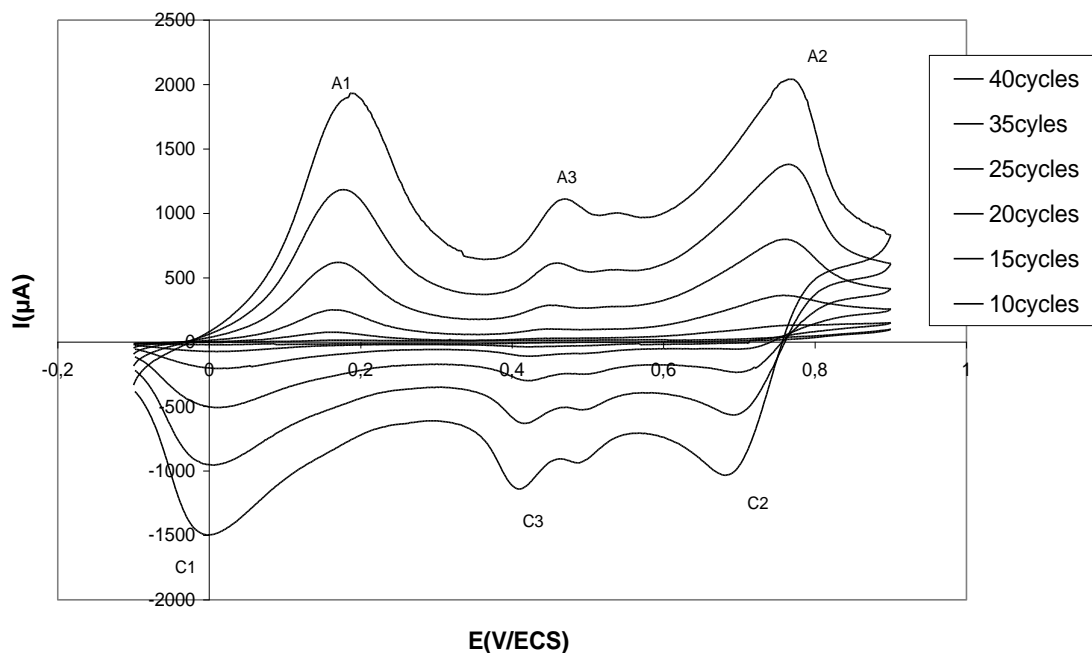


Fig. IV- 4. Voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H₂SO₄ sur électrode Cv stationnaire; vitesse de balayage de potentiel 50 mV. s⁻¹.

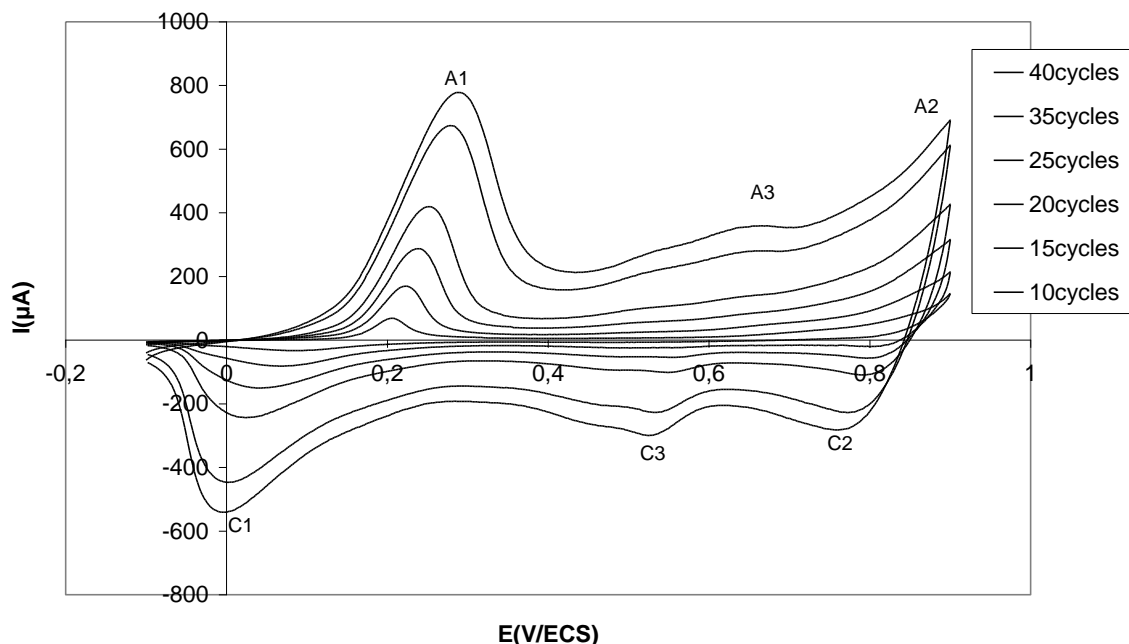


Fig. IV- 5 : voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H₂SO₄ sur électrode Cv tournant; vitesse de balayage de potentiel 50 mV. s⁻¹.

IV.3.3 -L'étude électrochimique du PANI dans différents milieux.

Les Conditions opératoires pour les testes d'électropolymérisation de l'Aniline dans différentes milieux sont pris et introduits sur un Pc associée à un potentiostat type : **PGZ 301(voltlab-40)** doté par un logiciel (**Volt Master 4 Radiometer Analytical version 7.08**) (Fig. IV-6 et 7). On a obtenu Une gammes de Voltamogrammes cycliques de polymérisation de l'aniline sur une électrode de carbone vitreux tournant dans la même solution sans et avec 2.5 mM de dithiole de choix.

IV.3.3 .1 Électropolymérisation de l'aniline en milieu aqueux Résultats et discussions :

La polyaniline synthétisée dans le milieu aqueux-organique dans les conditions opératoires notées sur la Fig. IV-6 en dessous présente une stabilité par rapport à celle du milieu aqueux. Les pics A3/C3 présents les dégradations du Polyaniline en milieux aqueux (Schéma : IV-8) [41].

Specification of the test : Electropolymérisation de l'aniline
Working Electrode : Cv Stationnaire
Reference Electrode : ECS
Auxiliary Electrode : Graphite

Comments : Électropolymérisation de l'aniline en milieu **aqueux** (Cv $\Phi=3\text{mm}$; 0,1M aniline ; 0,5M H_2SO_4); après 10 cycles ; vitesse balayage de potentiel $\nu=0,06$ V/s ; température ambiante; Sans agitation; Atmosphère Azoté.

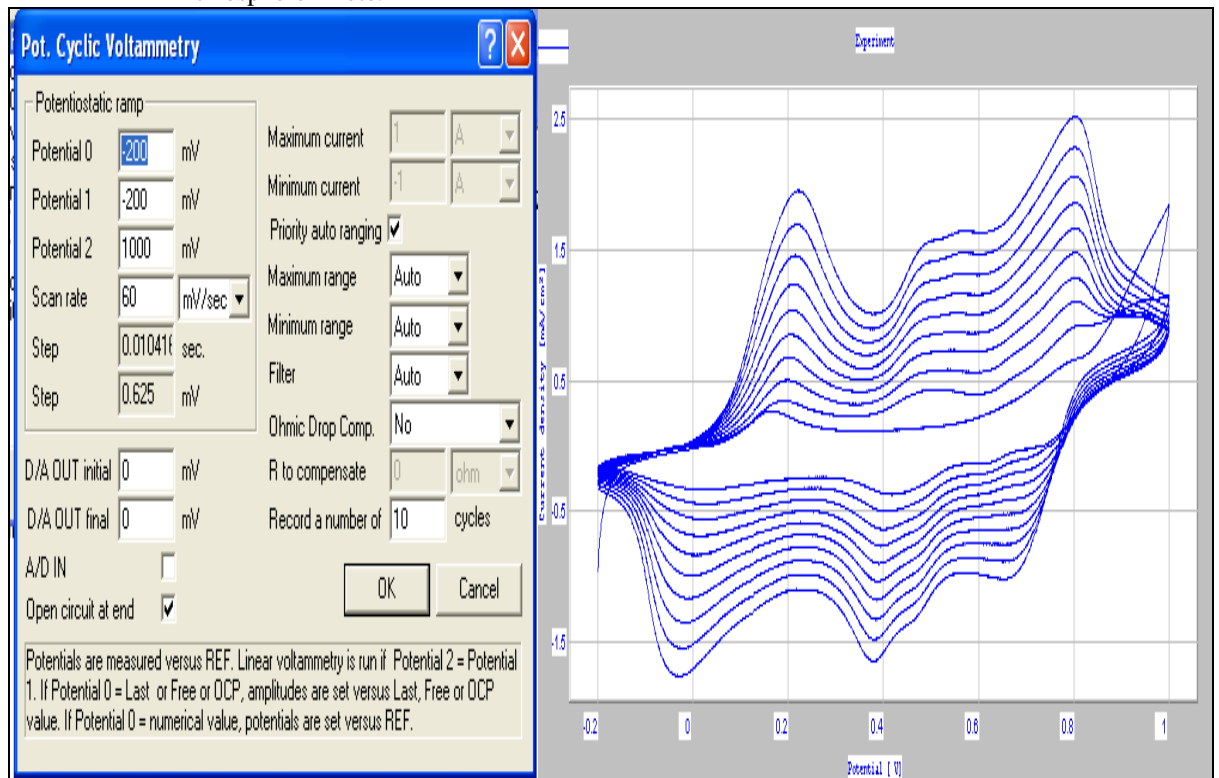


Fig. IV-6: voltamogramme de l'electropolymérisation de l'aniline en milieu **aqueux** (Cv $\Phi=3\text{mm}$; 0,1M aniline ; 0,5M H_2SO_4); après 10 cycles ; vitesse balayage $\nu=0,06$ V/s.

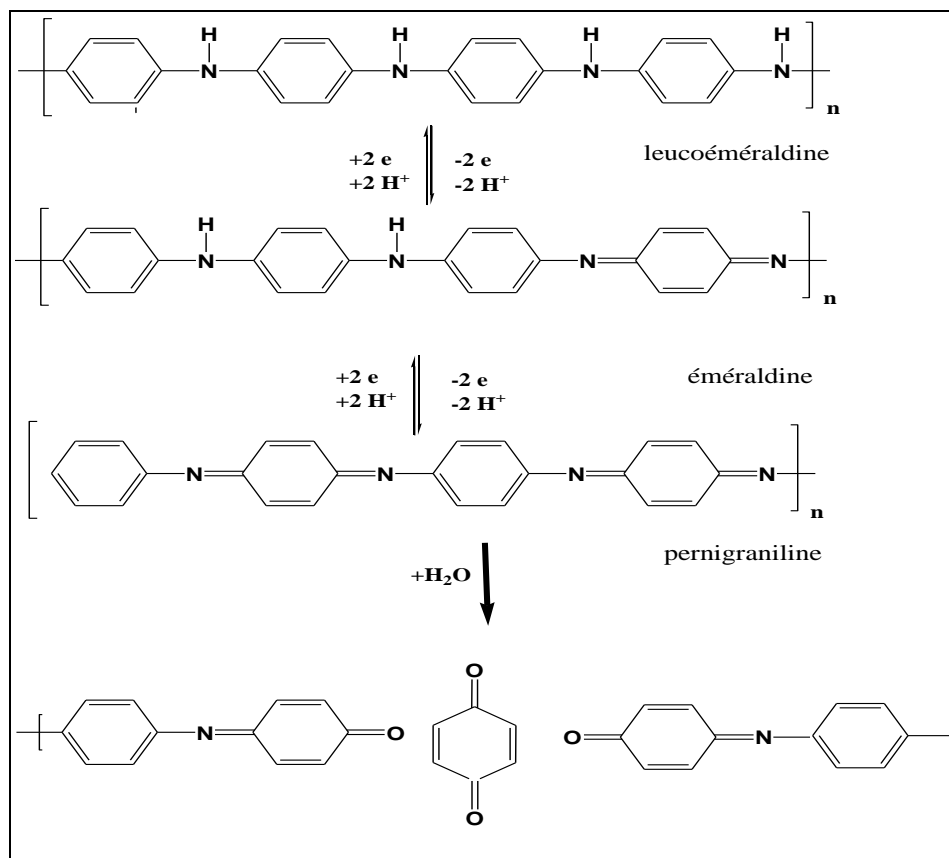


Schéma : IV-8 : Représentation générale de la polyaniline en ses diverses formes redox ainsi ses dégradations en milieux aqueux.

IV.3.3 .2 Électropolymérisation de l'aniline en milieu Organique-aqueux.

Résultats et discussions :

Les Figures IV. 8et9 montrent dans les conditions opératoires notées (les deux milieux) que deux pics d'oxydation apparaissent lorsque le potentiel devient positif : le premier au-delà de +0,25 V est associé à la formation d'un radical cation, donc le polymère passe de l'état réduit à un état partiellement oxydé : *leucoéméraldine* → *éméraldine* (Pic I : A1).

Une seconde étape d'oxydation au-delà de +0,82 V amène le film dans son état complètement oxydé (schémas IV-9) : *éméraldine* → *pernigraniline* (Pic II : A2).

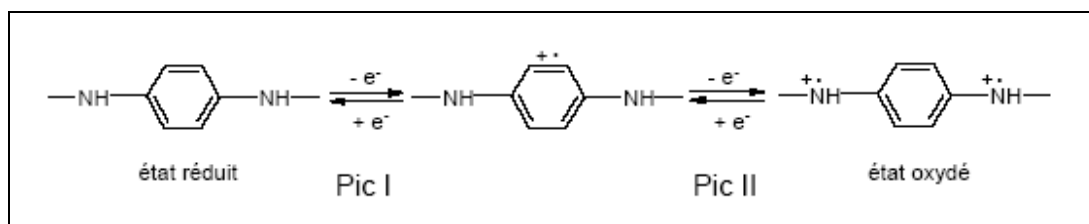


Schéma IV-9: Mécanismes de l'oxydation-réduction de la polyaniline

Specification of the test : Electropolymérisation de l'aniline

Working Electrode : Cv stationnaire

Reference Electrode : ECS

Auxiliary Electrode : Gr

Comments : Electropolymérisation de l'aniline en milieu **mixte** (H₂SO₄ 0.5M+ANILINE 0.1M + (H₂O/CH₃CN=1/4); après 10 cycles ; Vitesse de balayage 0.06V/s; Sans agitation; T° ambiante ;Atmosphère Azoté.

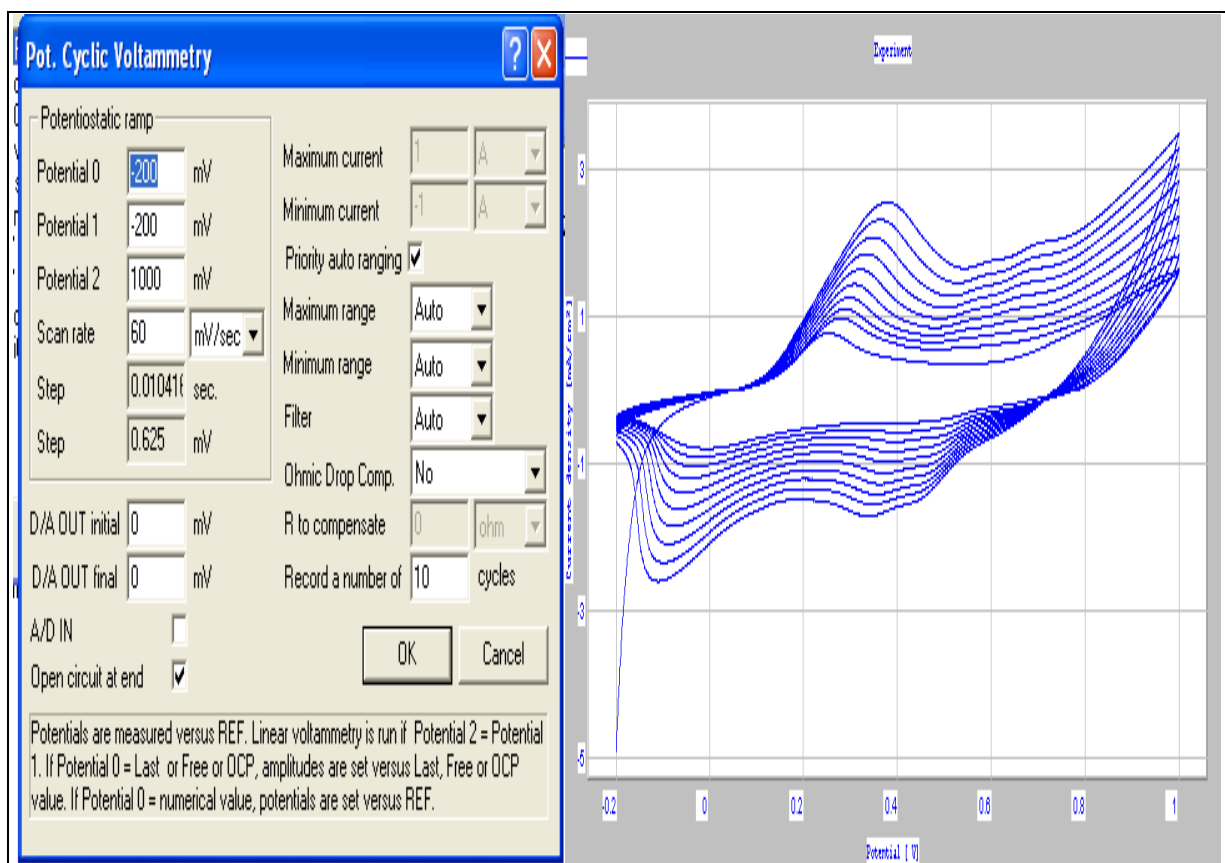


Fig. IV-9: voltamogramme de l'électropolymérisation de l'aniline en milieu **organique-aqueux** (Cv Φ =3mm ; 0,1M aniline ; 0,5M H₂SO₄); après 10 cycles ; vitesse balayage v =0,06 V/s.

IV.3.4. L'étude électrochimique du PANI et PANI + dithiole

D'abord, le PANI préparé montre un comportement redox typique caractérisé par deux processus d'oxydation et deux processus de réduction lors des balayages du PANI-DTT entre -0.1 à 1.0 V (Fig. IV-10.a). Le premier processus d'oxydation (A1), situé à **0.25 V**, est associé au passage de la forme complètement réduite du polyaniline, appelée **leucoéméraldine**, à la forme mi-oxydée, appelée **éméraldine**. Le deuxième (A2) processus d'oxydation, situé à **0.82 V**, est dû au passage de la forme éméraldine à la forme complètement oxydée, appelé **pernigraniline**. Puisque les deux processus d'oxydation du polyaniline sont réversibles, on observe deux autres processus associés à la réduction du polymère. D'abord, il y a le passage de la forme **pernigraniline** à la forme **éméraldine** (C1) à **0.77 V**, et le passage de la forme **éméraldine** à la forme **leucoéméraldine** (C2) situé à **0.13 V**.

Puisque le polymère est placé dans une solution de l'acide H_2SO_4 le polyaniline **éméraldine**, est stabilisé entre **0.25 et 0.82 V** lors de son oxydation, est protoné (et complexé) au contre-ion de l'acide. Donc, le complexe PANI-SO_4^{-2} formé à **0.25 V** est stable jusqu'à un potentiel de **0.82 V**. A partir de 0.82 V, le passage de la forme éméraldine à pernigraniline est accompagné de la déprotonation du polymère et de la décomplexation entre le polyaniline et l'acide H_2SO_4 .

L'ensemble des petites pics (A3/C3) est assigné à des déformations linéaire dans la structure des produits de polymère et des dégradations de polymère, au ben quinone et les composés relatifs.

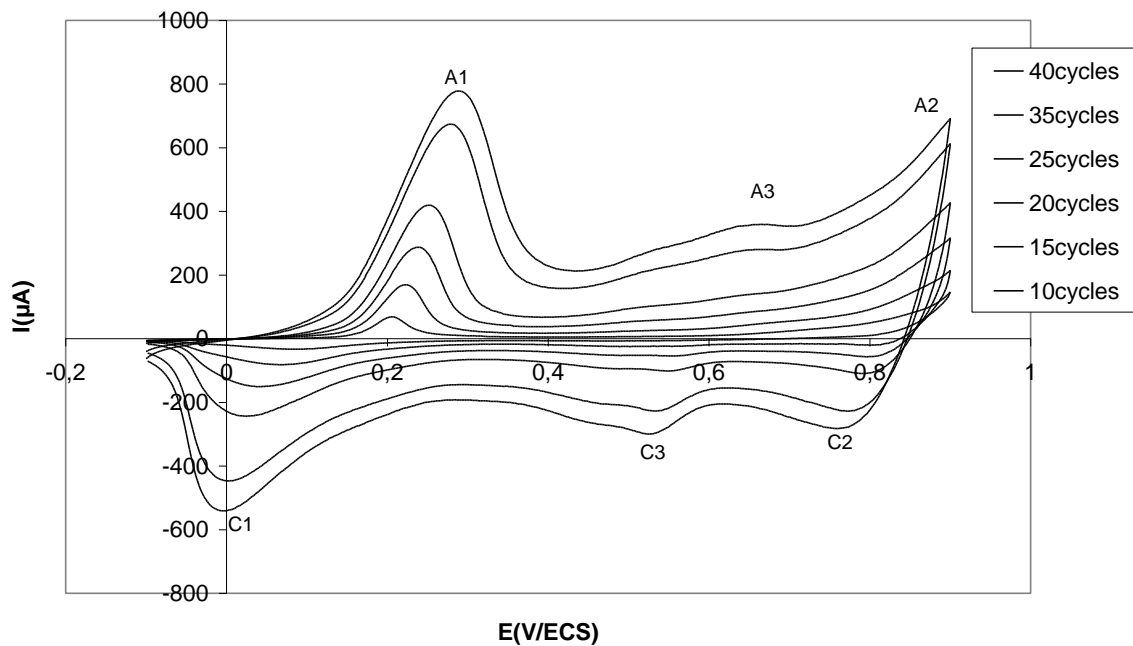


Fig. IV- 10. (a) voltammogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 sur électrode Cv en absence des dithiols; vitesse de balayage de potentiel $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

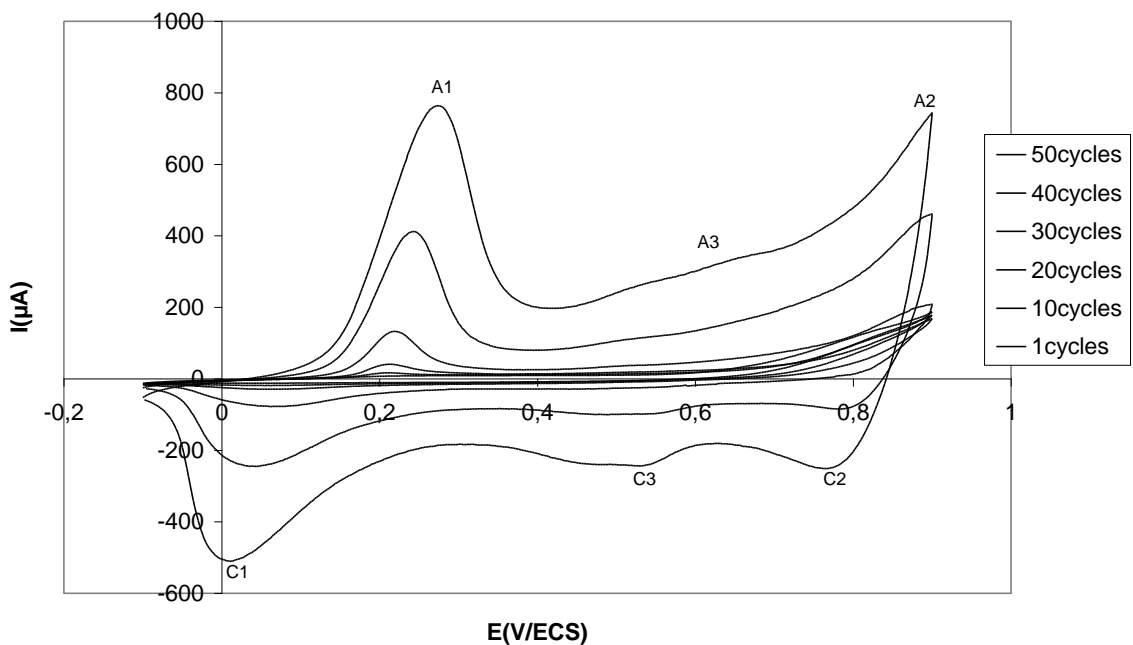


Fig. IV- 10. (b) voltammogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 sur électrode Cv en présence de 2.5 mM **a**; vitesse de balayage de potentiel $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

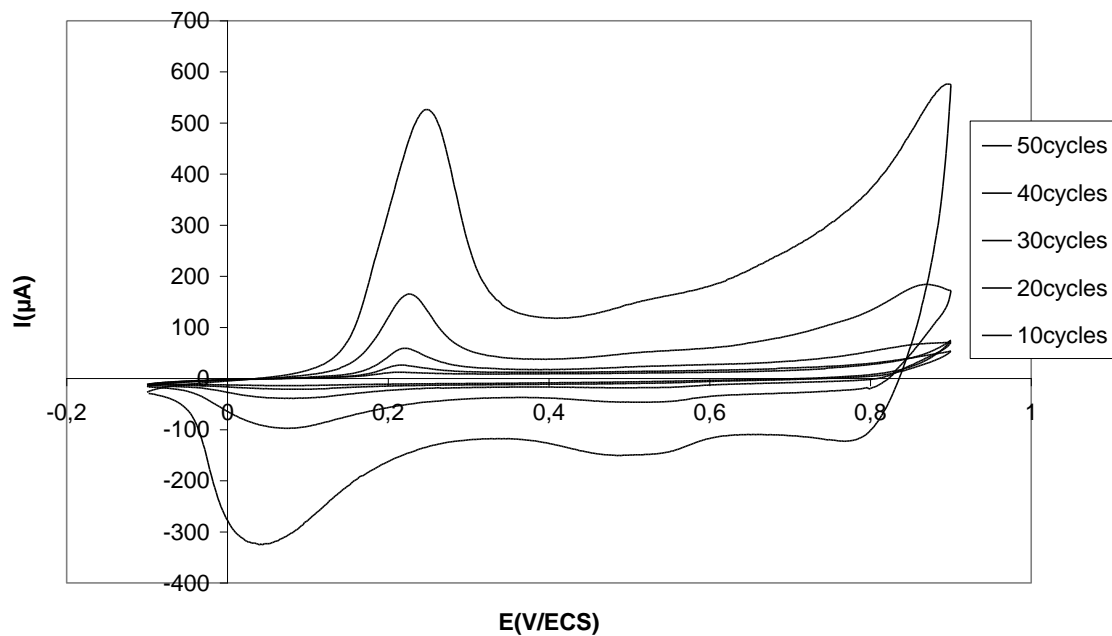


Fig. IV- 10 (c) voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 sur électrode Cv en présence of 2.5 mM **c**. vitesse de balayage de potentiel $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

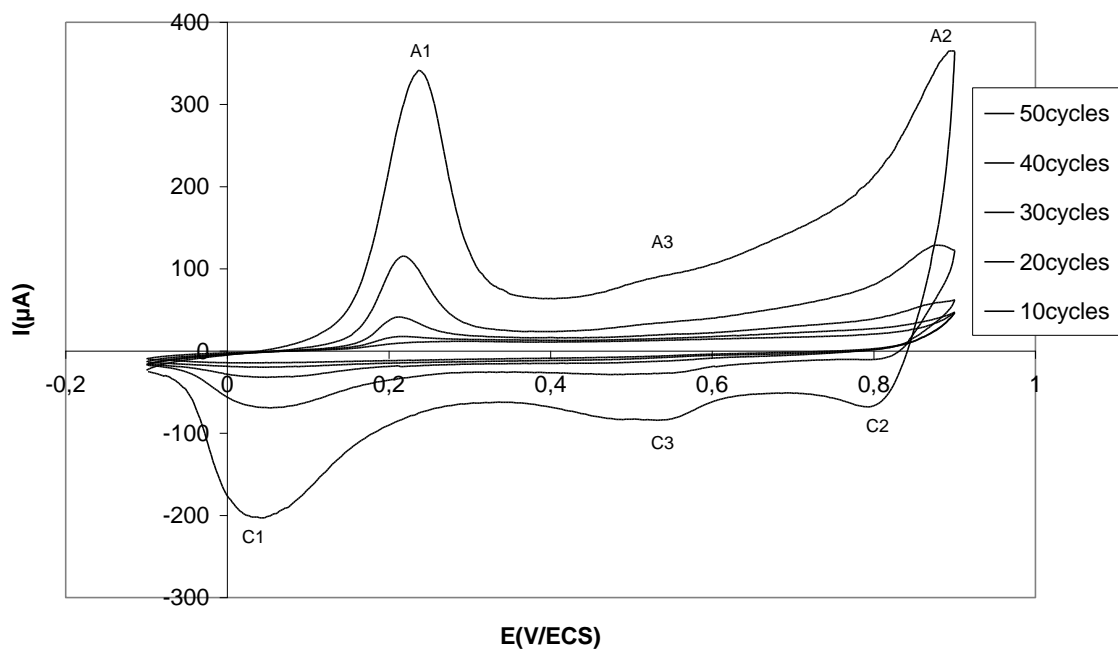


Fig. IV- 10 (d) voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 sur électrode Cv en présence 2.5 mM **b**. vitesse de balayage de potentiel $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

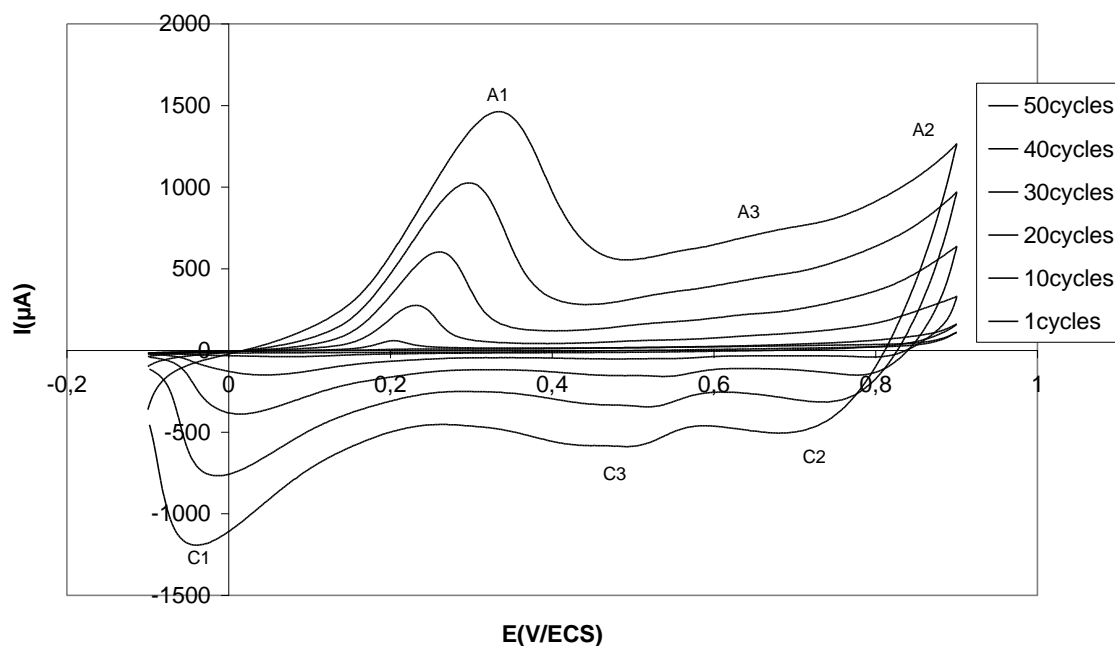


Fig. IV- 10 (e) Voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 sur électrode Cv en présence de 2.5 mM **d**; vitesse de balayage de potentiel $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pendant l'oxydation de son monomère un film de Polyaniline se forme et se développe sur la surface d'électrode selon les nombres de cycle comme le montre les résultats expérimentaux, en absence ou en présence des dithioles (Fig. IV- 10..). Après 50 cycles, les pics d'oxydation et de réduction de film de PANI de ces Voltamogrammes des Fig. IV-10 augmentent d'intensité lorsque le film se développe en l'absence ou en présence des dithioles.

La Fig. IV- 10 (a) montre que la présence de **a** (**Sulfarlem®**) dans la solution qui contient d'aniline cause une diminution dans l'intensité des pics. Une comparaison de Fig. IV- 10(a) et Fig. IV- 10(b) indique que **a** agit en tant qu'inhibiteur pour la polymérisation d'aniline (activité antiradicals) et l'oxydation du *leucoemeraldine* et de *l'emeraldine* est réalisée avec des potentiels bas. En plus, nous avons observé la même évolution en présence de **b** et de **c** pendant l'électropolymérisation de l'aniline.

L'augmentation dans l'intensité maximale du film en présence de **d** est beaucoup plus rapide que les autres composés ceci est attribuable à l'effet catalytique Fig. IV- 10 (a), Fig. IV- 10 (d). On assemble ces résultats dans ces deux figures suivantes :

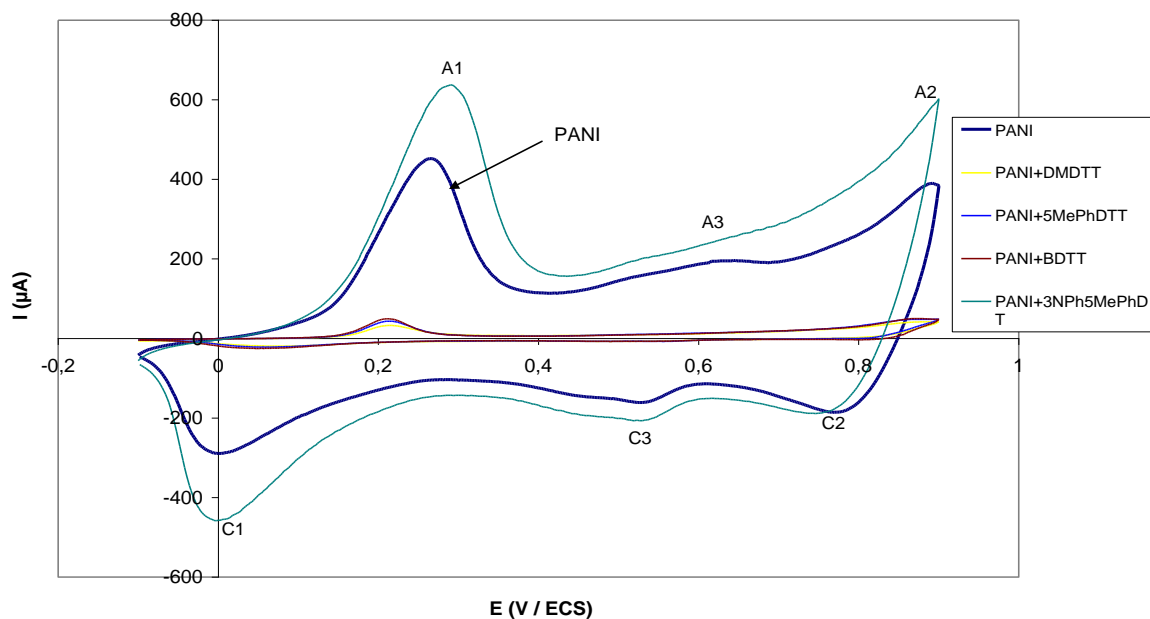


Fig. IV- 11. voltamogramme de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 en présence 2.5 mM de **a**; **b**; **c** et **d**; vitesse de balayage de potentiel $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

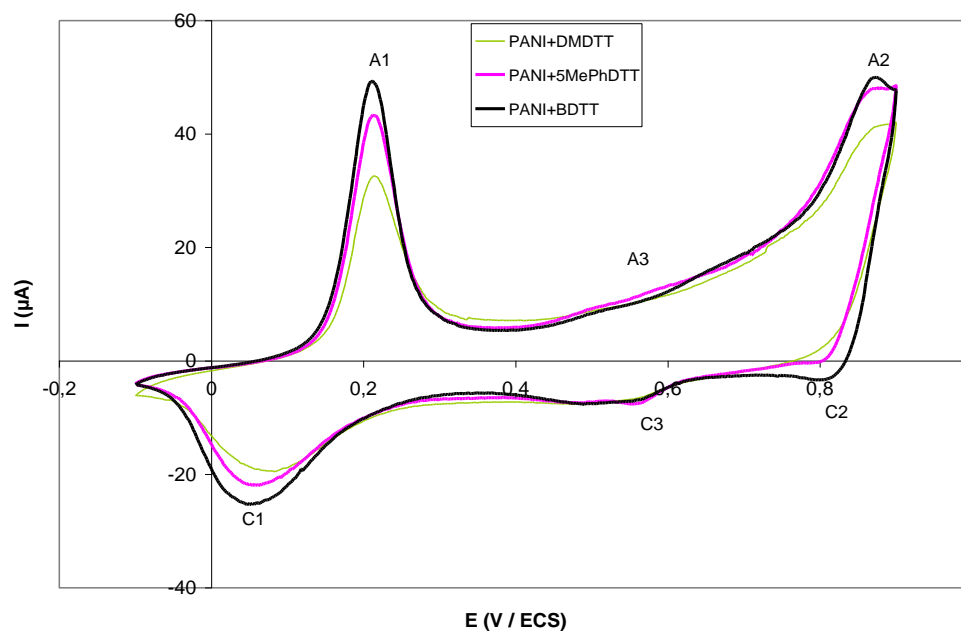


Fig. IV- 12. voltammogrammes cycliques de l'électrolyse d'une solution contenant 0.1 M aniline et 0.5 M H_2SO_4 en présence 2.5 mM de **a**; **b** et **c**; vitesse de balayage de potentiel $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les voltamogrammes (Fig. IV- 10...) enregistrés montrent que la présence de **a**, **b** et **c** dans la solution de polymérisation empêchent la polymérisation. Une explication possible pour l'inhibition est que les cations radicaux d'aniline produits pendant l'oxydation de l'aniline sont capturés par **a**, **b** et **c**.

IV.3.5. Propriétés Electrocatlytiques des composés PANI et PANI+dithioles

La charge passée pendant l'électropolymérisation de ces films dans la solution précédente (aniline de 0.1 M + H₂SO₄ de 0.5 M) sur électrode de travail en Cv, Fig. IV-10 a été mesurée en absence et en présence 2.5 mM des dithioles.

Résultats et discussions :

La Fig. IV- 13 montre que l'évolution de la quantité de l'électricité consommée Q (μC) pendant l'électropolymerisation de l'aniline selon le nombre des cycles est linéaire, ce qui implique la formation de polymère.

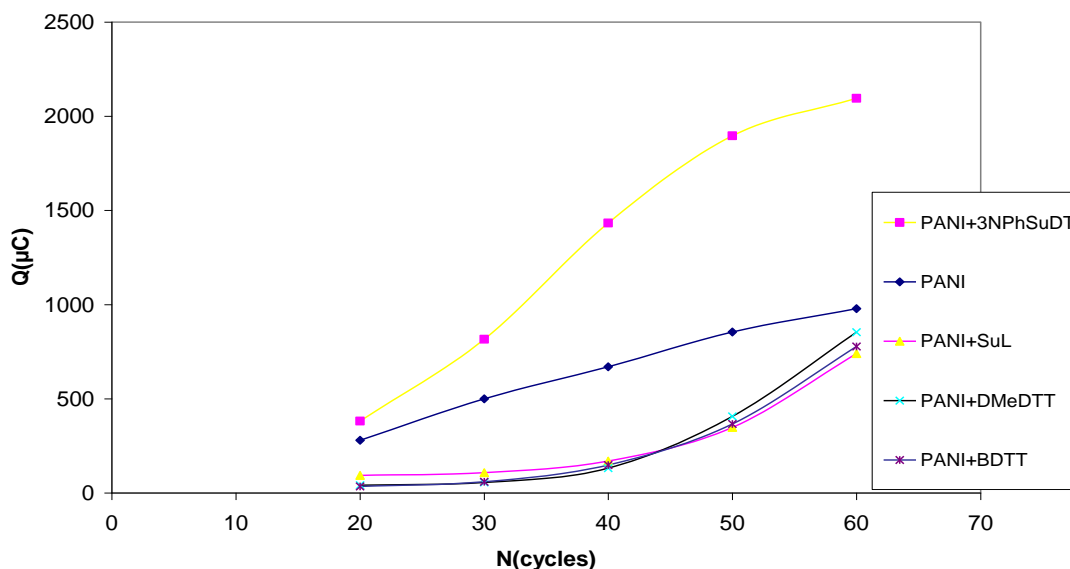


Fig. IV-13. Relation entre Q (μC) du film PANI déposé selon le nombre de cycles N des différents dithioles.

La charge Q (μC) sur tableau IV-1, qui devrait proportionnelle à la quantité de PANI (l'épaisseur du dépôt), change selon le cas, comme montrent les voltammogrammes de Fig. IV-6...

Composés	EpaA1 (mV/ECS)	IpaA1 (μA)	QT (μC)
PANI	854.8	277.6	426.4
PANI + <u>c</u>	406.9	226.4	123.4
PANI + <u>a</u>	366.5	225.0	138.9
PANI + <u>b</u>	348.3	223.3	110.2
PANI + <u>d</u>	<u>1896</u>	<u>316.2</u>	<u>713.5</u>

(A1 =PicA1)

Table IV-1: Caractéristique électrochimique des composés étudiés obtenus par VC sur électrode de travail en Cv, après 50 cycles avec vitesse de balayage 50 mV.s^{-1} .

IV.3.2.5. Propriétés Eléctrocatalytiques des composites PANI-dithioles sur électrode modifiée.

Le domaine d'application des électrodes modifiées par un film conducteur est de plus en plus large et varié présentes notamment en électroanalyse, en bioélectrochimie, en photo électrochimie ou encore comme protection contre la corrosion, elles acquièrent également une importance grandissante en électrocatalyse [73].

Le dépôt électrochimique reste l'une des méthodes de prédilection pour la modification d'un film conducteur, plusieurs étapes de dépôt pouvant être combinées si désiré. Parmi tous ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) retient souvent l'attention par les conditions simples et la facilité de sa synthèse, sa stabilité et sa conductivité suffisantes pour un grand nombre d'applications [74].

Deux paramètres expérimentaux doivent donc être contrôlés lors de l'utilisation d'électrodes modifiées par des films de polymères conducteurs : Le potentiel appliqué et le pH du milieu.

La polyaniline présente une conductivité suffisante pour effectuer des mesures électrochimiques quand elle se trouve sous sa forme oxydée et dans des conditions de pH inférieures à 5. Généralement, plus le polymère est épais, moins sa conductivité est élevée. Au-delà de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, le film commence à se désagréger [52].

Résultats et discussions :

Sur une électrode de travail en Pt modifiée à l'avance par polyaniline, l'addition du **b**, du **c** et du **d** Fig. IV- 14 dans la solution précédente, (aniline 0.1 M + acide sulfurique 0.5 M + 2.5 mM de dithiole) augmente le taux de production de polymère (Tableau IV-2). Cette augmentation peut être due à l'oxydation des dithioles sur la nouvelle électrode de la polyaniline.

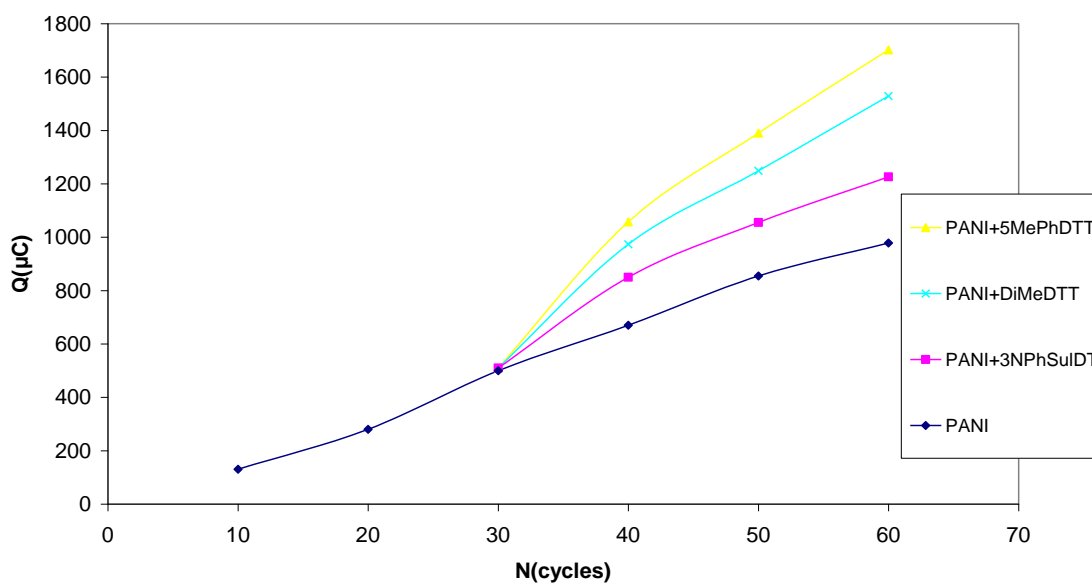


Fig. IV-14: Evolution de la quantité de PANI formée exprimée en μC (Q) sur électrode modifiée en fonction de nombres de cycles en présence des dérivés dithioliques.

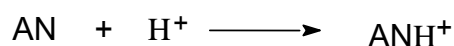
L'oxydation de l'aniline sur cette électrode modifiée par PANI à un effet catalytique peut être dû à l'oxydation de ces dérivés dithioliques en présence des radicaux cations d'aniline produits.

Composés	Ep _a A1 (mV/ECS)	Ip _a A1 (μA)	Q _T (μC)
PANI	277.6	426.4	854.8
PANI + <u>c</u>	283.1	535.7	1293
PANI + <u>a</u>	284.9	528.9	1390
PANI + <u>d</u>	280.1	456.2	1055

(A1 = Pic A1)

Table IV-2: Caractéristiques électrochimiques des divers composés étudiés obtenus à partir du VC avec électrode de travail en platine **modifiée par PANI**, après 50 cycles avec vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Le mécanisme catalytique reliant le rôle de (DT) est présumé comme suit:

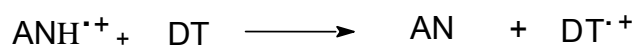


Protonation de l'aniline



Oxydation de l'aniline

Le radical cation de l'aniline va oxyder le dithiole (DT)



Oxydation de dithioles

La réaction d'oxydation de dithiole a comme conséquence une augmentation de taux en dépôt.

IV.4. Conclusion:

(a): 5-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithiole-3-thione ; (b): Benzo-1,2-dithiole-3-thione
(c): 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione; (d): 3-aminophényl-5-(4-méthoxyphényl)

Les résultats expérimentaux, sans ou en présence des dérivés dithioliques, prouvent que pendant l'oxydation de son monomère un film de Polyaniline se forme et se développe sur la surface d'électrode selon les nombres de cycle.

L'augmentation dans l'intensité maximale du film en présence de **d** est beaucoup plus rapide que les autres composés ceci est attribuable à l'effet catalytique. **a** agit en tant qu'inhibiteur pour la polymérisation d'aniline (activité antiradical). La même évolution en présence de **b** et de **c**. L'addition pendant la synthèse du polymère PANI, de dithioles-thione **a**, **b** et **c** selon les conditions opératoire cités précédemment (Partie-expérimental) ont des effets inhibiteurs vérifiés par les paramètres $I_p(\mu A)$, $E_p(V/ECS)$ et $Q(\mu C)$.

L'augmentation dans l'intensité maximale du film en présence de **d** est beaucoup plus rapide que les autres composés ceci est attribuable à l'effet catalytique due au groupe (=NC₆H₅).

*Les résultats des expériences de voltamétrie cyclique prouvent que le taux de polymérisation d'aniline en présence de **a**, **b** et **c** empêchent la polymérisation. Au contraire la présence de **d** montre l'effet catalytique attribué à ce composé.

*Une explication possible pour l'inhibition est que les cations radicalux d'aniline produits pendant l'oxydation de l'aniline sont capturés par **a**, **b** et **c**.

Pendant l'électropolymerisation qu'est proportionnel au dépôt du film de PANI sur l'électrode de travail ; L'évolution de la quantité de l'électricité consommée $Q(\mu C)$ selon le nombre des cycles montre la confirmation des résultats précédentes dans les Figures.

Contrairement aux résultats expérimentaux au Tableau précédant, L'addition du **a**, du **b**, du **c** et du **d** dans la solution de polymérisation sur une électrode modifiée par Polyaniline augmente le taux de production de polymère.

Cette augmentation peut être due à l'oxydation des dithioles sur la nouvelle électrode de le Polyaniline.

IV.5 Techniques et Dispositifs expérimentaux:

IV.5.1 Appareillages et Outils de Synthèse électrochimique de PANI

Des expériences électrochimiques ont été effectuées en utilisant un potentiostat du model 273 A d'EGG/PAR(RenneI) et un potentiostat PGZ301/Vollt Lab-Master.40 (Radiometer Analytical version 7.08). Une cellule conventionnelle de trois électrodes a été employée. L'électrode de travail était *un disque d'un carbone vitreux* (3mm de diamètre). L'électrode de référence était une électrode saturée aqueuse de calomel (ECS sat). L'électrode auxiliaire était une *tige de graphite-bore*. Des études voltamétriques ont été réalisées dans le milieu mixte (CH₃CN/H₂O) contenant le H₂SO₄ 0.5 M sous une atmosphère d'azote.

IV.5.1.2 Composés Chimiques

Les dithiolethiones utilisés dans cette étude, leurs sources, sont montrés dans les références. L'identité et la pureté des composés synthétisés ont été confirmées par les points de fusion et la spectrométrie de masse de haute résolution. Aniline (99.8 % ; Acros-Produits organiques, Carlo-Erba ; 98 % Fluka) et acide de α -lipioc (98 % ; Fluka) au niveau de labo de l'électrochimie de Renne I.

Au niveau de laboratoire VPRS de l'université Kasdi. M d'Ouargla. Aniline (99.5% Redel-Hena), acide sulfurique (95-97 % Fluka), acétonitrile (98 % Redel-Hena). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déionisé.

IV.5.1.3 : Appareillages et Outils de Synthèse de PANI par voie chimique

Le montage de synthèse chimique est constitué par (ballon, 'chandelier', réfrigérant, agitateur magnétique chauffant, boy, ampoule à brome, cuvette ou cristalliseur,..) (voir modèle ci-dessus **Fig. IV-3**).

IV.5.1.3.1 Composés Chimiques

Au niveau de labo VPRS de Ouargla. Aniline (98.5% R.p Prolabo), acide chlorhydrique (37 % R.p ; Prolabo), persulfate d'ammonium (98 % Biochem p.a) Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau dé ionisé.

IV.5.1.3.2 Spectroscopie UV/vis

On dissous une petite quantité *de polyaniline* dans du THF, on filtre les solutions obtenues (filtres plissés) puis faire passer le "blanc" sur le spectrophotomètre UV/vis

Marque : (s) SecomAm Dosi de type 70 ST 0191 avec le THF pur, puis passer l'échantillon en UV-VIS, entre 230 et 900 nm. Les courbes enregistrées ont été superposés dans la figure au dessous.

IV.5.1.3.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ECHTX2.IRS : Testscan Shimadzu. FT-IR 8000 ($450-4000\text{ cm}^{-1}$). A partir de l'échantillon sec, on a préparé 2 pastilles de KBr afin d'acquérir les spectres entre 4000 et 650 cm^{-1} . Les fréquences des bandes d'adsorption sont exprimées en cm^{-1} .

IV.5.1.3.4. Diffraction RX

Les spectres de diffraction RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre RX

IV.1.3 Mécanisme de polymérisation :

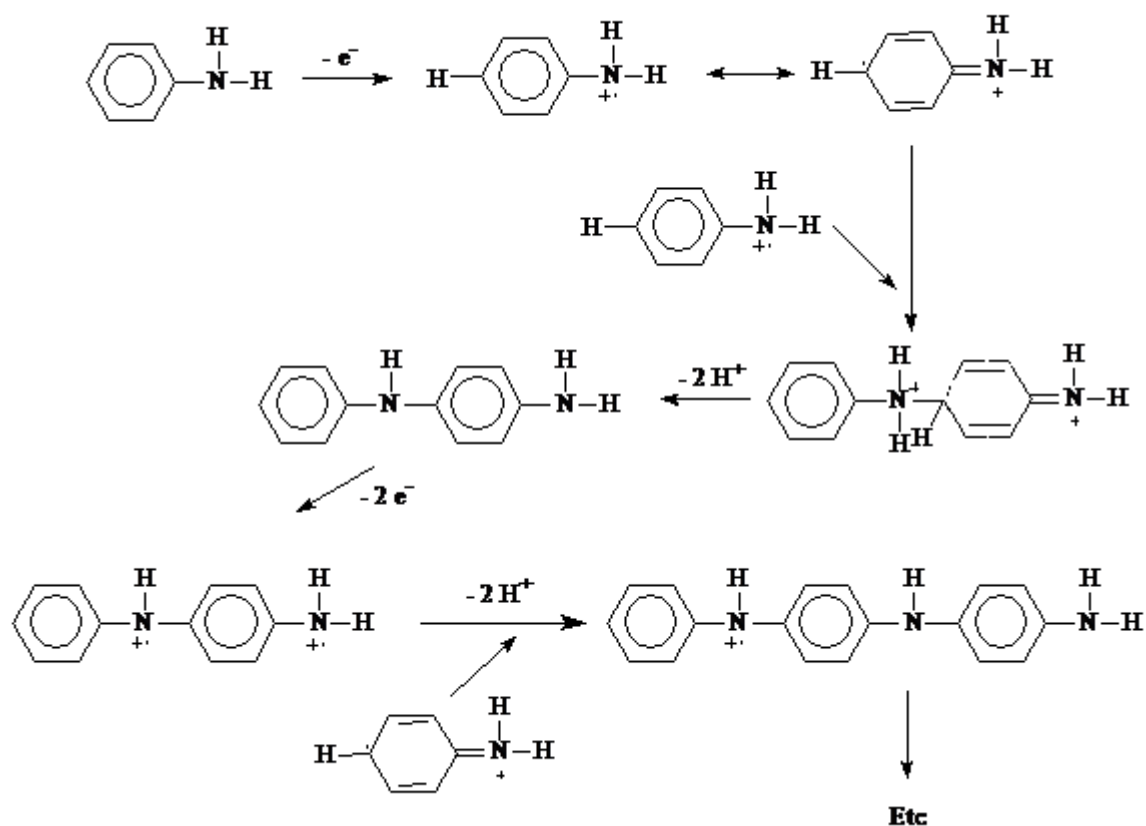


Schéma. VI-2 : Mécanisme de polymérisation chimique de L'aniline [47]

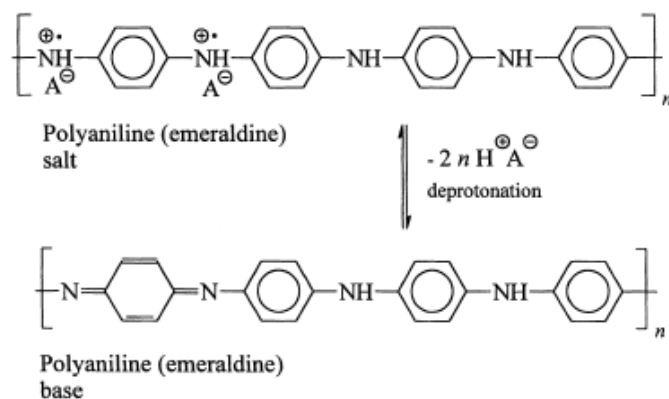


Schéma IV-3 : préparation d'EB [29]

Références bibliographiques

- [1] M.O. Christen, L. Fackir, D. Jore, *Methods Enzymol.* 252 (1995) 324.
- [2] N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, T. Sotomura, *Nature* 373 (1995) 598.
- [3] P. Ruimy-Ifrah, D. Jore, M.O. Christen, P. Dansette, D. Mansuy, C. Ferradini, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 88 (1991)907.
- [4] S. Lam, C. Macaulay, J.C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen, A.F. Gadzar, *PCT Int. Appl.* (2003), WO 2003068219.
- [5] R. Munday, Y. Zhang, C. M. Munday, J. Li, *Chem. Biol. Int.* 160 (2006) 115.
- [6] A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, *Mol. Cryst.Liq. Cryst.* 121 (1985) 187
- [7] Jean-Claude CATONNÉ *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*© K 800-3,4.
- [8] Jeu Besson «*Precis de thermody et cenitique électrochimiques*» Edition ellipses 1984.
- [9] Marie-LBarthe-Ghilaine H «*Chimie analytique1-Méthodes électrochim*»Armand Colin(1983)
- [10] B.TREMILLON – *Coursd'électrochimie analytique, Faculté des Sciences, Paris, 1968.*
- [11] Jean-Claude CATONNÉ *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*© K 800-1.
- [12] Fethi BEDIQUI, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* P 2 126-2.
- [13] Fethi BEDIQUI, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* P 2 125-1,2.
- [14] Alexis LAFORGUE doctorat -PARIS XII – val de marne « *synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie* » 23. 24. 25 (2001)
- [15] (TP Volta, 05.06 pdf). <http://www.jussieu.fr>
- [16] Fethi BEDIQUI, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* P 2 126-16.
- [17] B.TREMILLON – *Électrochimie analytique et réactions en solution, tome 2.P.83.Masson, Paris, 1993.*
- [18] Allen j.Bard - larry R.faulkner *ELECTROCHIMIE principes, méthodes et applications /édition MASSON (1983) 230-255.*
- [19] SEVICK (A.). – *Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. Coll. Czech. Chem. Com.* 13, 1948, p. 349.
- [20] MATSUDA (H.) et AYABE (Y.).– *Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie. Zeit. Elektrochem.* 59, 1955, p. 494.
- [21] NICHOLSON (R.S.) et SHAIN (I.).– *Theory of stationnary electrode polarography. Anal. Chem.* 36, 1964, p. 706.
- [22] NICHOLSON (R.S.). – *Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. Anal. Chem.* 37, 1965, p. 1351.
- [23] Letheby, H., *.Alm Chem. Sm., 1862, 1S, 161*
- [24] M Breitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem., 1973, 43, 267.*
- [25] A.Rudge, I.Raistrick, S.Gottesfeld, J.P.Ferraris *Electrochim. Acta* 39 (1994) 273-287.
- [26] Penwell. R.C.: *Gangulu. B. N. ; Smith, T. W. Macrom. Rev.* 1978.13.63.
- [27] Dennenberg. R. J.; Bothast, R.J.: *Abbott, T.P. J. Appl. Poiym. Sei.* 1918.22,459.
- [28] a) S koterm, T.A., In " *Handbook of Cmducting Polymers*" Vols 1 and 2. Dekker. New York. 1986.
- b) Margolis, J.M. "*Condiictive Polymers and Plastics*" Chapman and Hall. New York. 1989.

-
- c) Stevens M.P. "Polymer Chemistry an Introduction" Oxford University Press. New York. 1999.
- [29] Tour. J. M. Chem. Rev. 1996,96.537
- [30] Ashirias, G. E.; MacDiarmid, A G.; Epstein, A J., Synth Met., 1989,29, E157
- [31] Cao, Y.; Andreatta, A; Heeger, A J.; Smith, P., Polymier, 1989,30,2305
- [32] Mohilaer, D. M.; Adams, R N.; Argershger, W. J., J. Am. Chem. Soc., 1962,84,3618
- [33] Geniès, E. M.; Tsintavis, C., J. Electroanal. Chem., 1985, 195, 109
- [34] Lu, F. L.; Wuid, F.; Nowak, M.; Heeger, A J., J. Am. Chem. Soc., 1986,108,83 1 1
- [35] Green, AG.; Woodhead, AE., J. Am. Chem. Soc., 1910,97,2388
- [36] Surville, R; Josefowicz, M.; Yu, L.T.; Perichon, J.; Buvet, R, Electrochim, Acta, 1968, 13,1451
- [37] KAKUDO M. and KASAI N., X-Ray Diffraction by Polymers, (copublished by Kodunshalt, Tokyo and Elsevier Publishing Company Amsterdam, 1972) ;
- [37] D.C. Triveli, "Chapter 12 : polyanilines" dans "Handbook of organic conductive molecules and polymers : vol. 2. Conductive polymers :synthesis and electrical properties" edited by H.S. Nalwa © 1997 John Wiley & Sons Ltd, 505.
- [38] Nakajima, T.; Kawagoe, T., Synth. Met., 1989,28, C629
- [39] Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A J., Synth Met., 1992,48,91
- [40] Kang E T, Neoh kilogramme, surface et interface Analysis,1993, 20:833 de Tan K L.
- [41] Wang W S, Humphrey B D, MacDiarmid A G.J. chim. Soc, Faraday trans. I., 1986, 82:2385.
- [42] Inzelt G, Horanyi G. Electrochim. Acta, 1990, 35:27.
- [47] A. F. Diaz, J. A. Eléctroanal. Chem., (1980) - 111, 111.
- [43] J.Roncali, Chemical Reviews 92 (1992) 711-781.
- [44] C.Arbizzani, M.Catellani, M.Mastragostino, M.G.Cerroni, J. Electroanal. Chem. 423 (1997) 23-28.
- [45] Allaoui AF. Thèse magistère université kadi M Ouargla n° 235/03 (2001) -8; 51-56.
- [46] Saidi .M. Thèse doctorat n°239 université de Renne I (1988) 8- 16; 25, 28''
- [47] C.T.Pedersen et V.D. Parker, Tetrahedron Lett., (1972 771).
- [48] B.Ballarin, R.Seeber, D.Tonelli, D.Andreani, P.Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, Synthetic Metals 88 (1997) 7-13.
- [49] J.P.Ferraris, M.M.Eissa, I.D.Brotherston, D.C.Loveday, Chem. Mater. 10 (1998) 3528-3535.
- [50] H.Sarker, Y.Gofer, J.G.Killian, T.O.Poehler, P.C.Searson, Synthetic Metals 97 (1998) 1-6.
- [51] Allen j.Bard - larry R.faulkner ELECTROCHIMIE principes, méthodes et applications /édition MASSON (1983).
- [52] D.C. Triveli, "Chapter 12 : polyanilines" dans "Handbook of organic conductive molecules and polymers : vol. 2. Conductive polymers :synthesis and electrical properties" edited by H.S. Nalwa © 1997 John Wiley & Sons Ltd, 505.
- [53].V. Tsakova, A. Milchev, Electrochim. Acta 36 (1991) 1579.
- [54] Penwell. R.C.: Gangulu. B. N. ; Smith,T. W. Macrom. Rev. 1978.13.63.
- [55].P.Stiehl,H. Viola, K. Wiesener, R. Mayer, H. Brueckner et W.Schneider, Brevet DD 242909A1 et Brevet DD 241987A1, (1987).
- [56] p. landis, chem.rev.65.237 (1965)
- [57] Mu Shaolin, Chen Chuanxiang, Shi Yujun# Synthèse de Polyaniline « vert » ; reçu le 28déc. 2000 ; (Grant No. 20074027).
- [58] M. Doriomendoff, F. H. Cristofini, R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu and R. Buvet, J. Chim. Phys., 68 (1971) 1055.
- [59] R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, Peichon and R. Buvet, Electrochemi. Acta, 13 (1986) 1451.
- [60] T.W.Kensler,J.D. Goopman,B.D. Roebukj,T.J.Curphey,ACS.Ser.546(1994)154

-
-
- [61] Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, T. C.; Khor, S. H., *Macromolecules*, 1990,23,29,18
- [62] Tang, J.; Jing, X; Wang, B.; Wang, F.; @ *Th. Mer.* 1988, 24,231
- [63] Neoh, K.G.;Kang, E.T.;Tan, K. L.; *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1993,31,355
- [64] A.Luttring,and H.Goetz.,*Angew chem.*64.661 (1951)
- [65] S.Lam,C.M. acarly, J.C.Penche, Y.Dyachkooen, A. Goldman,M.Guillard,E. Hawk, M.d.Christen, A F Gadzan, *J.Nat.Cancer,inst.*94(2002). 1001
- [66] J.Thomas.,and h.Howard.,*Tetrahedron*,23.3703,3706(1993)
- [67]O. Gandin, *Frech Patent* 941.543 (1949).54, *Patent* 2.556.963(1951), and 2.688. 620 (1954)
- [68] ALBERY (W.J.) et HITCHMAN (M.L.)– *Ringdisc electrodes*. Clarendon Press Oxford, 1971.
- [69] D.R. Stevens; and A.C Whitaker, *chem..Abstract.*,4.3424(1951)
- [70] M.Voronkov.,and F.Tsiper., *Zh.Anal.chem*,6,331(1951)
- [71] S. Lam, C. Macaulay, J.C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen, A.F. Gadzar, *J.Nat.Cancer,inst.*94 (2002) 1001.
- [72] [40] Mc Caii, R P.; Ginder, J. M.; Leng, J. M.; Ye, H. I.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.;MacDiarAmid, A, G.; Epstein, A J., *Phys. Rev. B*, 1990,41,5202
- [73] publication en cours Dr HADJADJE M, l'effet de quelques DTT durant électropolymérisation de l'Ani, Labo d'électrochimie Université de Renne I(France).
- [74] R.J.Bukt.,GJ.Leght etC.J.Pickett,*J.chem.Soc.,Chem.Commun.*,1976,940

IV.2. PREPARATION DES 1,2-DITHIOLES.

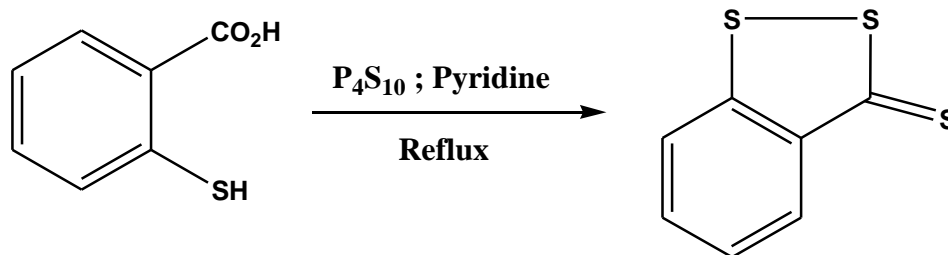
IV.2.1 : Synthèses des 1,2-dithiole-3-thiones

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont des hétérocycles sulfurés présentant une liaison disulfure. Les dithiolethiones sont des composés qui peuvent être substitués uniquement dans les positions 4 et 5 du cycle par des groupements qui peuvent être présents dans les pro curseurs correspondants.

Les 1,2-dithiole-3-thiones ont été préparées en suivant les modes opératoires décrits dans la littérature sans rechercher une amélioration des rendements. Les réactifs de départ sont généralement des produits commerciaux qui n'ont pas été purifiés avant leurs utilisations.

IV.2.1.1. Préparation de la 1,2-benzodithiole-3-thione

Cette dithiolethione a été préparée par sulfuration de l'acide-2-mercaptobenzoïque à l'aide de P₄S₁₀, selon le mode opératoire décrit par Klingsberg et Schreiber [49].



V.2.1.1.1. Mode opératoire

Une solution d'acide-2-mercaptobenzoïque (20 g) et de P₄S₁₀ (20 g) dans la pyridine est chauffée au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, la solution est diluée avec de l'eau puis filtrée. Le précipité est lavé avec de l'alcool, puis recristallisé dans le méthanol.

IV.2.1.1.2. Caractérisation

1,2-benzodithiole-3-thione

F = 94 °C (Lit. F = 92 °C) [49]

RMN ¹H (89,55 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 8,15 – 8,27 (m, 4H).

RMN ¹³C (22,50 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 216,54 C(3) ; 152,72 C(5) ; 140,65 C(4) ; 132,60 C(6) ; 125,90 C(9) ; 124,23 C(8) ; 128,34 C(7).

IV.2.1.2. Préparation de la 5-(4-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-3-thione

Ce composé nous est livré par l'université de RennI/France

IV.2.1.2.1. Caractérisation

5-(4-méthoxyphenyl)-1, 2-dithiole-3-thione (Sulfarlem[®])

F = 109 °C [47]

RMN ¹H (89, 55 MHz, CDCl₃, δppm/TMS): 3, 83 (s, 3H); 6, 90 (d, 2H, J=10 Hz) et 7, 53 (d, 2H, J=10 Hz); 7, 33 (s, 1H)

IV.2.1.3. Préparation de la 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione

Ce composé nous est livré par l'université de RennI/France

IV.2.1.3.1. Caractérisation

4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione

F = 96-98 °C (Lit. F = 98 °C) [42], RMN ¹H (89,55 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 2,16 (s, 3H, CH₃) ; 2,50 (s, 3H, CH₃).

IV.2.1.4. Préparation de la 3-aminophenyl-5-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithiole

IV.2.1.4.1. Mode opératoire :

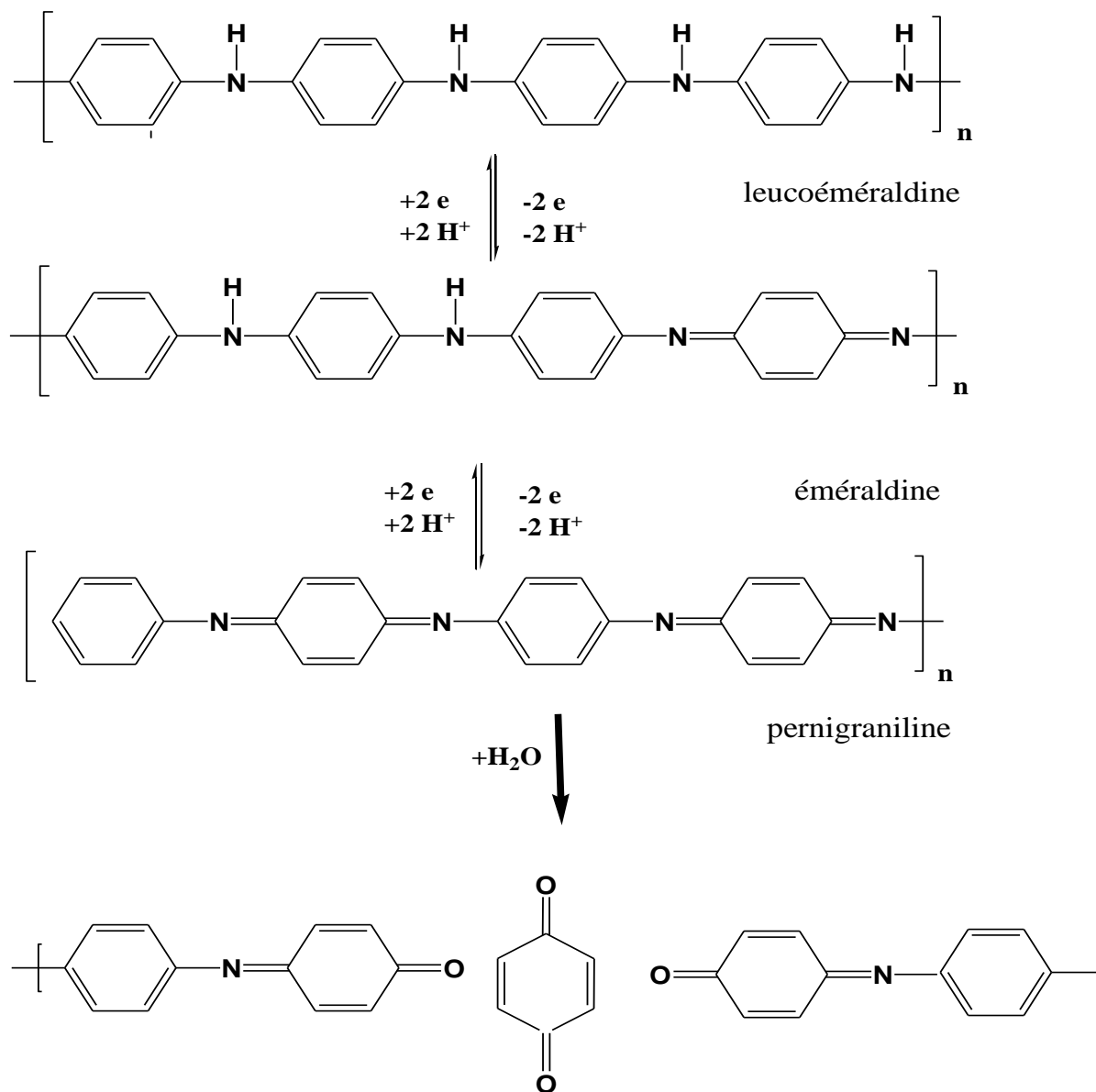
Les dithioleimines sont préparées des ions dithioleyliums correspondants [53]79. A une suspension de $8 \cdot 10^{-3}$ mol de l'ion dans 100 cm³ d'ethanol, on ajoute 3g d'aniline fraîchement distillé et 4 cm³ de pyridine. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux jusqu'à cessation de dégagement de MeSH (2-3 heures). Après refroidissement, le précipité formé est filtré puis recristallisé.

IV.2.1.4.2. Caractérisation

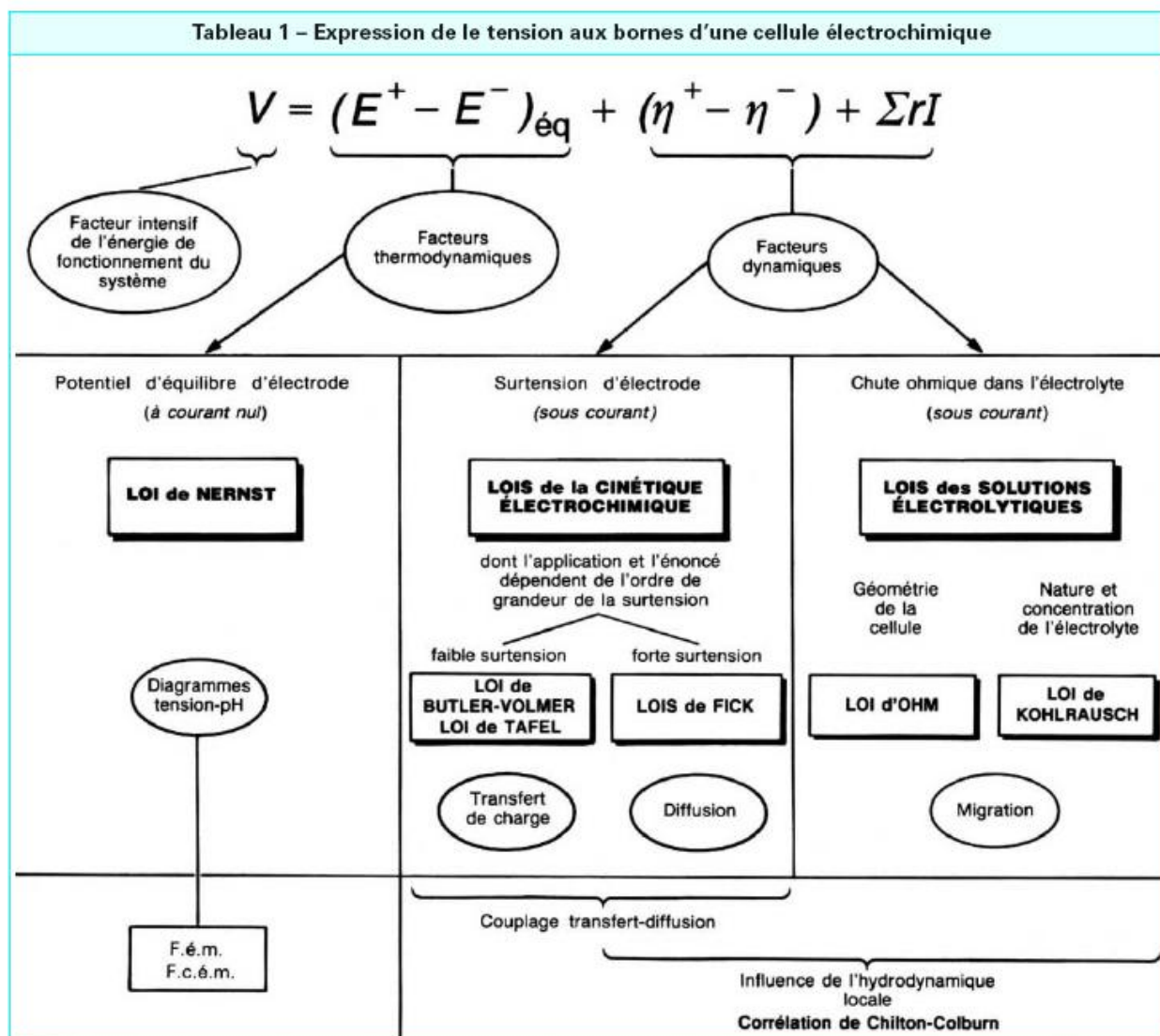
3-aminophenyl-5-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithiole

F = 144 °C [53]79, RMN ¹H (3,83 MHz (s,3H), 7,20 MHz (m, 10H), CDCl₃, δppm/TMS).

Annexe 2:



Différentes formes de la polyaniline à l'état neutre.



D'après Jean-Claude CATONNÉ, Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, K 800 –4

L'expression contient un terme thermodynamique ($E_a - E_c$), dépendant des réactions ayant lieu aux électrodes, un terme de cinétique ($\eta_a + \eta_c$), dépendant des matériaux d'électrode, et d'un terme de chute ohmique ($\Sigma r I$) dépendants de la géométrie de la cellule, du solvant utilisé et des chutes ohmiques dans les amenées de courant. La chute ohmique ($\Sigma r I$) peut représenter une part non négligeable de la dépense énergétique de la cellule si le solvant utilisé a une conductivité faible.

Annexe 4:

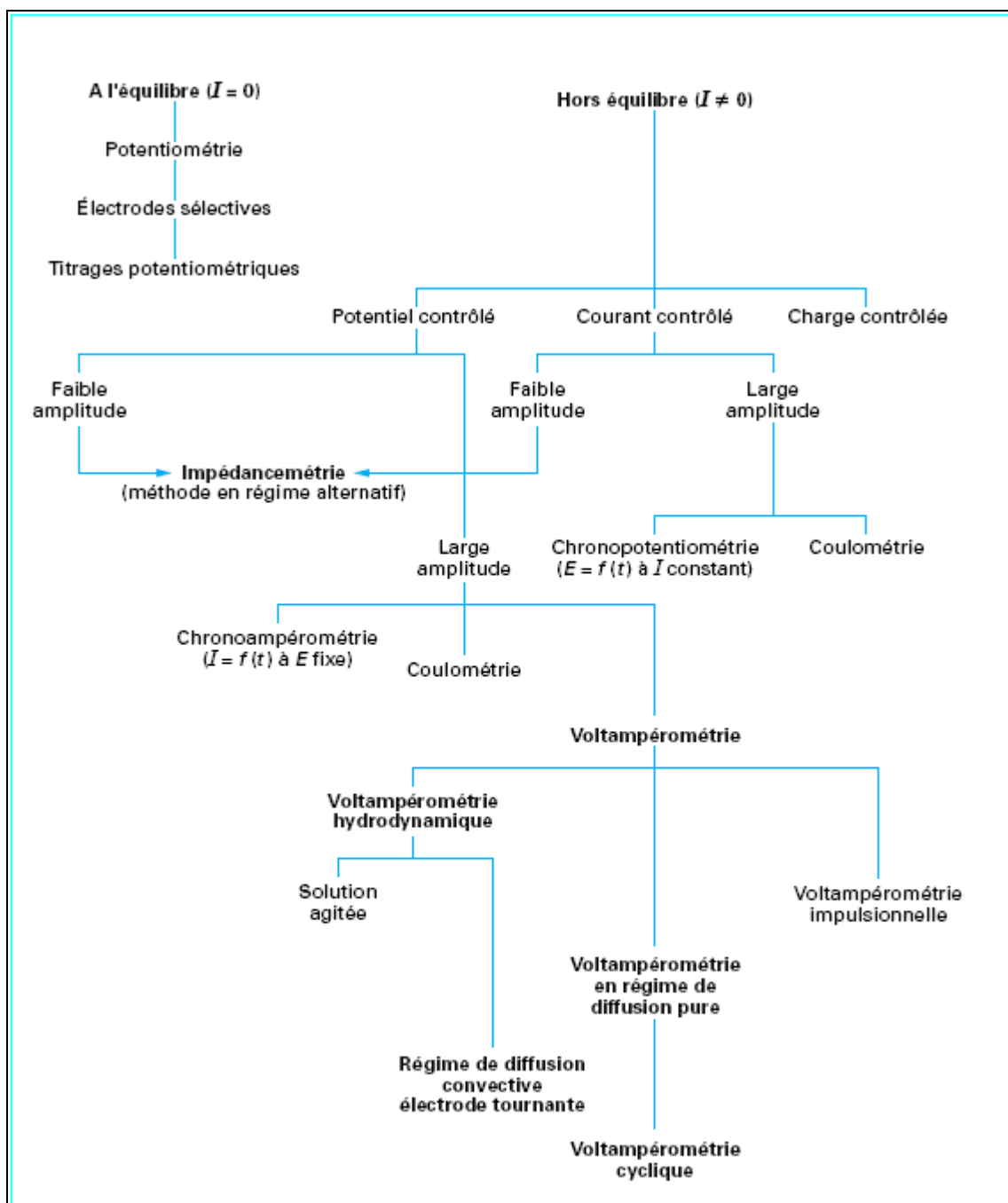


Figure A – Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques

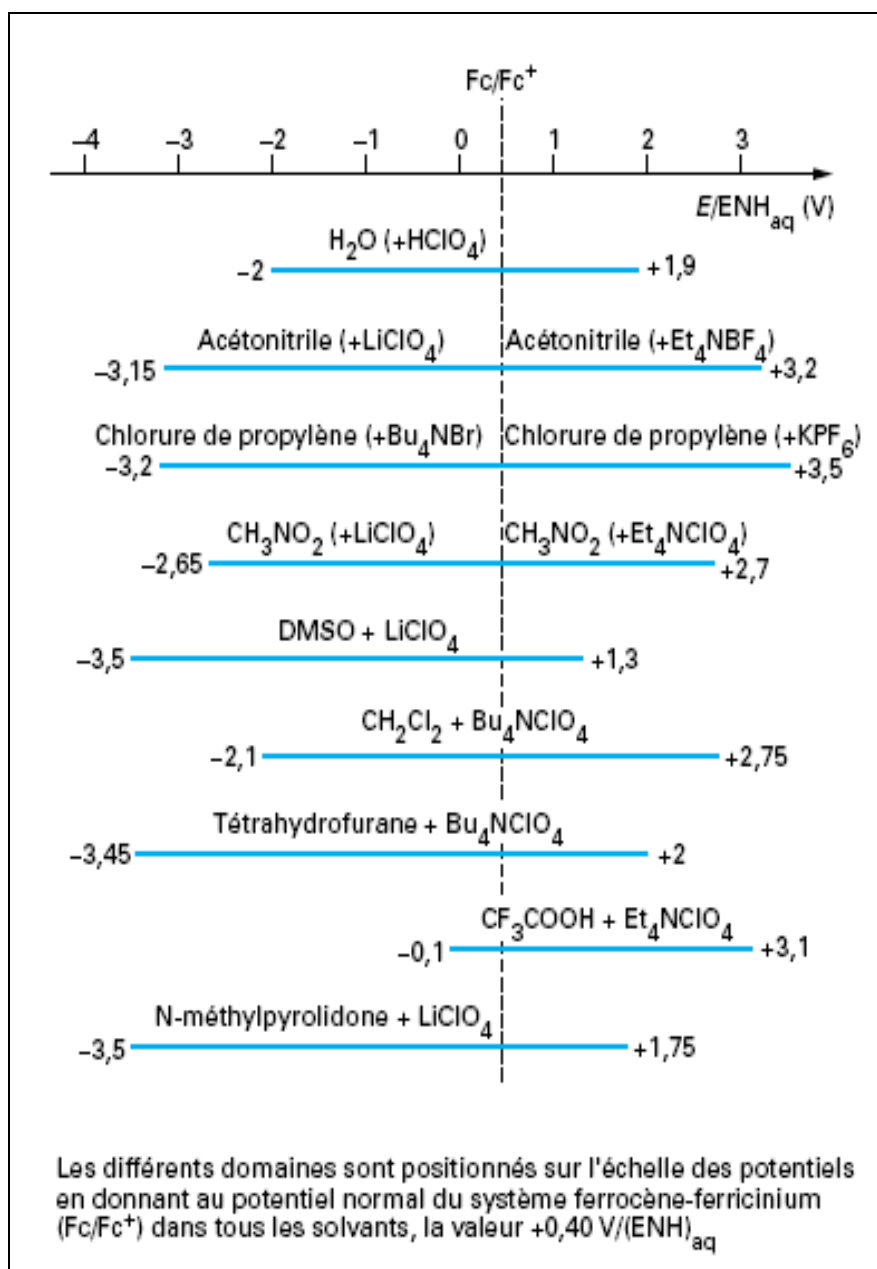
Annexe 5 :

Table 1

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée	Gamme conc. (Mol.L ⁻¹)
Voltamétrie à balayage linéaire (LSV) / voltamétrie cyclique en pointille			$10^{-2} - 10^6$
Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)			$10^4 - 10^{-7}$
Voltamétrie à onde carrée (SWV)			$10^4 - 10^8$
Voltamétrie en redissolution anodique (ASV) avec balayage linéaire (ligne pleine) ou modulations (DP → DPASV; SW → SWASV: ligne pointillée)			$10^6 - 10^{-10}$
Voltamétrie à redissolution de composé adsorbé (AdSV) (avec ou sans modulation)			$10^6 - 10^{-11}$

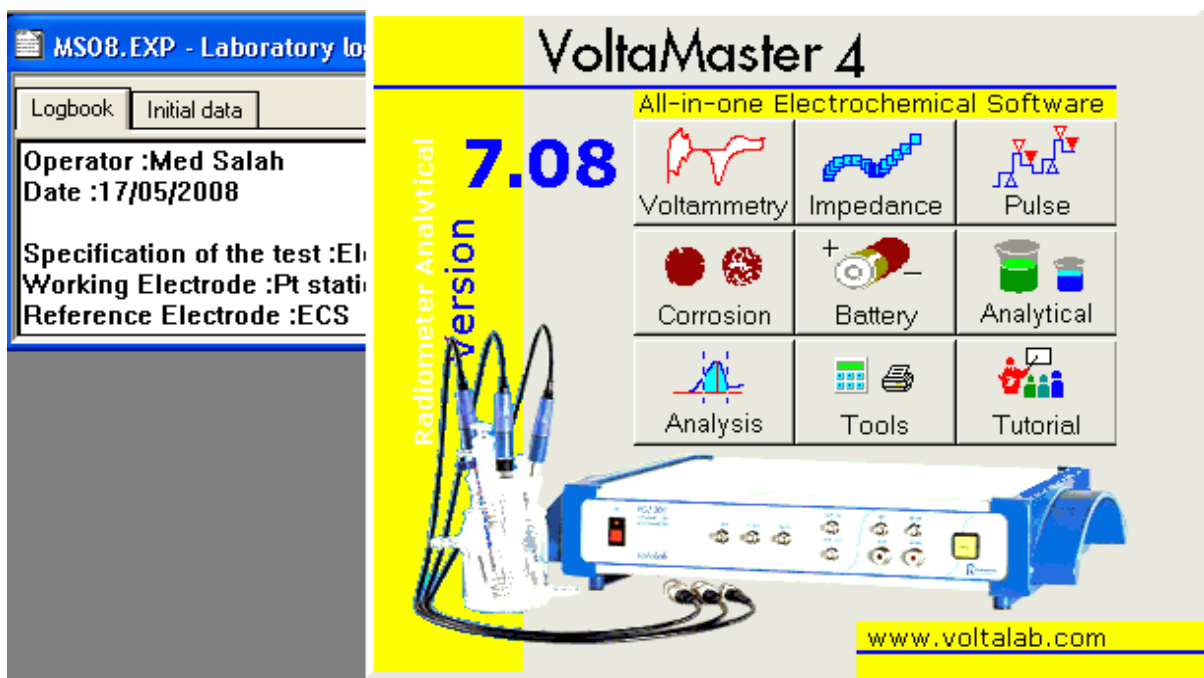
Annexe 6:

Tableau A – Classification des quelques combinaisons de réactions chimiques couplées aux réactions de transfert de charge			
	Transfert électronique	Réaction chimique couplée	Symbole
I	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$		E_r
II	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$		E_i
III	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	antécédente réversible $Y \rightleftharpoons Ox$	$C_r E_r$
IV	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k_f/k_b	$C_r E_i$
V	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	consécutives irréversible $Red \rightarrow A$	$E_r C_i$
VI	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k	$E_i C_i$
VII	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	catalytique $Red + X \rightarrow Ox$	CATA
VIII	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$		
IX	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	consécutives réversible $Red \rightleftharpoons A$	$E_r C_r$
X	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k_f/k_b	$E_i C_r$



Annexe 8:

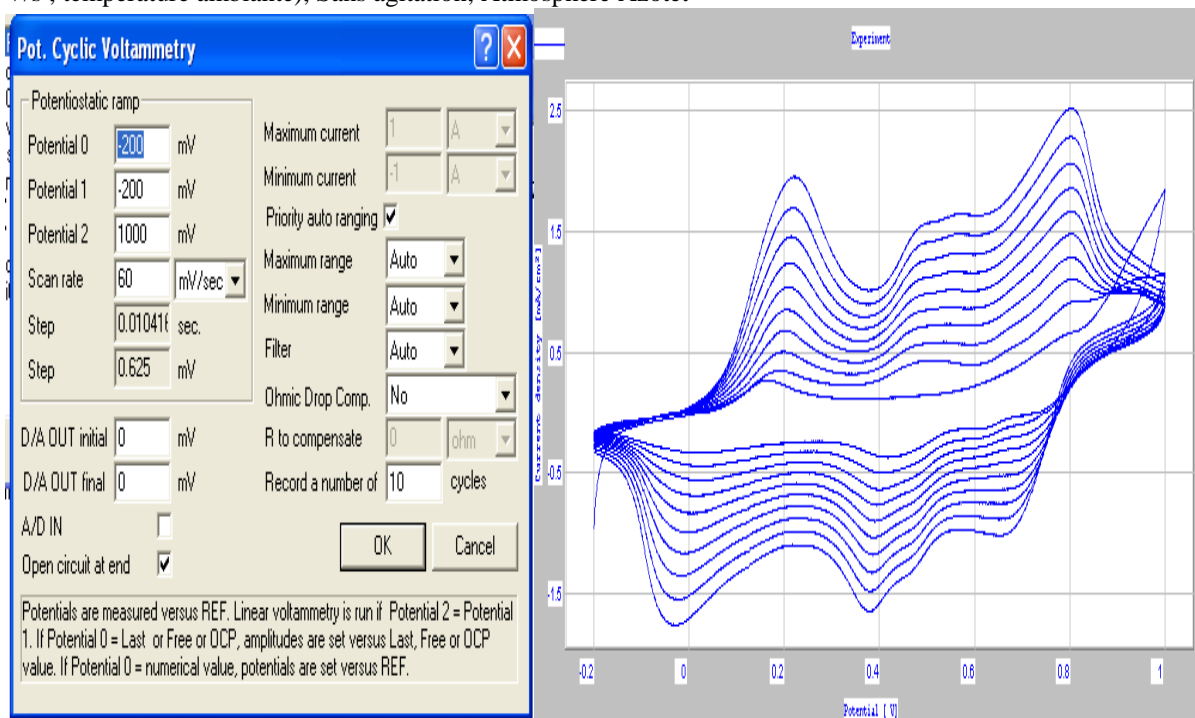
Conditions opératoire et outils technique pour les teste électropolymérisation de l'Ani sur un **PGZ 301(voltlab-Master-40 doté par logicielle Radiometr Analytical Version 4)**



Operator : Aggoune Med Salah
Date : 17/05/2008

Specification of the test : ELECTROPOLYMERISATION DE L'ANILINE
Working Electrode : Cv Stationnaire
Reference Electrode : ECS
Auxiliary Electrode : Graphite

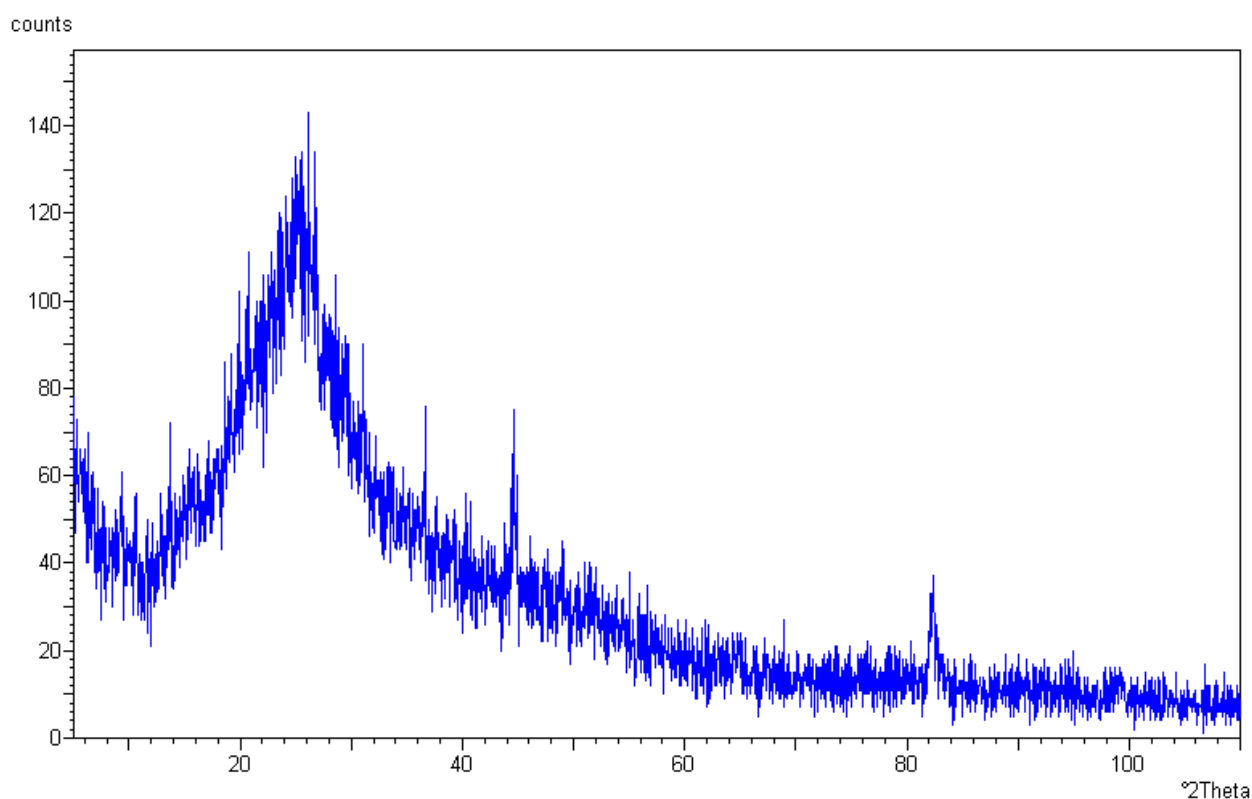
Comments : Electropolymérisation de l'aniline en milieu aqueux (Cv $\Phi=3\text{mm}$; 0,1M aniline ; 0,5M H_2SO_4 ; Scane 0,06 V/s ; température ambiante), Sans agitation; Atmosphère Azoté.



Annexe 9:

PGZ301 Universel Potentiostat	
Voltammetry	
Maximum compliance voltage	±30 V
Maximum current output	±1 A
Maximum polarisation voltage	±15 V
Measured current best resolution	30 pA
Measured potential best resolution	60 µV
Scanning performance	
Measurement period	500 µs
Max. scan rate	20 V/s
Electrochemical Impedance	
Max. frequency	100 kHz
Min. frequency	1 mHz
Ohmic Drop Compensation	
Dynamic Impedance Driven up to	100 mV/s
Static manual & Static auto up to	1 V/s
Feedback manual & Feedback auto up to	20 V/s
General	
Power supply	115/230 Vac +15-18% 47.5-63 Hz 170 VA
Size	485 x 300 x 88 mm
Weight	13 kg
Ordering information	
VoltaLab 40 consists of a PGZ301 Potentiostat plus VoltaMaster 4 Electrochemical Software and a set of cables.	
VoltaLab 40 (230 V)	R21V007
VoltaLab 40 (115 V)	R21V008

Annexe 10:



Diffraction de rayons X

Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. La caractérisation d'un composé par la diffraction des rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction (2θ) est déterminé par la distance entre les plans de diffraction (d), qui sont calculés à l'aide de la relation de Braag^[1] $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Il est bien connu qu'il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leur conductivité électrique : plus élevé est le degré de cristallinité, plus élevée est la conductivité. On explique ce comportement par le fait que le transport intra et inter chaînes des électrons est plus facile dans les systèmes ordonnés. Dans le présent travail, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées pour connaître la morphologie des polymères et pour identifier des changements structuraux possibles.

Le **PANI-EB** est un polymère essentiellement **amorphe** comme la plupart des polymères conducteurs à leur état neutre. Tel que présenté à la figure 4-12, le spectre de diffraction des rayons X du **PANI-EB** présente principalement **un halo aux grands angles** [10 à 35°], qui est caractéristique d'un **polymère amorphe**. La présence de ce **halo** confirme la présence d'une certaine périodicité au sein du matériau. Cette périodicité de ~4,5 Å est représentée par un pic très large et diffus, puisque la distance qu'il représente, soit la distance entre les chaînes principales du polymère, est variable.

D'autre part, on observe une certaine périodicité de ~3,64 Å qui est associée à la présence d'ions chlorure qui peuvent être restés complexés au polymère après le traitement basique qui suit la synthèse du polymère. En effet, un pic très intense est observé au même endroit lors de l'étude du polyaniline complexé avec l'acide chlorhydrique⁽⁵⁷⁾. D'après les résultats trouvés dans la Littérature, on peut évaluer le rapport **C/N** du **PANI-EB** utilisé dans le présent travail entre 0,05 et 0,1.

Lorsqu'on dope et complexe le polyaniline avec des tensioactifs fonctionnalisés par un acide sulfonique, les patrons de diffraction qui en résultent sont relativement simples. La figure présente également les spectres de diffraction des rayons X de PANI ainsi formés à 25°.

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة إلكتروكيميائية الأثر المثبط لمركبا، ثيول-3 ثيون التالية :

(a): 5-(4-methoxyphenyl)-1.2-dithiole-3-thione ; (b) : Benzo-1.2-dithiole-3-thione
(c): 4.5-dimethyl-1.2- dithiole-3-thione ; (d) : 3-aminophenyl-5-(4-methoxyphenyl)

على التفاعلات الجذرية و بالتحديد على تفاعل البلمرة الإلكتروليتية للأنيلين و تمت الدراسة كما يلي :

1 - دراسة إلكتروكيميائية (كاثودية) هذه المركبات الثيولية و تحديد مجالات إلكتروفعاليتها في شروط العمل المحددة.

2 - دراسة تفاعل البلمرة إلكتروليتية و آلية تشكله.

3 - و في الأخير تم إختبار مركبات الثنائية ثيول على عملية البلمرة الإلكتروليتية و أثرها المثبط أو المحفز على كمية البولمر PANI

الناتج.

و تم الحصول على نتائج جد مشبعة مع (a)(b)(c) و نتائج محفزة مع (d)

و قد أدرج التحضير الكيميائي للبولمر (بولي أنيلين) إنطلاقا من الأنيلين كمثال على عملية البلمرة الكيميائية.

و خلاصة القول أن مركبات (a)(b)(c) فعالية مضادة... جيدة التثبيط، أما مركب (d) الأميني فهو ذو أثر محفز معتبر على عملية الأكسدة الأنودية للأنيلين (البلمرة).

الكلمات الدالة

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à la contribution à une étude électrochimique de l'effet inhibiteur de quelques composés 1,2-dithioles:

(a): 5-(4-methoxyphenyl)-1.2-dithiole-3-thione ; (b) : Benzo-1.2-dithiole-3-thione
(c): 4.5-dimethyl-1.2- dithiole-3-thione ; (d) : 3-aminophenyl-5-(4-methoxyphenyl)

Sur les réactions radicalaires et précisément l'électropolymérisation de l'aniline, l'étude s'est déroulée en trois étapes qui sont les suivantes :

1-étude électrochimique (cathodique) des composés dithioliques susmentionnés et la détermination des domaines de leur électro-activité dans des conditions de travail bien précises.

2- étude de la réaction de l'électropolymérisation et du mécanisme relatif à sa formation.

3- en fin on a procédé à un test sur l'effet inhibiteur de quelques cycles dithioliques substitués en position 5 durant l'électropolymérisation de l'aniline ; l'effet inhibiteur a été constaté pour les composés **a**, **b** et **c** , tandis que le composé **d** a montré un effet catalytique favorable à l'électropolymérisation.

Il est à noter que le polymère PANI a été synthétisé au laboratoire par voie chimique à partir de l'aniline à titre d'exemple de réaction de polymérisation oxydative.

En conclusion, on peut dire que les composés **a**, **b**, **c** ont un effet antiradicals inhibiteur ... tandis que le composé **d** aminique favorise l'oxydation anodique du PANI.

Mots clés : Aniline, inhibiteur, électrochimie, électropolymérisation.

Abstract

The work presented in this memory report consist in the contribution of an electrochemical study of the inhibitive effect of some compounds 1,2-dithioles:

(a): 5-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithiole-3-thione ; (b) : Benzo-1,2-dithiole-3-thione

(c): 4,5-dimethyl-1,2- dithiole-3-thione ; (d) : 3-aminophenyl-5-(4-methoxyphenyl)

On the radicalar actions and exactly the électropolymérisation of aniline, the study is subdivided into three stages which are the following ones:

1 - (cathodic) electrochemical study of thiolinic compounds mentioned above and the determination of the domains of their electro-activity in working conditions indeed

2-study of the reaction of the électropolymérisation and the mechanism concerning its formation(training).

3- At the end we proceeded to a test on the inhibitive effect of some dithioles substituted in position 5 during the electropolymerisation of the aniline; the inhibitive effect was noticed for compounds **a**, **b** and **c**, whereas the compound d showed a catalytic effect which is favorable to the électropolymérisation. It is to note that the polymer PANI was synthetized in the laboratory by chemical way in starting from some aniline as example of reaction of polymérisation.

In Conclusion, we can say that compounds **a**, **b** and **c** have an inhibitive antiradicals effect whereas the aminic compound **d** facilitates the anodic oxidation of the PANI.

Keywords: Aniline, inhibiteur, électrochimie, électropolymérisation.

