République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA

N° d'ordre :

N° de série :

Faculté des sciences et de la technologie et sciences de la matière

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Magister

Spécialité : CHIMIE

Option : CHIMIE ORGANIQUE ET PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRE

Présenté par : ZIOUECHE MADANI

Influence des groupements hydroxyéthyl et l'iodure de méthyltriméthylammonium sur la diffusion du ferrocène et ferrocénium

Soutenu le : 31 / 05 / 2012

Devant le jury composé de :

Mr. Ladjel Segni	**Professeur Université de Ouargla**	**Président**
Mr. Saidi Mokhtar	**Professeur Université de Ouargla**	**Examinateur**
Mr Terki Belgacem	**MC/A Université de Ouargla**	**Examinateur**
Mr. Benhaoua Boubeker	**MC Centre universitaire d'El-Oued**	**Examinateur**
Mr. Lanez Touhami	**Professeur Centre Universitaire d'El-Oued**	**Rapporteur**

DEDICACE

A mes professeurs

A ma famille

A mes enfants

A mes amis.

Je dédie ce travail

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) du centre universitaire d'El-Oued, sous la direction du professeur ***Touhami Lanez,*** *je tiens à le remercier chaleureusement pour m'avoir donné l'opportunité et les moyens d'effectuer ce travail de thèse au sein de son laboratoire. Je le remercie également pour sa disponibilité, sa confiance et ses encouragements.*

Je tiens à remercier le professeur ***Ladjel Segni*** *de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.*

Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance au professeur ***Mokhtar Saidi*** *de l'Université de Ouargla pour ses conseils, à monsieur* ***Boubeker Benhaoua*** *Maître de conférences au centre universitaire d'El-Oued et monsieur* ***Belkacem Terki*** *Maître de conférences Université de Ouargla pour avoir accepté de juger ce travail, je les prie de croire à ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont voulu porter à ce travail.*

Je tiens également à remercier vivement monsieur ***Abdelkrim Rebiai****, qui a toujours répondu présent pour intervenir dans mon travail .Je tiens à remercier également tous les autres membres du laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) du centre universitaire d'El-Oued.*

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien.

Résumé

ملخص

تتمثل الأعمال المقدمة في هذه الأطروحة في دراسة تأثير المجموعتين هيدروكسي إيثيل و يود المثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم على انتشار الزوج فيروسان / فيروسنيوم . تعتمد هذه الأعمال على تحديد معاملات الانتشار وطبقات الانتشار لثلاثة أزواج من المركبات الفيروسينية هي: فيروسان / فيروسنيوم، 1-هيدروكسي إيثيل فيروسان / فيروسنيوم و يود المثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم فيروسان / فيروسنيوم في خمسة محاليل تحتوي على الايثانول المائي كمذيب وحمض الكبريت ككهروليت مساعد و فوق قطبي البلاتين والكربون الزجاجي. استعملت في هذه الدراسة تقنيتين: تقنية الفولطامتري الحلقية، وتقنية فولطامتري القرص الدوار.

إن معاملات الانتشار المتحصل عليها على قطب الكربون الزجاجي هي أكبر من تلك المتحصل عليها على قطب البلاتين، و معاملات الانتشار المحققة بتقنية فولطامتري القرص الدوار هي أفضل من تلك المحققة بتقنية الفولطامتري الحلقية.

في تقنية الفولطامتري الحلقية وعلى نفس القطب تكون معاملات الانتشار للأزواج الثلاثة تقريبا متساوية أما في تقنية فولطامتري القرص الدوار فإن معاملات الانتشار للزوجين فيروسان / فيروسنيوم، 1- هيدروكسي إيثيل فيروسان / فيروسنيوم تكون متساوية ولكن معاملات الانتشار للزوج يود المثيل ثلاثي مثيل الأمونيوم فيروسان / فيروسنيوم هي عشرة أضعاف معاملات الانتشار للزوجين الآخرين.

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de l'influence des groupements hydroxyéthyl et l'iodure de méthyltriméthylammonium sur la diffusion du ferrocène et ferrocénium. Ils sont basés sur la détermination des coefficients de diffusion et les couches de diffusion de trois couples de produits ferrocéniques : ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthyl ferrocène / ferrocénium et l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium sur deux différents matériaux d'électrode de travail (carbone vitreux et platine) dans cinq différents milieux contenant l'éthanol comme solvant et l'acide sulfurique comme électrolyte support. Deux techniques sont utilisées, la technique de la voltammétrie cyclique et la technique de la voltammétrie à électrode tournante.

Les coefficients de diffusion des couples étudiés obtenus sur une électrode de carbone vitreux sont plus grands que ceux obtenus sur une électrode de platine et les coefficients de diffusion calculés par la voltammétrie à électrode tournante sont meilleurs par rapport à ceux calculés par voltammétrie cyclique. Ainsi le matériel utilisé dans l'électrode de travail et la technique utilisée ont un effet sur les coefficients de diffusion des couples étudiés.

On voltammétrie cyclique et sur la même électrode de travail, les coefficients de diffusion des trois couples étudiés sont presque égaux, tandis qu'on voltammétrie à électrode tournante les coefficients de diffusion des couples ferrocène / ferrocénium et 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium sont presque égaux mais les coefficients de diffusion l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sont presque dix fois plus grand que ceux des deux autres couples.

Mots clés : voltammétrie cyclique, voltammétrie à électrode tournante, coefficient de diffusion, couche de diffusion, viscosité cinématique.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of the influence of hydroxyethyl and iodide méthyltriméthylammonium groups on the diffusion of ferrocène and ferrocénium. This work is based on the determination of diffusion coefficients and diffusion layers of three couples ferrocène / ferrocenium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium and iodide of ferrocénylméthyl triméthylammonium / ferrocénium on two different materials working electrode (carbon glass and platinum) in five different mediums containing ethanol as a solvent and sulfuric acid as supporting electrolyte. Two techniques are used, the technique of cyclic voltammetry and the technique of rotating electrode voltammetry.

The diffusion coefficients of studied couples obtained on the carbon glass electrode are bigger than those obtained on a platinum electrode and the diffusion coefficients calculated by the rotating electrode voltammetry are better than those calculated by cyclic voltammetry. The working electrode and the technique used have an effect on the diffusion coefficients studied couples.

On the same working electrode in cyclic voltammetry, the diffusion coefficients of the three couples studied were nearly equals, while one rotating electrode voltammetry the diffusion coefficients of couples ferrocène / ferrocenium and 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocenium are almost equal but the diffusion coefficients of iodide ferrocénylméthyltriméthylammonium are almost ten times bigger than the other two couples.

Keywords: cyclic voltammetry, rotating electrode voltammetry, diffusion coefficient, diffusion layer, kinematic viscosity.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Chapitre I : Généralités sur le ferrocène

I.1	Introduction	31
I.2	Propriétés physiques du ferrocène	32
I .3	Propriétés spectrales	32
I.4.	Propriétés électrochimiques	33
I.5.	La synthèse du ferrocène	36
I.6.	La synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	37
I.6.1.	Synthèse du réactif de Mannich	37
I.6.2.	Synthèse de l'amine ferrocénylméthyldiméthylamine	37
I.6.3.	Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium	38
I.7.	La synthèse du l'iodure du 1-hydroxyéthylferrocène	40
I.7.1	Acylation du ferrocène	40
I.7.2	synthèse du l'iodure du 1-hydroxyéthylferrocène	40

Chapitre II : Introduction aux techniques électrochimiques

II.1	Introduction	42
II.2	Généralités	42
I.2.1	Loi de Nernst	42
II.2.2.	Interface hors-équilibre	43
II.3.	Dispositif expérimental	43
II.3.1.	Électrodes	43
II.3.2.	Cellules électrochimiques	44
II.4.	Cinétique électrochimique	44
II.5.	Techniques expérimentales utilisées	45
II.5.1.	Voltampérométrie cyclique (voltammétrie cyclique)	45
II.5.1.1	Système réversible	47

II.5.1.2.	Système irréversible	**48**
II.5.2.	Méthodes hydrodynamiques	**48**
II.5.2.1.	Electrode à disque tournant	**48**
II.5.2.2.	Equation de Levich	**49**

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1	Dispositif expérimental	**51**
III.2	Préparation des solutions	**52**
III.3	Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte support	**52**
III.4	Etude du comportement électrochimique du ferrocène et calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium	**53**
III.4.1.	Etude du comportement électrochimique du ferrocène	**53**
III.4.1.1.	Sur électrode fixe de carbone vitreux	**53**
III.4.1.2.	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**58**
III.4.1.3.	Sur électrode fixe de platine	**62**
III.4.1.4.	Sur électrode tournante de platine	**67**
III.4.2.	Calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium	**71**
III.4.2.1	Sur électrode fixe de carbone vitreux	**71**
III.4.2.2	Sur électrode fixe de platine	**72**
III.4.2.3	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**72**
III.4.2.4	Sur électrode tournante de platine	**73**
III.4. 3.	Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium	**73**
III.5.	Etude du comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène et calcul des coefficients de diffusion	**78**
III.5.1	Etude du comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène sur une électrode de carbone vitreux	**78**
III.5.1.1.	Sur électrode fixe de carbone vitreux	**78**
III.5.1.2.	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**83**
III.5.1.3.	Sur électrode fixe de platine	**87**

III.5.1.4.	Sur électrode tournante de platine	**92**
III.5.2.	Calcul des coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium	**96**
III.5.2.1	Sur électrode fixe de carbone vitreux	**96**
III.5.2.2	Sur électrode fixe de platine	**97**
III.5.2.3	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**97**
III.5.2.4	Sur électrode tournante de platine	**98**
III.5. 3.	Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxy éthylferrocène / ferrocénium	**98**
III.6.	Etude du comportement électrochimique de l'iodure de ferrocényl méthyltriméthyl ammonium et calcul des coefficients de diffusion	**103**
III.6.1.	Etude du comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthylammonium	**103**
III.6.1.1.	Sur électrode fixe de carbone vitreux.	**103**
III.6.1.2.	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**109**
III.6.1.3.	Sur électrode fixe de platine	**113**
III.6.1.4	Sur électrode tournante de platine	**118**
III.6.2.	Calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthyl ammonium / ferrocénium	**122**
III.6.2.1	Sur électrode fixe de carbone vitreux	**122**
III.6.2.2	Sur électrode fixe de platine	**123**
III.6.2.3	Sur électrode tournante de carbone vitreux	**123**
III.6.2.4	Sur électrode tournante de platine	**124**
III.6.3.	Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyl triméthylammonium / ferrocénium	**124**
III.7.	Discussion des résultats	**129**
	Conclusion générale	**133**
	Annexe	**138**

Abréviations & Symboles

Fc : Ferrocène

A : Alcool (1-hydroxyéthylferrocène)

S : Sel (l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium)

Ox : Oxydant

Red : Réducteur

min : Minute.

rpm : Rotation par minute.

Δ : Reflux.

D : Coefficient de diffusion.

$\mathbf{D_{Fc}}$: Coefficient de diffusion du couple ferrocène/ferrocénium.

$\mathbf{D_A}$: Coefficient de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène /ferrocénium.

$\mathbf{D_S}$: Coefficient de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium /ferrocénium.

Eeq : Potentiel d'équilibre

$\mathbf{E^{\circ}}$: Potentiel standard du couple Ox/Red.

$\mathbf{E_{pa}}$: potentiel du pic anodique

$\mathbf{E_{pc}}$: potentiel du pic cathodique

δ : épaisseur de la couche de diffusion.

$\boldsymbol{\delta_{Fc}}$ **:** épaisseur de la couche de diffusion du couple ferrocène/ferrocénium.

$\boldsymbol{\delta_A}$ **:** épaisseur de la couche de diffusion1-hydroxyéthylferrocène /ferrocénium.

$\boldsymbol{\delta_S}$ **:** épaisseur de la couche de diffusion ferrocénylméthyltriméthylammonium /ferrocénium.

$\mathbf{j_p}$: Densité du courant du pic

$\mathbf{j_{pa}}$: Densité du courant du pic anodique

$\mathbf{j_{pc}}$: Densité du courant du pic cathodique

$\mathbf{j_{lim}}$: Densité limite du courant

V : vitesse de balayage

η: surtension

ECS : Electrode au calomel saturé

$\mathbf{C_{Ox}}$: concentration de l'espèce Oxydant en solution

$\mathbf{C_{Red}}$: concentration de l'espèce Reducteur en solution

$\mathbf{a_{Ox}}$: activité de l'espèce Oxydant en solution

$\mathbf{a_{Red}}$: activité de l'espèce Réducteur en solution

R : Constante des gaz parfaits (R= 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

F : Constante de Faraday ($9,65.10^4$ C/mol).

T : Température absolue (en K).

$\boldsymbol{i_p}$: intensité du courant de pic

S: surface de l'électrode

n: nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique.

$\boldsymbol{\omega}$: Vitesse de rotation de l'électrode

Pt : platine

μ: Viscosité dynamique de la solution.

ν : Viscosité cinématique de la solution.

ρ : Masse volumique de la solution

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAUX		PAGE
III.1	paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de CV.	57
III.2	paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode tournante de carbone vitreux.	61
III.3	paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.	66
III.4	paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode tournante de platine.	70
III.5	les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux	71
III.6	les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine	72
III.7	les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV	73
III.8	les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine	73
III.9	les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV	74
III.10	les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine	75
III.11	les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV	76
III.12	les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine	77
III.13	paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques du 1-hydroxy éthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de CV.	82
III.14	paramètres électrochimiques obtenus à partir Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux.	86
III.15	paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.	91
III.16	paramètres électrochimiques obtenus à partir Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.	95
III.17	les coefficients de diffusion du1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux	96

III.18	*les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*	***97***
III.19	*les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*	***98***
III.20	*les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*	***98***
III.21	*les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*	***99***
III.22	*les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*	***100***
III.23	*les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*	***101***
III.24	*les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*	***102***
III.25	*paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans l'éthanol sur une électrode de CV.*	***108***
III.26	*paramètres électrochimiques obtenus à partir polarogrammes du l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux.*	***112***
III.27	*paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine.*	***117***
III.28	*paramètres électrochimiques obtenus à partir polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine.*	***121***
III.29	*les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux*	***122***
III-30	*les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*	***123***
III.31	*les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*	***124***
III .32	*les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*	***124***

III.33	*les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*	***125***
III.34	*les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*	***126***
III.35	*les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*	***127***
III.36	*les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*	***128***
III. 37	*les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxy éthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*	***129***
III.38	*les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxy éthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*	***129***
III.39	*les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxy éthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*	***139***
III.40	*les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxy éthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*	***130***

LISTE DES FIGURES

Figure		*Page*
I.1	*La structure de sel de Zeise*	***31***
I.2	*La structure de ferrocène proposée par Kealy et Pauson*	***31***
I.3	*La structure de ferrocène proposée par Wilkinson et ses collaborateurs*	***32***
I.4	*spectre RMN ^{1}H de ferrocène*	***33***
I.5	*spectre RMN ^{13}C de ferrocène*	***33***
I.6	*Oxydation mono électronique réversible de la ferrocène.*	***34***
I.7	*Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***34***
I.8	*quelques chemins réactionnels du ferrocène.*	***35***
I.9	*quelques chemins réactionnels de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium*	***39***
II.1	*Doubles couches électrochimique*	***44***
II.2	*Différente étapes d'une réaction électrochimique*	***45***
II.3	*Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique*	***46***
II.4	*Voltammogrammes cycliques pour: système réversible rapide (A), système réversible lent (B) et système totalement irréversible (C)*	***46***
II.5	*Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de CV*	***48***
III.1	*Dispositif expérimental*	***51***
III.2	*(A) Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur une électrode de Carbone vitreux, v=100mV/s. (B) Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur une électrode de platine, v=100mV/s*	***52***
III.3	*Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***53***
III.4	*voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***54***
III. 5:	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***54***
III. 6	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***54***
III. 7	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***55***

III. 8	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***55***
III. 9	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***55***
III. 10	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***55***
III. 11	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***56***
III. 12	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***56***
III. 13	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***56***
III. 14	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***56***
III. 15	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***58***
III. 16	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***58***
III. 17	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***59***
III. 18	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***59***
III. 19	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***59***
III. 20	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***59***
III. 21	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***60***
III. 22	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***60***
III. 23	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***60***
III . 24	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***60***

III.25	*Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ=100 mV/s sur une électrode de platine.*	***62***
III.26	*voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***63***
III. 27	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***63***
III. 28	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***63***
III. 29	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***64***
III. 30	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***64***
III. 31	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***64***
III. 32	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***64***
III. 33	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***65***
III. 34	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***65***
III. 35	*Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***65***
III. 36	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***65***
III. 37	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***67***
III. 38	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***67***
III. 39	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***68***
III. 40	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***68***
III. 41	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***68***
III. 42	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***68***

III. 43	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***69***
III. 44	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***69***
III. 45	*Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***69***
III. 46	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***69***
III.47	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***78***
III.48	*voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***79***
III. 49	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***79***
III. 50	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***79***
III. 51	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***80***
III. 52	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***80***
III. 53	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***80***
III. 54	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ du 1-hydrox yéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***80***
III. 55	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***81***
III. 56	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***81***
III. 57	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***81***

III. 58	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***81***
III. 59	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***83***
III. 60	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***83***
III. 61	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***84***
III. 62	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***84***
III. 63	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***84***
III. 64	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***84***
III. 65	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***85***
III. 66	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***85***
III. 67	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***85***
III. 68	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***85***
III. 69	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***87***
III. 70	*voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***88***
III. 71	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***88***
III. 72	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***88***
III. 73	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***89***

III. 74	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***89***
III. 75	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***89***
III. 76	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***89***
III. 77	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***90***
III. 78	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***90***
III. 79	*Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***90***
III. 80	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***90***
III. 81	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***92***
III. 82	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***92***
III. 83	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***83***
III. 84	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***93***
III. 85	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***93***
III. 86	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***93***
III. 87	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***94***
III. 88	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***94***
III. 89	*Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***94***
III. 90	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***94***

III. 91	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***103***
III. 92	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***104***
III. 93	*Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***105***
III. 94	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***105***
III. 95	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***105***
III. 96	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***105***
III. 97	*Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***106***
III. 98	*Représentation graphique de la fonction : jp= (V1/2) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***106***
III. 99	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***106***
III. 100	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***106***
III. 101	*Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***107***
III. 102	*Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***107***
III. 103	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***109***
III. 104	*Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***109***

III. 105	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***110***
III. 106	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***110***
III. 107	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***110***
III. 108	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***110***
III. 109	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***111***
III. 110	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***111***
III. 111	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***111***
III. 112	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***111***
III.113	*Voltammogramme cyclique du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium ($2,7.\ 10^{-3}M$) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***113***
III.114	*voltammogramme cyclique du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium ($2,7.\ 10^{-3}M$) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***114***
III. 115	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***114***
III. 116	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***114***
III. 117	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***115***
III. 118	*Représentation graphique de la fonction : $j_p= (V^{1/2})$ de l'iodure de ferrocényl méthyltriméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***115***

III. 119	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***115***
III. 120	*Représentation graphique de la fonction : $j_p = (V^{1/2})$ de l'iodure de ferrocényl méthyltriméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***115***
III. 121	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***116***
III. 122	*Représentation graphique de la fonction : $j_p = (V^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***116***
III. 123	*Voltammogrammes cycliques du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*	***116***
III. 124	*Représentation graphique de la fonction : $j_p = (V^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthylammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***116***
III. 125	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***118***
III. 126	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim} = (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*	***118***
III. 127	*Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***119***
III. 128	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim} = (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*	***119***
III. 129	*Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***119***
III. 130	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim} = (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*	***119***
III. 131	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***120***
III. 132	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim} = (W^{1/2})$ du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*	***120***

III. 133	*Polarogrammes du de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*	***120***
III. 134	*Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthylammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*	***120***
A. 1	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2.43.10^{-3}$M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***139***
A. 2	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,43.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***139***
A. 3	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,19.10^{-3}$M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***139***
A. 4	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,19.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***139***
A. 5	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,97.10^{-3}$M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***140***
A. 6	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,97.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***140***
A. 7	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,77.10^{-3}$M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***140***
A. 8	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,77.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***140***
A. 9	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,43.10^{-3}$M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***141***
A. 10	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,43.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***141***
A. 11	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,19.10^{-3}$M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***141***
A. 12	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($2,19.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***141***
A. 13	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,97.10^{-3}$M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***142***
A. 14	*Voltammogramme cyclique du ferrocène ($1,97.\ 10^{-3}$M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***142***

A. 15	*Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***142***
A. 16	*Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***142***
A. 17	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***143***
A. 18	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***143***
A. 19	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***143***
A. 20	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***143***
A. 21	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***144***
A. 22	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***144***
A. 23	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***144***
A. 24	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***144***
A. 25	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***145***
A. 26	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***145***
A. 27	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***145***
A. 28	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***145***
A. 29	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***146***

A. 30	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***146***
A. 31	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***146***
A. 32	*Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***146***
A. 33	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***147***
A. 34	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***147***
A. 35	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***147***
A. 36	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***147***
A. 37	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***148***
A. 38	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***148***
A. 39	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*	***148***
A. 40	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*	***148***
A. 41	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***149***
A. 42	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***149***
A. 43	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***149***

A. 44	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***149***
A. 45	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***150***
A. 46	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***150***
A. 47	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*	***150***
A. 48	*Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*	***150***

Introduction générale

Introduction

Notre travail se place dans le contexte d'une recherche fondamentale et originale sur les dérivés ferrocèniques, dans le but de contribuer à l'étude de l'influence des groupements hydroxyéthyl et l'iodure de méthyltriméthylammonium sur la diffusion du couple ferrocène / ferrocénium. Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (298 K) dans une cellule à l'aide d'un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel Voltamaster 4. Un système à trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences.

Deux matériaux pour l'électrode de travail ont été testés : le platine et le carbone vitreux, une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ($Hg//Hg_2Cl_2$, KCl_{sat}), tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence.

Le travail a été réalisé au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) du centre universitaire d'El-Oued.

En effet ce manuscrit s'articule autour de deux parties :

La première partie concerne une synthèse bibliographique, composée de deux chapitres contenant respectivement :

Le premier chapitre intitulé «généralités sur le ferrocène » est consacré à :

- L'historique sur la découverte du ferrocène et ses propriétés physiques et chimiques les plus importantes.
- un rappel bibliographique sur le ferrocène et ses dérivés.
- la synthèse des trois produits ferrocéniques qui sont utilisés dans nos études.

Le deuxième chapitre intitulé « introduction aux techniques électrochimiques» a pour objectif de présenter les éléments, principes et méthodes électrochimiques qui sont utilisés au cours de ce travail. Il se focalise sur les techniques expérimentales utilisées par la suite. Après une présentation générale des dispositifs expérimentaux, des méthodes électrochimiques couramment utilisées et des phénomènes associés.

La seconde partie, dans laquelle nous analysons les résultats de nos manipulations, est composée d'un seul chapitre :

Le troisième chapitre détaille les résultats de l'étude du comportement électrochimique, le calcul des coefficients de diffusion ainsi et les épaisseurs des couches de diffusion des couples ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium et ferrocényl méthyl triméthyl ammonium / ferrocénium.

Enfin, dans la conclusion générale de ce manuscrit, nous rappelons les résultats les plus importants obtenus dans ce travail de thèse.

CHAPITRE I

Généralités sur le ferrocène

I.1.Introduction :

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [1].

Le premier complexe de ce type appelé sel de Zeise a été découvert par le chimiste W.C.Zeise en 1827[2]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation (I.1).

$$K_2PtCl_4 + C_2H_4 \longrightarrow K\left[Pt\,(C_2H_4)Cl_3\right] H_2O + KCl \qquad (I.1)$$

La structure du sel de W.C.Zeise fut déterminée par les méthodes de diffraction aux rayons X [2]. la structure de l'ion $pt(C_2H_4)Cl^{-3}$ est représentée par la Figure I.1 .

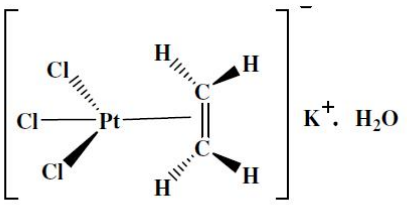


Figure I.1 *: La structure de sel de Zeise*

Malgré l'instabilité des composés contenant des liaisons métal-carbone synthétisés par les premiers chimistes, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Grignard, Sabster, qui ont préparé des composés organométalliques, la grande évolution de la chimie organométallique c'était au XXème siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

Le ferrocène est un composé organométallique de formule $Fe(C_5H_5)_2$. Il a été découvert par Pauson et Kealy en 1951, ils ont obtenu le ferrocène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle [3] suivant l'équation I.2

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe \qquad (I.2)$$

Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable. La structure proposée par Pauson pour ce composé à une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiènyle par une liaison sigma avec une formule ionique (figure I.2).

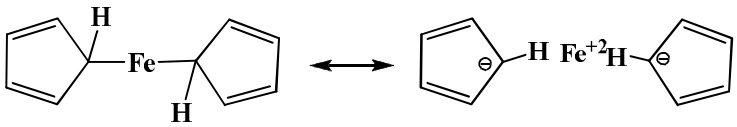


Figure I.2 *: La structure du ferrocène proposée par Kealy et Pauson*

La correction de la structure, proposée par Pauson, revient aux quatre chimistes à l'université d'Harvard: Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward. [4].

De façon tout à fait indépendante, E.O. Fischer à Munich atteignit la même proposition structurale. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiènyles comme ligands. Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocènium [5].

Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires.

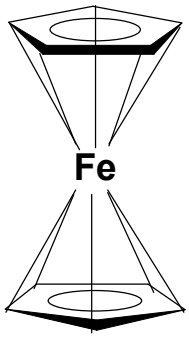


Figure I.3 *: La structure du ferrocène proposée par Wilkinson et ses collaborateurs*

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène, a constitué le point de départ de l'expansion rapide de la chimie organométallique.

I.2.Propriétés physiques du ferrocène :

Le ferrocène est un solide orange, de masse molaire 186,04 $g.mol^{-1}$, son point de fusion 173-174 °C et son point d'ébullition 249°C. Il est stable à haute température, jusqu'à 400°C .Sa solubilité dans l'eau est d'environ 0,1 mg/mL à 21°C et 100 mg/mL dans le DMSO à 19.5°C. Il est également soluble dans la plupart des solvants organiques tel que l'éther, le benzène.

I.3. Propriétés spectrales :

I.3.1.infrarouge

Le ferrocène absorbe dans l'infrarouge à 3075 cm^{-1} équivalente à l'élongation de la liaison C-H aromatique, et à 811 et 1002 cm^{-1} équivalentes respectivement à la vibration de flexion de C-H, et une à 1108 cm^{-1} équivalente à la vibration antisymétrique du cycle de pentadiènyle. Il présente aussi une absorption à 1411 cm^{-1} correspond à la vibration d'éloignement antisymétrique de C-C du cyclopentadiényle.

I.3.2. Résonance magnétique nucléaire

I.3.2.1. RMN ^{1}H

Le spectrale RMN ^{1}H de la molécule de ferrocène est très simple, il présente un seul pic correspond aux dix protons de deux cycles de cyclopentadiènyles à 4.15 ppm. Figure I.4

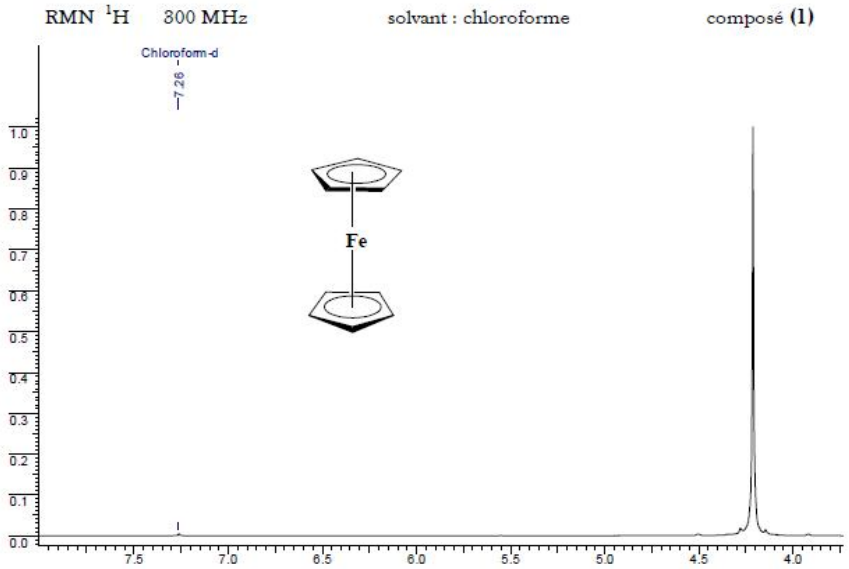


Figure I.4 : *spectre RMN ^{1}H du ferrocène*

I.3.2.2. RMN ^{13}C

De même le spectrale RMN ^{13}C de la ferrocène présente un seul pic à 68 ppm correspond aux dix atomes de carbone de deux cycles de cyclopentadiènyles. Figure I.5

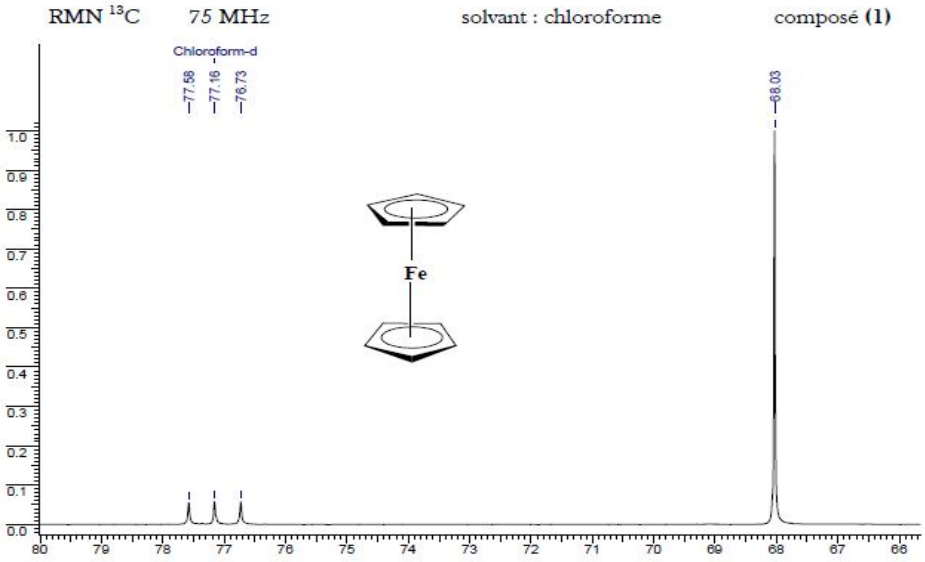


Figure I.5 : *spectre RMN ^{13}C du ferrocène*

I.4. Propriétés électrochimiques :

Beaucoup des études et des analyses par des méthodes électrochimiques ont été effectuées sur les propriétés oxydo-réductrices du ferrocène. D'une manière générale, le comportement anodique habituel du ferrocène en milieux organiques tel que le dichorométhane, l'acétonitrile et le DMF peut être décrit par une oxydation réversible à un électron figure I.6

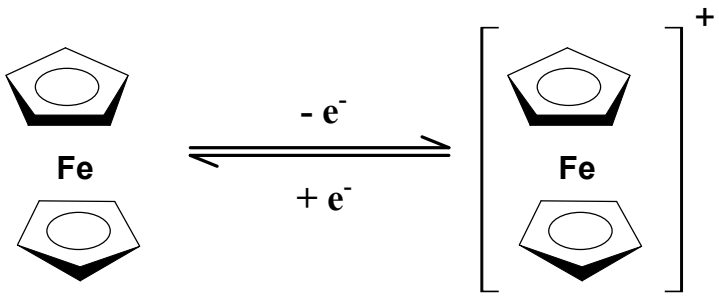


Figure I.6 *: Oxydation mono électronique et réversible du ferrocène*

La réversibilité de la réaction d'oxydoréduction a été démontrée par voltammétrie cyclique, les paramètres électrochimiques tirés du voltammogramme du ferrocène montrent que le processus d'oxydoréduction se fait d'une façon rapide, réversible et mono électronique Figure. I.7.

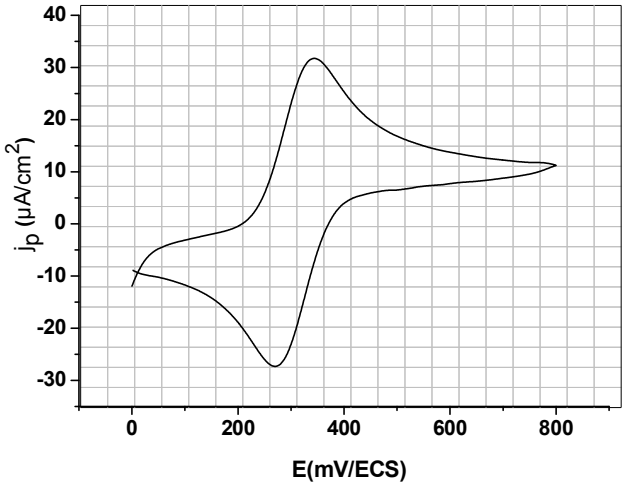


Figure I.7 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2.43.10^{-3}M) dans l'éthanol aqueux (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV. Electrolyte support H_2SO_4 O,87 M.*

Les valeurs des paramètres électrochimiques tirés de voltammogramme de la figure I.7 sont regroupées dans le tableau I.1. Ces valeurs renseignent sur les critères de rapidité et de réversibilité du couple redox étudié.

Tableaux I.1*: Paramètres électrochimiques obtenus à partir du voltammogramme cyclique du ferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol aqueux (81 %), vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV. Electrolyte support H_2SO_4 O,87 M.*

Ep_a (mV)	Ep_c(mV)	Jp_a (µA/cm^2)	Jp_c (µA/cm^2)
338	277	28,81	-28,68

Le ferrocène se comporte comme la plupart des composés aromatiques, permettant la synthèse de dérivés substitués. Les propriétés semblables entre le ferrocène et le benzène ont contribué au développement de la chimie de cette molécule, et ont facilité la réalisation d'une grande variété de

réactions de substitution sur le ferrocène, la figure I.8 représente quelques chemins réactionnels du ferrocène [6].

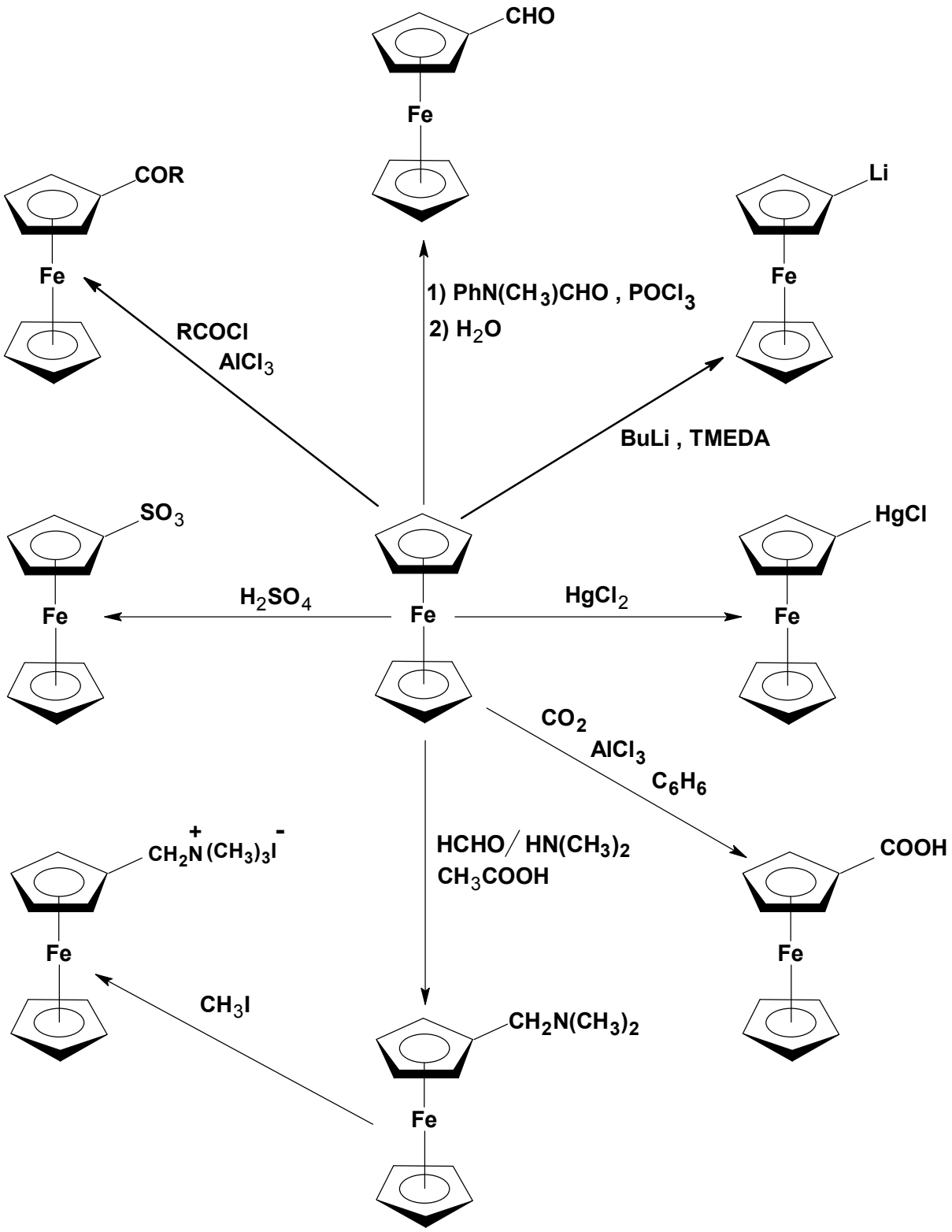
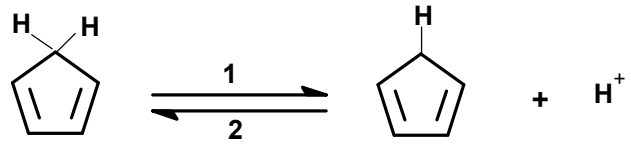


Figure I.8 *: quelques chemins réactionnels du ferrocène.*

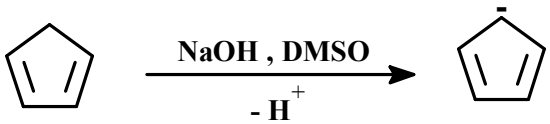
I.5. La synthèse du ferrocène

L'acidité du cyclopentadiène (*pKa* = 20) est relativement forte en comparaison avec les alcanes (le *pKa* du méthane est de l'ordre de 60).



(I. 3)

Cette acidité est suffisante pour réagir avec l'hydroxyde de sodium dans le DMSO et produire l'anion cyclopentadiènyle. Le DMSO est un solvant dipolaire aprotique exaltant la basicité de l'ion OH^- en solvatant très efficacement le contre-ion Na^+.



(I. 4)

La réaction directe du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux en présence de diéthylamine, peut être adoptée pour synthétiser l'ion cyclopentadiènyle à partir du cyclopentadiène, et même une diamine peut jouer le rôle d'un accepteur de HCl [7].

$$FeCl_2 + 2\,C_5H_6 + 2R_3N \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2\,R_3\overset{+}{N}H\,\overset{-}{Cl} \qquad (I.\,5)$$

Le cyclopentadiènnylthallium peut être utilisé également comme un produit de départ pour la préparation du ferrocène [8].

$$TlC_5H_5 + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2\,TlCl \qquad (I.\,6)$$

$$C_5H_6 + TlOH \xrightarrow{H_2O} TlC_5H_5 + H_2O \qquad (I.\,7)$$

Le réactif de Grignard du cyclopentadiène, intermédiaire facilement obtenu, a été utilisé par Kealy et Pauson [3] pour leur préparation historique du ferrocène. Cette technique a été développée par Pauson [9] en 1955.

$$2\,C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2 \qquad (I.\,8)$$

Plusieurs autres méthodes de synthèse du ferrocène ont été proposées. Il peut être préparé par réaction directe du cyclopentadiène avec le fer métallique [10], par la réaction du chlorure ferreux avec le cyclopentadiènyle de sodium dans un solvant d'ammoniaque [11] et la réaction du cyclopentadiène avec le complexe ferreux d'acetylacétone-dipyridine [12].

I.6. La synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium

Le sel quaternaire est préparé selon la méthode de Lindsay et Hauser [13,14], modifiée légèrement par Osgerby et Pauson [16]. Cette préparation est réalisée en deux étapes:

Dans la première, l'attaque du réactif de Mannich sur le ferrocène est catalysée par l'acide phosphorique en utilisant l'acide acétique comme solvant [15].

Le réactif de Mannich réagit uniquement avec l'un des deux cycles en donnant le composé monosubstitué facilement séparable.

Dans la deuxième étape, on fait réagir le composé avec l'iodométhane pour donner l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium thermodynamiquement stable et suffisamment pur pour l'usage dans d'autres réactions [17].

Ces propriétés précitées donnent au composé une grande importance en synthèse organique.

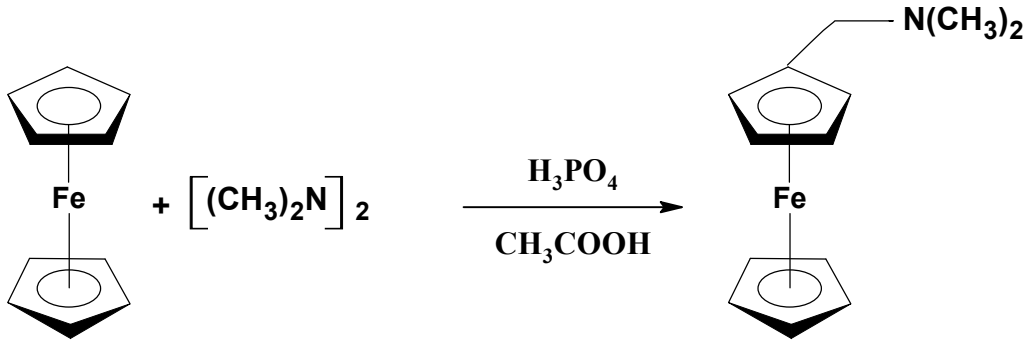
I.6.1. Synthèse du réactif de Mannich

Le réactif de Mannich est synthétisé par la condensation de diméthylamine avec le formaldéhyde [14], à une température inférieure à 15°C.

$$HCHO + 2\,(CH_3)_2NH \longrightarrow \left[(CH_3)_2N\right]_2 CH + H_2O \qquad (I.\ 9)$$

II.6.2. Synthèse de l'amine ferrocénylméthyldiméthylamine

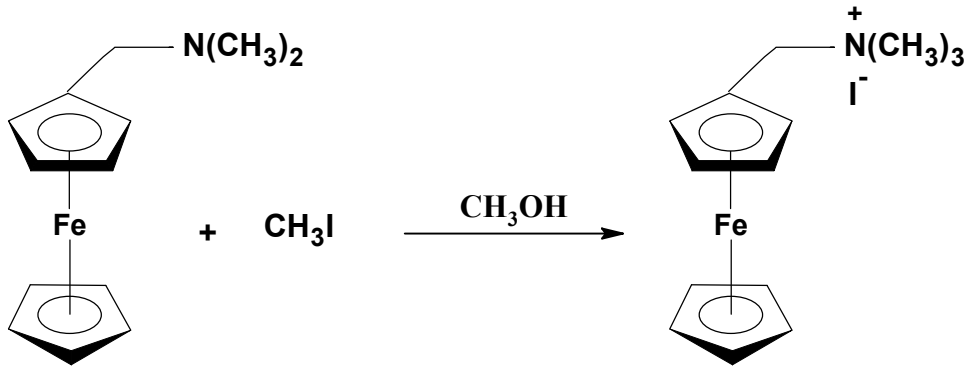
L'amine tertiaire est préparée par la réaction entre le réactif de Mannich et le ferrocène dans un mélange d'acide acétique glacial et l'acide phosphorique selon la méthode d'Osgerby et Pauson [16].



(I. 10)

II.6.3. Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium

L'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium est préparé par l'ajout d'un excès d'iodométhane à une solution de l'amine tertiaire dans le méthanol [18].



(I. 11)

Les dérivés N,N-dialkylaminomethylferrocènes, tels que le N,Ndiméthylaminométhylferrocène [14] sont parmi les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse des ferrocènes substitués. L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium [15] est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.

Le groupement triméthylamine dans le sel ferrocénylméthyltriméthylammonium peut être facilement substitué par les nucléophiles, tels que des anions d'alcoxide et de cyanures, des réactifs de Grignard, des réactifs carbanioniques et des amines comme le montre le schéma .I.18.

Beaucoup de méthodes sont apparues en littérature pour la préparation de l'iodure de ferrocényl méthyltriméthylammonium [14,19]. Ainsi, la modification [20] d'acide phosphorique a été également employée avec succès pour l'aminométhylation du phényle et méthylferrocène.

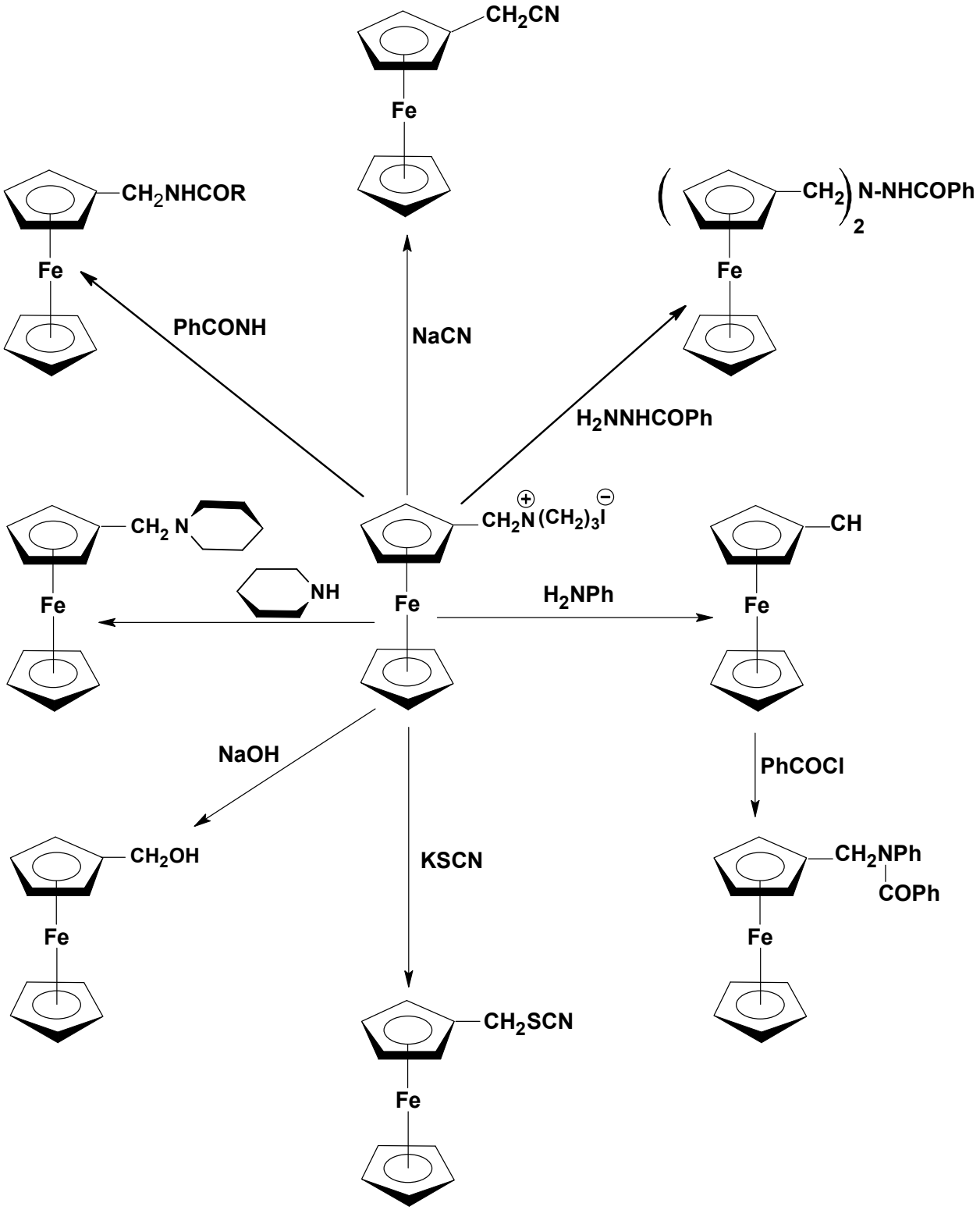
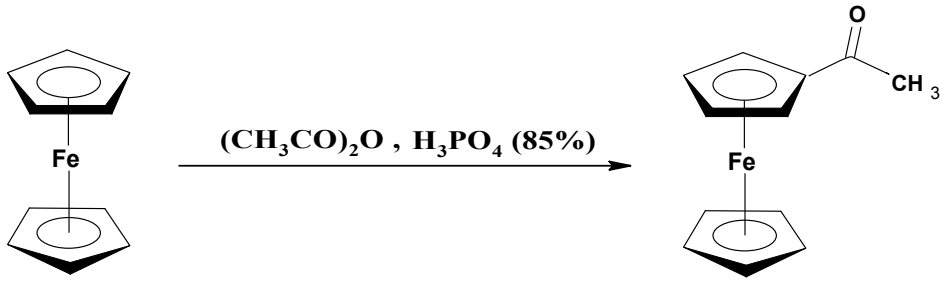


Figure I.9 *: quelques chemins réactionnels de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium.*

I.7. La synthèse du 1-hydroxyéthylferrocène

I.7.1.Acylation du ferrocène

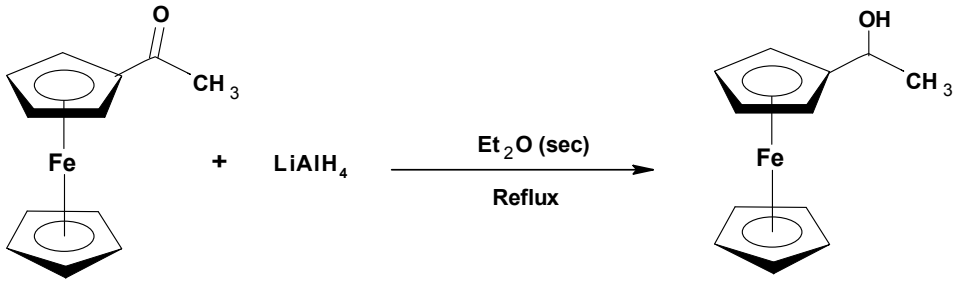
L'acétylation du ferrocène[21] peut être effectuée facilement par l'anhydride acétique à chaud en présence de l'acide phosphorique concentré.



(I. 12)

I.7.2.Synthèse de 1-hydroxyéthylferrocène

La réduction de l'acetylferrocène par $LiAlH_4$ conduit au 1-hydroxyéthylferrocène



(I. 13)

CHAPITRE II

Introduction aux techniques électrochimiques

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les éléments, principes et méthodes électrochimiques nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations, présentés aux chapitre III. Après une présentation générale des dispositifs expérimentaux, des méthodes électrochimiques couramment utilisées et des phénomènes associés. Cette méthodologie permet l'étude du comportement électrochimique des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthyl ferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol et la détermination de quelques paramètres expérimentaux (coefficient de diffusion, épaisseur de la couche de diffusion…).

II.2. Généralités

Dans tous les processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Lors de ce transfert de charge, on a une transformation chimique : l'oxydoréduction. Ces réactions d'oxydation et de réduction sont des réactions de transfert d'un ou plusieurs électrons [22], [23], [24] :

$$\mathbf{Ox + n\,e^- \rightleftarrows Red} \qquad \text{II.1}$$

Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons

II.2.1. Loi de Nernst

Elle s'applique à un équilibre électrochimique de la forme:

$$\mathbf{Ox + n\,e^- \rightleftarrows Red}$$

A chaque couple redox est associé un potentiel d'équilibre (Eeq) défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E° + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{Red}}\right) \qquad \text{II.2}$$

Avec :

E° le potentiel standard du couple Ox/Red.

R la constante des gaz parfaits (R= 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

F constante de Faraday ($9{,}65.10^4$ C/mol).

T température absolue (en K).

n nombre d'électron.

a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces Ox et Red en solution.

Si la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution. L'équation (II-2) devient :

$$E_{eq} = E° + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{ox}}{C_{Red}}\right) \qquad \text{II.3}$$

C_{OX} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$E_{eq} = E° + \frac{0,059}{n} \log\left(\frac{[ox]}{[Red]}\right) \qquad \text{II.4}$$

II.2.2. Interface hors-équilibre

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant non nul, son potentiel (E) devient différent du potentiel d'équilibre (Eeq). L'interface est alors le siège d'un transfert électronique entre l'espèce redox et le conducteur électronique. L'interface polarisée est hors équilibre et est caractérisée par la surtension appliquée à l'électrode (η), avec η= E - Eeq. Cette différence de potentiel provoque une évolution (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Ainsi :

- si η > 0, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations $[Ox]/[Red]$ va augmenter, le réducteur passe à l'état oxydé par la réaction d'oxydation $Réd - ne^- \rightleftharpoons Ox$; cela se réalise par le transfert d'électrons dans le sens (solution → électrode).
- si η < 0, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations au contact de l'électrode $[Ox]/[Red]$ va diminuer, une partie de l'oxydant va se réduire selon $Ox + ne^- \rightleftharpoons Réd$; les électrons sont apportés par l'électrode (vers la solution).

II.3. Dispositif expérimental

II.3.1. Électrodes

On distingue deux 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 attaquable :** Lorsque le métal de l'électrode participe au couple redox, l'électrode est dite attaquable.

II.3.2. Cellules électrochimiques :

La cellule de mesure (ou cellule d'électrolyse), est composée d'au minimum deux électrodes et d'une solution électrolytique contenant l'échantillon à analyser. L'électrolyte support, composé d'espèces chargées présentes en grande quantité devant les espèces d'intérêt, ne participe pas au transfert électronique. Dans la plupart des cas, la cellule électrochimique est constituée de trois électrodes. L'électrode sur laquelle sont observées les réactions électrochimiques des ions est l'électrode de travail. Son potentiel est mesuré par rapport à une deuxième électrode dite électrode de référence. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et une troisième électrode dite contre-électrode ou électrode auxiliaire.

II.4. Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la 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 Figure II.1.

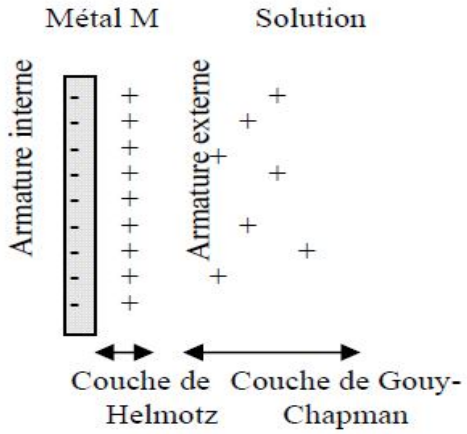


Figure II.1 : *Doubles couches électrochimique*

Le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution des espèces Ox et Red . Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure II .2.

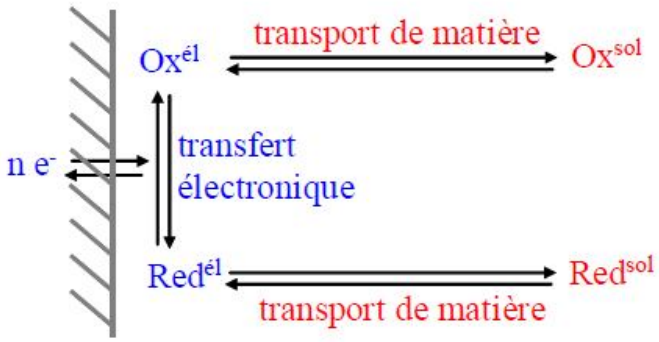


Figure II.2 : *Différente étapes d'une réaction électrochimique*

Il existe trois modes de transport de matière :

- la diffusion : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- la convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante).
- la migration : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

II.5. Techniques expérimentales utilisées

La voltammétrie linéaire ou cyclique et la voltammétrie hydrodynamique, deux techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous [25],[26],[27].

II.5.1. Voltampérométrie cyclique (voltammétrie cyclique)

La voltammétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode. Le principe général de la voltammétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à un potentiel responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la concentration des espèces Ox et Red, et évaluer des paramètres de cinétique électrochimique.

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltammétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations.

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour) Comme illustré sur la Figure II.3.

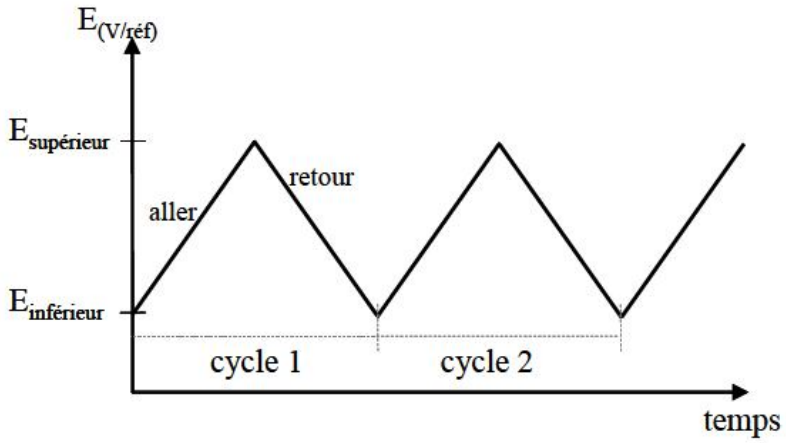


Figure II.3 : *Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique*

L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible Figure II.4.

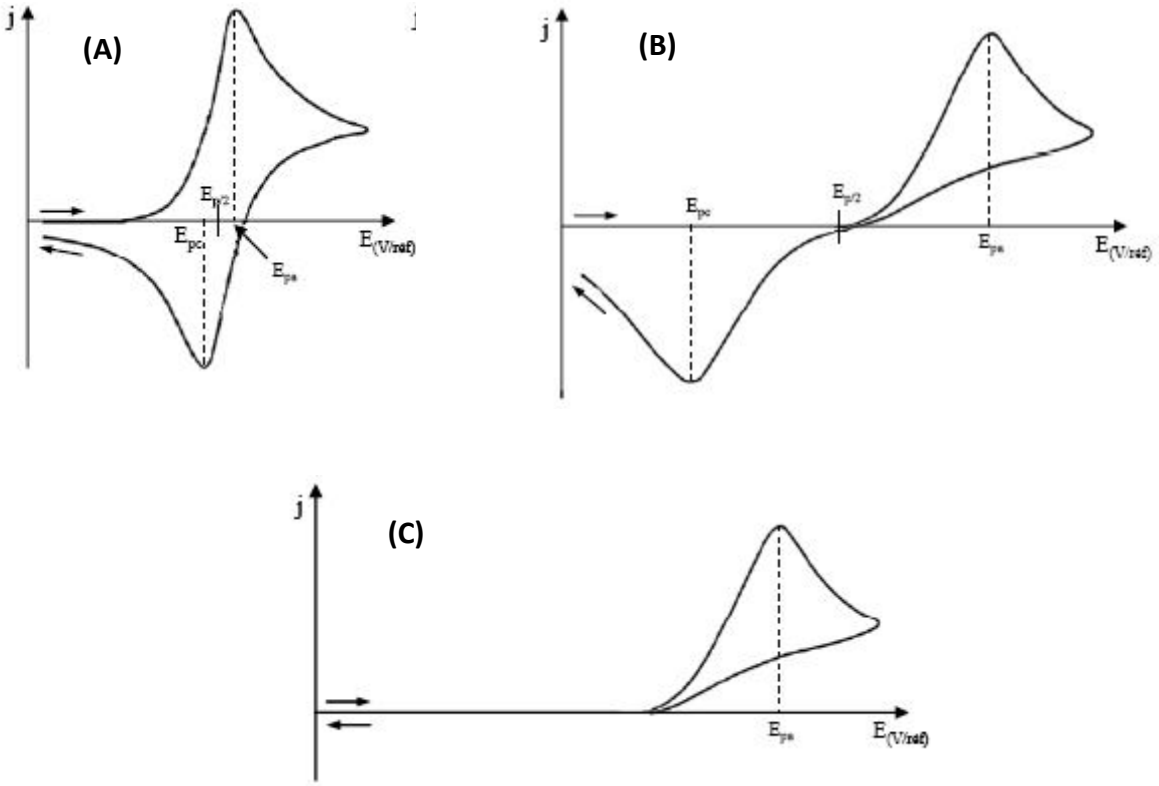


Figure II.4 : *Voltammogrammes cycliques pour: système réversible rapide (A), système réversible lent (B) et système totalement irréversible (C)*

II.5.1.1 Système réversible

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par l'équation, connue sous le nom de Randles-Sevcik [28], [29]:

$$j_p = 0,4463\left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2} \qquad \text{II.5}$$

Où j_p :densité du courant de pic (A. cm^{-2}) $j_p = i_p / A$

F: la constante de Faraday (F = 96500 $C.mol^{-1}$).

R: la constante des gaz parfaits (R= 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T: température absolue (en K).

n: le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique.

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

D : coefficient de diffusion $cm^2.s^{-1}$

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

Ce qui donne à 25°C :

$$j_p = \left(2,69\times10^5\right)(n)^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2} \qquad \text{II.6}$$

Cette dernière équation permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

pour un systéme rapide [30]on a :

$$\frac{j_{pa}}{j_{pc}} = 1$$

$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,565}{n}$ a 25°C ,indépendant de v .

E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de v.

j_p varie en fonction de $v^{1/2}$ (*linéaire*).

II.5.1.2. Système irréversible

Pour un système totalement irréversible, le transfert électronique hétérogène est lent, l'équation de Nernst n'est plus applicable. La réaction inverse peut être négligée. Il apparaît le coefficient de transfert α dans l'expression de la densité de courant :

$$j_{pa} = 0,4958 \times D_{Red}^{1/2} . C_{Red}^{sol} . v^{1/2} \left(\frac{\alpha F}{RT} \right)^{1/2} \qquad \text{II.7}$$

soit a 25°C : $$j_{pa} = 2,99 \times 10^{5} (\alpha)^{1/2} C_{Red}^{sol} . D_{Red}^{1/2} v^{1/2} \qquad \text{II.8}$$

Dans ces conditions, le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage des potentiels selon la relation de Nicholson et Shain [26], [31], [32]:

$$E_{pa} = E^{0} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k°} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F r}{RT} \right)^{1/2} \right] \qquad \text{II.9}$$

avec $$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47,7}{\alpha} \text{mV(a 25°C)} \qquad \text{II.10}$$

Expérimentalement, les voltammogrammes cycliques sont caractérisés soit par un seul pic (pas de pic retour) (*Figure II. 4*, cas C), soit par un pic d'oxydation et un pic de réduction mais dont les potentiels de pics sont très éloignés l'un de l'autre (*Figure II. 4*, cas D).

II.5.2. Méthodes hydrodynamiques

Les méthodes hydrodynamiques sont caractérisées par une convection de la solution, forcée et contrôlée, grâce à l'utilisation d'une électrode tournante, l'intérêt étant d'atteindre rapidement un état stationnaire.

II.5.2.1. Electrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant, Fig. II.5, est utilisée du fait de sa commodité et de la résolution mathématique rigoureuse qui lui est associée. La rotation du disque plan entraîne le fluide présent au voisinage de la surface de l'électrode et permet un renouvellement constant de la solution.

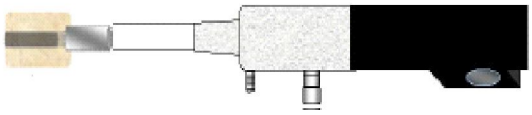


Figure II.5: *Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de CV*

Ainsi, le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée et est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\omega^{-1/2}$) selon la relation suivante [33] :

$$\delta = 1{,}621\ \nu^{1/6}\ .D^{1/3}.\omega^{-1/2} \qquad \text{II.11}$$

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

ω : vitesse de rotation de l'électrode (rad/s)

ν est la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$).

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique sur la densité

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \qquad \text{II.12}$$

ν viscosité cinématique de la solution ($m^2.s^{-1}$).

μ viscosité dynamique de la solution ($Pa.s^{-1}$).

ρ masse volumique ($Kg.m^{-3}$)

On a 20°C :

	Viscosité dynamique $Pa.s^{-1}$	Viscosité cinématique $m^2.s^{-1}$
Eau	$1{,}002 \times 10^{-3}$	$1{,}007 \times 10^{-6}$
Ethanol	$1{,}20 \times 10^{-3}$	$1{,}51 \times 10^{-6}$

II.5.2.2. Equation de Levich

Les voltammogrammes obtenus dans des conditions de régime stationnaire ont la forme de sigmoïdes dont la densité de courant limite, dans le cas d'une électrode à disque tournant, est définie par l'équation de Levich [33]:

$$j_{lim} = 0{,}62.n.F.D^{2/3}\omega^{1/2}\ \nu^{-1/6}C \qquad \text{II.13}$$

CHAPITRE III

Partie expérimentale

III. Etude du comportement électrochimique du ferrocène, 1-hydroxyéthylferrocène, l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium, et le calcul des coefficients de diffusion des couples ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium et ferrocénylméthyltriméthyl ammonium / ferrocénium

III.1. Dispositif expérimental

Les manipulations électrochimiques sont réalisées à température ambiante (298 K) dans une cellule à l'aide d'un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel Voltamaster 4. Un système à trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences. Deux matériaux pour l'électrode de travail ont été testés : le platine et le carbone vitreux. Une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ($Hg//Hg_2Cl_2$, KCl_{sat}), tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence.

Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant 5 minutes. Durant l'expérience, un flux d'azote est maintenu à la surface de la solution. De plus, entre chaque expérience, un nettoyage systématique de l'électrode de travail est réalisé. Il consiste à polir la surface de l'électrode avec du papier abrasif. Enfin, les voltammogrammes cycliques sont effectués dans l'éthanol comme solvant et H_2SO_4 comme électrolyte support.

Avant l'étude du comportement électrochimique sur l'électrode de travail, la réactivité et la stabilité de la molécule électroactive doit être confirmée.

III.2. Préparation des solutions

La solution mère de chaque produit a été préparée avec une concentration 3. 10^{-3} M dans l'éthanol, les 5 milieux sont préparés comme dans le tableau suivant :

Milieu 01	45 mL de la solution de 3 x 10^{-3} M + 5 mL H_2SO_4 3 M
Milieu 02	45 mL de la solution du milieu 01 + 5 mL H_2SO_4 3 M
Milieu 03	45 mL de la solution du milieu 02 + 5 mL H_2SO_4 3 M
Milieu 04	45 mL de la solution du milieu 03 + 5 mL H_2SO_4 3 M
Milieu 05	45 mL de la solution du milieu 04 + 5 mL H_2SO_4 3 M

III.3. Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte support

Pour confirmer la non réactivité de l'électrolyte support (45 mL d'éthanol + 5 mL d'une solution aqueuse de H_2SO_4 3 M), nous avons utilisé la voltammétrie cyclique.

Les voltammogrammes suivants représentent la variation du potentiel en fonction du courant :

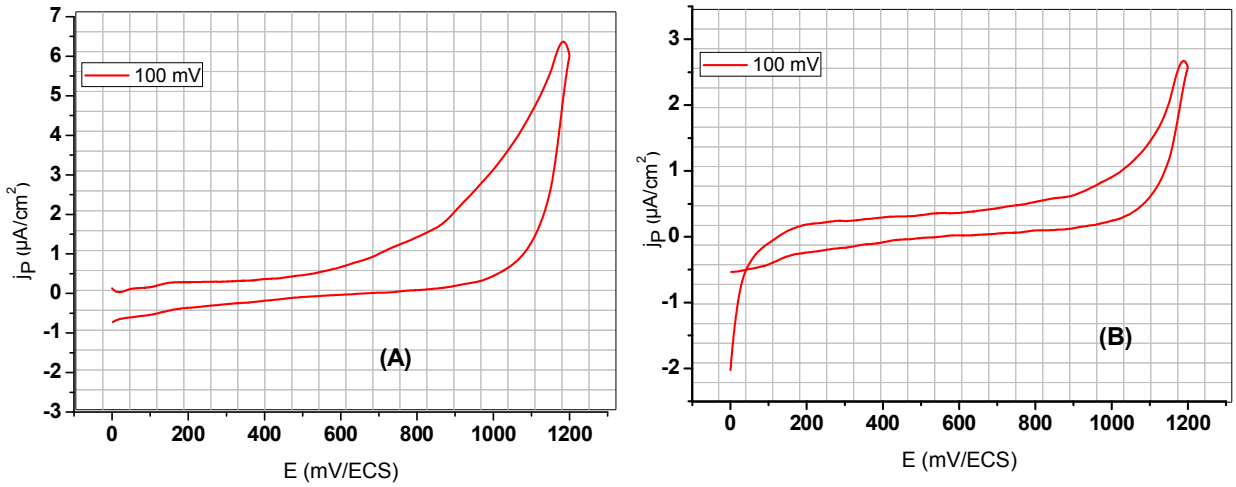


Figure III.2 *: (A) Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur une électrode de carbone vitreux, v=100mV/s. (B) Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur une électrode de platine, v=100mV/s.*

III.4. Etude du comportement électrochimique du ferrocène et calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium

L'étude du comportement électrochimique du ferrocène est réalisée par la voltammétrie cyclique dans l'éthanol en présence de H_2SO_4 comme électrolyte support les autres conditions opératoires sont :

	éthanol %	Concentration du ferrocène $mol.L^{-1}$	Concentration de H_2SO_4 $mol.L^{-1}$
Milieu 01	90	$2,70.10^{-3}$	0,30
Milieu 02	81	$2,43.10^{-3}$	0,87
Milieu 03	73	$2,19.10^{-3}$	1,08
Milieu 04	66	$1,97.10^{-3}$	1,27
Milieu 05	59	$1,77.10^{-3}$	1,45

III.4.1. Etude du comportement électrochimique du ferrocène

III.4.1.1. Sur électrode fixe de carbone vitreux

Le voltammogramme cyclique du ferrocène enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'à 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, montre un pic anodique à 400 mV/ECS et un pic cathodique à 311 mV/ESC sur une électrode de carbone vitreux. Ces deux pics sont attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox ferrocène / ferrocénium.

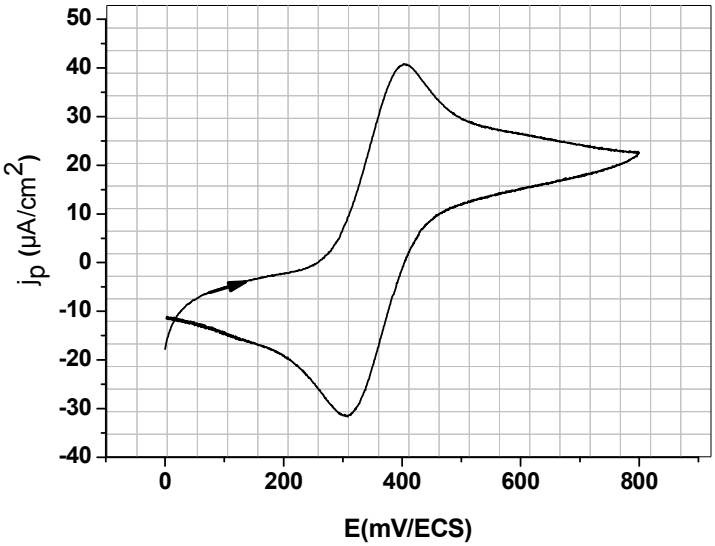


Figure III.3 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol aqueux (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800 mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable.

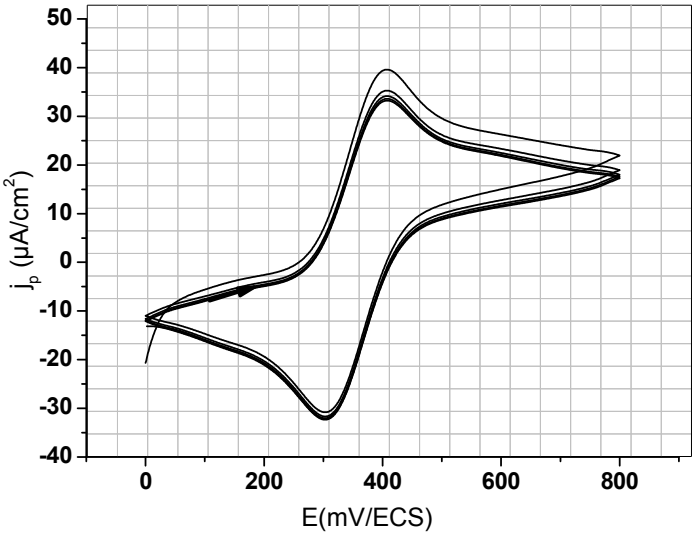


Figure III.4 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7. 10^{-3}M)* dans l'éthanol (90 %) *enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

Les voltammogrammes cycliques et les voltammogrammes multi-cycliques du ferrocène dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de carbone vitreux sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du ferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

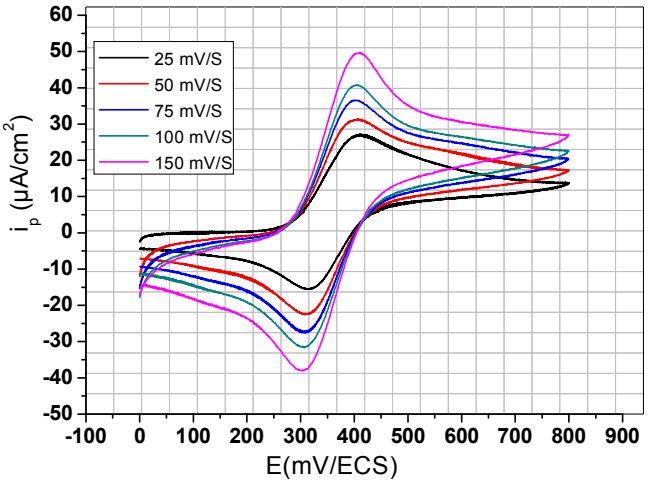


Figure III.5: *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

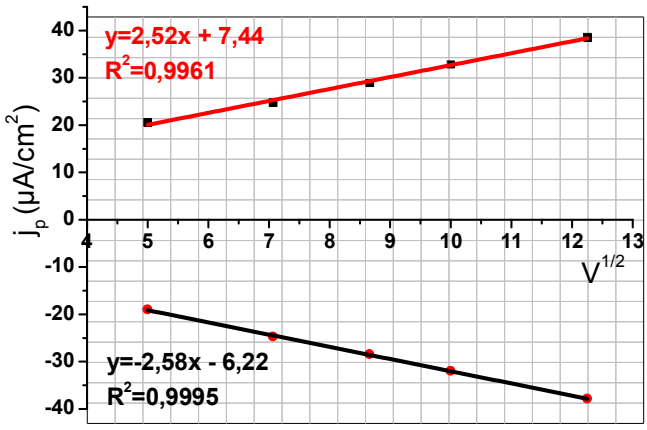


Figure III.6 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

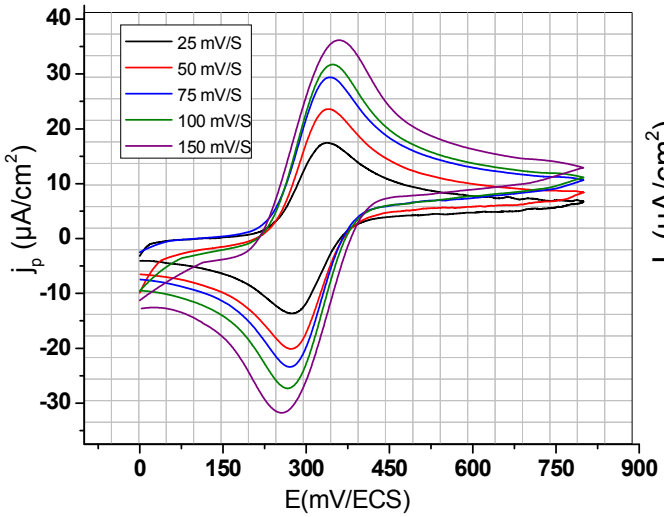


Figure III.7 : *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

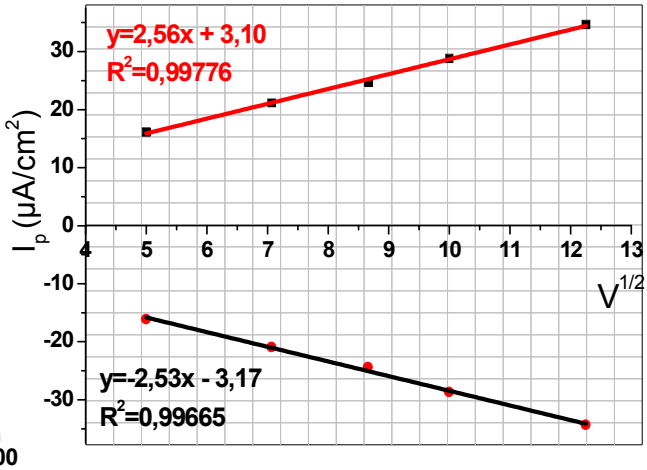


Figure III.8 : *Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

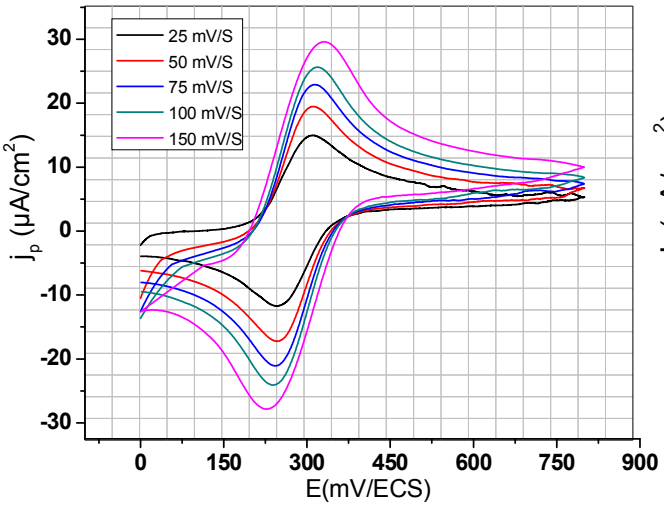


Figure III.9 : *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

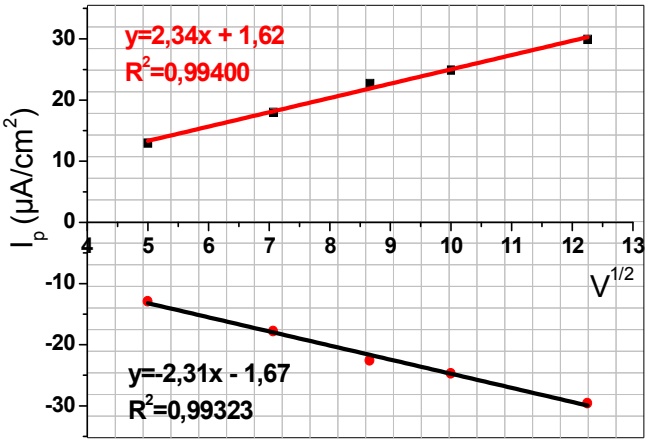


Figure III.10 : *Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

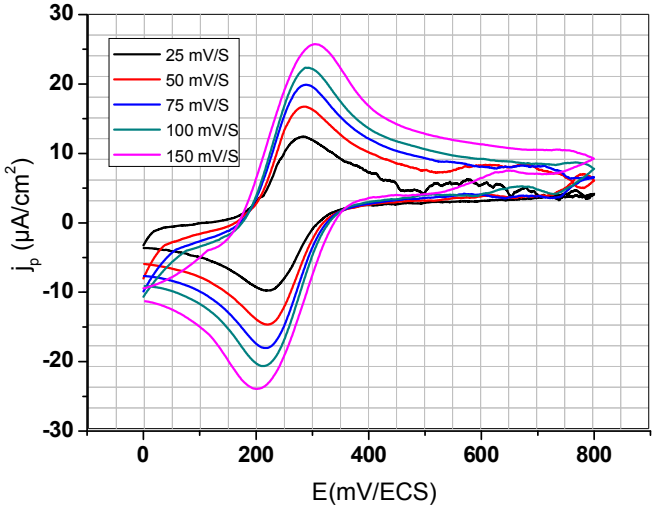


Figure III.11: *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

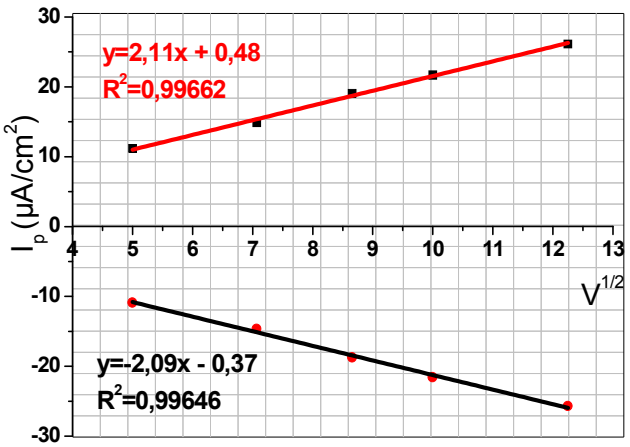


Figure III.12 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

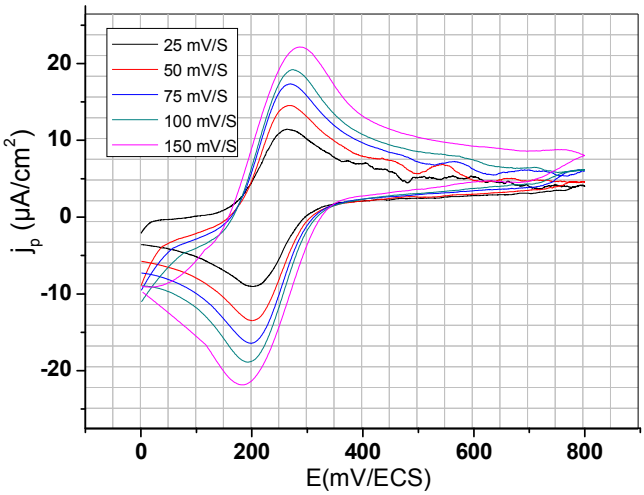


Figure III.13 : *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

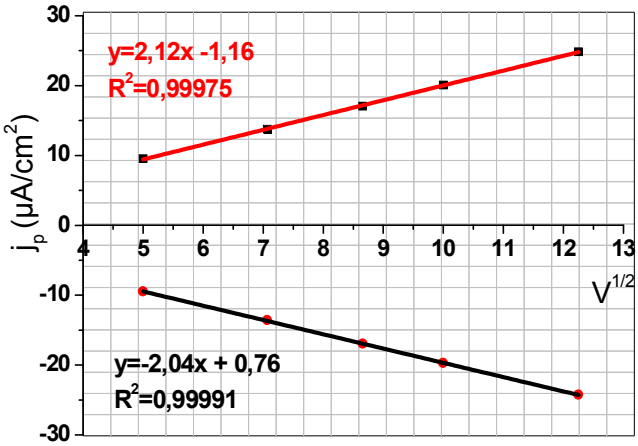


Figure III.14 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux sont résumés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de CV.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\lvert \frac{j_{pa}}{j_{pc}} \right\rvert$
Milieu 01	25	20,08	-19,92	400	316	84	358	1,008
	50	24,95	-24,73	399	315	84	357	1,009
	75	28,91	-28,69	399	312	87	355.5	1,007
	100	32,44	-32,27	400	311	89	355.5	1,005
	150	38,09	-37,97	401	312	89	356.5	1,003
Milieu 02	25	16,16	-16,13	334	277	57	305.5	1,002
	50	21,14	-20,97	334	277	57	305.5	1,008
	75	24,69	-24,39	337	277	60	307	1,012
	100	28,81	-28,68	338	277	61	307.5	1,004
	150	34,64	-34,35	336	275	61	305.5	1,008
Milieu 03	25	13,01	-12,91	308	248	60	278	1,007
	50	18,03	-17,79	308	249	59	278.5	1,013
	75	22,06	-21,87	309	248	61	378.5	1,008
	100	24,96	-24,71	309	246	63	277.5	1,010
	150	29,93	-29,56	310	246	64	278	1,012
Milieu 04	25	11,17	-10,89	279	224	55	251.5	1,025
	50	14,85	-14,67	282	224	58	253	1,012
	75	19,06	-18,76	279	223	56	251	1,016
	100	21,72	-21,57	283	224	59	253.5	1,007
	150	26,15	-25,71	282	223	59	252.5	1,017
Milieu 05	25	9,51	-9,49	261	203	58	232	1,002
	50	13,79	-13,61	264	205	59	234.5	1,013
	75	17,04	-16,97	262	205	57	233.5	1,004
	100	20,09	-19,73	263	207	56	235	1,018
	150	24,84	-24,26	264	206	58	235	1,023

On remarque, à partir du tableau III.1, que le rapport j_{pa} / j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.4.1.2. Sur électrode tournante de carbone vitreux

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont : 1000,1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de CV sont représentés dans les figures suivantes :

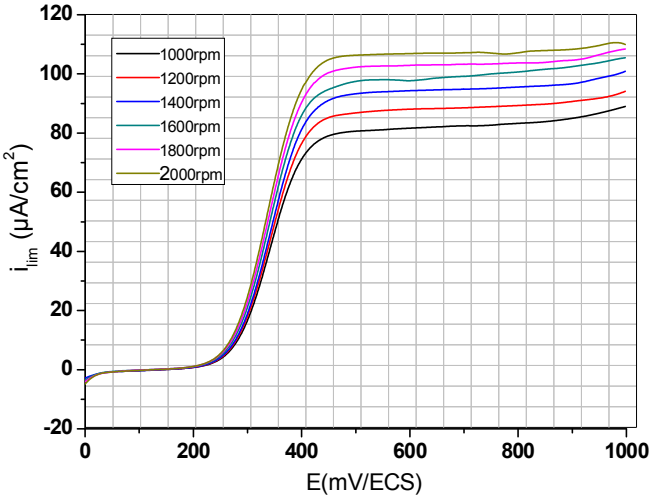


***Figure III.15**: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

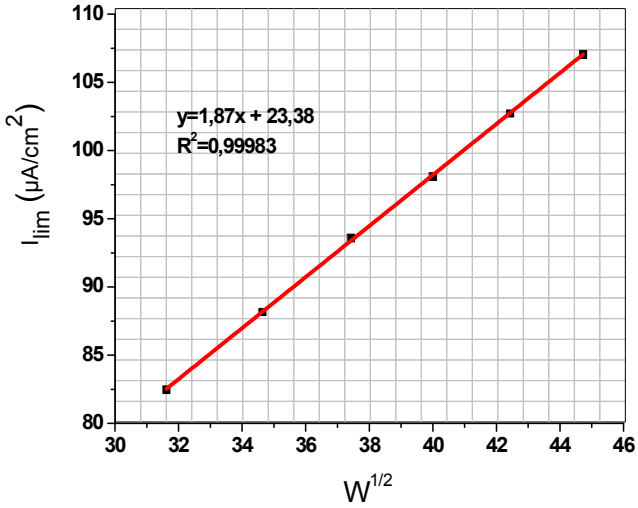


***Figure III.16** : Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

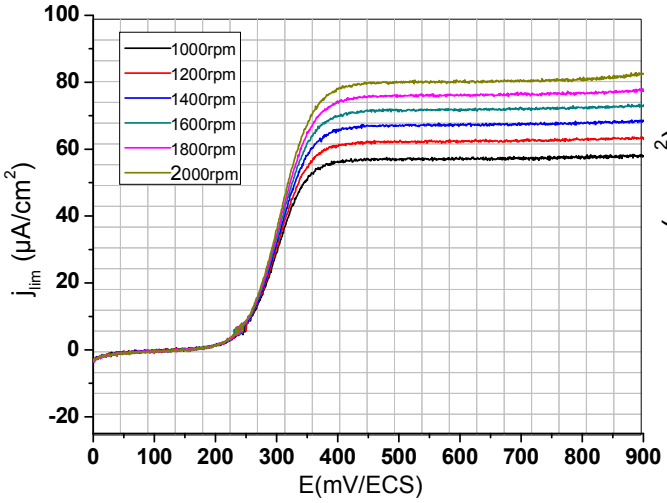


Figure III.17 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

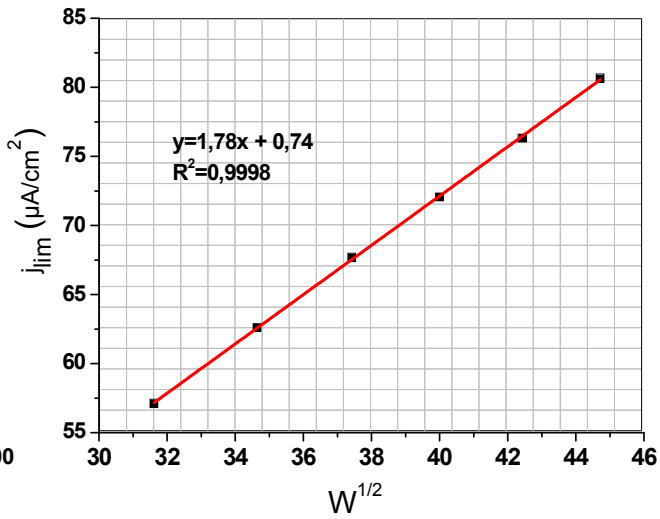


Figure III.18 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

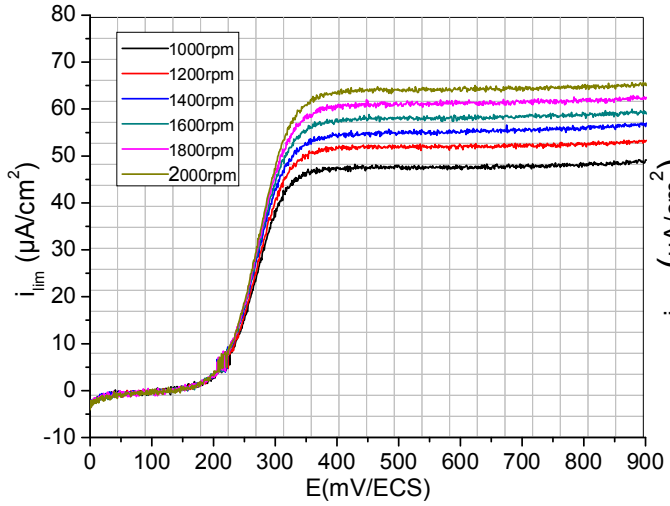


Figure III.19 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

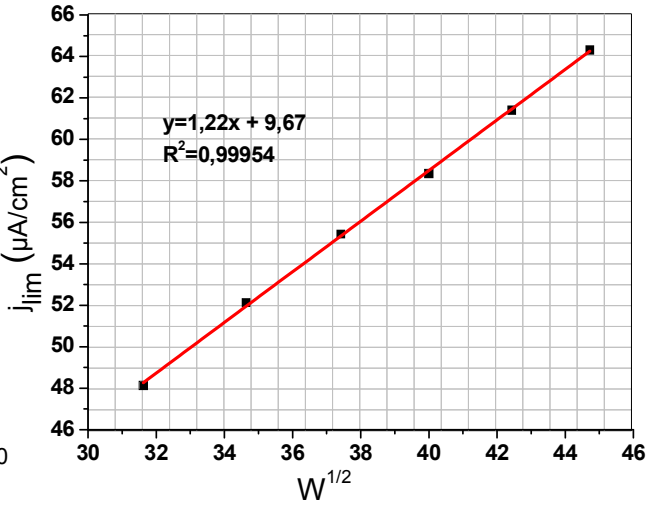


Figure III.20 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

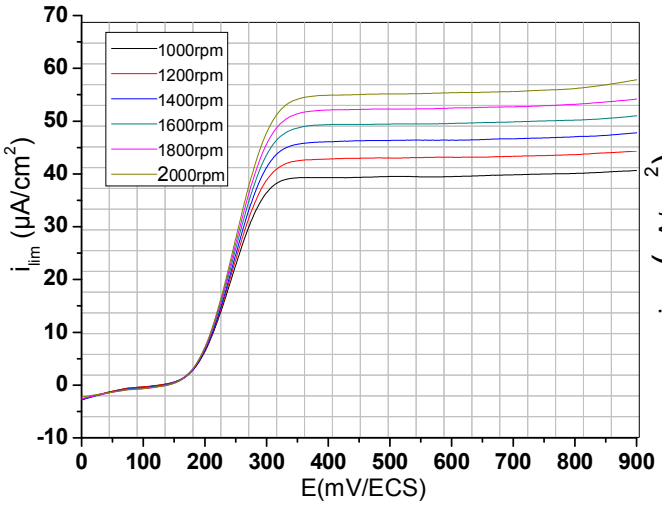


Figure III.21 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

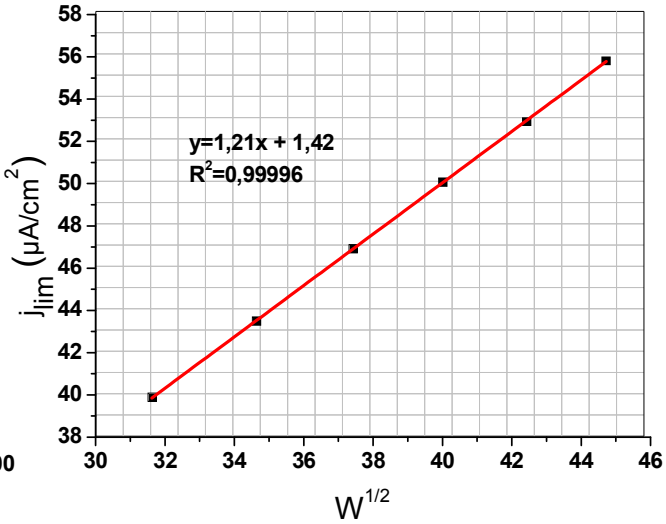


Figure III.22 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

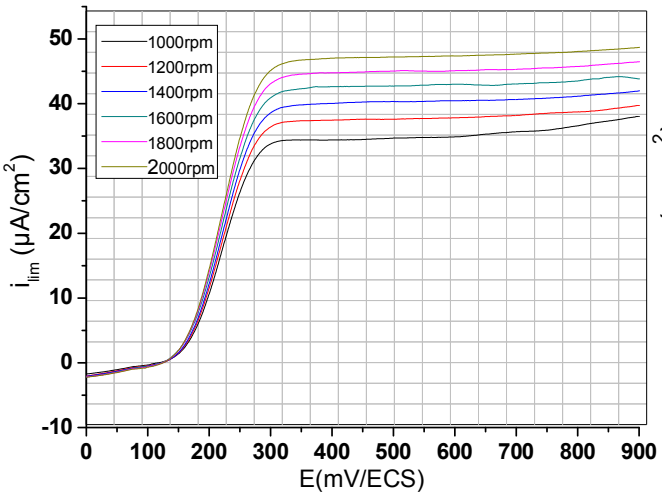


Figure III.23 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

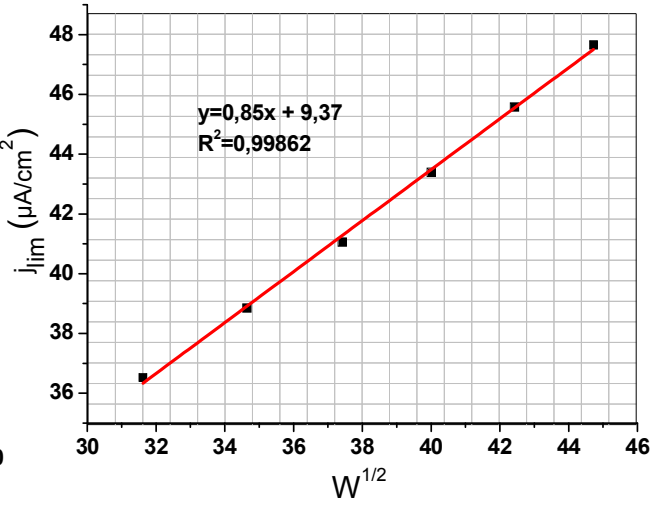


Figure III.24 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux sont résumés dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 **:** *paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode tournante de carbone vitreux.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1000	82,47	41.24	342
	1200	88,16	44.08	342
	1400	93,61	46.81	343
	1600	98,09	49.05	341
	1800	102,71	51.36	340
	2000	107,05	53.53	339
Milieu 02	1000	57,12	28.56	300
	1200	62,61	31.31	299
	1400	67,66	33.83	301
	1600	72,05	36.03	301
	1800	76,32	38.16	302
	2000	80,66	40.33	302
Milieu 03	1000	47,34	23.67	268
	1200	51,64	25.82	268
	1400	55,05	27.53	269
	1600	57,93	28.97	269
	1800	60,96	30.84	269
	2000	64,13	32.07	270
Milieu 04	1000	39.87	19.94	241
	1200	43.49	21.75	242
	1400	46.92	23.46	244
	1600	50.07	25.04	245
	1800	52.93	26.47	247
	2000	55.81	27.91	248
Milieu 05	1000	36,53	18.27	221
	1200	38,85	19.43	222
	1400	41,06	20.53	222
	1600	43,39	21.70	222
	1800	45,58	22.79	222
	2000	47,65	23.83	222

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux dans le même milieu, ce qui confirme que le couple ferrocène / ferrocénium constitue alors un système rapide et réversible. La densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.4.1.3. Sur électrode fixe de platine

Le voltammogramme cyclique du ferrocène enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100mV/s, montre un pic anodique à 369 mV/ECS et un pic cathodique à 299 mV/ESC sur une électrode de platine. Ces deux pics sont attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox ferrocène / ferrocénium.

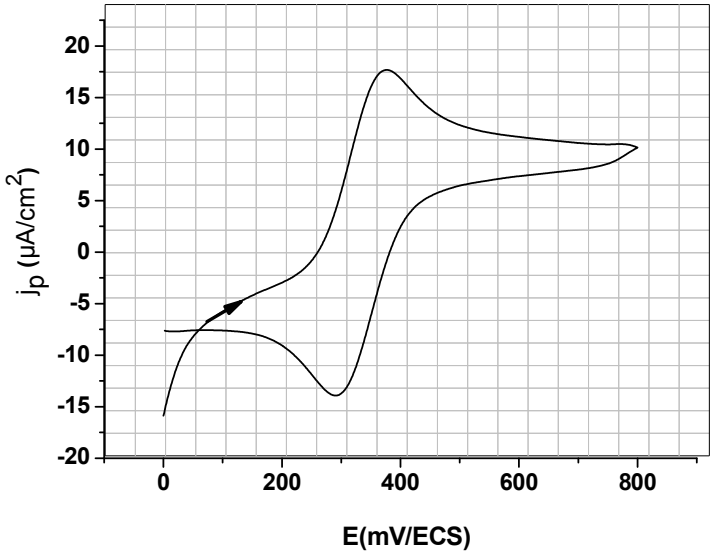


Figure III.25: *Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7.10^{-3}M)* dans l'éthanol (90 %) *enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable.

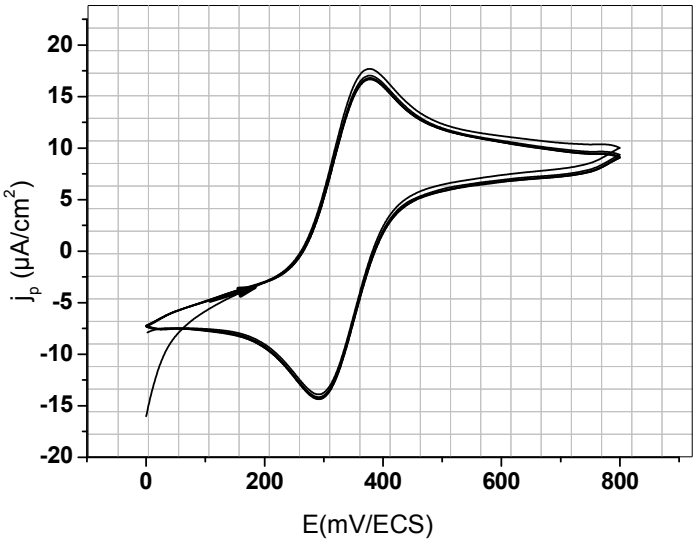


Figure III.26 : *voltammogramme cyclique du ferrocène (2,7 . 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine , nombre du balayage=5 .*

Les *voltammogrammes* cycliques et Les *voltammogrammes* multi-cycliques du ferrocène dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de platine sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du ferrocène sur une électrode de platine, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

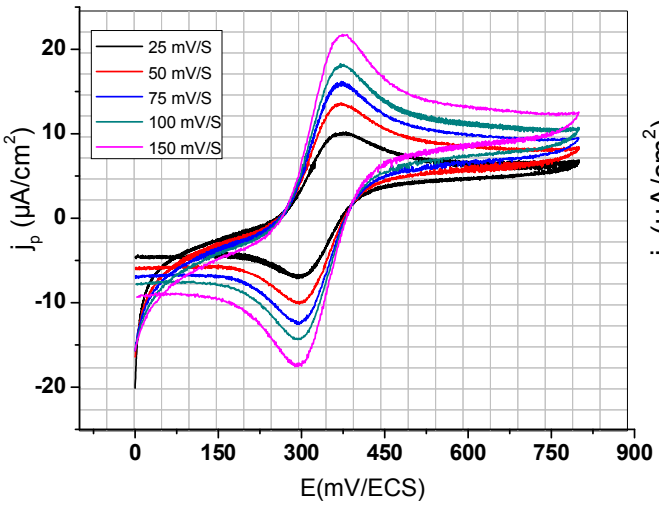


Figure III.27 : *Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

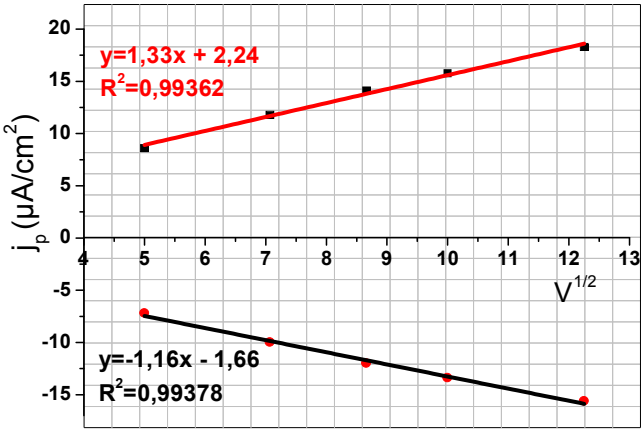


Figure III.28 : *Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

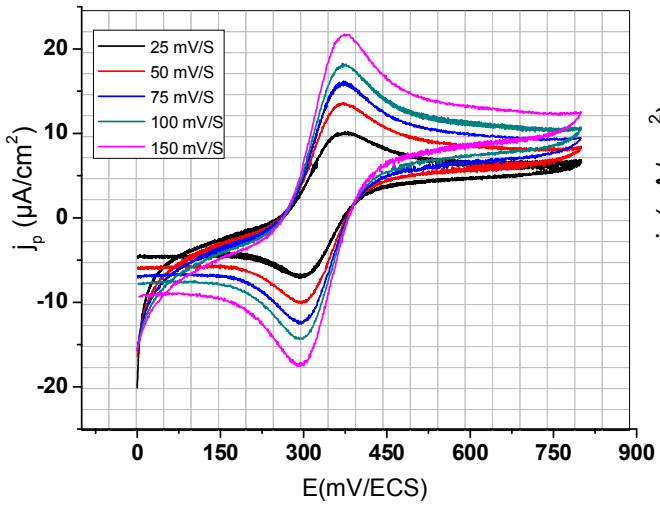


Figure III.29 *: Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

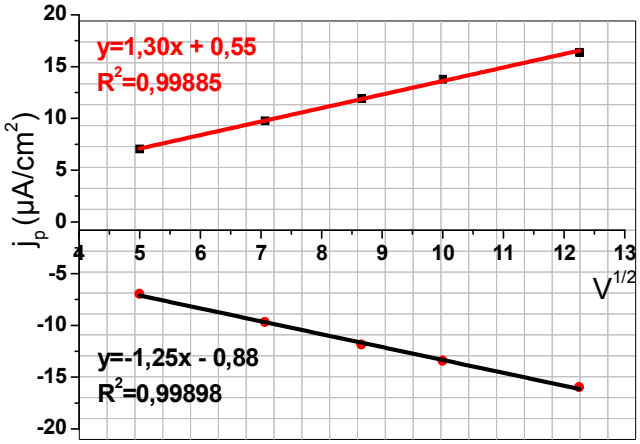


Figure III.30 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

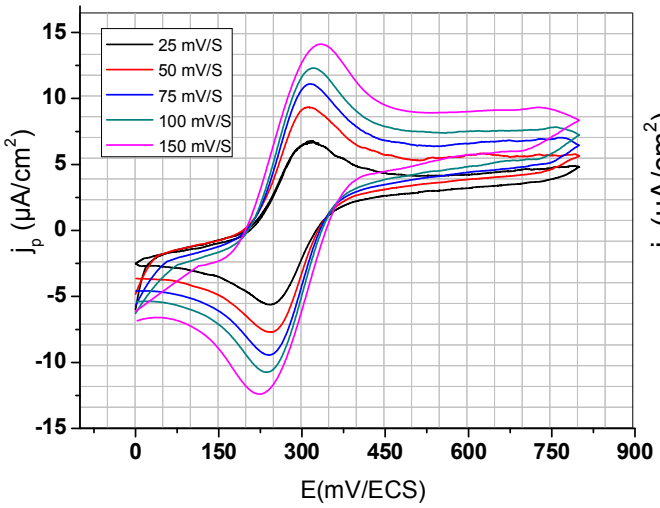


Figure III.31*: Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

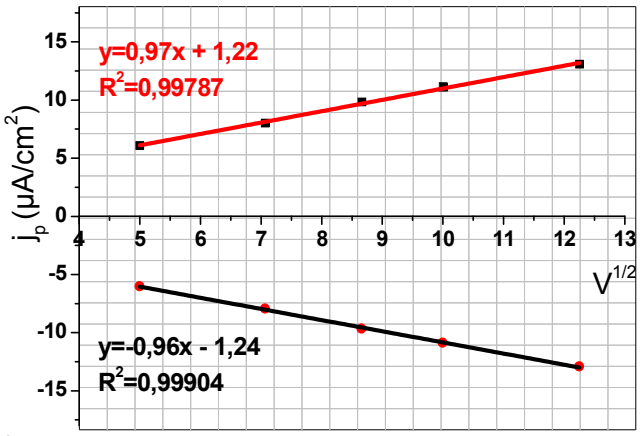


Figure III.32 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73%).*

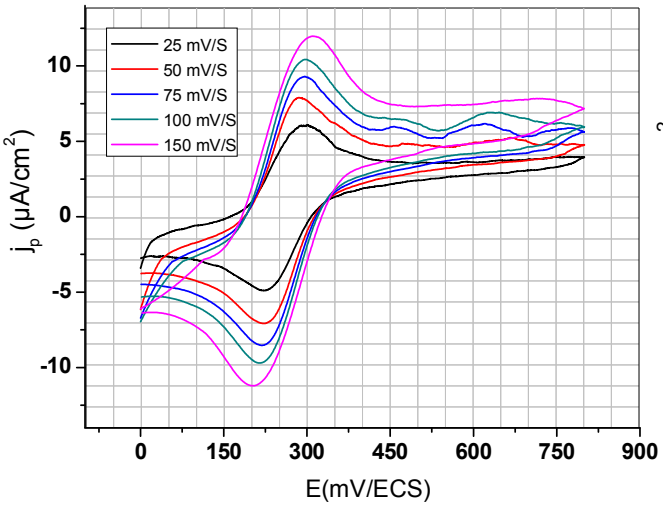


Figure III.33 *: Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

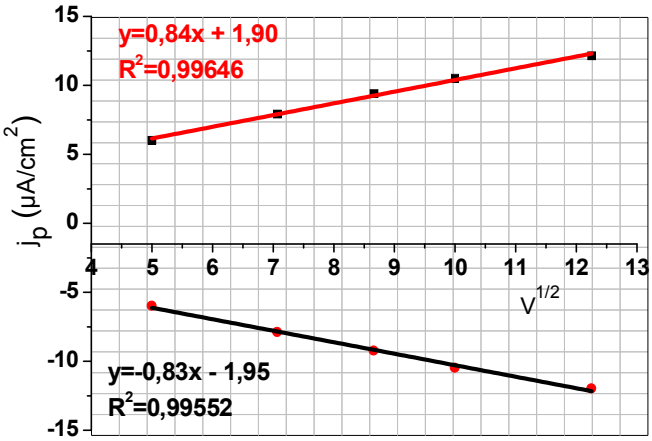


Figure III.34 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66%).*

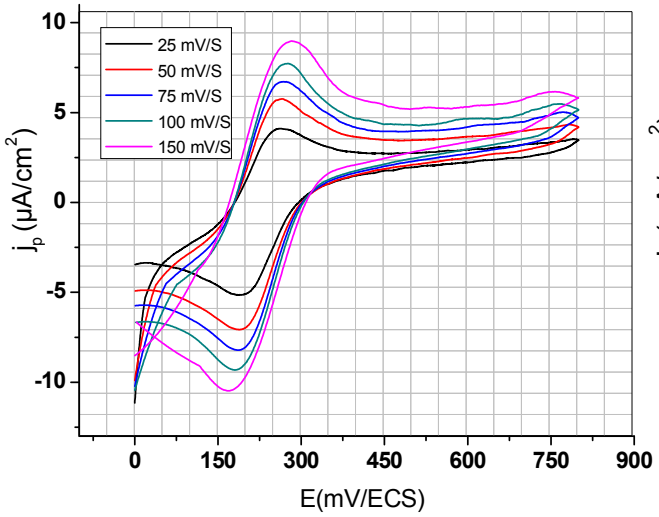


Figure III.35 *: Voltammogrammes cycliques du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

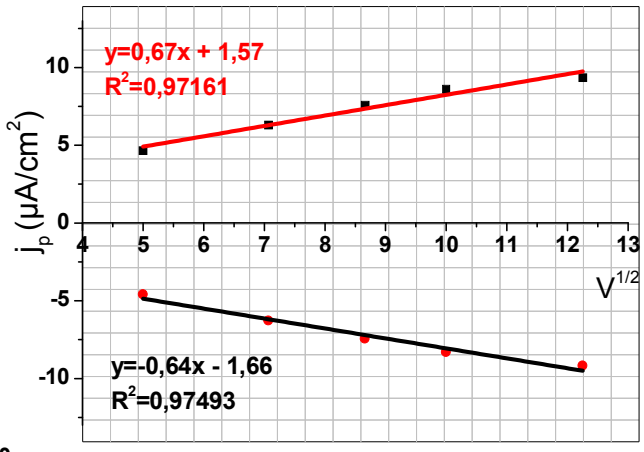


Figure III.36 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du ferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine sont résumés dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : *Paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\|\frac{j_{pa}}{j_{pc}}\right\|$
Milieu 01	25	8,09	-8,04	363	299	64	331	1,006
	50	10,91	-10,83	364	301	63	332.5	1,007
	75	13,01	-12,89	365	299	66	332	1,009
	100	14,81	-14,69	369	299	70	334	1,008
	150	17,69	-17,52	369	299	70	334	1,010
Milieu 02	25	7,03	-6,98	338	277	61	307.5	1,007
	50	9,73	-9,69	334	271	63	302.5	1,004
	75	11,94	-11,87	337	274	63	305.5	1,006
	100	13,78	-13,44	338	276	62	307	1,025
	150	16,41	-15,97	339	273	66	306	1,027
Milieu 03	25	6,08	-6,03	309	248	61	278.5	1,008
	50	8,02	-7,95	308	248	60	278	1,009
	75	9,81	-9,67	309	248	61	278.5	1,014
	100	11,13	-10,89	310	247	63	278.5	1,022
	150	13,07	-12,93	313	248	65	280.5	1,011
Milieu 04	25	6,03	-5,99	281	221	60	251	1,007
	50	7,91	-7,89	281	219	62	250	1,002
	75	9,41	-9,25	281	220	61	250.5	1,017
	100	10,51	-10,48	285	225	60	255	1,003
	150	12,14	-11,98	287	224	63	255.5	1,013
Milieu 05	25	4,66	-4,59	257	188	69	222.5	1,015
	50	6,31	-6,29	260	190	70	225	1,003
	75	7,58	-7,45	261	194	67	227.5	1,017
	100	8,61	-8,32	259	193	66	226	1,034
	150	9,36	-9,17	258	189	69	223.5	1,021

On remarque, à partir du tableau III.3, que le rapport j_{pa} / j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique et réversible. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.4.1.4. Sur électrode tournante de platine

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est ´électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont, 1000,1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de CV sont représentés dans les figures suivantes :

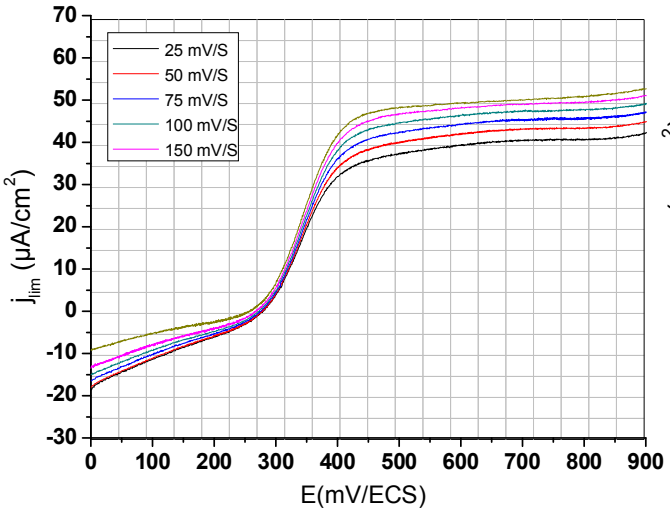


Figure III.37 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

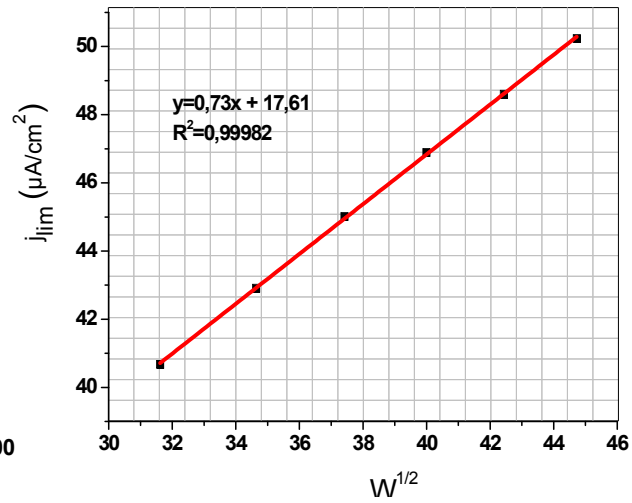


Figure III.38 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

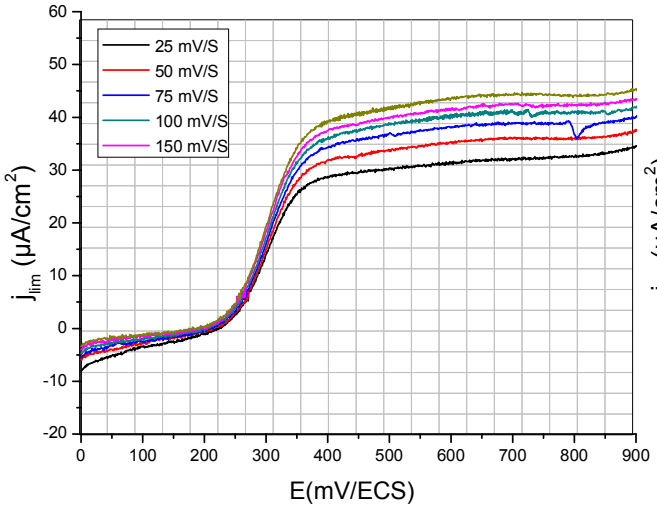


Figure III.39 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

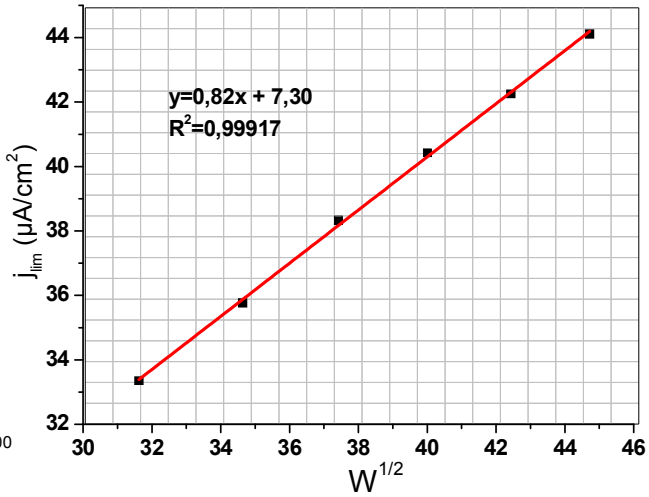


Figure III . 40 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

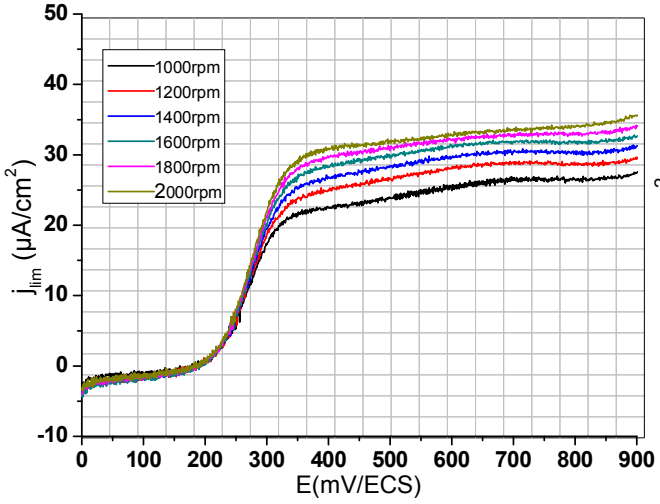


Figure III . 41 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

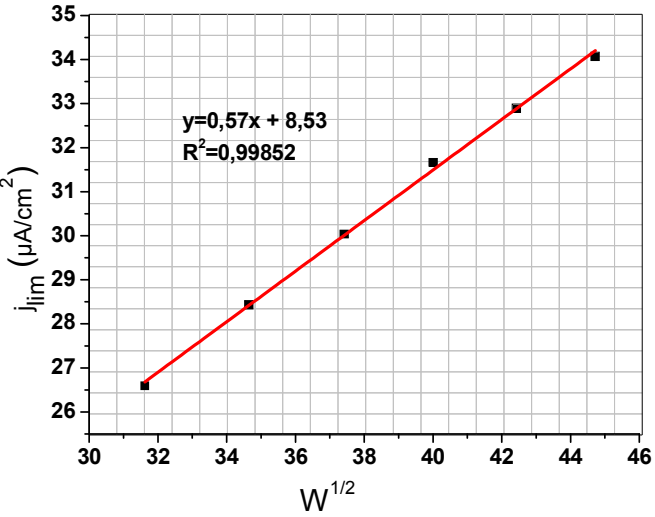


Figure III . 42 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

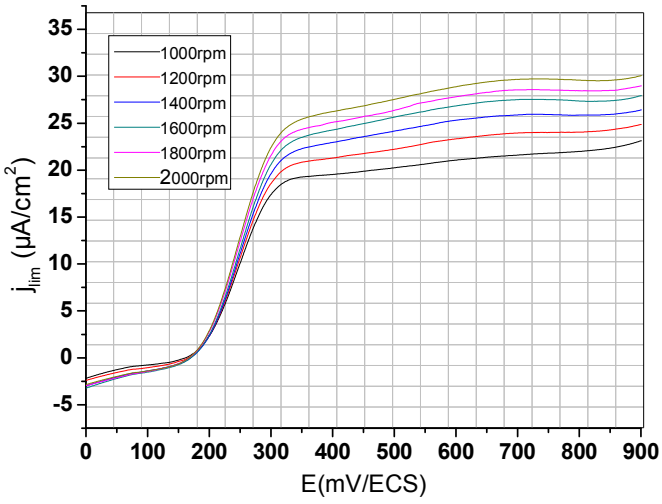


Figure III . 43 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

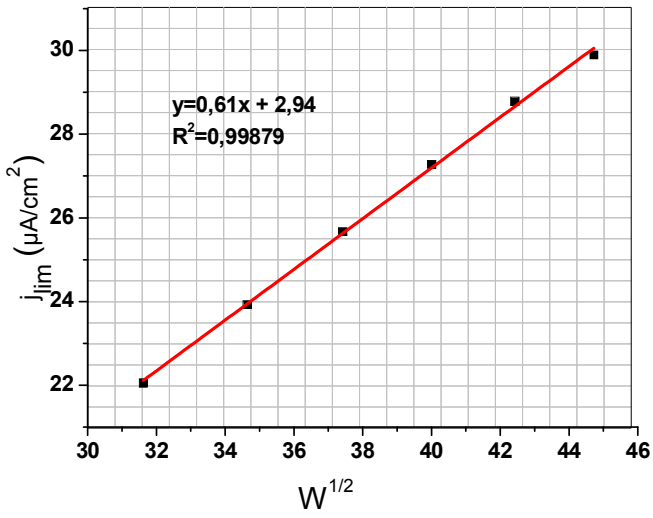


Figure III . 44 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66%).*

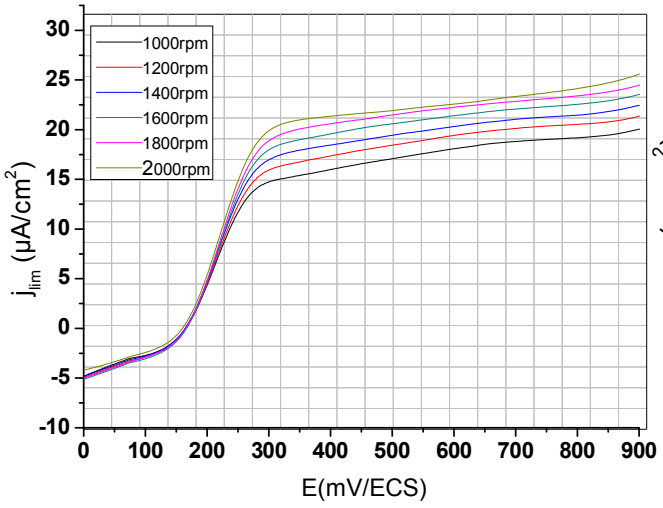


Figure III . 45 *: Polarogrammes du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%). Vitesse de rotation :1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

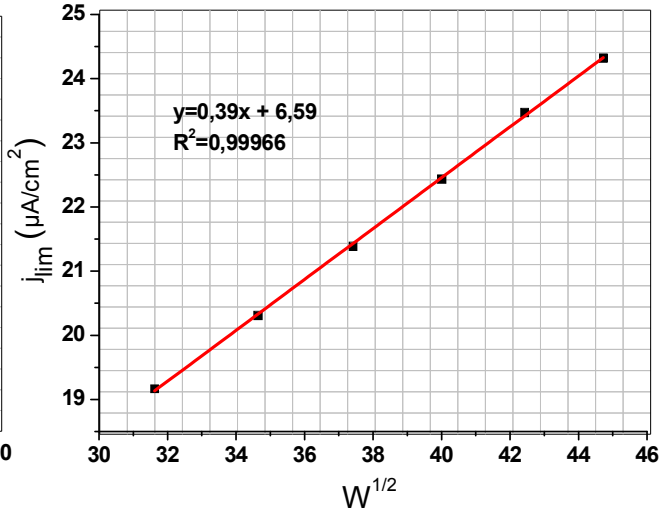


Figure III . 46 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du ferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode tournante de platine sont résumés dans le tableau III .4 :

Tableau III.4 : *Paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du ferrocène dans l'éthanol sur une électrode tournante de platine.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1000	40,67	20,33	351
	1200	42,91	21,45	351
	1400	45,01	22,50	352
	1600	46,89	23,44	351
	1800	48,61	24,31	350
	2000	50,23	25,11	350
Milieu 02	1000	33,38	16,69	308
	1200	35,93	17.96	309
	1400	38,37	19.18	309
	1600	40,49	20.24	309
	1800	42,31	21.15	309
	2000	44,15	22.07	307
Milieu 03	1000	26,59	13.29	279
	1200	28,43	14.21	280
	1400	30,04	15.02	281
	1600	31,67	15.83	283
	1800	32,89	16.44	282
	2000	34,07	17.03	283
Milieu 04	1000	22,05	11.02	252
	1200	23,93	11.96	253
	1400	25,67	12.83	254
	1600	27,28	13.64	255
	1800	28,78	14.39	256
	2000	29,89	14.94	256
Milieu 05	1000	19,17	9.58	228
	1200	20,31	10.15	227
	1400	21,39	10.69	229
	1600	22,44	11.22	231
	1800	23,47	11.73	232
	2000	24,32	12.16	231

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de platine dans le même milieu, ce qui confirme que le couple ferrocène /ferrocénium constitue alors un système rapide et réversible. La densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de platine, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.4.2. Calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium

III.4.2.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

La réaction électrochimique du ferrocène sur l'électrode de travail est monoélectronique réversible et elle est contrôlée par la diffusion. Le coefficient de diffusion est calculé par l'équation de Randles-Sevcik[34] :

$$j_p = 0,4463\left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_p = \left(2,69\times10^5\right)(n)^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

$$\text{Pente} = 269000 \times n^{3/2}.D^{1/2}.C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^2 / (269000)^2 . C^2$$

Les coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de carbone vitreux sont résumés dans le Tableau III.5

Tableau III.5: *les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_{Fc} cm^2/s
Milieu 01	2,52	$7,969 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,203 \times 10^{-8}$
Milieu 02	2 ,56	$8,095 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,533 \times 10^{-8}$
Milieu 03	2 ,34	$7,399 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,577 \times 10^{-8}$
Milieu 04	2,11	$6,672 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,585 \times 10^{-8}$
Milieu 05	2,12	$6,704 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,982 \times 10^{-8}$

III.4.2.2 Sur électrode fixe de platine

Les coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumés dans le Tableau III .6

Tableau III.6: *les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_{Fc} cm^2/s
Milieu 01	1,33	$4,205 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$3,353 \times 10^{-9}$
Milieu 02	1,3	$4,111 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$3,955 \times 10^{-9}$
Milieu 03	0,97	$3,067 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,711 \times 10^{-9}$
Milieu 04	0 ,84	$2,656 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,512 \times 10^{-9}$
Milieu 05	0,67	$2,118 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,980 \times 10^{-9}$

III.4.2.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocinium/ferrocène du dérivé étudié consiste alors un système réversible. Le courant limite de diffusion s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.
Les coefficients de diffusion sont calculés selon l'équation de Levich [34] :

$$j_{lim}=0,62.n.F.D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$$

$$\text{Pente} = 0,62 \,.\, n \,.F.\, D^{2/3} .\, \nu^{-1/6}\, C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^{3/2} \,/\, (0,62 \,.\, F)^{3/2} .\, \nu^{-1/4} .\, C^{3/2}$$

Les coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumés dans le Tableau III.7

Tableau III.7: *les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*

	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s
Milieu 01	1,87	$5,78 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$7,74 \times 10^{-8}$
Milieu 02	1,78	$5,50 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$8,75 \times 10^{-8}$
Milieu 03	1,22	$3,77 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$5,97 \times 10^{-8}$
Milieu 04	1,21	$3,74 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$7,07 \times 10^{-8}$
Milieu 05	0 ,85	$2,63 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$4,97 \times 10^{-8}$

III.4.2.4 Sur électrode tournante de platine

Les coefficients de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumés dans le Tableau III.8

Tableau III.8: *les coefficients de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine.*

	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s
Milieu 01	0,73	$2,26 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-8}$
Milieu 02	0,82	$2,53 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-8}$
Milieu 03	0 ,57	$1,76 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^{-8}$
Milieu 04	0,61	$1,89 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-8}$
Milieu 05	0,39	$1,21 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-8}$

III.4. 3. Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium

III.4.3.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante : $\delta = \sqrt{D.\,t}$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de CV sont résumées dans le Tableau III.9

Tableau III.9: *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,20 x 10^{-8}	25	4,02	2,20 x 10^{-4}
			50	2,11	1,59 x 10^{-4}
			75	1,27	1,24 x 10^{-4}
			100	0,88	1,03 x 10^{-4}
			150	0,66	8,91 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	1,53 x 10^{-8}	25	4,52	2,63 x 10^{-4}
			50	1,83	1,67 x 10^{-4}
			75	1,21	1,36 x 10^{-4}
			100	0,8	1,11 x 10^{-4}
			150	0,57	9,35 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,58 x 10^{-8}	25	3,94	2,49 x 10^{-4}
			50	1,79	1,68 x 10^{-4}
			75	1,24	1,40 x 10^{-4}
			100	0,95	1,22 x 10^{-4}
			150	0,62	9,89 x 10^{-5}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	1,59 x 10^{-8}	25	4,68	2,72 x 10^{-4}
			50	2,01	1,78 x 10^{-4}
			75	1,31	1,44 x 10^{-4}
			100	0,95	1,23 x 10^{-4}
			150	0,71	1,06 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,98 x 10^{-8}	25	5,45	3,29 x 10^{-4}
			50	1,7	1,84 x 10^{-4}
			75	1,17	1,52 x 10^{-4}
			100	0,96	1,38 x 10^{-4}
			150	0,74	1,21 x 10^{-4}

III.4.3.2 Sur électrode fixe de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumées dans le Tableau III.10

Tableau III.10: *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de Pt*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	3,35 x 10^{-9}	25	2,49	9,14 x 10^{-5}
			50	2,38	8,93 x 10^{-5}
			75	1,23	6,42 x 10^{-5}
			100	1,18	6,29 x 10^{-5}
			150	0,58	4,41 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	3,96 x 10^{-9}	25	3,33	1,15 x 10^{-4}
			50	1,87	8,60 x 10^{-5}
			75	1,05	6,44 x 10^{-5}
			100	1	6,29 x 10^{-5}
			150	0,72	5,34 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	2,71 x 10^{-9}	25	3,08	9,14 x 10^{-5}
			50	1,97	7,31 x 10^{-5}
			75	1,18	5,66 x 10^{-5}
			100	0,94	5,05 x 10^{-5}
			150	0,73	4,45 x 10^{-5}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,51 x 10^{-9}	25	4,39	1,05 x 10^{-4}
			50	2,74	8,30 x 10^{-5}
			75	1,25	5,60 x 10^{-5}
			100	0,93	4,83 x 10^{-5}
			150	0,74	4,31 x 10^{-5}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,98 x 10^{-9}	25	2,73	7,35 x 10^{-5}
			50	1,43	5,32 x 10^{-5}
			75	1,33	5,13 x 10^{-5}
			100	1,18	4,83 x 10^{-5}
			150	0,79	3,95 x 10^{-5}

III.4.3.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante :

$$\delta = 1{,}621\ \nu^{1/6}\ .D^{1/3}.\omega^{-1/2}$$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumées dans le Tableau III.11

Tableau III.11 : *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	ν cm^2/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	7,74 x 10^{-8}	1,71 x 10^{-2}	125,6	3,11 x 10^{-4}
				167,46	2 ,29 x 10^{-4}
				188,4	2 ,54 x 10^{-4}
				209,33	2,41 x 10^{-4}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	8,75 x 10^{-8}	2,00 x 10^{-2}	125,6	3,32 x 10^{-4}
				167,46	2,88 x 10^{-4}
				188,4	2,71 x 10^{-4}
				209,33	2 ,57 x 10^{-4}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	5,97 x 10^{-8}	2,24 x 10^{-2}	125,6	2,98 x 10^{-4}
				167,46	2,58 x 10^{-4}
				188,4	2 ,44 x 10^{-4}
				209,33	2,31 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	7,07 x 10^{-8}	2,45 x 10^{-2}	125,6	3,20 x 10^{-4}
				167,46	2,77 x 10^{-4}
				188,4	2,61 x 10^{-4}
				209,33	2,48 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	4,97 x 10^{-8}	2,62 x 10^{-2}	125,6	2,88 x 10^{-4}
				167,46	2,49 x 10^{-4}
				188,4	2,35 x 10^{-4}
				209,33	2,23 x 10^{-4}

III.4.3.4 Sur électrode tournante de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumées dans le Tableau III.12

Tableau III.12 : *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	ν cm^2/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,89 x 10^{-8}	1,71 x 10^{-2}	125,6	1,94 x 10^{-4}
				167,46	1,68 x 10^{-4}
				188,4	1 ,59 x 10^{-4}
				209,33	1,51 x 10^{-4}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	2,73 x 10^{-8}	2,00 x 10^{-2}	125,6	2,25 x 10^{-4}
				167,46	1,95 x 10^{-4}
				188,4	1, 84 x 10^{-4}
				209,33	1,75 x 10^{-4}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,91 x 10^{-8}	2,24 x 10^{-2}	125,6	2,04 x 10^{-4}
				167,46	1,77 x 10^{-4}
				188,4	1,67 x 10^{-4}
				209,33	1,58 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,53 x 10^{-8}	2,45 x 10^{-2}	125,6	2,27 x 10^{-4}
				167,46	1,97 x 10^{-4}
				188,4	1,86 x 10^{-4}
				209,33	1,76 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,54 x 10^{-8}	2,62 x 10^{-2}	125,6	1,95 x 10^{-4}
				167,46	1,69 x 10^{-4}
				188,4	1,59 x 10^{-4}
				209,33	1,51 x 10^{-4}

III.5. Etude du comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène et calcul des coefficients de diffusion

L'étude du comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène est réalisée par la voltammétrie cyclique dans l'éthanol en présence de H_2SO_4 comme électrolyte support les autres conditions opératoires sont :

	éthanol %	Concentration du 1-hydroxyéthylferrocène $mol.L^{-1}$	Concentration de H_2SO_4 $mol.L^{-1}$
Milieu 01	90	$2,70.10^{-3}$	0,30
Milieu 02	81	$2,43.10^{-3}$	0,87
Milieu 03	73	$2,19.10^{-3}$	1,08
Milieu 04	66	$1,97.10^{-3}$	1,27
Milieu 05	59	$1,77.10^{-3}$	1,45

III.5.1. Etude du comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène sur une électrode de carbone vitreux

III.5.1.1. Sur électrode fixe de carbone vitreux.

Le voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'à 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, montre un pic anodique à 409 mV/ECS et un pic cathodique à 329 mV/ESC sur une électrode de carbone vitreux. Ces deux pics sont attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox ferrocène / ferrocénium.

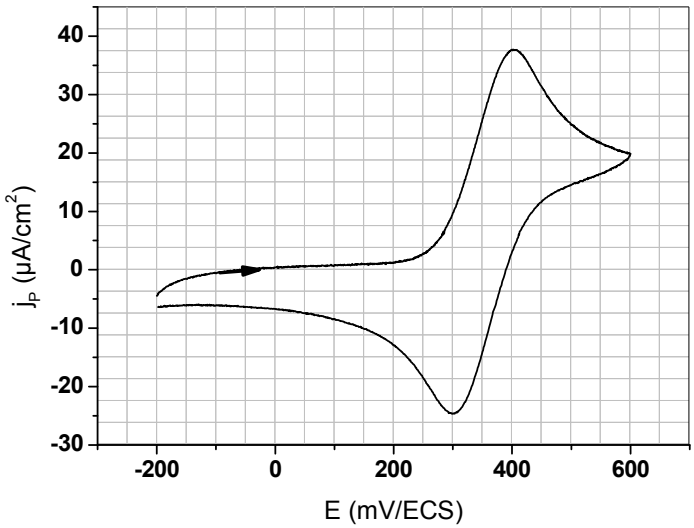


Figure III.47 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc le 1-hydroxyéthylferrocène construit un système stable.

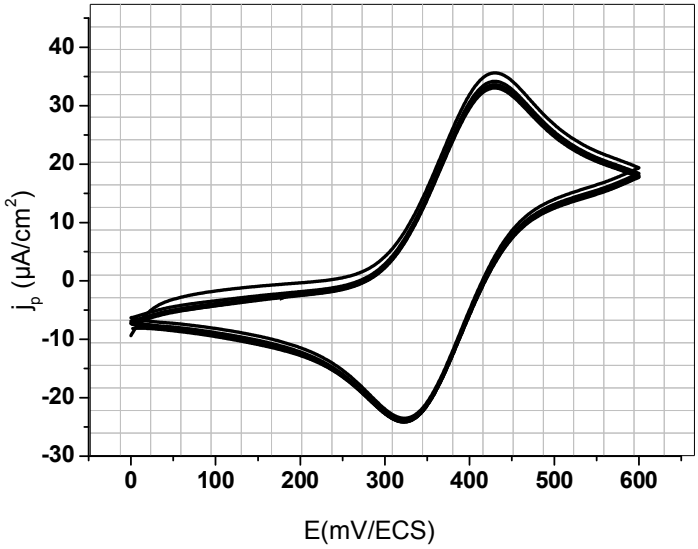


Figure III.48 : *voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7.10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5.*

Les voltammogrammes cycliques et les voltammogrammes multi-cycliques du 1-hydroxy éthyl ferrocène dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de carbone vitreux sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

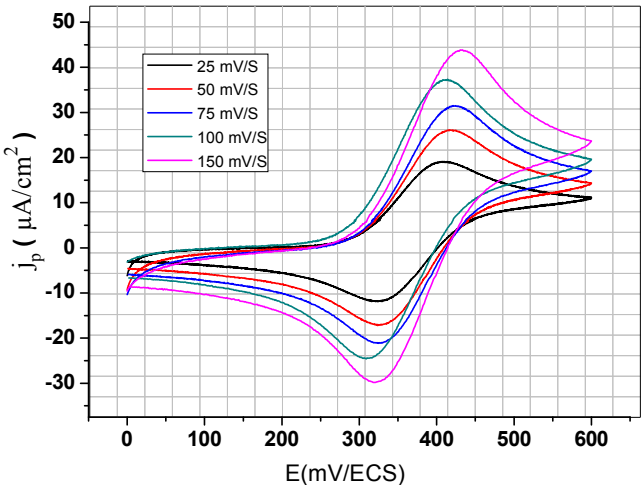


Figure III .49 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

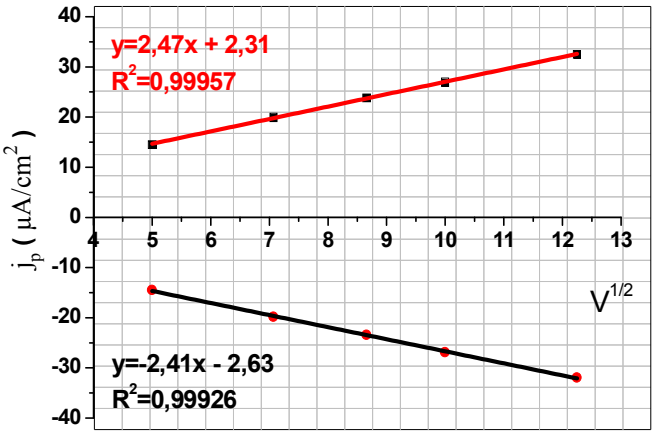


Figure III . 50 : *Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

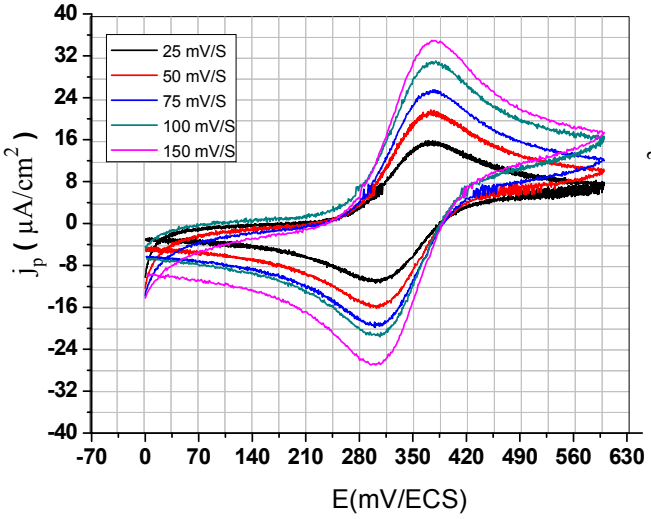


Figure III .51 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

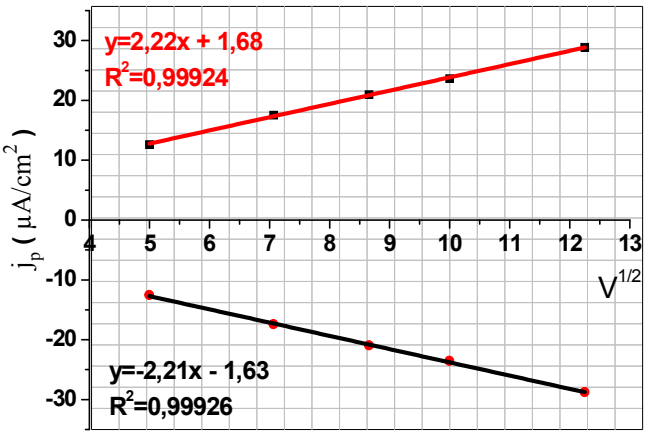


Figure III . 52 : *Représentation graphique de la fonction : J_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

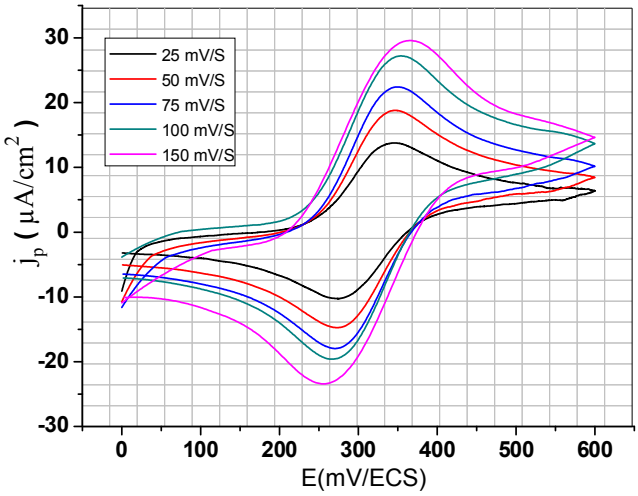


Figure III .53 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

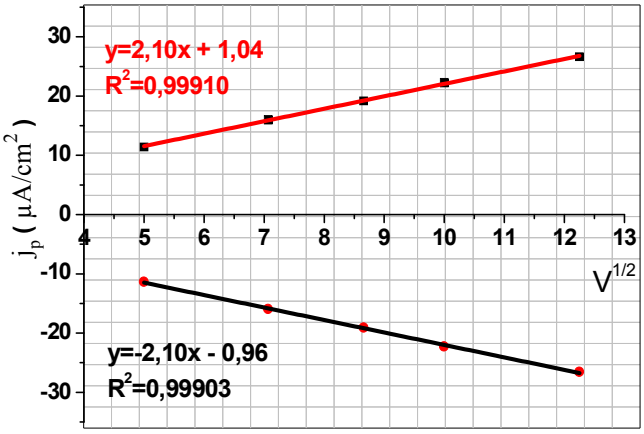


Figure III . 54 : *Représentation graphique de la fonction : J_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

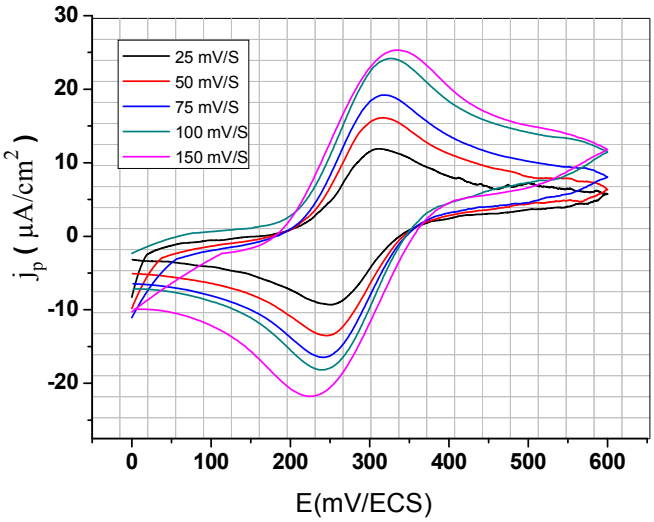


Figure III.55: *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

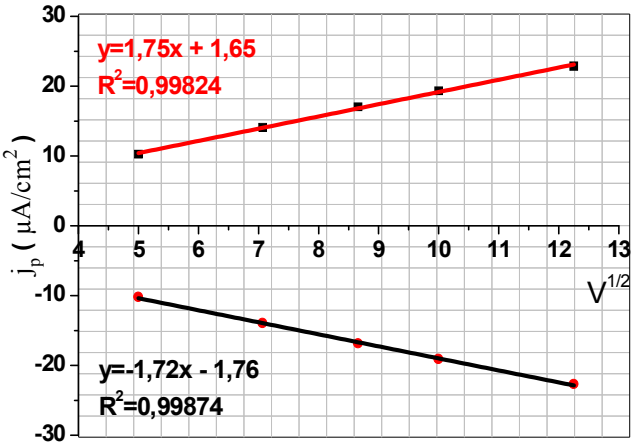


Figure III . 56 *: Représentation graphique de la fonction : J_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

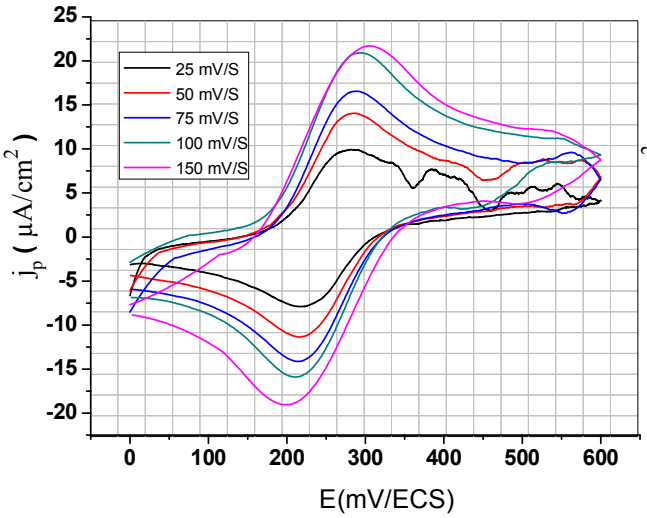


Figure III.57 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

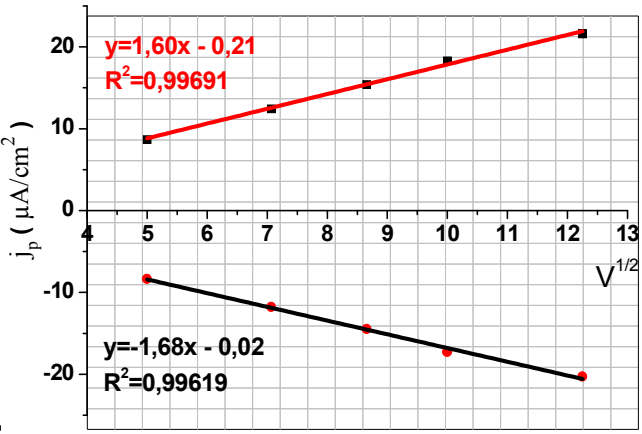


Figure III . 58 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du 1-hydroxy éthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de Carbone vitreux sont résumés dans le tableau III.13 :

Tableau III.13 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques du 1-hydroxy éthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de CV.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\|\frac{j_{pa}}{j_{pc}}\right\|$
Milieu 01	25	14,51	-14,49	412	330	82	371	1,001
	50	19,95	-19,81	413	332	81	372.5	1,007
	75	23,86	-23,45	411	331	80	371	1,017
	100	26,96	-26,9	409	329	80	369	1,002
	150	32,53	-31,93	411	329	82	370	1,018
Milieu 02	25	12,61	-12,58	369	307	62	338	1,002
	50	17,56	-17,46	370	307	63	338.5	1,005
	75	20,99	-20,96	371	307	64	339	1,001
	100	23,66	-23,57	372	308	64	340	1,003
	150	28,84	-28,79	372	307	65	339.5	1,001
Milieu 03	25	11,41	-11,36	339	277	62	308	1,004
	50	16,04	-15,95	340	277	63	308.5	1,005
	75	19,2	-19,1	339	279	60	309	1,005
	100	22,29	-22,26	339	276	63	307.5	1,001
	150	26,62	-26,56	342	279	63	310.5	1,002
Milieu 04	25	10,23	-10,22	314	247	67	280.5	1,000
	50	14,15	-13,48	313	247	66	280	1,049
	75	17,09	-16,08	312	245	67	278.5	1,062
	100	19,27	-18,71	313	249	64	281	1,029
	150	22,86	-21,98	313	249	64	281	1,040
Milieu 05	25	8,73	-8,36	279	217	62	248	1,044
	50	12,5	-11,78	280	219	61	249.5	1,061
	75	15,43	-14,49	277	219	58	248	1,064
	100	18,31	-17,28	277	219	58	248	1,059
	150	21,62	-20,29	279	217	62	248	1,065

On remarque, à partir du tableau III.13, que le rapport j_{pa} / j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique et réversible. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.5.1.2. Sur électrode tournante de carbone vitreux

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est ´électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de CV sont représentés dans les figures suivantes :

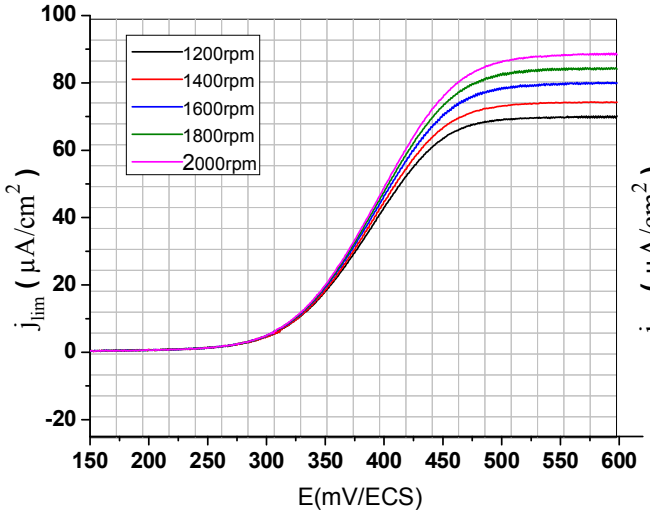


Figure III.59 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

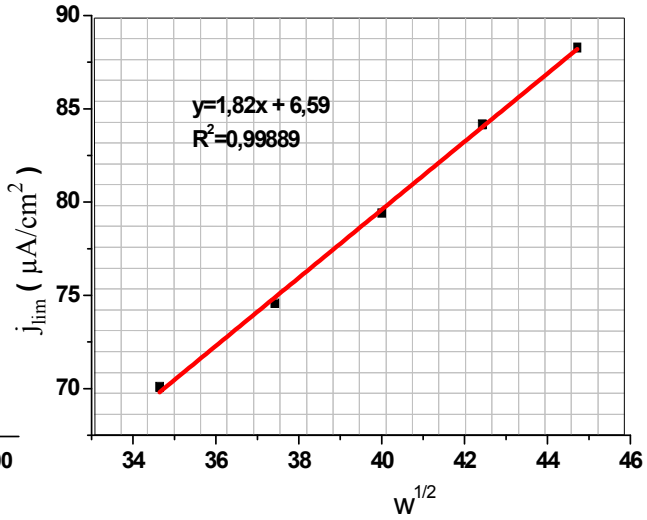


Figure III . 60 *: Représentation graphique de la fonction: J_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

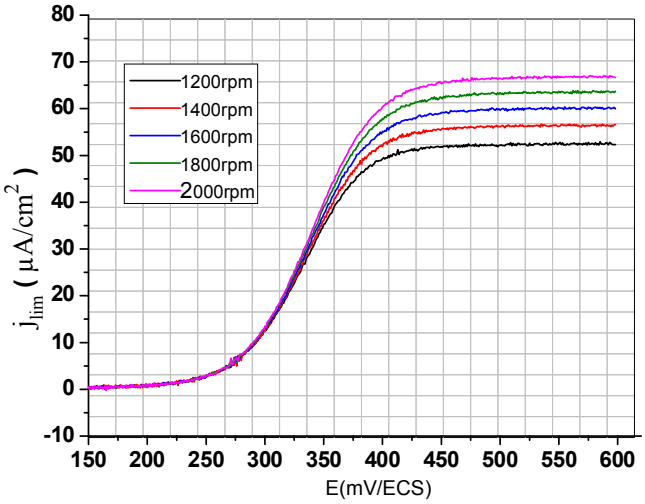


Figure III . 61 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

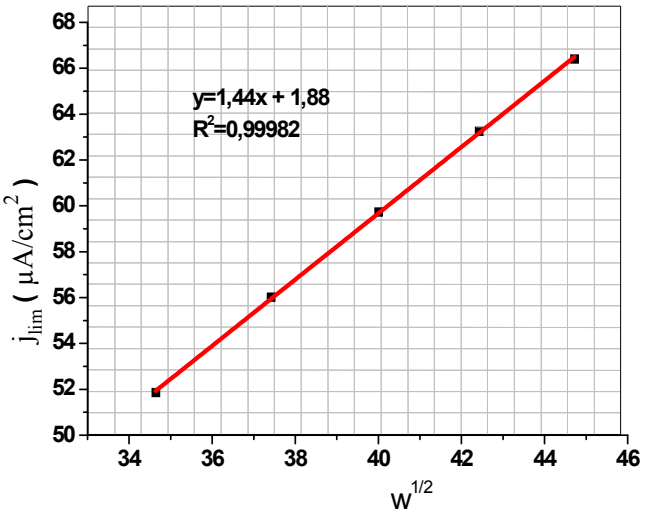


Figure III . 62 *: Représentation graphique de la fonction: I_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

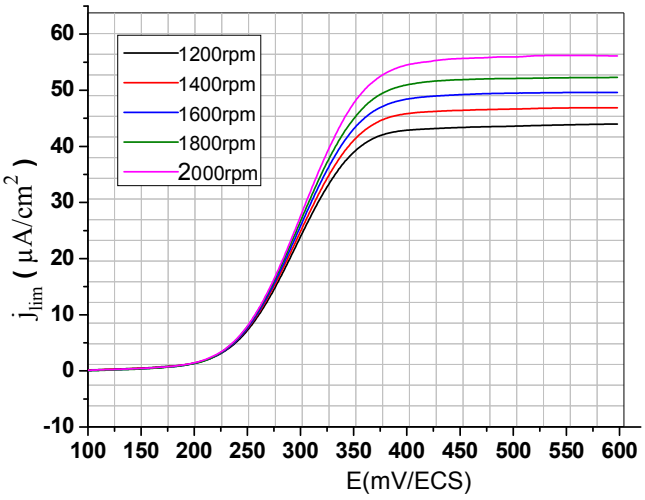


Figure III . 63 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

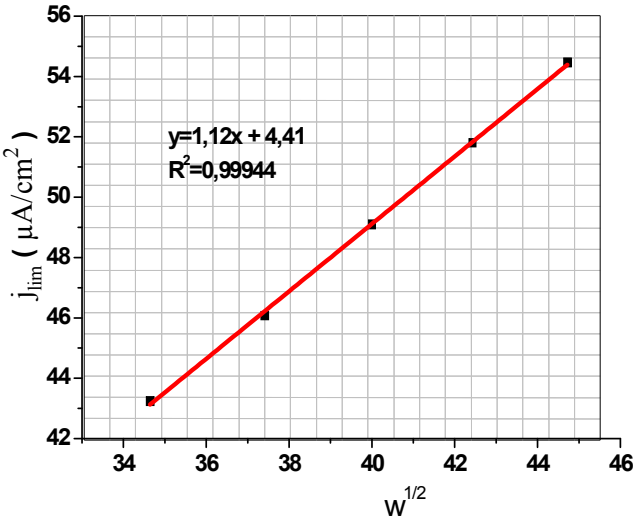


Figure III . 64*: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

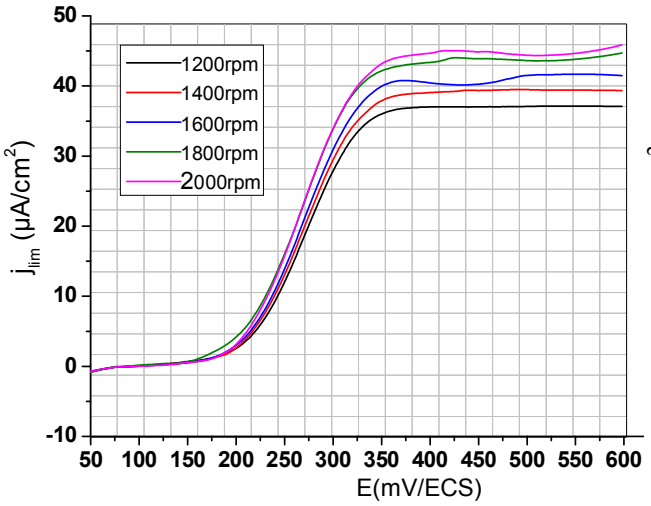


***Figure III . 65**: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

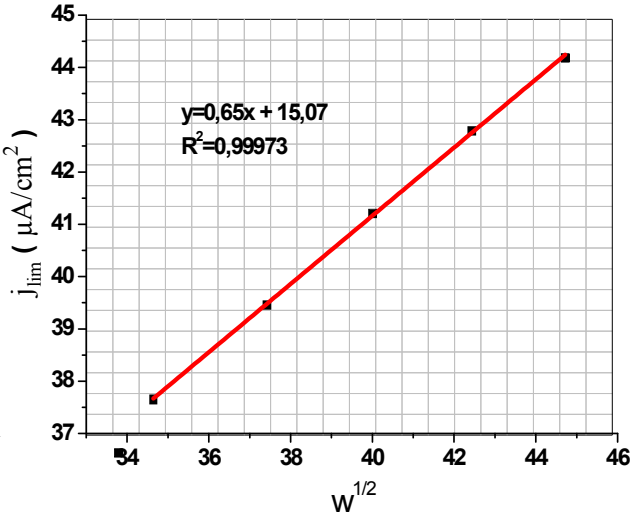


***Figure III . 66** : Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

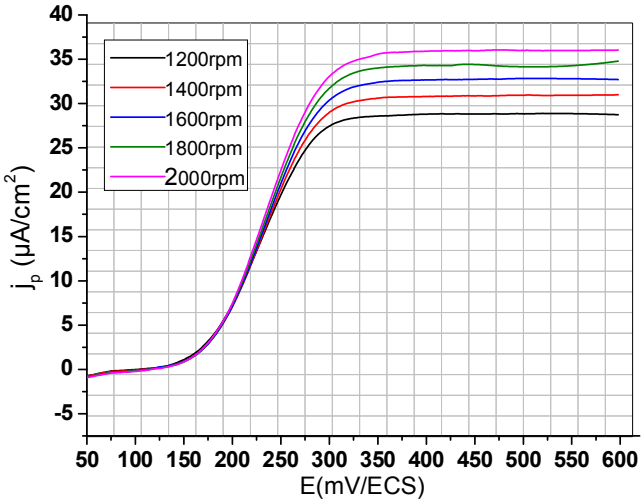


***Figure III . 67** : Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

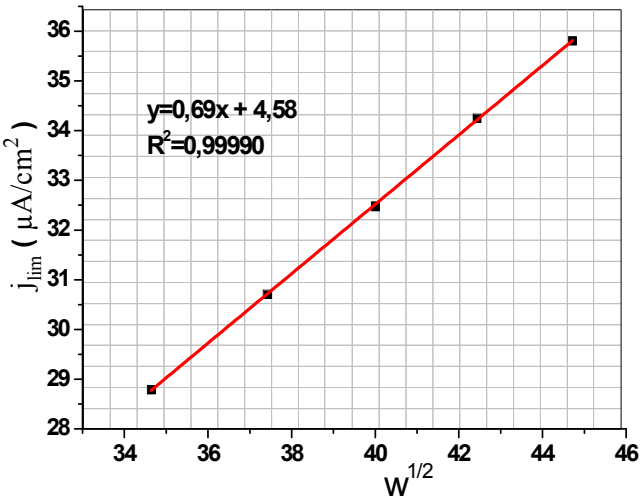


***Figure III . 68**: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes du 1-hydroxyéthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux sont résumés dans le tableau III-14 :

Tableau III.14 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1200	70,09	35.04	385
	1400	74,57	37.28	386
	1600	79,41	39.70	387
	1800	84,17	42.08	389
	2000	88,28	44.14	391
Milieu 02	1200	51,85	25.92	331
	1400	56,01	28.00	332
	1600	59,73	29.86	337
	1800	63,24	31.62	337
	2000	66,41	33.20	338
Milieu 03	1200	43,25	21.62	294
	1400	46,08	23.04	295
	1600	49,1	24.55	296
	1800	51,81	25.90	297
	2000	54,46	27.23	298
Milieu 04	1200	37,65	18.82	269
	1400	39,46	19.73	266
	1600	41,21	20.60	269
	1800	42,79	21.39	267
	2000	44,19	22.09	265
Milieu 05	1200	28,79	14.39	232
	1400	30,71	15.35	231
	1600	32,48	16.24	232
	1800	34,25	17.12	233
	2000	35,81	17.90	232

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux dans le même milieu, ce qui confirme que le couple ferrocène / ferrocènium constitue alors un système rapide et réversible. Le courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.5.1.3. Sur électrode fixe de platine

Le voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'à 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, montre un pic anodique à 415 mV/ECS et un pic cathodique à 345 mV/ESC sur une électrode de platine. Ces deux pics sont attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox.

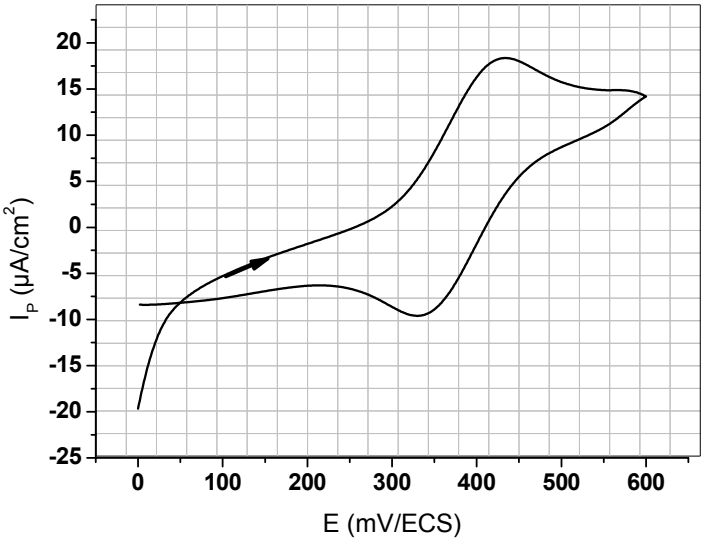


Figure III.69 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7 .10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc le 1-hydroxyéthylferrocène construit un système stable.

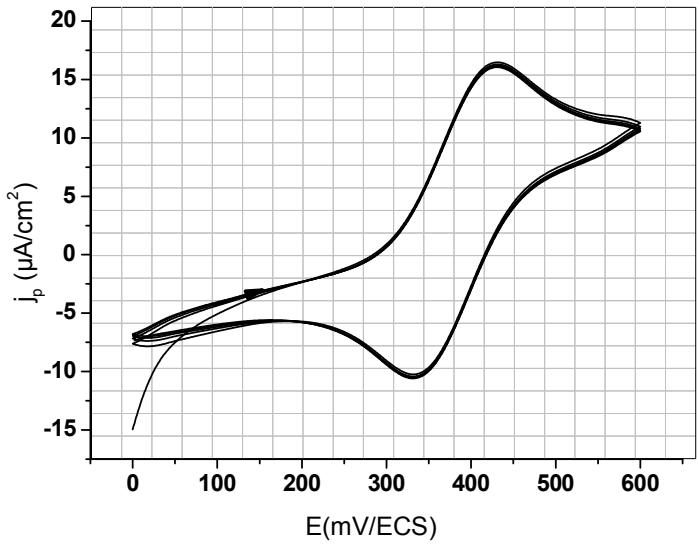


Figure III.70 : *voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5.*

Les voltammogrammes cycliques et Les voltammogrammes multi-cycliques du 1-hydroxyéthyl ferrocène dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de platine sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène sur une électrode de platine, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

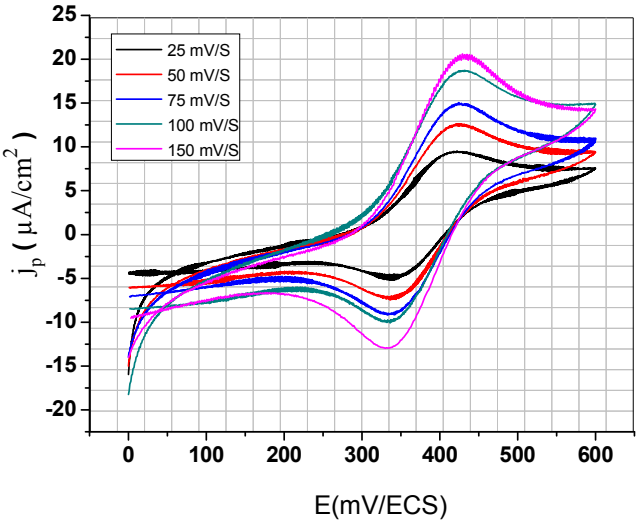


Figure III .71 *: Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

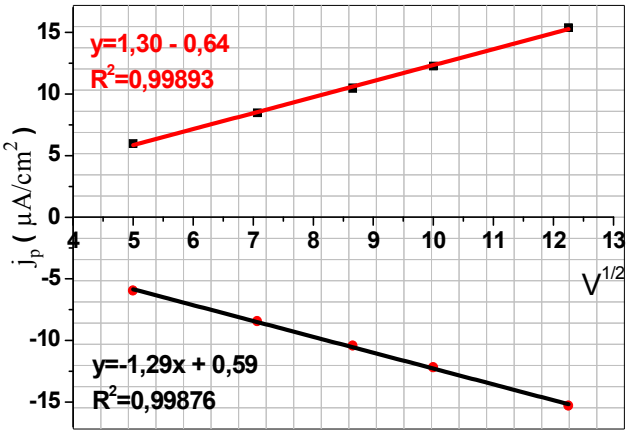


Figure III . 72 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

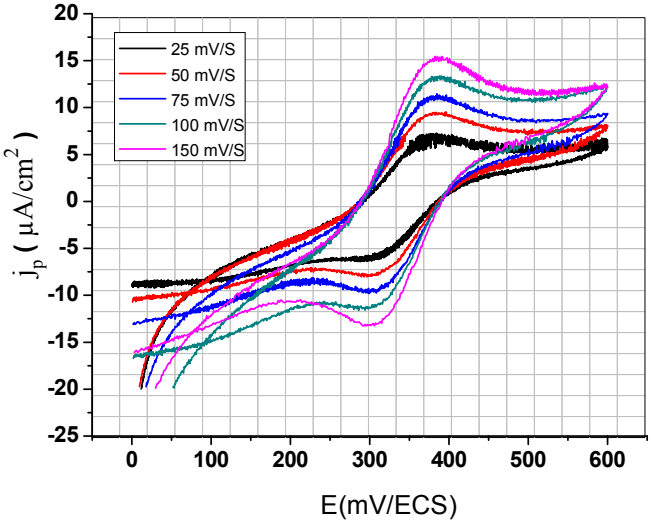


Figure III .73 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

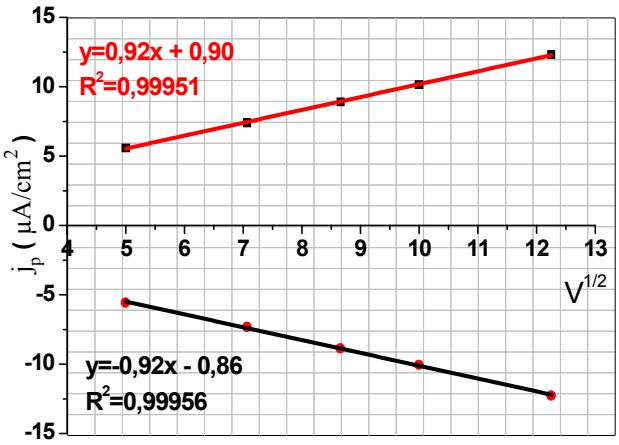


Figure III . 74 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

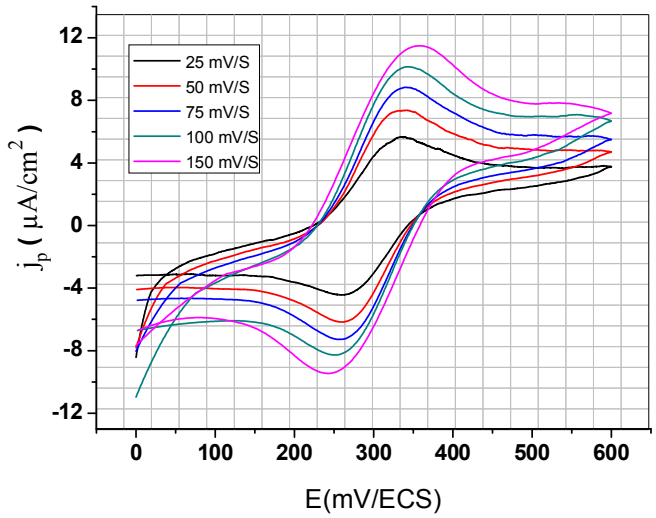


Figure III .75 : *Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

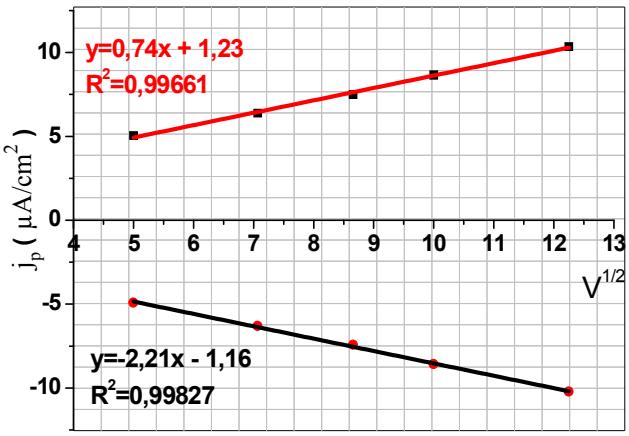


Figure III . 76 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

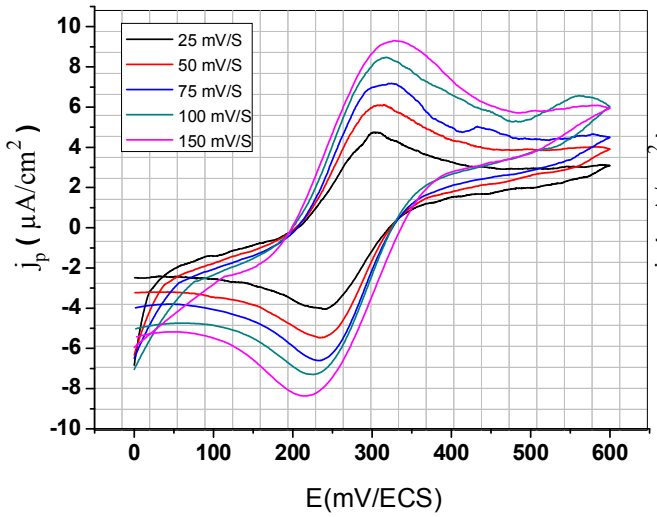


Figure III .77 *: Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

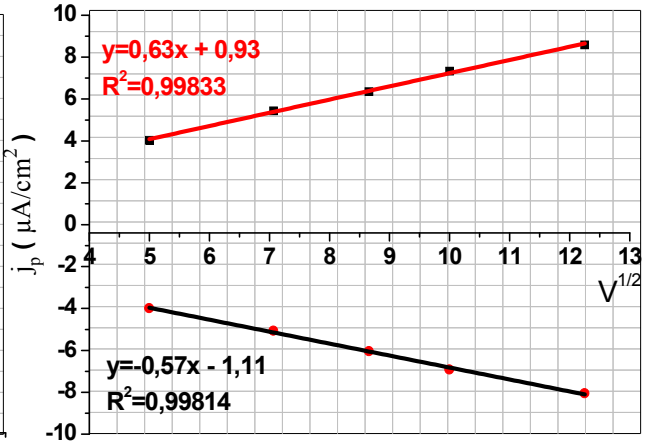


Figure III . 78 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

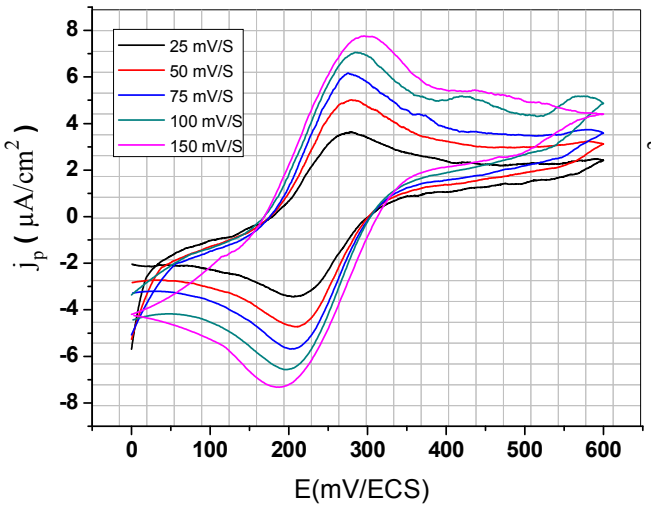


Figure III .79*: Voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

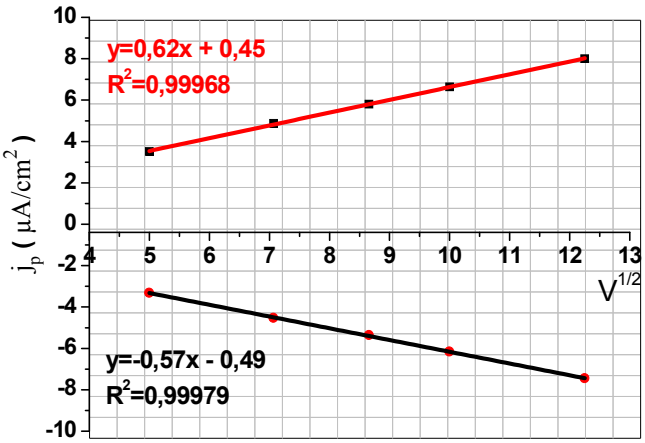


Figure III . 80 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques du 1-hydroxy éthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine sont résumés dans le tableau III.15 :

Tableau III.15 : *paramètres électrochimiques obtenus* à partir *voltammogrammes cycliques du 1-hydroxyéthyl ferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\lvert \frac{j_{pa}}{j_{pc}} \right\rvert$
Milieu 01	25	5,98	-5,97	414	345	69	379.5	1,001
	50	8,47	-8,45	416	346	70	381	1,002
	75	10,47	-10,43	417	346	71	381.5	1,003
	100	12,29	-12,18	415	345	70	380	1,009
	150	15,38	-15,31	417	347	70	382	1,004
Milieu 02	25	5,81	-5,51	373	317	56	345	1,0544
	50	7,41	-6,82	371	318	53	344.5	1,086
	75	8,91	-8,17	372	319	53	345.5	1,090
	100	10,25	-9,35	371	315	56	343	1,096
	150	12,16	-11,1	372	316	56	344	1,095
Milieu 03	25	5,16	-4,83	338	273	65	305.5	1,068
	50	6,42	-5,91	338	273	65	305.5	1,086
	75	7,58	-7,03	334	269	65	301.5	1,078
	100	8,66	-7,99	332	270	62	301	1,083
	150	10,33	-9,5	332	270	62	301	1,087
Milieu 04	25	4,04	-3,99	307	247	60	277	1,012
	50	5,43	-5,07	307	245	62	276	1,071
	75	6,35	-6,05	304	243	61	273.5	1,049
	100	7,34	-6,92	305	241	64	273	1,060
	150	8,59	-8,06	305	241	64	273	1,065
Milieu 05	25	3,51	-3,32	271	216	55	109	1,057
	50	4,87	-4,53	271	214	57	242.5	1,075
	75	5,79	-5,37	272	215	57	243.5	1,078
	100	6,63	-6,16	275	217	58	246	1,076
	150	8,01	-7,45	273	214	59	243.5	1,075

On remarque, à partir du tableau III-15, que le rapport j_{pa} / j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique et réversible. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.5.1.4. Sur électrode tournante de platine

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est ´électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de CV sont représentés dans les figures suivantes :

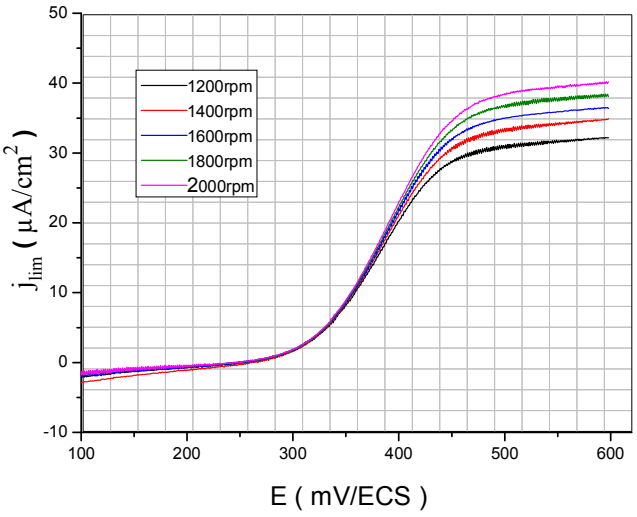


Figure III . 81 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

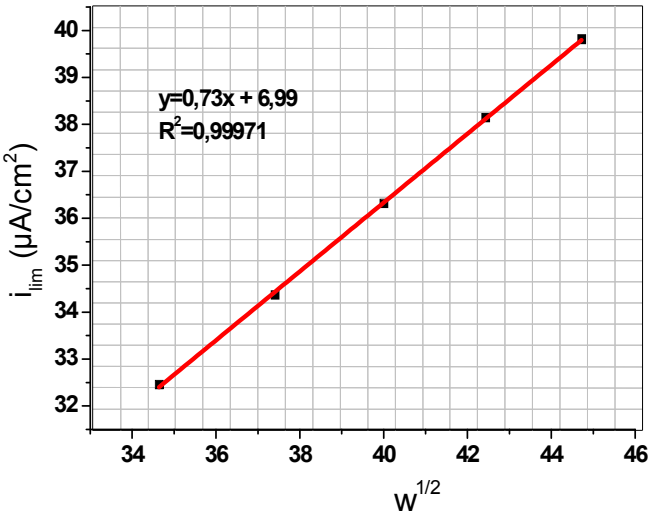


Figure III . 82 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%).*

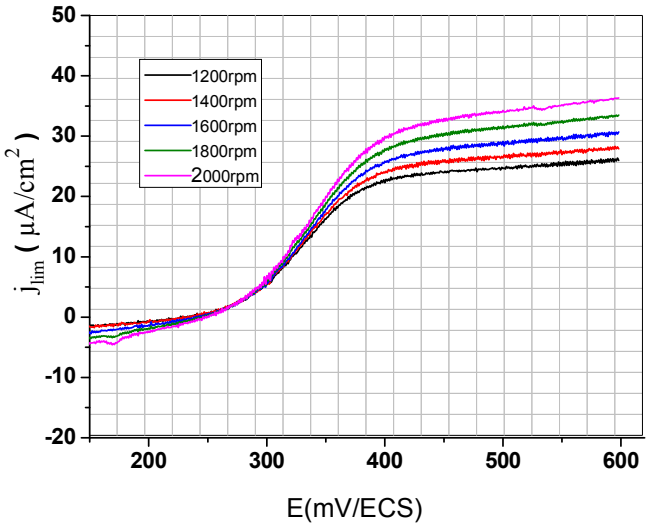


Figure III . 83 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

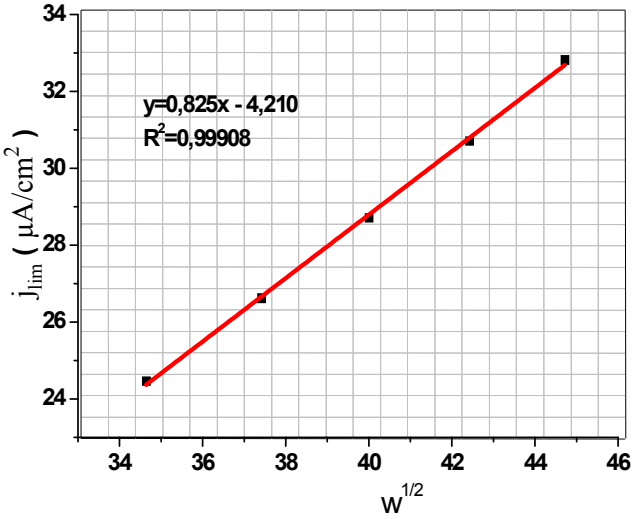


Figure III . 84 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

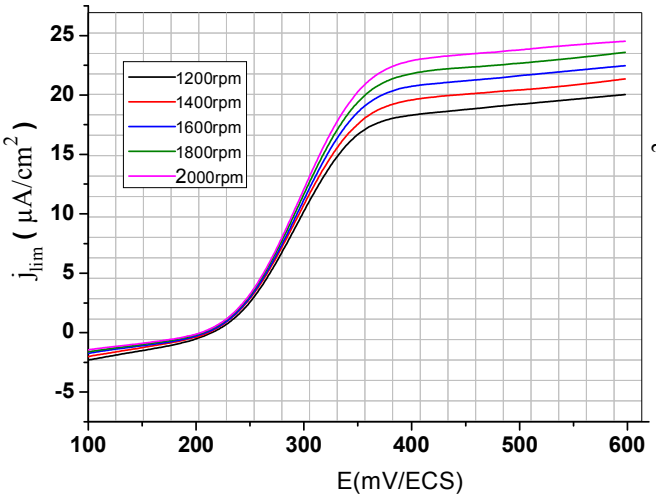


Figure III . 85 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

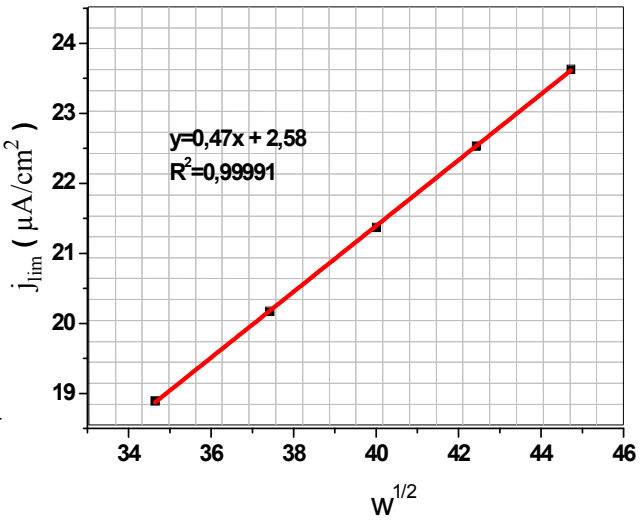


Figure III - 86 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

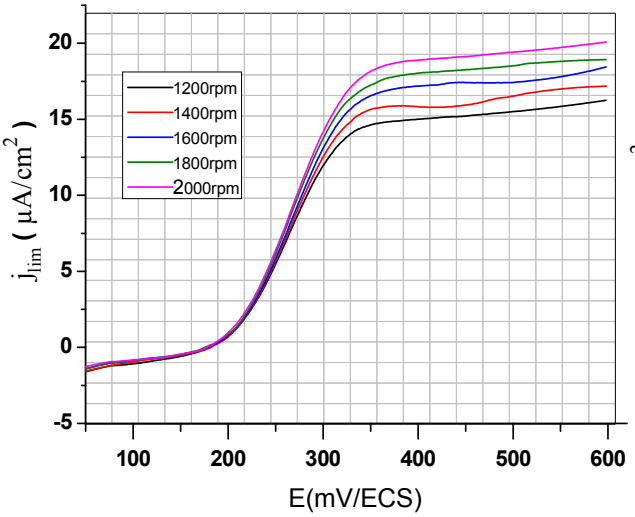


Figure III . 87 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

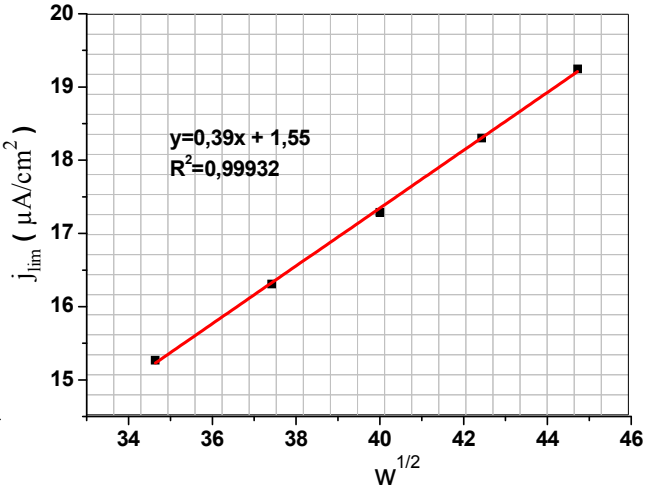


Figure III . 88 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

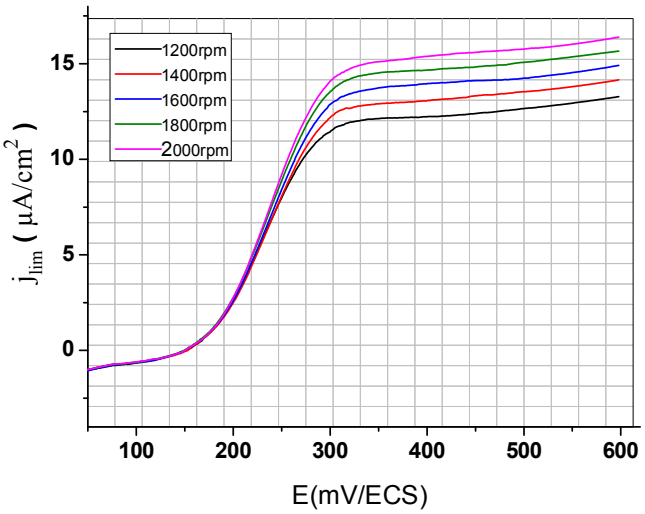


Figure III . 89 *: Polarogrammes du 1-hydroxy éthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

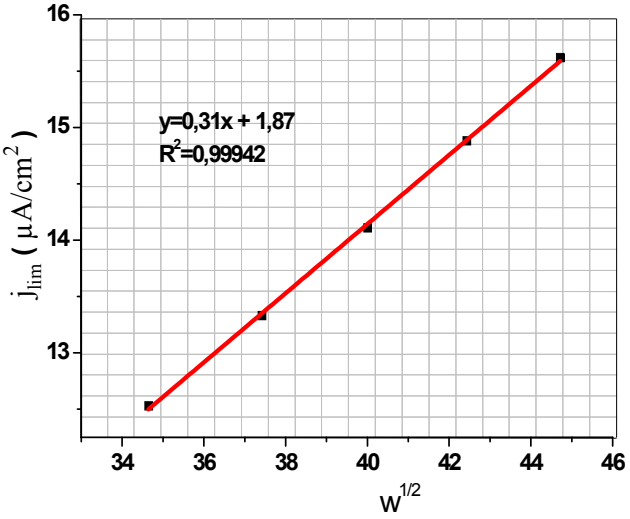


Figure III . 90 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) du 1-hydroxyéthylferrocène sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine sont résumés dans le tableau III-16 :

Tableau III.16 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir Polarogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène dans l'éthanol sur une électrode de platine.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1200	32,46	16.23	380
	1400	34,37	17.18	382
	1600	36,31	18.15	384
	1800	38,14	19.07	386
	2000	39,81	19.90	387
Milieu 02	1200	24,46	12.23	332
	1400	26,62	13.31	334
	1600	28,71	14.35	336
	1800	30,71	15.35	337
	2000	32,81	16.40	337
Milieu 03	1200	18,89	9.44	294
	1400	20,17	10.08	296
	1600	21,37	10.68	297
	1800	22,53	11.26	298
	2000	23,63	11.81	299
Milieu 04	1200	15,27	7.63	264
	1400	16,31	8.15	266
	1600	17,29	8.64	267
	1800	18,3	9.15	267
	2000	19,25	9.62	269
Milieu 05	1200	12,53	6.26	234
	1400	13,33	6.66	237
	1600	14,11	7.05	238
	1800	14,88	7.44	238
	2000	15,62	7.81	239

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux dans le même milieu, ce qui confirme que le couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium constitue alors un système rapide et réversible. La densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.5.2. Calcul des coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium

III.5.2.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

La réaction électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène sur l'électrode de travail est monoélectronique réversible et elle est contrôlée par la diffusion. Le coefficient de diffusion est calculé par l'équation de Randles-Sevcik :

$$j_p = 0,4463\left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_p = \left(2,69\times10^5\right)(n)^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

$$\text{Pente} = 269000 \times n^{3/2}.D^{1/2}.C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^2 / (269000)^2 . C^2$$

Les coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de carbone vitreux sont résumés dans le Tableau III.17

Tableau III.17 : *les coefficients de diffusion du1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_A cm^2/s
Milieu 01	2,47	$7,810 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$1,156 \times 10^{-8}$
Milieu 02	2,22	$7,020 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,153\times 10^{-8}$
Milieu 03	2,1	$6,640 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,270\times 10^{-8}$
Milieu 04	1,75	$5,534 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,090 \times 10^{-8}$
Milieu 05	1,6	$5,059 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,129\times 10^{-8}$

III.5.2.2 Sur électrode fixe de platine

Les coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumés dans le Tableau III.18

Tableau III.18 : *les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_A cm^2/s
Milieu 01	1 ,3	$4,111 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$3,203 \times 10^{-9}$
Milieu 02	0,92	$2,909 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,980 \times 10^{-9}$
Milieu 03	0 ,74	$2,340 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,577 \times 10^{-9}$
Milieu 04	0,63	$1,992 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,413 \times 10^{-9}$
Milieu 05	0,62	$1,960 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,695 \times 10^{-9}$

III.5.2.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocinium/ferrocène du dérivé étudié consiste alors un système réversible. Le courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

Les coefficients de diffusion sont calculés selon l'équation de Levich :

$$j_{lim}=0,62.n.F.D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$$

$$\text{Pente} = 0,62 \,.\, n \,.F.\, D^{2/3} .\, \nu^{-1/6}\, C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^{3/2} \,/\, (0,62 \,.\, F)^{3/2} .\, \nu^{-1/4} .\, C^{3/2}$$

Les coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumés dans le Tableau III.19

Tableau III.19 : *les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de carbone vitreux*					
	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_A cm^2/s
Milieu 01	1,82	$5,62 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$7,43 \times 10^{-8}$
Milieu 02	1,44	$4,45 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$6,37 \times 10^{-8}$
Milieu 03	1,12	$3,46 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-8}$
Milieu 04	0,65	$2,01 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$2,78 \times 10^{-8}$
Milieu 05	0, 69	$2,13 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^{-8}$

III.5.2.4 Sur électrode tournante de platine

Les coefficients de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumés dans le Tableau III.20

Tableau III.20 : *les coefficients de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*					
	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_A cm^2/s
Milieu 01	0,73	$2,26 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-8}$
Milieu 02	0,83	$2,53 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-8}$
Milieu 03	0,47	$1,45 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-8}$
Milieu 04	0,39	$1,21 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-8}$
Milieu 05	0,31	$9,58 \times 10^{-7}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-8}$

III.5. 3. Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium

III.5.3.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante : $\delta = \sqrt{D.\,t}$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de CV sont résumées dans le Tableau III.21

Tableau III.21 : *les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV.*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,16 x 10^{-8}	25	4	2,15 x 10^{-4}
			50	1,84	1,46 x 10^{-4}
			75	1,22	1,19 x 10^{-4}
			100	0,92	1,03 x 10^{-4}
			150	0,71	9,06 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	1,15x 10^{-8}	25	3,19	1,92 x 10^{-4}
			50	1,88	1,47 x 10^{-4}
			75	1,2	1,18 x 10^{-4}
			100	0,93	1,04 x 10^{-4}
			150	0,73	9,17 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,27 x 10^{-8}	25	3,1	1,99 x 10^{-4}
			50	1,73	1,40 x 10^{-4}
			75	1,28	1,18 x 10^{-4}
			100	0,96	1,05 x 10^{-4}
			150	0,73	8,73 x 10^{-5}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	1,09 x 10^{-8}	25	3,65	1,99 x 10^{-4}
			50	1,79	1,40 x 10^{-4}
			75	1,27	1,18 x 10^{-4}
			100	1,01	1,05 x 10^{-4}
			150	0,7	8,73 x 10^{-5}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,29 x 10^{-8}	25	2,92	1,94 x 10^{-4}
			50	1,82	1,53 x 10^{-4}
			75	1,17	1,23 x 10^{-4}
			100	0,97	1,12 x 10^{-4}
			150	0,74	9,77 x 10^{-5}

III.5.3.2 Sur électrode fixe de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumées dans le Tableau III.22

Tableau III.22: *les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de Pt.*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	3,20 x 10^{-9}	25	3,92	1,12 x 10^{-4}
			50	2	8,00 x 10^{-5}
			75	1,43	6,77 x 10^{-5}
			100	0,95	5,52 x 10^{-5}
			150	0,62	4,46 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	1,98 x 10^{-9}	25	3,95	8,84 x 10^{-5}
			50	1,59	5,61 x 10^{-5}
			75	1,19	4,85 x 10^{-5}
			100	0,99	4,43 x 10^{-5}
			150	0,73	3,80 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,58 x 10^{-9}	25	2,58	6,38 x 10^{-5}
			50	1,74	5,24 x 10^{-5}
			75	1,22	4,39 x 10^{-5}
			100	1,03	4,03 x 10^{-5}
			150	0,73	3,39 x 10^{-5}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	1,41 x 10^{-9}	25	2,08	5,42 x 10^{-5}
			50	1,6	4,75 x 10^{-5}
			75	1,41	4,46 x 10^{-5}
			100	0,93	3,63 x 10^{-5}
			150	0,67	3,08 x 10^{-5}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,70 x 10^{-9}	25	4,62	8,85 x 10^{-5}
			50	1,57	5,16 x 10^{-5}
			75	1,04	4,20 x 10^{-5}
			100	1,06	4,24 x 10^{-5}
			150	0,72	3,49 x 10^{-5}

III.5.3.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante :

$$\delta = 1{,}621\ \nu^{1/6}\ .D^{1/3}.\omega^{-1/2}$$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumées dans le Tableau III.23

Tableau III.23: *les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	ν cm^2/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	7,43 x 10^{-8}	1,71 x 10^{-2}	125,6	3,07 x 10^{-4}
				167,46	2,66 x 10^{-4}
				188,4	2,50 x 10^{-4}
				209,33	2,38 x 10^{-4}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	6,37x 10^{-8}	2,00 x 10^{-2}	125,6	2,99 x 10^{-4}
				167,46	2,59 x 10^{-4}
				188,4	2,44 x 10^{-4}
				209,33	2,32 x 10^{-4}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	5,25 x 10^{-8}	2,24 x 10^{-2}	125,6	2 ,86 x 10^{-4}
				167,46	2,47 x 10^{-4}
				188,4	2,33 x 10^{-4}
				209,33	2,21 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,78x 10^{-8}	2,45 x 10^{-2}	125,6	2,35 x 10^{-4}
				167,46	2,03 x 10^{-4}
				188,4	1,92 x 10^{-4}
				209,33	1,82 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	3,63x 10^{-8}	2,62 x 10^{-2}	125,6	2,59 x 10^{-4}
				167,46	2,25 x 10^{-4}
				188,4	2,12 x 10^{-4}
				209,33	2,01 x 10^{-4}

III.5.3.4 Sur électrode tournante de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumées dans le Tableau III.24

Tableau III.24: *les épaisseurs des couches de diffusion du 1-hydroxyéthylferrocène dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*

	C mol/cm³	D cm²/s	ν cm²/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-8}$	$1,71 \times 10^{-2}$	125,6	$1,94 \times 10^{-4}$
				167,46	$1,68 \times 10^{-4}$
				188,4	$1,59 \times 10^{-4}$
				209,33	$1,51 \times 10^{-4}$
Milieu 02	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-8}$	$2,00 \times 10^{-2}$	125,6	$2,25 \times 10^{-4}$
				167,46	$1,95 \times 10^{-4}$
				188,4	$1,84 \times 10^{-4}$
				209,33	$1,75 \times 10^{-4}$
Milieu 03	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-8}$	$2,24 \times 10^{-2}$	125,6	$1,85 \times 10^{-4}$
				167,46	$1,60 \times 10^{-4}$
				188,4	$1,51 \times 10^{-4}$
				209,33	$1,43 \times 10^{-4}$
Milieu 04	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-2}$	125,6	$1,82 \times 10^{-4}$
				167,46	$1,57 \times 10^{-4}$
				188,4	$1,48 \times 10^{-4}$
				209,33	$1,41 \times 10^{-4}$
Milieu 05	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-8}$	$2,62 \times 10^{-2}$	125,6	$1,71 \times 10^{-4}$
				167,46	$1,48 \times 10^{-4}$
				188,4	$1,40 \times 10^{-4}$
				209,33	$1,32 \times 10^{-4}$

III.6. Etude du comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium et calcul des coefficients de diffusion

L'étude du comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium est réalisée par la voltammétrie cyclique dans l'éthanol en présence de H_2SO_4 comme électrolyte support les autres conditions opératoires sont :

	éthanol %	Concentration de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium mol.L^{-1}	Concentration de H_2SO_4 mol.L^{-1}
Milieu 01	90	$2,70.10^{-3}$	0,30
Milieu 02	81	$2,43.10^{-3}$	0,87
Milieu 03	73	$2,19.10^{-3}$	1,08
Milieu 04	66	$1,97.10^{-3}$	1,27
Milieu 05	59	$1,77.10^{-3}$	1,45

III.6.1. Etude du comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium

III.6.1.1. Sur électrode fixe de carbone vitreux.

Le voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100mV/s, montre un pic anodique à 579 mV/ECS et un pic cathodique à 493 mV/ESC sur une électrode de carbone vitreux. Ces deux pics sont attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox.

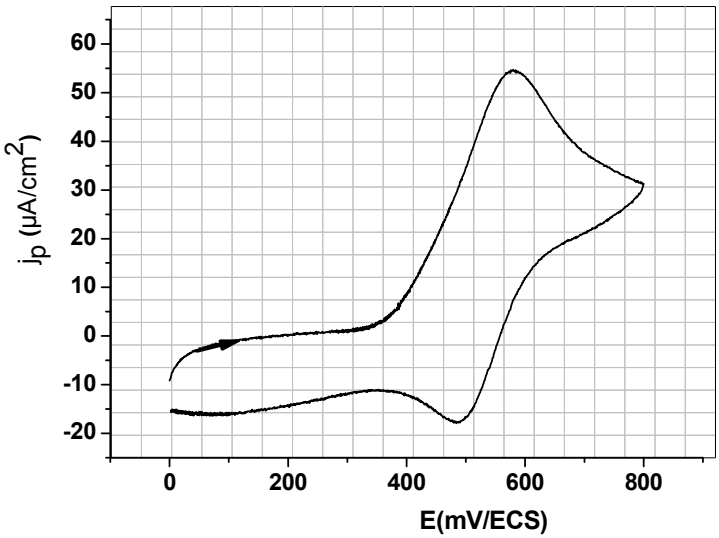


Figure III . 91 *: Voltammogramme cyclique de de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium construit un système stable.

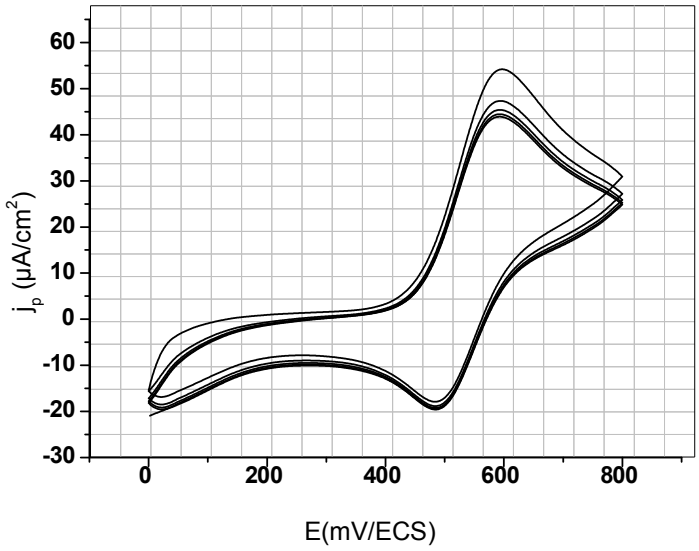


Figure III . 92 *: voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,7. 10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5 .*

Les voltammogrammes cycliques et les voltammogrammes multi-cycliques de de l'iodure de ferrocényl méthyl triméthyl ammonium dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de carbone vitreux sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

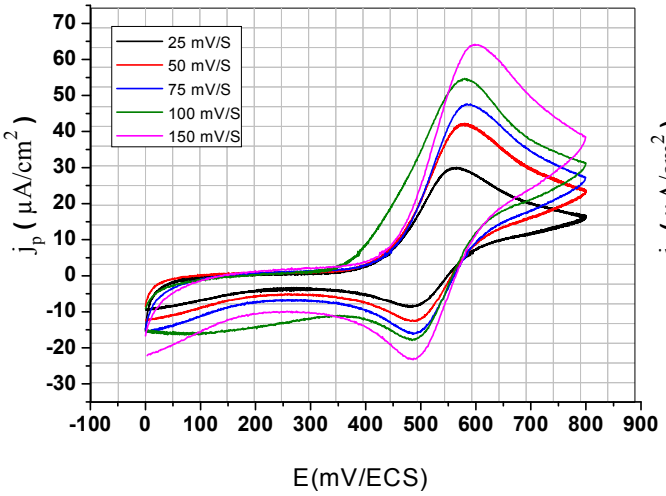


Figure III . 93 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

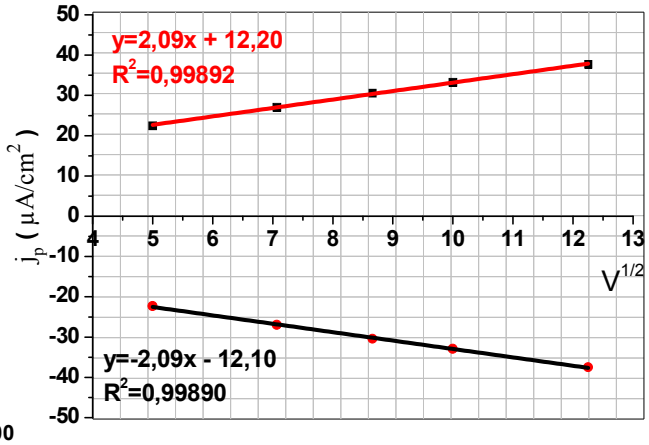


Figure III . 94 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

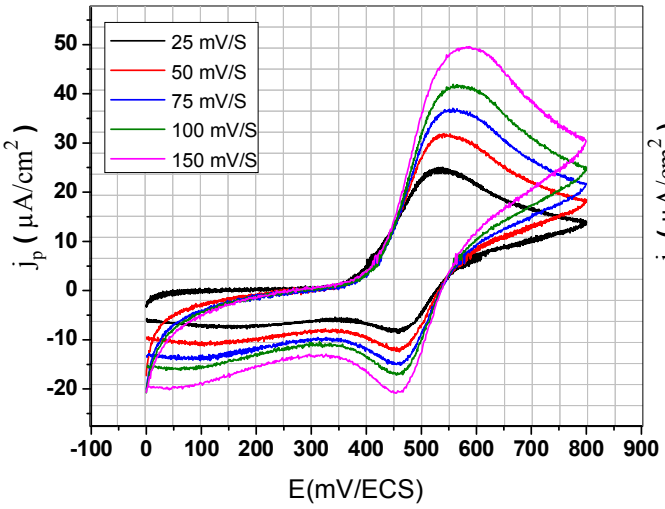


Figure III . 95 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

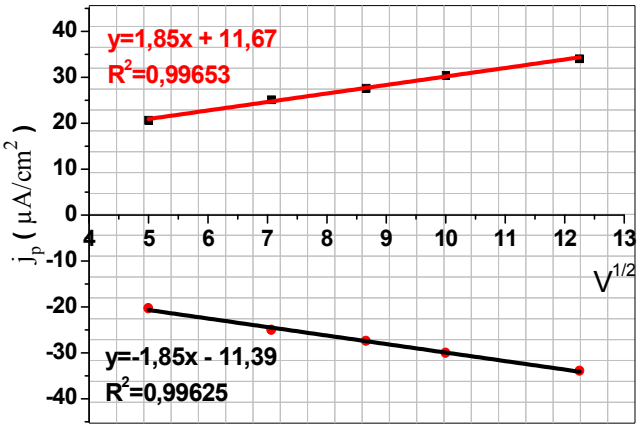


Figure III . 96*: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

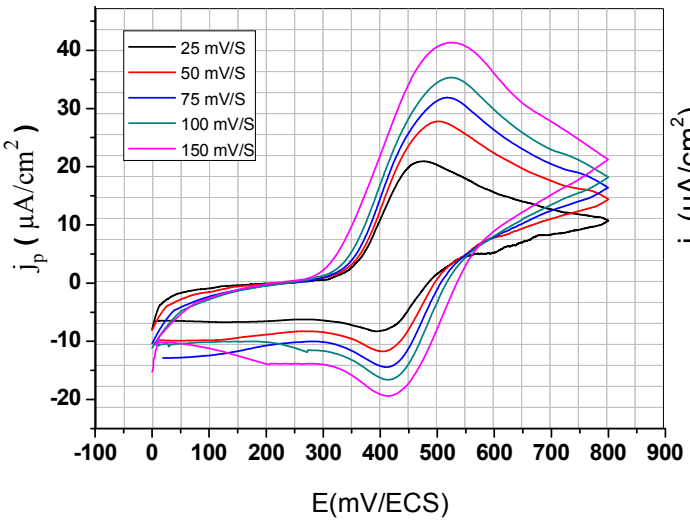


Figure III . 97 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

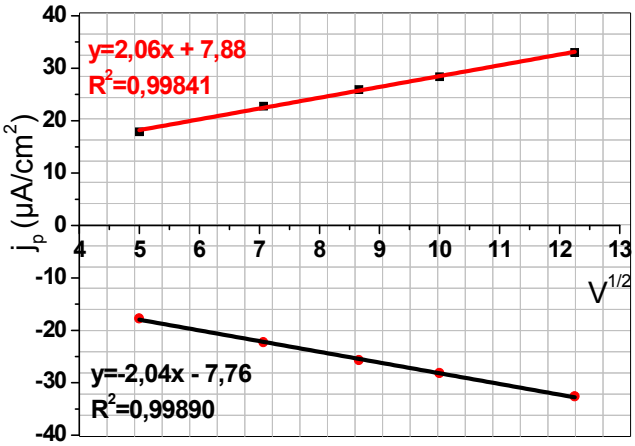


Figure III . 98 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

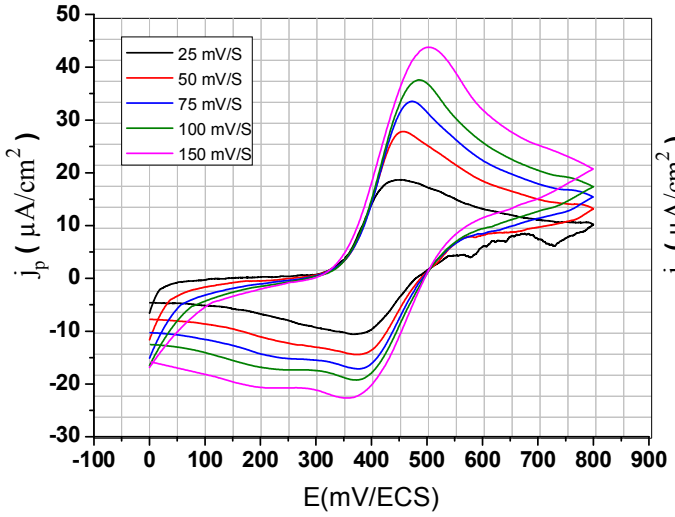


Figure III.99 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

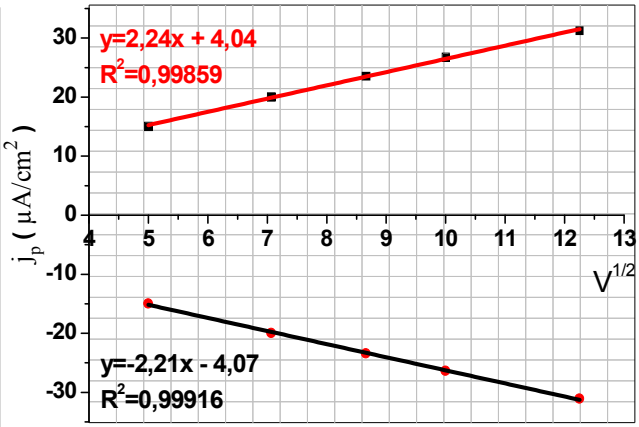


Figure III . 100 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

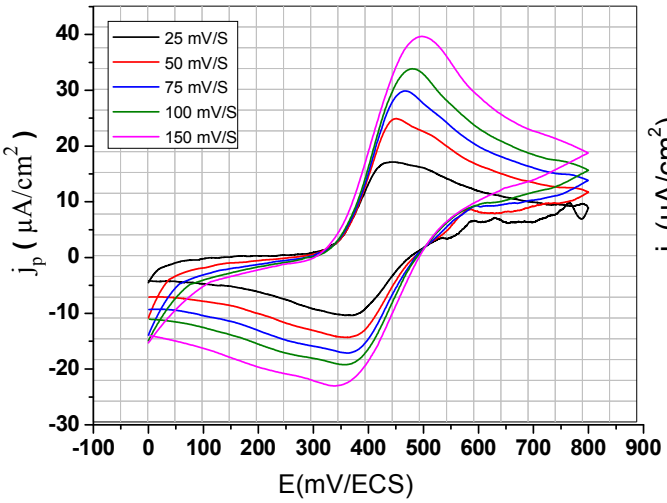


Figure III.101 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

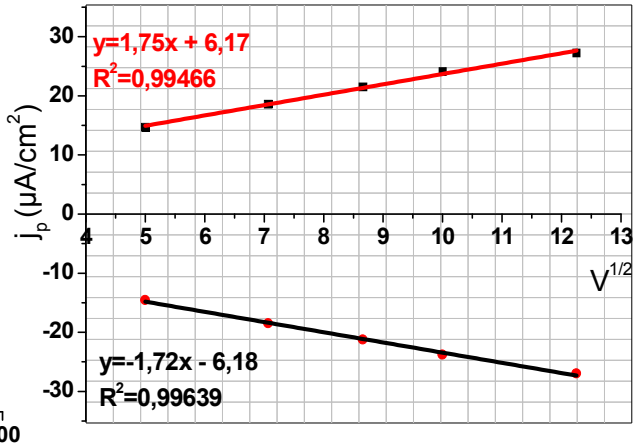


Figure III . 102 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de Carbone vitreux sont résumés dans le tableau III.25 :

***Tableau III.25**: paramètres électrochimiques obtenus à partir voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de CV.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\lvert \frac{j_{pa}}{j_{pc}} \right\rvert$
Milieu 01	25	22,49	-22,31	576	491	85	533,5	1,008
	50	27,11	-26,99	577	494	83	535,5	1,004
	75	30,62	-30,39	580	497	83	538,5	1,007
	100	33,21	-32,94	579	493	86	536	1,008
	150	37,71	-37,49	582	495	87	538,5	1,006
Milieu 02	25	20,61	-20,31	532	463	69	497,5	1,014
	50	25,09	-24,99	532	463	69	497,5	1,004
	75	27,68	-27,41	541	463	78	502	1,010
	100	30,46	-29,99	547	463	84	505	1,016
	150	34,07	-33,94	549	465	84	507	1,004
Milieu 03	25	17,92	-17,78	499	415	84	447	1,008
	50	22,73	-22,31	505	417	88	461	1,019
	75	25,93	-25,71	505	418	87	461,5	1,008
	100	28,42	-28,19	515	423	92	469	1,009
	150	33,01	-32,63	514	423	91	471	1,011
Milieu 04	25	15,04	-14,96	453	388	65	420,5	1,005
	50	20,05	-19,94	452	389	63	420,5	1,005
	75	23,53	-23,41	462	391	71	426,5	1,005
	100	26,75	-26,36	473	392	81	432,5	1,014
	150	31,26	-31,09	484	394	90	439	1,005
Milieu 05	25	14,66	-14,56	445	378	67	411,5	1,007
	50	18,61	-18,49	445	377	68	411	1,006
	75	21,54	-21,25	453	377	76	415	1,013
	100	24,15	-23,79	467	381	86	424	1,015
	150	27,21	-26,98	469	378	91	423,5	1,008

On remarque, à partir du tableau III.25, que le rapport j_{pa}/j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique et réversible. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.6.1.2. Sur électrode tournante de carbone vitreux

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est ´électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de CV sont représentés dans les figures suivantes :

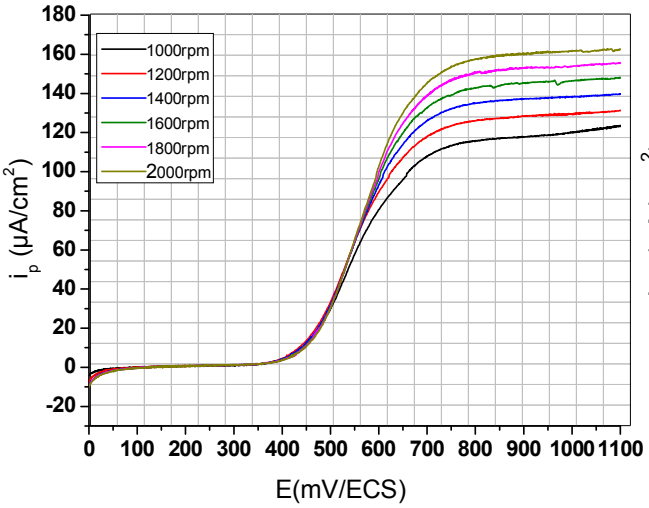


Figure III .103 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (90 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

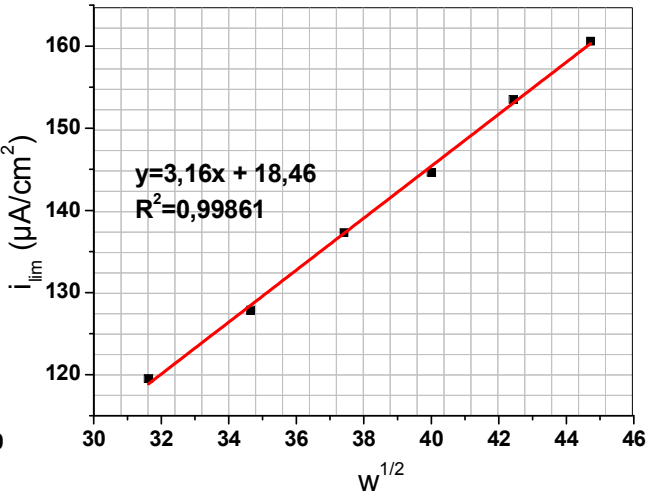


Figure III . 104 *: Représentation graphique de la fonction: $j_{lim}= (W^{1/2})$ de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %).*

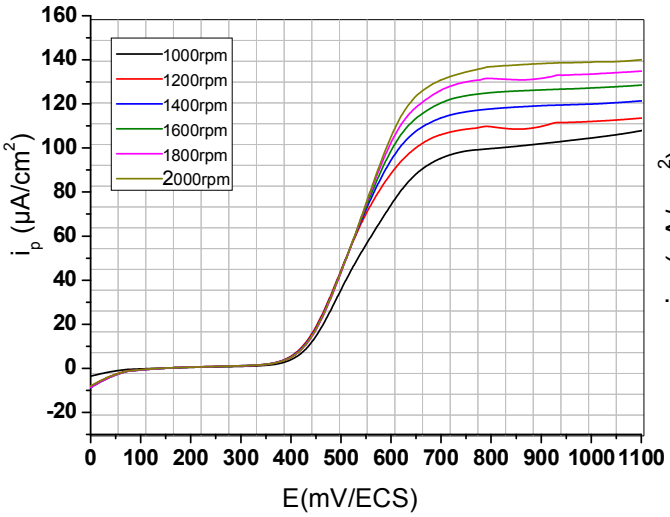


Figure III.105 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

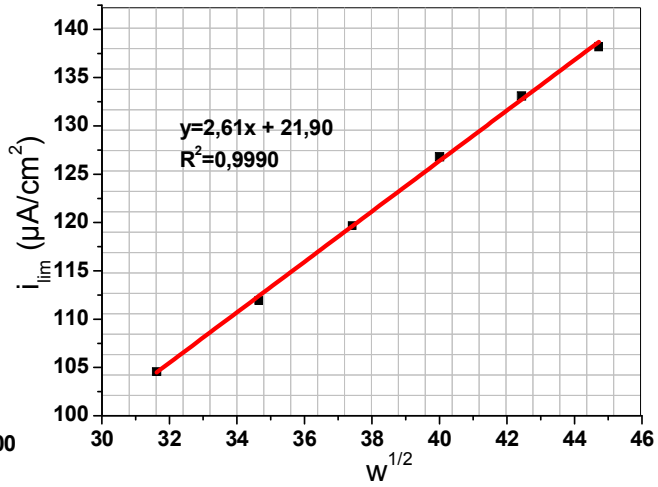


Figure III . 106 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (81 %).*

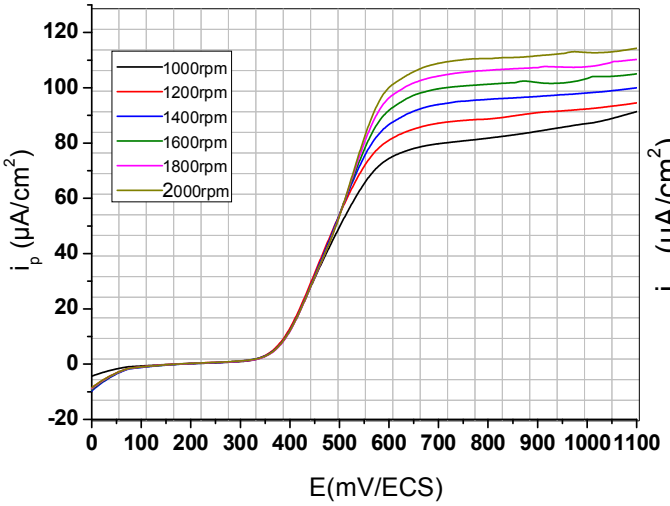


Figure III . 107 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (73 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

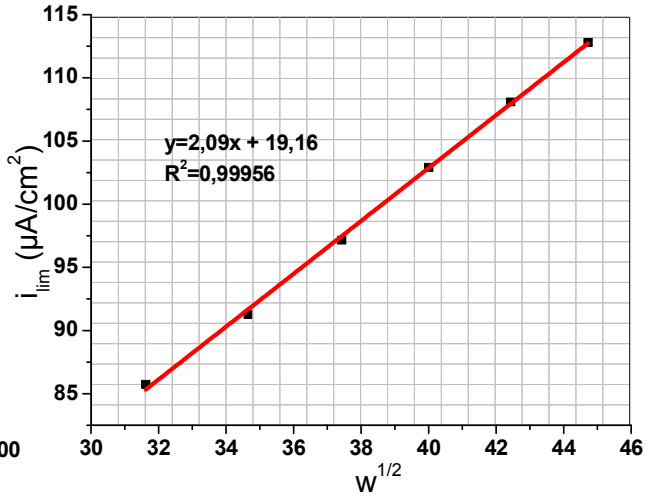


Figure III . 108 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (73%).*

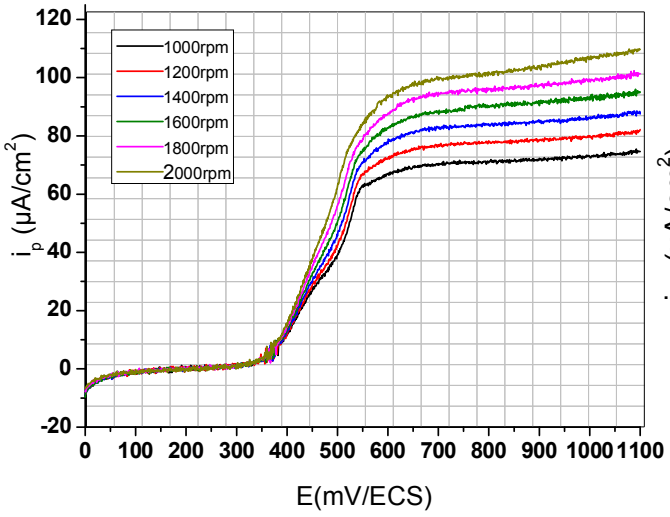


Figure III . 109 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (66%). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

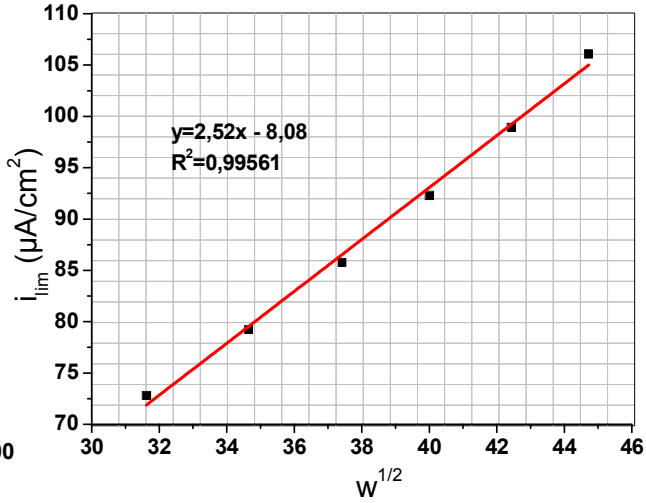


Figure III . 110 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d' éthanol (66 %).*

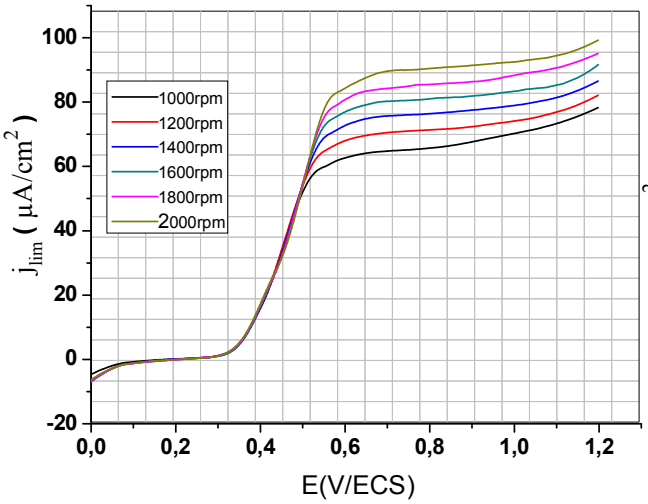


Figure III . 111 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de Carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de rotation : 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

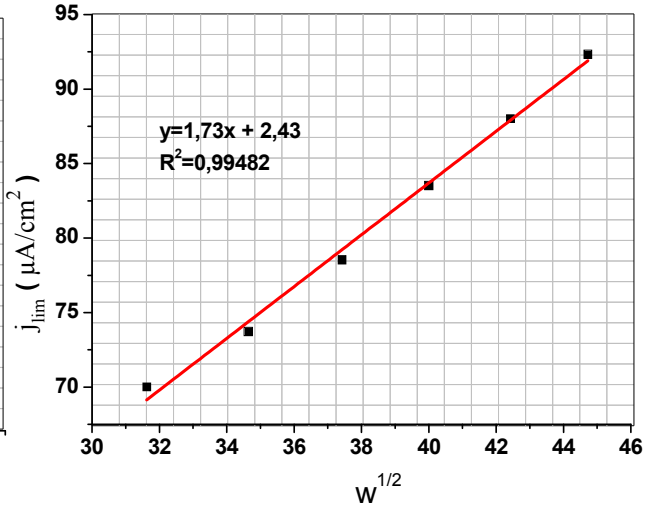


Figure III . 112 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des Polarogrammes du sel quaternaire dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux sont résumés dans le tableau III.26 :

Tableau III.26 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir polarogrammes du l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de carbone vitreux.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1000	119,5	59 ,75	553
	1200	127,8	63,9	554
	1400	137,3	68,65	557
	1600	144,6	72 ,3	559
	1800	153,5	76 ,75	563
	2000	160,6	80,3	565
Milieu 02	1000	104,6	52,3	549
	1200	111,9	55,95	539
	1400	119,7	59 ,85	541
	1600	126,8	63,4	540
	1800	133,1	66,55	538
	2000	138,2	69 ,1	539
Milieu 03	1000	85,75	42,875	478
	1200	91,26	45,63	480
	1400	97,14	48,57	486
	1600	102,9	51,45	504
	1800	108,1	54 ,05	505
	2000	112,8	56,4	508
Milieu 04	1000	72,82	36 ,41	486
	1200	79,24	39,62	490
	1400	85,81	42,905	486
	1600	92,29	46 ,145	489
	1800	98,95	49,475	485
	2000	106,1	53,05	490
Milieu 05	1000	70,03	35,015	454
	1200	73,74	36,87	458
	1400	78,56	39 ,28	470
	1600	83,53	41 ,765	477
	1800	88,03	44,015	483
	2000	92,35	46,175	489

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux dans le même milieu, ce qui confirme que le couple ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium constitue alors un système rapide et réversible. La densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.6.1.3. Sur électrode fixe de platine

Le voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu'a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100mV/s, montre deux pics anodiques le premier à 414 mV/ECS relatif au pic d'oxydation du groupe redox (I_2/I^-), le deuxième à 551 mV/ECS relatif au pic d'oxydation de couple redox $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2\ Fe^{+2}$. Les deux pics cathodiques à 295 mV/ECS et 485 mV/ECS sont respectivement relatifs aux pics de réduction du couple redox (I_2/I^-) et du couple redox $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2\ Fe^{+2}$.

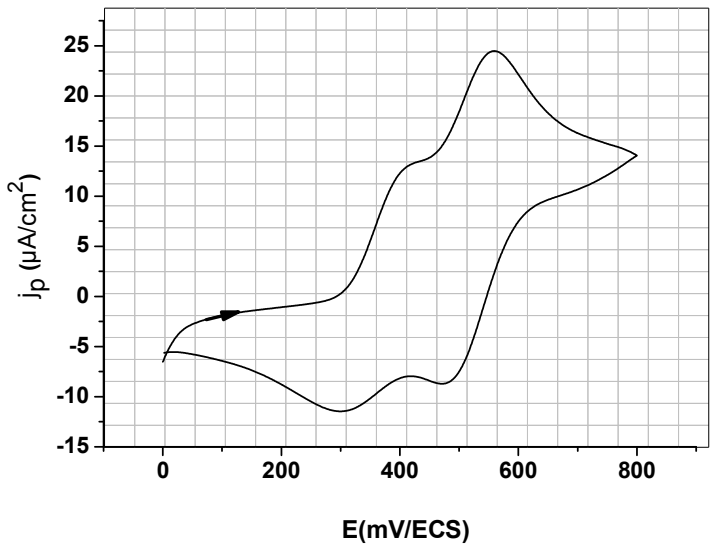


Figure III.113 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium ($2,7.10^{-3}M$) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0et 600 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 600mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium construit un système stable.

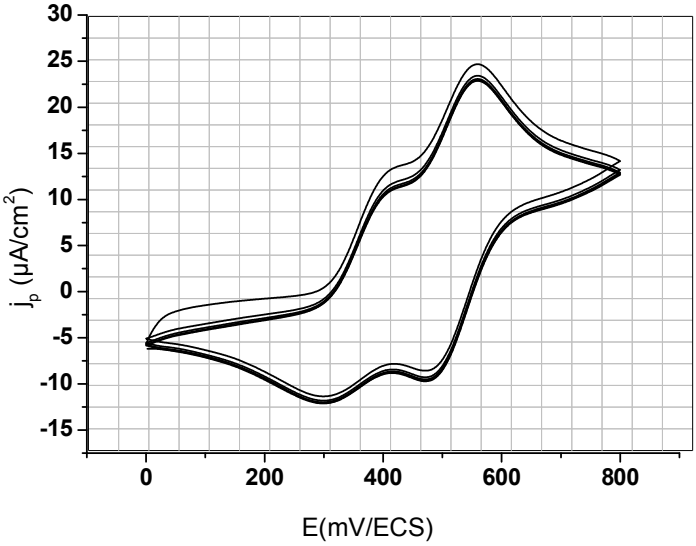


Figure III . 114 *: voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,7.10^{-3}M) dans l'éthanol (90 %) enregistré entre 0 et 600 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5.*

Les voltammogrammes cycliques et Les voltammogrammes multi-cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans les solutions d'éthanol (81%, 73%, 66% et 59%) sur une électrode de platine sont présentés en annexe.

Afin d'étudier le comportement électrochimique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur une électrode de platine, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de potentiel. Les vitesses choisies sont : 25, 50, 75, 100 et 150 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

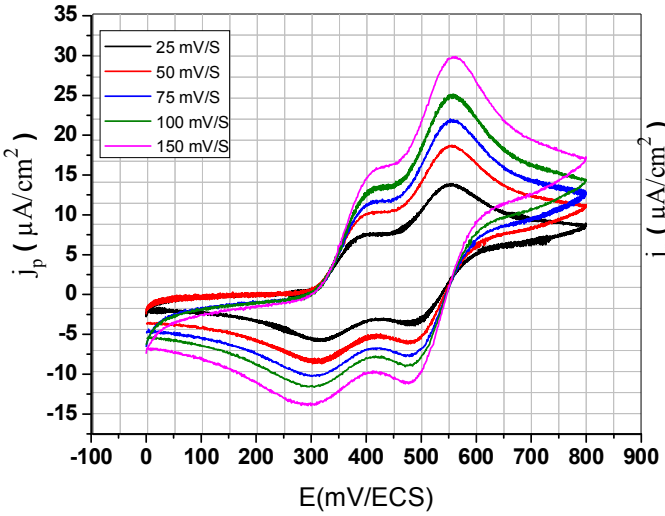


Figure III .115: *Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

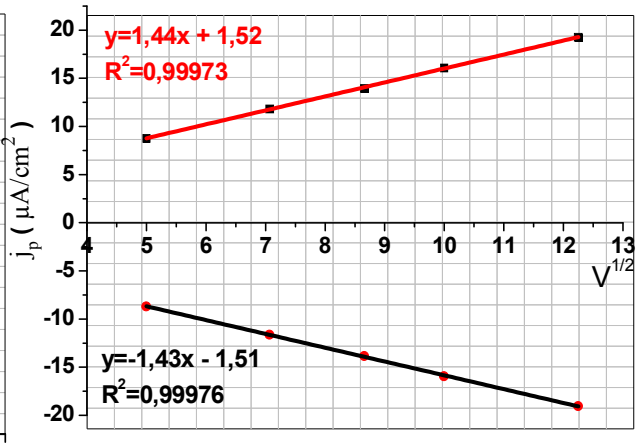


Figure III .116 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%).*

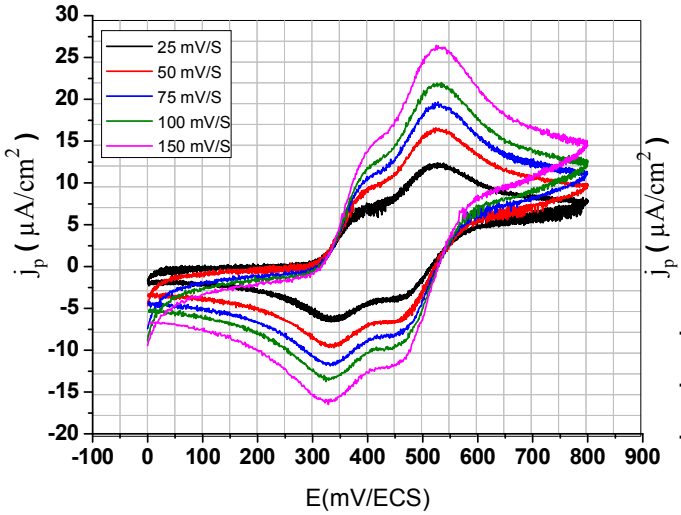


Figure III .117 : *Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

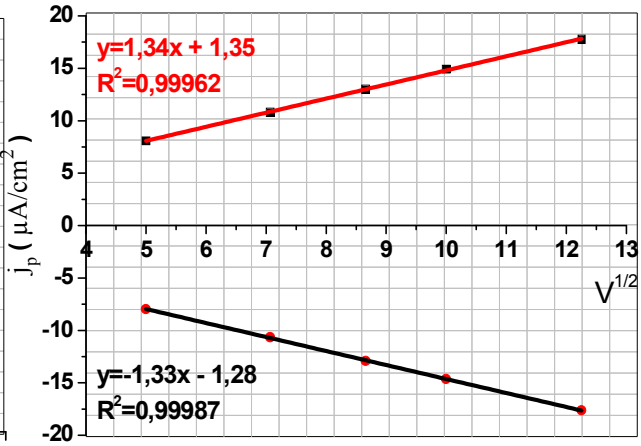


Figure III . 118*: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81 %).*

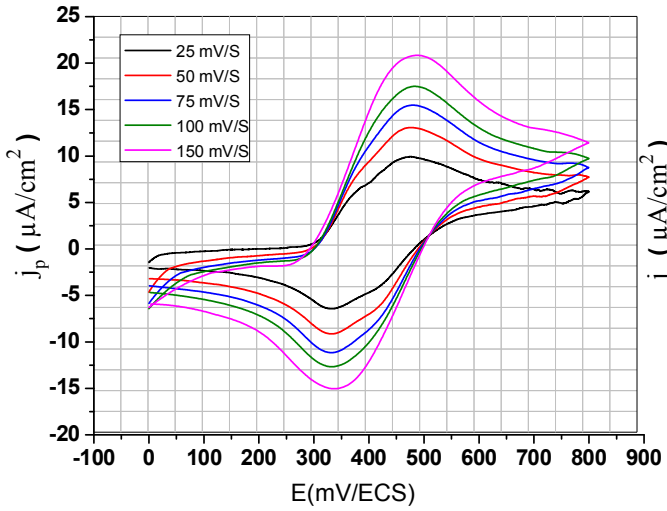


Figure III .119 : *Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

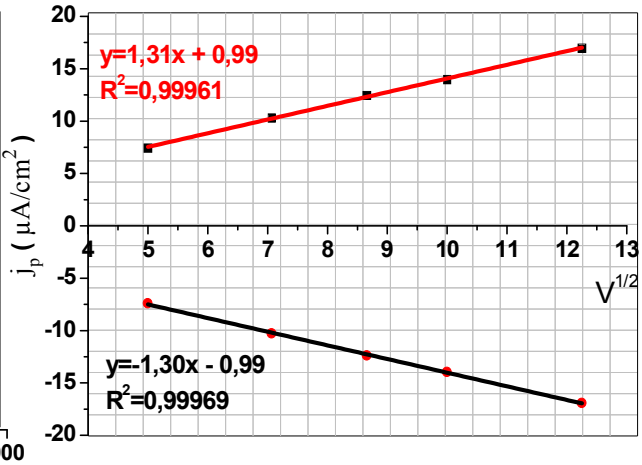


Figure III - 120*: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73 %).*

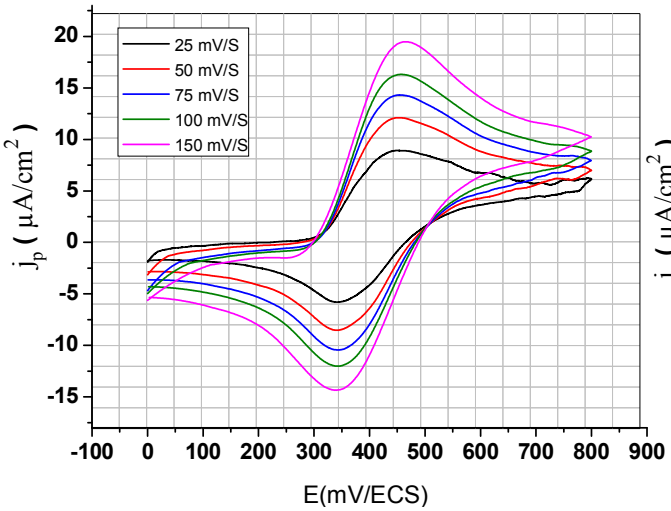


Figure III .121 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

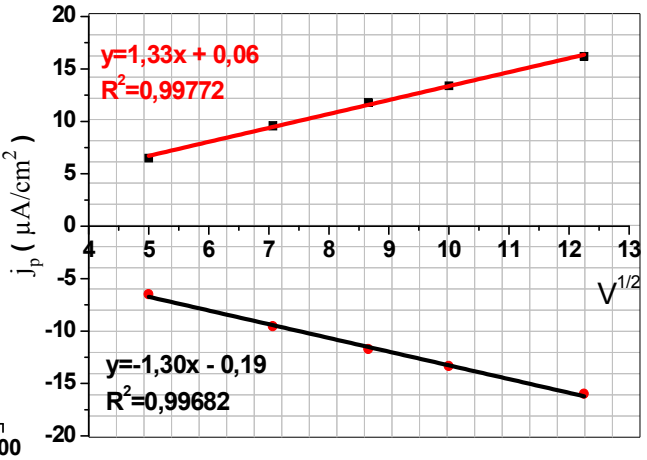


Figure III . 122 *: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66 %).*

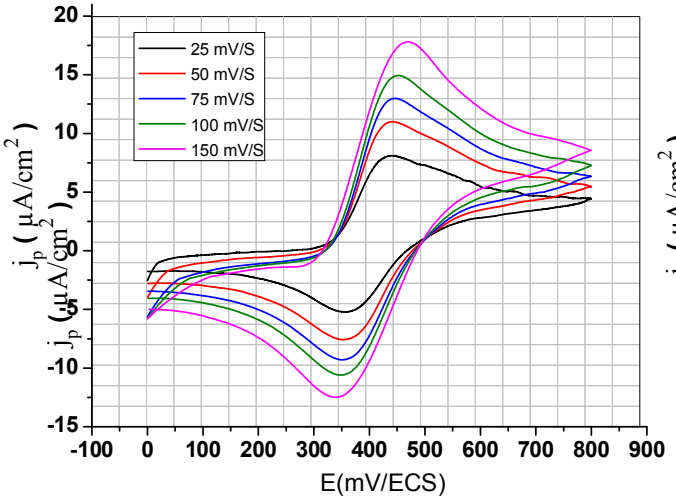


Figure III .123 *: Voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %). Vitesse de balayage : 25, 50, 75, 100, 150 mV/s.*

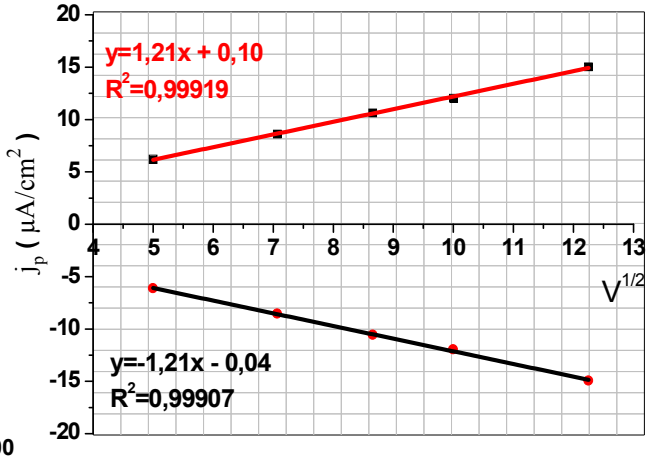


Figure III . 124*: Représentation graphique de la fonction : j_p= ($V^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59 %).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine sont résumés dans le tableau III.27 :

Tableau III.27: *paramètres électrochimiques obtenus à partir des voltammogrammes cycliques de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine.*

Milieu	V mV/s	j_{pa} µA/cm²	j_{pc} µA/cm²	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$ mV	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	$\left\|\frac{j_{pa}}{j_{pc}}\right\|$
Milieu 01	25	8,76	-8,69	548	487	61	517,5	1,008
	50	11,84	-11,64	549	487	62	518	1,017
	75	13,97	-13,85	550	486	64	518	1,009
	100	16,05	-15,94	551	485	66	518	1,007
	150	19,29	-19,05	552	483	69	517,5	1,012
Milieu 02	25	8,08	-7,97	517	451	66	484	1,014
	50	10,81	-10,67	519	454	65	486,5	1,013
	75	12,99	-12,91	519	453	66	486	1,006
	100	14,92	-14,63	519	451	68	485	1,0198
	150	17,76	-17,63	521	447	74	484	1,007
Milieu 03	25	7,44	-7,41	447	359	88	403	1,004
	50	10,31	-10,29	443	360	83	401,5	1,002
	75	12,46	-12,38	444	361	83	402,5	1,006
	100	13,99	-13,96	445	364	81	404,5	1,002
	150	16,98	-16,92	442	362	80	402	1,003
Milieu 04	25	6,52	-6,51	441	352	89	396,5	1,001
	50	9,58	-9,56	441	351	90	396	1,002
	75	11,81	-11,75	443	351	92	397	1,005
	100	13,37	-13,36	443	355	88	399	1,000
	150	16,21	-16,01	444	358	86	401	1,0124
Milieu 05	25	6,2	-6,13	427	352	75	389,5	1,011
	50	8,62	-8,56	429	359	70	394	1,007
	75	10,63	-10,57	438	361	77	399,5	1,005
	100	12,05	-11,97	437	361	76	399	1,006
	150	15,01	-14,95	436	363	73	399,5	1,004

On remarque, à partir du tableau III.27, que le rapport j_{pa} / j_{pc} est très proche de 1, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible. La valeur de $E_{pa} - E_{pc}$ est proche de 60 mV cela montre que le processus est monoélectronique et réversible. Le tracé de la fonction $j_p=f(v^{1/2})$ donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

III.6.1.4. Sur électrode tournante de platine

La rotation de l'électrode est assurée par un moteur en prise directe sur un axe sur lequel vient se fixer l'électrode. Un dispositif d'asservissement permet de maintenir constante la vitesse de rotation de l'électrode qui est ´électriquement isolée du moteur. Les vitesses de rotation de l'électrode tournante choisies dans notre étude sont 1200, 1400, 1600, 1800 et 2000 rpm.

Les polarogrammes obtenus sur une électrode de platine sont représentés dans les figures suivantes :

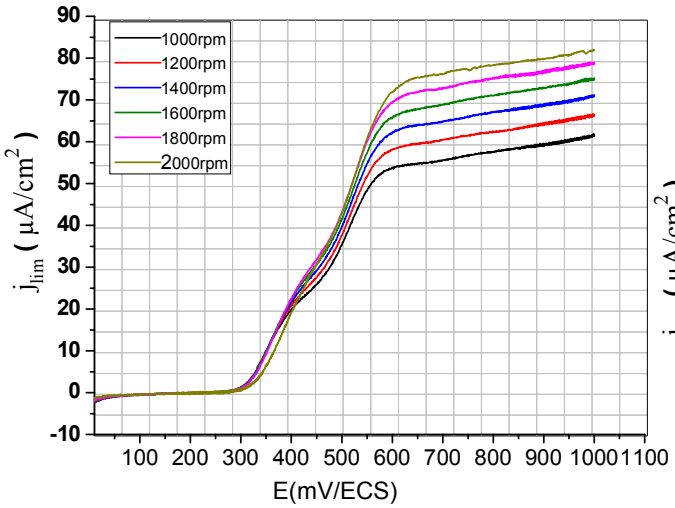


Figure III .125 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

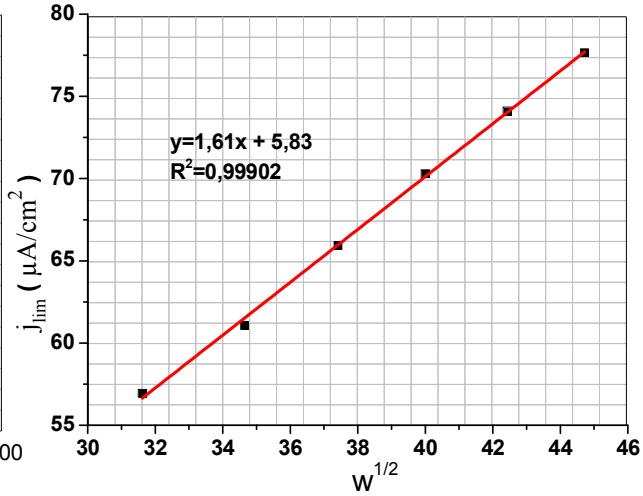


Figure III .126 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (90%).*

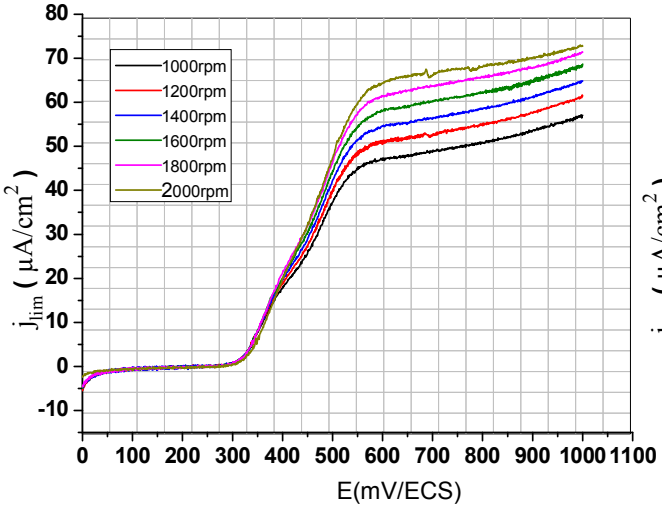


Figure III . 127 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (81%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

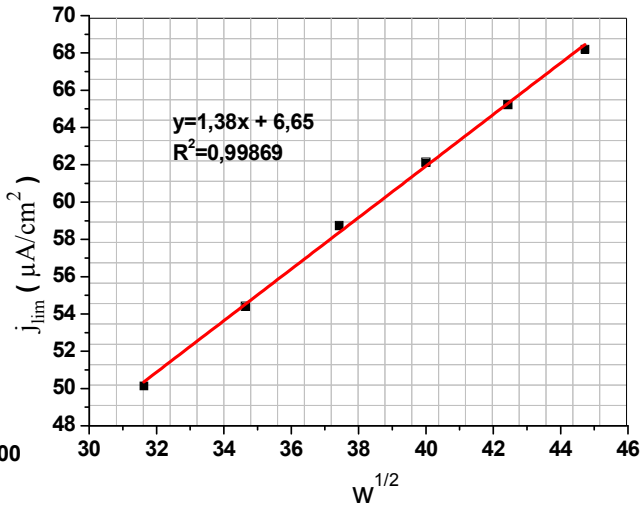


Figure III . 128*: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d' éthanol (81%).*

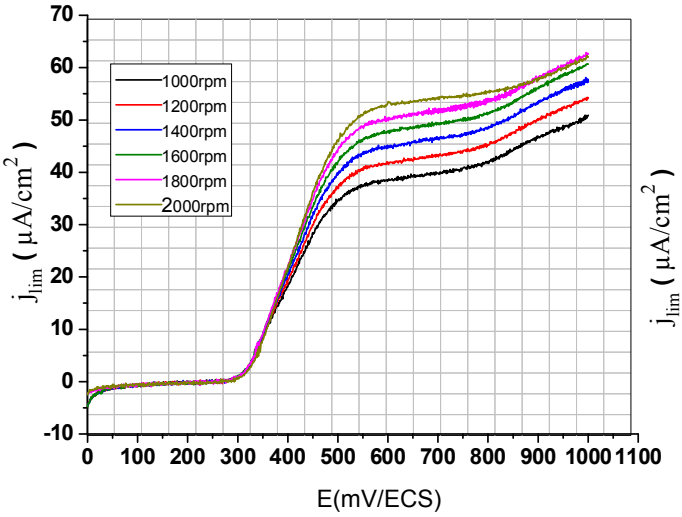


Figure III . 129 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

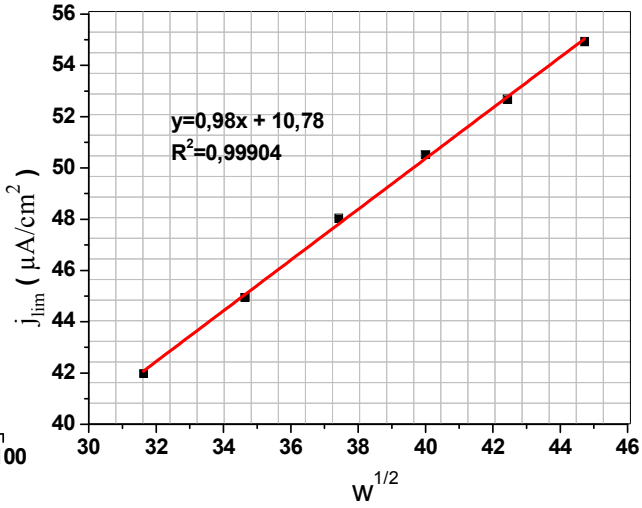


Figure III .130 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode de tournante platine dans une solution aqueuse d'éthanol (73%).*

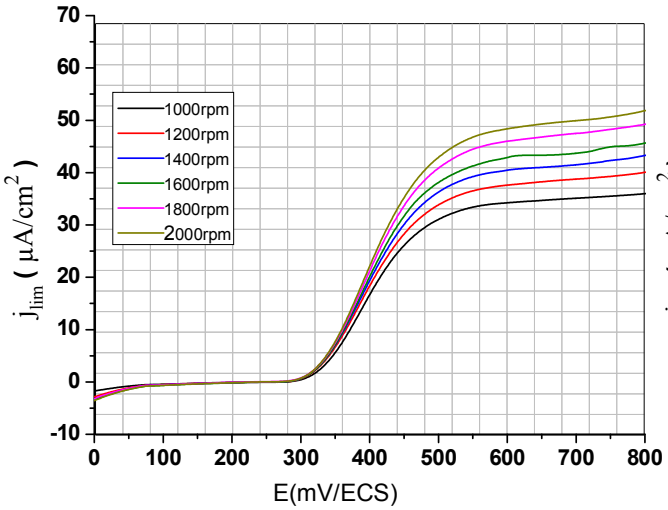


Figure III . 131 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

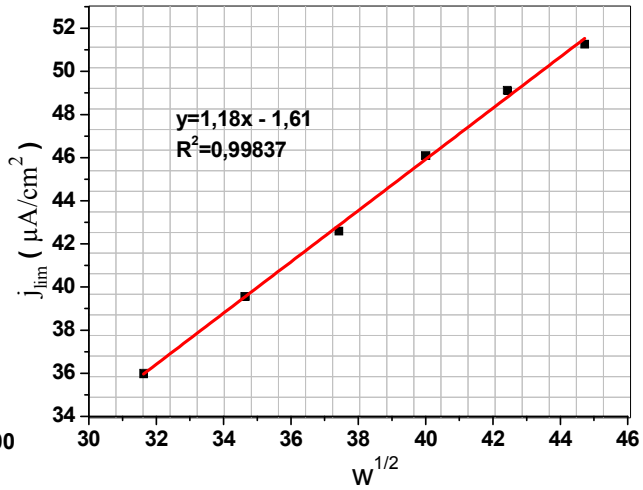


Figure III . 132 *: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (66%).*

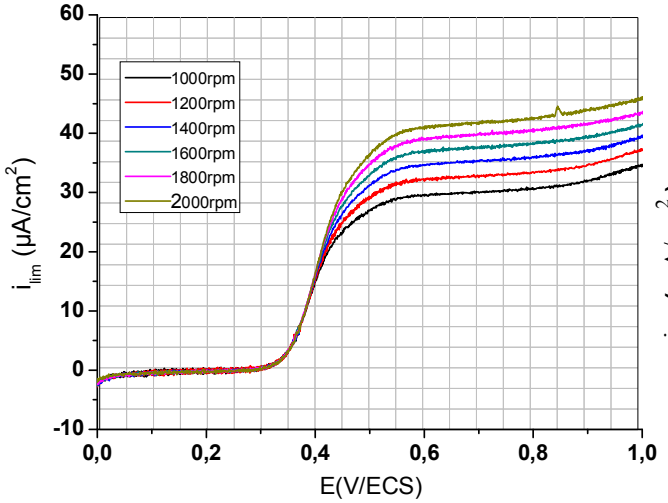


Figure III . 133 *: Polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%). Vitesse de rotation : 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 rpm.*

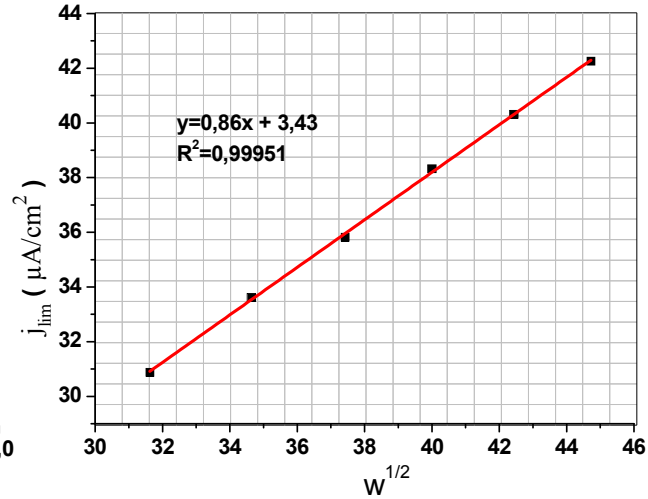


Figure III . 134*: Représentation graphique de la fonction: j_{lim}= ($W^{1/2}$) de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur électrode tournante de platine dans une solution aqueuse d'éthanol (59%).*

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes de l'iodure de ferrocényl méthyltriméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine sont résumés dans le tableau III.28 :

Tableau III.28 : *paramètres électrochimiques obtenus à partir des polarogrammes de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans l'éthanol sur une électrode de platine.*

Milieu	ω *rpm*	j_{lim} $\mu A/cm^2$	$j_{lim}/2$ $\mu A/cm^2$	$E_{1/2}$ *mV*
Milieu 01	1000	56,93	28,46	472
	1200	61,07	30,53	486
	1400	65,95	32,97	483
	1600	70,29	35,14	484
	1800	74,09	37,04	481
	2000	77,66	38,83	489
Milieu 02	1000	50,15	25,07	459
	1200	54,42	27,21	460
	1400	58,74	29,37	462
	1600	62,15	31,07	460
	1800	65,24	32,62	461
	2000	68,21	34 ,10	461
Milieu 03	1000	85,75	42,87	478
	1200	91,26	45,63	480
	1400	97,14	48,57	486
	1600	102,9	51,45	504
	1800	108,1	54,05	505
	2000	112,8	56,40	508
Milieu 04	1000	35,99	17,99	414
	1200	39,56	19,78	411
	1400	42,58	21,29	415
	1600	46,09	23,04	414
	1800	49,13	24,56	418
	2000	51,27	25,63	425
Milieu 05	1000	30,88	15,44	404
	1200	33,61	16,80	407
	1400	35,82	17,91	407
	1600	38,33	19,16	405
	1800	40,31	20,15	412
	2000	42,25	21,12	413

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux dans le même milieu, ce qui confirme que le couple ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium constitue alors un système rapide et réversible. La densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de carbone vitreux, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

III.6.2. Calcul des coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium

III.6.2.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

La réaction électrochimique du de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium sur l'électrode de travail est monoélectronique réversible et elle est contrôlée par la diffusion. Le coefficient de diffusion est calculé par l'équation de Randles-Sevcik :

$$j_p = 0,4463\left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

ce qui donne à 25°C :

$$j_p = \left(2,69\times10^5\right)(n)^{3/2}.D^{1/2}.C.v^{1/2}$$

$$\text{Pente} = 269000 \times n^{3/2}.D^{1/2}.C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^2 / (269000)^2 . C^2$$

Les coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de carbone vitreux sont résumés dans le Tableau III.29

Tableau III.29: *les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de carbone vitreux*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_S cm^2/s
Milieu 01	2,09	$6,609 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$8,281 \times 10^{-9}$
Milieu 02	1 ,85	$5,850 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$8,010 \times 10^{-9}$
Milieu 03	2,06	$6,514 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$1,223 \times 10^{-8}$
Milieu 04	2,24	$7,083 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,787 \times 10^{-8}$
Milieu 05	1,75	$5,534 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,351 \times 10^{-8}$

III.6.2.2 Sur électrode fixe de platine

Les coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumés dans le Tableau III.30

Tableau III-30: *les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*

	pente $\mu A/(mV.s^{-1})^{1/2}$	pente $A/(V.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	D_{sel} cm^2/s
Milieu 01	1,44	$4,554 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$3,931 \times 10^{-9}$
Milieu 02	1,34	$4,237 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$4,202 \times 10^{-9}$
Milieu 03	1,31	$4,142 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$4,945 \times 10^{-9}$
Milieu 04	1,33	$4,206 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$6,299 \times 10^{-9}$
Milieu 05	1,21	$3,826 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$6,458 \times 10^{-9}$

III.6.2.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium du dérivé étudié consiste alors un système réversible. Le courant limite de diffusion s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

Les coefficients de diffusion sont calculés selon l'équation de Levich :

$$j_{lim} = 0,62.n.F.D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$$

$$\text{Pente} = 0,62 \,.\, n \,.F.\, D^{2/3} .\, \nu^{-1/6}\, C$$

$$n = 1$$

$$D = (\text{pente})^{3/2} \,/\, (0,62 \,.\, F)^{3/2} .\, \nu^{-1/4} .\, C^{3/2}$$

Les coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumés dans le Tableau III.31

Tableau III.31: *les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*					
	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_S cm^2/s
Milieu 01	3,16	$9,77 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-7}$
Milieu 02	2,61	$8,07 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-7}$
Milieu 03	2,09	$6,46 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-7}$
Milieu 04	2,52	$7,79 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-7}$
Milieu 05	1,73	$5,35 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-7}$

III.6.2.4 Sur électrode tournante de platine

Les coefficients de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumés dans le Tableau III.32

Tableau III .32: *les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*					
	pente $\mu A/(rpm)^{1/2}$	pente $A/(rad.s^{-1})^{1/2}$	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_S cm^2/s
Milieu 01	1,73	$4,98 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$6,18 \times 10^{-8}$
Milieu 02	1,38	$4,26 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$5,97 \times 10^{-8}$
Milieu 03	0,98	$3,03 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$4,29 \times 10^{-8}$
Milieu 04	1,18	$3,65 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$6,80 \times 10^{-8}$
Milieu 05	0,86	$2,66 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-8}$

III.6.3. Calcul des épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthyl ammonium / ferrocénium

III.6.3.1 Sur électrode fixe de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante : $\delta = \sqrt{D.t}$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de CV sont résumées dans le Tableau III.33

Tableau III.33: *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	8,28 x 10^{-9}	25	6,17	2,26 x 10^{-4}
			50	2,28	1,37 x 10^{-4}
			75	1,64	1,17 x 10^{-4}
			100	1,32	1,05 x 10^{-4}
			150	0,83	8,29 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	8,01 x 10^{-9}	25	4,12	1,82 x 10^{-4}
			50	3,46	1,66 x 10^{-4}
			75	2,24	1,34 x 10^{-4}
			100	1,69	1,16 x 10^{-4}
			150	1,07	9,26 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,22 x 10^{-8}	25	3,64	2,11 x 10^{-4}
			50	3,28	2,00 x 10^{-4}
			75	2,27	1,66 x 10^{-4}
			100	1,81	1,49 x 10^{-4}
			150	1,32	1,27 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	1,78 x 10^{-8}	25	6,42	3,38 x 10^{-4}
			50	2,14	1,95 x 10^{-4}
			75	1	1,33 x 10^{-4}
			100	0,9	1,27 x 10^{-4}
			150	0,76	1,16 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,35 x 10^{-8}	25	6,22	2,90 x 10^{-4}
			50	2,48	1,83 x 10^{-4}
			75	1,76	1,54 x 10^{-4}
			100	1,33	1,34 x 10^{-4}
			150	0,77	1,02 x 10^{-4}

III.6.3.2 Sur électrode fixe de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumées dans le Tableau III.34

Tableau III.34: *les épaisseurs des couches de diffusion du ferrocénylméthyltriméthylammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de Pt*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	V mV/s	t s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	3,93 x 10^{-9}	25	4,29	1,30 x 10^{-4}
			50	1,77	8,34 x 10^{-5}
			75	0,82	5,68 x 10^{-5}
			100	0,71	5,28 x 10^{-5}
			150	0,54	4,61 x 10^{-5}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	4,20 x 10^{-9}	25	2,94	1,11 x 10^{-4}
			50	2,8	1,08 x 10^{-4}
			75	1,43	7,75 x 10^{-5}
			100	1,12	6,86 x 10^{-5}
			150	0,7	5,42 x 10^{-5}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	4,94 x 10^{-9}	25	6,42	1,78 x 10^{-4}
			50	2,68	1,15 x 10^{-4}
			75	2,14	1,03 x 10^{-4}
			100	1,23	7,79 x 10^{-5}
			150	1,2	7,70 x 10^{-5}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	6,29 x 10^{-9}	25	6,62	2,04 x 10^{-4}
			50	3,77	1,54 x 10^{-4}
			75	2,7	1,30 x 10^{-4}
			100	1,98	1,12 x 10^{-4}
			150	1,27	8,94 x 10^{-5}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	6,45 x 10^{-9}	25	5,96	1,96 x 10^{-4}
			50	2,23	1,20 x 10^{-4}
			75	1,94	1,12 x 10^{-4}
			100	1,36	9,37 x 10^{-5}
			150	1,12	8,50 x 10^{-5}

III.6.3.3 Sur électrode tournante de carbone vitreux

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium sont calculées selon la relation suivante :

$$\delta = 1{,}621\ \nu^{1/6}\ .D^{1/3}.\omega^{-1/2}$$

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de CV sont résumées dans le Tableau III.35

Tableau III.35: *les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	ν cm^2/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,70 x 10^{-7}	1,71 x 10^{-2}	125,6	4,04 x 10^{-4}
				167,46	3,50 x 10^{-4}
				188,4	3,30 x 10^{-4}
				209,33	3,13 x 10^{-4}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	1,55x 10^{-7}	2,00 x 10^{-2}	125,6	4,02 x 10^{-4}
				167,46	3,48 x 10^{-4}
				188,4	3,28 x 10^{-4}
				209,33	3,11 x 10^{-4}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	1,34 x 10^{-7}	2,24 x 10^{-2}	125,6	3,90 x 10^{-4}
				167,46	3,38 x 10^{-4}
				188,4	3,19 x 10^{-4}
				209,33	3,02 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,12 x 10^{-7}	2,45 x 10^{-2}	125,6	4 ,62 x 10^{-4}
				167,46	4 ,00 x 10^{-4}
				188,4	3,77 x 10^{-4}
				209,33	3,58 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	1,44x 10^{-7}	2,62 x 10^{-2}	125,6	4,11 x 10^{-4}
				167,46	3,56 x 10^{-4}
				188,4	3,35 x 10^{-4}
				209,33	3,18 x 10^{-4}

III.6.3.4 Sur électrode tournante de platine

Les épaisseurs des couches de diffusion du couple ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumées dans le Tableau III.36

Tableau III.36: *les épaisseurs des couches de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*

	C mol/cm^3	D cm^2/s	ν cm^2/s	ω rad/s	δ cm
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	6,18x 10^{-8}	1,71 x 10^{-2}	125,6	2,88 x 10^{-4}
				167,46	2,50 x 10^{-4}
				188,4	2,35 x 10^{-4}
				209,33	2,23 x 10^{-4}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	5,97x 10^{-8}	2,00 x 10^{-2}	125,6	2,93 x 10^{-4}
				167,46	2,53 x 10^{-4}
				188,4	2,39 x 10^{-4}
				209,33	2,27 x 10^{-4}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	4,29 x 10^{-8}	2,24 x 10^{-2}	125,6	2,67 x 10^{-4}
				167,46	2,31 x 10^{-4}
				188,4	2,18 x 10^{-4}
				209,33	2,07 x 10^{-4}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	6,80 x 10^{-8}	2,45 x 10^{-2}	125,6	3,16 x 10^{-4}
				167,46	2,74 x 10^{-4}
				188,4	2,58 x 10^{-4}
				209,33	2 ,45 x 10^{-4}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	5,05x 10^{-8}	2,62 x 10^{-2}	125,6	2,90 x 10^{-4}
				167,46	2,51 x 10^{-4}
				188,4	2,36 x 10^{-4}
				209,33	2,24 x 10^{-4}

III.7. Discussion des résultats

Les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de carbone vitreux sont résumés dans le Tableau III.37

Tableau III. 37: *les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de CV*

	C mol/cm³	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s	D_A cm^2/s	D_S cm^2/s
Milieu 01	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,203 \times 10^{-8}$	$1,156 \times 10^{-8}$	$8,281 \times 10^{-9}$
Milieu 02	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$1,533 \times 10^{-8}$	$1,153 \times 10^{-8}$	$8,010 \times 10^{-9}$
Milieu 03	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$1,577 \times 10^{-8}$	$1,270 \times 10^{-8}$	$1,223 \times 10^{-8}$
Milieu 04	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$1,585 \times 10^{-8}$	$1,090 \times 10^{-8}$	$1,787 \times 10^{-8}$
Milieu 05	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,982 \times 10^{-8}$	$1,129 \times 10^{-8}$	$1,351 \times 10^{-8}$

Les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode fixe de platine sont résumés dans le Tableau III.38

Tableau III.38: *les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode fixe de platine*

	C mol/cm³	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s	D_A cm^2/s	D_{sel} cm^2/s
Milieu 01	$2,70 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$3,353 \times 10^{-9}$	$3,203 \times 10^{-9}$	$3,931 \times 10^{-9}$
Milieu 02	$2,43 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$3,955 \times 10^{-9}$	$1,980 \times 10^{-9}$	$4,202 \times 10^{-9}$
Milieu 03	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$2,711 \times 10^{-9}$	$1,577 \times 10^{-9}$	$4,945 \times 10^{-9}$
Milieu 04	$1,97 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-2}$	$2,512 \times 10^{-9}$	$1,413 \times 10^{-9}$	$6,299 \times 10^{-9}$
Milieu 05	$1,77 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-2}$	$1,980 \times 10^{-9}$	$1,695 \times 10^{-9}$	$6,458 \times 10^{-9}$

Les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de carbone vitreux sont résumés dans le Tableau III.39

Tableau III. 39: *les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de CV*

	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s	D_A cm^2/s	D_S cm^2/s
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,71 x 10^{-2}	7,74 x 10^{-8}	7,43 x 10^{-8}	1,70 x 10^{-7}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	2,00 x 10^{-2}	8,75x 10^{-8}	6,37x 10^{-8}	1,55 x 10^{-7}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	2,24 x 10^{-2}	5,97 x 10^{-8}	5,25 x 10^{-8}	1,34 x 10^{-7}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,45 x 10^{-2}	7,07 x 10^{-8}	2,78x 10^{-8}	2,12 x 10^{-7}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	2,62 x 10^{-2}	4,97x 10^{-8}	3,63x 10^{-8}	1,44 x 10^{-7}

Les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages obtenus sur électrode tournante de platine sont résumés dans le Tableau III.40

Tableau III.40: *les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, ferrocénylméthyl triméthyl ammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sur électrode tournante de platine*

	C mol/cm^3	ν cm^2/s	D_{Fc} cm^2/s	D_A cm^2/s	D_S cm^2/s
Milieu 01	2,70 x 10^{-6}	1,71 x 10^{-2}	1,89 x 10^{-8}	1,89 x 10^{-8}	6,18x 10^{-8}
Milieu 02	2,43 x 10^{-6}	2,00 x 10^{-2}	2,73x 10^{-8}	2,73 x 10^{-8}	5,97x 10^{-8}
Milieu 03	2,19 x 10^{-6}	2,24 x 10^{-2}	1,91 x 10^{-8}	1,43 x 10^{-8}	4,29 x 10^{-8}
Milieu 04	1,97 x 10^{-6}	2,45 x 10^{-2}	2,53 x 10^{-8}	1,29 x 10^{-8}	6,80 x 10^{-8}
Milieu 05	1,77 x 10^{-6}	2,62 x 10^{-2}	1,54x 10^{-8}	1,09 x 10^{-8}	5,05x 10^{-8}

Il n'y a pas une grande différence sur la même électrode de travail entre les coefficients de diffusion des couples ferrocène/ ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans les solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages.

Les coefficients de diffusion des couples obtenus sur électrode de CV sont plus grands que ceux obtenus sur une électrode de platine. Ainsi le matériel utilisé dans l'électrode de travail et sa surface ont un effet sur les coefficients de diffusion.

Sur l'électrode tournante la molécule la plus lourde diffuse plus vite que les deux autres molécules

Les coefficients de diffusion calculés par la voltammétrie à électrode tournante sont meilleurs par rapport à ceux calculés par voltammétrie cyclique ce qui confirme que la méthode utilisée à un effet sur les coefficients de diffusion.

La variation de la viscosité cinématique d'un milieu à un autre n'est pas significative en raison des propriétés proches de l'éthanol et de l'eau.

Les coefficients de diffusion des couples ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium et l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sont influencés par plusieurs facteurs, tels que le matériel de l'électrode de travail et la technique utilisée dans l'étude du comportement électrochimique de la molécule électroactive.

La viscosité cinématique du milieu n'a pas d'effet signifiant sur les coefficients de diffusion des couples étudiés dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages en raison des propriétés proches de l'éthanol et de l'eau.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de ce travail, consacré à l'étude de l'influence des groupements hydroxyéthyl et l'iodure de méthyltriméthylammonium sur la diffusion du couple ferrocène / ferrocénium, l'étude du comportement électrochimique des trois couples de produits ferrocèniques : ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium et l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium / ferrocénium a montré, que pour chaque dérivé, la réduction sur des électrodes de platine et de carbone vitreux dans les cinq milieux, se déroule selon un processus électrochimiquement réversible et monoélectronique.

Le tracé de la densité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion. Ainsi, pour l'électrode tournante, la densité du courant limite de diffusion évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par le processus de diffusion.

La séparation des pics anodiques et cathodiques pour l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium est un peu plus grande par rapport à la valeur idéale de 60 mvs^{-1} pour un processus monoélectronique totalement réversible. Cela peut être dû à la cinétique lente du transfert d'électron.

Les coefficients de diffusion des couples du ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium et l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium / ferrocénium dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages sont influencés par plusieurs facteurs, tels que le matériel de l'électrode de travail et la technique utilisée dans l'étude du comportement électrochimique de la molécule électroactive.

Les coefficients de diffusion des couples obtenus sur électrode de carbone vitreux sont plus grands que ceux obtenus sur une électrode de platine.

Sur l'électrode tournante, la molécule la plus lourde diffuse plus vite que les deux autres molécules. Les coefficients de diffusion calculés par la voltammétrie à électrode tournante sont meilleurs par rapport à ceux calculés par voltammétrie cyclique ce qui confirme que la méthode utilisée à un effet sur les coefficients de diffusion.

On voltammétrie cyclique et sur la même électrode de travail, les coefficients de diffusion des trois couples étudiés sont presque égaux, tandis qu'on voltammétrie à électrode tournante les coefficients de diffusion des couples ferrocène / ferrocénium et 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium sont presque égaux mais les coefficients de diffusion de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthyl ammonium sont presque dix fois plus grand que ceux des deux autres couples.

La viscosité cinématique du milieu n'a pas d'effet signifiant sur les coefficients de diffusion des couples étudiés dans des solutions aqueuses d'éthanol à différents pourcentages en raison des propriétés proches de l'éthanol et de l'eau.

Enfin et comme perspectives, nous pensons continuer cette étude pour répondre aux questions suivantes:

Pourquoi les coefficients de diffusion obtenus sur électrode de carbone vitreux sont plus grands que ceux obtenus sur une électrode de platine?

Quel est l'effet de la surface de l'électrode de travail sur la diffusion des molécules étudiées?

Bibliographie

[1] J. Marck, Advenced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4ème edition, (1991).

[2) W. C. Zeise, Pogg. Ann., (1827), **9**, 632.

[3] T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature, (1951), **168**, 1039.

[5] E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. B (1952), **7**, 377.

[4] G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B.Woodward, J. Am. Chem Soc. (1952), **74**, 2125.

[6] B. Terki, Synthèse, cyclisation, étude électrochimique et structurale de quelques N-acyl-N'alkylférrocènylméthylehydrazide, thèse de doctorat, université de Ouargla ,(2006)

[7] G. Wilkinson, Org. Syn., (1956), **36**, 31.

[8] T. Leigh, J. Chem. Soc., (1964), 3294.

[9] P.L. Pauson, Quart. Revs. (London), (1955), **9**, 391.

[10] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. (1952), **632**. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, J. Chem. Educ. (1983), **60**, 185.

[11] Fischer and Jira, Z. Naturforsch., J. Am. Chem. Soc., (1953), **77**, 3012

[12] G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, J. Am. Chem. Soc., (1954), **76**, 1970.

[13] A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova et R. V. Golovnya, Dokl, akad. Nauk. SSSR, (1954), **99**, 539.

[14] J. K. Linsdsay and C. R. Hauser, J. Org. Chem., (1957), **22**, 355.

[15] D. Lednicer and C. R. Hauser, Org. Syn., (1960), **40**, 31.

[16] J. M. Osgerby and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., (1958), 656.

[17] D. Lednicer, J. K. Lindsay, and C. R. Hauser, J. Org. Chem., (1958), **23**, 653.

[18] P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, and G. M. Witman, J. Am. Chem.Soc., (1957), **79**, 3416.

[19] J. M. Osgerby and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., (1958), 642.

[20] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, T. V. Nikitina, A. A. Ponomarenko and L. S. Shilovtseva,Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1961), **131**, 888.

[21] L. Bechki, Synthèse et étude électrochimique, photochimique et structurale de quelques N-alkyl-N-acylferrocenylméthylamines, thèse de doctorat, université de Batna, (2011).

[22] B. TREMILLON, Électrochimie analytique et réactions en solution. Tome 2 Masson,Paris, 1993.

[23] Z. GALUS, Fundamentals of electrochemical analysis. Ellis Horwood, 1994.

[24] J.BESSON, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques. Ellipses, 1984.

[25] M. NOEL and K.I. VASU, Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry.

Aspect Publications, Ltd., 1990.

[26] R.S. NICHOLSON and I. SHAIN, Theory of stationnary electrode polarography. Anal. Chem. 1964, **36**,706.

[27] H. Matsuda, Y. Ayabe; The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik; Z. Elektrochem. (1955), **59** 494-503

[28] RANDLES J. E.Trans. Farad. Soc., (1948), **44**, 327.

[29] SEVC1.K A.Coll. Czech. Chem. Comm., (1948), **13**, 349.

[30] Fethi Bedioui, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, p126.

[31] R.S. NICHOLSON and I. SHAIN, Anal. Chem., (1965), **37**, 178.

[32] R.S. NICHOLSON and I. SHAIN, Anal. Chem. , (1965) , **37**, 190.

[33] A.J.Bard, L.R.Faulkner ; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, (2000), 339.

[34] NS. Neghmouche, A. Khelef, T. Lanez, Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences,(2010), **1**, 76.

Annexe

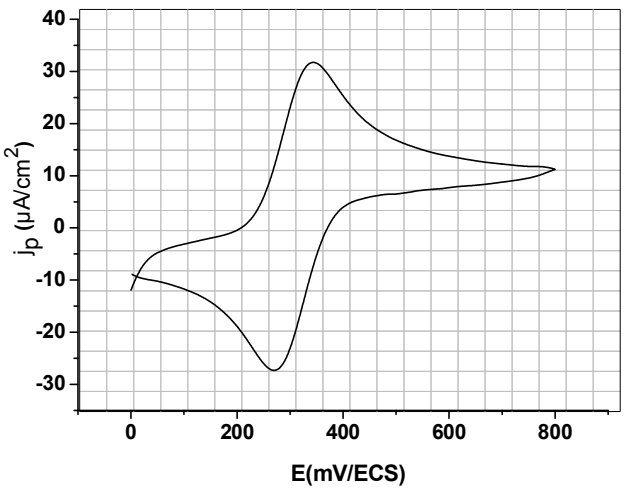


Figure A. 1 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2.43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

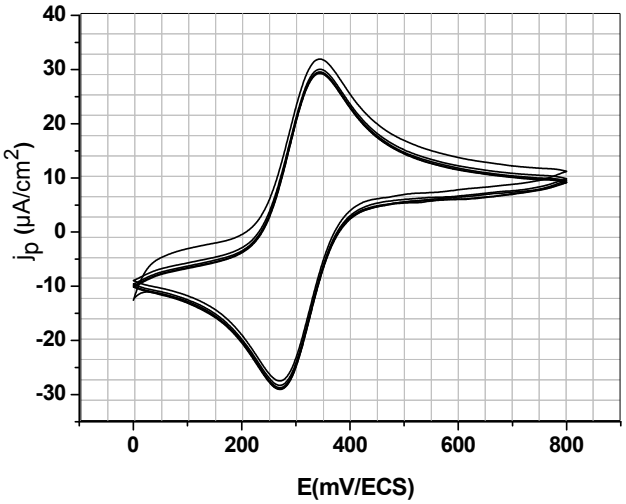


Figure A. 2 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

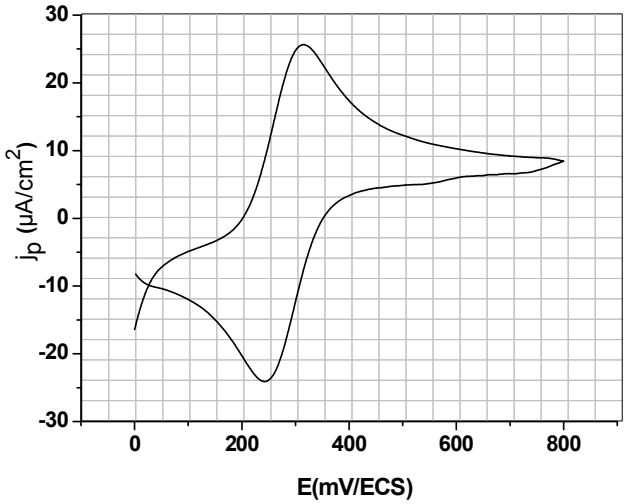


Figure A. 3 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

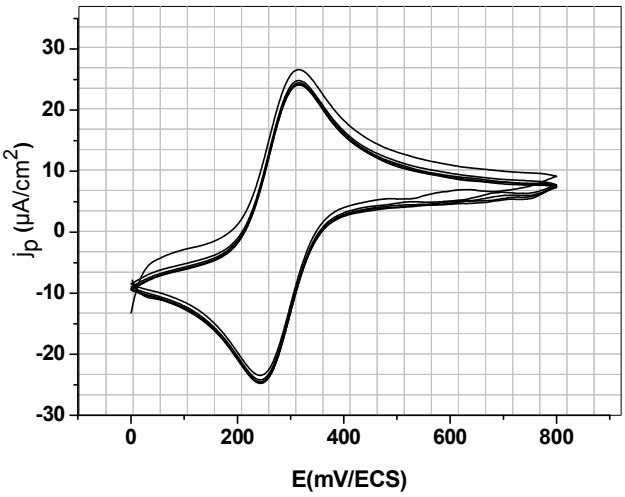
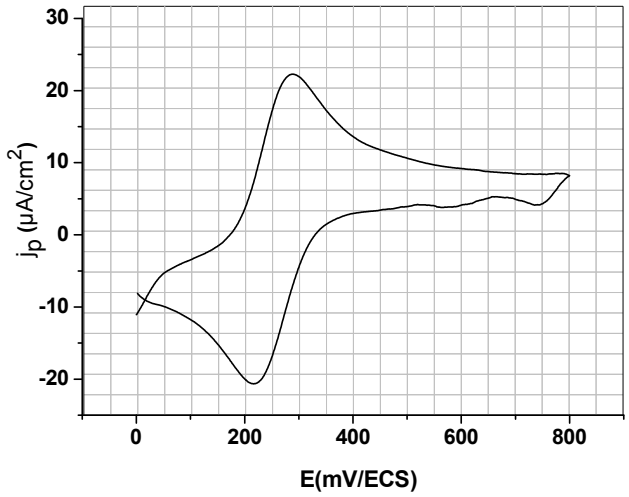


Figure A. 4 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*



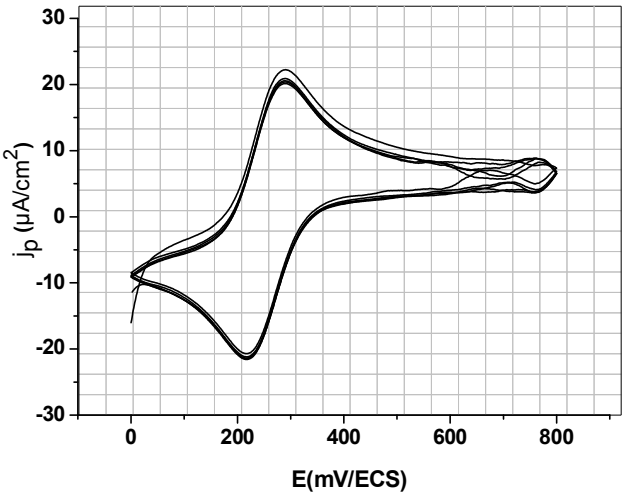
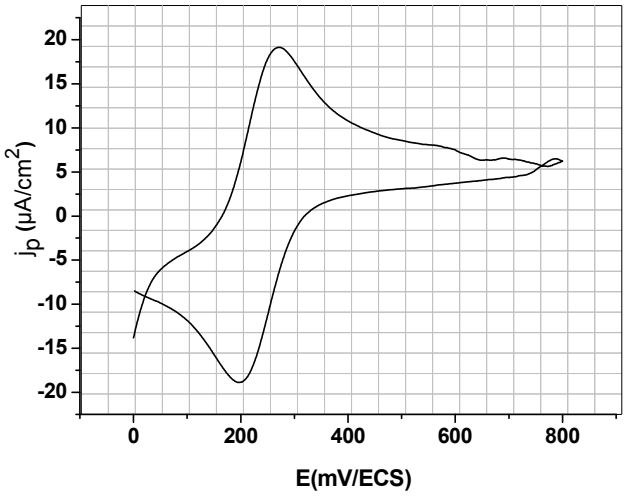


Figure A. 5 : *Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

Figure A. 6 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*



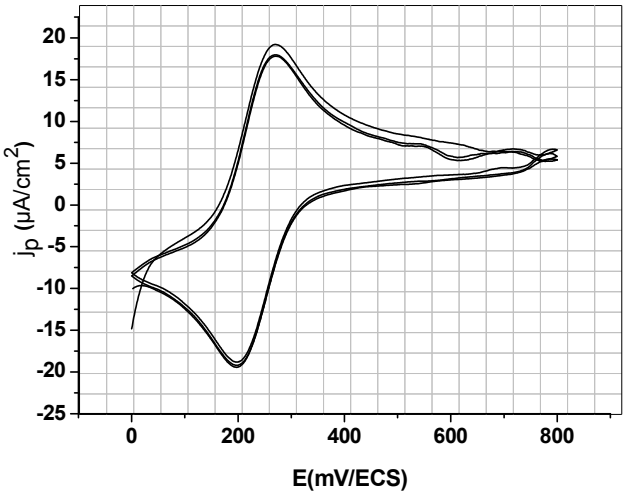


Figure A. 7 :*Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

Figure A. 8 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

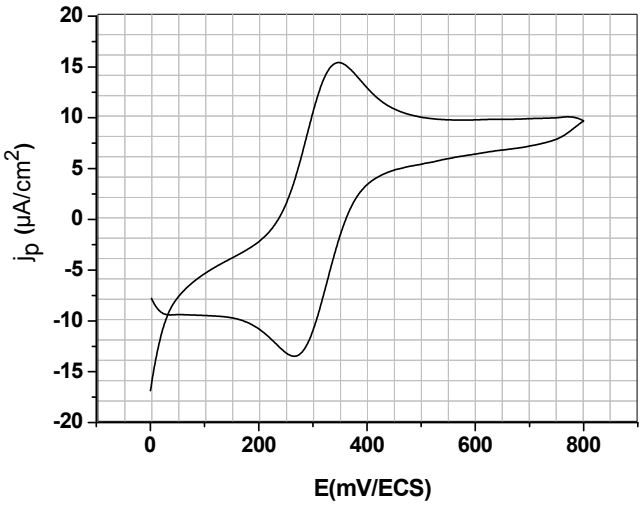


Figure A. 9 : *Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

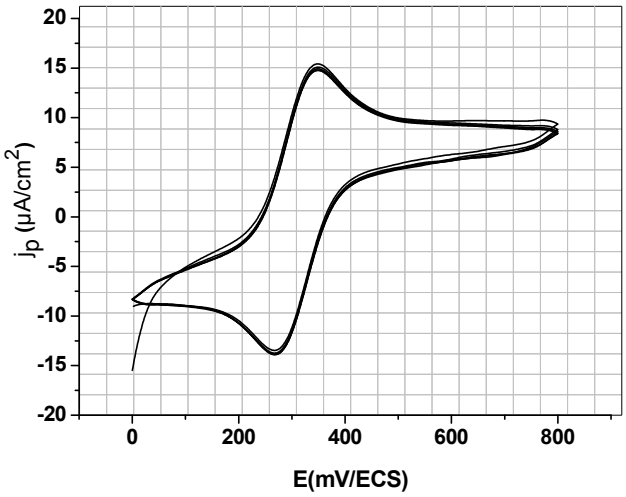


Figure A. 10 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

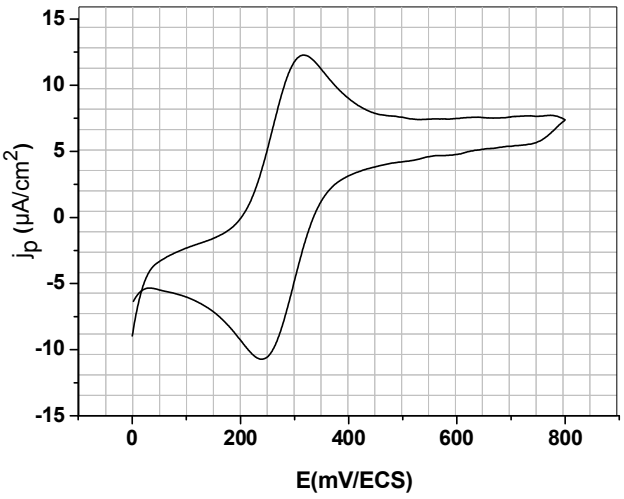


Figure A. 11 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

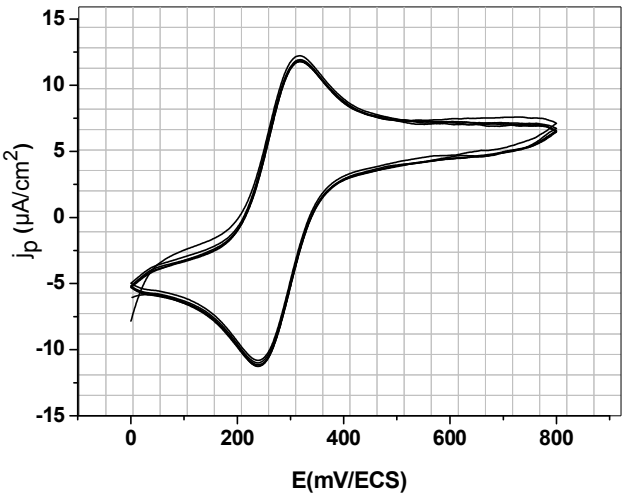


Figure A. 12 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

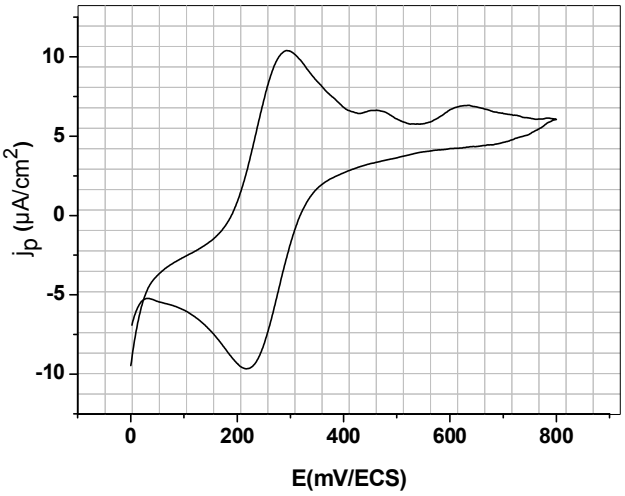


Figure A. 13 *Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

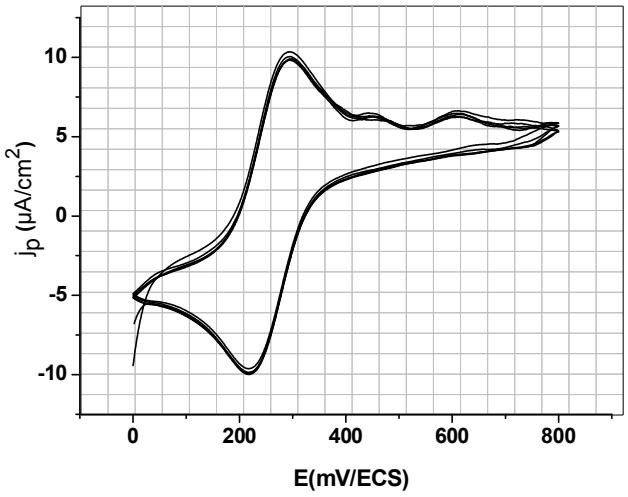


Figure A. 14 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

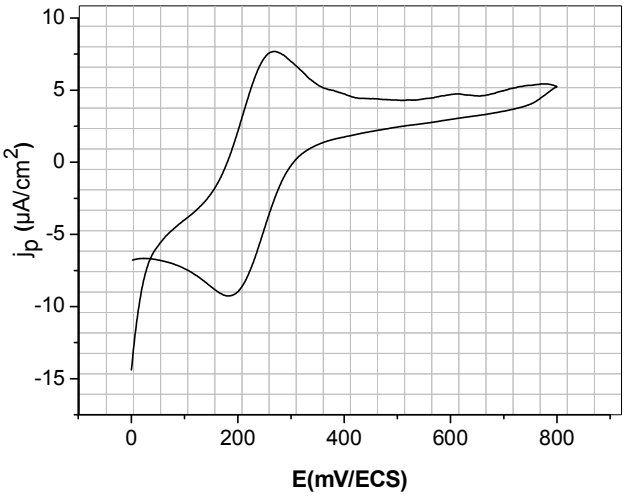


Figure A. 15 : *Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

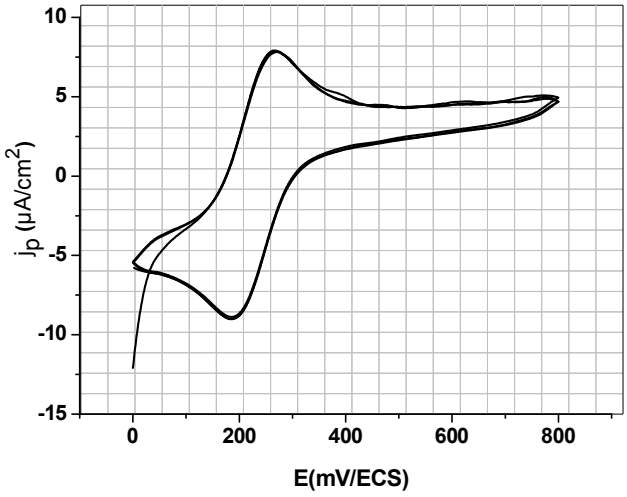


Figure A. 16 *: Voltammogramme cyclique du ferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

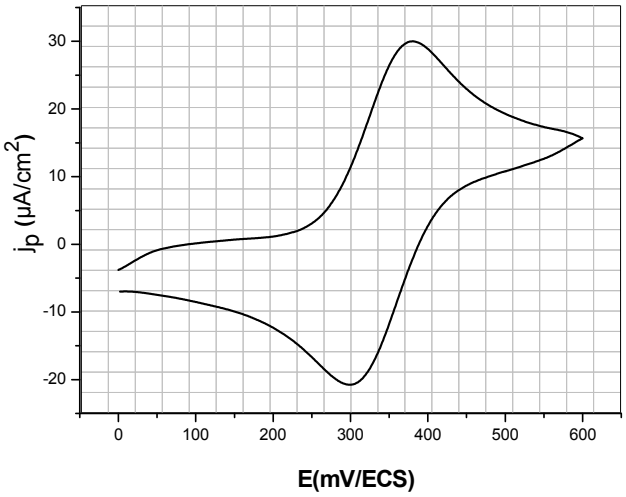


Figure A. 17 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

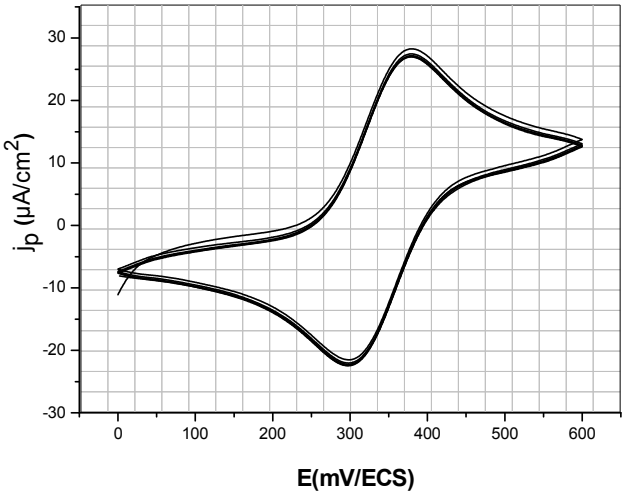


Figure A. 18 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

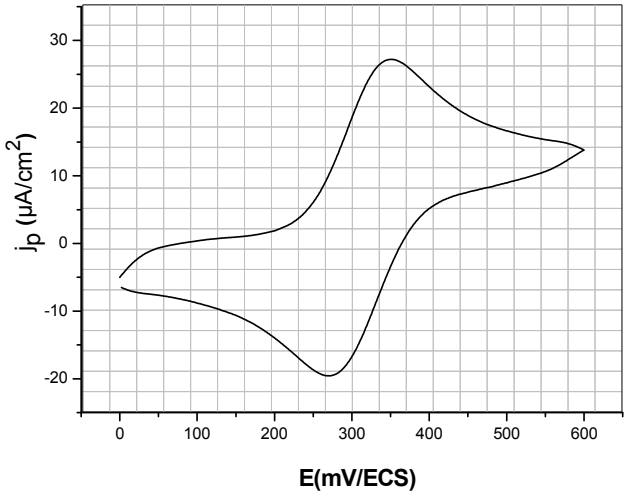


Figure A . 19: *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

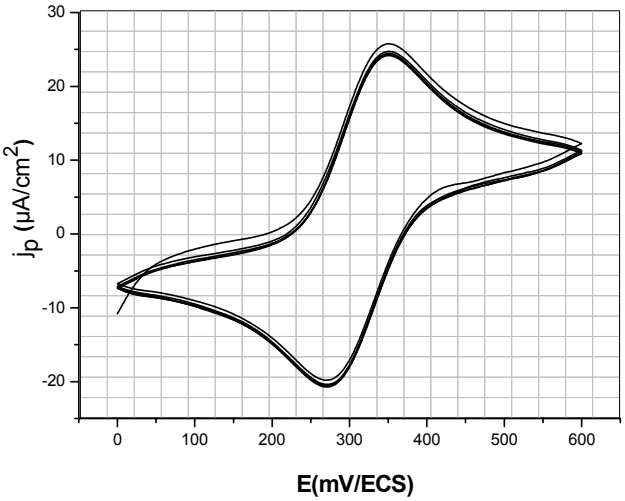


Figure A . 20 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

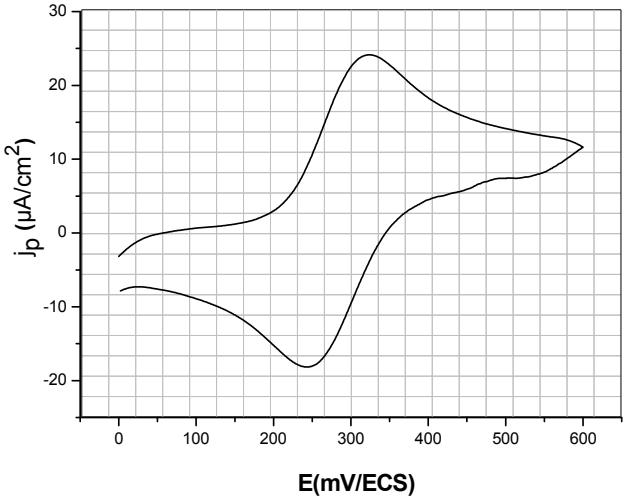


Figure A. 21 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

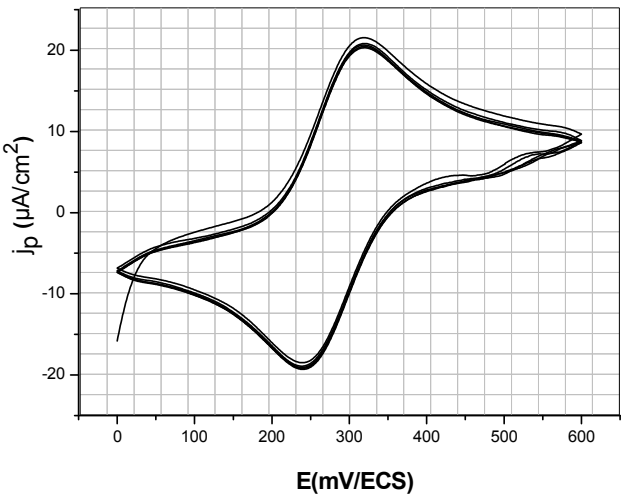


Figure A. 22 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

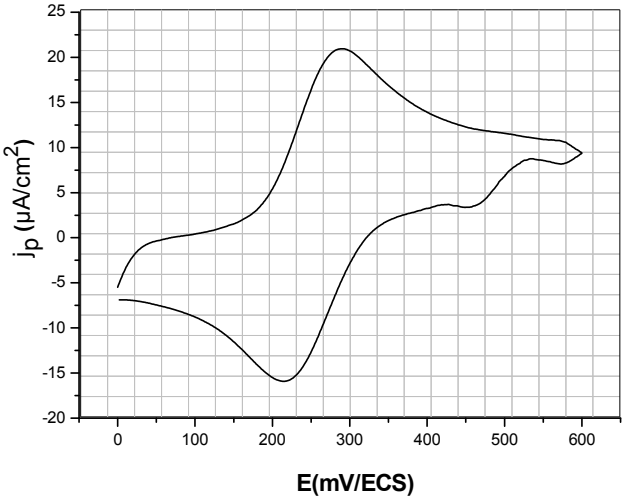


Figure A. 23 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

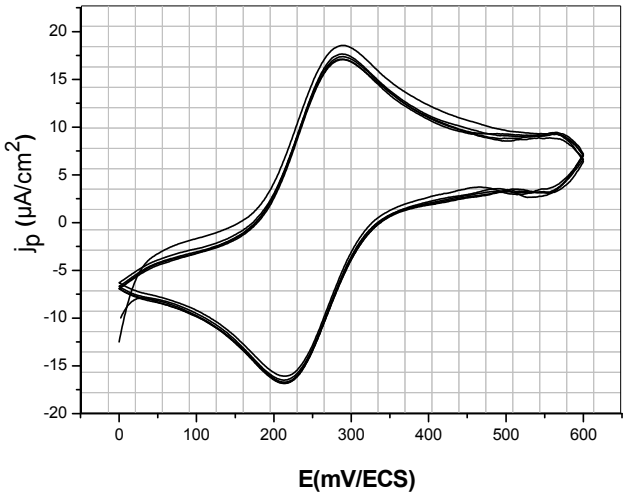


Figure A. 24 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

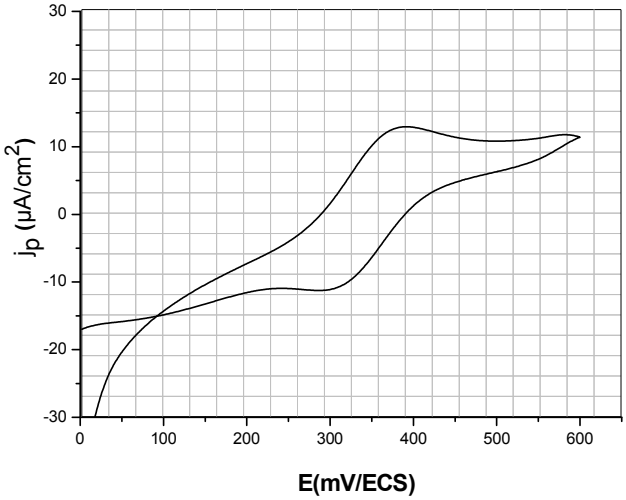


Figure A. 25 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

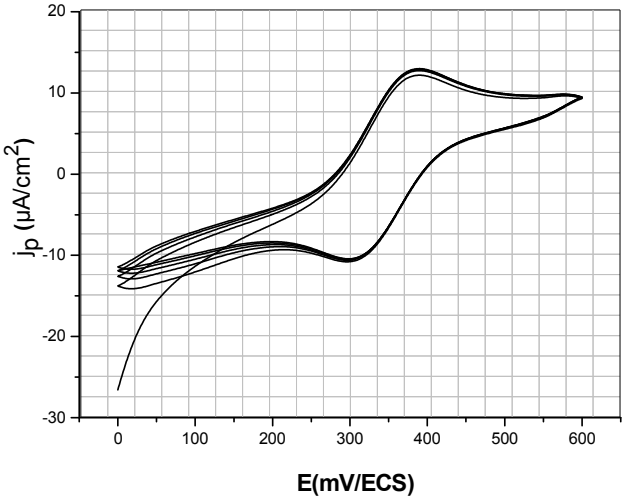


Figure A. 26 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

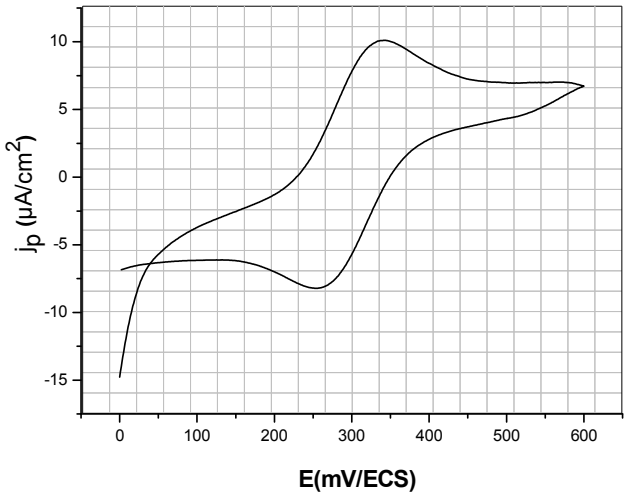


Figure A. 27 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

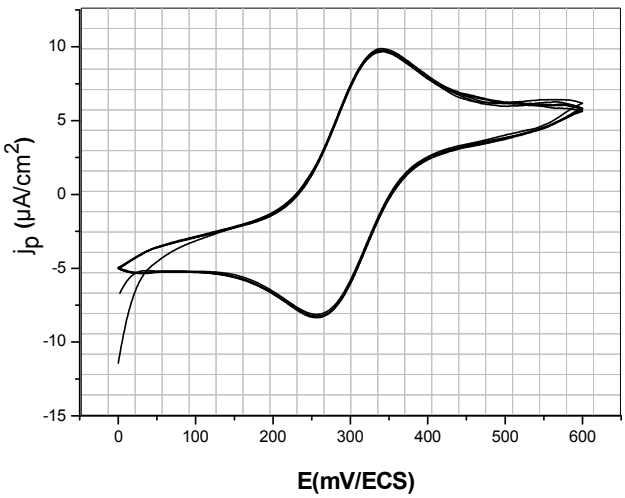


Figure A. 28 *: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

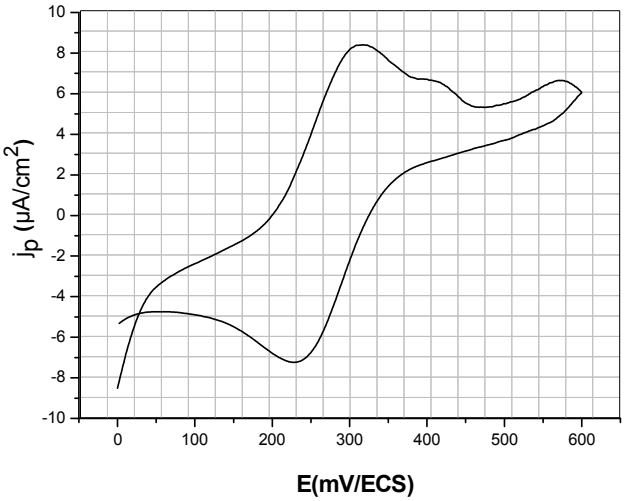


Figure A. 29 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

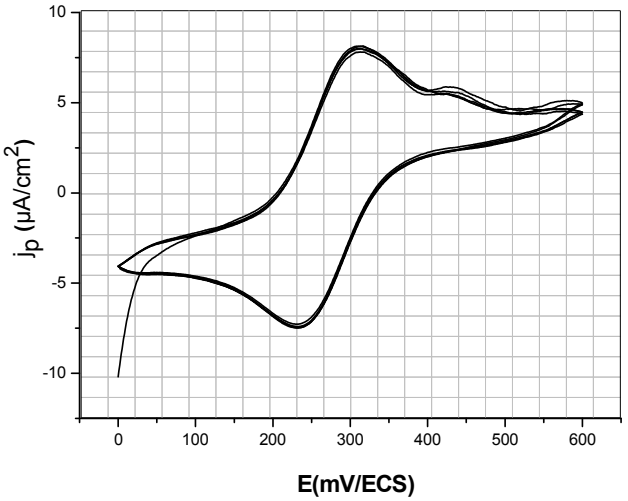


Figure A. 30 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

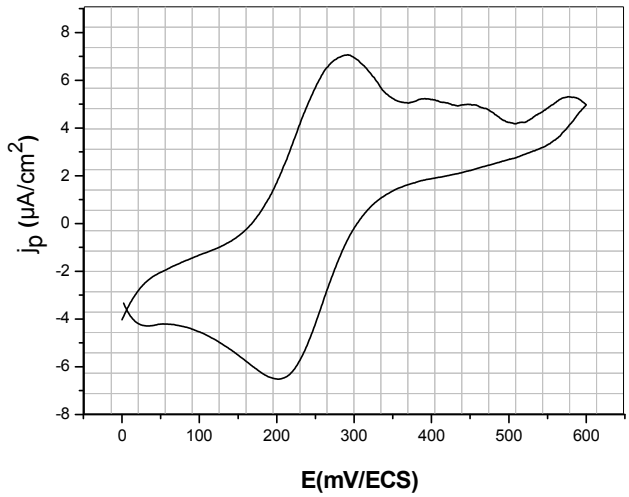


Figure A. 31 : *Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

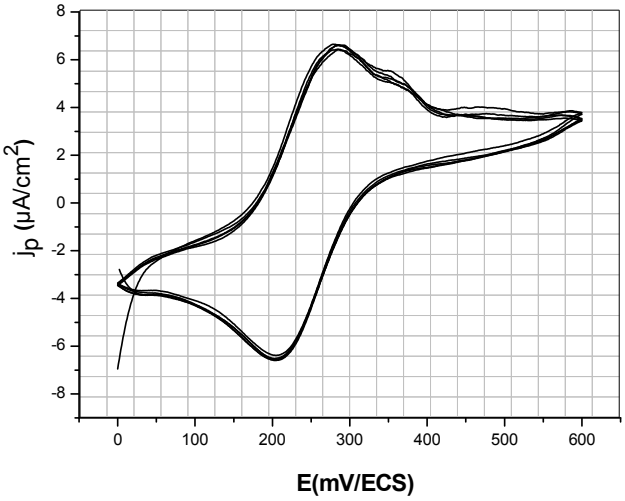


Figure A. 32*: Voltammogramme cyclique du 1-hydroxyéthylferrocène (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

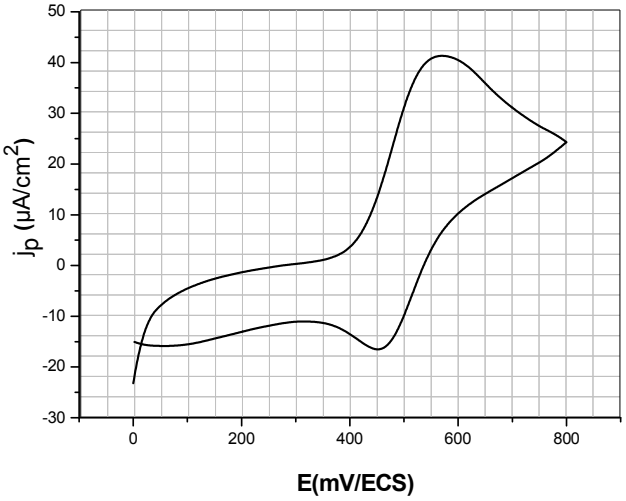


Figure A. 33 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

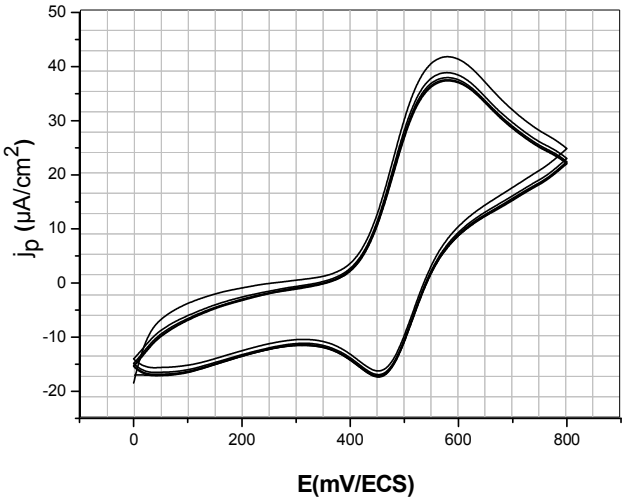


Figure A. 34 *: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

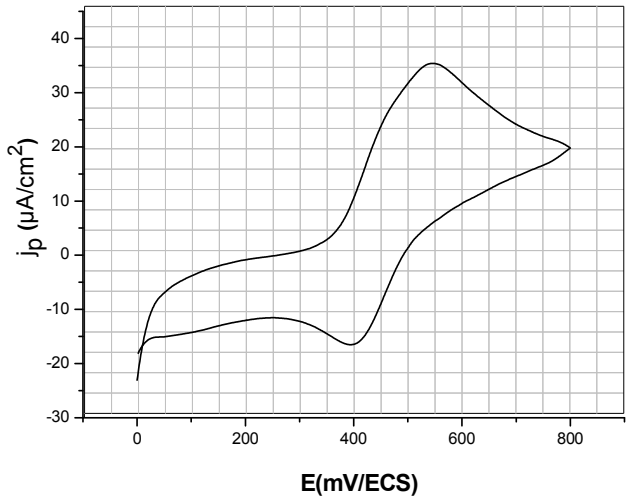


Figure A. 35 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

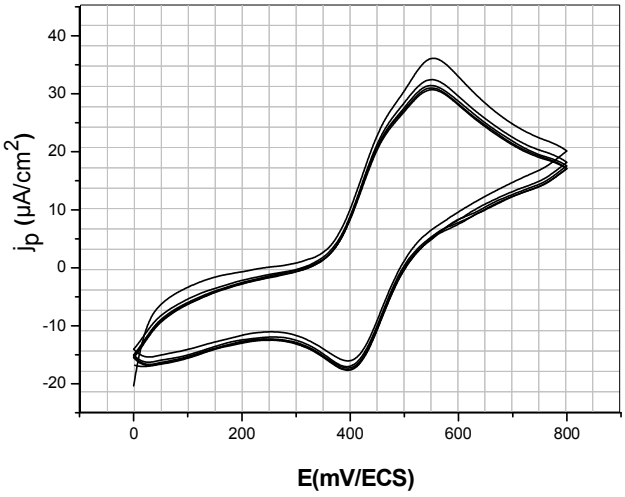


Figure A. 36*: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

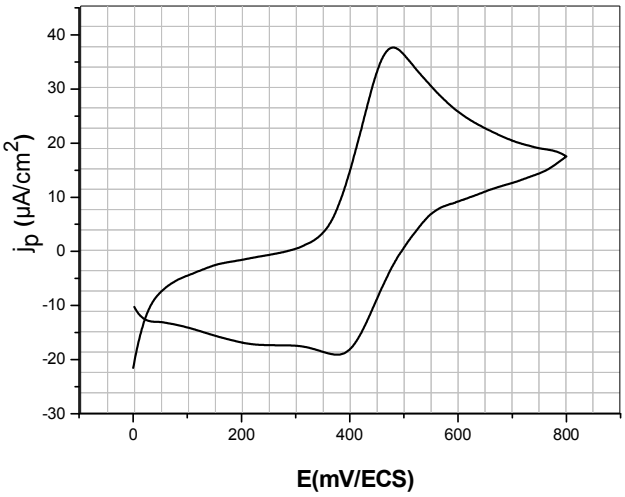


Figure A. 37 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

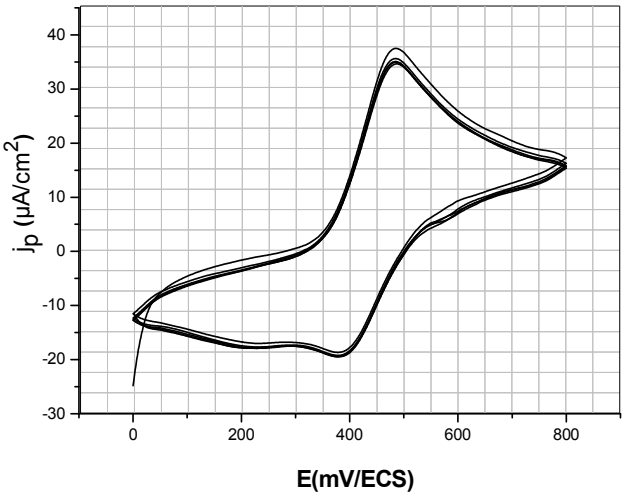


Figure A. 38 *: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

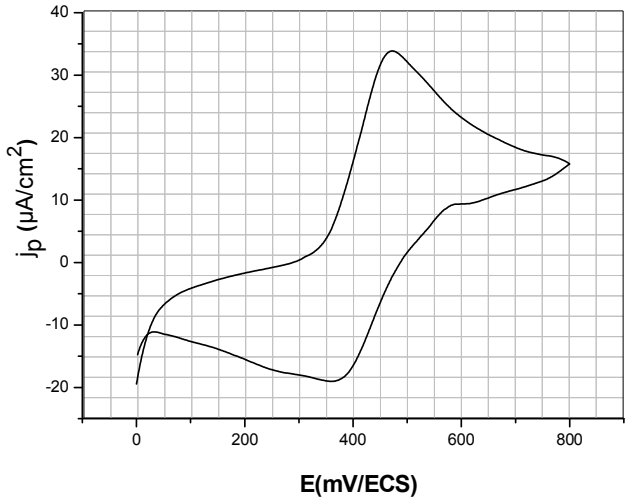


Figure A. 39 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de CV.*

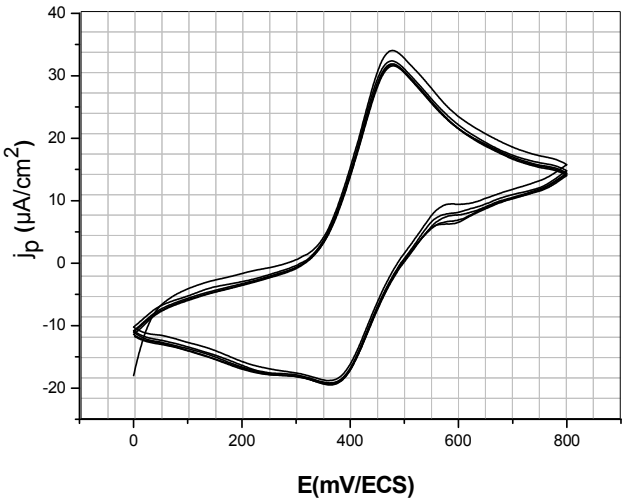


Figure A. 40 *: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de CV, nombre du balayage=5*

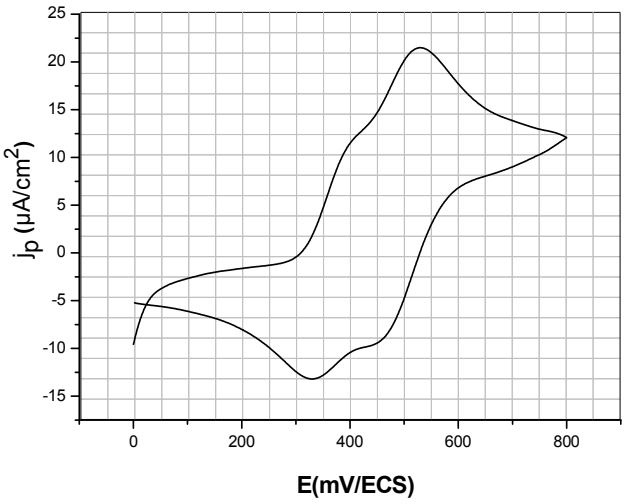


Figure A. 41 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,43.10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

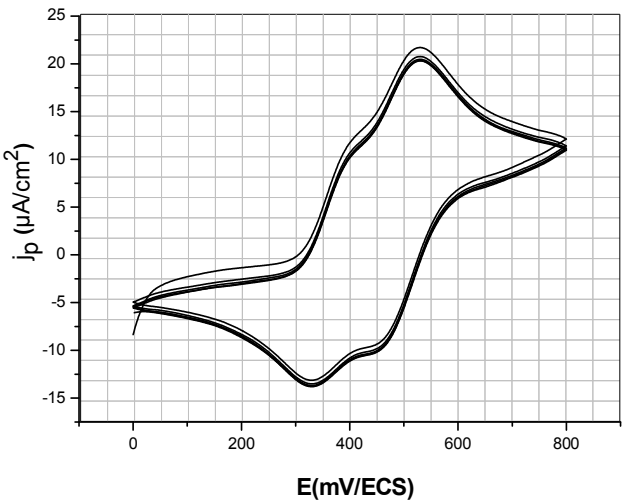


Figure A. 42*: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,43. 10^{-3}M) dans l'éthanol (81 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

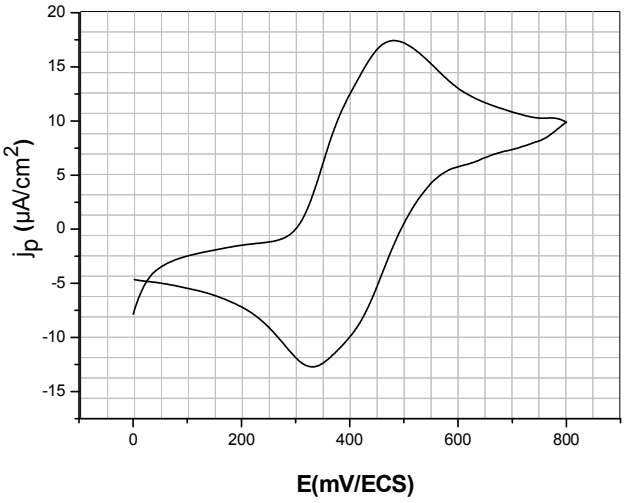


Figure A. 43 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,19.10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

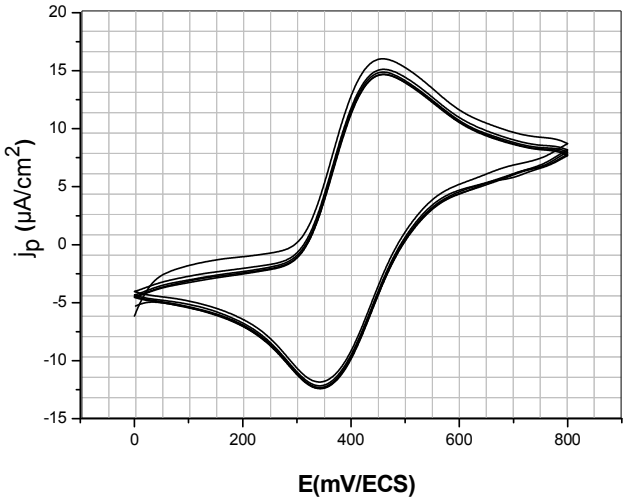


Figure A. 44*: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (2,19. 10^{-3}M) dans l'éthanol (73 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

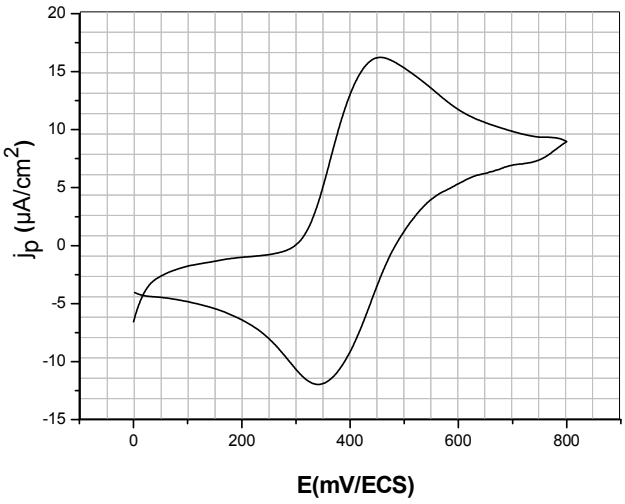


Figure A. 45 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,97.10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

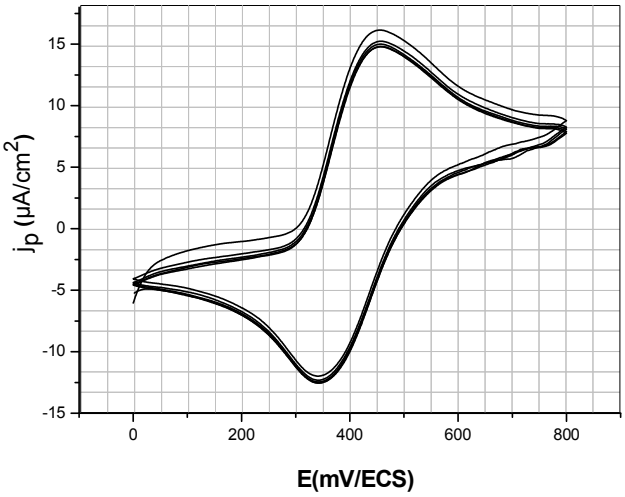


Figure A. 46 *: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,97. 10^{-3}M) dans l'éthanol (66 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*

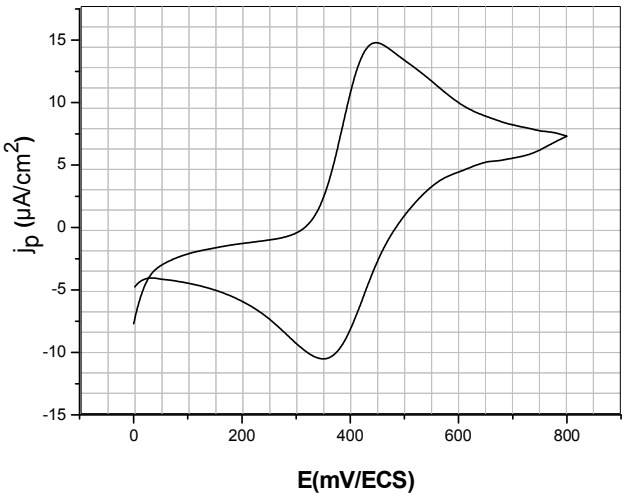


Figure A. 47 : *Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,77.10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s sur une électrode de platine.*

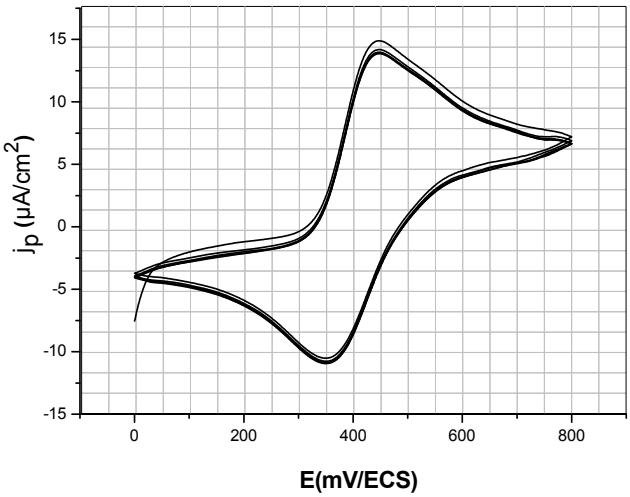


Figure A. 48 *: Voltammogramme cyclique de l'iodure de ferrocénylméthyl triméthyl ammonium (1,77. 10^{-3}M) dans l'éthanol (59 %) enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, vitesse de balayage υ =100 mV/s, sur une électrode de platine, nombre du balayage=5*