

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**  
Département de Chimie

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Chimie Physique des polymères

## **CONTRIBUTION AUX METHODES ELECTROANALYTIQUES SUR ELECTRODE A DISQUE TOURNANT**

Par

**M<sup>elle</sup> SMAILI Fatiha**

Devant le jury composé de :

M. R.BELAL	Professeur, U.de Blida	Président
Mme. S.DJEBBAR	Professeur, USTHB	Examinatrice
M. M. BOUNOUGHAZ	Maître de Conférences, U.de Boumerdes	Examineur
M. D. EL-HADI	Maître de Conférences, U.de Blida	Examineur
M. A. BENCHETTARA	Maître de Conférences, USTHB	Rapporteur

Blida, 2007

## RESUME

Cette étude concerne la recherche des conditions optimales pour la réduction cathodique des ions cuivriques dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 3%. Pour mieux contrôler le flux de diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  vers l'interface électrode /solution, la technique de l'électrode à disque tournant (EDT) a été utilisée.

Cette étude s'est intéressée à l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant, à l'effet de la concentration de l'espèce électroactive, à l'effet de température entre 25 et 55° C et à l'influence d'une molécule organique, le benzotriazole en l'occurrence, sur l'évolution des courbes de réduction cathodiques.

L'électrode de travail a été sélectionnée parmi une série des électrodes : Or, platine, graphite, titane et étain. Le tracé des voltammogrammes de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  sur les électrodes précédemment citées a montré que l'étain donnait les meilleurs résultats dans le chlorure de sodium 3%.

La méthode électrochimique utilisée est la voltammétrie linéaire. Elle nous a permis d'étudier l'évolution des courbes intensité-potentiel sous les différents effets ci-dessus signalés et d'en extraire les droites d'étalonnage de  $\text{Cu}^{2+}$  dans le chlorure de sodium 3%.

En présence de benzotriazole, il a été montré que la densité de courant de pic de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de benzotriazole.

## ABSTRACT

This study relates to the research of the optimal conditions for the cathodic reduction of the cupric ions in an aqueous sodium chloride solution 3%.

For better controlling the flow of diffusion of the  $\text{Cu}^{2+}$  ions towards the interface electrode-solution, the technique of rotating disk electrode (EDT) has been used .

This study is interested in the influence of rotation speed of the rotating disk electrode, the effect of the concentration of the electroactive species, the effect of temperature between 25 and 55° C and the influence of an organic molecule, the benzotriazole on the evolution of the cathodic curves of reduction.

The working electrode was selected among a series of electrodes: gold, platinum, graphite, titanium and tin. We have traced the voltammograms of reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  on the electrode previously quoted and we have showed that tin gave the best results in sodium chloride 3%.

The electrochemical method used is the linear sweep voltammetry. It enabled us to study the evolution of the curves intensity-potential under the various effects above announced and to extract the straight lines for  $\text{Cu}^{2+}$  in sodium chloride 3%.

In the presence of benzotriazole, we have showed that the density of current of peak of reduction decreases with the increase in the benzotriazole concentration.

## ملخص

هذه الدراسة تتعلق بالبحث عن أحسن الشروط لأجل إرجاع شوارد النحاس في محلول مائي ملحي 3% لمتابعة تدفق شوارد النحاس بواسطة الانتشار بطريقة جيدة استعملنا القرص الدوار. هذه الدراسة اهتمت بتأثير السرعة الدورانية للقرص الدوار وتأثير تركيز الشوارد الفعالة و تأثير درجة الحرارة بين 25 و 55 درجة مئوية وتأثير جزيئات عضوية من البنزوتغيازول على تطور منحنيات إرجاع شوارد النحاس.

لقد اخترنا القرص الدوار من بين سلسلة من الأقراص الدوارة، كالذهب، البلاتين، الكربون، التيتانيوم، القصدير. قمنا برسم منحنيات إرجاع شوارد النحاس مع جميع الأقراص التي ذكرت سابقا ، ووجدنا أن القرص الدوار القصديري أعطى نتائج جيدة في إرجاع شوارد النحاس في المحلول المائي الملحي. الطريقة الكهروكيميائية المستعملة هي الاستقطاب الخطي التي سمحت لنا بدراسة منحنيات تغير شدة التيار الكهربائي بدلالة الكمون لكل تأثير من التأثيرات التي ذكرت سابقا و استخرجنا مستقيمات المعايرة لإرجاع شوارد النحاس في المحلول المائي الملحي 3%. في وجود البنزوتغيازول أثبتنا أن شدة تيار ذروة إرجاع شوارد النحاس في تناقص كلما زاد تركيز البنزوتغيازول.

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, de la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame le Professeur R. KESRI pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier et à exprimer mon profond respect à mon directeur de thèse Monsieur A. Benchettera, pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche. Ses nombreux conseils m'ont permis de progresser rapidement et d'élargir mes connaissances en chimie. J'ai apprécié sa grande humilité qui fait de lui un personnage ouvert et compréhensif envers ses étudiants.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur R. Bellal, Professeur à l'université de Blida qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements à Monsieur D. El-Hadi Maître de Conférences à l'université de Blida, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'honorer de sa présence la défense de ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Bounoughaz Maître de Conférences à l'université de Boumerdes, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier vivement Madame S. Djebbar, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à toutes mes collègues de l'équipe Electrochimie-Corrosion, qui ont fait preuve de bonne volonté et collaboration : H. Bouchemel, D. Guerniche, L. Talbi, M. Kettab, S. Chetouane, S. Lameche, S. Bouhara, S. Moussaoui, F. Haddad et A. Aouiz.

Je ne saurais assez exprimer mes remerciements à M<sup>elle</sup> A. Louafi, M<sup>me</sup> F. Kellou pour leur aide le long de la réalisation de ce travail.

Je voudrai dédier ce travail à mon père, à mes chères sœurs surtout ma sœur Wahiba, à mes frères, à mes cousins et mes cousines et à tous les

membres de ma famille. L'amour, la tendresse et le soutien moral qu'ils m'apportent m'ont donné la force et le courage de reprendre mes études.

Merci à tous.











## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Modèle de la double couche électrique d'après Helmholtz	17
Figure 1.2	Modèle de la double couche électrique d'après Gouy et Chapman	17
Figure 1.3	Modèle de la double couche électrique d'après Stern	18
Figure 1.4	Modèle de la double couche électrique d'après Grahame	18
Figure 1.5	Electrode à disque tournant	20
Figure 1.6	Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la réaction de réduction de O <sub>2</sub> sur acier inoxydable 904L pré-réduit Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ , $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	25
Figure 1.7	Variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ , $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	25
Figure 1.8	Traitement de Koutchy-Levich de la variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Eau de mer naturelle à 20°C saturée en air, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ , $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	26
Figure 1.9	Unité de base de la structure quaternaire deux motifs par maille de SnO <sub>2</sub>	27
Figure 3.1	Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer analytical	39
Figure 3.2	Schéma de l'électrode de travail	40
Figure 4.1	Courbes de réduction cathodique de Cu(II) et de NaCl 3% seul (blanc) sur électrode à disque tournant de graphite ; 25°C, 2000 tr/min, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$	44
Figure 4.2	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant de titane; 25°C, 2000 tr/min, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$	45
Figure 4.3	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant d'or; 25°C, 2000 tr/min,	

	$v=10\text{mVs}^{-1}$	46
Figure 4.4	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant de platine ; 25°C, 2000 tr/min, $v=10\text{mVs}^{-1}$	47
Figure 4.5	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant d'étain; 25°C, 2000 tr/min, $v=10\text{mVs}^{-1}$	48
Figure 4.6	Courbes de réduction cathodique du blanc sur électrode à disque tournant de C, Ti, Au, Pt et Sn, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	49
Figure 4.7	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) = $6.10^{-4}\text{M}$ sur électrode à disque tournant de C, Ti, Au, Pt et Sn, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	50
Figure 4.8	Courbes de réduction cathodique de Cu (II) = $6.10^{-4}\text{M}$ sur électrode à disque tournant de C, Ti, Au et Pt ,2000 tr/min, 25°C $v=10\text{mVs}^{-1}$	51
Figure 4.9	Courbes globales de polarisation cathodique de(BTAH $10^{-3}\text{M}$ dans NaCl 3%) sur différentes électrodes tournantes, 2000tr/min,25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	52
Figure 4.10	Courbes globales de polarisation cathodique de Cu (II) dans (BTAH $10^{-3}\text{M}$ dans NaCl 3% + $6.10^{-4}\text{M Cu}^{2+}$ ) sur différentes électrodes tournantes à disque, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	53
Figure 4.11	Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$ sur électrode à disque tournant de graphite, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	53
Figure 4.12	Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$ sur électrode à disque tournant de titane, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	54
Figure 4.13	Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$ sur électrode à disque tournant d'or ; 2000tr/min, 25° C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	55

Figure 4.14	Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH $10^{-3}$ M sur électrode à disque tournant de platine ; 2000tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v=10\text{mVs}^{-1}$	56
Figure 4.15	Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH $10^{-3}$ M sur électrode à disque tournant d'étain; 2000tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v=10\text{mVs}^{-1}$ .	57
Figure 4.16	Voltammogrammes de réduction cathodique de cuivre (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, à différentes vitesses de rotation, en absence de BTAH, à $25^{\circ}\text{C}$ , $v=10\text{mVs}^{-1}$	59
Figure 4.17	Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation, en absence de BTAH dans NaCl 3% , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M	60
Figure 4.18	Traitement Koutecky –Levich de la variation du courant de réduction de Cu (II) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode d'étain dans NaCl 3%, $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M	61
Figure 4.19	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à différentes vitesses de rotation en présence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	62
Figure 4.20	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 500tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	63
Figure 4.21	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 1000tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	63
Figure 4.22	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 1500 tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	64
Figure 4.23	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 2000tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	64
Figure 4.24	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 3000tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}]=2,5 \cdot 10^{-5}$ M , $v=10\text{mVs}^{-1}$	65

Figure 4.25	Courbes globales de réduction cathodique de cuivre (II) à une vitesse de rotation 4000tr/min en présence et en absence de BTAH $10^{-3}$ M, $25^{\circ}\text{C}$ , $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $v = 10\text{mVs}^{-1}$	65
Figure 4.26	Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation, en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$	66
Figure 4.27	Courbes globales de polarisation cathodique à différentes concentrations de cuivre (II) en absence de BTAH $10^{-3}$ M, 2000 tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v = 10\text{mVs}^{-1}$	67
Figure 4.28	Variation de potentiel des pics en fonction de la concentration de $\text{Cu}^{2+}$ en absence de BTAH $10^{-3}$ M	67
Figure 4.29	Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la concentration de $\text{Cu}^{2+}$ en absence de BTAH $10^{-3}$ M	68
Figure 4.30	Courbes globales de polarisation cathodique à différentes concentrations de cuivre (II) en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$ , 2000tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v = 10\text{mVs}^{-1}$	68
Figure 4.31	Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la concentration de $\text{Cu}^{2+}$ en présence de BTAH $10^{-3}\text{M}$	69
Figure 4.32	Courbe globales de polarisation cathodique de la réduction de Cu (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, en solution aérée, à différentes températures en absence de BTAH $10^{-3}\text{M}$ , 2000tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v = 10\text{mVs}^{-1}$	70
Figure 4.33	Variation de $\ln(i_{\text{cath}})$ en fonction de $10^3/T$ à l'interface Sn/NaCl 3%, en présence de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en $\text{Cu}^{2+}$ , non désaérée, en absence de BTAH $10^{-3}\text{M}$	71
Figure 4.34	Courbes globales de polarisation cathodique de la réduction de Cu (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, en solution aérée, à différentes températures en présence de BTAH $10^{-3}$ M	72
Figure 4.35	Variation de $\ln(i_{\text{cath}})$ en fonction de $10^3/T$ , à l'interface Sn/NaCl 3%, $\text{Cu}^{2+}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, non désaérée en présence de BTAH $10^{-3}$ M	73
Figure 4.36	Courbes globales de polarisation cathodique de la réduction de Cu (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, en solution désaérée, à différentes températures en absence de BTAH $10^{-3}$ M, 2000tr/min, $25^{\circ}\text{C}$ , $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .	74

Figure 4.37	Courbes globales de polarisation cathodique de la réduction de Cu (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, en solution désaérée, à différentes températures en présence de BTAH $10^{-3}$ M, 2000tr/min, 25°C, $v=10\text{mVs}^{-1}$	75
Figure 4.38	Courbes globales de polarisation cathodique de la réduction de Cu (II) $6,10^{-4}$ M, en solution aérée, à différentes concentrations de BTAH, à 25°C, 2000 tr/min, $v=10\text{mVs}^{-1}$	76
Tableau 4.1	Variation des densités des courants d'activation et de diffusion entre 25 et 55°C en absence de benzotriazole	61
Tableau4.2	Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la température entre 25 et 55° C en absence de benzotriazole	70
Tableau 4.3	Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la température entre 25 et 55° C en présence de benzotriazole	72

## TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS .....	
RESUME .....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS ,GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	12
1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Interface métal-solution.....	15
1.1.1 Vitesse d'une réaction électrochimique.....	15
1.2 Description de la double couche électrique.....	15
1.3 Electrode à disque tournant.....	19
1.3.1 Définition de l'électrode à disque tournant (EDT).....	19
1.3.2 Utilité de l'électrode à disque tournant (EDT).....	20
1.3.3 Condition d'utilisation de l'électrode à disque tournant (EDT).....	21
1.3.4 Equation de diffusion convective.....	22
1.3.5 Application sur une électrode à disque tournant.....	24
1.4 Différents types d'électrodes à disque tournant.....	26
1.4.1 Electrode à disque tournant en étain.....	26
1.4.2 Caractéristiques physico- chimiques de l'étain.....	28
1.5 Propriétés électrochimiques du cuivre(II).....	28
1.5.1 Données électrochimiques.....	28
1.5.2 Caractères des sels du cuivre (II) et de ses complexes.....	30
1.5.3 Complexants du cuivre.....	31
1.6 Généralités sur le benzotriazole.....	32
2. METHODES D'ETUDES	
2.1 Introduction.....	33
2.2 La voltammétrie.....	34
2.3 Interprétation des mesures voltamétriques.....	36
2.4 La voltammétrie sur électrode à disque tournant :	



Régime stationnaire.....	36
<b>3. TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	
3.1 Chaîne électrochimique.....	39
3.2 La cellule de mesure.....	39
3.3 Montage à trois électrodes.....	39
3.3.1 Electrode auxiliaire.....	40
3.3.2 Electrode de référence.....	40
3.3.3 Electrode de travail.....	40
3.4 Préparation des échantillons.....	41
3.5 Courbes de polarisation potentiodynamique.....	41
3.6 Conditions de travail.....	41
3.6.1 Solutions.....	41
3.6.2 Temps d'immersion.....	41
3.6.3 Vitesse de balayage.....	41
3.6.4 Vitesse de rotation de l'électrode de travail.....	42
3.6.5 Température de travail.....	42
3.6.6 Dégazage.....	42
3.6.7 le benzotriazole.....	42
<b>4. RESULTATS ET INTERPRETATIONS</b>	
4.1 Réduction du cuivre (II) sur différentes électrodes tournantes.....	43
4.2 Réduction de Cu (II) en solution aqueuse de NaCl 3% sur électrode d'étain.....	58
4.2.1 Effet de la vitesse de rotation de l'électrode tournante.....	58
4.2.2 Effet de la concentration de l'espèce électroactive.....	66
4.2.3 Effet de la température sur la réduction du Cu (II), en milieu aéré.....	69
4.2.4 Effet de la température sur la réduction du Cu (II), en milieu Désaéré .....	74
4.3 Effet de concentration du benzotriazole.....	75
CONCLUSION.....	77
APPENDICE	
Liste des symboles et des abréviations.....	79
REFERENCES.....	80

## INTRODUCTION

Le dosage d'espèces cationiques dans des échantillons révèle toute son importance si l'on considère le rôle primordial joué par les cations dans les processus environnementaux et biologiques. Plusieurs approches analytiques sont possibles, en particulier les méthodes optiques (spectroscopie d'adsorption et d'émission) et les méthodes électrochimiques [1]. Au cours de ce travail de mémoire de magister, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à une méthode électrochimique au dosage quantitatif des ions cuivriques sur électrode à disque tournant d'étain, dans NaCl 3%, en présence et en absence de benzotriazole.

Le cuivre est présent dans les sols sous des formes très variées. Il entre dans la composition de nombreuses phases minérales, il peut également être sorbé sur des phases inorganiques ou sur de la matière organique. Il est également présent dans les eaux souterraines. Le cation  $\text{Cu}^+$  n'existe pratiquement pas en solution, le degré d'oxydation (I) n'existant qu'à l'état de complexes ou de composés peu solubles. Le cuivre dissous se trouve sous forme d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  bleu pâle. Il précipite en milieu alcalin sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et se redissout un peu en milieu très alcalin pour former  $\text{CuO}_2^{2-}$ . Il forme aisément des complexes avec de nombreux anions présents dans les eaux souterraines comme les chlorures ou les sulfates [2].

Le cuivre est important comme élément essentiel dans les systèmes biologiques [3]. Il est incorporé à de nombreuses enzymes dont la plus importante, la cytochrome oxydase qui active les processus respiratoires des cellules animales et végétales [1].

Les dépôts de cuivre et les films d'alliage de cuivre ont un large domaine d'applications industrielles mais sont particulièrement importants dans la fabrication de certains dispositifs électroniques et magnétiques, comme les cartes

électroniques. Le dépôt électrolytique du cuivre à partir des solutions aqueuses a été étudié par beaucoup d'auteurs, la plupart d'entre eux se sont intéressés à la cinétique électrochimique de la réaction de transfert de charge [4].

La réduction du cuivre (II) en cuivre métallique est un processus de grande importance technique [5]. Plusieurs études ont été réalisées en utilisant l'électrode à goutte de mercure tombante (polarographie) ou pendante pour la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces dernières années, l'électrode de mercure est de moins en moins utilisée pour la grande toxicité de Hg. Pour respecter la réglementation internationale concernant la protection de l'environnement, il devient impératif de développer des protocoles de dosage sur électrodes solides. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux électrodes solides telles que le carbone, le platine, le titane, l'or, l'étain.

La meilleure méthode électrochimique adaptée à l'étude de cette réduction électrochimique est basée sur l'utilisation d'une électrode à disque tournant qui fournit aisément des informations sur l'activité de l'électrode et la cinétique de l'ion qui se réduit [6].

L'intérêt de ce travail est la mise au point d'une technique électroanalytique du dosage quantitatif des ions cuivriques dans NaCl 3% ; pour cela la réduction cathodique du cuivre (II) a été étudiée sur électrode à disque tournant au moyen de la voltammetrie linéaire.

Le mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant l'électrode tournante et l'élément cuivre.

Dans un second chapitre, nous donnons un aperçu sur la méthode électrochimique utilisée dans le cadre de notre travail.

Nous présentons, dans le troisième chapitre, les diverses techniques expérimentales, les conditions opératoires et les différents traitements préliminaires.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats suivants :

- réduction du cuivre (II) sur différentes électrodes

- l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain sur la réduction de cuivre (II).
- l'effet de la concentration de l'espèce électroactive sur la réduction de cuivre (II).
- l'effet de température, entre 25 et 55 °C, sur le palier de diffusion de  $\text{Cu}^{2+}$ .
- L'effet du benzotriazole, sur l'évolution des courbes de réduction cathodiques est mis en évidence.

Dans le cas particulier du dosage du cuivre en provenance de la corrosion des circuits de refroidissement, nous avons étudié la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en présence de benzotriazole car il est connu que l'industrie utilise le benzotriazole comme inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'eau.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## CHAPITRE 1

### RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1 Interface métal-solution

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert d'électron à l'interface entre un conducteur électronique appelé électrode et un conducteur ionique appelé électrolyte.

Le conducteur électronique est un conducteur électrique où les porteurs de charges sont des électrons ; il peut participer à la réaction de transfert de charge, comme il peut être inerte ; on classe dans cette catégorie :

- Les métaux
- Le graphite
- Certains oxydes à conduction électronique.

Les solutions aqueuses ou non aqueuses d'électrolytes, les sels fondus et certains composés solides sont des conducteurs ioniques. Pour comprendre et contrôler les processus ayant lieu à la surface de l'électrode tels que le phénomène de dépôt, il faut avoir une connaissance de la structure de l'interface métal -électrolyte, de la distribution des ions ou molécules qui la composent et la variation du potentiel électrique qui agit comme une force motrice ou retardatrice dans toute les réactions de transfert de charge.

#### 1.1.1 Vitesse d'une réaction électrochimique

La vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à la vitesse de transfert des électrons à la surface de l'électrode, c'est à dire à la densité du courant de microélectrolyse  $i$ . Par convention, la densité du courant d'oxydation  $i_{ox}$  est positive, celle de réduction  $i_{red}$  est négative.

$$\text{On a alors } V = \frac{|i|}{nF}$$

## 1.2 Description du double couche

La structure et le rôle de la double couche électrique ont été déterminés à partir des études faites sur des électrodes idéalement polarisées (EIP).

L'EIP est une électrode à l'interface de laquelle il ne se produit pas de transfert de charge faradique quelque soit le potentiel imposé par un générateur extérieur. La description de l'interface métal –solution où le métal est une électrode idéalement polarisée, est basée sur les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman et les travaux de Graham. Helmholtz est le premier à penser en terme de séparation des charges à l'interface, il propose un modèle où les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance  $L_H$ . Une telle structure de la double couche est équivalente à un condensateur plan dont la capacité  $C_H$  est constante quelque soit la tension de l'électrode, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement (voir la figure 1.1). Par la suite le modèle de Gouy et Chapman [7] (1910-1913) ont proposé indépendamment le modèle de la couche diffuse en solution. L'épaisseur de la couche diffuse dépend de la concentration de l'électrolyte support et du potentiel; elle diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support. (Voir la figure 1.2)

Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman, en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvant dans la solution. Ainsi, lors de la formation de la double couche électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Ses travaux l'ont mené à diviser la double couche électrique en deux zones distinctes : la première appelée couche compacte, ou encore couche de Helmholtz ; elle est constituée d'ions hydratés en contact avec la surface de l'électrode. La seconde correspond à la couche diffuse telle que l'ont définie Gouy et Chapman. (Voir la figure 1.3). Ces deux couches sont associées en série, de sorte que la capacité surfacique totale  $C^*$  associée à la double couche électrique s'exprime par

$$1/C^* = 1/C_c + 1/C_d \quad (1)$$

$C_c$  est associée à la couche compacte (la couche de Helmholtz),  $C_d$  est associée à la couche diffuse.

Le modèle de Graham (1947) complète le modèle précédant proposé par Gouy –Chapman-Stern. Il introduit la notion d'ions spécifiquement adsorbés sur l'électrode (voir la figure 1.4).

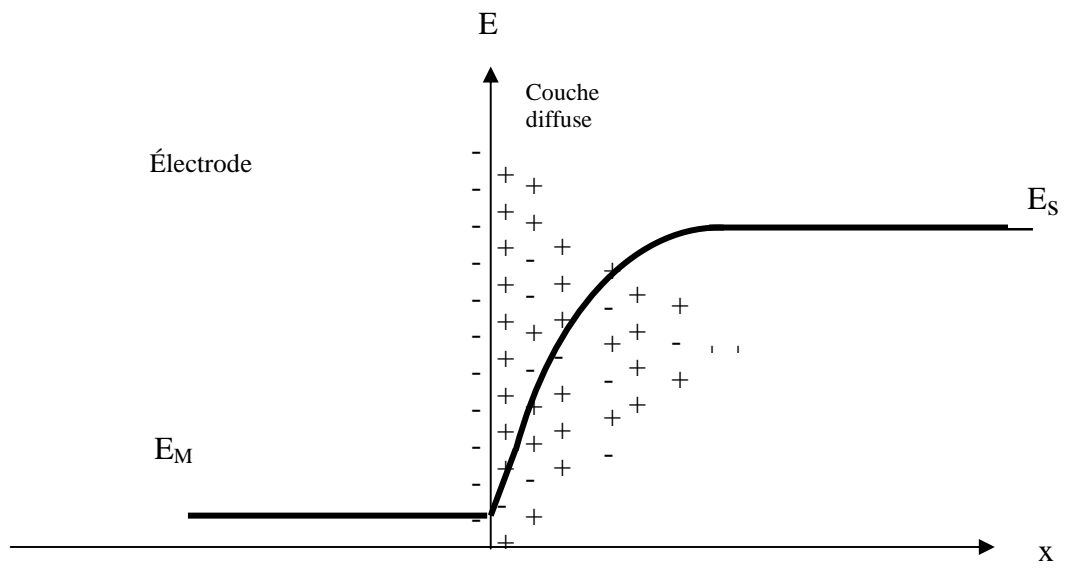
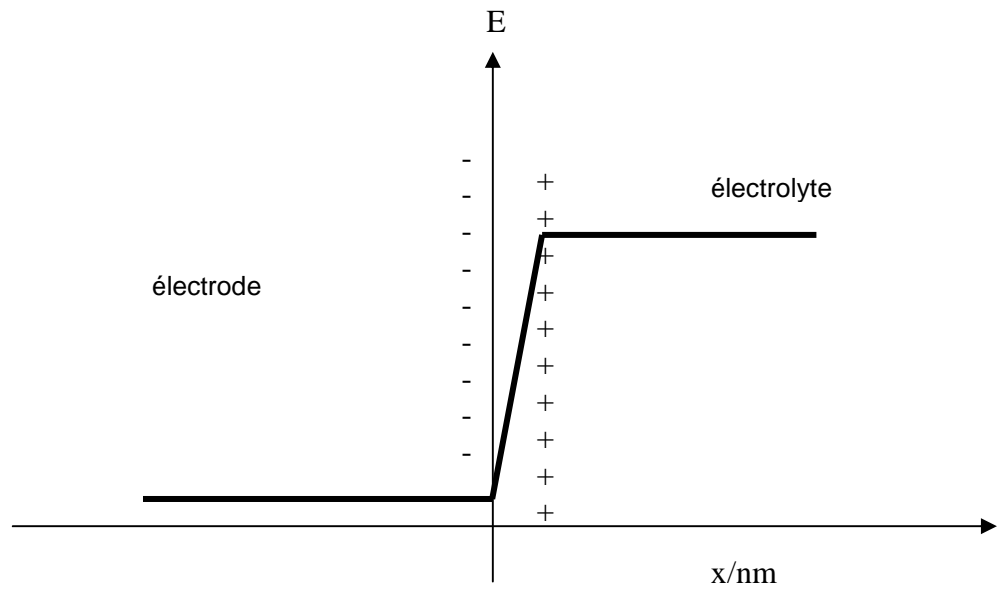


Figure 1.2 : Modèle de la double couche électrique d'après Gouy et Chapman

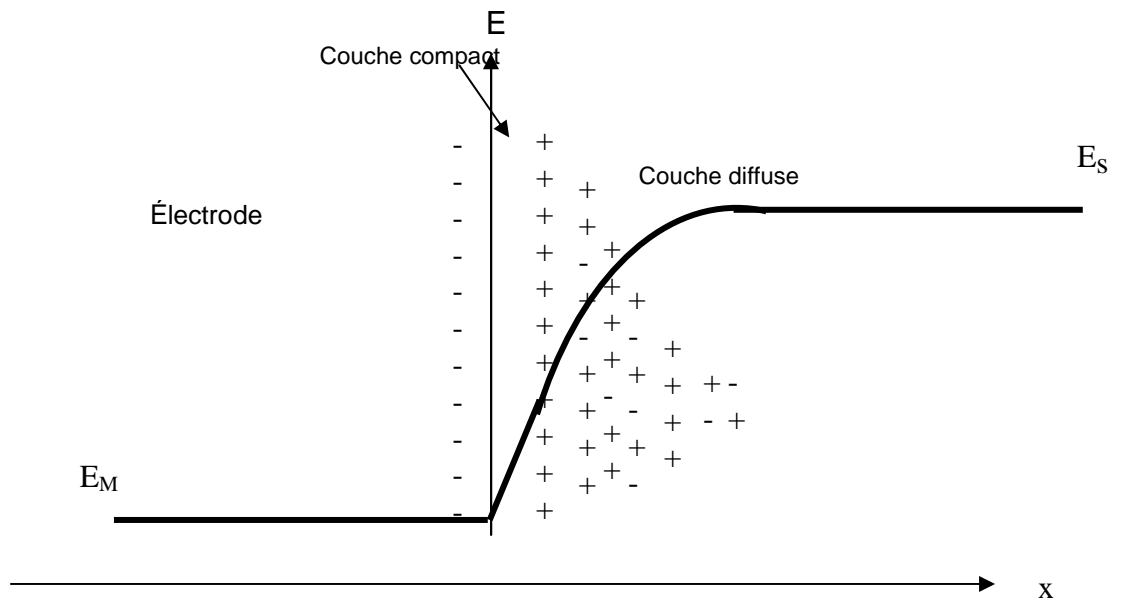


Figure 1.3 : Modèle de la double couche électrique d'après Stern

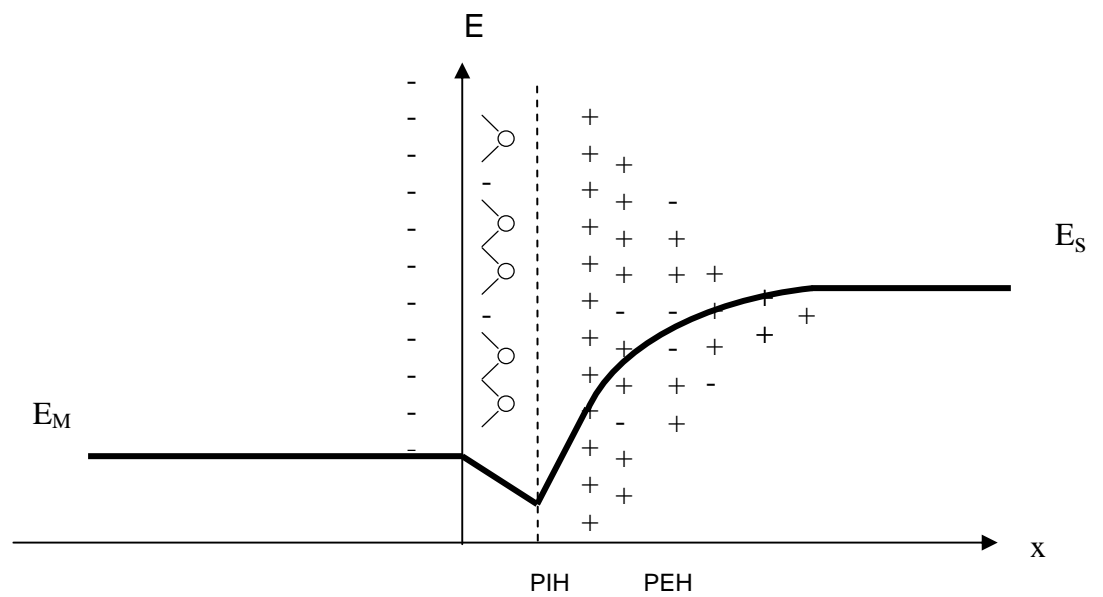


Figure 1.4 : Modèle de la double couche électrique d'après Grahame



### 1.3 Electrode à disque tournant

Dans de nombreuses méthodes électrochimiques, l'électrode indicatrice solution à analyser sont en mouvement relatif. Dans le cas de la technique de l'électrode à disque tournant, la rotation de l'électrode entraîne l'écoulement de la solution.

#### 1.3.1 Définition de l'électrode à disque tournant (EDT)

L'électrode à disque tournant ou EDT (Rotating Disk Electrode ou RDE en anglais) est un outil qui a été utilisé pendant des années en électrochimie [8]. Elle a été historiquement employée pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques [9]. L'électrode à disque tournant est particulièrement bien adaptée à l'étude des phénomènes de transfert de masse. D'une part, elle permet de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transfert (choix de la vitesse de rotation), d'autre part, elle représente, un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon [10].

L'électrode à disque tournant est constituée par un disque en matériau conducteur fixé à l'extrémité d'une tige isolante. Le disque est noyé dans du téflon, dans une résine époxy, ou dans un autre matériau plastique. L'électrode est solidarisée à un moteur, soit directement à l'aide d'un mandrin, soit par l'intermédiaire d'un dispositif de transmission flexible, et mise en rotation [11]. L'électrode tourne dans l'électrolyte en régime laminaire. La rotation aspire le fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale [10]. (voir la figure 1.5)

Les premières recherches principales impliquant des électrodes à disque tournant ont été effectués par Fleischmann et al. vers la fin 1960. D'autres chercheurs ont commencé à utiliser les dispositifs au début des années 80 et ont démontré leur utilité dans les études électroanalytiques et bioélectrochimiques [12].

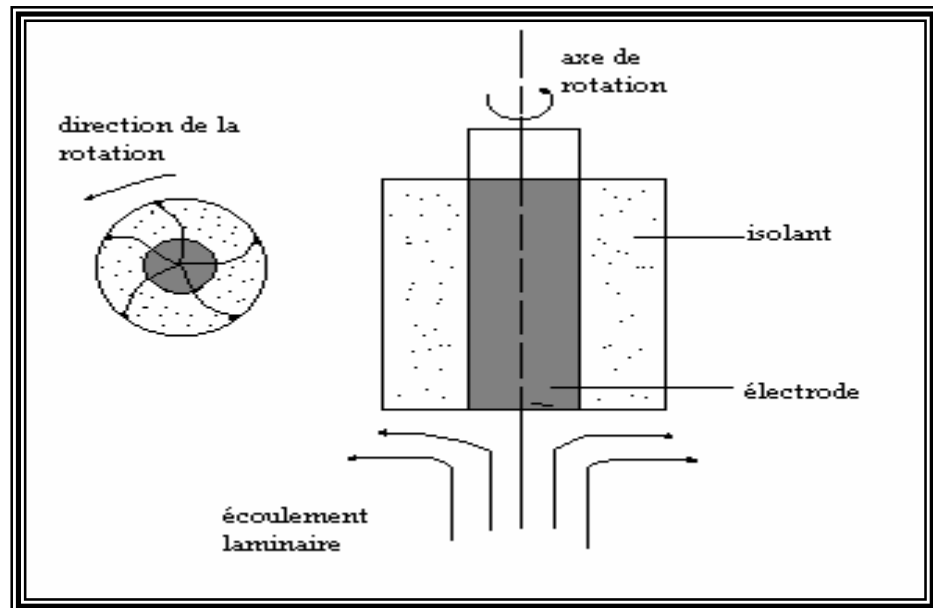


Figure 1.5 : Electrode à disque tournant.

### 1.3.2 Utilité de l'électrode à disque tournant (EDT)

- L'électrode à disque tournant est très importante dans les études électrochimiques car ses conditions hydrodynamiques sont bien connues et son installation expérimentale est simple ; elle est également un des quelques systèmes auxquels une solution non triviale des équations de la mécanique du fluide est possible [13].
- L'électrode à disque tournant assure le transfert convectif des réactifs de la solution vers l'électrode ; les vitesses de transfert de masse à l'électrode sont beaucoup plus grandes que celles résultant de la diffusion naturelle et cette technique, pour laquelle les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de façon rigoureuse, permet la caractérisation des processus électrochimiques (mécanismes et cinétique) aux électrodes [14].
- L'électrode à disque tournant présente aussi l'intérêt de pouvoir analyser en continu une solution circulant dans un circuit [11].
- L'état stationnaire est atteint rapidement et les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision. De plus, la convection maintient la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à la concentration au sein de la solution jusqu'à une distance  $\delta$  de l'électrode

qui correspond à l'épaisseur de la couche de diffusion à l'interface électrode – solution. Il est admis qu'aucun mouvement ne se produit à l'intérieur de cette couche de diffusion et que le transfert de masse s'y effectue uniquement par diffusion. La voltampérométrie hydrodynamique permet donc un transport de matière en régime de diffusion convective stationnaire [11].

- L'électrode à disque tournant permet de fixer l'épaisseur de la couche de diffusion en contrôlant la vitesse de rotation ce qui assure un transport de matière bien déterminé. Le régime stationnaire est obtenu en appliquant un balayage de potentiel très lent. C'est la technique idéale pour déterminer les valeurs des constantes cinétiques de transfert de charge et des coefficients de diffusion des espèces électroactives [15].

### 1.3.3 Condition d'utilisation de l'électrode à disque tournant (EDT) [16].

Le mode de déplacement du fluide en contact avec un disque métallique de rayon  $r$  est caractérisé par le nombre de Reynolds, sans dimension,  $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$  ou  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide.

A partir d'une certaine valeur  $Re_{critique}$  le mode de déplacement du fluide passe d'un régime d'écoulement laminaire décrit par l'équation de Navier- Stokes à un régime d'écoulement turbulent. Tout d'abord c'est le bord du disque qui est le siège de la turbulence. Elle s'étend ensuite à l'ensemble du disque au fur et à mesure que l'on augmente sa vitesse de rotation. Les valeurs critiques du nombre de Reynolds ont été déterminées par de nombreux auteurs. Ils ont constaté que le régime hydrodynamique devient turbulent lorsque  $Re_{critique} \approx 10^5$ . En dessous de la valeur de  $Re_{critique}$  l'écoulement du fluide reste laminaire.

Une autre limite apparaît lorsque  $Re \approx 10$ . L'épaisseur de la couche hydrodynamique limite devient alors comparable à la dimension de la convection naturelle du fluide qui ne peut plus être négligée devant la convection mécanique. Enfin, et pour éviter tout problème supplémentaire, il faut éliminer l'effet de parois et d'autres parties immergées de l'appareillage qui, lorsqu'ils sont placés à proximité immédiate du cylindre tournant, peuvent modifier l'écoulement hydrodynamique du fluide au voisinage du disque en rotation.

### 1.3.4 Equation de diffusion convective

Levich a développé pour la première fois la théorie décrivant le transport de masse pour une électrode à disque tournant [17-20]. Il a établi une formule donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective.

$$|i_l| = 0.62nF C_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (2)$$

$i_l$  : densité de courant limite en  $A.cm^{-2}$

$n$  : nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode.

$F$  : constante de Faraday. ( $96485 C mol^{-1}$ )

$C_x$  : concentration de l'espèce  $x$  en solution ( $mol cm^{-3}$ )

$D_x$  : Coefficient de diffusion de l'espèce  $x$  en ( $cm^2 s^{-1}$ )

$\nu$  : viscosité cinématique de la solution ou se trouve l'espèce  $x$  ( $cm^2 s^{-1}$ )

$\omega$  : vitesse de rotation de l'électrode ( $tr .mn^{-1}$ )

L'équation de Levich montre que la densité de courant limite pour l'électrode à disque tournant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et elle s'applique à une électrode à disque tournant lorsque le transfert de masse limite la réaction. Lorsque le système est simple, cette relation permet, connaissant  $n$ , d'accéder au coefficient de diffusion de l'espèce, ou l'inverse. Lorsque le critère de Levich n'est pas vérifié ( $I_{lim} \neq f(\omega^{1/2})$ ), le système étudié ne correspond pas à un mécanisme redox simple. Ceci peut ainsi traduire l'existence, entre autre, d'une réaction chimique couplée ou d'une succession d'étapes électrochimiques plus ou moins complexes [15].

Le modèle de la couche de diffusion stationnaire conduit à l'équation (2), dans laquelle on peut faire apparaître le coefficient de transfert de masse  $m_x$  ( $cm.s^{-1}$ )

$$I_{lim} = n.F.S.m_x.C_x = \frac{nFSD_x}{\delta_x}.C_x \quad (3)$$

où  $I_{lim}$  est l'intensité du courant limite,

$\delta_x$ , l'épaisseur de la couche de diffusion (cm).

Pour une espèce donnée, à une température donnée et une vitesse donnée, le

coefficient de transfert de masse  $m_x = \frac{D_x}{\delta_x} = 0,620 D_x^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$  est constant.

donc l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst à une électrode à disque tournant est :

$$\delta_x = 1.61 D_x^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (4)$$

Cette équation montre que l'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend pas du rayon du disque. En régime mixte d'activation-diffusion la vitesse de la réaction électrochimique n'est pas gouvernée seulement par le transport de matière, mais elle est également limitée par une réaction de transfert de charge lente. Dans ces conditions, on utilise la relation de Koutecky-Levich (K-L) [18,21-27].

$$1/i = 1/i_k + 1/i_{levich} = 1/i_k + B^{-1} \omega^{-1/2} \quad (5)$$

Avec  $B = 0.620 n F C_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6}$

$i$  : densité de courant total ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$i_k$  : densité de courant cinétique ou densité de courant d'activation ( $A \cdot cm^{-2}$ )

$i_{levich}$  : densité de courant limite de diffusion ( $A \cdot cm^{-2}$ )

Une électrode à disque tournant permet donc d'étudier l'importance relative du transfert de charge et du transfert de masse pour une cinétique sous contrôle mixte. Par exemple, plusieurs laboratoires électrochimiques ont employé la méthode de l'électrode à disque tournant pour étudier la réduction catalytique de l'oxygène, qui a été reconnue comme étant un processus d'électrode des plus compliqués. Les constantes cinétiques de vitesse de la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être facilement obtenues à partir de la courbe de Koutecky-Levich [28].

La méthode de RDE exige que l'électrode soit dans un état d'équilibre, et que la solution ait un écoulement laminaire sur sa surface. Cette condition a limité son application à l'étude des catalyseurs en poudre car ces derniers peuvent montrer de grands courants de remplissage ou écoulement turbulent de l'électrolyte, due à leur superficie élevée. Un effort a été fait afin d'améliorer l'exactitude de la méthode de RDE par balayage linéaire de rotation [27].

### 1.3.5 Application sur une électrode à disque tournant

#### 1.3.5.1. La réduction de l'oxygène sur électrode à disque tournant en acier inoxydable 904L. [14]

Des voltammogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de rotation de l'électrode afin de déterminer le nombre d'électrons échangés par molécule de O<sub>2</sub> réduite sur électrode à disque tournant en acier inoxydable, en contact avec l'eau de mer naturelle à 20° C et en équilibre avec l'atmosphère (Figure 1.6)

On observe des vagues de réduction caractérisées par un potentiel de demi vague de -0.5V dont le courant est limité par le transport de matière dans la solution. La confirmation de cette hypothèse est obtenue par l'analyse de l'évolution du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. La figure (1.7) présente les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation. Elles sont tracées pour trois valeurs de potentiels -0.75, -0.80, -0.85 V .

La variation linéaire de  $i = f(\omega^{1/2})$  indique que le transport des molécules d'oxygène est un facteur limitant de la réaction, dans ce cas l'équation de Levich est valide. L'analyse des résultats selon l'équation de Koutechy –Levich appliquée à la variation du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode pour trois valeurs de potentiels (figure 1.8) apporte des informations sur la cinétique de la réduction.

L'intersection de la droite  $1/i$  en fonction de  $\frac{1}{\omega^{1/2}}$  avec l'axe des ordonnées donne un courant cinétique infini ( $1/i \rightarrow 0, i \rightarrow \infty$ ). Ceci signifie que les processus de réduction sont dominés par la diffusion à ces potentiels. A partir des pentes des droites théoriques et expérimentales, il est possible d'estimer le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène : celles-ci indiquent que le processus est majoritairement une réaction à 4 électrons.

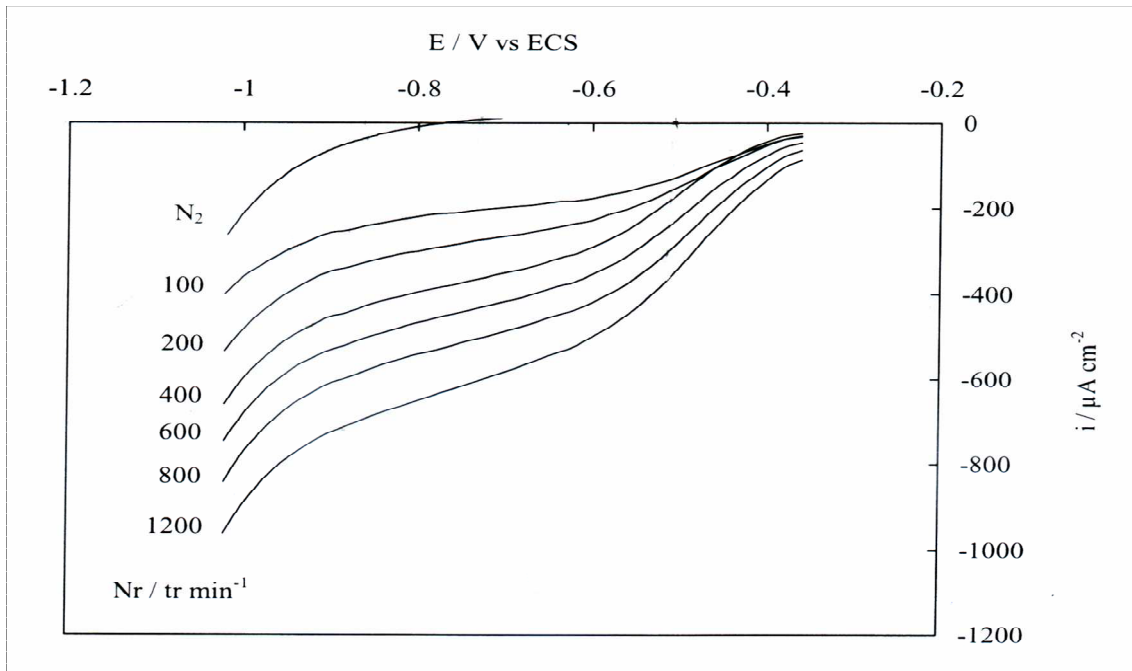


Figure 1.6 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la réaction de réduction de  $\text{O}_2$  sur acier inoxydable 904L pré-réduit, Eau de mer naturelle à  $20^\circ\text{C}$  saturée en air,  $v = 5\text{mVs}^{-1}$ ,  $[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{mol l}^{-1}$ . [14]

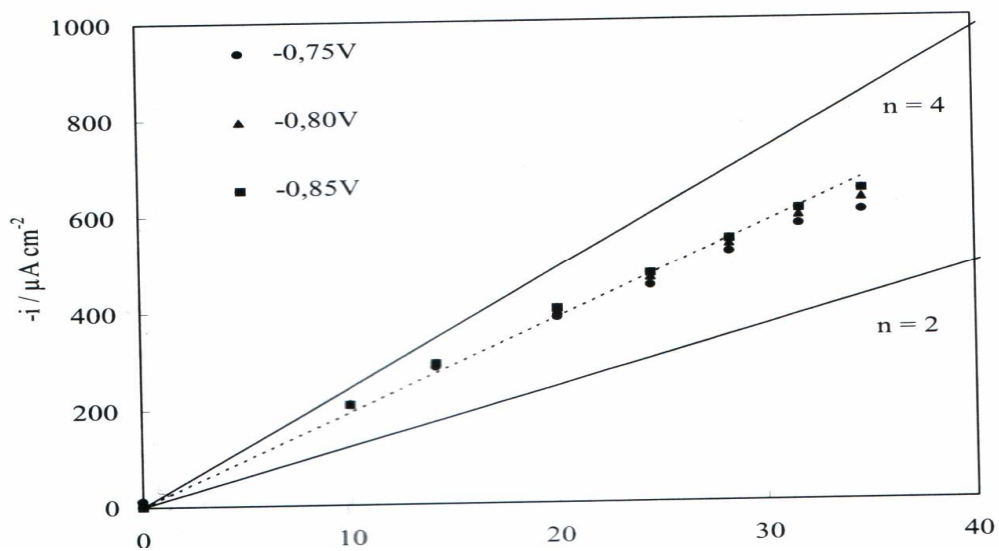


Figure 1.7 : Variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Eau de mer naturelle à  $20^\circ\text{C}$  saturée en air,  $v = 5\text{mVs}^{-1}$ ,  $[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4}\text{mol l}^{-1}$  [14].

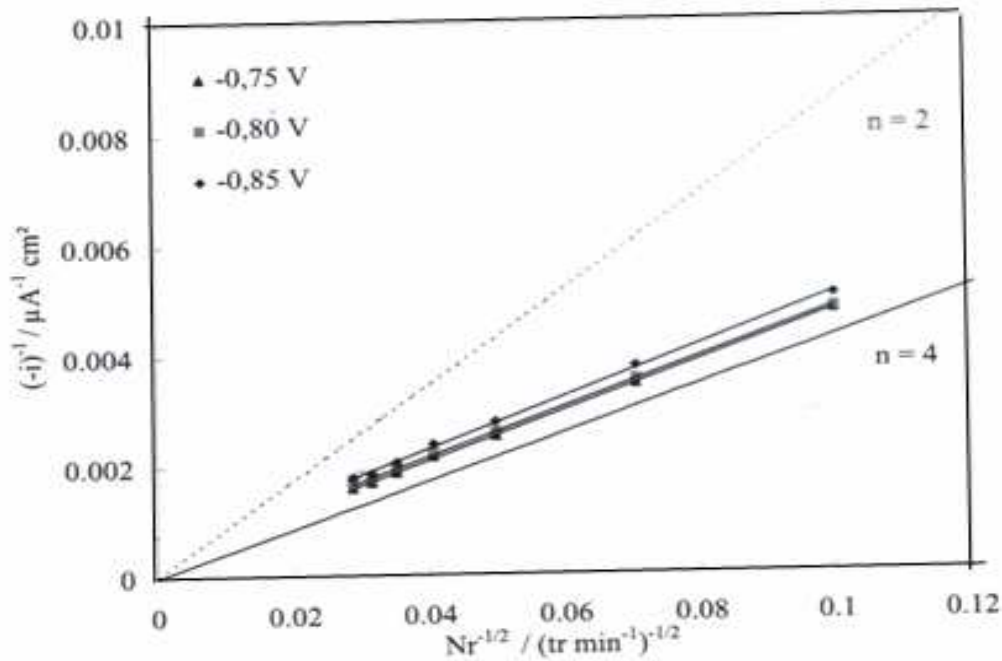


Figure 1.8: Traitement de Koutecky-Levich de la variation du courant de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 904L pré-réduit, en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Eau de mer naturelle à 20° C saturée en air,  $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  [14].

#### 1.4 Différents types d'électrodes à disque tournant :

Nous avons utilisé les électrodes à disque tournant d'or (Au), de platine (Pt), de graphite (C), de titane (Ti), et d'étain (Sn).

##### 1.4.1 Electrode à disque tournant en étain :

Elle se présente sous la forme d'un disque d'étain embouti dans un cylindre de téflon vissable. L'étain est un élément chimique de symbole Sn, son nom d'origine latine (Stannum). Ce métal relativement rare est malléable et ductible ; il est plus dur mais moins dense que le plomb, et sa brillance argentée persiste longtemps quand il est exposé à l'air sec aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur [29]. L'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un semi conducteur de type n, sa conductivité provient de l'existence de défauts, atomes d'oxygène manquants ou atomes étrangers, dans sa structure de base. L'unité de base de la structure cristalline de  $\text{SnO}_2$  est présentée à la figure (1.9). Sa structure est tétraédrique avec deux motifs  $\text{SnO}_2$  par maille.



Cette unité de base est constituée de 6 atomes, 2 atomes d'étain (petits cercles) et 4 atomes d'oxygène (grands cercles) [30]. Les propriétés physiques de l'oxyde d'étain dépendent de changements dans sa structure de base, de la nature et de la concentration d'atomes étrangers incorporés dans le cristal. Les films d'oxyde d'étain ont une conductivité électrique élevée et ils sont transparents dans la région du visible.

D'après B.Correa – Lozano *et al.* [31], ce matériau d'électrode a la propriété d'accumuler les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à la surface de l'électrode. L'oxyde d'étain présente plusieurs avantages. Premièrement, la surtension de dégagement d'oxygène est élevée soit environ 650mV plus élevée que sur platine [32]. De plus, il est stable à haute température et résistant aux acides forts et aux bases fortes à la température de la pièce. Il a une stabilité chimique et électrochimique élevée. Enfin, il a une bonne adhérence sur plusieurs substrats comme par exemple le verre et le métal.

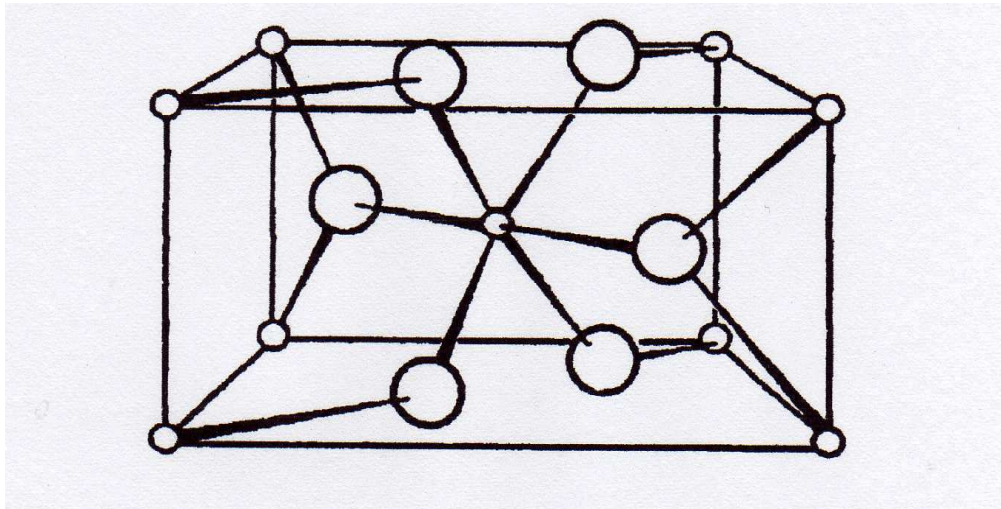


Figure 1.9 : Unité de base de la structure quadratique deux motif par maille de  $\text{SnO}_2$

### 1.4.2 Caractéristiques physico- chimique de l'étain :

Caractéristiques	Etain
Masse atomique	118,710
Numéro atomique	50
Rayon atomique (nm) (Van der Waals)	0,162
Rayon ioniques $\text{Sn}^{+2}$ , $\text{Sn}^{+4}$ (nm)	0,112 ; 0,070
Température de fusion (°C)	231,93
Température d'ébullition (°C)	2602
Structure cristalline	Tétragonal
Energie d'ionisation (Kcal / mol),	
Première ionisation $E_1$ (ev)	7,3439
Deuxième ionisation $E_2$ (ev)	14,63225
Potentiel Redox (électrode normale à $\text{H}_2$ ),	
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ (V/ ENH)	0,151
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ (V/ENH)	0,666
Conductivité thermique (W /m K à 27°C)	$8,695 \cdot 10^6$
Conductivité électrique $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ à 273 K	$11,5 \cdot 10^{-8}$
Résistivité électrique $\Omega \cdot \text{m}$ à 273 K	0,227
Chaleur spécifique (J / g K à 25°C)	1,96
Electronégativité : échelle Pauling	7,26
Densité (g / $\text{cm}^3$ à 25°C)	

### 1.5 Propriétés électrochimiques du cuivre

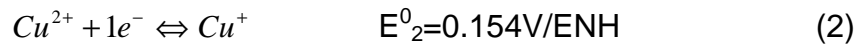
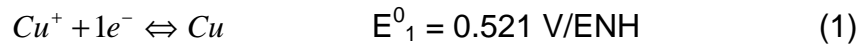
#### 1.5.1 Données électrochimiques

Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, ou sous forme ionique avec deux états d'oxydation :

Il existe le cuivre (I) et le cuivre (II). Il existe également une forme instable du cuivre (III).

En solution aqueuse, les espèces chimiques de l'élément Cu les plus courantes sont Cu (cuivre métallique),  $\text{Cu}^+$  (ion cuivreux) et  $\text{Cu}^{2+}$  (ion cuivrique).

Les équilibres électrochimiques entre ces différentes espèces en solution dans l'eau sont représentés par les équations suivantes:



Les potentiels d'équilibre des deux réactions précédentes sont donnés par la loi de Nernst :

$$E_1 = E_1^0 + 0.06 \text{ Log } [Cu^+] \quad (3)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (4)$$

L'ion  $Cu^+$  a un caractère amphotère d'oxydo-réduction car il est oxydant par rapport au cuivre, dans le premier équilibre, mais réducteur par rapport à  $Cu^{2+}$ , dans le second équilibre. Un tel ion est capable de se dismuter sous certaines conditions et est donc peu stable en solution aqueuse, du moins, en absence de complexant, tel que l'ion chlorure. La dismutation de  $Cu^+$  s'écrit:



On définit la constante de dismutation  $K$  de l'équilibre (5) par :

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} \quad (6)$$

Pour que cette dismutation ait lieu, il faut que l'équilibre (5) soit favorisé dans le sens direct c'est-à-dire, il faut que  $E_1$  soit supérieur à  $E_2$  :

$$0.521 + 0.06 \text{ Log } [Cu^+] > 0.154 + 0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (7)$$

$$0.06 \text{ Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 0.367 \quad (8)$$

$$\text{Log } \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 6.1 \quad (9)$$

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 10^{6.1} \quad (10)$$

$$K < 1.3 \cdot 10^6$$

La condition de dismutation est  $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} < 1.3 \cdot 10^6$

La présence d'un complexant peut stabiliser l'ion  $Cu^+$  car cette complexation abaisse tant la concentration des ions cuivreux que le rapport  $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}$  ne vérifie plus la condition de dismutation.

### 1.5.2 Caractères des sels du cuivre et de ses complexes :

Le cuivre forme deux grandes séries de composés ; les composés cuivreux ou cuivriques dans lesquels le nombre d'oxydations du cuivre est respectivement +I ou +II.

#### 1.5.2.1 Les sels cuivreux :

Ils sont généralement blancs, insolubles dans l'eau (chlorure, bromure, iodure, cyanure ou sulfite), ou décomposé par elle (sulfate, acétate). Dans ce dernier cas, l'ion cuivreux se dismute suivant la réaction :



Les sels cuivreux s'oxydent facilement, parfois par simple action de l'air (plus précisément de l'oxygène présent dans l'air) ; ainsi  $CuCl$  blanc neige, bleuit rapidement à l'air par suite de son oxydation en chlorure cuivrique [33].

#### 1.5.2.2 les sels cuivriques

La coloration des sels cuivriques anhydres dépend de la nature de l'anion. Ex :  $CuCl_2$  est jaune- brun,  $CuBr_2$  est noir,  $CuF_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $Cu(NO_3)_2$  sont blancs. Cristallisés sous forme d'hydrates ou en solution aqueuse diluée, ceux dont l'anion est incolore présentent par contre une coloration bleue caractéristique qui est celle du cation cuivrique solvaté  $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$  [33].

### 1.5.3 Complexants du cuivre

#### 1.5.3.1 Complexes du cation cuivreux $\text{Cu}^+$

Les sels cuivreux (tels que ceux mentionnés précédemment) forment facilement des ions complexes par action de certains réactifs dans lesquels ils se dissolvent [34] mais généralement ces complexes (de l'ion cuivreux  $\text{Cu}^+$ ) sont peu stables [35].

#### 1.5.3.2 Complexes du cation cuivreux $\text{Cu}^{2+}$

Le cuivre donne de nombreux complexes de coordinence 3, 4 ou 6

Exemple :

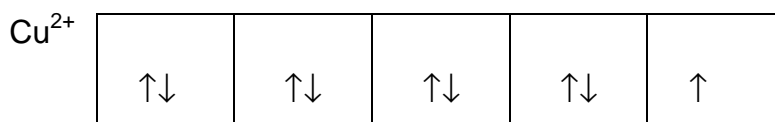
- a) Ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  a déjà été rencontré à l'état solide
- b)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$  avec possibilité de neutralisation par un groupe quelconque.
- c)  $[\text{CuX}_n]^{(n-2)-}$ ,  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CuF}_3]^-$ .

Dans les complexes avec le chlorure, ce chlorure peut être remplacé par une molécule d'eau  $[\text{CuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(n-2)-}$   $n+m=4$

Ces molécules sont de coordinence 4 et de structure  $\text{dsp}^2$ , le cuivre est au centre d'un carré dont les sommets sont occupés par les donneurs (molécules ou éléments qui se lient en donnant un doublet à l'ion cuivrique).

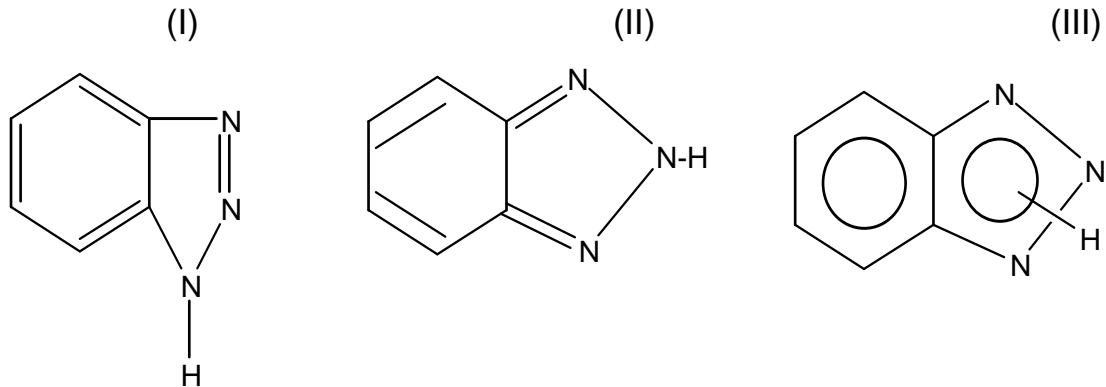
Dans la case 3d, il ya 9é les électrons vont être donnés par paire par les molécules qui se lient et ils vont venir se placer de la manière suivante :

1 doublet en position 3d et 4s et 2 doublets en position 4p. On a de bonnes raisons de penser que l'électron célibataire de  $\text{Cu}^{2+}$  vient occuper la 3<sup>eme</sup> case 4p où il reste célibataire.



### 1.6 Généralités sur le benzotriazole

Le benzotriazole est un composé organique de formule brute  $C_6H_5N_3$ . Il existe selon les formes tautomères suivantes [36] :



(I) est la forme la plus courante.

Sa solubilité dans l'eau pure est de 20 g/l à 25°C et son point de fusion est de 98°C.

La constante d'acidité du BTAH est  $pK_a = 8.50 \pm 0.05$  et le produit de solubilité du complexe de cuivre (I)-BTAH est  $pK_s = 19$  [36].

Le benzotriazole (BTAH) est un des inhibiteurs organiques les plus utilisés. La première utilisation de benzotriazole remonte à *Poter* en 1947 [37]. Le mécanisme de son action est la nature des films protecteurs formés qui a fait l'objet de plusieurs recherches. La majorité des travaux affirme la formation d'un film chimisorbé sur le cuivre lors de son contact avec la solution corrosive.

Le benzotriazole est utilisée en archéologie pour la conservation des objets anciens notamment les bronzes et dans les industries pour les transports ou le stockage du cuivre et ses alliages [38]. L'application la plus importante du benzotriazole est de réduire la corrosion du cuivre immergé dans des solutions aqueuses, dans les systèmes de refroidissement à circulation d'eau [39].

## CHAPITRE 2 METHODES D'ETUDES

### 2.1 Introduction

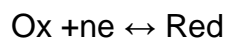
Une méthode électroanalytique consiste, soit à imposer un potentiel électrique, soit à faire passer un courant imposé (on ne peut jamais faire les deux simultanément si on cherche une certaine durée d'expérience observable...), entre deux électrodes plongées dans un milieu gazeux, liquide ou solide contenant la substance à analyser, seule ou avec d'autres .

La méthode électroanalytique utilisée dans le cadre de notre travail est la voltammétrie sur électrode à disque tournant. Cette méthode a pour but de déterminer les différentes étapes de la réduction de cuivre (II) sur une électrode métallique à disque tournant et de calculer la concentration de l'espèce électroactive. Afin d'atteindre ce but, on doit procéder à l'étude des différents paramètres influençant la réduction électrochimique :

- Le potentiel de l'électrode de travail ou la densité de courant,
- La nature de l'électrode,
- La concentration du réactant,
- La nature de l'électrolyte support,
- La température.

Dans notre travail, on a choisi la voltammétrie sur électrode à disque tournant en régime stationnaire. Cette technique est décrite dans le cas d'un mécanisme redox réversible et d'un mécanisme redox irréversible. Nous rappelons à cet effet la définition de la réversibilité d'un processus électrochimique [15].

Soit la réaction redox initiée dans le sens de la réduction, dont la vitesse  $v(t)$  est la somme des vitesses des réactions partielles de réduction  $v_r(t)$  et d'oxydation  $v_o(t)$  :



- La réaction est cinétiquement réversible lorsque sa vitesse  $v(t)$  est faible devant les vitesses des réactions partielles  $v_r(t)$  et  $v_o(t)$  :  $v_o(t) \gg v(t)$  et  $v_r(t) \gg v(t)$ , d'où  $v_r(t) \approx v_o(t)$  ;
- elle est cinétiquement irréversible lorsque la vitesse partielle dans le sens de la réduction est très supérieure à la vitesse partielle dans le sens de l'oxydation :  $v_r(t) \gg v_o(t)$  , d'où  $v(t) \approx v_r(t)$  ou vice versa.

## 2.2 La voltammétrie

La voltammétrie est une technique électrochimique qui exprime la relation entre le courant mesuré et le potentiel imposé à une électrode. La réponse obtenue est appelée voltampérogramme ou voltammogramme. Son tracé renseigne, d'après sa forme, sur les propriétés du système électroactif étudié. Le balayage de potentiel à une électrode indicatrice de faible superficie permet alors de déterminer des caractéristiques courant – potentiel tout en conservant le système sans modification de sa composition.

La forme de la réponse voltampérométrique dépend du régime de transfert de matière choisi. L'apport de matière à l'électrode se fait par migration (cas d'une espèce chargée dans un champ électrique), par diffusion ou par convection. On peut s'affranchir du transfert de matière par migration en ajoutant un électrolyte support en concentration suffisante dans le milieu. Le régime de transfert dépend alors essentiellement de deux paramètres : la présence ou non d'un mouvement de l'électrode par rapport à la solution et la géométrie de l'électrode. En l'absence de mouvement relatif de l'électrode par rapport à la solution électrolytique, l'apport de matière à l'électrode est régi par la diffusion naturelle tandis que dans le cas d'un mouvement électrode – solution (électrode tournante et solution initialement non agitée), l'apport de matière se fait par diffusion-convection. Les techniques les plus utilisées sont l'emploi d'électrodes à disque tournant ou à goutte de mercure tombante, mais ces techniques ne permettent l'analyse électrochimique que de solutions liquides à pression atmosphérique. [40]

En voltammétrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant  $i$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$ . Le courant



$i$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique,  $i_f$ , et le courant capacitif,  $i_c$  ;

$$i = i_f + i_c$$

Le courant faradique  $i_f$  résulte des réactions électrochimiques des espèces à analyser à l'interface électrode /solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode /solution
- la vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons
- la vitesse du processus faradique est déterminée par l'étape la plus lente.

Le courant capacitif  $i_c$  est dû à la charge du condensateur représenté par la double couche électrique. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps, et de la composition du milieu mais non de la concentration du composé analysé.

Lorsque le courant qui traverse l'interface est nul ( $i=0$ ), le potentiel de l'électrode prend une valeur particulière,  $E_{\text{eq}}$ , appelée potentiel d'équilibre ; ce dernier est exprimé par la loi de Nernst :  $E(i=0) = E_{\text{eq}} = E_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)_{\text{el}}}{(Red)_{\text{el}}}$

Où  $(Ox)_{\text{el}}$  et  $(Red)_{\text{el}}$  sont respectivement les activités de l'oxydant et du réducteur à la surface l'électrode .

On définit alors la surtension  $\eta = E(i) - E_{\text{eq}}$

Dans la pratique nous assimilons la notion de polarisation et la notion de surtension.

De ce fait, on distingue différents types de polarisation, les plus importants sont :

- la polarisation d'activation ou de transfert de charge qui correspond à une cinétique limitée par le transfert des électrons des atomes du métal aux ions et vice versa. Elle est caractéristique de l'ion qui se dépose ou qui passe en solution.
- la polarisation de concentration ou de diffusion qui correspond à une cinétique limitée par la diffusion d'espèces chimiques de la solution vers l'interface métal / solution ou inversement. Elle est caractérisée par un courant limite de diffusion  $i_l$ .
- la polarisation de résistance qui s'explique par la formation d'un film à la surface du métal, quelque soit sa nature, solide ou gazeuse. Ce film introduit une résistance supplémentaire. Ces différents types de polarisation peuvent intervenir en même temps, mais en général l'un d'eux est prédominant.

### 2.3 Interprétation des mesures voltammétriques [41]

Pour les systèmes simples, par exemple une solution contenant un composé Ox qui est réduit en Red, deux lois fondamentales permettent de comprendre et de quantifier les relations  $i = f(E)$  observées durant une expérience voltammétrique ; il s'agit de :

- la thermodynamique des réactions de transfert de charge.
  - la théorie de la diffusion des espèces en réponse à un gradient de concentration.
- Fréquemment d'autres processus doivent être pris en considération, en particulier :
- la cinétique des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert de charge.

Ceci est illustré ci-dessous par la discussion de l'interprétation des voltamogrammes obtenus pour un système Ox + né → Red réversible, C'est-à-dire dans des conditions où la diffusion du composé est l'étape limitante, et pour la

mesure de la concentration d'un métal  $M^{n+}$  formant un complexe ML en solution et réductible en Mo respectivement.

#### 2.4 La voltammétrie sur électrode à disque tournant : Régime stationnaire

Un régime stationnaire est observé lorsque, pour une variable d'entrée imposée (potentiel ou intensité), la variable de sortie (intensité ou potentiel) ainsi que les concentrations des espèces électroactives sont invariantes avec le temps. La concentration des espèces électroactives en solution est uniquement fonction de la distance à l'électrode, tandis que celle des espèces adsorbées est constante [15].

Le but d'une étude cinétique d'une réaction électrochimique est la détermination de son mécanisme de réaction et la quantification de ses paramètres cinétiques de transfert de charge (les valeurs des constantes cinétiques) et de transfert de masse (les coefficients de diffusion des espèces électroactives).

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel (LSV : linear sweep voltammetry) en combinaison avec une électrode à disque tournant (RDE) est une technique puissante pour fournir des informations sur le mécanisme et la cinétique d'une réaction électrochimique [42]. L'avantage de cette méthode est que l'on peut contrôler l'apport de matière qui se fait par diffusion- convection hydrodynamique. Dans le cas d'une oxydation, si le potentiel imposé est suffisamment grand, le courant atteint une valeur limite correspondant à une limitation du processus électrochimique par l'apport de matière à l'électrode par diffusion –convection. Le courant limite (anodique ou cathodique) que l'on mesure sur le palier horizontal de courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode [43].

Différentes méthodes existent pour extraire les valeurs numériques des paramètres de processus à partir des courbes de polarisation. La méthode graphique de Levich est fréquemment employée pour déterminer les paramètres de transfert de masse : la pente d'une courbe de courant limite en fonction de la

racine carrée de la vitesse de la rotation de l'électrode est proportionnelle au coefficient de diffusion.

Dans des situations pratiques, l'observation expérimentale d'un courant limite peut être parfois masquée par d'autres réactions et dans ce cas la méthode de Levich ne peut pas être employée [42]. Pour calculer les paramètres de transfert de charge, une courbe du logarithme naturel de la densité du courant en fonction de potentiel, connue comme courbe de Tafel, est souvent construite.

Pour déterminer la densité de courant de transfert de charge à partir de la densité de courant mesurée, différentes méthodes existent, comme la méthode de Koutecky-Levich.

## CHAPITRE 3

### Techniques et conditions expérimentales

#### 3.1 Chaîne électrochimique

Notre travail a été effectué au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué d'un potentiostat PGP 201 piloté par le logiciel Voltmaster 4.0. La chaîne électrochimique est représentée par la figure (3.1).

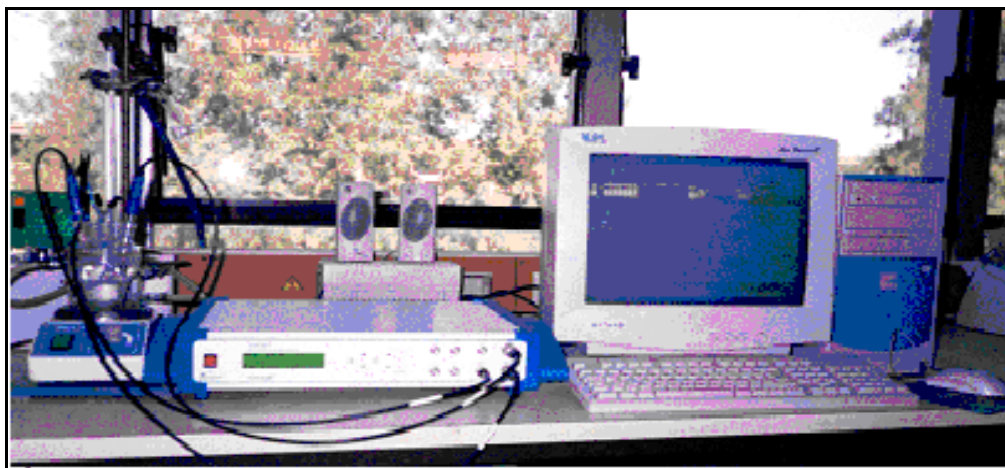


Figure (3.1) : Photographie de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer Analytical.

#### 3.2 La cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre pyrex thermostatable de contenance 250 mL, à double paroi. Elle est de forme cylindrique, munie d'un couvercle à cinq entrées permettant l'accès de l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode). Les deux autres entrées servent à introduire un thermomètre et le flexible à gaz.

#### 3.3 Montage à trois électrodes

Deux types de montages électriques peuvent être utilisés en électrochimie : le montage à deux électrodes (une électrode de travail et une électrode de référence) ;

ce type de montage est utilisé en milieu très conducteur ou lorsque la réaction d'électrode génère un courant extrêmement faible [44]. Dans les autres cas, un montage à trois électrodes (électrodes de travail, de référence et auxiliaire) est nécessaire pour minimiser la chute ohmique et déterminer correctement le potentiel de l'électrode de travail.

Les courbes intensité-potentiel correspondent à la mesure du courant électrique circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode et du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

### 3.3.1 Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire (contre-électrode) utilisée est une plaque de platine de forme carrée de dimension (8mm× 8mm), (XM 140). de marque Radiometer, type XM 110.

L'électrode de platine sert au passage du courant, elle est inerte et permet l'échange électronique dans le circuit.

### 3.3.2 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), de marque Radiometer, type XR 110 dont le potentiel réversible d'équilibre est de 0.2412V par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène , ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

### 3.3.3 Electrode de travail

L'électrode de travail, siège des réactions étudiées est un disque d'étain embouti dans un cylindre de téflon vissable sur l'électrode tournante.

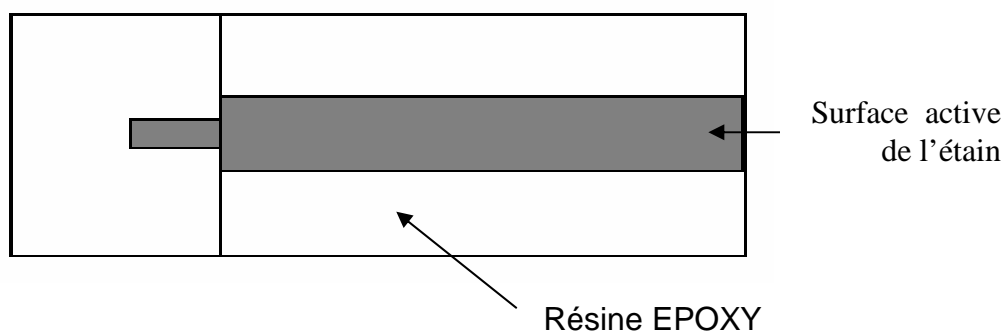


Figure (3.2) : Schéma de l'électrode de travail.

### 3.4 Préparation des échantillons

Afin d'avoir une surface reproductible, l'échantillon est poli à l'aide d'une polisseuse Presi type Mecapol 2B, sous un filet d'eau pour éviter l'échauffement du disque, avec du papier abrasif de granulométries décroissantes 800 et 1200. Le polissage est ensuite affiné sur feutrine au moyen d'une suspension d'alumine de 1  $\mu\text{m}$ . Après polissage, l'échantillon est rincé à l'eau puis à l'eau bidistillée avant chaque essai.

### 3.5 Courbes de polarisation potentiodynamique :

La densité de courant mesurée en fonction de potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions des électrodes.

Une courbe de polarisation potentiodynamique est obtenue en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, une rampe de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et en mesurant le courant circulant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

### 3.6 Conditions de travail

#### 3.6.1 Solution

Notre étude a été réalisée en solution aqueuse de chlorure de sodium 3% ( $\approx 0.5\text{M}$ ). Cette solution a été préparée à partir de NaCl (produit Fluka), avec une pureté de 99.5 %, et d'eau bidistillée. La solution de sulfate de cuivre est préparée à partir d'un produit Fluka, avec une pureté de 99%. Le volume de la prise d'essai est de 100 ml.

#### 3.6.2 Temps d'immersion

Avant chaque essai électrochimique, les échantillons sont immergés dans la solution pendant 20 minutes, temps au bout duquel le potentiel libre se stabilise et les ions s'adsorbent sur la surface d'électrode.

#### 3.6.3 Vitesse de balayage

Les courbes voltammogrammes ont été tracés avec une vitesse de 10 mV/s. Cette vitesse de balayage du potentiel assure un régime stationnaire.

#### 3.6.4 Vitesse de rotation de l'électrode de travail

Pour nos essais, nous avons retenu la vitesse optimum de l'électrode qui est de 2000 t /min. Pour cette valeur, l'électrode tournante agite le milieu sans provoquer un changement de processus électrochimique au cours des essais.

#### 3.6.5 Température de travail

La réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  a été étudiée entre 25 et 55°C.

#### 3.6.6 Dégazage

Pour les mesures réalisées en milieu désaéré, le dégazage de la solution a été effectué par un barbotage d'azote à fort débit dans la solution pendant 15 minutes pour chasser l'oxygène dissous dans la solution. Ceci est nécessaire car l'oxygène est une substance électroactive.

#### 3.6.7 Le benzotriazole

Le benzotriazole (BTAH) de marque Aldrich a une pureté égale à 99%. Il a été employé à la concentration de  $10^{-3}\text{M}$  pour étudier son influence sur l'évolution des courbes de réduction cathodique du cuivre (II).



## CHAPITRE 4

### Résultats et discussion

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : la première partie est consacrée à l'étude de la réduction cathodique du cuivre (II) dissous dans une solution aqueuse de NaCl 3% , en absence et en présence de benzotriazole (BTAH), sur différentes électrodes à disque tournant (Graphite (C), titane (Ti), or (Au), platine (Pt), étain (Sn)) ; la seconde partie présente les résultats de la réduction du cuivre(II) au contact d'une solution aqueuse de NaCl 3%, en absence et en présence du benzotriazole, mais uniquement sur électrode à disque tournant d'étain ; les influences de la vitesse de rotation de l'électrode tournante d'étain, de la concentration de l'espèce électroactive ( $\text{Cu}^{2+}$ ), de la température (entre 25 et 55°C) et du benzotriazole sur l'évolution des courbes de réduction cathodiques sont mises en évidence.

#### 4.1 Réduction du cuivre (II) sur différentes électrodes tournantes

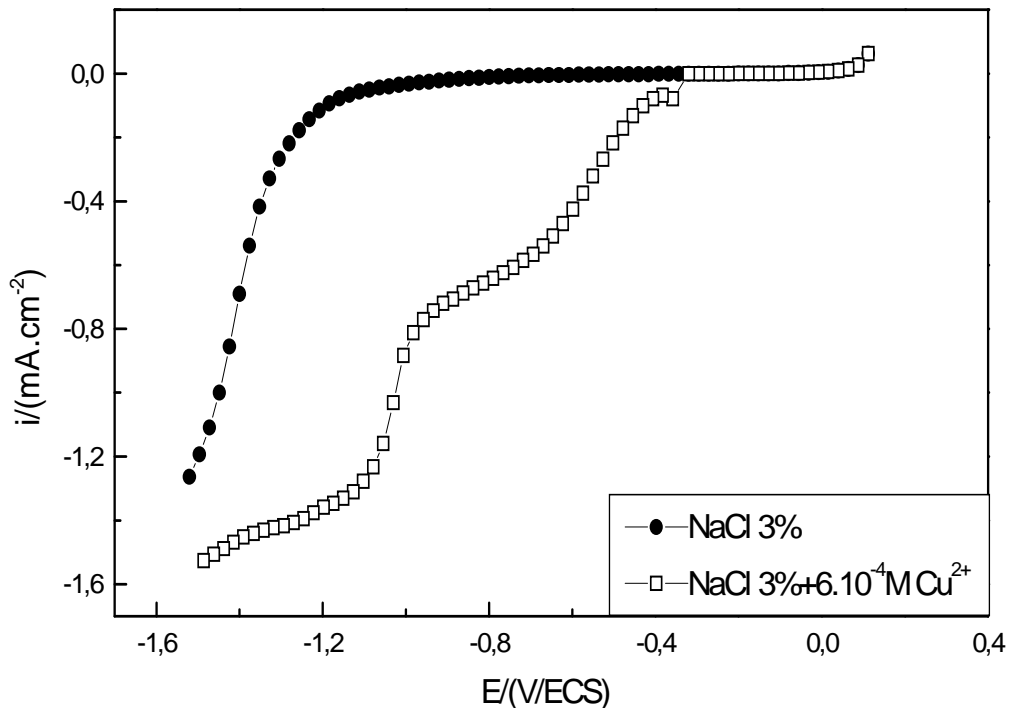
Cette partie est consacrée à l'étude de la réduction du cuivre (II) dans une solution aqueuse de NaCl 3% en absence et en présence de benzotriazole sur différentes électrodes à disque tournant (Graphite (C), titane (Ti), or (Au), platine (Pt), étain (Sn)).

Les voltammogrammes de la réduction cathodique du cuivre (II) dissous dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 3%, sur différentes électrodes à disque tournant ont été enregistrés, à 25°C, en milieu non désaéré, en absence et en présence de benzotriazole (BTAH).

##### 4.1.1 Réduction du cuivre(II) en absence de BTAH

Nous donnons ci-dessous les courbes de voltammétrie linéaire de la réduction cathodique de  $\text{Cu}^{2+}$   $6.10^{-4}$  M, dans une solution aqueuse de NaCl 3% en absence de benzotriazole, à 25°C et 2000 tr/m in , sur électrodes à disque tournant de différentes natures.

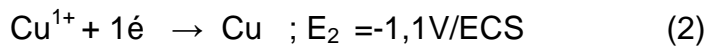
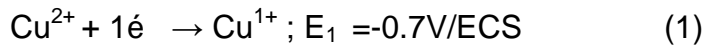
#### 4.1.1.1 Réduction du cuivre (II) sur graphite



**Figure (4.1) :** Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et de NaCl 3% seul (blanc) sur électrode à disque tournant de graphite ; 25° C, 2000 tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.1) montre que l'électrode à disque tournant de graphite, dans une solution aqueuse non désaérée de NaCl 3%, à 25° C, offre un intervalle de polarisation idéale de plus de 1V d'étendue, allant de + 0.0 à - 0.8V/ECS. Cette large fenêtre électrochimique permet le dosage de beaucoup de substances électroréductibles.

La surtension de réduction du dioxygène dans une solution aqueuse non désaérée de NaCl 3%, sur cette électrode est très élevée ; autrement dit, il n'est pas nécessaire de barboter un gaz comme le diazote ou l'argon pour débarrasser la solution du dioxygène dissous, car la réduction de ce dernier ne gêne pas la réduction de l'espèce chimique étudiée. Cette figure montre également que la réduction de cuivre (II) se fait en deux vagues successives, de potentiel de demi vague de -0,7 et -1,1 V/ECS. Ces deux vagues pourraient correspondre aux équations :



#### 4.1.1.2 Réduction du cuivre (II) sur titane

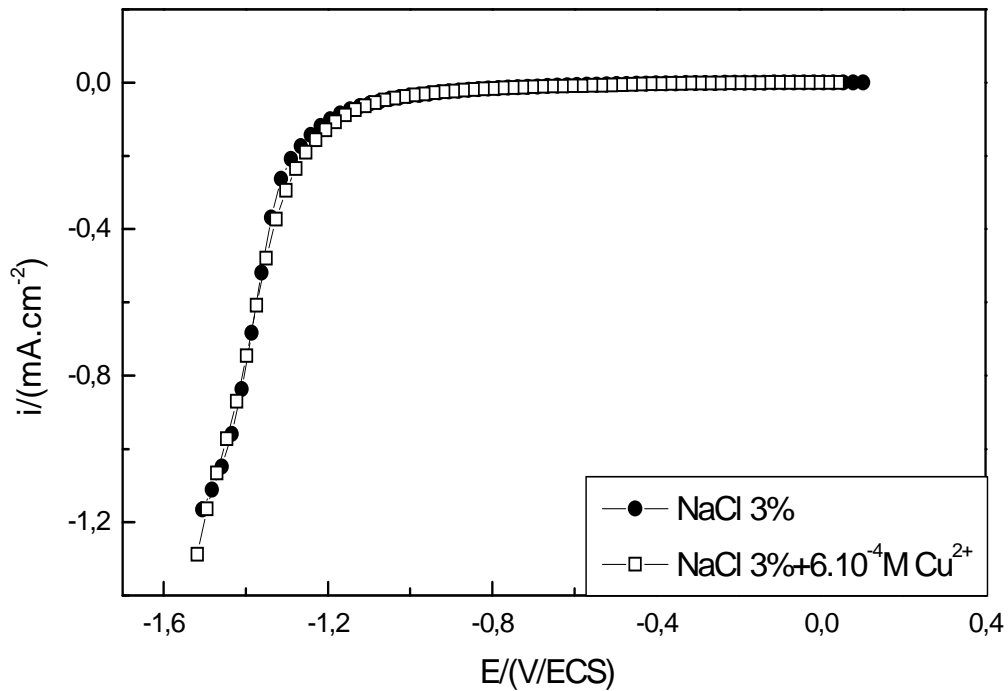


Figure (4.2) : Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant de titane; 25°C, 2000 tr/min,  $v=10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La superposition des voltammogrammes linéaires de Cu (II) et du blanc dans la figure (4.2) montre que le cuivre (II), à la concentration de  $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , n'est pas électroactif sur titane, dans une solution aqueuse non désaérée de NaCl 3%, à 25°C.

Une large fenêtre électrochimique existe à l'interface Ti / NaCl 3 %. Cette observation peut être mise à profit pour le dosage d'autres ions que  $\text{Cu}^{2+}$ .

La surtension de réduction du dioxygène sur cette interface est très négative, par conséquent, la présence du dioxygène dissous ne gêne pas les électroréductions dans cette fenêtre électrochimique.

#### 4.1.1.3 Réduction du cuivre (II) sur or

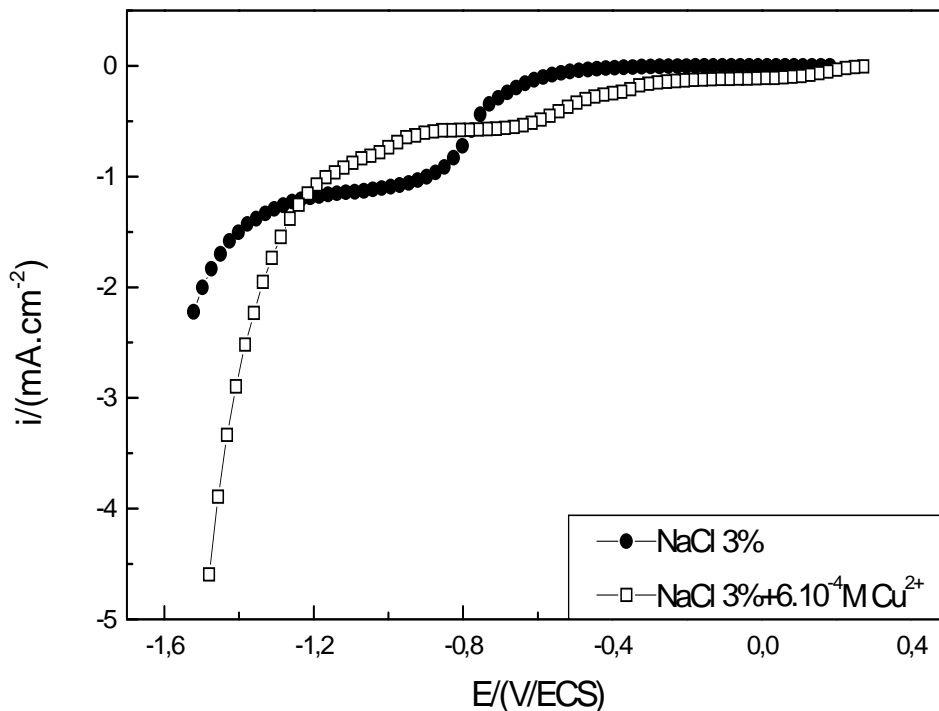


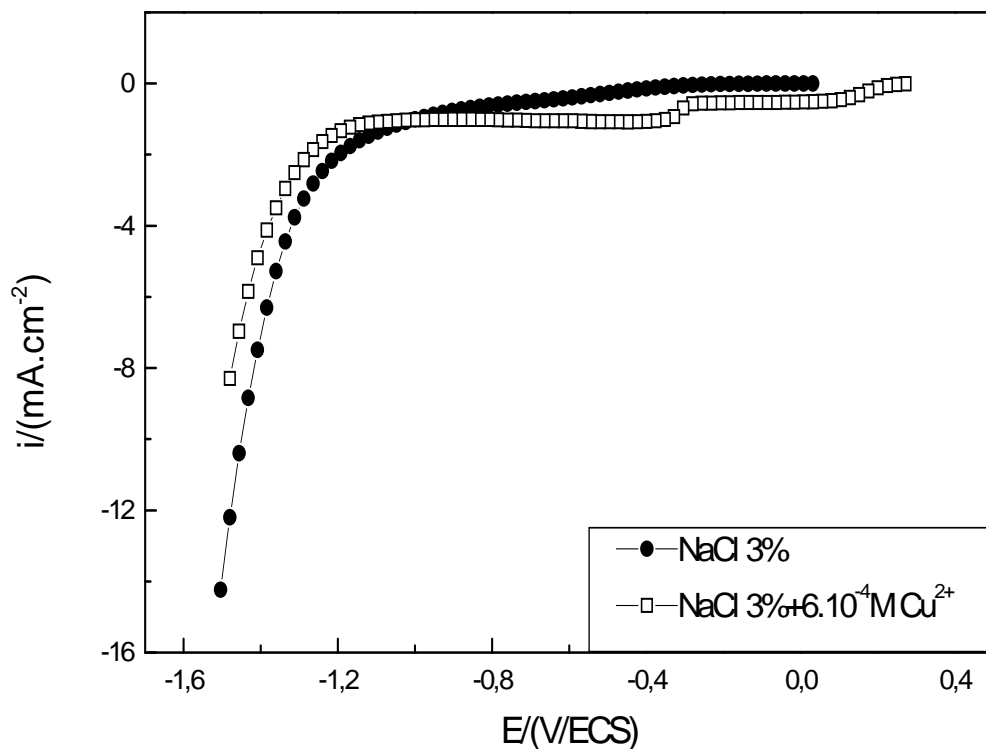
Figure (4.3) : Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant d'or; 25°C, 2000 tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.3) montre que la surtension de réduction du dioxygène dissous dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 3%, sur électrode d'or, à 25°C est plus faible que sur le graphite ou le titane. Deux conséquences importantes à cette facilité de réduction du dioxygène dissous sur or peuvent être tirées :

- Le dosage quantitatif de  $\text{O}_2$  dans l'eau de mer est possible sur électrode d'or.
- La détermination quantitative des ions cuivriques dans l'eau de mer est gênée par la présence de  $\text{O}_2$  ; dans ce dernier cas, le barbotage d'azote est nécessaire.
- La réduction des ions cuivriques sur électrode d'or conduit à un dépôt de cuivre sur cette dernière ; par conséquent, la nature de l'électrode évolue graduellement en fonction du potentiel appliqué ; ainsi, à un certain potentiel l'or est totalement recouvert par une couche de cuivre. Cela

justifie le déplacement de la vague de réduction de l'oxygène vers des potentiels plus négatifs, et explique que la vague de réduction de cuivre (II) soit au-dessus de celle de l'oxygène du blanc. En effet, la réduction de l'oxygène est réalisée sur or alors que celle de cuivre (II) se fait sur la couche de cuivre formée sur or.

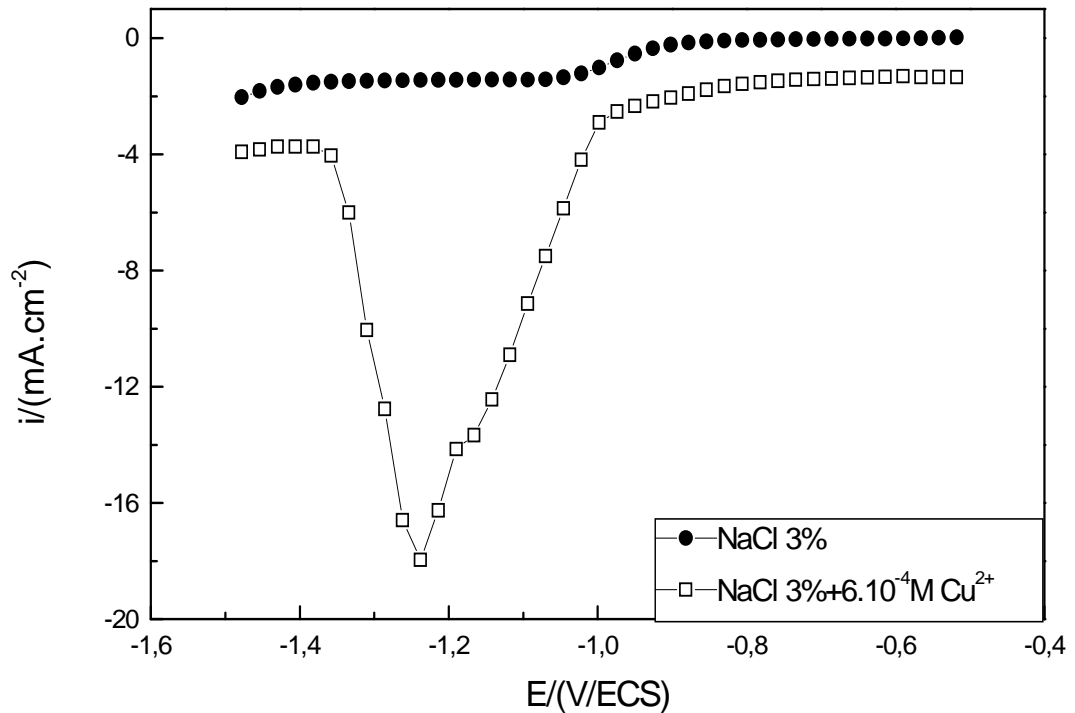
#### 4.1.1.4 Réduction du cuivre (II) sur platine



**Figure (4.4)** : Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant de platine. ; 25°C, 2000 tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

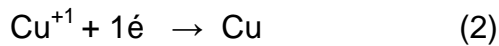
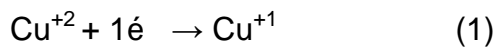
La figure (4.4) montre que les ions cuivriques se réduisent en deux étapes, sur le platine, dans NaCl 3%, mais avec une plus grande vitesse que sur les électrodes précédemment étudiées.

#### 4.1.1. 5 Réduction du cuivre (II) sur étain

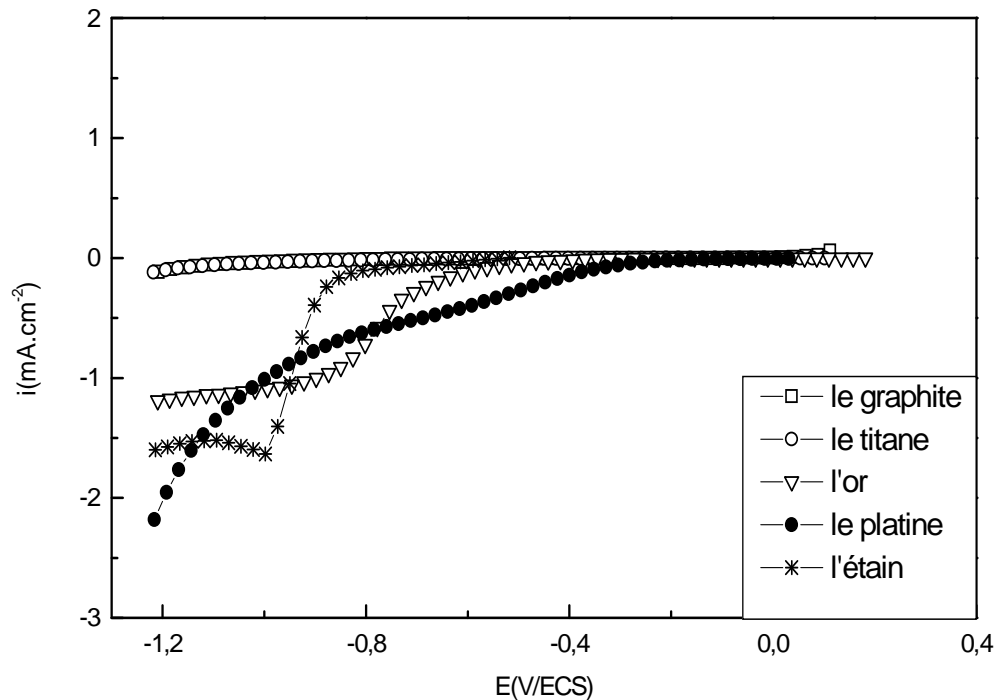


**Figure (4.5) :** Courbes de réduction cathodique de Cu (II) et du blanc sur électrode à disque tournant d'étain; 25°C, 2000 tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La présence d'un épaulement et d'un pic sur le voltammogrammes de la figure (4.5) correspond à la réduction rapide des ions cuivriques (après un temps d'immersion de 25min). La réduction de cuivre (II) se fait en deux vagues successives, de potentiel de pic de -1,238 et -1,175 V/ECS. Ces deux potentiels pourraient correspondre aux équations :



#### 4.1.1.6 Superposition des voltammogrammes des blancs sur C, Ti, Au, Pt et Sn



**Figure (4.6)** : Courbes de réduction cathodique du blanc (NaCl 3%) sur électrode à disque tournant de C, Ti, Au, Pt et Sn ; 2000tr/min, 25°C,  $v=10\text{mVs}^{-1}$

La figure (4.6) montre, d'une part, l'influence de la nature de l'électrode sur la surtension et le mécanisme de réduction du dioxygène, et sur la vitesse de réduction de l'eau, d'autre part.

Ainsi, la réduction du dioxygène se déroule en une seule étape sur toutes les électrodes; les surtensions cathodiques de réduction de l'oxygène dissous dans NaCl 3% augmentent en valeur absolue selon l'ordre platine, or, étain, titane et graphite.

La vitesse de réduction de l'eau augmente selon l'ordre graphite, titane, étain, or, platine dans l'intervalle  $[-0.5, -0.8]$  E/ (V/ECS).

#### 4.1.1.7 Superposition des voltammogrammes de la réduction de $\text{Cu}^{2+}$ sur C, Ti, Au, Pt et Sn

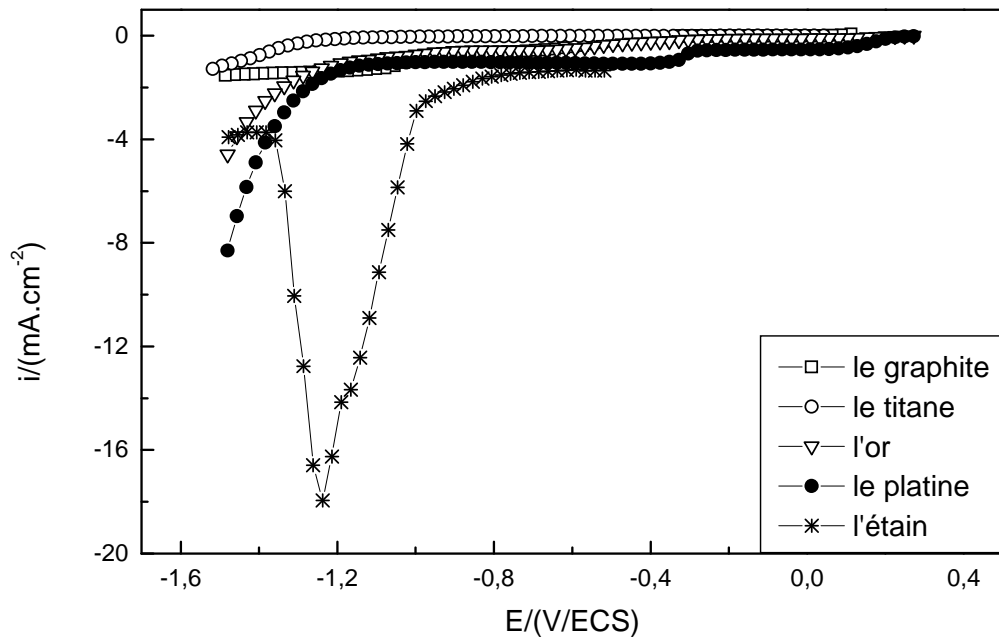
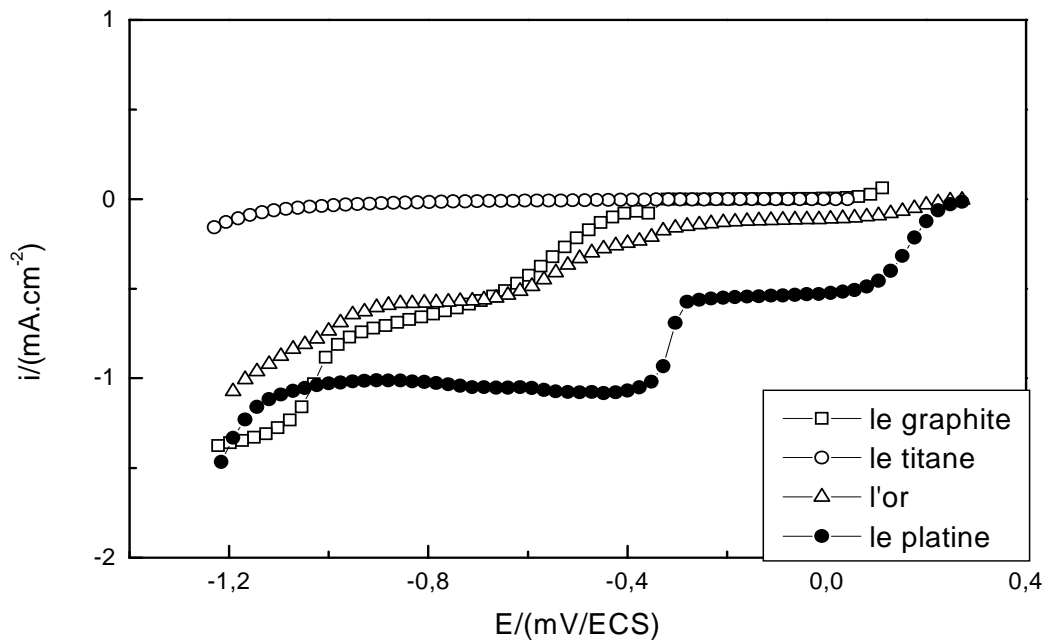


Figure (4.7) : Courbes de réduction cathodique de  $\text{Cu}(\text{II}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{M}$  sur électrodes à disque tournant de C, Ti, Au, Pt et Sn 2000tr/min,  $25^\circ\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.7) montre l'influence de la nature de l'électrode sur le mécanisme de la réduction du cuivre (II). Nous remarquons que le cuivre (II) est plus électroactif en milieu marin sur électrode d'étain que sur platine, or, graphite, titane.



#### 4.1.1.8 Superposition des voltammogrammes de la réduction $\text{Cu}^{2+}$ sur C, Ti, Au, Pt



**Figure (4.8)** : Courbes de réduction cathodique de  $\text{Cu}(\text{II}) = 6.10^{-4}\text{M}$  sur électrode à disque tournant de C, Ti, Au et Pt ; 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.8) présente l'influence de la nature de l'électrode sur le mécanisme de la réduction du cuivre (II). La même figure montre que les densités de courant cathodiques sont très petites sur graphite et titane par rapport aux densités cathodiques sur or et platine. Les faibles densités cathodiques correspondent à la réduction du cuivre mais les grandes densités cathodiques correspondent à la réduction de l'eau.

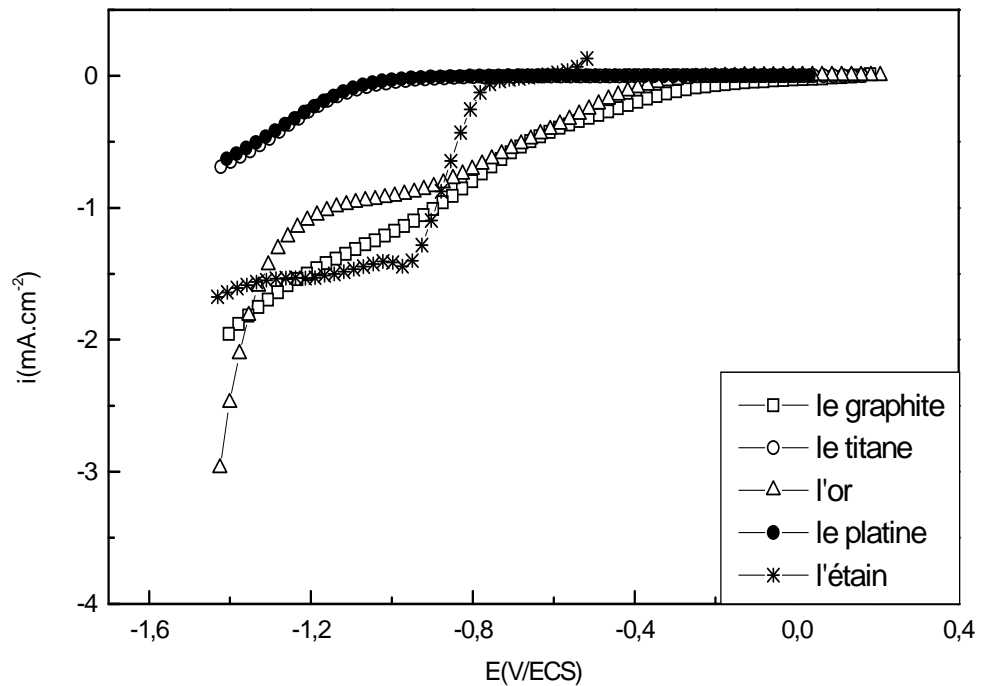
#### 4.1.1.9 Conclusion :

En absence de BTAH, les ions  $\text{Cu}(\text{II})$  sont réduits selon un mécanisme à deux étapes sur graphite, or, platine, et étain.

Leur réduction est beaucoup plus rapide sur étain que sur graphite, or ou platine. Les ions  $\text{Cu}(\text{II})$  sont électroinactifs sur titane. La présence du dioxygène dissous ne gêne pas l'électroreduction de  $\text{Cu}(\text{II})$  sur ces électrodes.

#### 4.1.2 Réduction de cuivre(II) en présence et en absence de BTAH

##### 4.1.2.1 Superposition des voltammogrammes de BTAH sur (C,Ti, Au, Pt et Sn)



**Figure (4.9) :** Courbes de voltammétrie cathodique de (BTAH  $10^{-3}\text{M}$  dans NaCl 3%) sur différentes électrodes tournantes, 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.9) montre l'influence de la nature de l'électrode sur le mécanisme de réduction du benzotriazole. La vitesse de réduction de benzotriazole croît selon l'ordre, platine, titane, or, graphite dans l'intervalle  $[-0,5, -0,9] \text{ V}/\text{ECS}$ , mais dans l'intervalle  $[-0,9, -1,2] \text{ V}/\text{ECS}$  elle augmente selon l'ordre platine, titane, or, graphite, étain.

4.1.2.2 Superposition des voltammogrammes en présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en présence de BTAH sur (Gr, Ti, Au, Pt et Sn) :

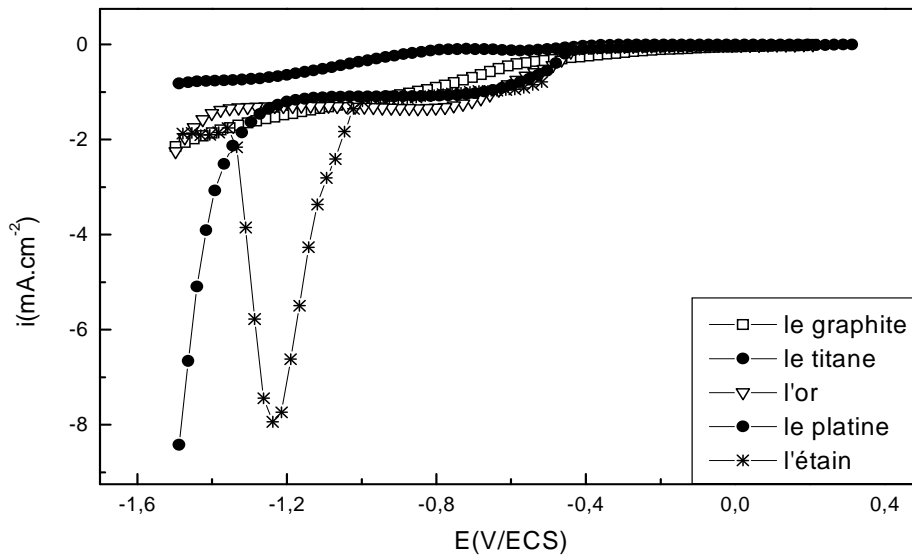


Figure (4.10) : Courbes de réduction de Cu (II) dans ( $\text{NaCl}$  3% +  $6.10^{-4}\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$  + BTAH  $10^{-3}\text{M}$ ) sur différentes électrodes tournantes à disque, 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.10) montre que le cuivre (II) est rapidement réduit sur étain ; son voltammogramme présente un pic à  $-1.23\text{V}$ .

4.1.2.3 Sur graphite

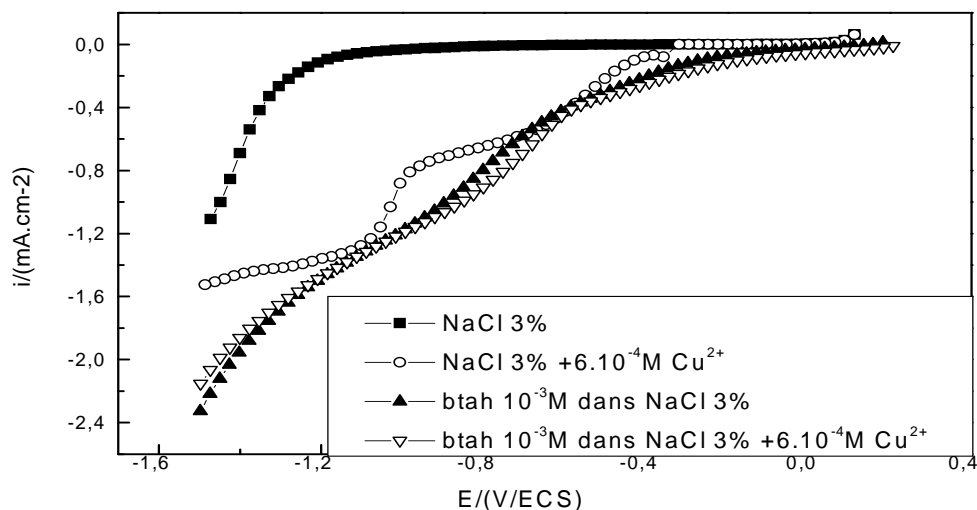


Figure (4.11) : Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$  sur électrode à disque tournant de graphite ; 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.11) montre que le courant cathodique du blanc est presque nul en absence de benzotriazole alors qu'en sa présence il augmente ; ceci montre que le benzotriazole est électroréductible sur graphite; son potentiel de demi vague se situe à -0.85V/ECS. Elle montre également que le benzotriazole empêche la réduction des ions cuivriques sur graphite.

#### 4.1.2.4 Sur titane

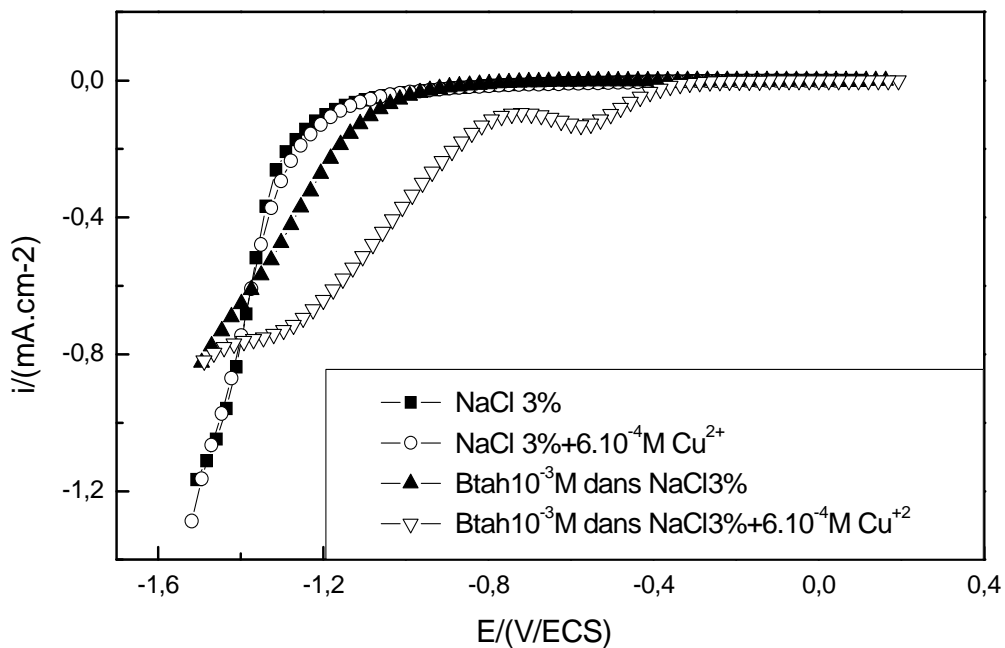


Figure (4.12) : Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH  $10^{-3}$ M sur électrode à disque tournant de titane ; 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

Figure (4.12) montre que le benzotriazole n'est réductible que pour des potentiels inférieurs à -0.70mV/ECS. Elle montre également la présence de pics qui correspondent à la réduction des ions cuivriques en deux étapes suivantes :

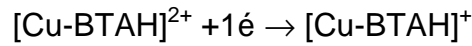


En absence de benzotriazole, cuivre (II) n'est pas électroréductible sur titane, mais en présence de benzotriazole, il se réduit en deux étapes

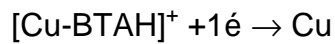
successibles correspondant à deux pics de réduction de potentiels  $E_{pic1} = -0.768$  V/ECS, et  $E_{pic2} = -0.864$  V/ECS.

Cette observation nous permet d'avancer que les ions  $Cu^{2+}$  ont été complexés par le benzotriazole et que le complexe  $[Cu-BTAH]^{2+}$  est électroréductible sur titane.

Ce premier pic de réduction qui pourrait correspondre à la réaction d'équation :

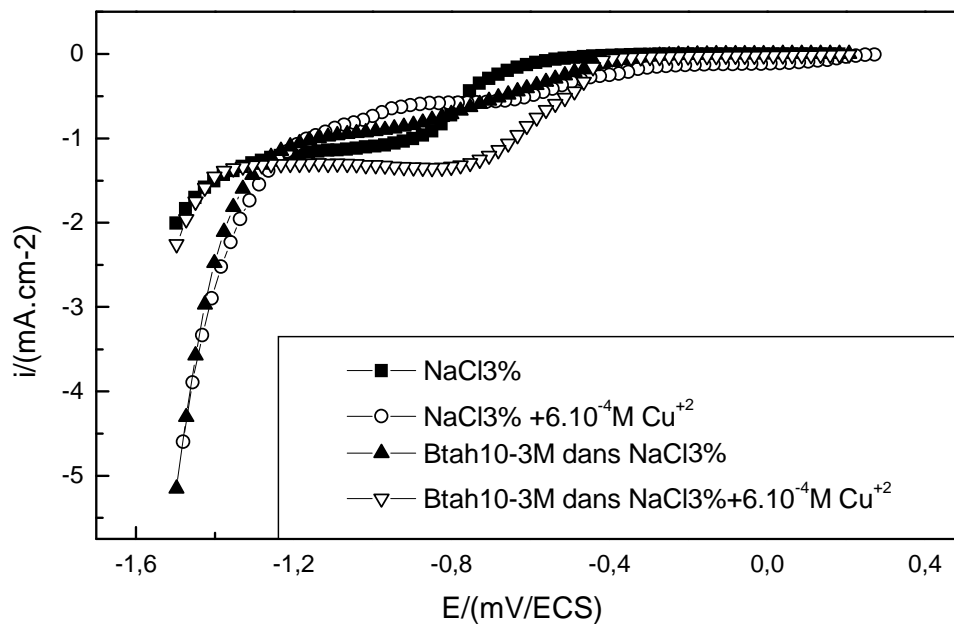


est suivi d'un deuxième pic qui correspondait à la réduction à l'état métallique :



Nous pensons que le complexe  $[Cu-BTAH]^+$  ne se forme pas en solution, mais qu'il se forme plutôt sur la surface du titane sur laquelle BTAH est préalablement adsorbé.

#### 4.1.2 .5 Sur or



**Figure (4.13) :** Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH  $10^{-3} M$  sur électrode à disque tournant d'or ; 2000tr/min,  $25^{\circ}C$ ,  $v=10mVs^{-1}$ .

Figure (4.13) présente en présence de benzotriazole une vague dans l'intervalle  $[-0.4, -1.2]$  ; cette vague correspond à la réduction des ions cuivriques. Les courants de réduction en présence de benzotriazole sont plus importants que ceux en son absence. Cela peut s'interpréter par une complexation des ions

cuvriques qui conduirait à une espèce plus facilement électroréductible. Figure (4.13) montre aussi que la présence du BTAH rend plus facile la réduction du dioxygène et en modifié le mécanisme : en absence du BTAH, l'oxygène se réduit en une seule étape, alors qu'en sa présence, la réduction se fait en deux étapes. La réduction de l'eau est plus facile en présence de BTAH.

#### 4.1.2.6 Sur platine

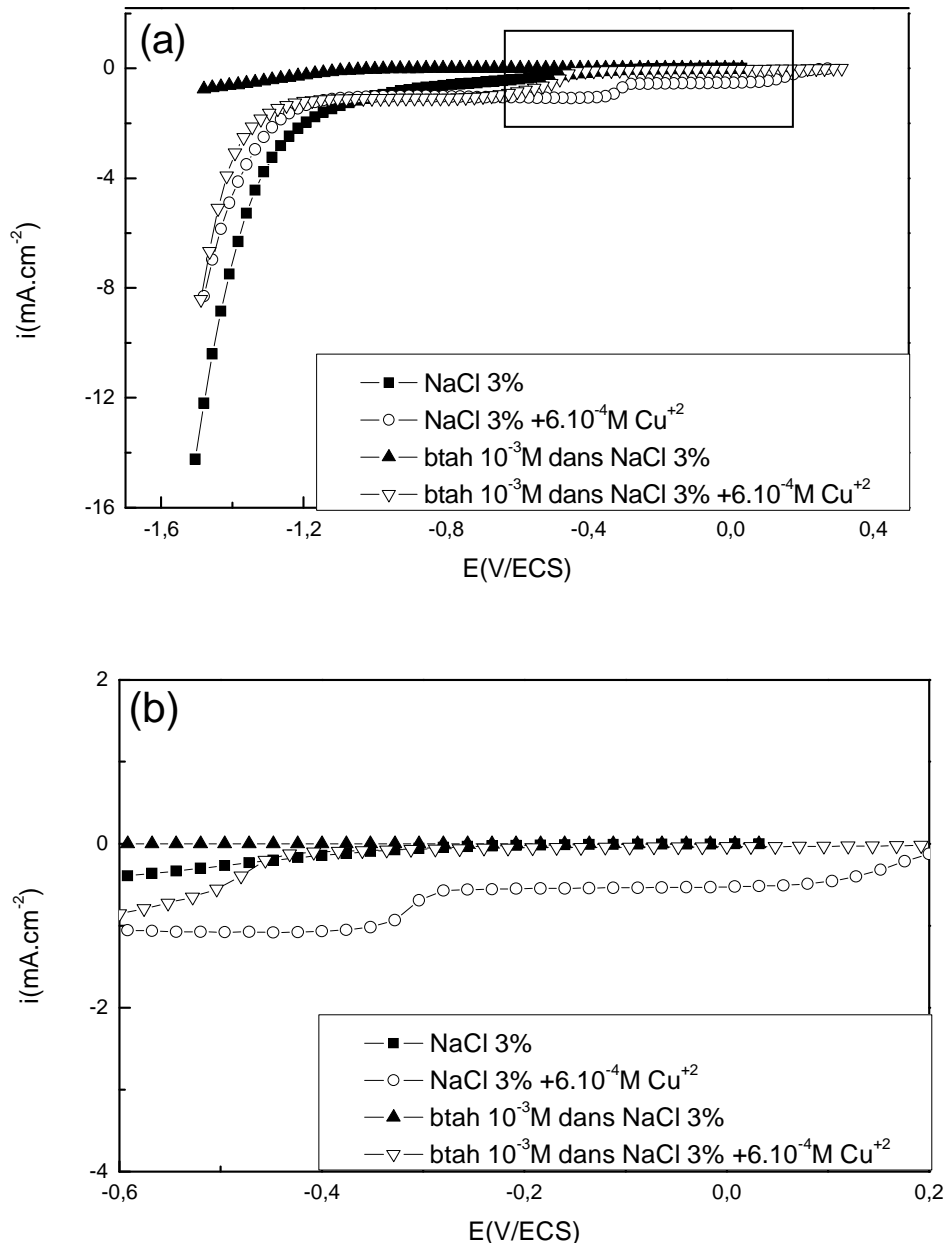


Figure (4.14) : (a) Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH  $10^{-3}$  M sur électrode à disque tournant de platine ; 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ . (b) partie encadrée zoomée.

Figure (4.14) montre que le benzotriazole n'est pas électroréductible pas sur cette électrode, et que sa présence inhibe la réduction de l'oxygène. La présence du BTAH a ralenti la réduction de Cu (II) en Cu (I) et a rendu plus difficile la réduction de la deuxième étape, en déplaçant son potentiel de demi vague vers des valeurs plus négatives.

#### 4.1.2.7 Sur l'étain

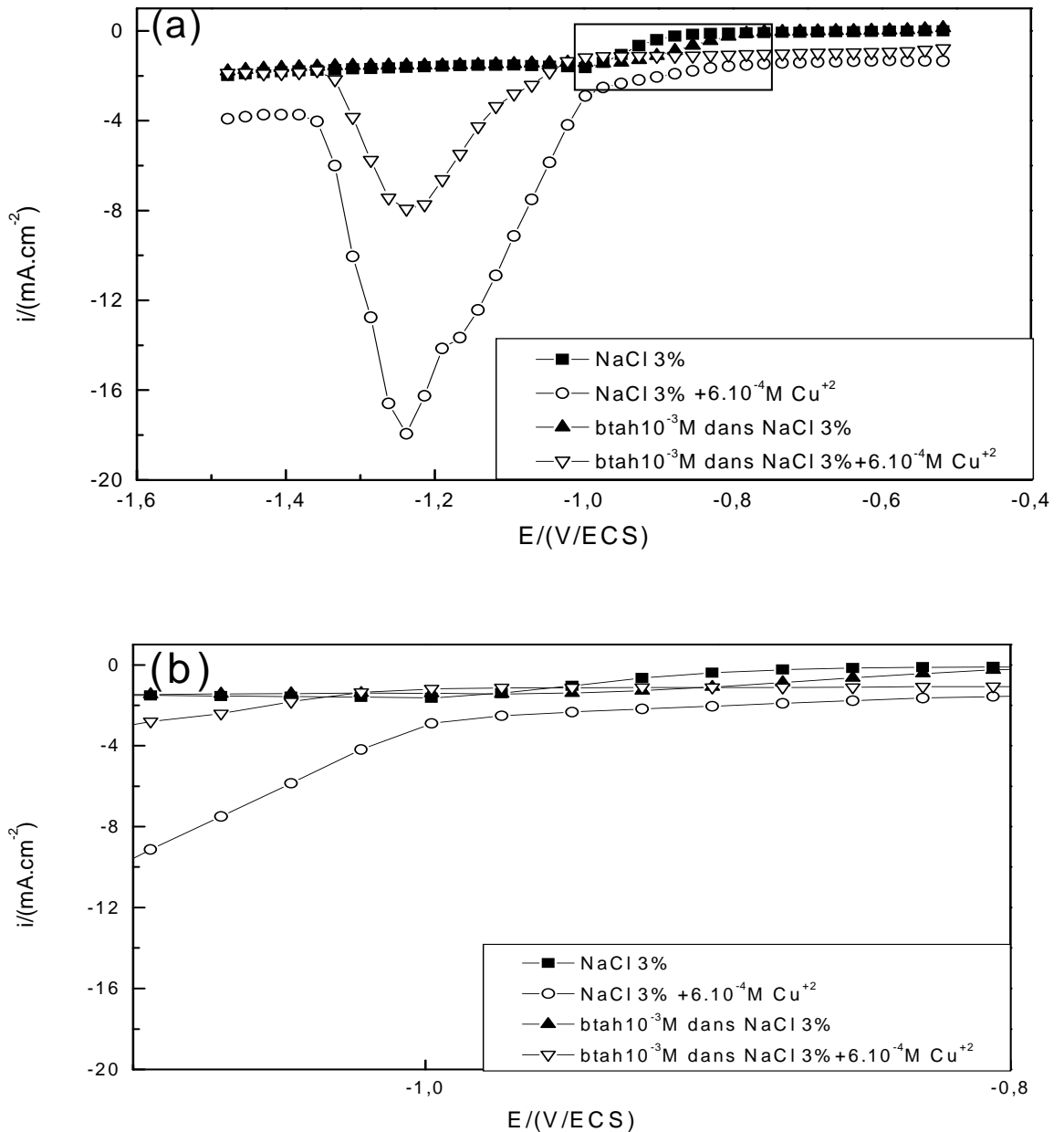


Figure (4.15) : (a) Courbes de réduction de Cu (II) en absence et en présence de BTAH sur électrode à disque tournant d'étain; 2000tr/min, 25°C,  $v=10mVs^{-1}$ . (b) partie encadrée zoomée.

La figure (4.15) montre que la réduction de cuivre (II) se fait en deux étapes successives, de potentiel de pic de -1,175 et -1.238 V/ECS en absence de benzotriazole. En présence de benzotriazole on observe un seul pic. Ceci nous amène à dire que la première étape de réduction de cuivre(II) conduit à la formation de cuivre(I) et que l'ion cuivreux est complexé par le benzotriazole, le deuxième pic serait dû à la réduction du complexe Cu-(BTAH)<sup>+</sup>. Cette complexation a pu être observée car un dépôt vert s'est formé la surface de l'électrode tournante d'étain lors de l'expérience.

#### 4.2 Réduction de Cu (II) dans une solution aqueuse de NaCl 3% sur électrode tournante d'étain

Cette partie s'intéresse à la réduction du cuivre (II) dissous dans une solution aqueuse de NaCl 3%, en absence et en présence de benzotriazole, sur électrode à disque tournant d'étain. Les influences de :

- ❖ la vitesse de rotation de l'électrode tournante,
- ❖ la concentration de l'espèce électroactive (Cu<sup>2+</sup>),
- ❖ la température entre 25 et 55°C,
- ❖ et de l'effet de la concentration de benzotriazole.

sont mises en évidence.

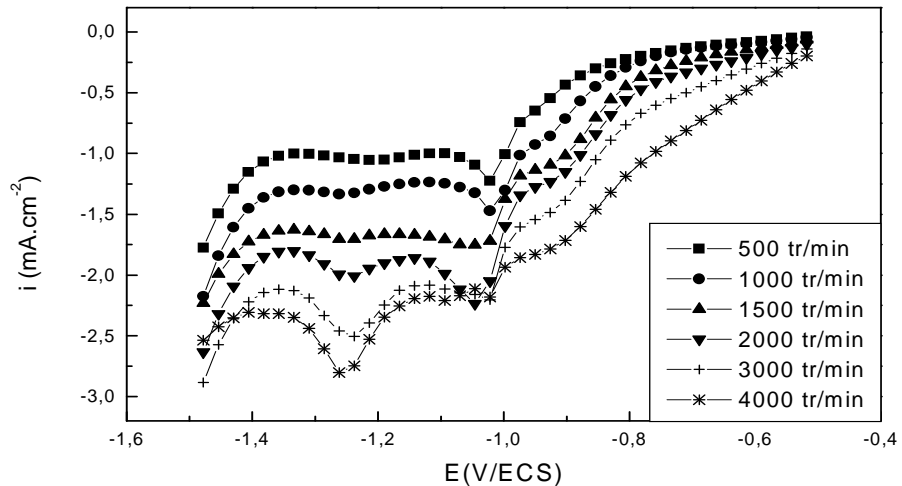
##### 4.2.1 Effet de la vitesse de rotation de l'électrode tournante sur la réduction de cuivre (II)

Des voltammogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de rotation de l'électrode au cours de la réduction cathodique de cuivre (II) sur électrode d'étain à disque tournant, au contact de NaCl 3% à 25°C, en milieu non désaéré, en absence et en présence de BTAH 10<sup>-3</sup> M.

##### 4.2.1.1 Effet de la vitesse de rotation en absence de BTAH

La figure (4.16) représente les courbes globales de polarisation potentiodynamique du cuivre (II) à la concentration de 2,510<sup>-5</sup> M dans une solution aqueuse de NaCl 3% en absence de benzotriazole, à différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante.





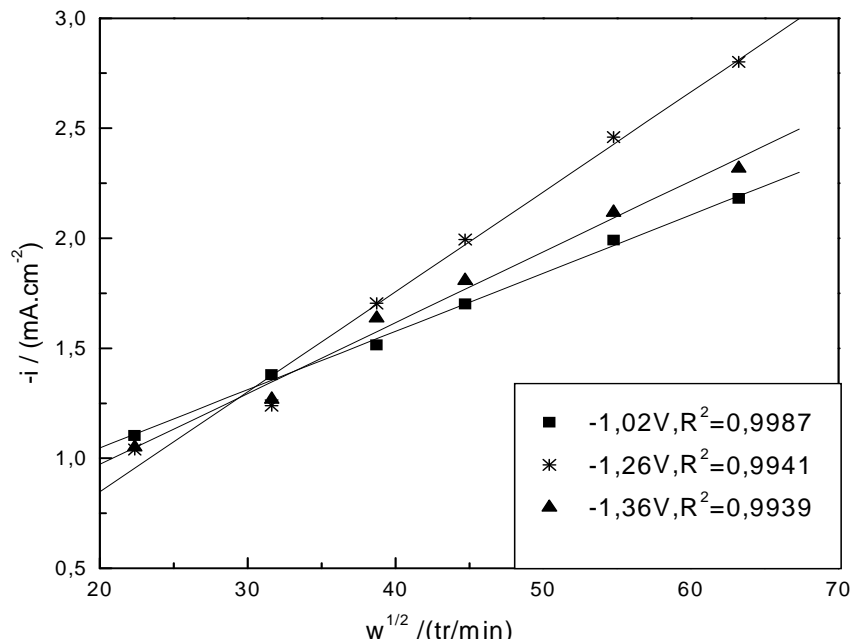
**Figure (4.16) :** Voltammogrammes de réduction cathodique de cuivre (II)  $2,5 \cdot 10^{-5}M$ , à différentes vitesses de rotation, en absence de benzotriazole, à  $25^{\circ}C$  ;  $v=10mVs^{-1}$ .

Les voltammogrammes de réduction du cuivre (II), enregistrés à six vitesses de rotation, montrent que l'augmentation de la vitesse de rotation accroît le courant de réduction. A. Ayad et Y. Naimi [6] font une observation identique sur la réduction de l'oxygène sur une électrode tournante à disque de platine dans l'acide sulfurique avec les mêmes vitesses de rotations. La même observation a été faite par Gea Jurmann et Kaido Tammeveski sur la réduction de l'oxygène sur une électrode à disque tournant en graphite dans une solution alcaline de KOH avec des vitesses de rotation entre 360 et 4600 tr/min. [45]

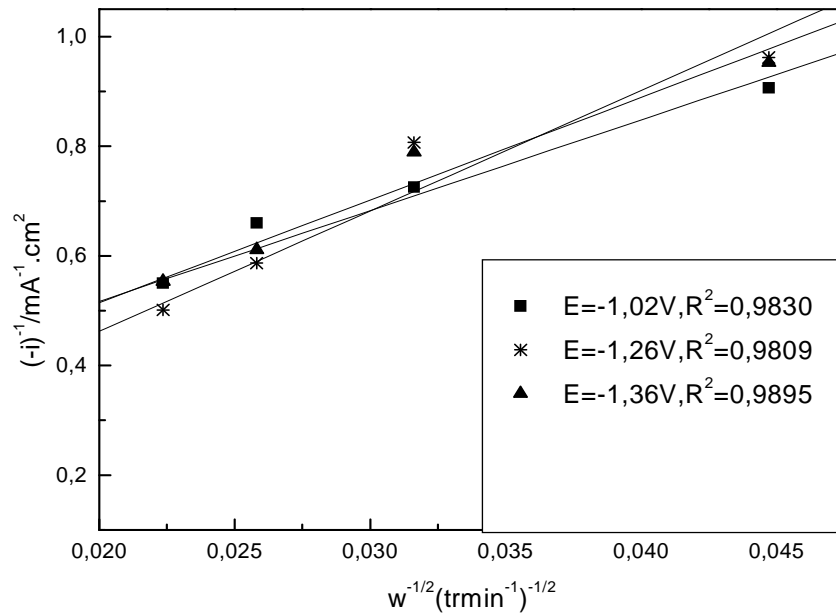
Nous constatons que les voltammogrammes en absence de benzotriazole présentent un pic de réduction à  $E = -1,02V/ECS$  dont le potentiel de pic est indépendant de la vitesse de rotation. Un deuxième pic à  $E=-1.26V/ECS$  apparaît à partir de 2000 tours par minute ; ce pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Ce pic est attribué à une espèce électroactive très diluée.

L'étude des voltammogrammes de la figure (4.16) à  $E = -1,02V$ ,  $E=-1.26V$  et  $E=1,36V$  montre que la densité de courant varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante. Cette variation linéaire atteste que la réduction de cuivre (II) est limitée par la diffusion des espèces à l'électrode. Dans ce cas l'équation de Levich est parfaitement valide (la figure (4.17)).

Le traitement de Koutechy-Levich appliqué à la variation du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode apporte des informations sur la cinétique de la réduction. Les droites représentant l'évolution de  $1/i$  en fonction de  $1/\omega^{1/2}$  sont reportées sur la figure (4.18) pour les trois potentiels. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer le courant cinétique.



**Figure (4.17)** : Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode d'étain, en absence de BTAH dans NaCl 3%,  $[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ .



**Figure (4.18) :** Traitement Koutecky –Levich de la variation du courant de réduction de Cu (II) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode d'étain dans NaCl 3%,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

L'analyse des résultats selon le traitement de Koutecky –Levich,  $1/i = f(\omega^{-1/2})$ , montre que la densité de courant cinétique est de  $5,37 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,02\text{V/ECS}$ ) ;  $44,11 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,26\text{V/ECS}$ ) ;  $7,12 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,36\text{V/ECS}$ ) et la densité de courant limite de diffusion est de  $2,33 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,02\text{V/ECS}$ ) ;  $1,72 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,26\text{V/ECS}$ ) ;  $2,02 \text{ mA/cm}^2$  ( $-1,36\text{V/ECS}$ ) (voir le tableau (4.1)).

**Tableau (4.1) :** Variation de la densité des courants d'activation et de diffusion entre 25 et 55°C en absence de benzotriazole.

<b>E / (V/ECS)</b>	-1,02	-1,26	-1,36
<b><math>-i_a / (\text{mA/cm}^2)</math></b>	5,37	44,11	7,12
<b><math>-i_d / (\text{mA/cm}^2)</math></b>	2,33	1,72	2,02

#### 4.2.1.1.1 Conclusion :

Pour les trois valeurs de potentiel, la densité du courant d'activation est supérieure à celle de diffusion. Cependant, pour  $E = -1,26\text{V/ECS}$  la densité de courant d'activation est très grande devant celle de diffusion, ce qui nous permet de dire qu'à ce potentiel, le régime cinétique est un régime pur de diffusion.

#### 4.2.1.2 Réduction du cuivre(II) en présence de BTAH

Les voltammogrammes de réduction du cuivre (II) dans NaCl 3%, à  $2,510^{-5}\text{M}$  en  $\text{Cu}^{2+}$ , à différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante, en présence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$  sont représentés par la figure( 4.19)

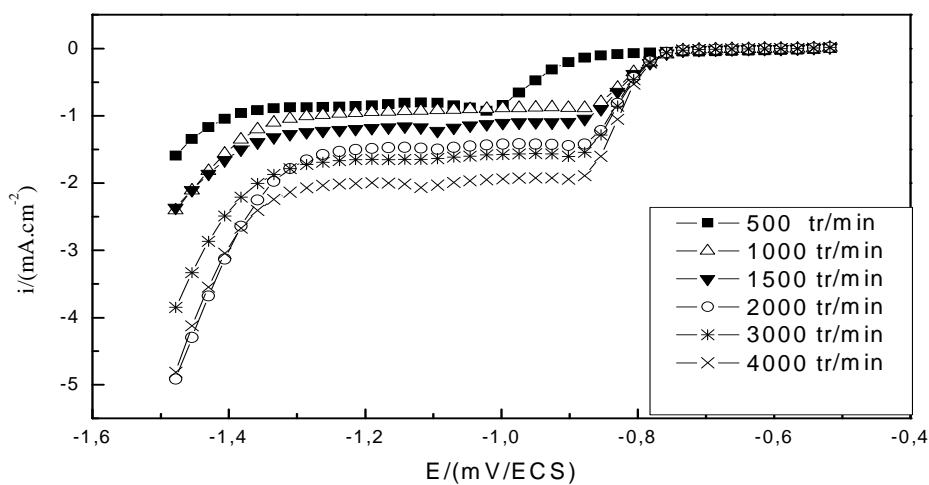


Figure (4.19) : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à différentes vitesses de rotation en présence de benzotriazole  $10^{-3}\text{M}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .

L'augmentation de la vitesse de rotation fait augmenter le courant cathodique de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ ; et diminue la surtension de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  mais les courants de réduction de cuivre en absence de benzotriazole sont supérieurs à ceux en présence de benzotriazole (voir les figures 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25).

L'augmentation du courant de réduction, au potentiel ( $E = -1,2\text{V}$ ), varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante (voir figure (4.26)).  $i_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$  est une droite. Cela signifie que le critère de Levich est respecté, c'est à dire que le processus électrochimique mis en jeu est uniquement limité par le transport de matière, la diffusion de l'espèce réduite depuis la solution jusqu'à l'électrode de travail.

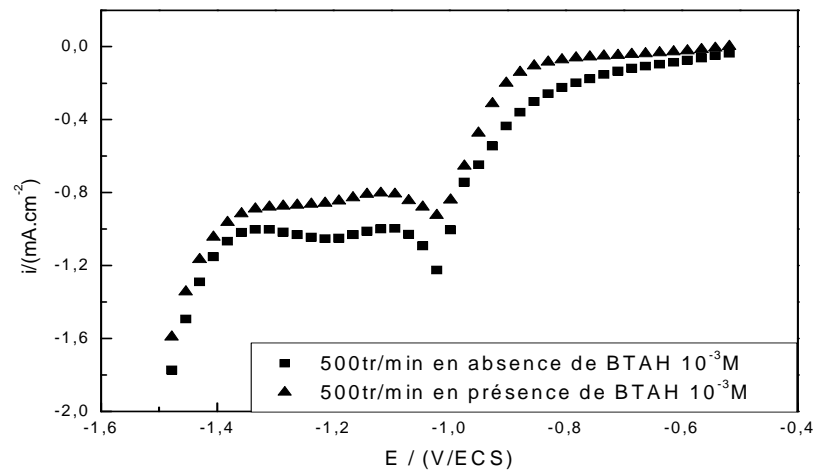


Figure (4.20) : voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 500tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}M$ ,  $25^{\circ}C$ ,  $[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}M$ ,  $v = 10mVs^{-1}$ .

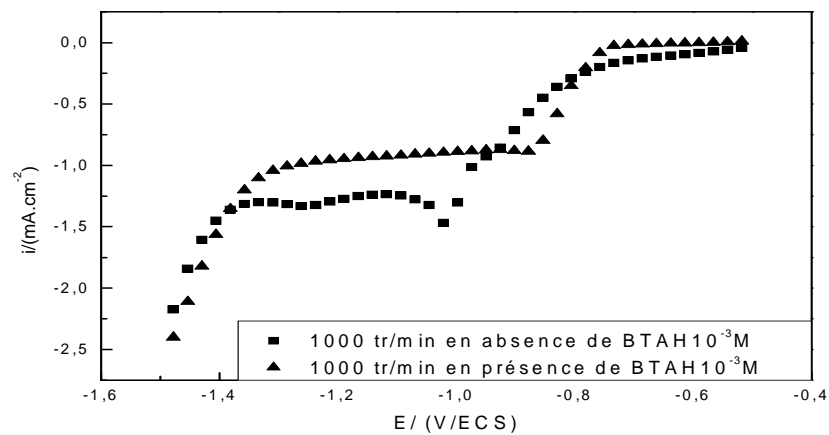
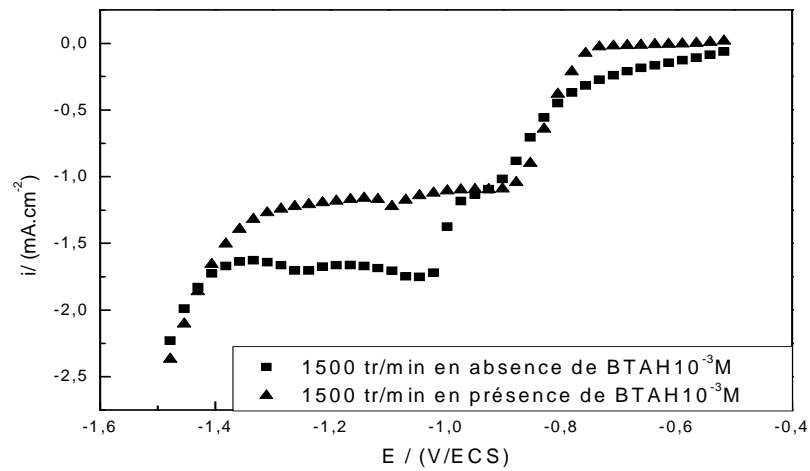
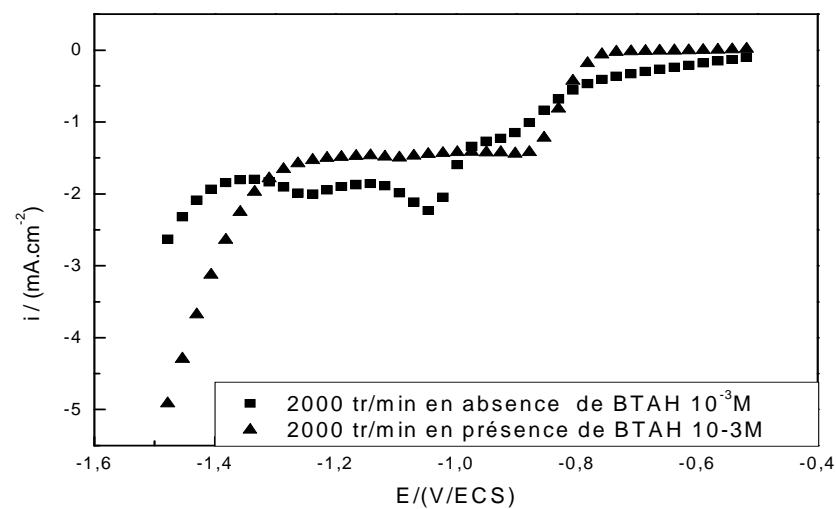


Figure (4.21) : Voltammogrammes linéaires de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 1000tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}M$ ,  $25^{\circ}C$ ,  $[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}M$ ,  $v = 10mVs^{-1}$ .



**Figure (4.22)** : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 1500 tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .



**Figure (4.23)** : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 2000tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .

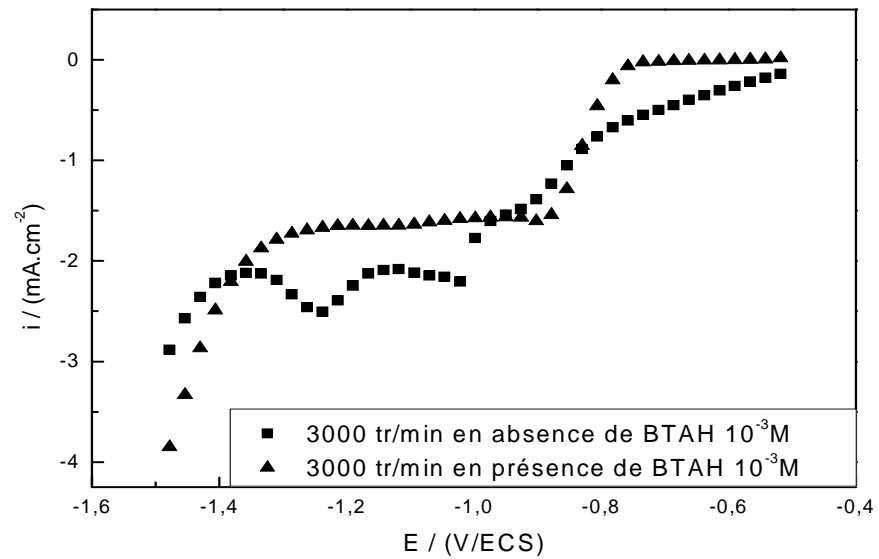


Figure (4.24) : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 3000tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .

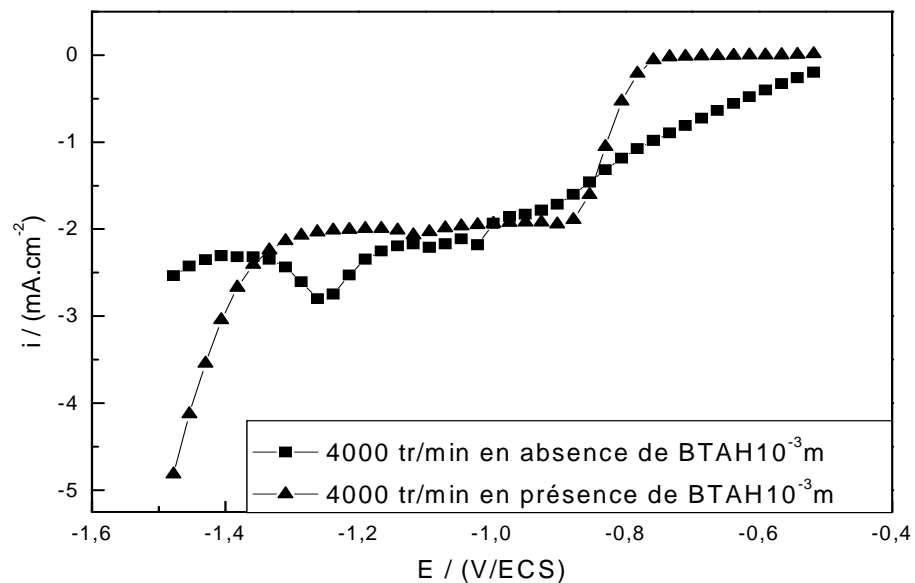


Figure (4.25) : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à une vitesse de rotation 4000tr/min en présence et en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ .

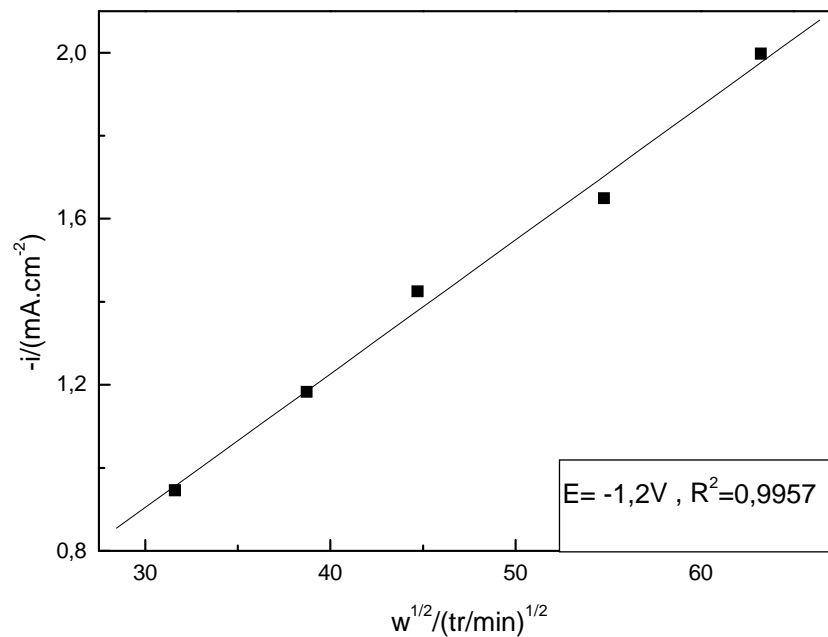


Figure (4.26) : Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation, en présence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ .

#### 4.2.2 Effet de la concentration de l'espèce électroactive sur la réduction de cuivre(II)

La réduction cathodique du cuivre (II) à différentes concentrations sur électrode à disque tournant d'étain à une vitesse tournante de 2000 tr/min a été étudiée, à  $25^\circ\text{C}$  en milieu non désaéré en absence et en présence de  $10^{-3}\text{M}$  en BTAH.

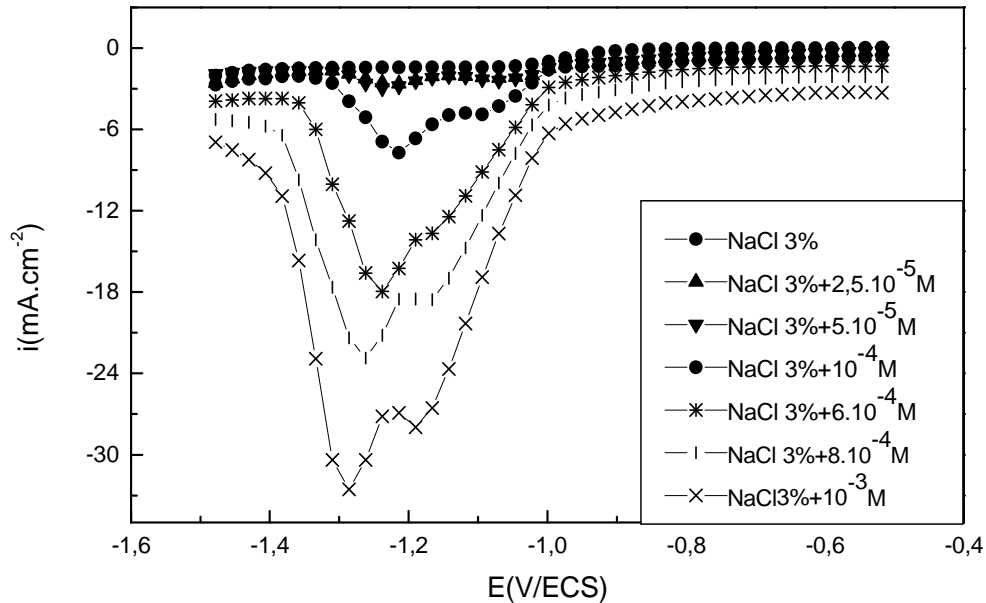
Les voltammogrammes de réduction de cuivre (II) sur électrode tournante d'étain à 2000 tr/min et à  $25^\circ\text{C}$  dans NaCl 3% à différentes concentrations de  $\text{Cu}^{2+}$ , en présence et en absence de benzotriazole  $10^{-3}\text{M}$  sont représentées ci-dessous.

##### 4.2.2.1 En absence de BTAH

Les voltammogrammes linéaires de réduction de cuivre (II) sur électrode tournante d'étain à 2000 tr/min et à  $25^\circ\text{C}$  dans NaCl 3% à différentes

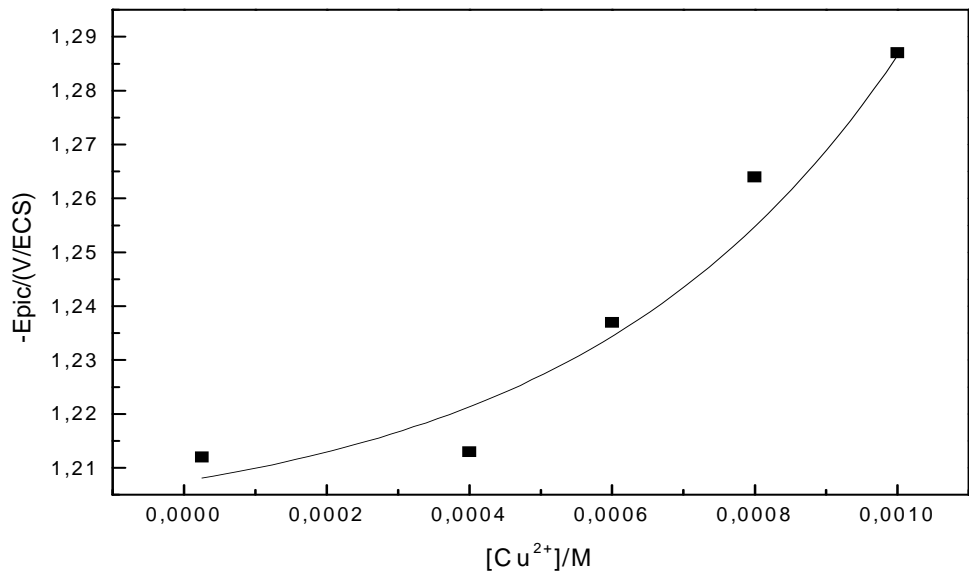


concentrations de  $\text{Cu}^{2+}$ , en absence de benzotriazole sont représentés par la figure (4.27).



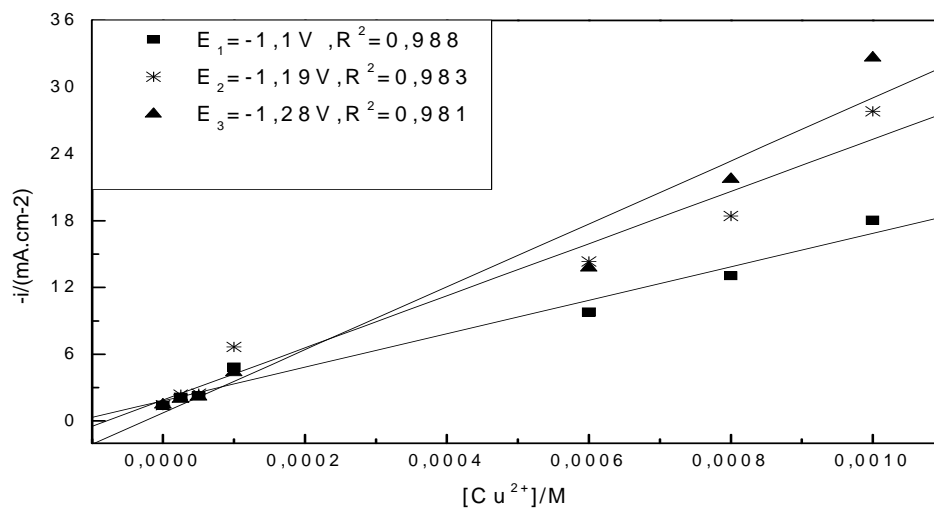
**Figure (4.27)** : Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à différentes concentrations de cuivre (II) en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ , 2000tr/min,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

La figure (4.27) montre que la densité de courant cathodique augmente au fur et à mesure que la concentration de l'espèce électroactive augmente. Nous remarquons que les voltammogrammes présentent des pics de réduction dont les potentiels se déplacent dans le sens cathodique avec l'augmentation de la concentration, selon la figure (4.28).



**Figure (4.28) :** Variation de potentiel des pics en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  en absence de BTAH  $10^{-3}$  M.

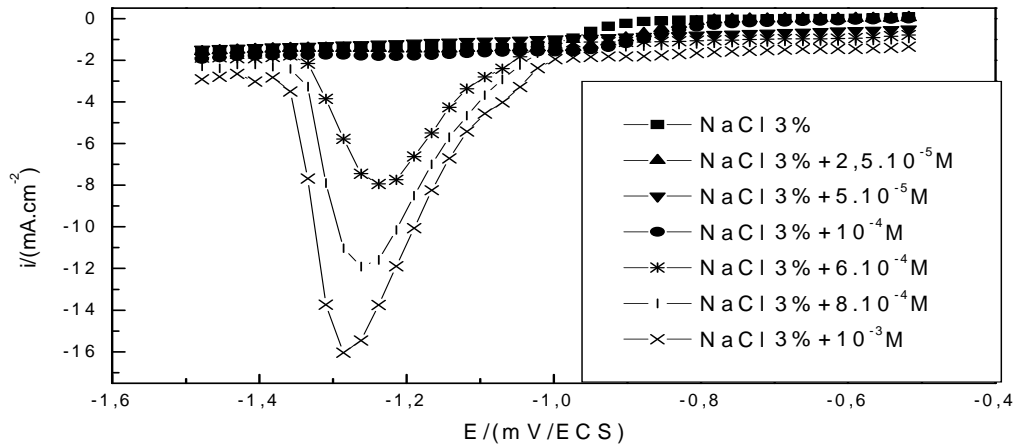
L'étude des voltammogrammes de la figure (4.27) à  $E = -1.28\text{V/ECS}$  montre que la densité de courant cathodique varie linéairement avec la concentration molaire de  $\text{Cu}^{2+}$ ; cette variation linéaire est caractéristique d'un système limité par la diffusion des espèces à l'électrode, (voir la figure (4.29)).



**Figure (4.29) :** Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  en absence de BTAH.

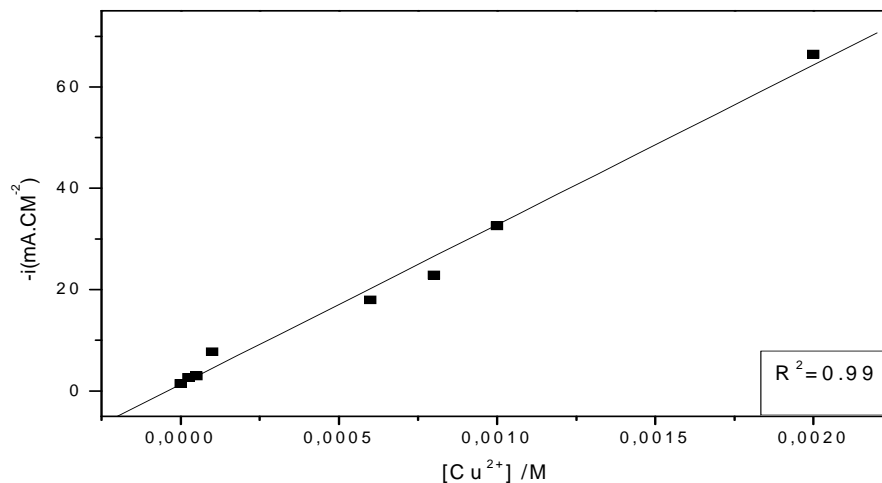
#### 4.2.2.2 En présence de BTAH

L'effet de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$ , à  $25^\circ\text{C}$  et 2000 tr/min, en présence de  $10^{-3}\text{M}$  de benzotriazole est représenté par la figure (4.30)



**Figure (4.30) :** Voltammogrammes de réduction de cuivre (II) à différentes concentrations de cuivre (II) en présence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ , 2000tr/min,  $25^\circ\text{C}$ ,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

Cette figure montre également que la densité de courant cathodique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive, mais les densités de courants des pics en présence de benzotriazole  $10^{-3}\text{M}$  sont faibles par rapport à celles en son absence. De plus ces courants cathodique présentent un seul pic à  $E = -1.28\text{V/ECS}$ . La droite d'étalonnage en présence du benzotriazole révèle, au potentiel de pic, une augmentation linéaire de densité de courant de diffusion avec la concentration molaire de  $\text{Cu}^{2+}$  (figure (4.31)).



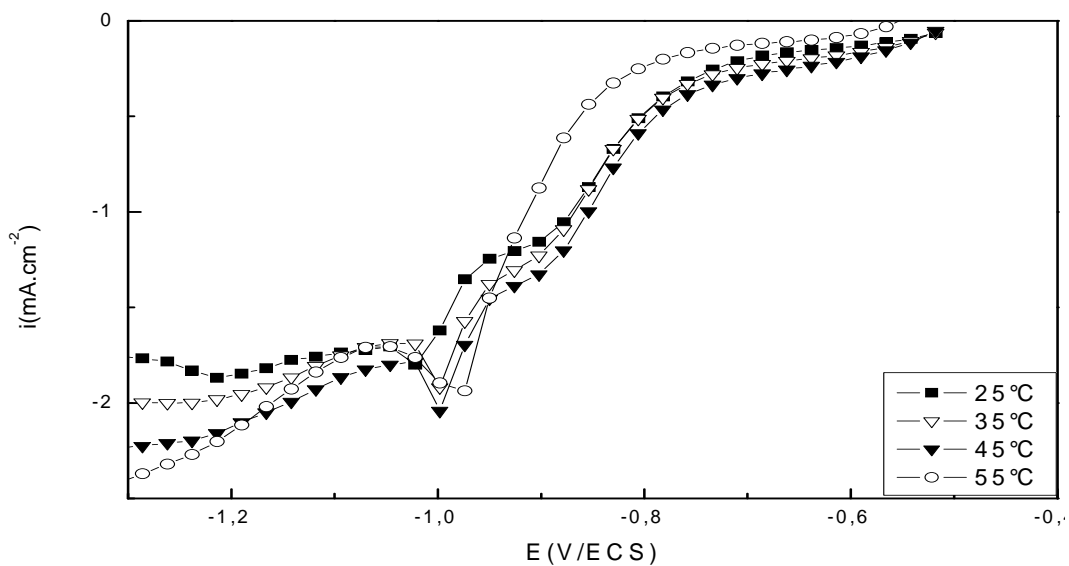
**Figure (4.31) :** Variation de la densité de courant cathodique en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{+2}$  en présence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$  à  $E=-1,28\text{V/ECS}$ .

#### 4.2.3 Effet de la température sur la réduction de Cu (II), en milieu aéré

Les voltammogrammes linéaires de réduction de Cu (II) dans NaCl 3% sur électrode tournante en étain, en présence de  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en  $\text{Cu}^{2+}$  à 2000 tr/min en milieu non désaéré, entre 25 et 55°C, ont été tracés en absence et en présence du benzotriazole  $10^{-3}\text{M}$ .

##### 4.2.3.1 En absence de BTAH

Les voltammogrammes de réduction de cuivre (II) dans NaCl 3% entre 25 et 55°C sont représentés par la figure (4.32) :



**Figure (4.32) :** Voltammogrammes de réduction de Cu (II)  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , en solution aérée, à différentes températures en absence de BTAH  $10^{-3}\text{M}$ , 2000tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

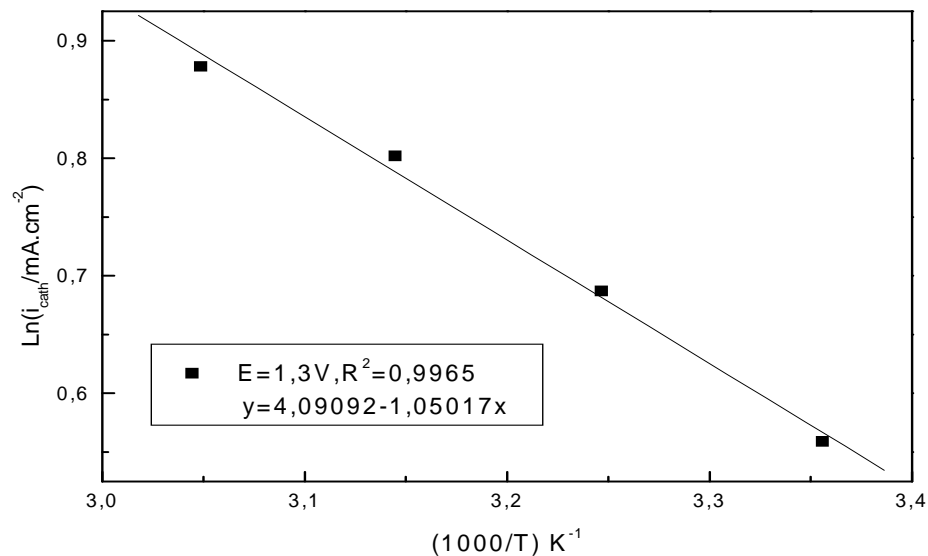
Cette figure montre que la densité de courant cathodique augmente au fur et à mesure que la température augmente.

L'effet de température est modélisé par l'équation d'Arrhenius [18]. Pour vérifier cela, nous avons tracé  $\ln(i_{\text{cath}})$  en fonction de  $10^3/T$ .

Le tableau suivant donne la densité des courants cathodiques à différentes températures pour  $E = -1.3V/ECS$ .

Tableau (4.2) : Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la température entre 25 et 55°C en absence de benzotr iazole.

Température /°C	25	35	45	55
$i_{cath} / (mA.cm^{-2})$	-1,75	-1,988	-2,23	-2,407
$(1000/T) K^{-1}$	3,3557	3,2467	3,1446	3,0487
$\ln i_{cath} / (mA.cm^{-2})$	0,559	0,687	0,802	0,878



Figure(4.33): Variation de  $\ln(i_{cath})$  en fonction de  $10^3/T$  à l'interface Sn/NaCl 3%, en présence de  $2,5.10^{-5} M$  en  $Cu^{2+}$ , non désaérée, en absence de BTAH  $10^{-3}M$ .

Le profil linéaire de  $\ln(i_{cat}) = f(10^3/T)$  montre que la température fait augmenter le courant de réduction de manière exponentielle, ce qui prouve que l'équation d'Arrhénius est vérifiée dans l'intervalle 25 - 55° C.

$$i_T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$i_T$  : Densité du courant cathodique à une température T.

R : Constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

A: Facteur préexponentiel.

$E_a$ : Energie d'activation.

A partir de la pente de droite théorique et expérimentale, nous avons trouvé que la réduction de cuivre (II) à une énergie d'activation est égale à  $8,73\text{kJ mol}^{-1}$ .

#### 4.2.3.2 En présence de BTAH

Nous avons également étudié l'effet de température dans les mêmes conditions mais en présence du benzotriazole, à la concentration  $10^{-3}\text{M}$  (figure (4.34)).

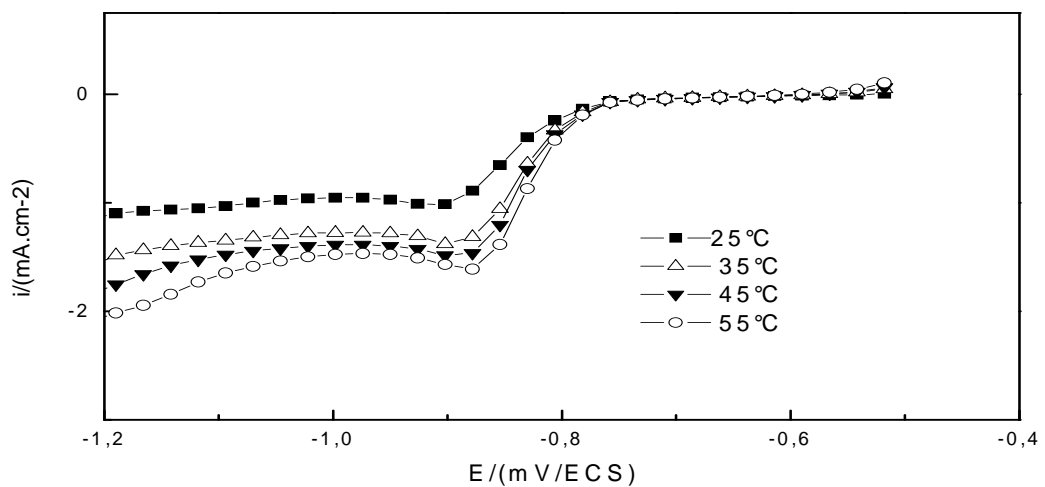


Figure (4.34) : Voltammogrammes de réduction de  $\text{Cu (II)} 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , en solution aérée, à différentes températures en présence de  $\text{BTAH} 10^{-3} \text{ M}$ ,  $2000 \text{ tr/min}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $v=10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Nous constatons également que la densité de courant cathodique augmente avec l'augmentation de la température avec l'apparition d'un palier de

diffusion. Le tableau suivant donne la densité des courants cathodiques à différentes températures pour  $E = -1.3V$ .

Tableau (4.3) : Variation de la densité du courant cathodique en fonction de la température entre 25 et 55°C en présence de benzotriazole.

Température /°C	25	35	45	55
$i_{cath} / (mA.cm^{-2})$	-1,402	-2,058	-2,46	-2,602
$(1000/T) K^{-1}$	3,3557	3,2467	3,1446	3,0487
$\ln i_{cath} / (mA.cm^{-2})$	0,338	0,721	0,900	0,956

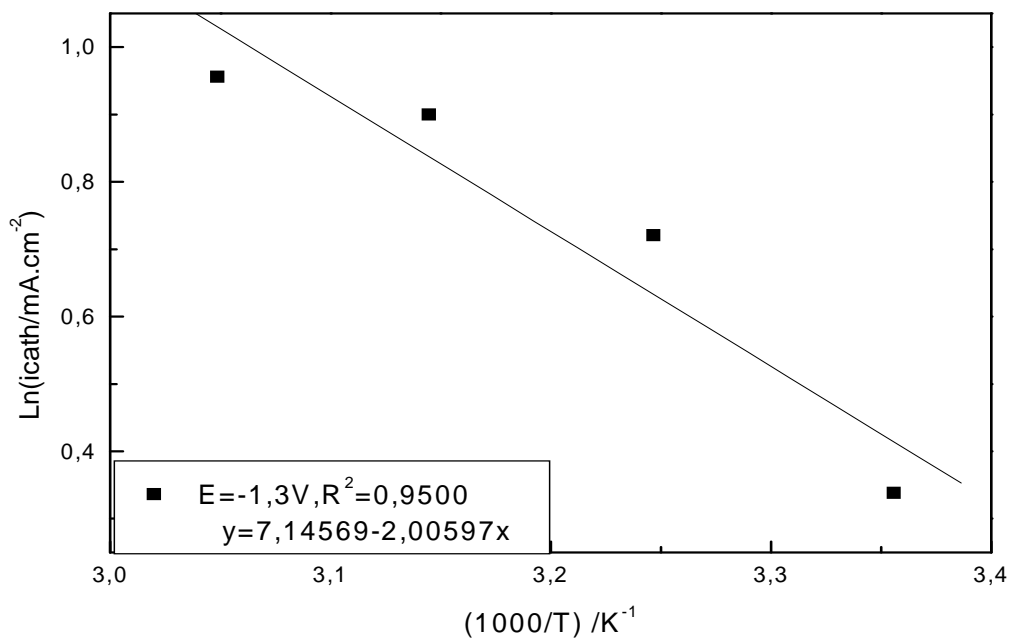
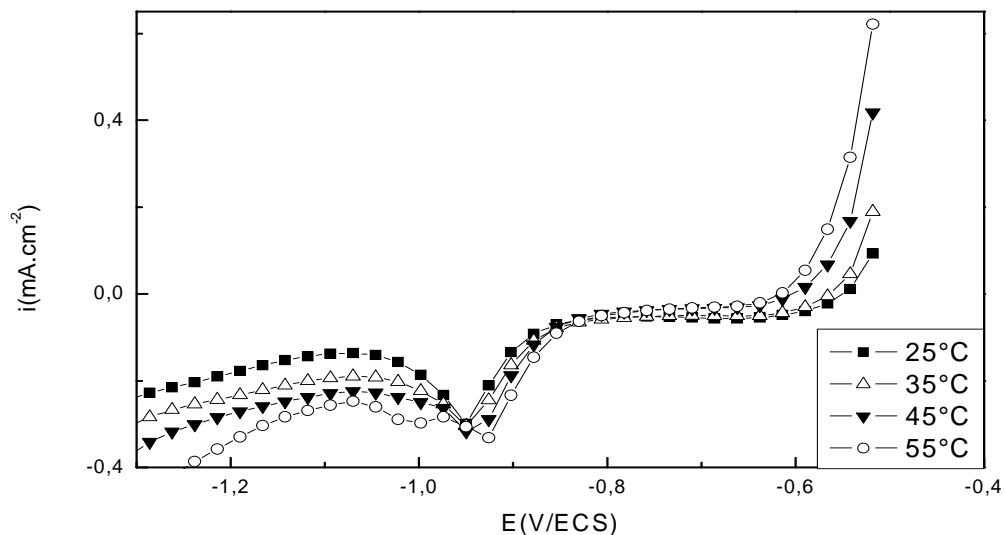


Figure (4.35): Variation de  $\ln(i_{cath})$  en fonction de  $10^3/T$ , à l'interface Sn/NaCl 3% ,  $Cu^{2+} 2,5 \cdot 10^{-5} M$ , non désaérée en présence de BTAH  $10^{-3} M$ .

Nous constatons que la variation de  $\ln(i_{\text{cath}})$  en fonction de la température est linéaire, ce qui confirme que l'équation d'Arrhenius est bien vérifiée dans l'intervalle (25-55°C), aussi bien en présence qu' en absence de benzotriazole. Nous avons trouvé que la réduction de cuivre (II) en présence de BTAH  $10^{-3}$  M à une énergie d'activation est égale à  $16,67 \text{ KJ mol}^{-1}$ , c'est à dire que la réduction est plus difficile qu'en absence de BTAH.

#### 4.2.4 Effet de la température sur la réduction du Cu (II), en milieu désaéré

##### 4.2.4.1 en absence de BTAH

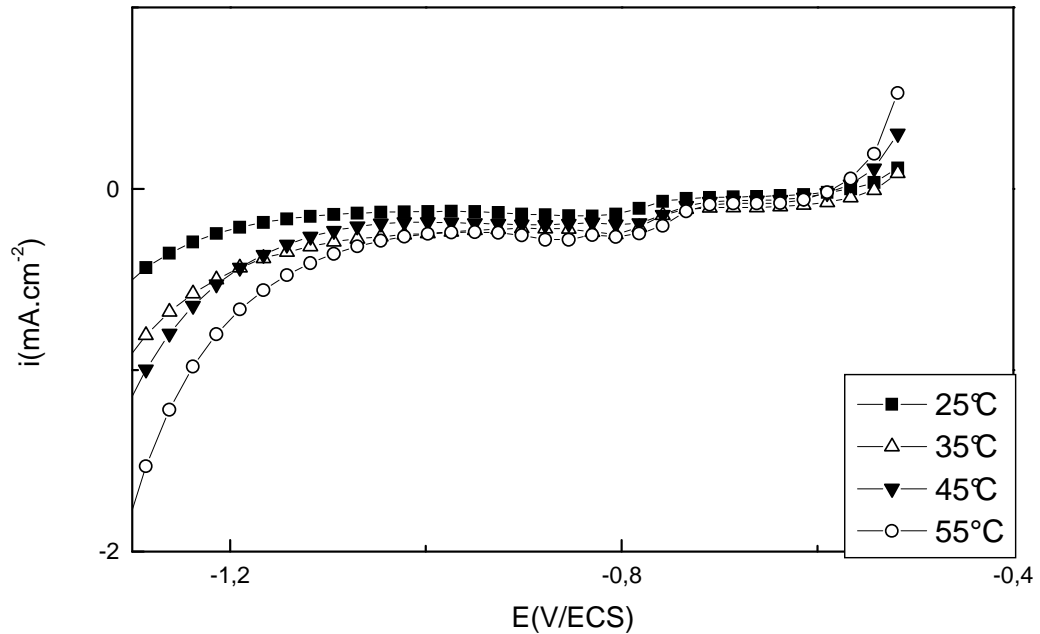


**Figure (4.36) :** Voltammogrammes de réduction de Cu (II)  $2.5 \cdot 10^{-5}$  M, en solution désaérée, à différentes températures en absence de BTAH  $10^{-3}$  M, 2000tr/min, 25°C,  $v=10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Cette figure montre que les courants de réduction sont plus faibles d'au moins une décade par rapport à ceux en milieu aéré. Cette expérience montre bien que l'oxygène est réduit sur étain.



#### 4.2.4.2 en présence de BTAH

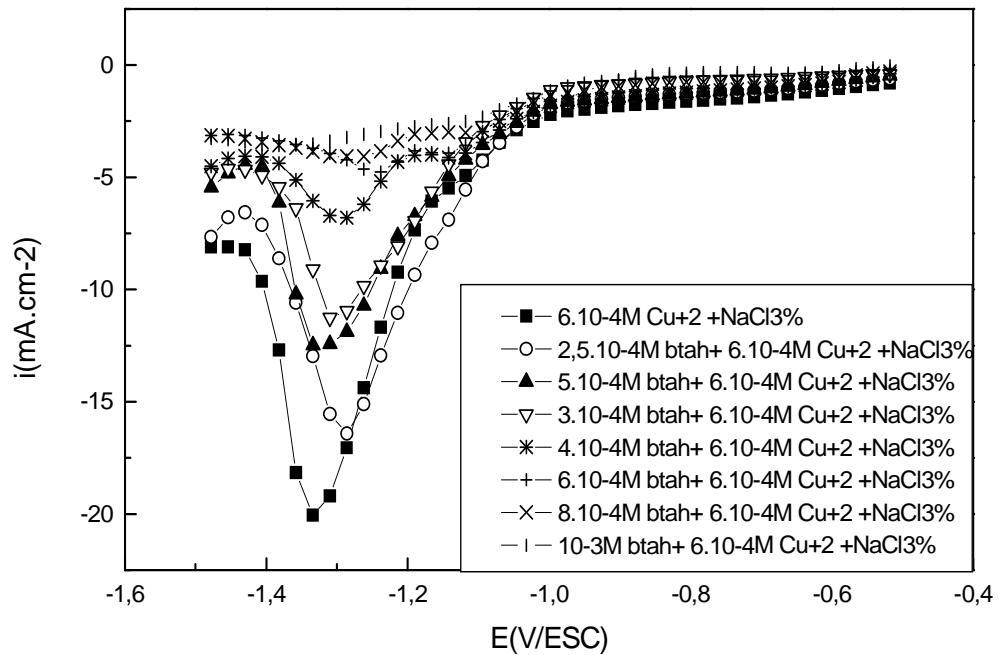


**Figure (4.37)** : Voltammogrammes de réduction de Cu (II)  $2.5 \cdot 10^{-5}$  M, en solution désaérée, à différentes températures en présence de BTAH  $10^{-3}$  M, 2000tr/min, 25°C,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

Cette figure montre que le pic de réduction de Cu (II) disparaît en solution désaérée, en présence de benzotriazole.

#### 4.3 Effet de concentration de BTAH

La réduction cathodique du cuivre (+II) à différentes concentration de BTAH sur électrode d'étain à disque tournant dans une solution aqueuse de  $6 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Cu}^{+2}$  + NaCl 3% à une vitesse de 2000 tr/min a été étudiée à 25°C en milieu aéré.



**Figure (4.38)** : voltammogrammes de réduction de Cu (II)  $6.10^{-4}$  M, en solution aérée, à différentes concentrations de BTAH,  $25^{\circ}\text{C}$ , 2000 tr/min,  $v=10\text{mVs}^{-1}$ .

Cette figure montre que l'augmentation de la concentration de benzotriazole fait diminuer la densité de courant de réduction du cuivre (II) ; en effet, les pics de réduction diminuent quand la concentration de benzotriazole augmente. Le benzotriazole ne favorise pas la réduction de cuivre (II).

## CONCLUSION

Cette étude se veut une contribution à la mise au point d'une technique d'analyse électrochimique des ions cuivriques en milieu NaCl 3%.

Dans la première partie, le travail consiste à choisir l'électrode de travail convenable pour la réduction du cuivre (II) dans NaCl 3% ; à partir du tracé des voltammogrammes sur différentes électrode telles que le graphite, le titane, le platine, l'or et l'étain, nous avons constaté que l'électrode d'étain peut être utilisée comme électrode indicatrice des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans des solutions aqueuses aérées de chlorure de sodium.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant, l'effet de la concentration de l'espèce électroactive, l'effet de température entre 25 et 55° C et l'influence d'une molécule organique, le benzotriazole en l'occurrence, sur l'évolution des courbes de réduction cathodiques enregistrées sur l'électrode d'étain. Les résultats suivants ont été obtenus :

Les voltammogrammes en absence de benzotriazole présentent un pic de réduction à  $E = -1,02\text{V}/\text{ECS}$  dont le potentiel de pic est indépendant de la vitesse de rotation. Un deuxième pic à  $E = -1.26\text{V}/\text{ECS}$  apparaît à partir de 2000 tours par minute ; ce pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation. L'effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant dans la gamme 500- 4000 rpm, montre que le courant de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, cette variation linéaire est caractéristique d'un système limité par la diffusion des espèces à l'électrode. En fait, en présence de benzotriazole, l'augmentation de la vitesse de rotation fait également augmenter le courant cathodique de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$ , mais les courants de réduction du cuivre sont inférieurs à ceux en présence de benzotriazole, ce qui nous permet à dire que le benzotriazole ralentit la réduction du cuivre (II) sur étain.

L'analyse des résultats selon le traitement de Koutecky –Levich,  $1/i = f(\omega^{-1/2})$ , en absence de benzotriazole, a montré que la densité du courant d'activation est supérieure à celle de diffusion pour les trois valeurs de potentiel ( $E = -1.02V/ECS$ ,  $E = -1,26V/ECS$ ,  $E = -1.36V/ECS$ ). Cependant, pour  $E = -1,26V/ECS$  la densité de courant d'activation est très grande devant celle de diffusion, ce qui nous permet de dire qu'à ce potentiel, le régime cinétique est un régime pur de diffusion.

L'étude de l'effet de concentration de  $Cu^{2+}$  en absence de benzotriazole, à  $25^{\circ}C$ , a montré que la densité de courant cathodique augmente au fur et à mesure que la concentration de l'espèce électroactive augmente. L'étude des voltammogrammes de la  $Cu^{2+}$  a montré que la densité de courant cathodique varie linéairement avec la concentration molaire de  $Cu^{2+}$ ; cette variation linéaire est caractéristique d'un système limité par la diffusion des espèces à l'électrode. Mais en présence de benzotriazole la densité de courant cathodique augmente également avec l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive, mais les densités de courants des pics en présence de benzotriazole sont faibles par rapport à celles en son absence. De plus ces courants cathodique présentent un seul pic à  $E = -1.28V/ECS$ . La droite d'étalonnage en présence du benzotriazole révèle, au potentiel de pic, une augmentation linéaire de densité de courant de diffusion avec la concentration molaire de  $Cu^{2+}$ . Donc on peut dire que l'équation de Lévich est vérifiée dans les deux cas, en absence et en présence de benzotriazole.

L'étude de l'effet température, entre  $25$  et  $55^{\circ}C$ , a montré que l'équation d'Arrhenius est bien vérifiée dans l'intervalle ( $25-55^{\circ}C$ ), aussi bien en présence qu'en absence de benzotriazole. Nous avons trouvé que la réduction de cuivre (II) en présence de BTAH à une énergie d'activation est égale à  $16,67 KJ mol^{-1}$ , et en son absence à une énergie d'activation est égale à  $8,73kJ mol^{-1}$ , c'est à dire que la réduction est plus difficile qu'en absence de BTAH.

L'interface  $Sn/NaCl_{aq}$  3%, non désaérée, est recommandée pour l'analyse quantitative de  $Cu^{2+}$  jusqu'à des traces de l'ordre de  $25\mu mol/L$ .

## APPENDICE

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$\text{Cu}^+$  : ion cuivreux

$\text{Cu}^{2+}$  : ion cuivrique

$n$  : le nombre d'électrons

$F$  : constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

EDT : électrode à disque tournant

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de diffusion

$r$  : le rayon d'une électrode à disque tournant

$\nu$  : la viscosité cinématique du fluide

$\omega$ ,  $N_r$  : la vitesse de rotation d'une électrode à disque tournant  
en rad/s

$v$  : vitesse de balayage mV/s

$Re$  : le nombre de Reynolds

$i_l = i_{\text{Levich}}$  : densité de courant limite de diffusion

$C_x$  : concentration de l'espèce  $x$  en solution

$D_x$  : Coefficient de diffusion de l'espèce  $x$

$M$  : molaire

t/min : tours par minute

$C$  : le carbone

$Ti$  : le titane

$Au$  : l'or

$Pt$  : le platine

$Sn$  : l'étain

BTAH : le benzotriazole

$\text{SnO}_2$  : oxyde d'étain

$L_H$  : la distance séparant les deux plans de Helmholtz

$C^*$  : la capacité surfacique totale en  $\text{F /cm}^2$

$C_C$  : la capacité de la couche de Helmholtz en  $F/cm^2$

PIH : plan interne de Helmholtz

PEH : plan externe de Helmholtz

$C_d$  : la capacité de la couche diffuse en  $F/cm^2$

$E_M$ : potentiel de métal

$E_S$ : potentiel de solution

X : la distance

## REFERENCES

1. Marie HEITZMANN, «Matériaux moléculaires pour l'analyse voltamétrique de cations métalliques : Récepteurs à multiples centres redox et polymères complexants», thèse de doctorat de Université Joseph Fourier Grenoble 1, Chimie physique moléculaire et structurale.
2. Aude Naveau, «Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond », thèse de doctorat de l'Université de Reims champagne Ardenne, Chimie inorganique, (2005) .
3. Ali A. Ensafi, S.Abbasi, « Highly selective – cathodic stripping voltammetric determination of copper with  $\alpha$  -benzylmonooxime» *Microchemical Journal* 64 (2000) 195-200.
4. Y.Castrillejo, C.Abejon, M.Vega, R.Pardo and E.Barrado, « Chemical and electrochemical behaviour of copper ions in the  $ZnCl_2-2NaCl$  mixture» *Electrochimica Acta*, Vol.42, No.10.pp.1495- 1506, (1997).
5. By Karl Doblhofer, Sabine Wasle, David M.Soaes, Konrad G.Weil, Gisela Weinberg, and Gerhard Ertl, « The Influence of Halide Ions on the Kinetics of Electrochemical Copper (II) Reduction », *Z.Phys.Chem.*217 (2003) 479-491.
6. A.Ayad, Y.Naimi, J.Bouet, J.F. Fauvarque, « Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion», *Journal of power sources* 130 (2004) 50-55.
7. BELHACHEMI Farid, « Modélisation et caractérisation des super condensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance», thèse de doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine, Génie électrique (2001).
8. Shriram Santhanagopalan and Ralph E. White, « Series Solution to the Transient Convective Diffusion Equation for a Rotating Disk Electrode » *Journal of the Electrochemical Society*, 151(8) J50-J53 (2004).
9. J Trent. Volz, R Glen. Hanson, Annette E. Fleckenstein, « Measurement of

- kinetically resolved vesicular dopamine uptake and efflux using rotating disk electrode voltammetry» *Journal of Neuroscience Methods* 155 (2006) 109-115.
10. D.Landolt ; «Corrosion et Chimie de surfaces des métaux», (1993).
  11. Allen J.BARD, Larry R. FAULKNER, *Electrochimie, Principes, méthodes et application*.Paris (1983).
  12. Sophie Legeai, Michelle Chatelut, Olivier Vittori, «Differential pulse voltammetry at microdisk electrodes», *Electrochimica Acta* 50(2005) 4089- 4096.
  13. L. Rajendran, A.Subbian, T.Vasudevan, «A two Padé approximation for the mass- transfer rate at rotating disk electrode», *Journal of Electroanalytical chemistry* 547 (2003) 173-177.
  14. Nathalie LE BOZEC, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle : Influence du biofilm sur les processus de corrosion », thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale, Chimie Fine, (2000).
  15. Véronique CARRON, «Etude du mécanisme d'oxydation des formes dissoutes du Ruthénium dans les solutions d'acide nitrique», thèse de doctorat de l'Université de GRENOBLE I, Electrochimie,( 2000) .
  16. F.Opekar, P.Beran, «Rotating disk electrodes», *Journal of Electroanalytical Chemistry* 69 (1976), 1.
  17. Shin –ya Kishioka, Akifum Yamada, «Kinetic study of the catalytic oxidation of benzyl alcohols by phthalimide-N- oxyl radical electrogenerated in acetonitrile using rotating disk electrode voltammetry » *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 71-77.
  18. H.Cheng, K .Scott, «Determination of kinetic parameters for borohydride oxidation on a rotating Au disk electrode», *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3429-3433.
  19. J.P.Lorimer, B.Pollet, S.S.Phull, T.J.Walton and U.Geissler, «The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes», *Electrochimica Acta*, Vol.41, No.17, pp.2737- 2741, (1996) .



20. Rong Meng, Stephen G.Weber, « The rotating ring-disk electrochemistry of the copper (II) complex of thyrotropin-releasing hormone» *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 325-334.
21. Vera L.N.Dias, Elizabeth N. Fernandes, Leila M.S.da Silva, Edmar P. Marques, JiuJun Zhang, Aldaléa L. Brandes Marques, « Electrochemical reduction of oxygen and hydrogen peroxide catalyzed by a surface copper (II)-2, 4, 6-tris (2-pyridil)-1, 3, 5 –triazine complex adsorbed on a graphite electrode», *Journal of power Sources* 142 (2005) 10-17.
22. A.Goux, T.Pauporté, D.Lincot, «Oxygen reduction reaction on electrodeposited Zinc oxide electrodes in KCl solution at 70°C», *Electrochimica Acta* vol 51, Issue 15, 1 April (2005) ,pp 3168- 3172
23. Elodie Guilminot, Audrey Corcella, Marian chatenet, Frédéric Maillard, «Comparing the thin –film rotating disk electrode and the ultramicroelectrode with cavity techniques to study carbon-supported platinum for proton exchange membrane fuel cell applications» *Journal of Electroanalytical Chemistry* vol 599, Issue 1,1 January (2007) ,pp.111-120
24. T.R.Ralph, M.L.Hitchman, J.P.Millington, F.C.Walsh, «The reduction of L-cystine hydrochloride at lead using static and rotating disc electrodes» *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583(2005)260- 272.
25. A.Savall, R.Abdelhedi, S.Dalbéra et M.L.Bouguerra, «Réduction électrochimique du trichloro-1, 1,2-trifluoroethane: effet catalytique de l'ion ammonium», *Electrochimica Acta*, Vol.35, No.11/12,pp.1727- 1737, (1990).
26. Anand I. Bhatt, Robert A.W.Dryfe, « Hydrodynamic voltammetry at membrane-covered electrodes» *Journal of Electroanalytical Chemistry* 584 (2005)131-140.
27. C.A.Borgo, R.T.Ferrari, C.M.M.Costa, L. M.S.Colpini, M.L.Baesso, A.C.Bento, «Voltammetric response of a copper (II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode, *Analytica Chimica Acta* 385 (1999) 103-109.
28. Rongzhong Jiang, Dery Chu, «Multiple small potential steps at a rotating disk electrode and applications», *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4025-4030
29. André DELWASSE techniques de l'ingénieur M 520-1
30. Z.M.Jarzebski, J.P.Marton, *J.Electrochem.soc*, 123,199 (1976).

31. B.Correa-Lozano, C.Comninellis et A.De Battisti, « Electrodes prepared by the spray pyrolysis technique», J.App.Electrochem, 26,683(1996).
32. R.Kotz, S.Stucki, B.Carcer, « Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes, Part II: Anode performance and applications», J.App.Electrochem, 21, 14, (1991).
33. E.MASDUPUY, chimie des métaux, DELAGRAVE ,(1962).
34. GILLE GARNIER Technique de l'ingénieur M5 Décapage chimique M 1496.
35. A.MICHEL et J.BERNARD Chimie minéral MASSON et CIE (1964).
36. B. Milet, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, Electrochimie, (1994).
37. U.S.Patent.Derivatives of benzimidazole .Brevet CH 243779.16 Janvier (1947).
38. F. Ammeloot, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, Chimie appliquée et Génie des procédés Industriels, (1997).
39. M. Keddam, R. Rosset, A. Le Gal Lasalle, A. Jardy, A. Caramel, D. Noël, Revue de Métallurgie 89, (1992), 301.
40. M.Sébastien CHANFREAU, « Mise au point d'un procédé de carboxylation par électrosynthèse en milieu CO<sub>2</sub> sous pression et application en chimie fine, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, Génie des procédés et de l'Environnement ,(2005) .
41. Travaux pratiques de chimie analytique / Chimistes et biochimistes 3<sup>ème</sup> année / (2005- 2006).
42. Els Tourwé, Rik Pintelon, Annick Hubin, « Extraction of a quantitative reaction mechanism from linear sweep voltammograms obtained on a rotating disk electrode .Part I: Theory and validation», Journal of Electroanalytical Chemistry 594, (2006) ,50-58.
43. Julien FATISSON, « Elaboration de nouveaux matériaux d'électrons obtenus par autoassemblage de polyelectrolytes, nanoparticules et biomolécules : Etudes physico- chimiques et applications, thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier– Grenoble 1,2005 Chimie physique moléculaire et structurale.
44. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, Interscience Publishers, New york, London (1952).

45. Gea Jurmann, Kaido Tammeveski, «Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution», *Journal of Electroanalytical Chemistry* 597 (2006) 119-126.