



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à la:

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Par :

Mme Hammoum Djamila

Sur le thème

Etude de la complexation de quelques métaux lourds par méthodes polarographique et spectroscopique

Soutenue publiquement le 09/07/2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Arrar Zoheir
Larabi Lahcene

Benali Omar
Ouici Houari Boumédiène
Harek Yahia

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Saida
Université de Saida
Université de Tlemcen

Président
Directeur
Examineur
Examineur
Examineur

*Laboratoire de Recherche de Chimie Analytique et d'Electrochimie (LCAE) 13000
Tlemcen – Algérie*

Dédicaces

Je dédie cette thèse

A ma très chère mère et mon défunt père,

A mon époux Abdelkader

A mes petits anges Mohammed Firas et Mahdi Lahcène

A mes très chères sœurs et mes frères

A mes nièces et mes neveux

A toute ma famille et ma belle famille

A tous mes collègues et amis (es) et à tous ceux que j'aime....

REMERCIEMENTS

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie mon dieu pour toutes les bénédictions qu'il m'a offertes ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont joué à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accepter tous mes sentiments de gratitude. Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche de plusieurs années au sein du laboratoire d'électrochimie et chimie analytique (LECA) dirigé par Monsieur **Harek Yahia** professeur à l'université de Tlemcen (Abou Bekr Belkaid).*

*Je voudrais commencer par remercier mon directeur de thèse Monsieur **Lahcène Larabi** professeur à la faculté des sciences, département de Chimie, université de Tlemcen pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail. Sa compétence, sa rigueur scientifique, ses encouragements, son extrême bienveillance m'ont été très précieux et je le remercie aussi pour le temps qu'il a consacré à la direction de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement le professeur **Arrar Zoheir** de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour m'avoir honoré en acceptant de présider ce jury de thèse.*

J'adresse l'expression toute particulière de ma gratitude et respect aux membres de jury pour m'avoir fait l'honneur de consacrer de leur temps précieux à la lecture de ce manuscrit et qui ont bien voulu juger et critiquer ce travail.

*Je remercie le docteur **Benali Omar**, Professeur à l'université Dr Taher Moulay de Saida pour avoir consenti à juger cette thèse en tant qu'examinateur,*

*Que le Dr **Ouici Houari Boumédiène** Professeur à l'université de Saida qui a bien voulu examiner ce travail trouve l'expression de mes sincères remerciements.*

*Enfin je remercie particulièrement le docteur monsieur **Harek Yahia** Professeur à l'université de Tlemcen qui a bien voulu participer à ce jury.*

*Je ne saurais oublier de dire un immense merci à tous mes collègues et les membres de laboratoire LCAE, qui ont contribué, par leur bonne humeur, à créer un cadre de travail agréable. Mes remerciements vont aussi à toute ma famille, en particulier "mon époux **Abdelkader**", et ma très chère mère **Fatiha**, mes proches et mes amis (es).*

Résumé

Les constantes de stabilité des complexes quelques métaux lourds avec le diéthylthiocarbamate de sodium ont été tout d'abord déterminé par une méthode voltampérométrique (DPV). La force ionique a été maintenue constante en utilisant NaClO_4 ou KNO_3 comme électrolytes support à température constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La stœchiométrie et la stabilité des complexes ont été déterminées en utilisant l'équation de Lingane sous forme simple et étendue. L'approximation de toutes les équations de Lingane possibles a été établie. Selon les résultats obtenus, il a été conclu que l'équation de Lingane devait être utilisée sous sa forme étendue. Selon cette équation de lingane étendue le nombre de coordination pour les trois complexes métalliques étudiés a été trouvé être 5 pour le Cd-NaDDTC), 4 pour le Zn-NaDDTC) et 4 pour le Pb-NaDDTC dans KNO_3 et 6 pour ces trois complexes dans NaClO_4 . Les logarithmes des constantes de stabilité des complexes formés ont également été calculés dans KNO_3 et NaClO_4 . Les valeurs trouvées dans l'électrolyte support NaClO_4 sont plus grandes par rapport à celles trouvées dans KNO_3 . L'effet de solvant a été aussi étudié par cette méthode. Par la suite, une étude spectrophotométrique UV-Visible basée sur la méthode de Job a été réalisée pour déterminer la stœchiométrie et les constantes de stabilité de ces complexes dans les mêmes électrolytes support. Des résultats comparables à celles fournies par la méthode électrochimique ont été trouvés. Enfin l'effet du Na-DDTC en tant qu'inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement de l'acier au carbone dans 0,5 M H_2SO_4 a été étudié par perte de masse. Cette étude a montré que l'efficacité inhibitrice de corrosion de ce composé augmente avec sa concentration et que son adsorption sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir et se fait à la fois par physisorption et chimisorption. L'effet de synergie obtenu par ajout de Cd^{2+} qui forme un complexe avec le diéthylthiocarbamate de sodium a également été étudié. Enfin et dans le but de d'élucider davantage le mécanisme d'adsorption du Na-DDTC, des analyses XPS ont été réalisées.

Mots clés: DPV, NaDDTC, méthode de Job, inhibiteur de corrosion, isotherme de Langmuir, XPS

Abstract

The stability constants of the complexes of some heavy metals with sodium diethylthiocarbamate were first determined by a voltammetric method (DPV). The ionic strength was kept constant using NaClO_4 or KNO_3 as supporting electrolytes at a constant temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$. The stoichiometry and stability of the complexes were determined using the Lingane equation in simple and extended form. The approximation of all possible Lingane equations was established. According to the results obtained, it was concluded that the Lingane equation should be used in its extended form. According to this extended Lingane equation the coordination number for the three studied metal complexes was found to be 5 for Cd-NaDDTC), 4 for Zn-NaDDTC) and 4 for Pb-NaDDTC in KNO_3 and 6 for these three complexes in NaClO_4 . The logarithms of the stability constants of the complexes formed were also calculated in KNO_3 and NaClO_4 . The values found in the NaClO_4 support electrolyte are larger compared to those found in KNO_3 . The solvent effect was also studied by this method. Subsequently, a UV-Visible spectrophotometric study based on the Job method was carried out to determine the stoichiometry and stability constants of these complexes in the same support electrolytes. Results comparable to those provided by the electrochemical method were found. Finally, the effect of Na-DDTC as an environmentally friendly corrosion inhibitor of carbon steel in 0,5 M H_2SO_4 was studied by mass loss. This study showed that the corrosion inhibitory efficiency of this compound increases with its concentration and that its adsorption on the steel surface obeys the Langmuir isotherm and is done by both physisorption and chemisorption. The synergistic effect obtained by the addition of Cd^{2+} which forms a complex with sodium diethylthiocarbamate was also studied. Finally, and in order to further elucidate the adsorption mechanism of Na-DDTC, XPS analyses were performed.

Keywords: DPV, NaDDTC, Job's method, corrosion inhibitor, Langmuir isotherm, XPS.

ملخص

تم تحديد ثوابت ثبات معقدات بعض المعادن الثقيلة مع ثنائي إيثيل ثيو كربامات الصوديوم أولاً بطريقة كهروكيميائية (DPV). تم الحفاظ على القوة الأيونية ثابتة باستخدام NaClO_4 أو KNO_3 كإلكتروليتات داعمة عند درجة حرارة ثابتة تبلغ 25 ± 1 درجة مئوية. تم تحديد قياس العناصر الكيميائية وثبات المعقدات باستخدام معادلة لينجان بشكل بسيط وممتد. تم إنشاء تقريب لجميع معادلات Lingane الممكنة. وبناء على النتائج التي تم الحصول عليها، تم التوصل إلى ضرورة استخدام معادلة لينجان في صورتها الموسعة. وفقاً لمعادلة لينجان الموسعة، وجد أن رقم التنسيق للمجمعات المعدنية الثلاثة المدروسة هو 5 لـ Cd-NaDDTC، 4 لـ Zn-NaDDTC و 4 لـ Pb-NaDDTC في KNO_3 و 6 لهذه المجمعات الثلاثة في NaClO_4 . كما تم حساب لوغاريتمات ثوابت الاستقرار للمعقدات المتكونة في KNO_3 و NaClO_4 . القيم الموجودة في المنحل

بالكهرباء الداعم NaClO_4 أكبر مقارنة بتلك الموجودة في KNO_3 . تمت دراسة تأثير المذيبات أيضاً بهذه الطريقة. بعد ذلك، تم إجراء دراسة طيفية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية بناءً على طريقة جو لتحديد قياس العناصر الكيميائية وثابت الاستقرار لهذه المجمعات في نفس الإلكترونات الداعمة. تم العثور على نتائج مماثلة لتلك التي قدمتها الطريقة الكهروكيميائية. وأخيراً تمت دراسة تأثير Na-DDTC كمثبط صديق للبيئة لتآكل الفولاذ الكربوني في 0.5 مولار من H_2SO_4 من خلال فقدان الكتلة. بينت هذه الدراسة أن الفعالية المثبطة للتآكل لهذا المركب تزداد بزيادة تركيزه وأن امتزازه على سطح الفولاذ بخضع لايزوترم لانجموير و يحدث عن طريق الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي . كما تمت دراسة التأثير التآزري الناتج عن اضافة Cd الذي يشكل مركبا مع ثنائي إيثيل ثيوكربامات الصوديوم. أخيراً و من أجل توضيح آلية امتزاز Na-DDTC تم اجراء التحليلات XPS

الكلمات المفتاحية: DPV، NaDDC، طريقة جوب، مثبط التآكل، تساوي حرارة لانجموير، XPS

TABLE DES MATIERE

LISTE DES FIGURES.....	i
LISTE DES TABLEAUX	iv
LISTE DES ABREVIATIONS	viii

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

CHAPITRE I

Revue bibliographique

I.1. INTRODUCTION	6
I.2. GENERALITES SUR LA POLAROGRAPHIE	6
I.3 METHODES POLAROGRAPHIQUES POUR LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE.....	8
I.3.1. Méthodes polarographiques basées sur les mesures de déplacement du potentiel de demi-vague.....	8
I.3.1.1 Cas des systèmes réversibles (rapides)	8
- Méthode de Lingane [14]	8
- Méthode de Deford-Hume pour la détermination des constantes de stabilité globales consécutives	12
I.3.1.2 Cas des systèmes irréversibles	15
I.3.2 Méthodes basées sur le changement de courant de diffusion	16
I.3.2.1 Méthode de Crow	16
I.3.2.2 Méthode de Schawarzenbach	18
I.3.3 Système d'un mélange de ligands (la méthode de Schaap et Mc Masters)	20
I.4 Paramètres influençant la formation des complexes métalliques	22
I.4.1 Effet de température	22
I.4.2 Effet de solvant	22
I.4.3 Effet d'électrolyte support	23
I.4.4 Effet de pH.....	24
I.4.5 Influence du phénomène d'adsorption.....	24
I.4.6 Influence des maxima polarographiques	25
I.5. DIETHYLDITHIOCARBAMATE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	26

1.5.1 Structure de diethyldithiocarbamate.....	26
- Spectroscopie UV-Visible	28
- Spectroscopie IR	28
1.5.2 Stabilité du diéthylthiocarbamate dans les milieux acides et alcalins	28
1.5.3 Formation des complexes métalliques	29
1.5.4 Comportement polarographique des dithiocarbamates	30
1.5.5 Application des dithiocarbamates	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

II.1 INTRODUCTION.....	38
II.2 Définition et principe de la méthode voltampérométrique	40
II.3 DIFFERENTES TECHNIQUES POLAROGRAPHIQUES	42
II.2. 1 Polarographie impulsionnelle normale	43
II.2.2 Polarographie impulsionnelle différentielle	43
II.4 VOLTAMMETRIE CYCLIQUE	44
II.4.1 Principe.....	44
II.4.2 Critère de réversibilité.....	45
II.4.2.1 Cas d'un système réversible (rapide)	45
II.4.2.2 Cas d'un système irréversible (lent).....	46
II.4.2.3 Cas d'un système quasi-réversible (quasi-rapide)	47
II.5 CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	47
II.5.1 Choix du pH	47
II.5.2 Choix de la température.....	47
II.5.3 Appareillage utilisé pour la mesure polarographique.....	48
II.5.4 Produits utilisés.....	53
II.5.4.1 Préparation de la solution du ligand	53
II.5.4.2 Préparation des solutions des ions métalliques	54
II.5.4.3 Préparation des électrolytes supports	54
II.5.5 Précautions.....	55
II.5.6 Dégazage	55
II.6. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	56
II.6.1 Aperçu sur la méthode de Job (méthode de variations continues).....	56

II.7. SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE (XPS).....	60
II.3.1 Définition.....	60
II.3.2 Principe.....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	62

CHAPITRE III

Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

III .1 INTRODUCTION.....	65
III.2 VERIFICATION DE LA REVERSIBILITE DU PROCESSUS.....	65
III.3 ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA COMPLEXATION DES IONS METALLIQUES.....	69
III.3.1 Etude du système Cd-DDTC dans l'électrolyte support KNO ₃	69
III.2.2 Etude du système Zn ²⁺ -NaDDTC dans KNO ₃	77
III.2.3 Etude du système Pb ²⁺ - NaDDTC dans KNO ₃	81
III.2.4 Etude du système Cd ²⁺ - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO ₄	84
III.2.5 Etude du système Zn ²⁺ - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO ₄	67
III.2.6 Etude du système Pb ²⁺ - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO ₄	64
III.3 DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION .	70
III.4 CONCLUSION.....	71
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72

CHAPITRE IV

Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

IV.1 INTRODUCTION	104
IV.2 LES RESULTATS.....	104
Les spectres de NaDDTC-métal sont enregistrés sur un spectromètre UV-Visible de type Nicolet Evolution 100. Les cellules de mesures ont un trajet optique de 1 cm.	104
IV.2 .1 L'ion métallique Cd(II)	105
IV.2.2 L'ion métallique Zinc (II).....	109
IV.2.3 L'ion métallique Pb(II).....	113
IV.3. INTERPRETATION.....	114
IV.4 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES POUR LE COMPLEXE DE CADMIUM	117
REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES	119

CHAPITRE V

Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone XC38

V.1. INTRODUCTION.....	120
V.2. MATERIEL ET MILIEU D'ETUDE.....	121
V.2.1 Matériaux.....	121
V.2.1.1 Acier XC38	121
V.2.1.2 Balance analytique.....	121
V.2.1.3 Bain thermostaté	122
V.2.2 Milieu d'étude	122
V.2.3 L'inhibiteur	122
V.3. Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	122
V.3.1 Mesure de perte de masse (la gravimétrie).....	122
V.3.1.1 Vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).....	123
V.3.1.2 Efficacité inhibitrice	123
V.4 THEORIE D'ADSORPTION.....	123
V.4.1. Définition.....	123
V.4.2. Types d'adsorption	124
V.4.2.1 Adsorption physique (physisorption).....	124
V.4.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)	124
V.4.3 Isothermes d'adsorption	125
V.4.3.1 Isotherme de Langmuir.....	125
V.4.3.1 Isotherme de Temkin.....	126
V.4.3.1 Isotherme de Frumkin.....	126
V.5 SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONS X (XPS)	126
V.5.1 Principe	126
V.5.2 Analyse de surface par XPS	127
V.6 RESULTATS ET DISCUSSION.....	127
V.6.1 Etude gravimétrique	127
V.6.1.1 Mécanisme de dissolution	127
V.6.1.2 Effet de la température.....	129
V.6.1.3 Effet de synergie de Cd^{2+}	130

V.6.1.5 Mécanisme de l'effet synergique	134
V.6. RESULTATS RELATIFS A L'XPS.....	136
V.7 CONCLUSION.....	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145
CONCLUSION GENERALE	126
CONCLUSION GENERALE	154

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Les trois étapes de Schwarzenbach.....	20
Figure I. 2: Maximum de deuxième ordre.....	26
Figure I. 3: (A) : Disulfirame ; (B) : Diethyldithiocarbamate	27
Figure II. 1: Signal de potentiel appliqué à l'électrode en polarographie impulsionnelle normale.....	43
Figure II. 2: Signal de potentiel appliqué à l'électrode en polarographie impulsionnelle différentielle	44
Figure II. 3: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système réversible.....	45
Figure II. 4: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système irréversible	46
Figure II. 5: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système quasi-réversible	47
Figure II. 6: (a) Stand polarographique MDE 150, (b) Image photographique de TRACE Lab TM 50	48
Figure II. 7: Schéma de la cellule utilisée en polarographie	50
Figure II. 8: Cellule polarographique accompagné des trois électrodes composant le système potentiostatique. (a): Cellule polarographique, (b): Electrode de travail, (c) : Electrode de référence, (d): Electrode auxiliaire	51
Figure II. 9: Schéma de principe du dispositif de la polarographie impulsionnelle différentielle	52
Figure II. 10: Courbe obtenue dans le cadre de la méthode de Job	58
Figure II. 11: Deux courbes des complexes ; (A) stable ; (B) : non stable	59
Figure II. 12: Spectroscopie des photoélectrons (XPS), KRATOS, AXIS UltraDLD	61
Figure III. 1: Voltammogrammes cycliques de 10^{-5} M Cd^{2+} avec 10^{-4} M Na-DDTC dans (A) 0,1 M KNO_3 ; et (B) 0,1 M NaClO_4 ; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à 25°C	66
Figure III. 2: Voltammogrammes cycliques de 10^{-5} M Pb^{2+} avec 10^{-4} M Na-DDTC dans (A) 0,1 M KNO_3 ; et (B) 0,1 M NaClO_4 ; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à 25°C	67
Figure III. 3: Voltammogrammes cycliques de 10^{-5} M Zn^{2+} avec 10^{-4} M Na-DDTC dans (A) 0,1 M KNO_3 ; et (B) 0,1 M NaClO_4 ; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à 25°C	68

Figure III. 4: DPV de (A) 10^{-5} M Cd^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	70
Figure III. 5: DPV de (A) 10^{-5} M Cd^{2+} seul et (B) en présence de différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M NaClO_4 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	71
Figure III. 6: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$	77
Figure III. 7: DPV de (A) 10^{-5} M Zn^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	78
Figure III. 8: DPV de (A) 10^{-5} M Pb^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	81
Figure III. 9: Dépendance linéaire du potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$	83
Figure III. 10: DPV de (A) 10^{-5} M Cd^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M NaClO_4 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	84
Figure III. 11: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$	66
Figure III. 12: DPV de (A) 10^{-5} M Zn^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M NaClO_4 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	67
Figure III. 13: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$	63
Figure III. 14: DPV de 10^{-5} M Pb^{2+} dans 0,1 M NaClO_4 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$	64
Figure III. 15: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$	68
Figure IV. 1: Spectre UV-Visible de diethyldithiocarbamate de sodium (NaDDTC) dans une solution d'eau ultra pur à 25°C	105
Figure IV. 2: Diagramme de Job pour le complexe de Cd-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$).	106
Figure IV. 3: Diagramme de Job pour le complexe de Cd-Na-DDTC dans 0,1 M NaClO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$).	108
Figure IV. 4: Diagramme de Job pour le complexe de Cd-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 ($\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$).	110
Figure IV. 5: Diagramme de Job pour le complexe de Zn-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 ($\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$)	112

Figure IV. 6: Diagramme de Job pour le complexe de Pb-Na-DDTC dans 0,1 M NaClO ₄ ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$).	114
Figure V. 1: image photographiques des aciers XC.38	121
Figure V. 2: image photographique du bain thermostaté	122
Figure V. 3: Relation entre le taux de corrosion (V_{corr}) et la concentration de Na-DDTC à différentes températures.....	128
Figure V. 4: Isotherme d'adsorption de Langmuir sur l'acier au carbone dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M pour (A) Na-DDTC et (B) Cd-NaDDTC.....	132
Figure V. 5: Spectre XPS : (a) pour NaDDTC pur ; (b) pour le système : acier doux/ H ₂ SO ₄ 0,5M/NaDDTC.....	138
Figure V. 6: Spectre XPS : (a) pour NaDDTC pur ; (b) pour le système : acier doux/ H ₂ SO ₄ 0,5M/NaDDTC.....	141
Figure V. 7: Spectres XPS déconvolués a-S2p, b-C1s, c-O1s pour NaDDTC pur.....	142

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1: Principales techniques polarographiques utilisées.....	42
Tableau II. 2: Conditions polarographiques expérimentaux	53
Tableau II. 3: Propriétés de diethyldithiocarbamate de sodium trihydrate (dithiocarb)	55
Tableau II. 4: Différents volumes de l'ion métallique et du ligand en solution de KNO_3 ou NaClO_4	57
Tableau III. 1: Variation des potentiels et des courants des pics anodiques et cathodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage (125 mV/s) pour le complexes Cd(NaDDTC), Zn(NaDDTC) et Pb(NaDDTC) dans le KNO_3	69
Tableau III. 2: Variation des potentiels et des courants des pics anodiques et cathodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage (125 mV/s) pour le complexes Cd(NaDDTC), Zn(NaDDTC) et Pb(NaDDTC) dans le NaClO_4	69
Tableau III. 3: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic d'une solution de Cd^{2+} à 10^{-5}M Cadmium en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de 0,1M de KNO_3	71
Tableau III. 4: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic d'une solution de Cd^{2+} à 10^{-5}M Cadmium en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de 0,1M de NaClO_4	72
Tableau III. 5: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCCd$ en présence de 0.1M de KNO_3	75
Tableau III. 6: Valeurs de q et $\text{Log } \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3	75
Tableau III. 7: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCCd$ en présence de 0,1M de KNO_3	76
Tableau III. 8: Valeurs de q et $\text{log } \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3	76
Tableau III. 9 : Résultats générales de la détermination de $\text{log } \beta q$, $\text{log } \beta q'$, q , q' obtenus par les équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support KNO_3	76
Tableau III. 10: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) de courant de pic d'une solution de Zn^{2+} à 10^{-5}M en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de 0,1M de KNO_3	78
Tableau III. 11: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCZn$ en présence de 0.1M de KNO_3	79
Tableau III. 12: Valeurs de q et $\text{Log } \beta q$ obtenus par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3	79

Tableau III. 13: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $L = CL - qCCd$ en présence de 0.1M de KNO_3	79
Tableau III. 14: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3	80
Tableau III. 15: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta q'$, q , q' obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3	80
Tableau III. 16: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $L = CL - qCPb$ en présence de 0,1M de KNO_3	81
Tableau III. 17 : Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3	82
Tableau III. 18: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCPb$ en présence de 0,1M de KNO_3	82
Tableau III. 19: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3	82
Tableau III. 20: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta q'$, q , q' obtenues par les équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support KNO_3	83
Tableau III. 21: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic de $10^{-5}M$ cadmium en présence de Na-DDTC dans 0,1M de $NaClO_4$	84
Tableau III. 22: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic de $10^{-5}M$ cadmium en présence de Na-DDTC dans 0,1M de $NaClO_4$	Error! Bookmark not defined.
Tableau III. 23: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support $NaClO_4$	65
Tableau III. 24: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L]=C_L-qC_{Cd}$ en présence de 0,1M de $NaClO_4$	65
Tableau III. 25: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support $NaClO_4$	65
Tableau III. 26: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta q'$, q , q' obtenues par l'équation de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support $NaClO_4$	86
Tableau III. 27: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) de courant de pic de $10^{-5}M$ Zn^{2+} en présence de différentes concentrations de Na-DDTC dans $NaClO_4$ 0,1M.....	68
Tableau III. 28: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $[L]=C_L-qC_{Zn}$ en présence de 0,1M de $NaClO_4$	90
Tableau III. 29: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support $NaClO_4$	91
Tableau III. 30: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCZn$ en présence de 0,1M de $NaClO_4$ (méthodeétendue).....	92

Tableau III. 31: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support NaClO_4	63
Tableau III. 32: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta q'$, q , q' obtenues par les deux équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support NaClO_4	63
Tableau III. 33: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic de 10^{-5}M plomb en présence de Na-DDTC dans $0,1\text{M}$ de NaClO_4	64
Tableau III. 34: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $L = CL - qCPb$ en présence de $0,1\text{M}$ de NaClO_4	65
Tableau III. 35: Valeurs de q et $\log \beta q$ du complexe de plomb obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support NaClO_4	65
Tableau III. 36: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $L = CL - qCPb$ en présence de $0,1\text{M}$ de NaClO_4	66
Tableau III. 37: Valeurs de q et $\log \beta q$ du complexe de plomb obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support NaClO_4	66
Tableau III. 38: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta q'$, q , q' obtenues de l'ion de plomb par l'équation de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support NaClO_4	66
Tableau III. 39: Tableau récapitulatif des résultats obtenus concernant les deux électrolytes supports	69
Tableau III. 40 : Valeurs des paramètres thermodynamiques des complexes Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) dans le KNO_3 et le NaClO_4	70
Tableau IV. 1: L'ion métallique de cadmium avec le NaDDTC ligand dans la solution KNO_3 à $\text{pH} = 7,5$ ($T=25^\circ\text{C}$).....	105
Tableau IV. 2: L'ion métallique de cadmium avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO_4 à $\text{pH} = 7,5$ ($T=25^\circ\text{C}$)	107
Tableau IV. 3: L'ion métallique de zinc avec le NaDDTC ligand dans la solution KNO_3 à $\text{pH} = 7,5$ ($T=25^\circ\text{C}$).....	109
Tableau IV. 4: L'ion métallique de zinc avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO_4 à $\text{pH} = 7,5$ ($T=25^\circ\text{C}$)	111
Tableau IV. 5: L'ion métallique de plomb avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO_4 à $\text{pH} = 7,5$ ($T=25^\circ\text{C}$)	113
Tableau IV. 6: Valeurs de A_0 , A_{max} , α et $\log \beta$ pour les quatre ions métalliques	115
Tableau IV. 7: Tableau récapitulatif des résultats obtenus concernant les deux électrolytes supports dans les deux méthodes (électrochimique et spectroscopique).....	116

Tableau IV. 8: Paramètres thermodynamiques obtenus à différents températures pour le complexe Cd-Na-DDTC calculés par la méthode de Job dans les solutions de NaClO ₄ et KNO ₃	117
Tableau V. 1: Composition chimique de l'acier utilisé (% massique).....	121
Tableau V. 2: Vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition (%) pour XC38 CS 38 dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M en présence de différentes concentrations de Na-DDTC à diverses températures	130
Tableau V. 3 : Taux de corrosion (V_{corr}) et P% pour XC38 CS dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M à 303 K en présence de différentes concentrations de Cd ²⁺ avec 100 mg/L de Na-DDTC.	131
Tableau V. 4: Paramètres thermodynamiques obtenus à partir d'une étude gravimétrique pour l'adsorption de Na-DDTC et Cd-NaDDTC sur la surface de CS dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M.....	134
Tableau V. 5: Paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations de Cd ²⁺ en combinaison avec 100 mg.L ⁻¹ NaDDTC	135
Tableau V. 6: Valeurs des énergies de liaisons obtenues et la quantification correspondante de chaque pic.....	143

LISTE DES ABREVIATIONS

R : Constante de gaz

R^2 : Coefficient de corrélation linéaire

T : Température absolue

n : Nombre d'électrons dans la réaction

F : Nombre de faraday

C_A° : Concentration de l'ion métallique amalgamé

γ_A : Coefficient d'activité du métal amalgamé

C_M° : Concentration de l'ion métallique seul

γ_M : Coefficient d'activité de l'ion métallique seul

E_A^0 : Potentiel standard de l'amalgame (M-Hg)

β_{MXj} : La constante thermodynamique de stabilité

EGM : Electrode à goutte de mercure

DME : Electrode à goutte de mercure tombante (***Dropping Mercury Drop Electrode***)

HMDE : Electrode à goutte de mercure pendante (***Hanging Mercury Drop Electrode***)

SMDE : Electrode à goutte de mercure statique (***Static Mercury Drop Electrode***)

DDP: Polarographie impulsionnelle différentielle (***Differential Pulse Polarography***)

DPASP: Polarographie à redissolution anodique (***Differential Pulse Anodic Stripping Polarography***)

DPCSP : Polarographie à redissolution cathodique (***Differential Pulse Cathodic Stripping Polarography***)

SCE : Electrode au calomel saturée en KCl

Ag/AgCl/KCl : Electrode de référence en chlorure d'argent

WE : Electrode de travail (**Working Electrode**)

D : Coefficient de diffusion du complexe formé

D_{M^0} : Coefficient de diffusion du métal amalgamé

i_d : Courant limite de diffusion

K : Constante du capillaire

$\log$: Logarithme décimale

$\ln$: Logarithme népérien

I_M : Courant de l'ion métallique

I_{MLq} : Courant de l'ion complexé

I_{pa} : Courant du pic anodique

I_{pc} : Courant du pic cathodique

E_p : Potentiel de pic

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

ΔE_p : Différence entre le potentiel de pic de la réduction des ions métalliques et celui du complexe.

α : Coefficient de réversibilité

∂ : Différentielle partielle

$[\]$: Concentration

$\{ \}$: Activité

M : Métal

L : Ligand

$[X]$: Concentration de l'ion métallique

$[L]$: Concentration de ligand

$[ML_q]$: Concentration de complexe métallique

f_L : fraction de ligand

a_L : Activité du ligand

C : Concentration totale

C_L : Concentration du ligand

C_M : Concentration de l'ion métallique

CVM: Méthode des variations continues (*continuous variation method*)

α : Fraction de dissociation de complexe

β : Constante de stabilité de complexe

γ_M : Coefficient d'activité de l'ion métallique

γ_{ML_q} : Coefficient d'activité du complexe métallique

γ_L^q : Coefficient d'activité du ligand

ΔG : Energie libre de complexation

ΔH : Enthalpie de complexation

ΔS : Entropie de complexation

ΔG_{ads}° : Energie libre d'adsorption

N : Nombre d'Avogadro,

η : Viscosité du milieu,

r : Rayon de cation métallique solvaté

λ : Longueur d'onde

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

b : L'épaisseur de cellule

$\mathcal{E}_L$: Coefficient d'extinction de ligand

$\mathcal{E}_M$: Coefficient d'extinction de métal

A : Absorbance

A_{ML} : Absorbance du complexe métallique.

A_0 : absorption initiale avant la dissociation

μm : Micromètre

nm : Nanomètre

PIN : Polarographie impulsionnelle normale

m_0 : Masse perdue sans inhibiteur

m : Masse perdue avec inhibiteur

v : Vitesse de corrosion

A : Surface totale de l'acier exposée à la solution agressive.

t : Temps d'immersion dans la solution agressive

ϵ : Constante diélectrique

δ : Fonction de potentiel

θ_t : Taux de recouvrement des espèces i (ligand et complexe)

C_{inh} : Concentration d'inhibiteur en mol.L^{-1}

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption à en L.mol^{-1} .

K_f : Constante de formation de complexe métallique.

$^{\circ}\text{C}$: Degré en Celsius

K : Degré en kelvin

$V_{corr(0)}$: Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur

V_{corr} : Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur

SC: Surface de recouvrement (Θ)

XC38 : Acier au carbone

P(%): Efficacité d'inhibition

EI : efficacité d'inhibition

XPS : La spectroscopie des photoélectrons

ESCA (Electron spectroscopy for chemical Analysis): la spectroscopie d'électron pour les analyses chimiques

$E_{c_{xi}}$: Energie cinétique du photoélectron trouvant dans la couche i du matériau X

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX).

h : Constante de Planck dont la valeur approchée $h \approx 6,64 \cdot 10^{-34} J.s$

ν : Fréquence (en hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.

$E_{L_{xi}}$: Energie de liaison de photoélectron (X_i)

ϕ_{sp} : Fonction d'extraction du spectromètre.

$E_{c_{xi}}$: Energie cinétique du photoélectron se trouvant dans la couche i du matériau X

UV : Spectroscopie UV-Visible

IR : Spectroscopie infra rouge

DPV : Voltamétrie à impulsion différentielle

Na-DDTC : Diethyldithiocarbamate de Sodium tryhydrate ($C_5H_{16}NNaO_3S_2$)

DSSD : Disulfirame

DSH : Diethyldithiocarbamate

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les techniques analytiques se sont considérablement améliorées ces dernières années, permettant d'énormes progrès dans la compréhension des mécanismes de toxicité ou de susceptibilité des ions métalliques au cours de leur cycle de vie [1].

Il est connu depuis plusieurs années que les ions métalliques zinc, cadmium, plomb... etc sont indispensables ou toxiques en microquantités pour le métabolisme. Certains semblent, au stade actuel de notre connaissance être systématiquement toxiques pour les organismes vivants, c'est le cas du mercure qui peut causer des effets neurologiques comme des troubles à la vision, à la parole, à l'audition et aussi une détérioration du cerveau, des troubles digestifs, ou des problèmes sanguins comme l'anémie par exemple. Ces substances toxiques doivent impérativement être éliminées de l'organisme, des milieux marins, de sol par l'utilisation par exemple des substances chélatants chimiques ou biologiques. Ces substances constituent un vecteur essentiel dans le transport et la biodisponibilité des métaux lourds.

La chimie de coordination ou la chimie des complexes a été au centre de plusieurs recherches dont celles sur la complexation des ions métalliques par des molécules organiques telles que les bases de schiff. Elle associe ainsi la chimie organique (les ligands) avec la chimie inorganique (les ions métalliques). Ces composées associant les propriétés d'un métal avec celles d'un ou plusieurs ligands, présentent un intérêt autant fondamental qu'appliqué du fait de la modularité de leur structure et de leur composition. Elles ouvrent de nouvelles perspectives dans les propriétés chimiques (catalyse), physicochimique (électrochimie, photochimie, microstructure) et physique (magnétisme, électronique...). Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été consacrés à la réaction sur les groupements fonctionnels contenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote ou le soufre qui sont susceptibles de jouer le rôle de ligands [2].

Parmi les ligands qui contiennent les groupements soufrés et azotés on peut citer les dithiocarbamates qui sont devenus des agents analytiques très puissants dans un large domaine d'application. Ces ligands possèdent une capacité importante à se lier avec plusieurs ions métalliques.

De nos jours, les complexes métalliques des dithiocarbamates ont suscité beaucoup d'attention en tant que composées largement utilisées dans plusieurs domaines (industrie,

Introduction générale

pesticides, accélérateurs de vulcanisation, anti oxydants... ect) [3]. Ces complexes métalliques sont aussi appliqués dans les industries de caoutchouc comme des accélérateurs et des antioxydants et ils sont utilisés comme des additifs pour les huiles et les graisses [4]. Une littérature très importante et plusieurs méthodes analytiques comme l'infrarouge [5], la chromatographie [6], les méthodes spectroscopiques et aussi les méthodes électrochimiques sur la synthèse de complexes métalliques de dithiocarbamate en solutions aqueuses ont été suggérées afin de déterminer et de caractériser les dithiocarbamates et leurs complexes métalliques.

La polarographie s'est également avérée importante quant à l'analyse des pesticides que ce soit dans leur préparation ou dans la détermination des résidus [5], elle est appliquée pour déterminer les dithiocarbamates alcalins. D'autre part, Nangniot a utilisé l'électrode à goutte de mercure pendante (HMDE) afin d'améliorer la sensibilité de détermination des éléments traces [7, 8]. La polarographie des dithiocarbamates est également appliquée pour la détermination de disulfure de carbone et aussi les acides aminés [9].

Les électrochimistes ont développé des méthodes et des techniques électrochimiques à même de caractériser les complexes métalliques comme ceux des dithiocarbamates et de déterminer leurs réactivités et leur stabilities. Ces méthodes peuvent moduler l'environnement de ces complexes d'une façon rapide, exacte et peu coûteuse.

Cette thèse entre dans ce cadre. Son objectif est basé essentiellement sur l'étude du comportement du dithiocarbamate en tant que ligand pour certains métaux lourds par voie électrochimique en utilisant la méthode voltampérométrie et la voltamétrie cyclique et par voie spectroscopique.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré principalement à la description des méthodes électrochimiques utilisées dans le calcul des constantes de stabilité et le nombre des ligands des complexes métalliques. On y trouve également une revue bibliographique sur le comportement des dithiocarbamates comme des ligands et aussi sur leur utilisation dans différents domaines.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude, les techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées et aussi les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre.

Introduction générale

Le troisième chapitre comporte deux parties ; la première est consacrée à la description de la réversibilité des systèmes (ligand-métal) par voltamétrie cyclique tandis que la seconde est réservée à la détermination de la stoechiométrie et des constantes de formation des complexes étudiés. A cet effet on a exploité les déplacements des pics polarographiques, suite à l'ajout du ligand à plusieurs concentrations vers des potentiels plus négatifs signifiant la formation d'un complexe métallique. Les méthodes de Lingane ont été utilisées à cet effet. L'effet de solvant sur la stabilité des complexes est aussi présenté dans ce chapitre.

Afin de vérifier les résultats obtenus par la méthode électrochimique on a utilisé la technique spectroscopique (UV-Vis) qui fait appel à la méthode de Job dont les résultats sont présentés dans le quatrième chapitre

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 (0,5M) par le diethyldithiocarbamate de sodium (NaDDTC) et par son complexe Cd-NaDDTC a fait l'objet du cinquième chapitre.

Et finalement la thèse est clôturée par une conclusion générale qui regroupe l'ensemble des résultats de cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ANOUAR, A., COORDINATION DES METAUX LOURDS PAR LA FAMOTIDINE, AGENT 4/7/1992.
2. Abu-El-Halawa, R. and S.A. Zabin, Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands. Journal of Taibah University for Science, 2017. **11**(1): p. 57-65.
3. Coucouvanis, D., The Chemistry of the Dithioacid and 1, 1-Dithiolate Complexes, 1968–1977. Progress in inorganic chemistry, 1979: p. 301-469.
4. Domergue, L., Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte, 2019, Université de Rennes.
5. Halls, D., A. Townshend, and P. Zuman, The polarographic determination of some dithiocarbamates and their heavy metal complexes. Analyst, 1968. **93**(1105): p. 219-223.
6. Keppel, G.E., Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 1969. **52**(1): p. 162-167.
7. Pullin, A., et al., General and physical chemistry. Annual Reports on the Progress of Chemistry, 1956. **53**: p. 7-82.
8. Halls, D., The properties of dithiocarbamates A Review. Microchimica Acta, 1969. **57**: p. 62-77.
9. Dähne, S., Color and constitution: one hundred years of research. Science, 1978. **199**(4334): p. 1163-1167.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

I.1. INTRODUCTION

L'électrochimie peut être définie comme science concernée par la transformation mutuelle de l'énergie chimique et électrique. Elle traite aussi bien la structure des solutions d'électrolyse et les propriétés physico-chimiques des conducteurs ou les semi-conducteurs électroniques que les phénomènes qui se produisent aux interfaces électrodes/solutions [1]. Toutes ces propriétés et phénomènes sont étudiés dans des conditions d'équilibre et hors équilibre [2]. Cette science moderne a beaucoup d'applications. Les techniques électrochimiques d'analyse sont devenues très intéressantes, on préfère les utiliser pour analyser les éléments traces. Elles sont puissantes, rapides, précises, sélectives et offrent une sensibilité élevée avec une instrumentation relativement bon marché [3-4]. Un gain de temps est atteint, par l'élimination des procédures d'extraction qui comportent un risque de contamination. La polarographie est l'une de ces techniques.

I.2. GENERALITES SUR LA POLAROGRAPHIE

La polarographie est une méthode d'analyse chimique, inventée par Heyrovsky en 1922, elle a représenté un changement qualitatif en électrochimie [5]. La technique a subi remarquablement un développement rapide et un apogée due principalement au travail de Heyrovsky et de quelques autres chercheurs notamment *Hohn, Semerano, Shikata et Kholrof* [6].

La méthode est basée sur l'interprétation des courbes courant-tension obtenues en électrolysant des solutions des substances électroréductibles ou électrooxydables dans une cellule où l'électrode de travail ayant un diamètre de 0,1 à 1 millimètre, se compose du mercure tombant dans un tube de verre avec un capillaire très étroit. Chaque goutte représente une nouvelle électrode avec une surface bien définie. Le mercure utilisé est ultrapur (99%), et est obtenu par distillation sous vide. C'est la seule électrode liquide disponible en polarographie, mais de nos jours son utilisation devient non préférable en raison de sa toxicité [7]. Plusieurs recherches ont été faites pour trouver une alternative moins toxique que l'électrode de mercure. *Giguère et Lamontagne* [8], *Escue et al* [9] ont performé la polarographie avec des électrodes en gallium, mais ils ont rencontré de nombreuses difficultés dans les expériences. En effet, le gallium était trop réactif. *Stehle et al* ont réalisé des travaux polarographiques sur le chlorure de potassium avec des électrodes en argent liquide et en alliage or-bismuth à haute température (1000°C) [10]. Récemment, *Surmann et*

Zeyat [11] ont employé un alliage eutectique appelé «Galinstan » qui se compose de gallium, d'indium et d'étain à une température de -19°C , pour doser les ions de cadmium et de plomb par voltamétrie à impulsion différentielle.

Les courbes potentiel-courant résultant du processus de transfert des électrons entre la surface d'électrode et l'espèce électroactive, mettent en relief un courant limite (i_d) ou un courant de pic (i_p) qui sert à la détermination des concentrations des substances. La position des vagues ou des pics peut identifier la substance électroactive et ceci peut se traduire par une analyse qualitative [12]. La majorité des éléments chimiques peuvent être identifiée par la polarographie. Ainsi cette technique sert à l'analyse de plusieurs composés organiques et inorganiques et peut être appliquée en chimie physique pour l'étude des vitesses de réaction dans les solutions [6]. Par ailleurs les méthodes polarographiques ont un grand intérêt se manifestant dans plusieurs applications comme par exemple : l'analyse des eaux naturelles et résiduelles, leur utilisation dans le domaine de l'environnement, de l'industrie pharmaceutique, alimentaire, de plastique et aussi des polymères. L'identification des molécules que ce soit organiques, inorganiques d'intérêt biologique ou biochimique est aussi exploitée par la polarographie. En-dehors de ces molécules, elles ont été appliquées à l'analyse des constituants principaux et des éléments traces et ultratracés [13]. Parmi ces éléments on trouve les métaux lourds qui présentent des effets néfastes non négligeables sur l'environnement ou sur la santé humaine. Les techniques voltamétriques et en particulier la polarographie ont été largement utilisées pour traiter ces métaux surtout dans les eaux naturelles. Ces métaux sont trouvés associés avec différents ligands soit sous forme de monomères, macromolécules ou de colloïdes. La polarographie peut évaluer certains paramètres de complexation comme la quantité ou le nombre de ligands, les constantes de formation des complexes et ceci par l'utilisation d'une méthodologie basée sur les déplacements du potentiel d'un ion métallique et/ou le changement de courant de diffusion ou du pic lors des ajouts de ligands à différentes concentrations. La première méthode est celle qui a été proposée par le pionnier **Lingane** en 1941[14] pour les systèmes réversibles (rapides) pour la formation d'un seul complexe. Quelques années plus tard, la méthode de **Deford** et **Hume** [15] a eu l'impact de traiter la formation des complexes successifs. Plusieurs chercheurs sont arrivés à développer des méthodes computationnelles pour résoudre les fonctions de **Leden**, **Heath** et al [16-18] ont proposé et vérifié l'application de la méthode expérimentale de **Deford et Hume** par des données expérimentales offertes par polarographie à pulsation anodique et cathodique. **Leden** a amélioré cette dernière par l'utilisation d'une

approche graphique qui reste toujours d'actualité. Une méthode a été appliquée par **Casassas** et **AEK** [19] lorsque le ligand est facilement réductible par rapport à l'ion métallique. La méthode est basée sur la mesure de potentiel de réduction du ligand au lieu de la réduction de l'ion métallique. Toutes ces méthodes sont appliquées lorsque le système étudié est réversible. Malheureusement ce n'est pas toujours le cas. C'est ainsi que **Schwarzenbach** [20], **Ringbon** et **Erikson**[21] ont la mérite d'étudier des systèmes irréversibles et de reformuler les équations de **Deford** et **Hume** et de **Lingane** par l'introduction du coefficient de transfert. Des méthodes basées sur le changement du courant de diffusion lorsque le ligand est complexé avec le métal ont été mise en œuvre par **Kacena** et **Matousek** [22], en travaillant avec une solution contenant un seul complexe. D'un autre côté, la méthode de **Crow** [23] a été plus générale mais son application est plus délicate. Plus récemment **Tur'yan** [18] et al ont proposé une méthode spécialement pour les systèmes influencés par la cinétique de réaction. En général les méthodes basées sur la variation de courant se sont avérées moins précises qu'à celle basées sur le déplacement du potentiel de demi-vague et aussi elles sont moins employées.

I.3 METHODES POLAROGRAPHIQUES POUR LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE

Les méthodes électroanalytiques et en particulier la polarographie jouent un rôle très important dans les investigations de la composition et de la stabilité des complexes métalliques,

I.3.1. Méthodes polarographiques basées sur les mesures de déplacement du potentiel de demi-vague

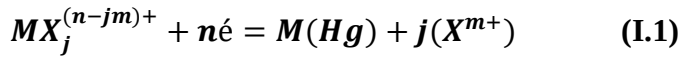
I.3.1.1 Cas des systèmes réversibles (rapides)

Dans ce cas on compte deux méthodes, celles de **Lingane** et de **Deford – Hume**

- Méthode de Lingane [14]

La méthode est utilisée afin de déterminer les constantes de stabilité des complexes métalliques et leur nombre de coordination dans le cas où il existe un seul complexe. Le phénomène se déroule dans une cellule polarographique et la réduction des ions complexes à l'état métallique (comme l'amalgame) sont effectués au niveau d'une électrode à gouttes de mercure (symbolisée par *E.G.M*).

La réaction au niveau d'électrode peut être exprimée par

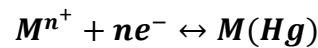
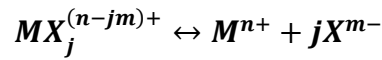


MX_j : le complexe métallique de charge $+(n - jm)$.

$M(Hg)$: amalgame de Mercure

X : le ligand

La charge sur le métal étant n^+ et sur le ligand m^- . Ce processus global se manifeste par deux étapes; la première implique la dissociation antérieure de l'ion complexé, la deuxième est la réaction électrochimique de l'ion métallique.



Donc le déplacement des équilibres de complexation dans le sens de la dissociation donc de la libération du ligand X^{m-} favorisé par la formation de $M(Hg)$ à la surface de l'électrode. Les flux de diffusion des complexes vers l'électrode et des ligands à partir de cette dernière sont provoqués par les gradients des concentrations.

Si le transfert de charge est plus rapide que le taux de diffusion naturelle des ions à partir / ou vers la surface d'électrode, le potentiel par rapport à l'EGM en tous les points de la vague polarographique peut être déterminé par:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^0 \cdot \gamma_A}{C_M^0 \cdot \gamma_M} \quad (I.2)$$

Où C_A^0 : la concentration de l'amalgame formée sur la surface de l'EGM .

γ_A : le coefficient d'activité

C_M^0 : la concentration de l'ion métallique M en solution et γ_M son coefficient d'activité.

E_A^0 : le potentiel standard de l'amalgame (M-Hg).

La constante thermodynamique de stabilité β_{MXj} du complexe est donnée par la relation:

$$\beta_{MXj} = \frac{\{MXj\}}{\{M\}.\{X\}^j} \quad (I.3)$$

Où les termes entre crochets représentent les activités du complexe.

Les concentrations du complexe au sein de la solution et à la surface d'électrode sont donnée respectivement par les relations suivantes:

$$C_{MXj} = \beta_{MXj} \frac{C_M \{X\}^j \cdot \gamma_M}{\gamma_{MXj}} \quad (I.4)$$

$$C^{\circ}_{MXj} = \beta_{MXj} \frac{C^{\circ}_M \{X\}^j \cdot \gamma_M}{\gamma_{MXj}} \quad (I.5)$$

L'exposant (0) indique les valeurs à la surface de l'EGM.

Cette équation est valide si on suppose que la concentration du ligand est en excès et est grande et constante partout la solution avec la même valeur du coefficient d'activité dans la solution et à la surface d'électrode EGM avec un excès d'électrolyte support, ou on peut substituer le produit $C^{\circ}_M \cdot \gamma_M$ déduit à l'équation (I.5) dans l'équation (I.2)

$$E = E^{\circ}_A - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MXj} C^{\circ}_A \gamma_A}{C^{\circ}_{MXj} \gamma_{MXj}} \quad (I.6)$$

Lorsque les ions complexés arrivent à l'électrode uniquement par un régime diffusionnel, le courant moyen en chaque point de la vague de réduction est donné par la relation

$$i = K \cdot I_{MXj} (C_{MXj} - C^{\circ}_{MXj}) \quad (I.7)$$

Où K et I_{MXj} sont respectivement la constante du capillaire (égale à $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$) et la constante de courant de diffusion (égale à $607 \text{ n D}^{1/2}$) de l'espèce MXj .

n : est le nombre des électrons et D est le coefficient de diffusion du complexe formé.

Compte tenu de la relation de courant limite de diffusion moyenne qui est donné par:

$$id = KI_{MXj} C_{MXj} \quad (I.8)$$

Donc le courant limite de diffusion du métal est exprimé par l'expression similaire

$$i_A = K \cdot I_A \cdot C^{\circ}_A \quad (I.9)$$

Où I_A : est la constante du courant de diffusion de l'ion métallique dans l'amalgame.

Le remplacement de C_A^0 mentionné dans la relation (I.9) dans la relation (I.6) donne

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MXj}\{X\}^j}{\gamma_{MXj}C_{MXj}^0} \frac{\gamma_A i}{K I_A} \quad (I.10)$$

Si on combine les deux relations (I.7) et (I.8) on obtient l'équation suivante:

$$K I_{MXj} C_{MXj}^0 = K I_{MXj} C_{MXj} - i = i_d - i \quad (I.11)$$

$$\text{Où la valeur de } C_{MXj}^0 \text{ est obtenue par } C_{MXj}^0 = \frac{i_d - i}{K I_{MXj}} \quad (I.12)$$

On va donc substituer la valeur de C_{MXj}^0 dans l'équation (I.10), ça nous donne

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MXj}\{X\}^j K I_{MXj}}{\gamma_{MXj}(i_d - i)} \frac{\gamma_A i}{K I_A} \quad (I.13).$$

Cette dernière relation peut s'écrire

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MXj}\{X\}^j \gamma_A I_{MXj}}{\gamma_{MXj} I_A} \frac{i}{i_d - i} \quad (I.14)$$

On peut obtenir l'expression du potentiel de demi-vague de l'ion complexé $(E_{1/2})_c$ lorsqu'on substitue $i = \frac{i_d}{2}$, dans l'équation (I.13):

$$(E_{\frac{1}{2}})_c = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MXj}\{X\}^j}{\gamma_{MXj}} \frac{\gamma_A I_{MXj}}{I_A} \quad (I.15)$$

Pour l'ion métallique seul on a $\beta_{MXj} = 1$, le potentiel de demi-vague devient alors:

$$(E_{\frac{1}{2}})_s = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_A I_M}{\gamma_M I_A} \frac{\gamma_A I_{MXj}}{I_A} \quad (I.16)$$

Enfin, l'excès du ligand X peut provoquer le déplacement de potentiel de demi-vague $(\Delta E_{1/2})$:

$$(E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_c = \Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{\beta_{MXj}\{X\}^j \gamma_M I_{MXj}}{I_{MXj} \gamma_{MXj}} \quad (I.17)$$

Les constantes de courant de diffusion du complexe I_{MXj} et de l'ion métallique seul I_M sont supposés égaux, de même les concentrations du ligands [X] sont égales à la concentration analytique C_x ainsi les coefficients d'activités sont tels que $\frac{\gamma_A \gamma_M}{\gamma_{MXj}} = 1$

L'équation de Lingane simplifiée s'écrit sous la forme suivante:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303 RT}{nF} \log \beta_{MXj} C_j^x \quad (I.18)$$

Et pour la température égale à 25°C on obtient:

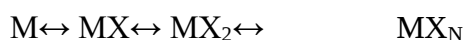
$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.059}{n} \log \beta_{MXj} + \frac{0.059}{n} j \log C_x \quad (I.19)$$

Le graphe tracé $\Delta E_{1/2} = f(\log C_x)$ permet de déterminer le nombre de ligands dans le complexe formé par la pente et la constante de stabilité thermodynamique par l'ordonnée à l'origine. Si on trace le graphe $\Delta E_{1/2} = f(\log C_x)$, on trouve non pas une droite mais plusieurs, donc on voit qu'il y a plusieurs complexes dans la solution, dans ce cas le nombre de ligands peut être déterminé par différentes pentes, mais le problème qui se pose c'est la constante de stabilité. Dans ce cas, on fait l'appel à la méthode de Deford-Hume.

- Méthode de Deford-Hume pour la détermination des constantes de stabilité globales consécutives

Deford et **Hume** ont fait la première tentative dans la polarographie, concernant les étapes des équilibres entre les complexes en solution [1] Cette méthode offre une analyse mathématique du changement de demi vague ou du pic d'un ion métallique accompagnant le changement de la concentration des agents complexants et permet d'identifier les ions complexés successivement et de déterminer leur constante de stabilité [24].

Lorsque le complexe est en équilibre avec l'ion métallique, la réduction se déroule suivant le schéma:



La concentration de chaque complexe en solution pour une concentration connue du ligand est donnée par les expressions similaires à celle citée précédemment (les équations I.2 et I.5)

$$\sum_{j=1}^N C_{MXj}^0 = C_M^0 \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} \{X\}^j}{\gamma_{MXj}} \quad (I.20) \quad \text{Où } j=1, 2, 3, \dots, N$$

On peut réarranger l'équation (I.6) sous la formule généralisée

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln C_A^0 \gamma_A \frac{\sum_{j=1}^N \beta_{MXj} \{X\}^j}{\sum_{j=1}^N C_{MXj}^0 \gamma_{MXj}} \quad (I.21)$$

$$i = \sum_{j=1}^N i_{MXj} = k \sum_{j=1}^N I_{MXj} (C_{MXj} - C_{MXj}^0) \quad (I.22)$$

$$i = k \cdot I_c \sum_{j=1}^N (C_{MXj} - C_{MXj}^0)$$

I_c représente la valeur expérimentale moyenne de la constante de courant de diffusion pour le mélange des complexes , elle est donnée par la relation suivante:

$$I_c = \frac{\sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} I_{MXj} \{X\}^j}{\gamma_{MXj}}}{\sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} \{X\}^j}{\gamma_{MXj}}} \quad (I.23)$$

La relation (I.14) se transforme en:

$$E = E^0_A - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i - i_d} \frac{I_M \gamma_A}{I_A} \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} \{X\}^j}{\gamma_{MXj}} \quad (I.24)$$

Le déplacement du potentiel de demi-vague s'exprime alors comme suit :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{I_c \gamma_M}{I_M} \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} \{X\}^j}{\gamma_{MXj}} \quad (I.25)$$

Afin de calculer les constantes de stabilité individuelles, il faut réarranger l'équation précédente comme suit :

$$\text{antilog} \left[\frac{0.4343 nF}{RT} \Delta E_{\frac{1}{2}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] = \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} [X]^j \gamma_X^j}{\gamma_{MXj}} \quad (I.26)$$

$$\text{On pose} \quad F_0[X] = \text{antilog} \left[\frac{0.4343 nF}{RT} \Delta E_{\frac{1}{2}} + \log \frac{I_M}{I_c} \right] \quad (I.27)$$

$$\text{On obtient:} [X] = \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MXj} [X]^j \gamma_X^j}{\gamma_{MXj}} \quad (I.28)$$

Enfin, on arrive à la formule proposée par Deford-Hume

$$F_0[X] = \beta_0 + \beta_1 \cdot \frac{\gamma_M \gamma_X}{\gamma_{MX}} \cdot [X] + \beta_2 \cdot \frac{\gamma_M \gamma_X^2}{\gamma_{MX2}} \cdot [X]^2 + \dots + \beta_N \cdot \frac{\gamma_M \gamma_X^N}{\gamma_{MXN}} \cdot [X]^N \quad (I.29)$$

β_0 est la constante de stabilité d'ordre zéro , elle est égale à l'unité .

Pour la formule précédente on peut calculer les N constantes de stabilité globales pour les N complexes qui existent dans la solution.

Dans l'équation (I.29) on remarque que $F_0[X]$ est liée à la concentration du ligand libre non complexé.

Pour des complexes stables, on peut accepter que la concentration analytique C_x est égale à la concentration $[X]$, l'opération est réalisée dans des conditions expérimentales où les concentrations de l'ion métallique et du ligand sont maintenues très faibles et la force ionique constante lors de l'ajout d'un électrolyte support. Les coefficients d'activité peuvent être pris égaux à l'unité. Ceci est notamment le cas lorsque les ligands utilisés sont neutres.

On peut donc déterminer les constantes de stabilité qui ne sont pas thermodynamiques puisqu'elles dépendent des conditions opératoires, ce qui permet d'écrire:

$$F_0[X] = \beta_0 + \beta_1 \cdot [X] + \beta_2 \cdot [X]^2 + \dots + \beta_N \cdot [X]^N \quad (I.30)$$

Dans ce cas-la, la variation de courant limite dépend du ligand et de l'ion métallique, donc on peut avoir le déplacement de $E_{1/2}$ et calculer $F_0[X]$ pour chaque valeur de $[X]$ afin d'obtenir les valeurs de $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$. Une deuxième méthode a été essayée par **Leden**, est d'envisager la méthode graphique d'extrapolation [25].

Pour la fonction (I.30) le graphe correspondant à la variation de $F_0[X]$ en fonction de C_x donne une courbe ascendante. Par contre, lorsque la concentration C_x s'approche de zéro, le graphe a une droite tangente de valeur β_1 et l'ordonnée à l'origine donne 1.

Une valeur préliminaire de β_1 est ainsi obtenue, et on aboutit à la nouvelle formule:

$$F_1[X] = \frac{F_0[X]-1}{[X]} = \beta_1 + \beta_2 \cdot [X] + \beta_3 \cdot [X]^2 + \dots + \beta_N \cdot [X]^{N-1} \quad (I.31)$$

Dans cette dernière formule, lorsque les valeurs de C_x tendent vers zéro, la courbe représente $F_1[X] = f(C_x)$ a une tangente limite β_2 et l'ordonné à l'origine représente la valeur de β_1 dont elle confirme la valeur déjà trouvée et la valeur préliminaire de β_2 est obtenue.

La nouvelle fonction $F_2[X]$:

$$F_2[X] = \frac{F_1[X]-\beta_1}{[X]} = \beta_2 + \beta_3 \cdot [X] + \beta_4 \cdot [X]^2 + \dots + \beta_N \cdot [X]^{N-2} \quad (I.32)$$

On détermine, de la même façon que précédemment, β_2 et β_3 .

Pour les N complexes existants dans la solution, on poursuit le calcul de cette manière et pour un complexe MX_{N-1} la formule est devenue comme suit:

$$F_{N-1}[X] = \frac{F_{N-2}[X] - \beta_{N-2}}{[X]} = \beta_{N-1} + \beta_N \cdot [X] \quad (I.33)$$

Dans ce cas-la, la courbe représentant la fonction $F_{N-1}[X] = f(C_x)$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente représente respectivement β_{N-1} et β_N .

Et finalement la fonction pour le complexe MX_N est écrite sous la forme suivante:

$$F_N[X] = \frac{F_{N-1}[X] - \beta_{N-1}}{[X]} = \beta_N \quad (I.34)$$

Et on obtient une droite parallèle à l'axe C_x .

I.3.1.2 Cas des systèmes irréversibles

Les deux méthodes (de **Lingane** et de **Deford –Hume**) ont conduit à la détermination des constantes de stabilité des complexes métalliques dans le cas où le système est réversible, ce qui malheureusement n'est pas toujours le cas. Lorsque le système apparaît comme irréversible, il y a autre méthodes qui s'appliquent. Ces méthodes sont plus compliquées par rapport aux deux précédentes. La première méthode est celle de **Lingane** modifiée qui est basée sur l'introduction du coefficient de transfert (α) qui ne varie pas lorsque la concentration du ligand change. C'est **Surabaya** qui a été le premier à traiter ce problème. Plus tard **Tammuski** et **Tanak** [26] ont proposé la formule :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.059}{an} \log \beta_{MXj} + \frac{0.059}{an} j \log C_x \quad (I.35)$$

Des efforts ont été consentis par **Gomez –Nieto** et **al** [17] lorsqu'ils ont proposé une vérification analogue de l'expression de **Defaured-Hume**, ils ont utilisé des logiciels de calcul afin de déterminer les valeurs de coefficient de transfert de charge α à partir des données fournies par la polarographie à pulsation différentielle [17]. La méthode apporte des corrections nécessaires lors de variations de coefficient de transfert α au cours de l'expérience. D'autres chercheurs ont employé des méthodes d'extrapolation pour estimer les potentiels de demi-vague réversibles à partir des vagues quasi réversibles. A ce moment lorsqu'on connaît les potentiels réversibles de demi vague, on peut estimer la constante de stabilité en utilisant la formule de **Lingane** ou de **Deford Hume**.

Lorsque la réduction de l'ion métallique est irréversible alors que les vagues deviennent réversibles en présence du ligand, une technique a été proposée par **Momoki et Ogawa** [26-27]. Celle est basée sur les idées de **Lane et Coll** et est appelée «l'approche des courbes ajustées». Au-delà plusieurs auteurs ont développé des méthodes computationnelles pour la résolution des fonctions de **Leden**.

I.3.2 Méthodes basées sur le changement de courant de diffusion

D'une manière plus générale, la taille du complexe métallique dépend du processus de complexation de l'ion métallique avec le ligand, dû au remplacement des molécules d'eau par celles du ligand. A ce moment le coefficient de diffusion du réactif D_0 change et peut changer aussi le courant limite qui est proportionnel à $D_0^{1/2}$. Puisque ce courant est utilisé dans le calcul des constantes de stabilité, les méthodes précédentes sont devenues non valables. Ainsi la technique proposée par **Kacena et Matousek** [27-28] est appliquée lorsqu'un seul complexe existe dans la solution alors que la méthode de **Crow** [23] est plus générale malgré la difficulté de son application.

Les méthodes proposées par **Crow** et après par **Schwarzenbach** pour les systèmes contenant plus d'un complexe sont basées sur la mesure de courant limite en négligeant le potentiel et n'exigent pas la réversibilité du système. Elles demandent en outre une grande précision de mesure parce que la variation de courant limite est aussi faible.

I.3.2.1 Méthode de Crow

Elle est appliquée pour les ligands neutres [27], l'augmentation de concentration de ligand peut provoquer la variation de courant de diffusion Δi_d , le changement de concentration du ligand est lié au nombre moyen des ligands par la formule suivante [23]:

$$\bar{n} = k \times \Delta i_d \quad (I.36)$$

Où k désigne la constante caractéristique du ligand-métal.

L'équation (I.36) a été dérivée d'une manière théorique en considérant le changement de volume effectif induit dans un seul complexe par le changement des molécules d'eau par d'autres ligands. Le changement de rayon des molécules diffusées peut faire varier les coefficients de diffusion des complexes individuels MX , $MX_2 \dots MX_N$ vérifiée par l'équation de **Stokes-Einstein** et par conséquent le changement de courant de diffusion vérifié par l'équation de **Ilkovic**.

Les courbes représentatives de la fonction $\Delta i_d = f(\log[X])$ sont tracées.

Les constantes de formation des complexes formés ont été évalués en utilisant la fonction de **Leden** ou la méthode de **Deford-Hume**.

Puisque la fonction $\bar{n} = k \times \Delta i_d$ est valable pour toutes les concentrations de ligand, on peut écrire:

$$\frac{\partial \log F_0[X]}{\partial \log[X]} = \bar{n} = k \times \Delta i_d \quad (I.37)$$

ou

$$\frac{\partial \log F_0[X]}{k \cdot \partial \log[X]} = \frac{\partial \log F'_0[X]}{\partial \log[X]} = \Delta i_d \quad (I.38)$$

Où la fonction $F_0[X]$ c'est la fonction de **Leden**.

Fareneous [23] a intégré une courbe pseudo formation en utilisant les données de $F'_0[X]$ pour tracer le graphe représentant la fonction $F'_0[X]$ avec $\log [X]$.

Choisissez un domaine approprié pour les valeurs de $[X]$. Le graphique montre une linéarité dans la zone où la coordination est maximale. La formule qui suit peut être écrite:

$$\frac{\partial \log F_0[X]}{\log[X]} = \bar{n}_{max} = N \quad (I.39a)$$

$$et \quad \left(\frac{\partial \log F_0[X]}{k \cdot \log[X]} \right)_{max} = \frac{\bar{n}_{max}}{k} = \left(\frac{\partial \log F'_0[X]}{\partial \log[X]} \right)_{max} \quad (I.39b)$$

Lorsque la valeur $\bar{n}_{max}$ est déterminée, nous pouvons estimer la constante k , et à partir de celle ci nous pouvons prédire l'approximation de la fonction $F_0[X]$ pour chaque valeur de $[X]$. Cette approche est similaire à celle de **Leden**.

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \frac{\sum_{j=0}^N D_{MjX} \beta_{MjX} [X]^j}{\sum_{j=0}^N \beta_{MjX} [X]^j} = \frac{\sum_{j=0}^N D_{MjX} \beta_{MjX} [X]^j}{1 + \sum_{j=1}^N \beta_{MjX} [X]^j} \\ &= \frac{\sum_{j=0}^N D_{MjX} \beta_{MjX} [X]^j}{F_0[X]} \end{aligned} \quad (1.40a)$$

$$\bar{D}(1 + \sum_{j=1}^N D_{MjX} \beta_{MjX} [X]^j) = \sum_{j=0}^N D_{MjX} \beta_{MjX} [X]^j \quad (I.40b)$$

$$= D_M + D_{MX} \beta_{MX} [X] + \dots D_{MX_N} \beta_{MX_N} [X]^N \quad (I.41)$$

On peut écrire la relation (I.40b) sous la forme:

$$(D_M - \bar{D}) = (\bar{D} - D_{MX}) \beta_{MX} [X] + \dots + (\bar{D} - D_{MX_N}) \beta_{MX_N} [X]^N \quad (I.42)$$

On obtient les valeurs $\beta_{MX} \dots \beta_{MX_N}$ lorsqu'on utilise la relation (I.41) pour des systèmes dont les valeurs de $(\bar{D} - D_{MX}) \dots (\bar{D} - D_{MX_N})$ peuvent être estimées.

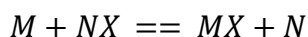
$$G_1 = \frac{(D_M - \bar{D})}{[X]} = (\bar{D} - D_{MX}) \cdot \beta_{MX} + \dots + (\bar{D} - D_{MX_N}) \beta_{MX_N} [X]^{N-1} \quad (I.43)$$

Il y a deux obstacles à ce processus. Tout d'abord, l'ordonnée à l'origine du graphe $\frac{(D_M - \bar{D})}{[X]}$ vs $[X]$ devient très difficile lorsque $[X]$ tend vers 0 pour. En effet, cette équation dépend non seulement de $[X]$ mais aussi de terme $(\bar{D} - D_{MX_N})$, surtout lorsque les valeurs de $[X]$ deviennent très petites. Le seconde est due à la nécessité de disposer de méthodes pour évaluer de façon fiable les valeurs des termes $(\bar{D} - D_{MX_N})$. Les valeurs de D étant déterminées expérimentalement, le problème revient à déterminer les coefficients de diffusion des complexes individuels indépendamment des constantes de formation. Des estimations approximatives peuvent parfois être faites sur la base des valeurs limites de D observées à des concentrations de ligand plus élevées.

I.3.2.2 Méthode de Schawarzenbach

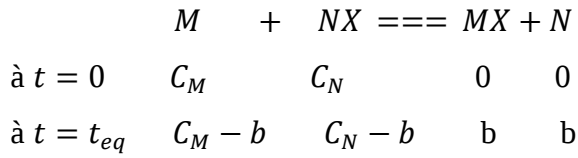
Dans le cas des complexes stables, la mesure de courant de diffusion sert à la détermination des constantes de stabilité. Une méthode pour les complexes compétitives a été développée par **Schawarzenbach** et al [28-30]. Ils ont supposé que le complexe métallique se réduit irréversiblement ou il devient électroinactif sur l'EGM. Dans ce cas on fait appel à l'ion métallique N appelé « ion pilote » dont la vague est obligatoirement réversible avec le même ligand X. Dans ce cas la, il faut que l'ion métallique N soit réversiblement réductible vers des potentiels positifs par rapport à ceux de l'ion M. Ce dernier doit être indétectable en présence de complexe NX où N et X sont introduits en quantité équivalente. Donc la procédure expérimentale est comme suit :

- Les polarogrammes relatifs à la réduction de N sont tracés à la fois en présence et en absence du ligand X (Fig(a)).
- Le complexe NX présente des vagues de réduction vers des potentiels négatifs (Fig (b)) lorsqu'une quantité de ligand X est ajoutée à une concentration équivalente.
- Enfin une quantité équivalente de l'ion métallique M est ajouté et rentre en compétition avec l'ion N pour le ligand X (Fig (c)) et un nouvel équilibre s'établit :



Ainsi l'ion métallique N est libéré et des vagues de réduction de N et de NX sont observées. Leurs hauteurs sont proportionnelles aux concentrations correspondantes.

Donc à l'équilibre on a :



La concentration de l'ion métallique N libéré est supposée égale à b et le courant correspondant à la réduction est i_b et puisque la stoechiométrie est de type 1 : 1 la concentration de complexe MX est aussi égale à b.

La constante d'équilibre K_E est s'écrit sous la forme

$$K_E = \frac{b^2}{(C_M - b)(C_N - b)} \quad (I.46)$$

Les concentrations sont proportionnelles au courant limite de diffusion ou au courant du pic.

L'équation d'Ilkovic est de la forme : $i_b = k.b$, où $b = \bar{k}$. i_b et $(\bar{k} = \frac{1}{k})$ est la constante apparente d'Ilkovic. D'autre part on a $C_N = \bar{k} \cdot i_N$

$$\text{L'équation (I.46) s'écrit : } k_E = \frac{\bar{k}^2 i_b^2}{(\bar{k} i_M - \bar{k} i_b)(\bar{k} i_N - \bar{k} i_b)} \quad (I.47)$$

Lorsqu'on multiplie et divise le deuxième membre de l'équation (I.41) par C_N on va

$$\text{obtenir : } k_E = \frac{\bar{k}^2 i_b^2 C_N}{(i_N - i_b)(C_M C_N - \bar{k} C_N i_b)} \quad (I.48)$$

↓

$$\text{alors on obtient : } k_E = \frac{i_b^2 C_N}{(i_N - i_b)(C_M i_N - C_N i_b)} \quad (I.49)$$

$$\text{Par définition on a } k_E = \frac{k_{NX}}{k_{MX}} \quad (I.50)$$

et puisque la valeur de k_{NX} est connue , la valeur de k_{MX} devient facile à déterminer.

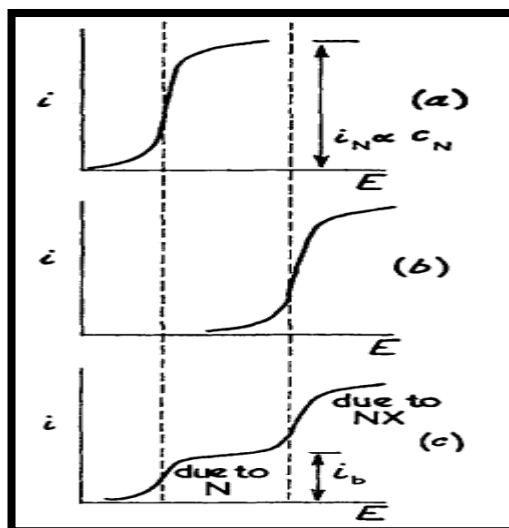
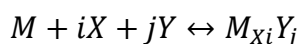


Figure I. 1: Les trois étapes de Schwarzenbach

I.3.3 Système d'un mélange de ligands (la méthode de Schaap et Mc Masters)

La méthode est une extension de la méthode de **Deford** et **Hume** , elle a été appliquée dans le cas où les ions métalliques sont mis en présence de deux ligands simultanément dans la solution. **Schaap** et **Mc Masters** ont appliqué ce principe avec l'éthylène diamine oxalate dans le système de cadmium. A cette effet la constante d'oxalate était restée constante celle de l'éthylène diamine variait. On obtient trois complexes mixtes qui sont : $[\text{Cd}(\text{en})(\text{OX})]$, $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{OX})_2^{2-}]$ et $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{OX})]$. Des études basées sur la méthode de **Deford** et **Hume** et ont été menées. Elles visent à obtenir les constantes de deux complexes à partir des systèmes simples tels que l'éthylène diamine de cadmium et l'oxalate de cadmium. La constante restante a été obtenue par la fonction F_{10} par l'intersection de la courbe tracée de $F_{10}(\text{en}, \text{OX})$ en fonction de (en) [1].

Lorsque la réaction de complexation est comme suit :



D'où i et j sont les coefficients de stœchiométrie ; X et Y sont les deux différents ligands. Dans la méthode $[Y]$ est restée constante et $[X]$ varie.

Donc à ce moment la fonction de **Deford** et **Hume** s'écrit sous la forme :

$$F_{00}[X, Y] = \sum_0^N \beta_{MXjYj} [X]^i [Y]^j = \text{antilog} \left[\frac{0,4343nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_C} \right] \quad (\text{I.51})$$

Lorsqu'on veut résoudre raisonnablement cette équation il faut maintenir la concentration d'un des deux ligand constante et varier celle de l'autre ligand. A ce stade on va obtenir deux équations :

La première équation correspond au cas où la concentration en X est constante, elle s'écrit sous la forme : $F_{00}[X, Y] = \{\beta_{00} + \beta_{01}[X] + \beta_{02}[X]^2 + \beta_{03}[X]^3\}[Y]^0$

$$\begin{aligned} &+ \{\beta_{01} + \beta_{11}[X] + \beta_{21}[X]^2\}[Y] \\ &+ \{\beta_{02} + \beta_{12}[X]\}[Y]^2 \\ &+ \{\beta_{03}\}[Y]^3 \end{aligned} \quad (I.52a)$$

La deuxième équation correspond au cas où la concentration de Y est constante. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} F'_{00}[X, Y] &= \{\beta_{00} + \beta_{01}[Y] + \beta_{02}[Y]^2 + \beta_{03}[Y]^3\}[X]^0 \\ &+ \{\beta_{10} + \beta_{11}[Y] + \beta_{12}[Y]^2\}[X] \\ &+ \{\beta_{20} + \beta_{21}[Y]\}[X]^2 \\ &+ \{\beta_{30}\}[X]^3 \end{aligned} \quad (I.52b)$$

Le symbole β_{ij} signifie que les constantes de stabilité des complexes métalliques sont à un seul ligand ou à deux ligands.

Pour des condition simples on peut écrire les équations précédentes sous la forme :

$$F_{00}[X, Y] = A + B[X] + C[X]^2 + D[X]^3 \quad (I.53a)$$

et

$$F'_{00}[X, Y] = A' + B'[Y] + C'[Y]^2 + D'[Y]^3 \quad (I.53b)$$

Pour des valeurs donnés de [Y] on a A, B, C et D constantes et pour des valeurs constantes de [X] on a A', B', C', D' qui sont aussi constantes. La détermination des constantes de stabilité fait appel à la méthode graphique de **Leden**.

I.4 Paramètres influençant la formation des complexes métalliques

Plusieurs paramètres tels que la température, le solvant, l'électrolyte support, le pH, l'adsorption et aussi les maxima polarographiques peuvent influencer le comportement polarographique des complexes métalliques.

I.4.1 Effet de température

Un des paramètres qui influe sur le potentiel de demi-vague de réduction des complexes est la température. A cet effet, l'ion métallique libre se déplace vers les potentiels les plus positifs lorsque la température augmente et par conséquent le degré de réversibilité augmente aussi et la réduction devient plus facile [29]. Il est généralement admis que la constante de stabilité est d'autant plus grande que la température est plus basse [30].

I.4.2 Effet de solvant

Les effets des solvants non aqueux sur le comportement polarographique ont été traités par **Tur'yan** et al [28]. Ils ont utilisé un mélange de méthanol et éthanol-eau et aussi l'alcool- anhydre, les résultats obtenus montrent que la constante de stabilité varie linéairement avec la constante diélectrique de solvant. Dans ces travaux, **Nightingale** et **Holzclaw** [31] utilisent des solutions binaires telles que (éthanol-eau), (le 2-méthoxyméthanol-eau) et (le dioxane-eau) afin de montrer la réduction de cuivre, ils attestent ainsi qu'il y a un changement de demi vague de potentiel avec la composition de solvant, et par conséquent la réduction polarographique est influencé par la nature des systèmes binaires. Par contre, le courant de diffusion reste stable. Une nouvelle expression a été proposée parallèlement par **Born** [32-34] qui relie la constante diélectrique au déplacement du potentiel. Elle est de la forme suivante :

$$\Delta G = \left(\frac{N \cdot n^2 \cdot e^2}{2r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (I.54)$$

Où n , e , r , ϵ_i et N représentent respectivement la charge de l'ion métallique, l'unité de charge, le rayon du cation métallique solvaté, la constante diélectrique et le nombre d'Avogadro.

En revanche, la formule suivante établit un lien entre la variation d'enthalpie libre ΔG° et le déplacement des vagues

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} \quad (I.55)$$

La courbe qui représente la fonction précédente $\Delta E_{1/2} = f[\Delta(1/\varepsilon)]$ est une droite qui traverse l'origine. Plusieurs études [35] ont corroborés ces résultats. La relation qui existe entre le coefficient de diffusion et la viscosité du milieu est donné par l'équation de **Stokes – Einstein** [23]-[36]:

$$D\eta = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\eta\pi r} \quad (I.56)$$

Où R représente la constante des gaz parfaits, T : la température absolue, N : le nombre d'Avogadro, η : la viscosité du milieu, r : le rayon de cation métallique solvaté.

L'équation a été jugée satisfaisante par les chercheurs dans les limites des erreurs expérimentales [37].

Shimizu et al [38, 39] ont proposé une autre relation empirique, lie la viscosité du milieu η au courant de diffusion i_d , elle est sous la forme :

$$I_d = \eta r (A\eta r - B) \quad (I.57)$$

Où A : désigne l'effet d'interaction entre le cation métallique et le solvant, B : l'effet de milieu du solvant sur la nature de surface de l'électrode à goutte de mercure (EGM), r : le milieu désiré. **Schap, Mc Masters et al** [40] ont utilisé une méthode innovante. Elle étudie comment un mélange de deux ligands (l'oxalate et l'éthylène diamine) réduit les deux ions métalliques (Cd^{2+} et Cu^{2+}). Ils ont déterminé la constante de stabilité de ces complexes en utilisant le potentiel de demi-vague. La constante de formation des deux métaux dans l'eau lourde était plus élevée que celle de l'eau légère, ce qui est dû à la forte force de solvation des eaux naturelles.

I.4.3 Effet d'électrolyte support

Il s'agit du composé ionique ajouté, qui est 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent à la réaction d'électrode [41]. Plusieurs études tentent d'estimer l'impact de l'électrolyte support sur la vague ou le pic polarographique, ainsi que sur les constantes de formation des complexes métalliques. Les premiers sont celles de **Laitinen et al** sur les système Co-amine [42]. Ils ont noté que le sel basique avait une bonne labilité de coordination et qui influe sur le potentiel de demi-vague et le courant de diffusion. En effet, le potentiel de demi-vague devient plus négatif et le courant de diffusion plus faible lorsque la concentration d'électrolyte support diminue. Ces modifications sont dues à la force

engendrée par les anions de l'électrolyte support sur l'ion métallique. Celle-ci se manifeste par des interactions ion-dipôle et aussi des interactions électrostatiques.

Bjerrum, Fuoss et Kraus [43] ont confirmé la formation de la paire ion-électron et ont affirmé qu'il y a remplacement des molécules de solvant par les anions d'électrolyte support. Les travaux ont continué avec plusieurs chercheurs plus célèbres. A cet effet, on peut citer **Rodriguez-Placeres** et al [35].

I.4.4 Effet de pH

Plusieurs démonstrations scientifiques montrent que le pH du milieu influe considérablement sur le pic ou la vague polarographique, parmi les effets remarqués, on cite :

- Le pH peut varier la réversibilité de certains systèmes et par conséquent la variation de comportement polarographique.
- Le changement de domaine de pH peut changer aussi le type de complexe formé.
- La variation de pH élimine certains pics ou vagues de réduction.

L'étude de complexation par voie polarographique s'effectue généralement dans des milieux neutres, acides ou moyennement basiques. En effet, les grandes valeurs du pH favorisent la formation des hydroxydes de type $M(OH)_n$ [44]. **Lingane**, et al [45-47] et après des études sur des complexes de citrates, tartrates et oxalates avec le fer, ont montré que la demi-vague polarographique a une certaine dépendance vis-à-vis des valeurs de pH. En effet, dans les solutions d'oxalates à un $pH = 7,9$ l'ion ferrique va précipiter sous forme d'oxydes et le couple ne devient réversible qu'à des valeurs inférieures à 7 tandis que les solutions des citrates et tartrates fortement basiques rendent le couple irréversible et la demi-vague anodique devient plus positive. Le même comportement a été vérifié par **Meites** [47] pour les complexes de cuivre-tartrates lorsqu'il a observé une seule vague de réduction de cuivre à un pH inférieur à 6 et deux vagues à un pH entre 6 et 7 constatant la formation de deux complexes à cette région où l'espèce prédominante était $Cu(H\ tart)_4^{2-}$ alors que le $Cu(OH)_2$ prédomine dans les milieux alcalins.

I.4.5 Influence du phénomène d'adsorption

De même que les effets précédents, la présence de phénomène d'adsorption peut modifier la forme des polarogrammes par un dédoublement des vagues polarographiques,

tandis que les courbes $i = f(t)$ présentent des maxima influencés par le potentiel appliqué et la concentration de l'espèce adsorbée.

Le phénomène d'adsorption ne connaîtra son essor qu'avec l'évènement de la polarographie classique. Les études de **Bridicka** [48], **Laviron** [49] et **Koryta** [50] ont permis l'interprétation des courants observés dus à ce phénomène. Ce groupe des chercheurs a, dans un premier temps, étudié le phénomène d'adsorption des formes oxydées et/ou réduites sur l'EGM.

Des années plus tard, **Reilley**, **Stumm** [51], **Bauer**, **Herman-Elving** apportent leur contribution à l'étude de phénomène d'adsorption d'une substance non électroactive et aussi les phénomènes d'auto-inhibition.

I.4.6 Influence des maxima polarographiques

Généralement des courants plus élevés que ceux attendus apparaissent en certains points du polarogramme. Ils sont appelés les maxima. Leur présence peut gêner la détermination du potentiel de demi-vague polarographique avec précision. Ils sont classés en deux catégories:

Les maxima du premier ordre: Ils sont associés souvent à la réduction des espèces inorganiques, l'apparition de ces maxima peut interférer dans la détermination des potentiels de demi-vague. Pour les supprimer, il est possible d'ajouter une solution (**maximum suppressors**) à petite concentration de l'ordre de 0,01% comme le gélatine, le Triton-X-100.

Les maxima du deuxième ordre : Ils sont observés avec les composés organiques, et se manifestent par des bosses arrondies sur la vague. L'interférence de ces maxima est considérable. et leur interprétation nécessite l'introduction d'une surface métallique active. **Heyrovsky**, **Antweiler**, **Von Stackelberg** et al [52-54] faisaient partie des chercheurs qui ont traité certains de ces maxima. Toutes les interprétations sont faites en termes de phénomène de convection inhabituelle à l'intérieur et à proximité immédiate de l'électrode de travail.

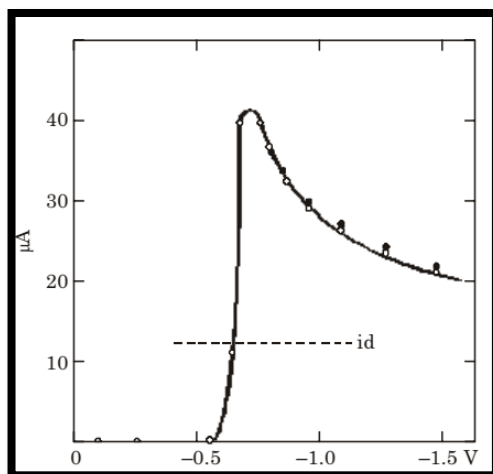


Figure I. 2: Maximum de deuxième ordre

I.5 DIETHYLDITHIOCARBAMATE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.5.1 Structure de diethyldithiocarbamate

Chimiquement, le disulfirame (DSSD) sur lequel portent nos travaux est un disulfure de tétraéthylthiorame. Il est connu sous le nom de bis (N,N-diéthylthiocarbamyl) disulfure. Cette molécule est constituée de deux unités de diéthyldithiocarbamate liées par une liaison s-s (Figure a et b) formant un dimère de masse molaire 296.54g/mol Bien qu'il soit soluble dans l'eau, le DSSD est connu pour être un composé instable, se dissociant facilement en deux radicaux dithiocarbamate et qui peut être réduit en 2 molécules thiol (DSH) [55]. Cette liaison est souvent instable; en effet le composé de DSSD peut facilement se dissocier en deux radicaux de [56]. La molécule de DSSD à une masse molaire de 296.54g/mol, elle est soluble dans l'eau. En solution, le DSSD est réduit en DSH par l'acide ascorbique [57] et par des composés à sulfhydriques libres. Le pH détermine la distribution du diéthyldithiocarbamate entre les lipides et les solvants aqueux en raison de sa nature acide ionisée.

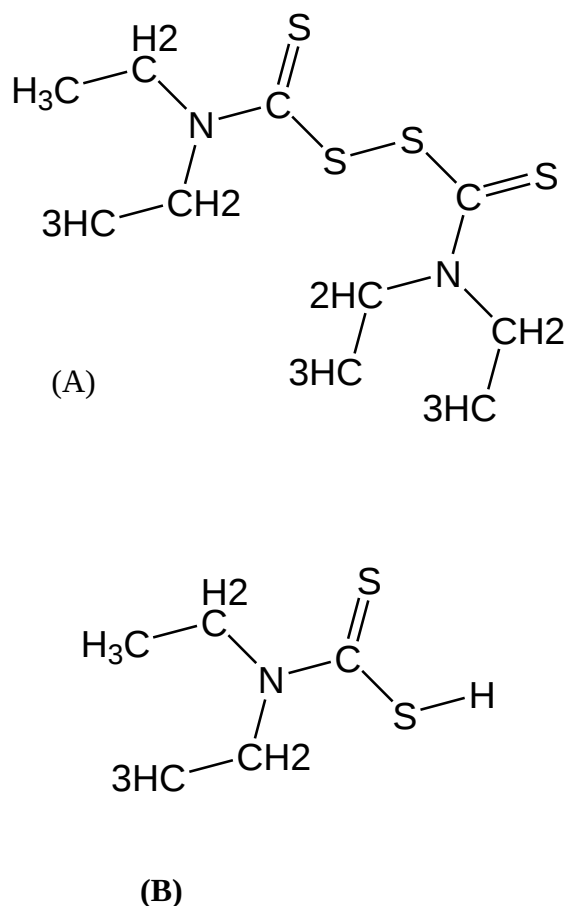


Figure I. 3: (A: Disulfiram; (B) : Diethyldithiocarbamate

Les paramètres structuraux des dithiocarbamates en tant que ligands restent inchangés lors de leur complexation. Les distances pour C-N sont 1,24 à 1,52 Å (moy de 1,33) [58]; pour C-S, elle sont de 1,52 à 1,82 Å (moy de 1,72) et pour SCS elles sont de 110,1 à 128,9 Å (moy de 118,6). Les deux distances de C-S étaient auparavant légèrement différentes, à qui indique la présence d'une certaine localisation des charges ; les C-S les plus courtes sont généralement associés à l'atome S et les moins sont fortement liés au centre des métaux. L'angle SCS augmente souvent en fonction de la taille du métal auquel le dithiocarbamate est coordonné [58]. La molécule de diethyldithiocarbamate du nickel est presque plane, le même comportement apparaît dans la molécule DDTC-Cuivre.

Il a été démontré que deux types de complexes peuvent se former à un pH élevé. Le premier avait un rapport (métal-ligand) de 1:1, il est partiellement soluble dans les solutions aqueuses et est à l'origine de l'apparition d'une vague polarographique cathodique. L'autre peut avoir un rapport de 2:1 mais, il est insoluble dans l'eau et se décompose afin de donner le sulfure métallique de la même manière que les complexes de monoalkyldithiocarbamate.

- Spectroscopie UV-Visible

Les dithiocarbamates peuvent donner trois bandes d'absorption dans la région d'ultraviolet.

- La première présente une faible intensité ($\log \epsilon \sim 1,8$) et un maximum d'absorption entre 330 et 360 nm.
- La deuxième ayant une intensité ($\log \epsilon \sim 4$) à un maximum d'absorption entre 275 et 296 nm.
- La troisième a une intensité ($\log \epsilon \sim 4$) et un maximum d'absorption entre 240 et 260 nm.

La première bande a été trouvée par Janssen [59] lorsqu'il a justifié la transition $n \rightarrow \pi^*$.

La deuxième et la troisième bande ont été découvertes par **Koch** [60] respectivement dans les deux groupes de (S-C=S) et (N-C=S) lorsqu'il a comparé le spectre de dithiocarbamate avec celui du tétramethylthiourée.

- Spectroscopie IR

La méthode de caractérisation des complexes reposant les dithiocarbamates est très répandue. Il existe deux bandes distinctes qui se manifeste autour de $1500 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ et $980 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, qui sont attribuées respectivement à C-N(R₂) et C=S. il a été suggéré que la bande C=S désigne une liaison monodentatée ou hautement anisobidentatée dans les ligands des dithiocarbamates [58].

I.5.2 Stabilité du diéthylldithiocarbamate dans les milieux acides et alcalins

En 1967, **Hulanicki** a proposé que le DSH dans les solutions acides est protoné et est décomposé en formant le disulfure de carbone et le diéthylamine via des ions dipolaires [59]. **Bode** a été le premier qui a étudié en 1954 la demie vie du DSH dans l'eau à différentes valeurs de pH et la décomposition du diéthylldithiocarbamate de sodium [61]. Suite à la régression des valeurs de demi-vie de DSH avec pH, il a prouvé que sa décomposition à pH constant est de premier ordre et se fait à une vitesse proportionnelle à la concentration des ions hydrogène. Il a mentionné également que la demi vie de DSH à pH =2 est égale 0,3 s ce qui confirme l'instabilité du DSH aux faibles valeurs du pH [61].

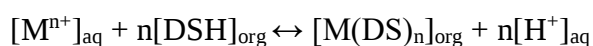
Zuman et **Zahradnik** [62-63] ont étudié par polarographie la cinétique de décomposition du mono et du dialkylldithiocarbamate dans les milieux acides en mesurant la

hauteur de vague anodique de chaque composé. Ils ont trouvé que la décomposition dépend linéairement de la forme d'acide et aussi que la réaction d'élimination ou d'addition s'accompagne par un équilibre acido-basique. A ce stade, il est devenu d'expliquer la plus grande stabilité des monoalkyldithiocarbamate dans les solutions acides par rapport aux dialkyldithiocarbamates. Cela est principalement dû au fait que l'acidité de la forme protonée est plus grande chez les monos que chez les autres. Par un choix approprié de pH d'environ 3-5 les monoalkyldithiocarbamates peuvent être déterminés dans les échantillons qui contenaient à l'origine des dialkyldithiocarbamates en raison de la décomposition rapide de ces derniers dans ces conditions. A l'inverse, les dialkyldithiocarbamates sont résistants à la décomposition alcaline [62].

I.5.3 Formation des complexes métalliques

Le mécanisme des complexes métalliques dérivés des dithiocarbamates est obtenu facilement par l'ajout d'une solution d'ion métallique à la solution d'ammonium ou d'alkyl contenant de dithiocarbamate. Ces complexes se dissocient facilement dans l'eau et sont instables dans les solvants non polaires et organiques el que l'éther, le chloroforme, et le tétrachlorure de carbone. Les complexes de cuivre, de nickel, et de cobalt sont extrêmement colorés. Les couleurs jouent un rôle important dans plusieurs méthodes analytiques [64]. Noter que les complexes de mercure, de zinc et de plomb sont incolores.

L'extraction du métal à charge ionique de la phase aqueuse dans une solution de DSH dans un solvant organique est considérée par **Stary and Cratzer** [65] comme suit :



Le DSH est distribué entre les deux phases (organique et aqueuse). En plus le DSSD et le DSH ont une très haute affinité pour les métaux lourds et en particulier pour le cuivre où ils contribuent à la formation de complexes stables [66]. La complexation avec des ions métalliques peut avoir une signification physiologique considérable. Ainsi lors de l'ajout de DDSH dans le sang à une concentration de 5µM , le DDSH est converti quantitativement en Cu(DS)₂ [67].

Il a été trouvé que les dithiocarbamates stabilisent l'état d'oxydation supérieur des métaux comme par exemple le cas de complexes de l'argent bleu.

I.5.4 Comportement polarographique des dithiocarbamates

Au début, il a été montré que l'origine des vagues anodiques polarographiques étaient due à l'oxydation des dithiocarbamates en disulfure thioram [68]. Plus tard, il a été mentionné que ces vagues sont plutôt dues à la formation d'un composé mercurique [69]. Le comportement polarographique des dithiocarbamates a été relié aux réactions accompagnant les métaux lourds. La plus grande attention a été accordée à l'effet des dialkyldithiocarbamates [59, 68]. Le diethyldithiocarbamate de sodium donne une seule vague polarographique anodique correspond à l'adsorption du diethyldithiocarbamate à la surface de mercure [68]. A des concentrations supérieures à $2.10^{-4}M$, le courant limite devient plus grand par rapport aux valeurs normales ce qui entraîne une dépendance non linéaire [69] et provoque des irrégularités au niveau des oscillations [59]. Cette déformation peut être corrigée par l'addition de gélatine ou par l'utilisation des solutions éthanoïque [71].

I.5.5 Application des dithiocarbamates

Les alkyldithiocarbamates, disulfirame, les dithiocarbamates et les carbamates sont utilisés dans une vaste gamme d'application [72]. Chimiquement ces composés possèdent une forme réduite de disulfure de thiorame qui a une grande tendance à former des complexes, ce qui a facilité son utilisation dans un large domaine [73]. Par exemple, les disulfures de thiorame et les dithiocarbamates sont utilisés dans les processus de vulcanisation du caoutchouc [74] ou comme des pesticides [75]. À ces applications chimiques s'ajoutent des réactions photométriques pour le cuivre et aussi pour d'autres éléments comme le nickel ou le cobalt [76]. Le disulfirame qui est le disulfure de thiorame est utilisé cliniquement sous le nom d'Antabuse. Il est converti en diethyldithiocarbamate dans le corps et présente une activité biologique antigène et un outil de sécurité en pharmacologie [77]. Ses agents sont utilisés dans le traitement des troubles de la consommation d'alcool depuis plus de 40 ans [78], la consommation combinée de disulfirame et d'éthanol provoque une réaction désagréable (associé aux nausées et aux vomissements), qui est la base de son usage thérapeutique. Après l'ingestion orale le disulfirame, il est rapidement absorbé tractus gastro-intestinal humain [79]. Bien qu'une petite partie du médicament soit déjà réduite dans l'estomac, la majeure partie du disulfirame est rapidement réduite à son monomère DDTC après l'absorption dans le sang [80-82]. Ensuite, le DDTC subit un métabolisme plus poussé qui implique des composés méthyles en S [83]; des S glucuronides [80]. De plus il a été démontré que le disulfirame forme des disulfures mixtes avec des protéines [79].

D'autres effets cellulaires et propriétés de ces composés sont décrites dans plusieurs rapports et publications récentes [75]. Parmi les effets les plus discutés, ont hôte activité antitumorale qui a été décrite pour la première fois à la fin des années 1970 par **Lewison** [75]. De plus, il a été démontré expérimentalement que l'administration de disulfirame empêche des tumeurs tumorigenèse induites chez les animaux de laboratoire [85-86] puisqu'il possède une activité anticancéreuse puissante. L'effet antitumoral du disulfirame a été potentialisé par l'administration synchrone avec le gluconate de zinc. ce qui conduit à une rémission clinique chez les patients qui présentaient un mélanome avec une métastase hépatite [87].

Les propriétés chimiques des carbamates et leurs disulfures dérivés ont été soulignés par plusieurs chercheurs en commençant par **Délipine** en 1908 qui a été le premier à mettre en évidence les propriétés des liaisons métalliques des alkyles dithiocarbamates. Le diéthylldithiocarbamate de sodium a été synthétisé par **Grodzki** en 1881 [88], et avant ça il a été mentionné par **Hofmann** en 1868 lorsqu'il a étudié des composés similaires isolés par des esters de dithiocarbamique acide appelé le diethylamonium dithiocarbamate. Le sel de diéthylldithiocarbamique acide a été facilement préparé par le diéthyle amine et le disulfure de carbone en de présence d'un alcalin. Le sel de sodium (dithiocarb) de formule chimique ($C_5H_{10}NS_2Na$) est un solide cristallin de couleur blanche, soluble dans l'eau, le méthanol, l'alcool, et l'acétone mais insoluble dans l'éther et le benzène. Il est disponible sous deux formes; la première est la forme anhydre et l'autre comme trihydrate. Il est stable à température ambiante dans les solutions neutres ou alcalines mais instables dans les milieux acides (il est décomposé à pH inférieur à 7,4 et peut dégager une odeur de H_2S) [16].

L'évaluation électrochimique du diéthylldithiocarbamate de sodium (NaDDTC) et de ses dérivés et des complexes métalliques principalement dans les milieux aprotiques et mixtes par polarographie et techniques électrochimiques [89-93] et la corrélation entre l'oxydation des dithiocarbamates des métaux et leur activité inhibant dans les processus d'oxydation ont été signalés [72]. Les investigations voltamétriques sur les alkylldithiocarbamates dans les milieux aprotiques ont été corrélées aux aspects structuraux. Les interactions de ligand, leurs propriétés redox et leur comportement électrochimique dans les milieux protiques ont été moins étudiés et méritent une attention accrue, ce qui peut être justifié par référence à sa présence en eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zutshi, K., Introduction to polarography and allied techniques 2006: New Age International.
2. Bagotsky, V.S., Fundamentals of electrochemistry. Vol. 44. 2005: John Wiley & Sons.
3. Çakır, S., E. Biçer, and O. Çakır, Electrochemical study of cystine in the presence of cadmium and folic acid. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999. **77**(3-4): p. 249-255.
4. Somer, G., Ş. Kalaycı, and O. Şendil, A new and direct method for the determination of trace elements in spinach using differential pulse polarography. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 2016. **778**: p. 49-52.
5. Zuman, P., Polarography in solution of some problems in organic chemistry: recent applications. *Microchemical journal*, 2002. **72**(3): p. 241-250.
6. Lawal, U. and E. Etim, Recent Advances in the Application of Polarographic Techniques in Chemical Analysis. *Int. J. Modern Anal. Sep. Sci*, 2013. **2**(2): p. 61-70.
7. Tatsumi, H. and M. Shiba, Polarography with a dropping carbon electrode. *Electrochemistry Communications*, 2012. **20**: p. 160-162.
8. Giguère, P.A. and D. Lamontagne, Polarography with a dropping gallium electrode. *Science*, 1954. **120**(3114): p. 390-391.
9. Escue, R., T. Tidwell, and D. Dickie, The dropping gallium electrode in fused LiNO₃-KNO₃ eutectic. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 1966. **12**(3): p. 220-224.
10. Stehle, G., J. Duruz, and D. Landolt, High temperature polarography in chloride melts with dropping electrodes. *Electrochimica Acta*, 1982. **27**(6): p. 783-789.
11. Surmann, P. and H. Zeyat, Voltammetric analysis using a self-renewable non-mercury electrode. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. **383**(6): p. 1009-1013.
12. Adams, R.N., *Electrochemistry at solid electrodes*, 1969, M. Dekker.
13. Hauchard, D., *Polarographie-Principes d'application et mise en oeuvre des techniques polarographiques*. Tech. l'Ingénieur, 2011. **2136**: p. 1-5.
14. Lingane, J.J., Interpretation of the Polarographic Waves of Complex Metal Ions. *Chemical Reviews*, 1941. **29**(1): p. 1-35.
15. DeFord, D.D. and D.N. Hume, The determination of consecutive formation constants of complex ions from polarographic data. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. **73**(11): p. 5321-5322.
16. Heath, G. and G. Hefter, The use of differential pulse polarography for the determination of stability constants. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1977. **84**(2): p. 295-302.
17. Gómez-Nieto, M., et al., Computer methods for the calculation of complex formation constants by differential pulse polarography: Modification to the DeFord-Hume Method Applicable to Quasireversible and Irreversible Processes. *Analytica chimica acta*, 1984. **156**: p. 77-85.
18. Casassas, E. and M. Esteban, Polarographic determination of the stability constants of metal complexes based on the shifts in half-wave or peak potentials of the anodic oxidation of mercury: methylthioacetato-and 2, 2'-thiobisacetato complexes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1985. **194**(1): p. 11-25.
19. Casassas, E. and L. Eek, Polarographic determination of stability constants of some metal complexes by measurement of the ligand cathodic wave displacement. *J. Chim. Phys*, 1967. **64**: p. 971.
20. Schwarzenbach, G., R. Gut, and G. Anderegg, Complexons. XXV. Polarographic studies of exchange equilibria. New data on the formation constants of metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid and 1, 2-diaminocyclohexanetetraacetic acid. *Helv. Chim. Acta*, 1954. **37**: p. 937.
21. Ringbom, A. and L. Eriksson, The evaluation of complexity constants from polarographic data. *Acta chem. scand.*, 1953. **7**: p. 1105-1111.
22. Kacena, V. and L. Matousek, Proteins and amino acids. XVIII. The effect of electrolytes on proteins. *Collect. Czech. Chem. Commun*, 1953. **18**: p. 294-301.

23. Crow, D., Consecutive overall stability constants of metal complexes in solution from diffusion current data. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1968. **16**(2): p. 137-144.
24. Bond, A. and A. Waugh, AC polarography and its application to overcome the problem of DC polarographic maxima in the study of complex ions. *Electrochimica Acta*, 1970. **15**(9): p. 1471-1482.
25. Leden, I., Einige potentiometrische messungen zur bestimmung der komplexionen in cadmiumsalzlösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1941. **188**(1): p. 160-181.
26. Momoki, K., H. Sato, and H. Ogawa, Calculation of successive formation constants from polarographic data using a high-speed digital computer. *Analytical chemistry*, 1967. **39**(10): p. 1072-1079.
27. Crow, D., The electrochemical behaviour of the nickel (II) ion at the dropping mercury electrode in the presence of some complexing agents—III. *Electrochimica Acta*, 1983. **28**(12): p. 1799-1805.
28. TUR'YAN, Y.I. and N. Bondarenko, Polyarograficheskoe Issledovanie Rodanistykh Kompleksov Kadmiya V Vodnom I Vodno-Metanolnykh Rastvorakh. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1959. **4**(5): p. 1070-1076.
29. Nanjundiah, C. and R. Narayan, Influence of bromide and thiourea additions on the reduction of metal ions from molten Ca (NO₃) 2.4 H₂O at the mercury electrode—I. Complex formation. *Electrochimica Acta*, 1981. **26**(2): p. 203-209.
30. EL-ASKALANY, A.-M.E.-H., Stability Constants of Zn (II), Pb (II), Cd (II) and Cu (II) Complexes with Hymatoxylin. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 1995. **43**(10): p. 1791-1792.
31. Nightingale Jr, E. and H.F. Holtzclaw Jr, Polarographic Reduction of Copper Chelates of 1, 3-Diketones. III. Solvent Effects. *Journal of the American Chemical Society*, 1959. **81**(14): p. 3523-3526.
32. Shivhare, M., N. Jain, and M. Singh, Polarographic study of mixed ligand complexes: Cadmium-imidazole-malonate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1981. **43**(11): p. 2885-2888.
33. Semnani, A. and M. Shamsipur, A competitive polarographic study of alkaline earth complexes with some crown ethers using the Tl (I)/Tl (Hg) couple as an electrochemical probe. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1991. **315**(1-2): p. 95-101.
34. BENALI, O., Etude de la complexation des ions bi (III), Sb (III) et Sn (II) par polarographie. 17/06/2000. Université de Tlemcen. page. 26.
35. Rodriguez-Placeres, J., et al., On the real significance of the complex constants obtained from a polarographic method by adjusting the ionic strength with weakly complexing electrolytes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1984. **169**(1-2): p. 69-76.
36. Einstein, A., Elementare Theorie der Brownschen) Bewegung. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1908. **14**(17): p. 235-239.
37. Smith, R.M. and A.E. Martell, Ligands Considered But Not Included, in *Critical Stability Constants* 1989, Springer. p. 501-527.
38. BENALI, O., Etude de la complexation des ions bi (III), Sb (III) et Sn (II) par polarographie, 17/06/2000. Université de Tlemcen. p. 27.
39. SHIMIZU, T., Effect of Viscosity of Non-Aqueous Electrolytic Solution on Polarographic Wave-Height V. The Case of Iron Group Metal Ions. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1980. **48**(9): p. 482-485.
40. Schaap, W.B., A.E. Messner, and F.C. Schmidt, Polarography in Anhydrous Ethylenediamine. I. The Mercury Pool Anode; Reduction of Some Heavy Metal Ions1. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(10): p. 2683-2687.
41. Speiser, B., Methods to investigate mechanisms of electroorganic reactions. *Encyclopedia of electrochemistry*, 2004. **8**: p. 1-23.

42. Laitinen, H., et al., Polarographic Investigation of Hexamminecobaltic Chloride in Various Supporting Electrolytes¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1948. **70**(9): p. 2999-3002.
43. Fuoss, R.M. and C.A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1933. **55**(6): p. 2387-2399.
44. Kravtsov, V. and B.N. Statsyuk, Potentiometric and polarographic studies of the stability of lead (II) complexes with 2, 2'-dipyridyl. *Russian journal of electrochemistry*, 1994. **30**(1): p. 61-65.
45. Lingane, J.J., Polarographic investigation of oxalate, citrate and tartrate complexes of ferric and ferrous iron. *Journal of the American Chemical Society*, 1946. **68**(12): p. 2448-2453.
46. Toropova, V., Polarographic study of stability of the complexes of iron with tartaric acid. *J. Gen Chem*, 1945. **15**: p. 603.
47. Meites, L., Polarographic Studies of Metal Complexes. I. The Copper (II) Tartrates. *Journal of the American Chemical Society*, 1949. **71**(10): p. 3269-3275.
48. Brdička, R., Investigations on the constitution of the aqueous pink and blue cobaltous chloride solutions. Part I. Studies of the electro-deposition at the dropping mercury cathode. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1930. **2**: p. 489-501.
49. Laviron, E., Surface linear potential sweep voltammetry: Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1974. **52**(3): p. 395-402.
50. Koryta, J. and S. Vavříčka, Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 1965. **10**(5-6): p. 451-456.
51. Zuman, P., *Progress in polarography* 1962: Interscience Publishers.
52. Butler, J.A.V. and P. Zuman, Jaroslav Heyrovský, 1890-1967, 1967, The Royal Society London.
53. Urbach, H., Polarographic maxima and dipole repulsion forces. *Electrochimica Acta*, 1966. **11**(11): p. 1651-1659.
54. Lal, S., A. Kumar, and H. Bauer, Measurement of solution streaming in polarographic maxima of the second kind. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1973. **42**(3): p. 423-428.
55. Gessner, P.K., Disulfiram and its Metabolite, Diethyldithiocarbamate: Pharmacology and status in the treatment of alcoholism, HIV infections, AIDS and heavy metal toxicity 2012: Springer Science & Business Media.
56. Klebanskii, A. and L. Fomina, Radical and Ionic Reactions of Tetraethylthiuram Disulfide. *Rubber chemistry and technology*, 1960. **33**(4): p. 1062-1067.
57. Goldstein, M., et al., Inhibition of dopamine- β -hydroxylase by disulfiram. *Life sciences*, 1964. **3**(7): p. 763-767.
58. Heard, P.J., Main group dithiocarbamate complexes. *Progress in inorganic chemistry*, 2005. **53**: p. 1-69.
59. Halls, D., The properties of dithiocarbamates A Review. *Microchimica Acta*, 1969. **57**(1): p. 62-77.
60. Foss, O., The prevalence of unbranched sulphur chains in polysulphides and polythionic compounds. *Acta. Chem. Scand*, 1950. **4**: p. 404.
61. Bode, H., Systematic studies on the application of diethyldithiocarbamate in analysis. I. The determination of sodium diethyldithiocarbamate and its extractability in relation to pH. *Z. anal. Chem*, 1954. **142**: p. 414.
62. Halls, D., A. Townshend, and P. Zuman, The polarographic determination of some dithiocarbamates and their heavy metal complexes. *Analyst*, 1968. **93**(1105): p. 219-223.
63. Zahradník, R. and P. Zuman, Carbaminat, monothiocarbinat und dithiocarbinat VIII. Polarographische studie der kinetik und des mechanismus des zerfalls von dithiocarbinsäuren in saurem milieu. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1959. **24**(4): p. 1132-1145.

64. Sandell, E.B., Colorimetric determination of traces of metals. 1959.
65. Starý, J. and K. Kratzer, Determination of extraction constants of metal diethyldithiocarbamates. *Analytica chimica acta*, 1968. **40**: p. 93-100.
66. Divatia, K.J., C.H. Hine, and T.N. Burbridge, A simple method for the determination of tetraethylthiuramdisulfide (antabus) and blood levels obtained experimentally in animals and clinically in man. *The Journal of laboratory and clinical medicine*, 1952. **39**(6): p. 974-982.
67. Johansson, B. and Z. Stankiewicz, Bis-(diethyldithiocarbamate) copper complex: a new metabolite of disulfiram? *Biochemical pharmacology*, 1985. **34**(16): p. 2989-2991.
68. Stivaktakis, P.D., et al., Determination of genotoxic effects of methidathion alkaline hydrolysis in human lymphocytes using the micronucleus assay and square-wave voltammetry. *Bioelectrochemistry*, 2017. **113**: p. 9-14.
69. Zuman, P., R. Zumanova, and B. Soucek, * polarograficka irreversibilita systemu Diethyldithiokarbaminan-bis (Diethylthiokarbamyl) Disulfid, 1953, Pelleova 24, Prague 6 160 00, Czech Republic. p. 1522-1523.
70. Canterford, D., A. Buchanan, and A. Bond, Advantages of rapid direct current polarography in the presence of analytically undesirable phenomena associated with anodic mercury waves. *Analytical chemistry*, 1973. **45**(8): p. 1327-1331.
71. Stricks, W. and S. Chakravarti, Polarography of Diethyldithiocarbamate, a Titrant with the Rotated Dropping Mercury Indicator Electrode. *Analytical chemistry*, 1962. **34**(4): p. 508-513.
72. Radovan, C. and F. Manea, Determination of Sodium Diethyldithiocarbamate in Water by Anodic Voltammetry Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2007. **19**(1): p. 91-95.
73. THORN, G. and R. LUDWIG, The dithiocarbamates and related compounds. *The dithiocarbamates and related compounds.*, 1962.
74. Nieuwenhuizen, P., et al., Thiuram-and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed. *Rubber chemistry and technology*, 1997. **70**(3): p. 368-429.
75. Sedlacek, J., et al., Diethyldithiocarbamate complexes with metals used as food supplements show different effects in cancer cells. *Journal of Applied Biomedicine*, 2014. **12**(4): p. 301-308.
76. San Andres, M., M. Marina, and S. Vera, Spectrophotometric determination of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in cationic micellar medium of hexadecyltrimethylammonium salts. *Talanta*, 1994. **41**(2): p. 179-185.
77. Cvek, B. and Z. Dvorak, Targeting of nuclear factor- κ B and proteasome by dithiocarbamate complexes with metals. *Current pharmaceutical design*, 2007. **13**(30): p. 3155-3167.
78. Hald, J. and E. Jacobsen, The formation of acetaldehyde in the organism after ingestion of Antabuse (tetraethylthiuramdisulphide) and alcohol. *Acta pharmacologica et toxicologica*, 1948. **4**(3-4): p. 305-310.
79. Johansson, B., A review of the pharmacokinetics and pharmacodynamics of disulfiram and its metabolites. *Acta Psychiatrica Scandinavica*, 1992. **86**(S369): p. 15-26.
80. Strömme, J.H., Effects of diethyldithiocarbamate and disulfiram on glucose metabolism and glutathione content of human erythrocytes. *Biochemical pharmacology*, 1963. **12**(7): p. 705-715.
81. Strömme, J.H., Interactions of disulfiram and diethyldithiocarbamate with serum proteins studied by means of a gel-filtration technique. *Biochemical pharmacology*, 1965. **14**(4): p. 381-391.
82. Cobby, J., M. Mayersohn, and S. Selliah, The rapid reduction of disulfiram in blood and plasma. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 1977. **202**(3): p. 724-731.
83. Gessner, T. and M. Jakubowski, Diethyldithiocarbamic acid methyl ester: A metabolite of disulfiram. *Biochemical pharmacology*, 1972. **21**(2): p. 219-230.
84. Kaslander, J., Formation of an S-glucuronide from tetraethylthiuram disulfide (Antabuse) in man. *Biochimica et biophysica acta*, 1963. **71**: p. 730-732.

85. Wattenberg, L.W., Brief communication: Inhibition of dimethylhydrazine-induced neoplasia of the large intestine by disulfiram. *Journal of the National Cancer institute*, 1975. **54**(4): p. 1005-1006.
86. Sunderman, F., H. Schneider, and G. Lumb, Sodium diethyldithiocarbamate administration in nickel-induced malignant tumors. *Annals of Clinical & Laboratory Science*, 1984. **14**(1): p. 1-9.
87. Brar, S.S., et al., Disulfiram inhibits activating transcription factor/cyclic AMP-responsive element binding protein and human melanoma growth in a metal-dependent manner in vitro, in mice and in a patient with metastatic disease. *Molecular cancer therapeutics*, 2004. **3**(9): p. 1049-1060.
88. Christensen, J., P. Rønsted, and U. Vaag, Side effects after disulfiram: Comparison of disulfiram and placebo in a double-blind multicentre study. *Acta Psychiatrica Scandinavica*, 1984. **69**(4): p. 265-273.
89. Brand, M. and B. Fleet, The application of polarography and related electroanalytical techniques to the determination of sodium diethyldithiocarbamate. *Analyst*, 1968. **93**(1109): p. 498-506.
90. Spataru, N. and A. Calusaru, Polarographic determination of diethyldithiocarbamate using kinetic and catalytic processes. *Electroanalysis*, 1995. **7**(6): p. 583-586.
91. Gregg, E.C. and W.P. Tyler, Polarography of the Bis-(diethylthiocarbamyl) Disulfide—Diethyldithiocarbamate Ion Oxidation—Reduction System1. *Journal of the American Chemical Society*, 1950. **72**(10): p. 4561-4565.
92. Bond, A. and G. Wallace, Determination of copper as a dithiocarbamate complex by reverse-phase liquid chromatography with electrochemical detection. *Analytical chemistry*, 1981. **53**(8): p. 1209-1213.
93. Santos, J.H., et al., Voltammetry of copper diethyldithiocarbamate in toluene and toluene-based solvents: development of a solvent extraction-stripping method for the determination of copper using microdisk electrodes. *Analytical chemistry*, 1994. **66**(11): p. 1925-1930.

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

II.1 INTRODUCTION

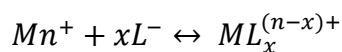
Ce chapitre a pour le but de présenter les méthodes expérimentales que ce soit électrochimiques ou spectroscopiques, la description des modes de calcul, les dispositifs expérimentaux et aussi les produits utilisés.

Plusieurs méthodes et certaines études physico-chimiques décrites dans la littérature servent à étudier les constantes de stabilité des complexes métalliques. Parmi ces méthodes citons celles basées sur la polarographie (ou plus généralement voltampérométrie) et sur la spectroscopie UV-Visible.

Il est connu qu'outre l'application à l'analyse quantitative des traces et ultratraces, la technique polarographique est utilisée pour étudier la complexation des métaux et notamment déterminer la composition des complexes ainsi que leurs constantes de formation.. Le comportement polarographique des complexes métalliques et leur interprétation ont fait l'objet de plusieurs revues et de nombreuses publications. D'autre part, la spectroscopie UV-Visible est considérée comme étant une technique sensible pouvant accéder à la stœchiométrie des complexes métalliques et aussi à l'évaluation des constantes de stabilité qui reflètent la force d'interaction entre deux espèces chimiques (ligand-métal). Elle permet, en outre, de travailler avec des gammes de concentrations assez faibles, ce qui pourrait être intéressant pour les produits peu solubles.

Rappelons que le but de ce travail est d'étudier la complexation de quelques métaux lourds (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) par méthodes polarographiques et spectroscopiques. Dans un premier temps, notre travail a porté sur la détermination de la réversibilité des systèmes étudiés: ions métalliques seuls et ceux liés avec les ligands pour former des complexes. L'analyse a été effectuée par voltammétrie cyclique. Après on a étudié la complexation des métaux par le diethyldithiocarbamate de sodium en utilisant la technique électrochimique décrite dans le chapitre I. La polarographie impulsionnelle différentielle (DDP) (***differential pulse polarography***) est appliquée à une solution contenant l'électrolyte support avec le cation métallique en effectuant des microajouts successifs d'une solution contenant le ligand comme complexant. Notons que la formation de complexes conduit généralement à un déplacement des potentiels des pics vers des valeurs plus négatives que celles observées lors de la réduction des cations métalliques seuls. La position des pics obtenus dépend fortement de la concentration du ligand complexant. Les positions de ces pics que ce soit du métal seul

ou après l'ajout du ligand sont bien exploitées pour déterminer les constantes de formation des complexes métalliques. A ce stade, l'équation de Lingane est appliquée sous deux formes simple (Eq II.1) et étendue (Eq II.2) pour une concentration du ligand en solution égale C_L^0 . Soit l'équilibre:



$$E_M - E_c = \Delta E_p = \frac{RT}{nF} \log K + x \frac{RT}{nF} \log C_L^0 \quad (\text{II.1})$$

$$E_M - E_c + \log \frac{I_M}{I_c} = \Delta E_p = \frac{RT}{nF} \log K + x \frac{RT}{nF} \log C_L^0 \quad (\text{II.2})$$

où

E_M : le potentiel de l'ion métallique libre

E_c : le potentiel de l'ion complexé

R : la constante des gaz parfait, est égale à $8.315 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : la température absolue (K)

n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique.

F : la constant de faraday

K : la valeur de la constante de stabilité du complexe formé.

C_L^0 : la concentration du ligand

x : le nombre de coordination

Nous nous proposons également d'étudier ces complexes par la spectroscopie UV-Visible qui est considéré comme étant une technique sensible et qui permet de travailler dans des gammes de concentrations assez faibles. Nous avons abordé l'étude spectroscopique en utilisant la méthode de Job qui se repose sur les variations des absorptions des composés lors de la réaction chimique. Les paramètres de base et les principales expériences sont décrits dans ce chapitre.

Les méthodes de caractérisation des surfaces (XPS et IR) ont été également utilisées. Ces méthodes apportent des informations complémentaires sur l'application des complexes étudiés pour l'inhibition de corrosion des métaux.

II.2 Définition et principe de la méthode voltampérométrique

Cette méthode est appelée également voltammétrie. Ce terme englobe les méthodes électroanalytiques qui reposent sur l'interprétation des tracés des courbes intensité-potentiel en faisant varier la tension continue imposée entre l'électrode indicatrice polarisable et l'électrode de référence [1]. Le potentiel décroissant est appliqué au niveau de la goutte de mercure, ce qui permet l'observation de courant d'électrolyse dû à l'oxydation ou la réduction des composés présents dans la solution analysée. Ce courant peu intense, ne modifie pas la composition de la solution analysée [1]. Précisons que la polarographie est une voltammétrie utilisant une électrode de travail à goutte tombante de mercure (static mercury drop electrode (SMDE) ou drop mercury electrode (DME)), par contre le terme voltampérométrie est plus général et est réservé la voltammétrie utilisant une électrode à goutte pendante (HMDE).

La courbe de polarisation (vague ou pic polarographique) peut donner des informations qualitatives (présentées par le potentiel de pic E_p) caractérisant l'espèce qui se réduit ou s'oxyde et des informations quantitatives (présentées par le courant de diffusion (I_d) limite ou le courant de pic (I_p) proportionnels à la concentration de la substance en solution).

L'intensité de courant résultant de la réduction ou d'oxydation est déterminée par l'équation d'*Ilkovic* comme suit:

$$i_d = 605 \times n \times D^{1/2} \times C \times m^{2/3} \times t^{1/6} \quad (\text{II.3})$$

où :

i_d : le courant de diffusion durant la vie de la goutte en μA ou nA ;

$$605: \text{constante obtenue par la relation suivant: } 605 = \pi \times 96500 \times m_{Hg} \quad (\text{II.4})$$

m_{Hg} : la masse atomique de mercure qui égale 200.6 g.mol^{-1}

n : nombre d'électrons échangés ;

D : coefficient de diffusion du dépolarisant en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

C : concentration de l'analyte en mmol.l^{-1} ;

m : masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire en mg.s^{-1} ; t : temps de vie d'une goutte en s

D'après cette équation, on conclue que la valeur de courant limite d'une substance dans un milieu donné, à une température constante, et avec un débit de mercure sous pression constante est proportionnelle à sa concentration [1].

Nous nous attardons plus particulièrement sur la polarographie impulsionnelle différentielle, technique que nous avons utilisée lors de cette étude.

Les techniques polarographiques impulsionnelles ont été développées dans les années 1960 afin d'éliminer le souci de sensibilité du à la composante capacitive de courant dans la polarographie classique, ce qui rend difficile son utilisation pour des concentrations nettement inférieur à 10^{-5} M. Différentes approches ont été développées et se caractérisent par l'application de potentiel au niveau de l'électrode de mercure. Les méthodes exposées ici sont celles utilisées en général

II.3 DIFFERENTES TECHNIQUES POLAROGRAPHIQUES

Dans ce tableau, nous avons présenté les principales techniques polarographiques utilisées.

TABLEAU II. 1: Principales techniques polarographiques utilisées

Technique	Electrode utilisée	Principe	Avantage/inconvénients	Sensibilité/ Résolution
La polarographie conventionnelle	L'électrode à goutte de mercure tombante (DME)	Le potentiel augmente lentement avec le temps (2 à 10 mV/s) Le courant est enregistré pendant toute la vie de la goutte		$10^{-4}M$
Tast polarographie	L'électrode à goutte de mercure tombante (DME)	Le courant est enregistré pendant la fin de la goutte	Courant enregistré pendant une courte période. Spéciation possible si $E_{1/2}=E$ (processus réversible)	$10^{-5}M$
Polarographie impulsionnelle différentielle (DDP)	L'électrode à goutte de mercure pendante (HMDE)	Le principe se base sur la surimposition d'un signal périodique à une impulsion de potentiel de forme carré à la fin de la vie d'une goutte ou celle-ci est la plus grosse possible et sa surface devient constante.	- Le courant capacitif décroît rapidement -Le courant faradique décroît lentement -Propice à la spéciation. -Les effets perturbateurs dus au courant capacitif sont éliminés à cause de la faible durée entre l'avant et l'après de l'impulsion -100 fois plus sensible que la méthode classique. -Discerne les maxima distincts pour les potentiels différents d'environ 50 mV	$10^{-7}M$
Polarographie à redissolution cathodique ou anodique (DPASP) (DPCSP)	HMDE	Une partie de substance à analyser se dépose sur l'électrode de mercure, ensuite cette substance se redissout lors de variation de potentiel dans le sens opposé à celle de dépôt, puis la courbe intensité-potentiel est enregistrée.	La méthode la plus sensible. 10^3 à 10^4 fois par rapport à la méthode classique	10^{-9} - $10^{-12}M$

II.2. 1 Polarographie impulsionnelle normale

Cette méthode implique que le potentiel reste constant au niveau de l'électrode ce qui signifie qu'il n'y a pas de réaction électrochimique. Par la suite on applique une impulsion de courte durée dont l'amplitude varie de manière linéaire et lente t au fil du temps. La mesure de courant est réalisée à la fin de cette impulsion. Enfin on provoque la chute de la goutte artificiellement pour faciliter la synchronisation des mesures.

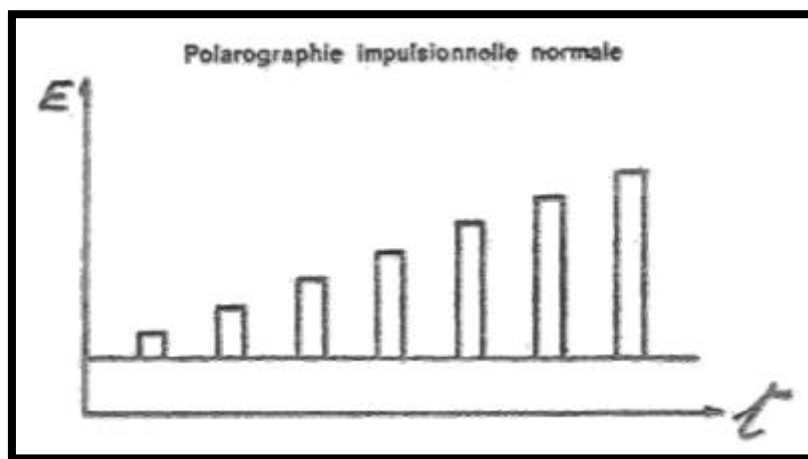


Figure II. 1: Signal de potentiel appliqué à l'électrode en polarographie impulsionnelle normale [2]

II.2.2 Polarographie impulsionnelle différentielle

Cette méthode est la plus sensible pour la détermination des éléments traces. Dans cette méthode, le potentiel croît en fonction de temps. Ce potentiel est soumis à des impulsions de petites tailles avec une hauteur constante (20 à 100 mV) à des intervalles réguliers de 1 à 3 secondes. L'impulsion prend fin avec la chute de la goutte, cette opération est réalisée à l'aide d'un système électronique. Deux mesures de courant sont effectuées. Une est avant l'impulsion, et l'autre juste à la fin de celle-ci. L'intensité mesurée est la différence entre ces deux mesures.

Les polarogrammes obtenus sont présentés sous formes des pics polarographiques et non plus des vagues. Et pour le potentiel, il est exprimé sous forme E_p au lieu de $E_{1/2}$ utilisé dans les anciennes méthodes polarographiques. Le signal obtenu en polarographie impulsionnelle est de la forme indiquée dans la figure ci-dessous.

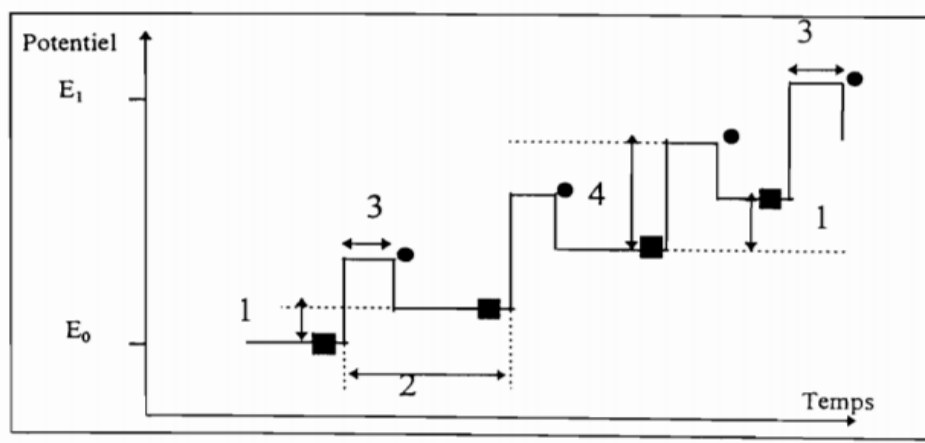


Figure II. 2: Signal de potentiel appliqué à l'électrode en polarographie impulsionnelle différentielle [3]

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| ■ Mesure 1 (avant l'impulsion) | 1 Amplitude D'échelon |
| ● Mesure 2 (fin d'impulsion) | 2 Durée d'échelon |
| 3 Durée d'impulsion | 4 Amplitude d'impulsion |

II.4 VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

II.4.1 Principe

Cette technique s'appuie sur l'étude de la relation entre le potentiel d'électrode E et le courant I circulant dans la cellule électrochimique. Ce courant donne une information sur le mécanisme et le taux des réactions qui se déroule au niveau d'électrode. La méthode sert à déterminer des caractéristiques qualitatives et quantitatives (cinétique et thermodynamique).

En voltamétrie cyclique, on suit l'évolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage. Une relation est établie $E(t) = E_i + vt$, avec un balayage aller (dans le sens positif provoquant des réactions) montrant que nous avons dans l'état d'oxydation puis le potentiel est balayé dans le sens inverse (balayage retour) avec la relation $E(t) = E_i - vt$ [4]. Le balayage permet d'identifier les espèces électroactives et d'observer leur comportement électrochimique (réversibilité des différents produits ou réactifs). De plus la vitesse de balayage est considérée comme un outil qui contrôle le régime cinétique des réactions. La méthode est simple, sélective [5], de courte durée et s'applique à tous les types d'électrodes et d'électrolytes.

Les expressions mathématiques du potentiel/courant de balayage aller pour le systèmes rapides ont été développées initialement par **Randles** et **Sevcik** [6] et par **Delahay** pour les systèmes lents [7]. **Nicholson** et **Shain** ont établi les relations décrivant les courbes des différents systèmes [8].

Pour choisir le type de système, en voltamétrie cyclique, il faut tenir compte des critères suivants:

II.4.2 Critère de réversibilité

II.4.2.1 Cas d'un système réversible (rapide)

Le système réversible se produit lorsque le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que celui du transport des espèces au sein de la solution vers la surface d'électrode, la figure II.3 présente le profil d'un voltammogramme cyclique obtenu à partir d'un système réversible.

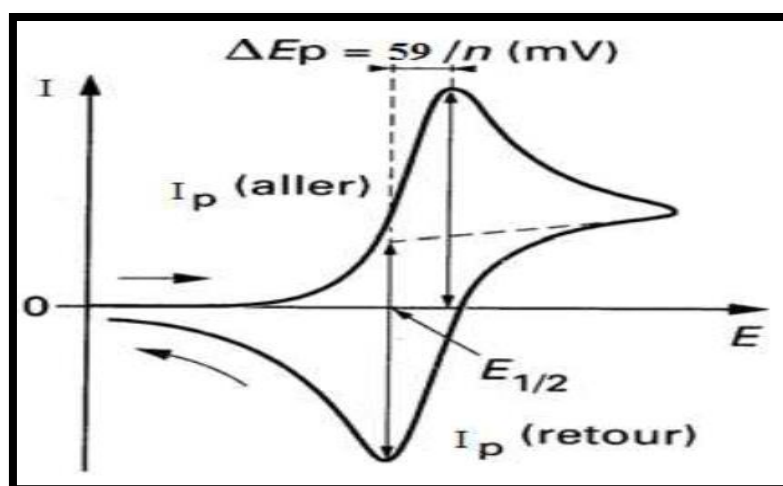


Figure II. 3: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système réversible

La courbe i-E inclue la hauteur de 2 pics courant (anodique i_{pa} et cathodique i_{pc}) et son rapport I_{pa}/I_{pc} est égale 1, l'écart des potentiels mentionnées à ces pics E_{pa} et E_{pc} est égale $\Delta E_p = 59/n$ (mV à 25°C), ces potentiels sont indépendants à la vitesse de balayage V.

La relation de **Randles –Sevcik** est exprimée par

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} V^{1/2} C \quad (\text{II.5})$$

où C: la concentration de l'espèce électroactive en solution (mol.cm^{-3})

A: surface de l'électrode (cm^2).

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{S}^{-1}$)

V : vitesse de balayage ($\text{V}.\text{s}^{-1}$).

II.4.2.2 Cas d'un système irréversible (lent)

Lorsque la vitesse de transfert de la matière devient plus forte par rapport à la vitesse de transfert de la charge, le système devient irréversible. A ce stade le courant est maintenu proportionnellement à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais cela devient plus faible en raison de la cinétique du transfert électronique. A ce point un coefficient de transfert (α) est inclus dans la précédente équation de **Randles –Sevcik** qui est exprimé comme suit:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} V^{1/2} C \quad (\text{II.6})$$

Dans ce processus les pics anodiques E_{pa} et cathodiques E_{pc} sont proportionnels à la vitesse V ou $E_p = f(\log V)$ est une droite de pente égale à $0.03/\alpha n$ et ΔE_p augmente linéairement avec la vitesse de balayage. Comme pour le processus réversible le courant du pic I_p varie selon la racine carrée de la vitesse ($V^{1/2}$). On a aussi parfois, les relations suivantes

- ❖ $E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n$ (mV à 25°C).
 - ❖ $I_{pa}/I_{pc} \neq 1$; le pic retour n'apparaît pas.
- Où α est le coefficient de transfert de charge (sans unité).

La figure ci-dessous présente l'allure de la courbe i - E d'un système irréversible

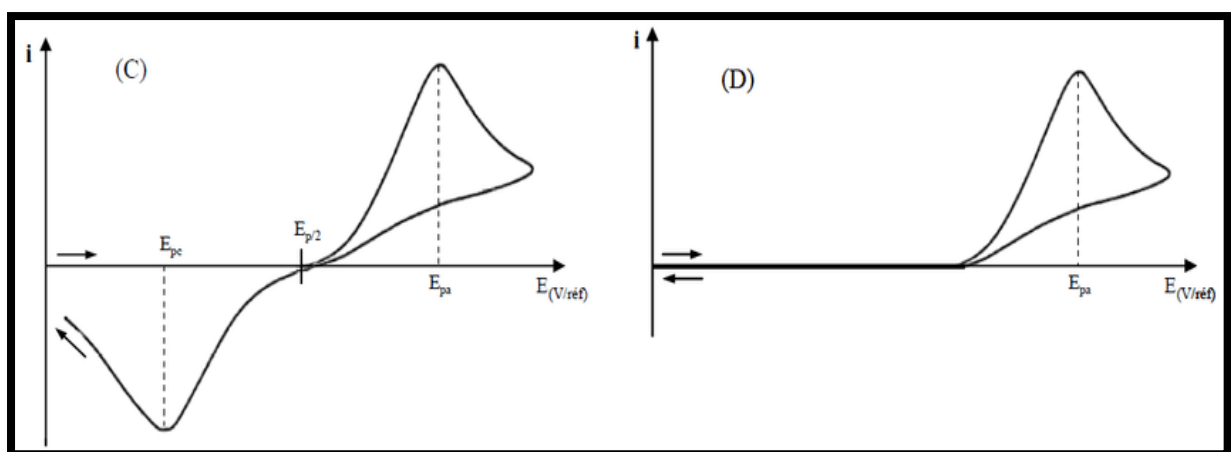


Figure II. 4: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système irréversible

II.4.2.3 Cas d'un système quasi-réversible (quasi-rapide)

Ces types de systèmes ont été étudiés par **H. Matsuda** et **Y. Ayabe** [9]. Ils sont définis lorsqu'il existe des réactions correspondant à un transfert de charge lente, avec la prise en considération, d'une réaction inverse. Dans ce cas-là l'intensité du courant n'est plus linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage ; I_p augmente avec V mais n'est pas proportionnelle à $V^{1/2}$. D'autre part E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque la vitesse augmente. La différence de potentiel du pic ΔE_p qui est égale à $E_{pa} - E_{pc}$ est supérieure à $59/n$ (mV) et augmente linéairement avec la vitesse.

L'expression de I_p reste la même que dans le processus irréversible.

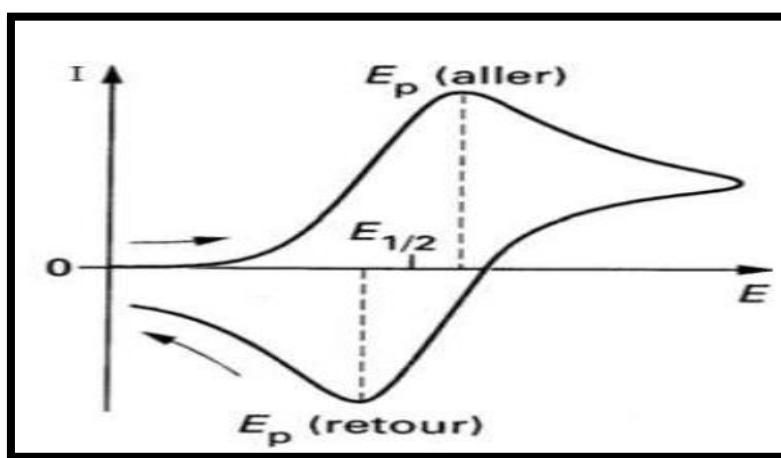


Figure II. 5: Profil d'un voltammogramme cyclique pour un système quasi-réversible

II.5 CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.5.1 Choix du pH

Dans l'étude polarographique des complexes métalliques, le choix de la valeur du pH a un grand intérêt.

On a choisi un pH qui permet d'éviter la précipitation des sels et aussi la formation des sels des hydroxydes $[M(OH)_m]^{(n-m)-}$. La mesure des pH a été faite grâce à un pH-mètre de type OHAUS, étalonné par deux solutions de pH = 4 et 7

II.5.2 Choix de la température

C'est un facteur important pour étudier la stabilité des complexes métalliques, il peut influencer sur le changement de pic ou vague polarographiques. La température de 25°C a été retenue.

II.5.3 Appareillage utilisé pour la mesure polarographique

La méthode polarographique utilisée dans le cadre de ce travail est la polarographie impulsionnelle différentielle (DDP). Ses principes sont décrits précédemment. Les mesures ont été réalisées sur un polarographe, il est constitué de:

- ✓ Un analyseur polarographique de type POL 150 de marque Tacussel Electronique, S/N : 645R011N010: Cet analyseur a pour le rôle de contrôler le stand polarographique c'est-à-dire le nombre de gouttes, le temps de grossissement d'une goutte, sa durée de vie, la désoxygénation, la vitesse d'agitation, le temps d'attente et surtout de mesurer l'intensité du courant en fonction de potentiel après avoir choisi la technique désirée. Seul la régulation de la pression d'azote qui ne dépasse pas 3 bars et le réglage de la force du marteau sont manuels.
- ✓ Un logiciel Trace Master 5 de version X9813-2.04-N° 904v204n013.
- ✓ Un stand de type MDE150: Le dispositif est représenté dans la *figure (II.6)*, qui contient principalement une cellule polarographique (*Fig II.7*).

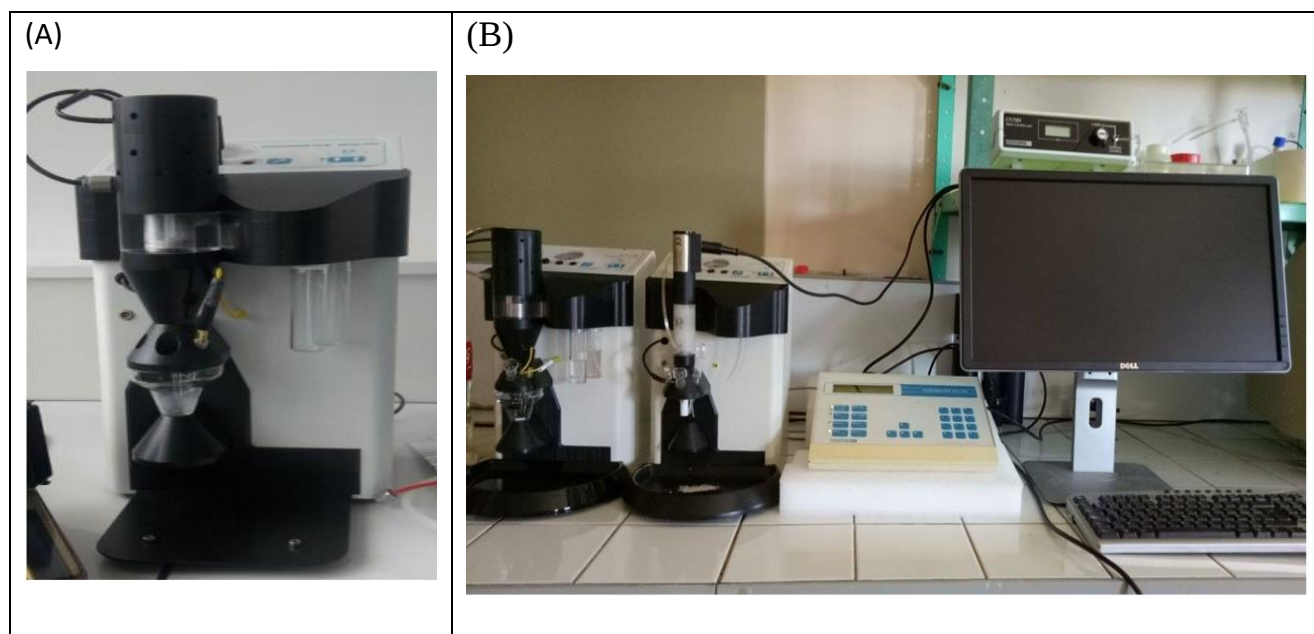


Figure II. 6: Image photographique de (A) Stand polarographique MDE 150, (B) TRACE Lab TM 50

La cellule polarographique est généralement un b cher fermé de 5   50 cm³ de volume et est équipé d'une double paroi pour la circulation de fluide thermostaté garantissant la

température constante et ainsi un tube afin d'acheminer l'azote gazeux et un système à trois électrodes (*Fig II.8*) comme suit:

Electrode de travail

Dans le cadre de la méthode polarographique les électrolyses sont effectuées entre l'électrode de référence et l'électrode de travail appelée (électrode de mercure à goutte tombante). **Kucera** a introduit cette électrode en 1903 [10]. Plus tard **Heyrovsky** l'a appliquée dans son appareil original, c.-à-d. Le premier polarographe [11]. C'est un tube capillaire en verre accordé à un tuyau en plastique ou en verre attaché à un réservoir de mercure. La particularité de cette électrode réside dans sa capacité à créer est la formation d'une surface lisse, reproductible est facilement renouvelable car elle est la plus petite possible pour réduire sa tendance à se polariser.

Quand le niveau de mercure du capillaire est suffisamment élevé par rapport à l'extrémité de capillaire, un flux de mercure à un rythme régulier et petites gouttes de forme sphériques commencent à tomber à intervalles réguliers depuis le capillaire. La masse des gouttes n'est pas supérieure à 15mg et le rayon de capillaire est de l'ordre de 0,05 mm. L'électrolyse s'effectue à la surface des gouttes de mercure, qui est renouvelée continuellement. La périodicité de ce renouvellement est régie par la vie d'une goutte déposée. Le concept de base de formation de gouttes de mercure est utilisé pour définir les caractéristiques capillaires requises pour les électrodes satisfaisantes, ce qui est particulièrement discuté par **Kolthoff** et **Lingane** [11]. Notons dans ce contexte que le mercure est largement utilisé dans le domaine électroanalytique et aussi, il est classé parmi les électrodes de travail les plus performantes à cause de plusieurs raisons:

- ✓ Sa large gamme du liquide (-38,9 à 356°C à la pression normale), c'est pourquoi il est facile de préparer des électrodes de diverses formes.
- ✓ Sa surface est uniforme et reproductible ce qui facilite sa préparation.
- ✓ L'élimination du mercure des métaux est possible. Elle se fait par distillation répétée.
- ✓ Le mercure possède une très haute surtension d'évolution de l'hydrogène par rapport à celle observée sur une électrode de platine. Cette surtension dans des conditions comparables est de -0.8 à -1,0 V. Ainsi, il est possible, dans des solutions aqueuses neutres ou alcalines, de réduire des cations métalliques alcalins sur des électrodes de mercure.

- ✓ L'oxydation de mercure se produit à des potentiels supérieurs à +0.4V par rapport au l'ECS, ce qui ne donne pas la possibilité aux anions de former des sels insolubles ou des complexes stables contenant du mercure.

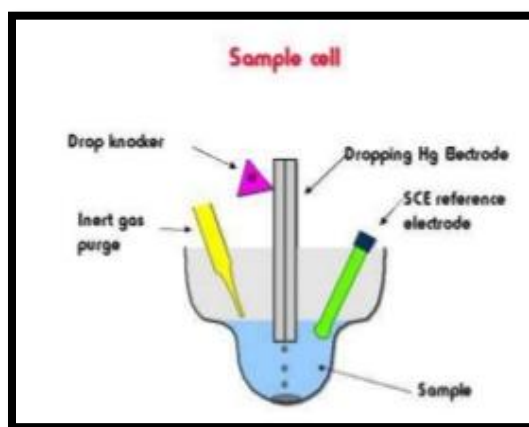


Figure II. 7: Schéma de la cellule utilisée en polarographie

Type des électrodes de travail

Mode DME (Dropping Mercury Electrode)

C'est le mode le plus couramment utilisée en polarographie. Le mercure tombe goutte à goutte à un rythme contrôlé. Contrairement aux électrodes solides, il offre la possibilité d'appliquer des potentiels plus négatifs pour observer la réduction des protons. Sa limitation principale vient de l'oxydation du mercure qui limite rapidement l'utilisation de tensions positives, on peut seulement exploiter à une échelle allant de +0,2 V à -1,8 [1]

Mode SMDE (Static Mercury Drop Electrode)

Ce mode est utilisé pour les analyses directes en polarographie. L'écoulement du mercure est analysé par des microvalves au niveau du capillaire. La goutte de mercure est renouvelée régulièrement, mais sa surface reste statique et constante.

Parmi les avantages de ce mode c'est que cet électrode peut établir une ligne de base plus stable que dans le cas précédent, ce qui permet d'augmenter le rapport (signal/bruit), mais malheureusement le signal d'intensité par ce mode est plus faible par rapport aux modes DME [1].

Mode HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode)

La goutte utilisée dans cette électrode est suspendue au capillaire. Le mode est utilisé dans la voltammétrie cyclique et les méthodes voltammétrique de redissolution qui servent pour le dosage des traces tant organiques qu'inorganiques [1].

L'avantage de ce mode c'est que chaque nouvelle mesure est réalisée à une nouvelle électrode, c'est-à-dire une goutte fraîche. Le principal atout de l'HMDE est donc la persistance de l'électrode pendant l'ensemble de processus, ceci permet de réaliser une préconcentration avant la mesure et donc d'améliorer la sensibilité de la méthode [1].

Electrode de référence

Selon leur nom, le potentiel est stable même lorsqu'elle débite de faible courant. elle permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail lorsqu'il y a une différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode de travail [12]. Les valeurs de potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0,244 V pour l'électrode au calomel saturé (KCl sat) et à 0,197 V pour celle au chlorure d'argent. La relation qui existe entre l'électrode de référence au calomel saturé et l'électrode au chlorure d'argent est comme suit:

$$(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ECS} + (-0,042) \quad (II.7)$$

Les potentiels sont exprimés en volt. L'électrode utilisée dans notre étude est l'électrode Ag/AgCl (KCl (3M)).

Electrode auxiliaire (contre électrode)

Le potentiel de l'électrode indicatrice ne peut être connu d'une façon exacte. Et compte tenu la chute ohmique due à la variation de potentiel de référence et au passage de courant. Cet électrode est usuellement en fil de platine ou en carbone, sa surface est largement grande par rapport à l'électrode de travail ce qui permet d'éliminer la chute ohmique avec le passage du courant sans risque de perturbation [13].

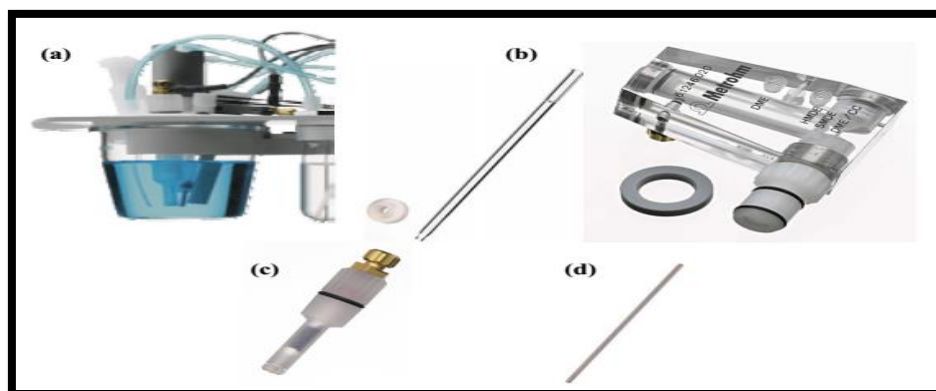


Figure II. 8: Cellule polarographique accompagné des trois électrodes composant le système potentiostatique. (a): Cellule polarographique, (b): Electrode de travail, (c) : Electrode de référence, (d): Electrode auxiliaire

Le polarographe utilisé dans notre travail est couplé à un potentiostat qui permet d'imposer une différence de potentiel déterminé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence afin de quantifier le courant d'électrolyse qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire [1].

Le dispositif expérimental est représenté dans le schéma (Fig II.9) ci-dessous

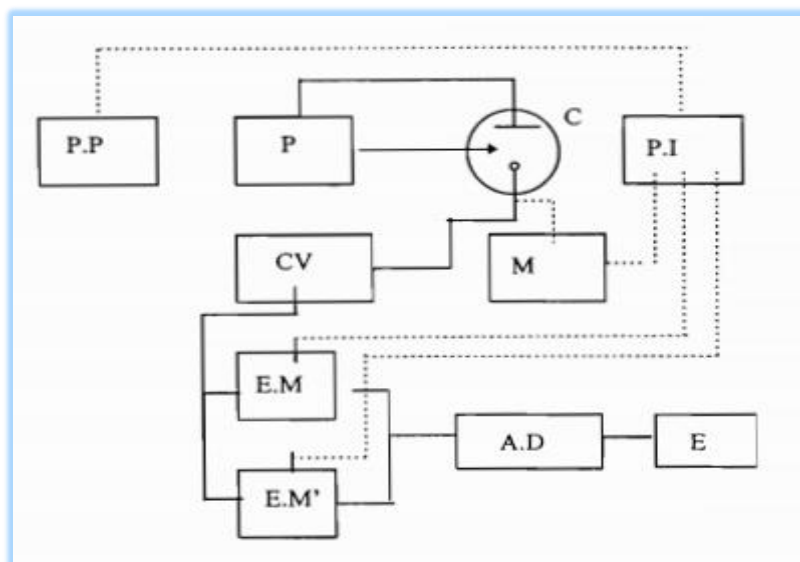


Figure II. 9: Schéma de principe du dispositif de la polarographie impulsionnelle différentielle [14]

P.P : programmeur de potentiel

P : potentiostat

C : cellule

P.I : programmeur d'impulsions

CV : convertisseur i/V

M: marteau

E.M : Echantillonnage et mise en mémoire (juste avant impulsion

E.M' : Echantillonnage et mise en mémoire (juste après impulsion

A.D : Amplificateur différentiel

E : enregistreur

Les autres conditions polarographiques expérimentaux sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II. 2: Conditions polarographiques expérimentaux

Mode utilisée	Paramètres de la cellule	Paramètres signal
stand MDE séquence: direct	Electrode: électrode à goutte pendante	Technique: polarographie impulsionnelle différentielle Temps de croissance d'une goutte (durée d'échelon): 1 s Amplitude d'impulsion: 10 mV Durée d'impulsion: 0,04s Vitesse de balayage: 10 mV/s

II.5.4 Produits utilisés

Le diéthylthiocarbamate de sodium: les dithiocarbamates (DDTC) sont des classes des composés utilisés intensivement pour l'extraction et l'analyse spectrophotométrique des métaux lourds [15]. Ces composées ont une sensibilité et capacité élevées pour former des complexes stables [16-17]. Parmi ces dérivées, on trouve le diéthylthiocarbamate de sodium NaDEDTC ($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$) de couleur blanche et de forme cristalline à l'état solide. Ce sel est soluble dans l'eau, le méthanol, l'alcool et l'acétone et est insoluble dans l'éther et le benzène; il est stable à température ambiante et dans les solutions neutres ou alcalins, mais instables dans les milieux acides (il est décomposée à pH inférieur à 7,4 et peut dégager une odeur de H_2S) [18], Le mono sodium phosphate est l'étalon le plus sélectif pour ce ligand. Le diéthylthiocarbamate de sodium apparait comme un nouvel inhibiteur de corrosion dans la conservation des alliages de cuivre [19], il s'est avéré être moins toxique et aussi de l'environnement et plus efficace. Ce composé a été choisi comme ligand pour étudier sa complexation avec différents métaux.

Le tableau II.3 montre quelques propriétés de ce composé.

II.5.4.1 Préparation de la solution du ligand

La solution de diéthylthiocarbamate de sodium (NaDDTC) de marque (Sigma Aldrich) est préparée par dissolution d'une masse appropriée dans l'eau ultra pure.

II.5.4.2 Préparation des solutions des ions métalliques

Le cuivre, zinc, cadmium et plomb sont utilisés sous forme de perchlorate ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou sous forme de chlorure ($\text{Cd Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ces produits sont d'origine Sigma de pureté respective. Les solutions de zinc, cadmium et plomb de concentration (10^{-3}M) (solution mère) sont préparées par la dissolution de quantités calculées de ces derniers dans un volume appropriée d'eau ultra pure.

II.5.4.3 Préparation des électrolytes supports

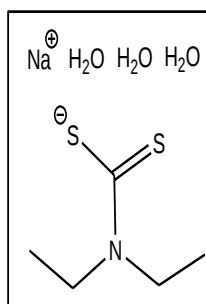
L'analyse en solutions aqueuses ou organiques par polarographie en présence d'un électrolyte support suffisamment concentré de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives dans la solutions analysée [19]. Les ions de l'électrolyte doivent être électroinactives ne participent pas dans les réactions au niveau de l'électrode et ne modifient pas les concentrations des espèces électroactives [20].

Généralement l'électrolyte support est accompagné d'un tampon soit de type Zwitterion soit de type acide/base. Pour rappel les zwitterions sont des espèces chimiques moléculaires possédant des charges électriques formelles d'une unité, de signes opposés et situées en général sur des atomes non adjacents.

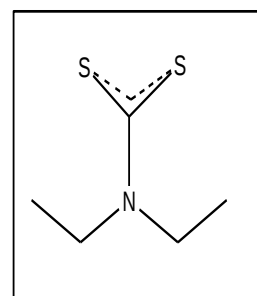
L'étude de complexation des métaux par polarographie est influencée par le choix de l'électrolyte support et sa nature peut modifier certains résultats. Pour notre étude, on a choisi deux types d'électrolytes supports très solubles dans l'eau ultra pure, le premier est le nitrate de potassium KNO_3 (Fluka) et le deuxième est le perchlorate de sodium NaClO_4 (Fluka) et sont ajoutés sous forme liquide de volume de 10 ml et de concentration 0,1M dans la cellule polarographique.

TABLEAU II. 3: Propriétés de diethyldithiocarbamate de sodium trihydrate (dithiocarb)

Structure



Sodium diethyldithiocarbamate trihydrate



ionic diethyldithiocarbamate

Poids moléculaire		225,3 g/mol
Apparence	Solide blanc et cristallin	
Solubilité	Soluble dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'acétone Insoluble dans l'éther et le benzène	
Point de fusion	90 à 92° C.	
Stabilité	Stable à température ambiante et instable dans les solutions acides	

II.5.5 Précautions

Lors de l'examen des solutions effectuées dans le KNO_3 et NaClO_4 , une agitation magnétique rapide est nécessaire pour assurer la miscibilité des deux phases.

II.5.6 Dégazage

Cette étape est très importante. Elle permet d'éliminer et de chasser l'oxygène présent dans la cellule qui provoque des interférences dans la mesure. L'opération est réalisée par l'injection d'azote de haute pureté avec un temps de bullage bien testé (à peu près 300 s). Les ajouts de la solution standard sont effectués à l'aide d'une micropipette de 100 μl et le pH des solutions a été vérifié après chaque manipulation.

La cellule de mesure ne doit pas être utilisée qu'après avoir été soigneusement rincée et laissée au repos durant au minimum une demi-journée, remplie avec de l'eau bidistillée.

Dans les différentes manipulations polarographiques, la concentration de la solution métallique a été maintenue constante dans 10 ml de la solution KNO_3 utilisée comme un électrolyte support. Pour l'ajout des volumes de ligand on a utilisé une micropipette de 100 μl .

II.6. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

II.6.1 Aperçu sur la méthode de Job (méthode de variations continues)

Comme plusieurs méthodes analytiques et parallèlement à la polarographie, la méthode de variations continues (également appelée la méthode de Job) est considérée comme une méthode spectroscopique facile, simple, commune, sélective et couramment utilisée [21] pour déterminer les anions et les composés organométalliques [22-23] et aussi pour comprendre le mode des réactions entre le métal et le ligand [24]. En chimie analytique et d'une manière quantitative, cette technique spectroscopique nous renseigne sur le nombre de ligands liés avec les métaux et aussi les valeurs des constantes de stabilité [25].

Les mesures optiques ont été utilisées pour étudier un système comportant deux ou trois composants. Les spectres de NaDDTC-métal sont enregistrés en utilisant un spectromètre UV-Visible piloté par un ordinateur. Les cellules de mesures ont un trajet optique compris de 1cm.

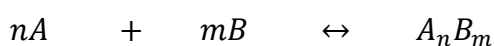
La procédure contient les étapes suivantes :

- Les solutions de diethyldithiocarbamate de sodium et du métal (Zn(II) ; Pb(II) ; Cd(II) ; Cu(II)) 10^{-4}M qui doivent être équimolaires sont préparées dans deux solutions ; une de nitrate de potassium KNO_3 et l'autre de perchlorate de sodium NaClO_4 (tamponnées par un mélange de solutions d'acétate de sodium et d'acide acétique donnant un $\text{pH}=7$).
- Les solutions placées dans des cuves UV-Visible ont été préparées en mélangeant une solution du ligand NaDDTC avec une solution de l'ion métallique en différentes proportions où le volume total est égal à 2ml, le nombre de solutions étant égal à 11.

TABLEAU II. 4: Différents volumes de l'ion métallique et du ligand en solution de KNO₃ ou NaClO₄

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de la solution de l'ion métallique (ml)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2
Volume de NaDDTC (ml)	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0

-Les composées *A* et *B* doivent avoir les mêmes concentrations initiales C^0 avec des proportions variables. Selon la réaction ci-dessous, la concentration du complexe métallique est en fonction de C^0 et les valeurs *m* et *n* correspondants à des coefficients stœchiométriques [26-27]. *A* désigne l'ion métallique qui s'unit avec un ou plusieurs ions ou molécules appelés ligands selon :



$$\begin{array}{ccccccc} 0 & & 0 & & C & \text{concentrations initiales} & \text{(II.8)} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} nC\alpha & & mC\alpha & & (1 - \alpha)C & \text{concentration à l'équilibre} & \text{(II.9)} \end{array}$$

La concentration totale des réactifs est donnée par l'équation suivante

$$C_L + C_M = C \text{ (constante)} \quad \text{(II.10)}$$

Les densités optiques des solutions préparées lors de l'étape précédente sont déterminées à une longueur d'onde de lumière fortement absorbée par le complexe M-NaDDTC, l'ion et le métal n'absorbant pas à cette longueur d'onde. Les absorbances sont déterminées expérimentalement à la même longueur d'onde.

La variation des absorbances en fonction de la fraction molaire f_L d'un réactif permet d'établir le graphe illustré dans la figure II.10

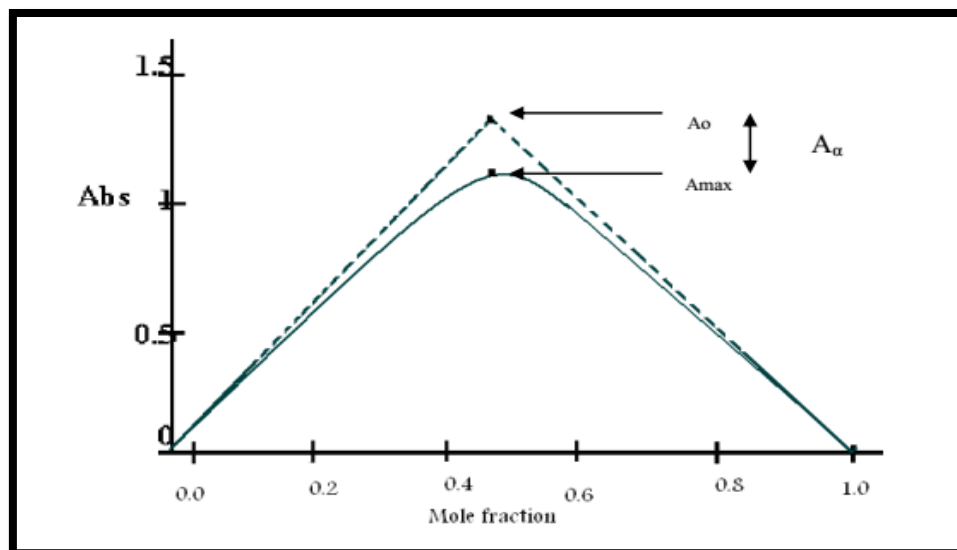


Figure II. 10: Courbe obtenue dans le cadre de la méthode de Job

L'équation II.10 pourrait être écrite sous la forme:

$$C_M/C + C_L/C = C/C = 1 \quad (\text{II.11})$$

$$\text{On considère que: } C_L/C = f_L \quad (\text{II.12})$$

Ainsi l'eq. II.11 peut être réécrite sous la forme:

$$f_L + C_M/C = 1 \text{ ou } C_M/C = 1 - f_L \quad (\text{II.13})$$

A partir des Eqs.II.12 et II.13 on peut obtenir:

$$q = C_L/C_M = f_L / (1 - f_L) \quad (\text{II.14})$$

Le passage de l'absorbance par un maximum à la valeur de 0,5 indique la formation d'un complexe de type 1:1. Un maximum à 0,67 signifie la formation d'un complexe de type 1:2 et ainsi de suite.

Dans la figure ci-dessus la courbe A est obtenu lorsque le complexe est très stable tandis que la 2^{ème} courbe B indique la non stabilité de complexe.

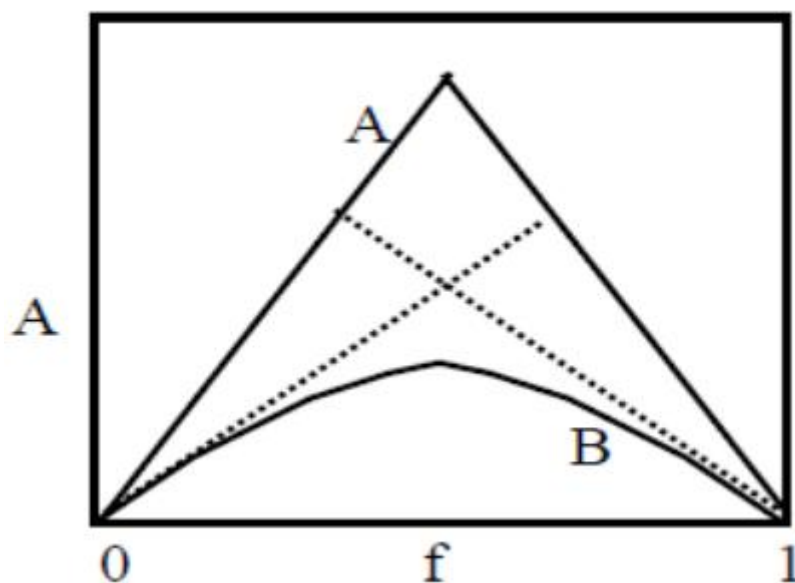


Figure II. 11: Deux courbes des complexes ; (A) stable ; (B) : non stable

Constante de Formation ou de stabilité d'un complexe métallique [28-29]

Lors de l'extrapolation de la courbe, les branches de la courbe se croisent au point d'absorbance maximale (A_{max}). La courbe des lignes expérimentales est dû au fait que la réaction de formation du complexe n'est pas quantitative (complexe en état de dissociation partielle), de sorte que la constante de stabilité de complexe peut être estimée à partir de déviation des écarts par rapport aux lignes théoriques c'est-à-dire la valeur due au complexe lorsque la quantité maximale d'un complexe est formé avec une valeur de $\alpha = 0$.

A_{max} est la valeur d'absorbance maximale pour les courbes expérimentales, qui représente la quantité maximale de complexe formé avec le degré de dissociation (α)

A_0 est la valeur d'absorbance correspondante au point d'intersection des droites théoriques c'est-à-dire la valeur d'absorbance dû à la formation de quantité maximale de complexe avec une valeur de $C = 0$

A_α est la valeur d'absorbance de la partie dissociée du complexe qui présente la différence entre A_0 et A_{max}

$$A_\alpha = A_0 - A_{max} \quad (\text{II.15})$$

Donc pour estimer la constante de formation ou de dissociation d'un complexe, il est nécessaire de savoir le degré de dissociation (α) ou elle est obtenue de la manière suivante :

$$A_{\alpha} = \varepsilon \cdot b \cdot (\alpha C) \quad (\text{II.16})$$

$$\alpha = \frac{A_0 - A_{\max}}{A_0} = \frac{A_{\alpha}}{\varepsilon \cdot b \cdot C} \quad (\text{II.17})$$

Où ε est le coefficient d'extinction molaire

b : L'épaisseur de cellule

C : la concentration de complexe au point stœchiométrique mesuré.

Lorsqu'on substitue la valeur de dissociation α dans l'équation (II.8) (où est cette équation) on obtient la valeur de constante de stabilité, qui est exprimée par la formule suivante :

$$K_{st} = \frac{(1-\alpha)C}{n^n \cdot m^m \cdot (\alpha C)^{m+n}} = \frac{(1-\alpha)}{n^n \cdot m^m \cdot (\alpha)^{m+n} \cdot (C)^{m+n-1}} \quad (\text{II.18})$$

II.7. SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE (XPS)

II.3.1 Définition

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) ou ESCA (Electron spectroscopy for chemical Analysis) est une technique qualitative et aussi semiquantitative permettant de caractériser les surfaces et les interfaces. Elle peut considérer comme la méthode la plus adéquate pour déterminer les mécanismes d'adsorption avec la nature du film adsorbé sur une surface métallique sur une profondeur varie de 1 nm à 10 nm [30].

II.3.2 Principe

Le principe de la méthode repose sur l'exploitation de l'effet photoélectronique découvert par Einstein. Un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$ lors de l'absorption d'un photon, ceci est suivi par l'émission d'un électron se trouvant dans son état initiale. L'électron éjecté donc a pris la totalité de l'énergie de photon incident afin d'acquérir une énergie cinétique et être capable de se libérer de l'atome [30]. Donc la mesure de XPS repose sur le changement de l'environnement chimique et le changement des énergies cinétiques provoquées par l'ionisation des électrons émettant leurs atomes sous l'impact des rayons X d'énergie $h\nu$ par la relation:

$$E_{c_{xi}} = h\nu - E_{Lxi} - \phi_{sp}$$

Où :

$E_{c_{xi}}$: énergie cinétique du photoélectron se trouvant dans la couche i du matériaux X

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX).

E_{Lxi} : Energie de liaison de photoélectron (X_i)

ϕ_{sp} : fonction d'extraction du spectromètre.

Nous reviendrons avec plus de détails sur cette technique dans le dernier chapitre.

La technique s'est imposée comme un outil principal en analyse des surfaces depuis plusieurs décennies et surtout après son développement à partir des années cinquante par l'équipe du professeur **K.Siegbahn**. La *figure II.12* présente l'image photographique de la spectroscopie XPS.

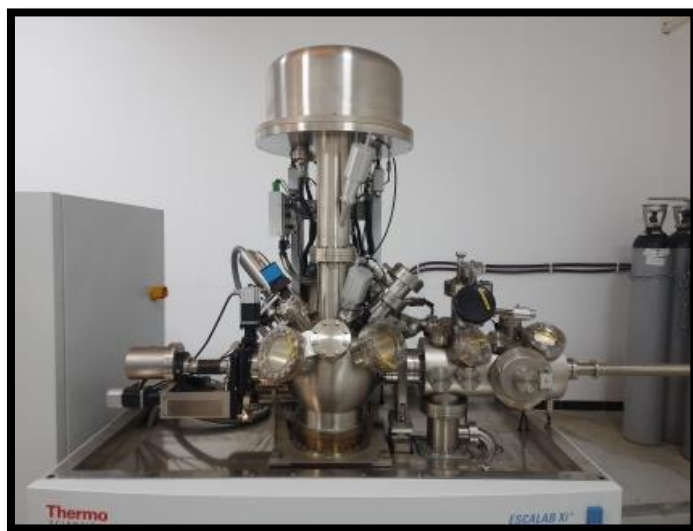


Figure II. 12: Spectroscopie des photoélectrons (XPS), KRATOS, AXIS UltraDLD

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. Hubert, C., optimisation et validation de deux méthodes de dosage dans le cadre de la mise au point d'un dispositif intra-utérin à libération hormonale contrôlée. 2005-2006: p. 18.
2. Cédric, H, Mémoire D.E.A en Sciences Pharmaceutiques, Optimisation et validation de deux méthodes de dosage dans le cadre de la mise au point d'un dispositif intra-utérin à libération hormonale contrôlée; université de LIEGE, 2005-2006: p21
3. Albert, T, Thèse de doctorat d'état des sciences physiques,. photodissolution de l'électrode semiconductrice InP de type n dans des électrolytes acides et Electropolymérisation de l'éthylènediamine: Applications aux capteurs. , université de cocody-abidjan.23/04/1998: p.66
4. Gulaboski, R. and S. Petkovska, A time-independent approach to evaluate the kinetics of enzyme-substrate reactions in cyclic staircase voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 2018. **10**(5): p. 566-575.
5. ÇAKIR, O., et al., Voltammetric and polarographic studies of eriochrome black T-nickel (II) complex. *Turkish Journal of Chemistry*, 2001. **25**(1): p. 33-38.
6. Ershad, S., et al., Electrochemical behavior of N2SO Schiff-base Co (II) complexes in non-aqueous media at the surface of solid electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2009. **4**(6): p. 846-854.
7. Babu, T.R., P. Sujana, and S.R. Reddy, A Comparative Study on the Electrode Kinetics and Mechanism of Pesticides Having Different Electro Active Centres at Carbon Nano Tubes Paste Electrode. 2016.
8. González-Velasco, J., The linear sweep voltametric method: An application to the study of reversible and irreversible processes. *Electroanalysis*, 1994. **6**(9): p. 711-724.
9. Joly, A., Option: ELECTROCHIMIE.
10. Kučera, G., Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. *Annalen der Physik*, 1903. **316**(7): p. 529-560.
11. Zutshi, K., Introduction to polarography and allied techniques 2006: New Age International.
12. Attar, T., Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique. 2014. Université de Tlemcen: p. 33.
13. Allen, J.B. and R.F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications* 2001: John Wiley & Sons.
14. Morris, J.L. and L.R. Faulkner, *Normal pulse voltammetry in electrochemically poised systems*. *Analytical chemistry*, 1977. **49**(3): p. 489-494.
15. Ovenston, T. and C. Parker, Notes on the spectrophotometric determination of copper as diethyldithiocarbamate. *Analytica chimica acta*, 1950. **4**: p. 135-141.
16. THORN, G. and R. LUDWIG, The dithiocarbamates and related compounds. *The dithiocarbamates and related compounds.*, 1962.
17. Magee, R.J. and J.O. Hill, The analytical chemistry of metal dithiocarbamate complexes. *Reviews in Analytical Chemistry*, 1985. **8**(1-2): p. 5-72.
18. Aljinović, L., S. Gudić, and M. Šmith, Inhibition of CuNi10Fe corrosion in seawater by sodium-diethyl-dithiocarbamate: an electrochemical and analytical study. *Journal of applied electrochemistry*, 2000. **30**(8): p. 973-979.
19. Attar, T Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique.16/01/2014. Université de Tlemcen: p.37.

20. Ciszowska, M. and Z. Stojek, Voltammetry in solutions of low ionic strength. Electrochemical and analytical aspects. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 1999. **466**(2): p. 129-143.
21. Olson, E.J. and P. Bühlmann, Getting more out of a Job plot: determination of reactant to product stoichiometry in cases of displacement reactions and n: n complex formation. *The Journal of organic chemistry*, 2011. **76**(20): p. 8406-8412.
22. Blanda, M.T., J.H. Horner, and M. Newcomb, Macrocycles containing tin. The preparation of macrobicyclic Lewis acidic hosts containing two tin atoms and tin-119 NMR studies of their chloride and bromide binding properties in solution. *The Journal of organic chemistry*, 1989. **54**(19): p. 4626-4636.
23. Napoli, A., Complex formation of iron (III) with diglycolic and iminodiacetic acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1972. **34**(3): p. 987-997.
24. Boccio, M., A. Sayago, and A.G. Asuero, A bilogarithmic method for the spectrophotometric evaluation of stability constants of 1: 1 weak complexes from mole ratio data. *International journal of pharmaceutics*, 2006. **318**(1-2): p. 70-77.
25. Vosburgh, W.C. and G.R. Cooper, Complex ions. I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements. *Journal of the American Chemical Society*, 1941. **63**(2): p. 437-442.
26. Job, P., Studies on the formation of complex minerals in solution and on their stability. *Ann. Chim. France*, 1928. **9**: p. 113-203.
27. Yoe, J.H. and A.L. Jones, Colorimetric determination of iron with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulfonate. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1944. **16**(2): p. 111-115.
28. Guozhen, C., Ultraviolet-visible spectroscopy (Part 1), 1983, Atomic Energy Press, Beijing.
29. Villamil, R.F., et al., Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 1999. **472**(2): p. 112-119.
30. Mounir, L., Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. These de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille. 30/11/2005: p35.

CHAPITRE III

**Étude voltamétrique de la complexation
des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le
diethyldithiocarbamate de sodium**

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

III.1 INTRODUCTION

Les complexes formés entre les ions métalliques Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et le diethyldithiocarbamate de sodium sont étudiés par DPV. Les solutions de KNO_3 et de NaClO_4 ont été testées comme électrolytes support avec une force ionique égale à 0,1 M à $298 \pm 1\text{K}$. Le pH d'étude est 7 pour éviter la formation des hydroxydes dans les milieux basiques et aussi pour réduire la dégradation du ligand dans les milieux acides, réalisés à l'aide d'un tampon préparé au laboratoire en mélangeant une quantité d'acide acétique avec une autre d'acétate de sodium.

III.2 VERIFICATION DE LA REVERSIBILITE DU PROCESSUS

La voltamétrie cyclique a été suivie pour les complexes de zinc, plomb, cadmium dans le but de vérifier la réversibilité du processus et de mettre en évidence le comportement redox des complexes des ions métalliques en solution dans les deux électrolytes supports (KNO_3 et NaClO_4). À cet effet, nous avons travaillé dans les conditions de température de 25°C et de pH est égale à 7. On a établi les voltammogrammes cycliques des complexes avec le ligand diethyldithiocarbamate sur un intervalle de potentiel allant de -0,8 à -1,2V pour le zinc, de -0,2 à -0,8V pour le plomb et de -0,4 à -0,8V pour le cadmium, la vitesse de balayage étant de 125 mV/s.

Dans les deux électrolytes supports, le balayage de potentiel dans les régions de potentiel précisés ci-dessus est effectué avec des vitesses de balayage de 10 jusqu'à 200 mV/s. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode d'Ag/AgCl (KCl 3M) dans des solutions de concentration 10^{-4} M en ligand.

Les voltammogrammes du Cd-NaDDTC, Pb-NaDDTC et Zn-NaDDTC sont représentés dans les figures III.1, III.2 et III.3. Les résultats relatifs sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2. On constate que le rapport I_p/I_{p_a} est pratiquement presque est égale à 1 pour les trois systèmes étudiés la vitesse de balayage étant de 125 mV.s^{-1} .

Lorsque le système est quasi-réversible ou irréversible, le coefficient de transfert alpha est calculé selon l'équation $E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n$ (mV à 25°C). Dans la majorité des cas, on a trouvé une valeur d'alpha proche de 1. C'est la raison pour laquelle on a estimé que les systèmes étudiés bien qu'appartiennent quasi-réversibles peuvent être considérés comme

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

réversibles. Cependant le système Pb-NaDDTC dans l'électrolyte support NaClO_4 fait exception. La valeur de la différence de potentiel ΔE_p est égale à 0,1V. Elle est plus grande que celle présentée par le processus réversible et peut fournir un critère d'irréversibilité immédiat. Le coefficient de transfert de charge alpha est calculé et est trouvé 0,827. Ceci nous laisse suggérer que le processus est irréversible et le coefficient alpha calculé doit être impérativement introduit dans l'équation de Lingane afin de calculer la constante de formation et le nombre de ligands.

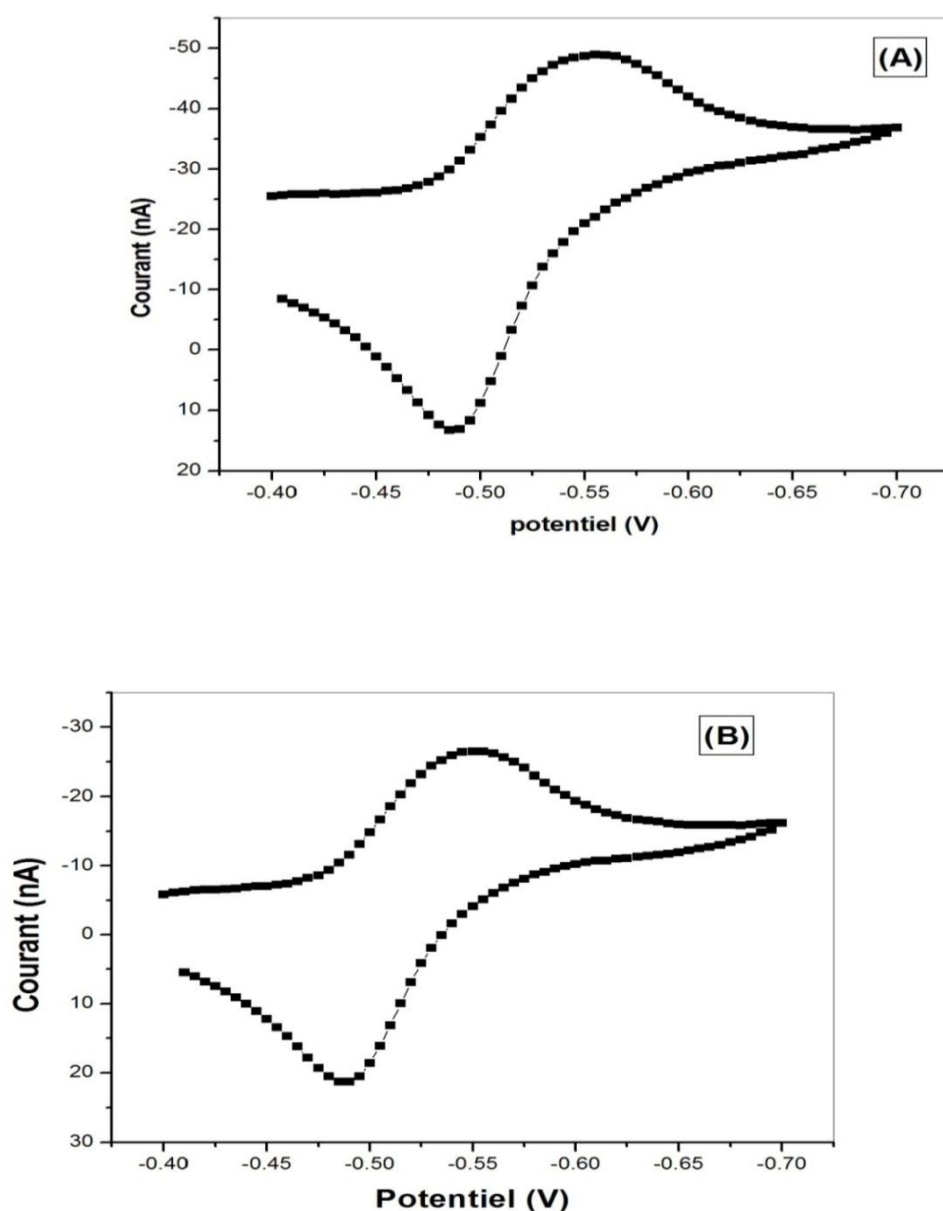


Figure III. 1: Voltammogrammes cycliques de 10^{-5}M Cd^{2+} avec 10^{-4} M Na-DDTC dans (A) $0,1\text{ M KNO}_3$; et (B) $0,1\text{ M NaClO}_4$; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

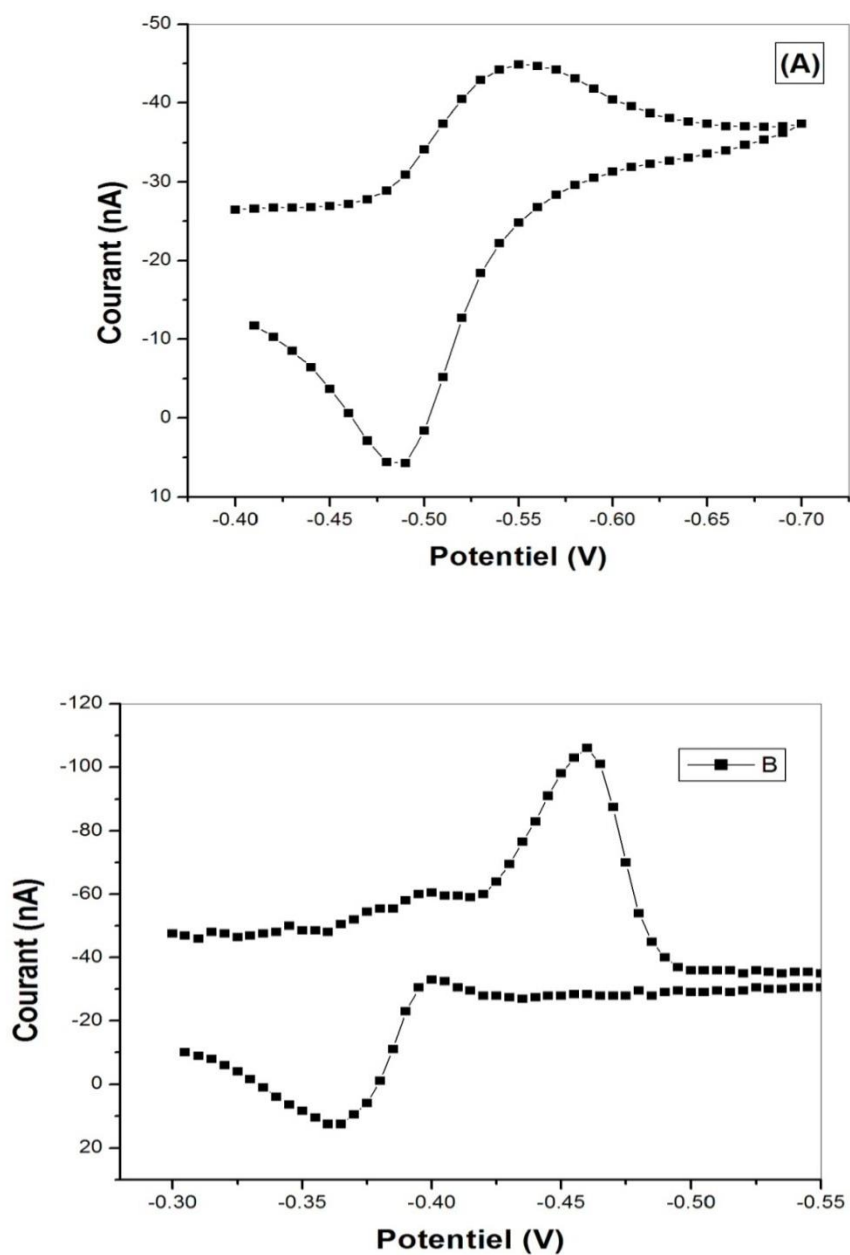


Figure III. 2: Voltammogrammes cycliques de $10^{-5} \text{ M Pb}^{2+}$ avec $10^{-4} \text{ M Na-DDTC}$ dans (A) 0.1 M KNO_3 ; et (B) 0.1 M NaClO_4 ; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à 25°C .

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

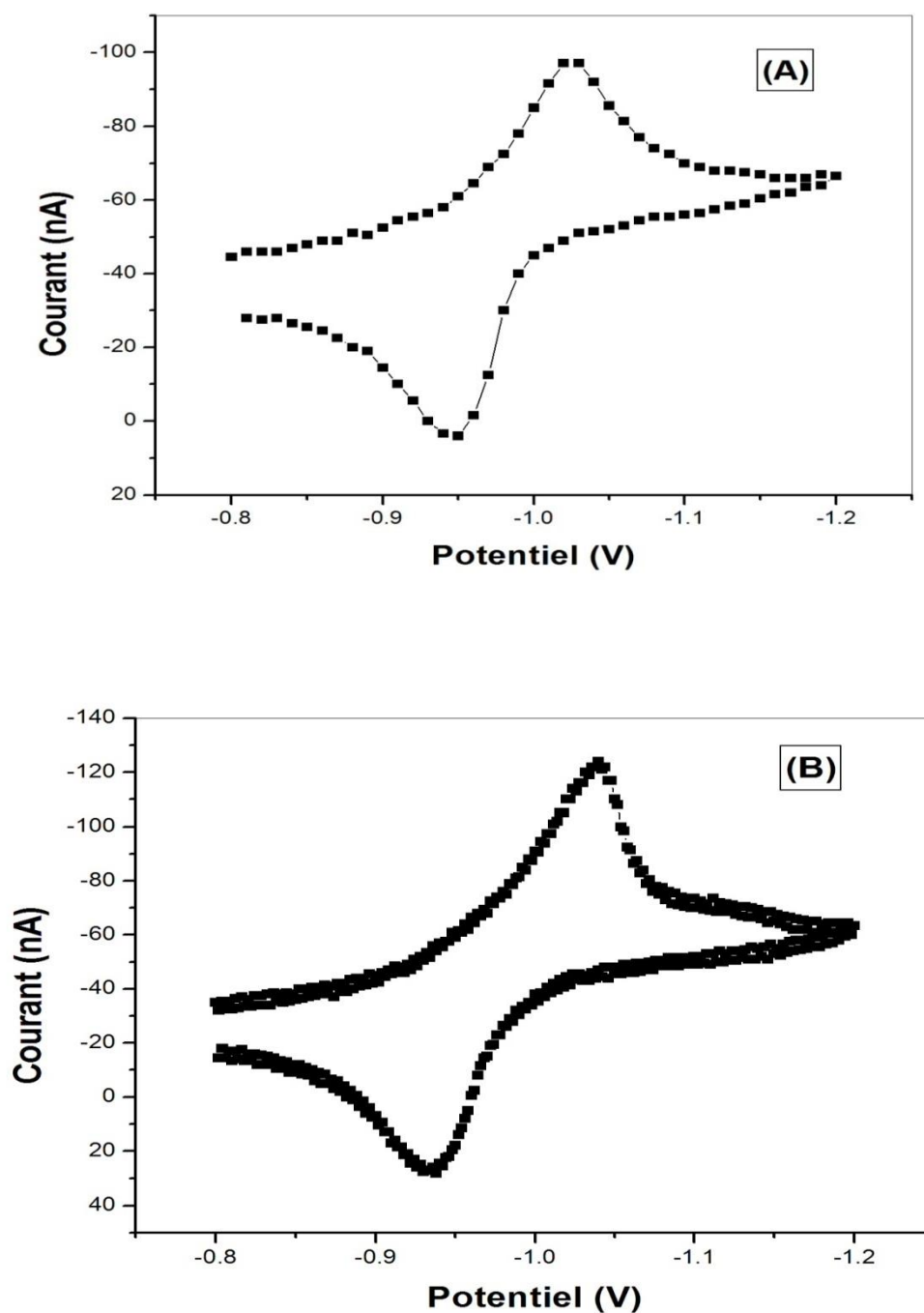


Figure III. 3: Voltammogrammes cycliques de $10^{-5} \text{ M Zn}^{2+}$ avec $10^{-4} \text{ M Na-DDTC}$ dans (A) $0,1 \text{ M KNO}_3$; et (B) $0,1 \text{ M NaClO}_4$; vitesse de balayage égale à 125 mV.s^{-1} à 25°C .

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 1: Variation des potentiels et des courants des pics anodiques et cathodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage (125 mV/s) pour le complexes Cd(NaDDTC), Zn(NaDDTC) et Pb(NaDDTC) dans le KNO₃

complexe	Vitesse (mV/s)	Epa (V)	Epc (V)	Epc-Epa/2 (V)	Epa-Epc/2 (V)	Epa-Epc (V)	Ipa (nm)	Ipc (nm)	Ipc/Ipa	Alpha
Cd(NaDDTC)	125	-0,563	-0,521	-0,071	-0,031	-0,041	-18,823	-30	≈1	-
Zn(NaDDTC)	125	-1,023	-0,95	-0,050	-0,046	-0,073	-40	-46,36	≈1	-
Pb(NaDDTC)	125	-0,55	-0,49	-0,04	-0,061	-0,059	-28	-52	≈1	-

Tableau III. 2: Variation des potentiels et des courants des pics anodiques et cathodiques vs Ag/AgCl en fonction de la vitesse de balayage (125 mV/s) pour le complexes Cd(NaDDTC), Zn(NaDDTC) et Pb(NaDDTC) dans le NaClO₄

complexe	Vitesse (mV/s)	Epa (V)	Epc (V)	Epc-Epa/2 (V)	Epa-Epc/2 (V)	Epa-Epc (V)	Ipa (nm)	Ipc (nm)	Ipc/Ipa	Alpha
Cd(NaDDTC)	125	-0,55	-0,49	-0,036	-0,042	0,06	-16,07	-19,37	≈1	-
Zn(NaDDTC)	125	-1,036	0,937	-0,055	0,064	0,099	-75,55	-64,44	≈1	-
Pb(NaDDTC)	125	-0,47	-0,37	0,029	0,014	0,1	-65	-3,5	≈1	0,827

III.3 ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA COMPLEXATION DES IONS METALLIQUES

III.3.1 Etude du système Cd-DDTC dans l'électrolyte support KNO₃

La concentration de l'ion Cd(II) est prise égale à 10⁻⁵M. Les concentrations du ligand DDTC varient de 1,2.10⁻⁴M à 3.10⁻⁴M. Tout d'abord notons que l'ion cadmium seul à 10⁻⁵ M présente un pic à environ -500mV. Après avoir ajouté le ligand à différentes concentrations aux ions cadmium, le potentiel du pic de l'ion cadmium complexé se déplace vers des valeurs plus négatives que celle de l'ion libre.

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Le déplacement significatif peut être utilisé pour déterminer la constante de stabilité et le nombre de coordination en utilisant l'équation de Lingane sous une forme simple (Eq III.1) et étendue (Eq III.2).

$$\Delta E_p = \frac{2,303RT}{nF} \log \beta + q \frac{2,303RT}{nF} \log C_L \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta E_p = \frac{0,0591}{n} \log \left[\frac{I_{MLq}}{I_M} \frac{\gamma_M \gamma_L^q}{\gamma_{MLq}} \beta_{MLq} C_L^q \right] \quad (\text{III.2})$$

Cette dernière équation est obtenue d'abord par Heyrovsky et Ilkovic et ensuite par Lingane, elle est appliquée lorsque le complexe est très stable. Dans cette équation l'effet de l'intensité de courant a été pris en compte. Les voltammogrammes de Cd^{2+} à différentes concentrations de NaDDTC sont présentés dans les Fig. III.4 et III.5. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux et III.3(KNO_3) et III.4 (NaClO_4).

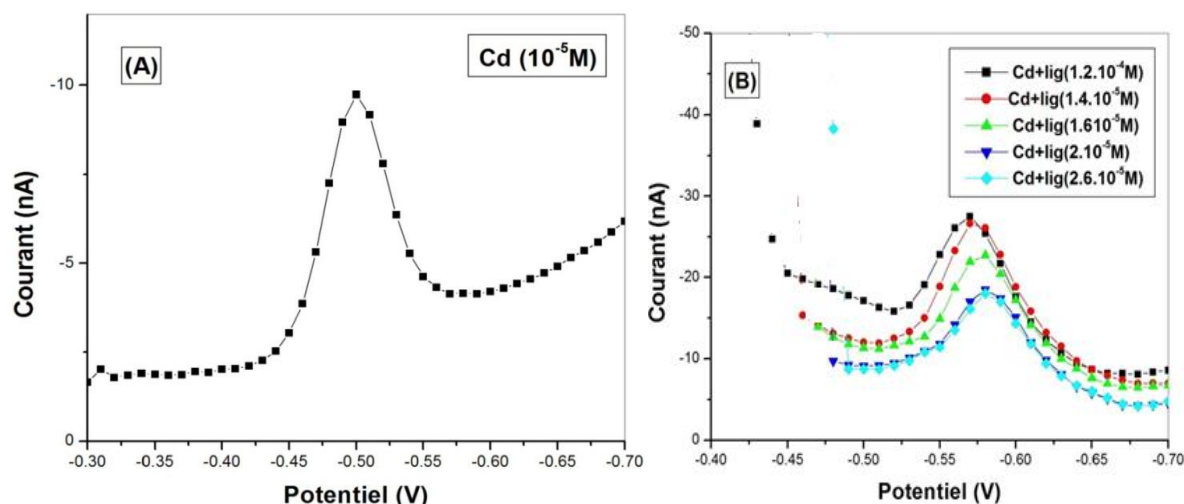


Figure III. 4: DPV de (A) $10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans $0,1 \text{ M KNO}_3$ pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$.

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 3: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic d'une solution de Cd^{2+} à $10^{-5}M$ Cadmium en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de $0,1M$ de KNO_3

$C_{Na-DDTC}$ (M) $\times 10^4$	$-E_p$ (V)	$-I_C$ (nA)	$-\log C_{Na-DDTC}$	$-\log I_M/I_C$	ΔE_p (V)	$a_{Na-DDTC}$ (M) $\times 10^5$	$-\log a_{Na-DDTC}$
0	0,51	9,798	—	—	—	—	—
1,2	0,56	27,510	3,920	0,448	0,05	8,56	4,067
1,4	0,57	26,310	3,853	0,428	0,06	9,99	4,000
1,6	0,58	22,68	3,795	0,364	0,07	11,42	3,942
2,0	0,59	18,61	3,698	0,278	0,08	14,28	3,845
2,6	0,60	17,00	3,585	0,239	0,09	18,56	3,731

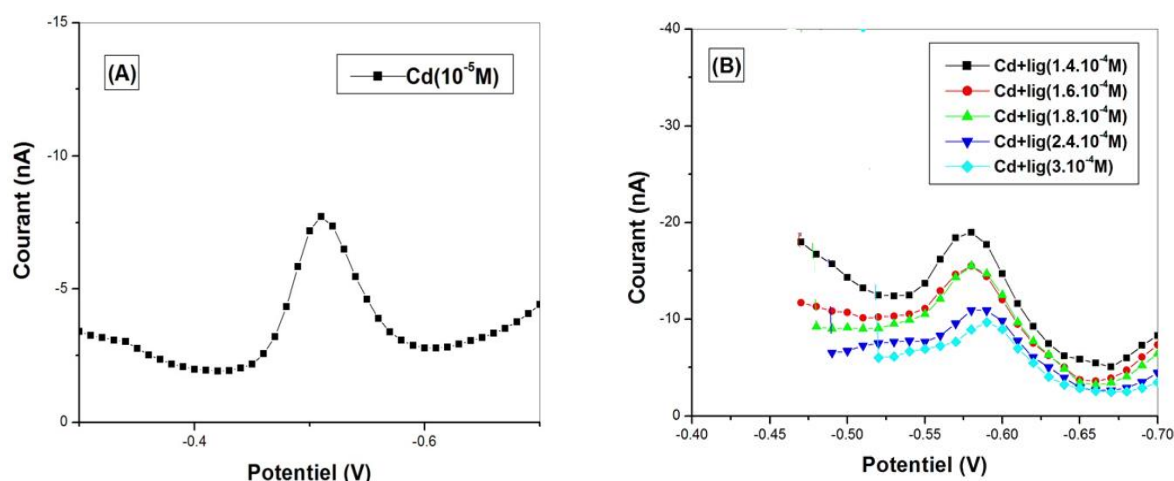


Figure III. 5: DPV de (A) $10^{-5} M$ Cd^{2+} seul et (B) en présence de différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans $0,1 M$ $NaClO_4$ pour $t=25^\circ C$ et à $pH=7$.

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 4: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic d'une solution de Cd^{2+} à $10^{-5}M$ Cadmium en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de $0,1M$ de $NaClO_4$

$C_{Na-DDTC}$ (M) x 10^4	$-E_p$ (V)	$-I_C$ (nA)	$-\log C_{Na-DDTC}$	$-\log I_M/I_{ML}$	ΔE_p (V)	$a_{Na-DDTC}$ (M) x 10^5	$-\log a_{Na-DDTC}$
0	0,52	5,763	—	—	—	—	—
1,4	0,57	14,864	3,853	0,411	0,05	9,99	4,000
1,6	0,58	11,843	3,795	0,312	0,06	11,42	3,942
1,8	0,59	11,268	3,744	0,291	0,07	12,85	3,891
2,4	0,60	7,866	3,619	0,135	0,08	17,13	3,766
3,0	0,62	5,676	3,522	-0,006	0,10	21,42	3,669

Les constantes de stabilité du complexe de cadmium obtenues à partir de l'équation classique de Lingane ont été trouvées égales respectivement à 17,52 et 20,20 pour le KNO_3 et le $NaClO_4$, et les nombres de coordination sont de 4 dans le KNO_3 et de 5 dans le $NaClO_4$.

Par contre les valeurs obtenues à partir de l'équation 2 sont respectivement $\log \beta_q = 21,20$ et $24,48$ dans KNO_3 et $NaClO_4$, les nombres de coordination sont égaux à 5 dans KNO_3 et 6 dans $NaClO_4$. Il convient donc de noter qu'il y a une différence significative entre les résultats obtenus à partir des deux équations. Cette différence semble être due au changement d'intensité maximale.

Validité des approximations

Lors des études des solutions des espèces des ions complexés formés entre les ions métalliques et les ligands, les dimensions de tous les équilibres existants doivent être évalués. Les constantes d'équilibre calculés impliquent la formation des complexes de type $ML_n^{(x-ny)+}$. Cet équilibre est simplifié par l'équation suivant de type :



Dans cette équation, β_q est la constante de formation mathématiquement reliée à l'activité de chacun des espèces par l'équation suivante :

$$\beta_q = \frac{a(ML_n^{(x-ny)+})}{a(M^{x+}) * a^n(L^{y-})} \quad (III.4)$$

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

$$\beta_q = \frac{(\gamma_{ML_n^{(x-ny)+}})[ML_n^{(x-ny)+}]}{(\gamma_{M^{x+}})[M^{x+}](\gamma_{L^{y-}})[L^{y-}]^n} \quad (III.5)$$

$$\beta_q = \frac{(\gamma_{ML_n^{(x-ny)+}})}{(\gamma_{M^{x+}})(\gamma_{L^{y-}})^n} * \frac{[ML_n^{(x-ny)+}]}{[M^{x+}][L^{y-}]^n} \quad (III.6)$$

Généralement, β_q peut être mesurée si soit les activités sont connues, soit les coefficients d'activité et les concentrations sont connues. Toutefois, dans les techniques analytiques ou instrumentales, la concentration doit être indiquée afin de mesurer les constantes de stabilité. Il est possible de mesurer β'_q en utilisant des concentrations plutôt que des activités et en négligeant les coefficients d'activité [1].

Lorsqu'on néglige les coefficients d'activité et on utilise les concentrations au lieu des activités, l'équation III.6 se présente de la manière suivante:

$$\beta_q \{(\gamma_{M^{x+}})(\gamma_{L^{y-}})^n | (\gamma_{ML_n^{(x-ny)+}}) \} = \{[ML_n^{(x-ny)+}] | [M^{x+}][L^{y-}]^n \} = \beta'_q \quad (III.7)$$

Puisque les coefficients d'activité sont en fonction de force ionique, β_q est exprimée par la relation suivante:

$$\beta'_q = F(I) * \beta_q \quad (III.8)$$

Selon l'équation ci-dessus, β'_q est évaluée sans aucune influence thermodynamique. Dans ce cas, on observe une faible force ionique ou proche de zéro. Des coefficients d'activité sont proches de l'unité et des concentrations équivalentes aux activités. Afin d'évaluer de manière plus précise toutes les interactions existants dans la solution étudiée, nous avons calculés les constantes de formation β'_q ainsi que les nombres de coordination de chaque ion métallique en remplaçant la concentration de ligand par sa valeur d'activité calculée selon l'équation de Duby Huckel. À cette étape, les mêmes approximations que celles utilisées par Marques et Chierice [2] ont été adoptées. L'équation de Lingane est appliquée en considérant l'activité du ligand plutôt que sa concentration. La force ionique était considérée comme 0,1 M, et le coefficient d'activité du ligand a été trouvé à $\gamma_{NaDDTC} = 0,714$. Ainsi, nous avons trouvé les résultats, qui sont présentés dans les deux Tableaux III.9 et III.26. L'inspection de ce tableau montre que des erreurs de -2,6% et -2,75% ont été trouvées pour $\log \beta_q$ dans le KNO_3 et le $NaClO_4$, respectivement, et de -0,074 % pour q (KNO_3) et 0,062 % pour q . ($NaClO_4$) dans l'équation simple. Et -2,69 % et -2,84% ont été trouvées pour $\log \beta_q$ dans le

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

KNO₃ et le NaClO₄, respectivement, et de 0,02% pour q (KNO₃) et 0,083% pour q . (NaClO₄) dans l'équation étendue.

On remarque donc que le nombre de coordination reste le même. Les constantes de formation β_q et β'_q sont presque identiques, c'est pourquoi nous avons conclu que l'équation de Lingane devrait être utilisée sous sa forme étendue et que l'approximation $\gamma_{Mx}\gamma_{Lq}/\gamma_{ML} = 1$ est favorable. Ainsi, et en accord avec les mêmes auteurs [2], on peut dire que les interactions thermodynamiques n'influent ni sur les valeurs des constantes de stabilité ni sur les nombre de coordination.

Comme deuxième travail, d'autres approximations sont réalisées afin de calculer les constantes de formation et aussi la quantité de ligand libre.

Le calcul des constantes de formation est lié à la détermination expérimentale des concentrations totales du cation central C_M et du ligand C_L [3]:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots \dots [ML_q] = \sum_0^n \beta_q [M][L]^q \quad (III.9)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots \dots q[ML_q] = [L] + \sum_0^q q \cdot \beta_q [M][L]^q \quad (III.10)$$

$$\text{Donc } \beta_q = \frac{[ML_q]}{[M] \times [L]^q} \text{ et } \frac{C_M}{[M]} = 1 + \beta_1[L] + \dots \beta_q[L]^q \quad (III.11)$$

$$\text{Et par conséquent : } C_L - [L] = [M]\{\beta_1[L] + 2\beta_1[L]^2 + \dots q\beta_1[L]^q\} \quad (III.12)$$

Le nombre de coordination de ce système est obtenu par l'équation suivante :

$$q = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\{\beta_1[L] + 2\beta_1[L]^2 + \dots q\beta_1[L]^q\}}{1 + \beta_1[L] + \dots \beta_q[L]^q} \quad (III.13)$$

$$q = \frac{\sum_1^q \beta_q [M][L]^q}{1 + \sum_1^q \beta_q [L]^q} \text{ (fonction de Bjerrum)}$$

Et donc la concentration de ligand libre est obtenue par l'équation suivante sous la forme :

$$[L] = C_L - qC_M \quad (III.14)$$

Dans cette partie on va évaluer la validité de $[C_L] = [L]$. Donc il est maintenant important de nous intéresser à établir une corrélation entre $\Delta E_p = f(\log L)$ en utilisant les équations III.1 et III.14. Les approximations sont répétées jusqu'à la convergence des résultats. Les tableaux III. 6, 8, 23 et 25 ont rapporté les résultats suivants: erreur de 1,6% (KNO₃) et 0,00% (NaClO₄) pour q et pour $\log \beta_q$ 1,18% (KNO₃) et -0,12% (NaClO₄)

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

(équation 1), erreur de $-1,05\%$ (KNO_3) et $-0,21\%$ (NaClO_4) pour q . Erreur pour $\log \beta_q$ $-0,8\%$ (KNO_3) et $-0,15\%$ (NaClO_4) (équation 2) ce qui signifie que les approximations deviennent valides. On remarque que le nombre de coordination à partir de 3 reste constant, ce qui signifie qu'il n'y a pas de ligand en solution et que tout se lie avec le métal. De plus, on confirme que le nombre de coordination est de 4 selon la méthode simple et de 5 selon la méthode étendue.

Résultats correspondants à la méthode simple

Les tableaux suivants regroupent les principaux résultats:

Tableau III. 5: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Cd}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[C_L] \text{ (M)} \times 10^4$	$-\log [C_L]$	$[L]_1$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log [L]_1$	$[L]_2$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log [L]_2$	$[L]_3$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log [L]_3$
1,2	3,92	7,98	4,097	8,912	4,050	8,693	4,0608
1,4	3,85	9,98	4,00	10,912	3,962	10,693	3,970
1,6	3,79	11,98	3,921	12,912	3,889	12,693	3,896
2,0	3,69	15,98	3,796	16,912	3,771	16,693	3,777
2,6	3,58	21,98	3,657	22,912	3,639	22,693	3,644

Tableau III. 6: Valeurs de q et $\log \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$
$\log \beta_q$	17,52	14,404	15,15	14,97
q	4,019	3,088	3,307	3,25
R^2	0,989	0,994	0,993	0,996

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Résultats correspondants à la méthode étendue

Les tableaux et figures suivants regroupent les principaux résultats:

Tableau III. 7: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Cd}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[C_L]$ (M) x10 ⁴	$-\log [C_L]$	$[L]_1$ M x 10 ⁵	$-\log [L]_1$	$[L]_2$ M x 10 ⁵	$-\log [L]_2$	$[L]_3$ M x 10 ⁵	$-\log [L]_3$	$[L]_4$ M x 10 ⁵	$-\log [L]_4$
1,2	3,92	7,06	4,15	8,48	4,071	8,062	4,094	8,19	4,086
1,4	3,85	9,06	4,04	10,48	3,98	10,062	4,00	10,19	4,00
1,6	3,79	11,06	3,96	12,48	3,90	12,062	3,92	12,19	3,91
2.0	3,69	15,06	3,82	16,48	3,78	16,062	3,79	16,19	3,79
2.6	3,58	21,06	3,68	22,48	3,65	22,062	3,66	22,19	3,65

Tableau III. 8: Valeurs de q et $\log \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$
$\log \beta_q$	20,65	15,86	17,29	16,87	17,006
q	4,94	3,522	3,938	3,81	3,850
R^2	0,994	0,998	0,997	0,997	0,997

Le tableau et la figure ci-dessous regroupent tous les résultats des constantes de stabilité et le nombre de coordination de l'ion de cadmium dans l'électrolyte support KNO_3

Tableau III. 9 : Résultats générales de la détermination de $\log \beta_q$, $\log \beta'_q$, q , q' obtenus par les équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support KNO_3

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
KNO ₃	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log C_L)$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L)$		
	q	$\log \beta_q$	R^2	q	$\log \beta_q$	R^2
	4,019	17,52	0,989	4,94	20,65	0,99
	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\log \beta'_q$	R^2	q'	$\log \beta'_q$	R^2
	4,016	17,973	0,989	4,939	21,206	0,98

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

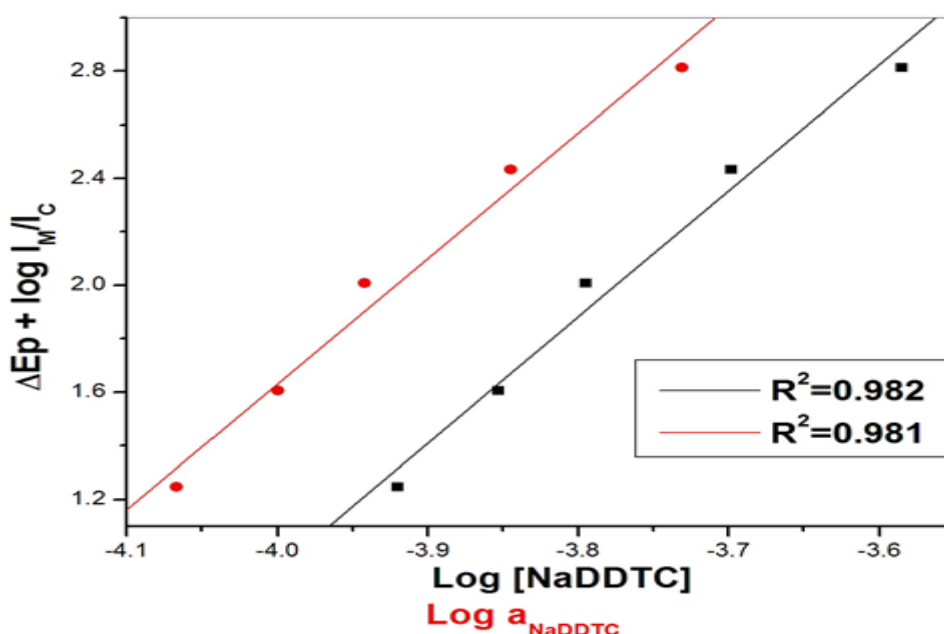


Figure III. 6: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$

III.2.2 Etude du système Zn^{2+} -NaDDTC dans KNO_3

On procède de la même manière que précédemment. Les polarogrammes correspondants aux complexes Zn(II)-NaDDTC sont représentés dans les figures (III.7) (KNO_3) et () (NaClO_4). Les valeurs des constantes de stabilité, le nombre de coordination de chaque complexe métallique et les approximations concernant les constantes liés aux activités et concentrations sont réalisés et regroupés dans les deux tableau III.15 et III.32. Il convient donc de noter également pour ce métal qu'il y a une différence significative dans les résultats obtenus à partir des deux équations. Cette différence semble être due au changement d'intensité maximale. A partir de ces résultats on remarque que erreur de 0,00% (KNO_3) et 0,00% (NaClO_4) pour q et pour $\log \beta q$ -3,56% (KNO_3) , -3,95% (NaClO_4) (équation 1), erreur de -0,45% (KNO_3) et 1,81% (NaClO_4) pour q et pour $\log \beta q$ -3,48% (KNO_3) et -2,128% (NaClO_4) (équation 2). Ceci semble dire que les interactions thermodynamiques sont négligeables et par conséquent elles n'influent ni sur les constantes de stabilité ni sur les nombres de coordination.

En plus les approximations réalisés entre les $[C_L] = [L]$ sont bien détaillés dans les tableaux III.12, 14, 29 et 31. L'inspection de ces résultats montrent que:

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

On a une erreur de 2,50% (KNO_3) et -0,35% (NaClO_4) pour q et pour $\log \beta q$ l'erreur est de 1,94% dans KNO_3 et -0,244% dans NaClO_4 et ceci si on utilise l'équation classique.

Si par contre on utilisait l'équation étendue, l'erreur sur q serait de -0,65% dans KNO_3 et -0,02% dans NaClO_4 et pour $\log \beta q$. Elle serait de 0,49% dans KNO_3 et 0,00.% dans NaClO_4 . Ces résultats montrent que les valeurs des constantes de stabilité et les nombre de coordination sont presque identiques.

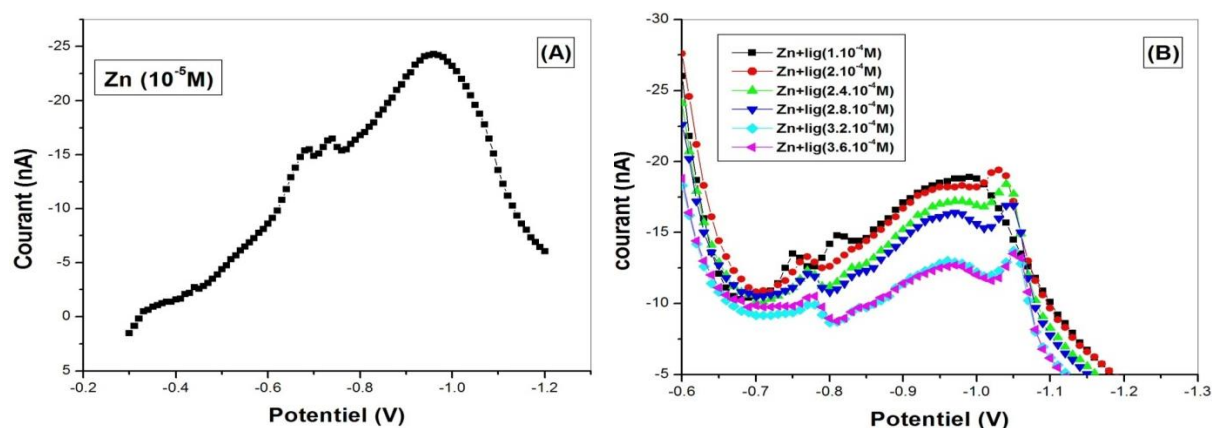


Figure III. 7: DPV de (A) $10^{-5} \text{ M Zn}^{2+}$ et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$.

Tableau III. 10: Variation du potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) de courant de pic d'une solution de Zn^{2+} à 10^{-5}M en fonction de la concentration de Na-DDTC en présence de 0,1M de KNO_3

C_{NaDDTC} (M) $\times 10^{-4}$	$-E_p$ (V)	$-I_p$ (nA)	$-\text{Log } C_{\text{Na-DDTC}}$	$-\text{Log } I_M/I_C$	ΔE_p (V)	a_{NaDDTC}	$-\log a_{\text{NaDDTC}}$
0	0,96	23,892	/	/	0	/	/
1	0,99	18,85	4	0,102	0,03	7,14	4,146
2	1,03	17,497	3,698	0,135	0,07	14,28	3,845
2,4	1,04	17,407	3,619	0,137	0,08	17,13	3,766
2,8	1,05	16,9	3,552	0,150	0,09	19,99	3,699
3,2	1,06	12,634	3,494	0,276	0,1	22,84	3,641
3,6	1,06	12,256	3,443	0,289	0,1	25,70	3,589

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Résultats correspondants à la méthode simple

Les tableaux et figures suivants regroupent les principaux résultats:

Tableau III. 11: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Zn}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[L]_1$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_3$
5,80	4,236	6,85	4,164	6,56	4,181
15,81	3,801	16,86	3,773	16,59	3,780
19,81	3,703	20,89	3,680	20,60	3,686
23,82	3,623	24,88	3,604	24,60	3,609
27,79	3,556	28,90	3,539	28,64	3,543
31,84	3,497	32,88	3,483	32,58	3,487

Tableau III. 12: Valeurs de q et $\log \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$
$\log \beta_q$	18,78	14,84	15,97	15,66
q	4,44	3,25	3,59	3,50
R^2	0,992	0,992	0,992	0,992

Résultats correspondants à la méthode étendue

Les tableaux et figures suivants regroupent les principaux résultats:

Tableau III. 13: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Cd}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[L]_1$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_4$
5,525	4,258	6,735	4,172	6,392	4,194	6,474	4,189
15,525	3,809	16,735	3,776	16,392	3,785	16,474	3,389
19,525	3,709	20,735	3,683	20,392	3,690	20,474	3,689
23,525	3,628	24,735	3,606	24,392	3,613	24,474	3,611
27,525	3,560	28,735	3,541	28,392	3,547	28,474	3,546
29,525	3,501	32,735	3,485	32,392	3,490	32,474	3,488

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 14: Valeurs de q et $\log \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$
$\log \beta_q$	19,023	14,99	16,148	15,826	15,903
q	4,47	3,265	3,608	3,512	3,535
R^2	0,996	0,992	0,994	0,994	0,994

Le tableau suivant regroupe les valeurs des constantes de stabilité et aussi le nombre de ligands pour le système Zn-NaDDTC

Tableau III. 15: Valeurs de $\log \beta_q$, $\log \beta'_q$, q , q' obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
KNO_3	$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) = f(\log C_L).$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L).$		
	q	$\text{Log } \beta_q$	R^2	q	$\text{Log } \beta_q$	R^2
	4,44	18,78	0,992	4,47	19,023	0,996
	$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\text{Log } \beta'_q$	R^2	q'	$\text{Log } \beta'_q$	R^2
	4,44	19,45	0,992	4,49	19,685	0,996

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

III.2.3 Etude du système Pb^{2+} - NaDDTC dans KNO_3

En procédant de la même manière que dans la section précédente nous avons obtenu les résultats qui sont représentés sur les figures et tableaux ci-dessous.

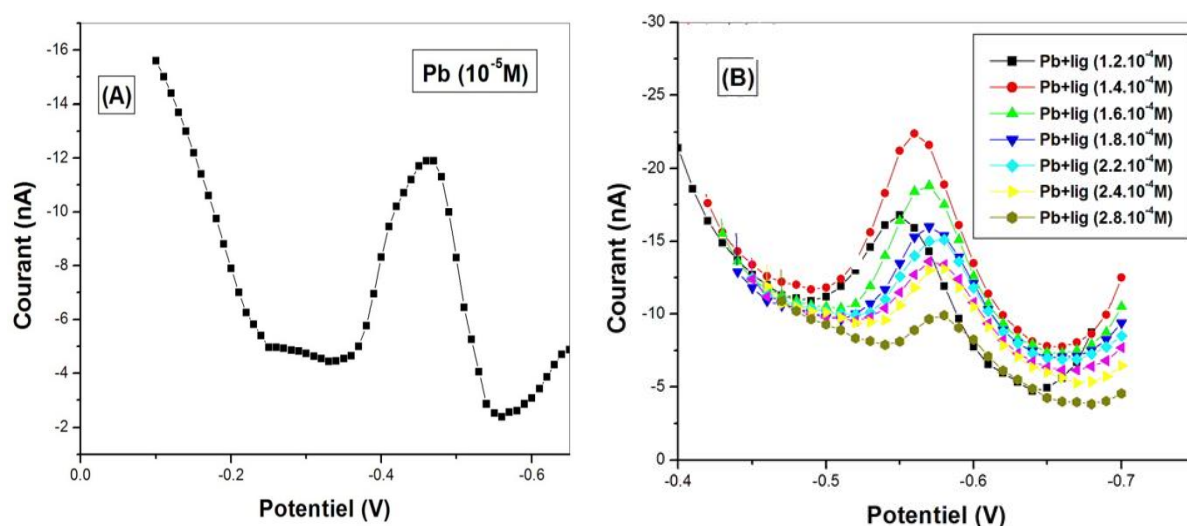


Figure III. 8: DPV de (A) 10^{-5} M Pb^{2+} et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 pour $t=25^{\circ}C$ et à $pH=7$.

Résultats correspondants à la méthode simple

Les résultats relatifs à cette méthode sont représentés dans les figures et tableaux suivants.

Tableau III. 16: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $[L] = C_L - qC_{Pb}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[C_L]$ (M) $\times 10^4$	$-\log C_L$	$[L]_1$ M $\times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ M $\times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ M $\times 10^5$	$-\log[L]_3$
1,2	3,92	8,6	4,065	9,254	4,033	9,125	4,039
1,4	3,85	10,6	3,97	11,254	3,948	11,125	3,953
1,8	3,74	14,6	3,83	15,254	3,816	15,125	3,820
2,0	3,69	16,6	3,78	17,254	3,763	17,125	3,766
2,4	3,62	20,6	3,68	21,254	3,672	21,125	3,675
2,8	3,55	24,6	3,61	25,254	3,597	25,125	3,599

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 17 : Valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$
$\text{Log } \beta_q$	16,113	13,893	14,331	14,246
q	3,409	2,746	2,875	2,849
R^2	0,974	0,972	0,972	0,972

Résultats correspondants à la méthode étendue

Concernant la méthode étendue les principaux résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III. 18: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Pb}$ en présence de 0,1M de KNO_3

$[C_L]$ (M)x10 ⁴	$-\log[C_L]$	$[L]_1$ M x 10 ⁵	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ M x 10 ⁵	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ M x 10 ⁵	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ M x 10 ⁵	$-\log[L]_4$
1,2	3,92	7,895	4,10	8,875	4,051	8,636	4,063	8,693	4,060
1,4	3,85	9,895	4,00	10,875	3,96	10,636	3,973	10,693	3,970
1,6	3,74	11,895	3,92	12,875	3,89	12,636	3,898	12,693	3,896
1,8	3,69	13,895	3,85	14,875	3,82	14,636	3,834	14,693	3,832
2,0	3,62	15,895	3,80	16,875	3,77	16,636	3,778	16,693	3,777
2,2	3,65	17,895	3,74	18,875	3,72	18,636	3,729	18,693	3,728
2,4	3,62	19,895	3,70	20,875	3,68	20,636	3,685	20,693	3,684
2,8	3,55	23,895	3,62	24,875	3,60	24,636	3,608	24,693	3,607

Tableau III. 19: Valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support KNO_3

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$
$\text{Log } \beta_q$	19,231	15,94	16,751	16,557	16,604
q	4,105	3,127	3,364	3,307	3,321
R^2	0,972	0,962	0,964	0,964	0,964

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 20: Valeurs de $\log \beta_q, \log \beta'_q, q, q'$ obtenues par les équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support KNO_3

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
KNO ₃	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log C_L).$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L).$		
	q	$\text{Log } \beta_q$	R^2	$\text{Log } \beta_q$	$\text{Log } \beta_q$	R^2
	3,409	16,113	0,987	4,105	19,231	0,986
	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\text{Log } \beta'_q$	R^2	q'	$\text{Log } \beta'_q$	R^2
	3,409	16,610	0,988	4,105	19,832	0,986

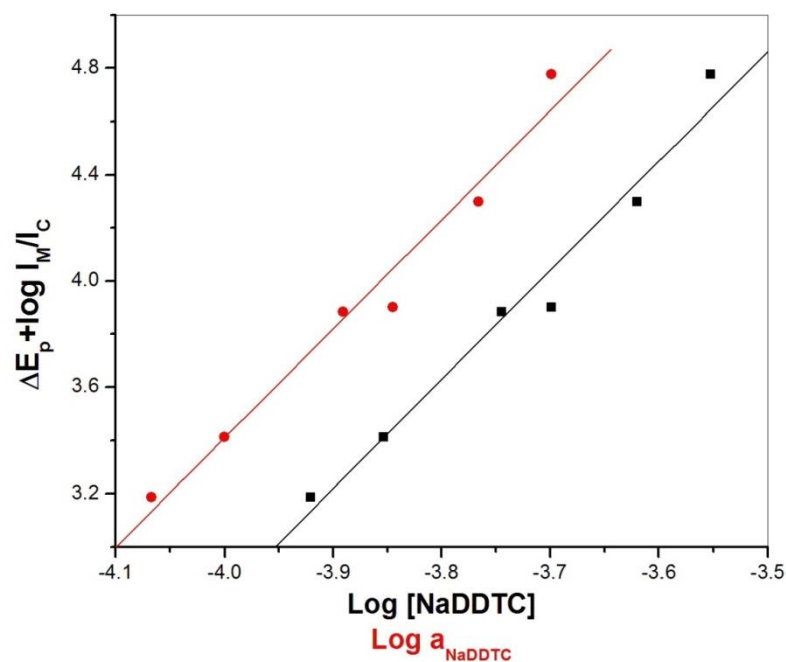


Figure III. 9: Dépendance linéaire du potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

III.2.4 Etude du système Cd²⁺ - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO₄

En agissant de la même façon que ci-dessus, nous avons obtenu des résultats qui sont montés par les figures et tableaux suivants:

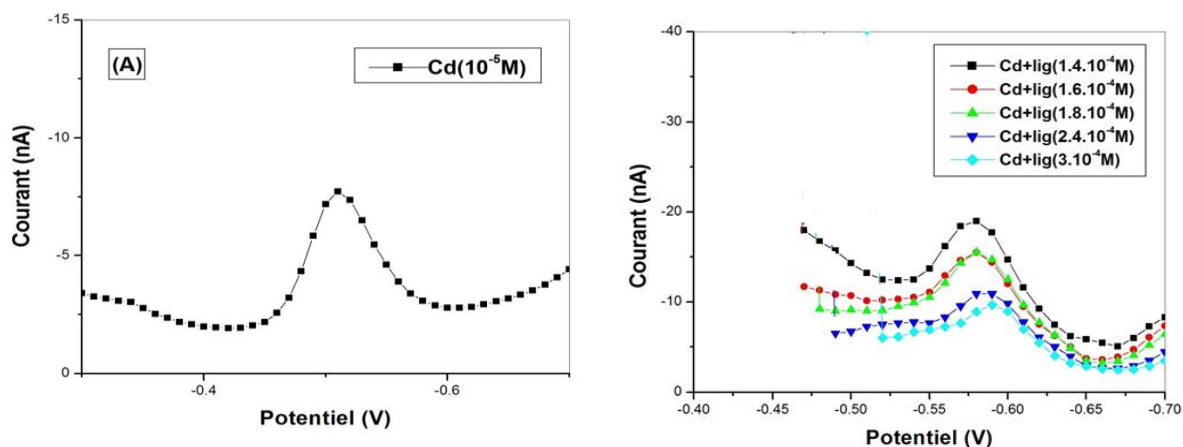


Figure III. 10: DPV de (A) 10^{-5} M Cd²⁺ et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans 0,1 M NaClO₄ pour $t=25^{\circ}\text{C}$ et à $\text{pH}=7$.

Tableau III. 21: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic de 10^{-5}M cadmium en présence de Na-DDTC dans 0,1M de NaClO₄

C _{Na-DDTC} (M) x 10 ⁴	-E _p (V)	-I _p (nA)	-logC _{Na-DDTC}	-log I _M /I _{ML}	ΔE _p (V)	a _{Na-DDTC} (M) x 10 ⁵	-log a _{Na-DDTC}
0	0,52	5,763	—	—	—	—	—
1,4	0,57	14,864	3,853	0,411	0,05	9,99	4,000
1,6	0,58	11,843	3,795	0,312	0,06	11,42	3,942
1,8	0,59	11,268	3,744	0,291	0,07	12,85	3,891
2,4	0,60	7,866	3,619	0,135	0,08	17,13	3,766

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Résultats correspondants à la méthode simple

Les résultats relatifs à cette méthode sont représentés dans les figures et tableaux suivants.

Tableau III. 22: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs. Ag/AgCl) et de courant de pic de $10^{-5}M$ cadmium en présence de Na-DDTC dans 0,1M de $NaClO_4$

$[L]_1$ M x 10^5	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ M x 10^5	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ M x 10^5	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ M x 10^5	$-\log[L]_4$	$[L]_5$ M x 10^5	$-\log[L]_5$	$[L]_6$ M x 10^5	$-\log[L]_6$
7,994	4,097	9,821	4,007	9,255	4,033	9,43	4,025	9,38	4,027	9,40	4,026
9,994	4,000	11,821	3,927	11,255	3,948	11,43	3,941	11,38	3,943	11,40	3,943
11,994	3,920	13,821	3,859	13,255	3,855	13,43	3,871	13,38	3,873	13,40	3,873
17,994	3,744	19,821	3,702	19,255	3,715	19,43	3,711	19,38	3,712	19,40	3,712
23,994	3,62	25,821	3,588	25,255	3,597	25,43	3,594	25,38	3,60	25,40	3,60

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 23: Valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$	$[L]_6$
$\text{Log } \beta_q$	20,192	15,36	16,88	16,418	16,56	16,52	16,54
q	4,78	3,33	3,78	3,65	3,69	3,68	3,68
R^2	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987

Résultats correspondant à la méthode étendue :

Les résultats relatifs à cette méthode sont représentés dans les figures et tableaux suivants,

Tableau III. 24: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L]=C_L-qC_{Cd}$ en présence de 0,1M de NaClO_4

$[L]_1$ $M \times 10^5$	$-\log [L]_1$	$[L]_2$ $M \times 10^5$	$-\log [L]_2$	$[L]_3$ $M \times 10^5$	$-\log [L]_3$	$[L]_4$ $M \times 10^5$	$-\log [L]_4$	$[L]_5$ $M \times 10^5$	$-\log [L]_5$
7,994	4,097	9,821	4,007	9,255	4,033	9,43	4,025	9,380	4,027
9,994	4,00	11,821	3,927	11,255	3,948	11,43	3,941	11,380	3,943
11,994	3,921	13,821	3,859	13,255	3,877	13,43	3,871	13,380	3,873
17,994	3,744	19,821	3,702	19,255	3, 715	19,43	3,711	19,380	3,712
23,994	3,619	25,821	3,588	25,255	3,597	25,43	3,594	25,380	3,595

Tableau III. 25: Valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$	$[L]_6$
$\text{Log } \beta_q$	24,478	18,412	20,324	19,74	19,92	19,86	19,89
q	6,005	4,178	4,745	4,57	4,62	4,60	4,61
R^2	0,99	0,980	0,982	0,980	0,980	0,980	0,980

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 26: Valeurs de $\log \beta_q$, $\log \beta'_q$, q , q' obtenues par l'équation de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support NaClO₄

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
NaClO ₄	$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) = f(\log C_L)$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L)$		
	q	$\log \beta_q$	R^2	q	$\log \beta_q$	R^2
	4,788	20,192	0,974	6,005	24,478	0,98
	$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / \left(\frac{RT}{nF} \right) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\log \beta'_q$	R^2	q'	$\log \beta'_q$	R^2
	4,791	20,747	0,974	6,010	25,174	0,98

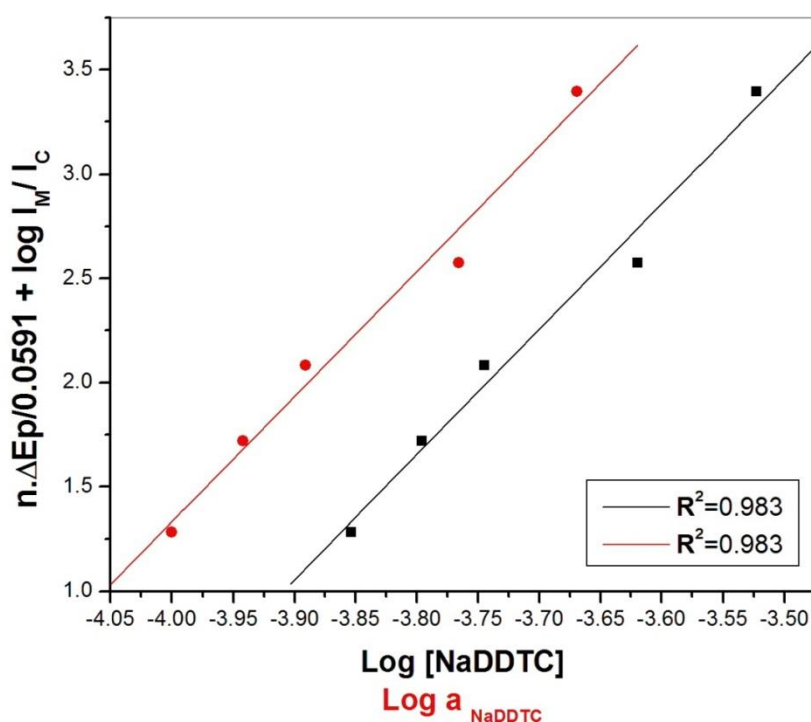


Figure III. 11: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s⁻¹, T=25°C

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

III.2.5 Etude du système Zn^{2+} - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO_4

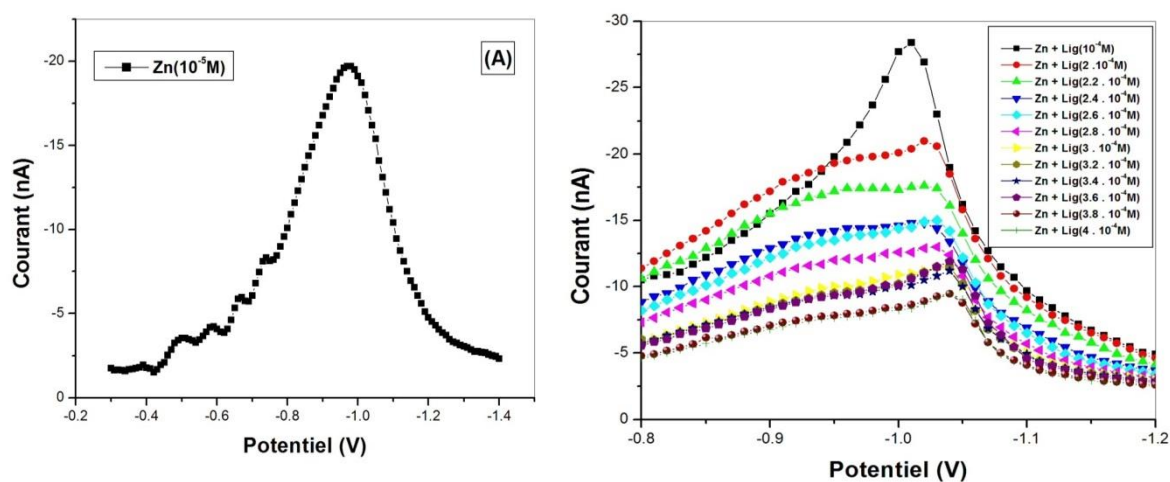


Figure III. 12: DPV de (A) $10^{-5} \text{ M Zn}^{2+}$ et (B) différentes concentrations du ligand Na-DDTC dans $0,1 \text{ M NaClO}_4$ pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$,

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 27: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs, Ag/AgCl) de courant de pic de $10^{-5}M$ Zn^{2+} en présence de différentes concentrations de Na-DDTC dans $NaClO_4$ 0,1M

C_{NaDDTC} (M) 10^{-4}	$-E_p$ (V)	$-I_p$ (nA)	$-\log C_{NaDDTC}$	$\log I_M/I_C$	ΔE_p (V)	$a_{Na-DDTC}$ (M) $\times 10^5$	$-\log a_{Na-DDTC}$
0	0,97	19,304	/	/	0	/	/
1	1	24,01	4	-0,0947	0,03	7,14	4,15
2	1,02	20,95	3,698	-0,035	0,05	14,28	3,85
2,2	0,99	20,006	3,657	-0,0155	0,02	15,71	3,80
2,4	0,99	14,523	3,619	0,123	0,02	17,14	3,77
2,6	1	14,24	3,585	0,132	0,03	18,56	3,73
2,8	1	12,436	3,552	0,190	0,03	20,00	3,70
3	1,01	10,702	3,522	0,256	0,04	21,42	3,67
3,2	1,01	10,42	3,494	0,267	0,04	22,85	3,64
3,4	1,02	9,595	3,468	0,303	0,05	24,276	3,61
3,6	1,02	10,493	3,443	0,264	0,05	25,70	3,59
3,8	1,02	8,481	3,420	0,357	0,05	27,13	3,56
4	1,02	8,361	3,397	0,363	0,05	28,56	3,54

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Les tableaux suivants donnent les valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par les deux méthodes,

Résultats correspondant à la méthode simple

Les résultats relatifs à cette méthode sont représentés dans les figures et tableaux suivants,

Tableau III. 28: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenus par $[L]=C_L-qC_{Zn}$ en présence de 0,1M de NaClO₄

$[C_L]$ (M)x10 ⁴	$-\log[C_L]$	$[L]_1$ Mx10 ⁵	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ Mx 10 ⁵	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ Mx 10 ⁵	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ Mx 10 ⁵	$-\log[L]_4$	$[L]_5$ Mx10 ⁵	$-\log[L]_5$	$[L]_6$ Mx10 ⁵	$-\log[L]_6$
2,0	3,698	14,02	3,853	15,335	3,814	14,017	3,853	15,335	3,814	15,04	3,822	15,107	3,820
2,4	3,619	18,02	3,744	19,335	3,713	18,017	3,744	19,335	3,713	19,04	3,720	19, 107	3,719
2,8	3,55	22,02	3,657	23,335	3,632	22,017	3,657	23,335	3,631	23,04	3,637	23, 107	3,636
3,2	3,49	26,02	3,584	27,335	3,563	26,017	3,584	27,335	3,563	27,04	3,568	27, 107	3,567
3,8	3,42	32,02	3,494	33,335	3,477	32,017	3,494	33,335	3,477	33,04	3,480	33, 107	3,480

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau III. 29: Valeurs de q et $\text{Log } \beta_q$ obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$	$[L]_6$
$\log \beta_q$	22,23	18,057	19,00	18,055	18,998	18,79	18,836
q	5,98	4,66	5,983	4,665	4,96	4,89	4,907
R^2	0,982	0,988	0,986	0,988	0,986	0,986	0,986

Chapitre III: Étude voltamétrique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Résultats correspondant à la méthode étendue

Tableau III. 30: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{zn}$ en présence de 0,1M de NaClO₄ (méthodeétendue)

$[C_L]$ (M) $\times 10^4$	$-\log[C_L]$	$[L]_1$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_4$	$[L]_5$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_5$
2,2	3,65	15,975	3,80	17,205	3,76	16,952	3,77	17,004	3,77	16,994	3,77
2,4	3,61	17,975	3,75	19,205	3,72	18,952	3,72	19,004	3,72	18,994	3,72
2,6	3,58	19,975	3,70	21,205	3,67	20,952	3,68	21,004	3,68	20,994	3,68
2,8	3,55	21,975	3,66	23,205	3,63	22,952	3,64	23,004	3,64	22,994	3,64
3,0	3,52	23,975	3,62	25,205	3,60	24,952	3,60	25,004	3,60	24,994	3,60
3,2	3,49	25,975	3,59	27,205	3,57	26,952	3,57	27,004	3,57	26,994	3,57
3,4	3,46	27,975	3,55	29,205	3,53	28,952	3,54	29,004	3,54	28,994	3,54
3,6	3,44	29,975	3,52	31,205	3,50	30,952	3,51	31,004	3,51	30,994	3,51
3,8	3,42	31,975	3,49	33,205	3,48	32,952	3,48	33,004	3,48	32,994	3,48
4,0	3,39	33,975	3,46	35,205	3,45	34,952	3,46	35,004	3,46	34,994	3,46

Tableau III. 31: Valeurs de q et $\log \beta q$ obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$	$[L]_6$
$\log \beta q$	22,70	18,854	19,66	19,49	19,526	19,520	19,520
q	6,025	4,795	5,048	4,5	5,006	5,004	5,005
R^2	0,981	0,981	0,981	0,981	0,981	0,981	0,981

Tableau III.32: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta'_q$, q , q' obtenues par les deux équations de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support NaClO_4

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
	q	$\log \beta q$	R^2	q	$\log \beta q$	R^2
NaClO_4	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log C_L)$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L)$		
	5,98	22,23	0,982	6,025	22,70	0,981
	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\log \beta'_q$	R^2	q'	$\log \beta'_q$	R^2
	5,98	23,109	0,982	5,916	23,183	0,981

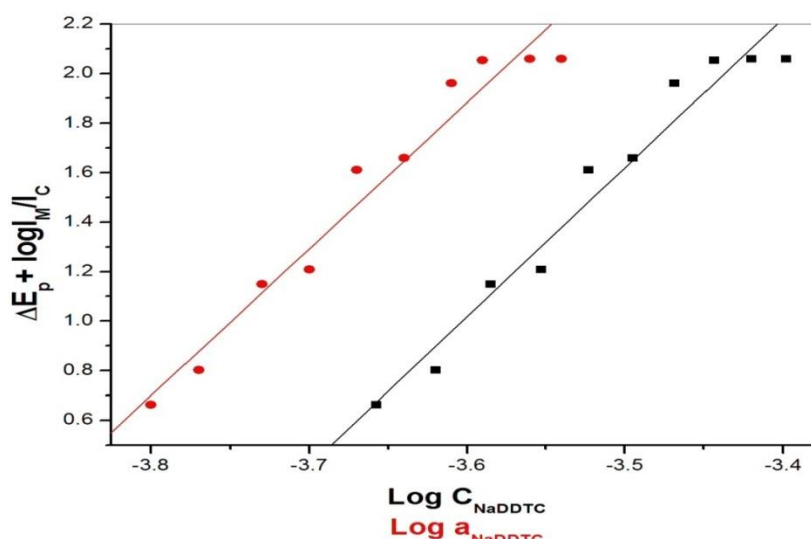


Figure III. 13: Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$

III.2.6 Etude du système Pb^{2+} - NaDDTC dans L'électrolyte support NaClO_4

Les figures et les tableaux suivants regroupent les valeurs trouvés dans NaClO_4

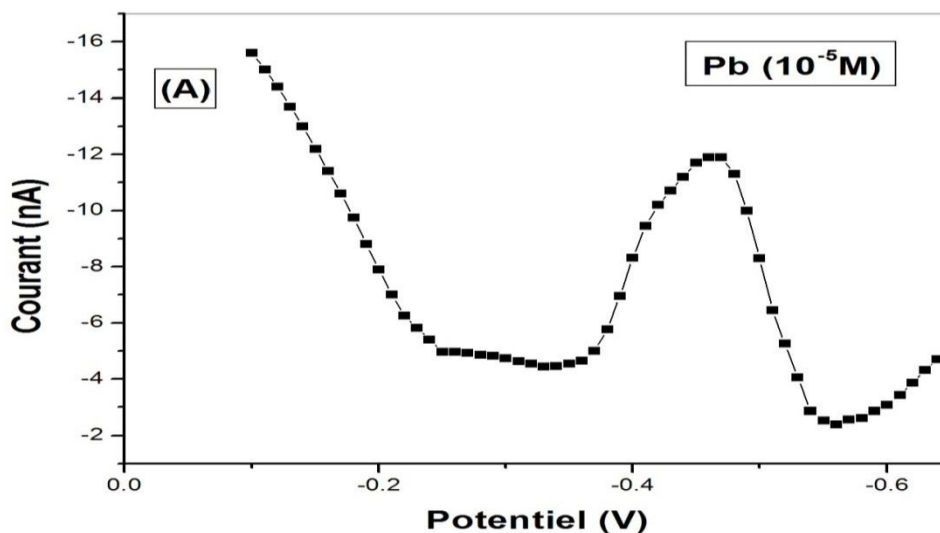


Figure III.14: DPV de 10^{-5} M Pb^{2+} dans 0,1 M NaClO_4 pour $t=25^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=7$,

Tableau III.33: Variation de potentiel (ΔE_p) (vs, Ag/AgCl) et de courant de pic de 10^{-5} M plomb en présence de Na-DDTC dans 0,1M de NaClO_4

C_{NaDDTC} (M) $\times 10^4$	$-E_p$ (V)	$-I_p$ (nA)	$-\text{Log } C$ NaDEDTC	$-\text{Log } I_m/I_c$	ΔE_p (V)	a_{NaDDTC} (M) $\times 10^5$	$-\log a_{\text{NaDDTC}}$
0	0,45	10,847	/	/	/	/	/
1,0	0,48	24,174	4	0,348	0,03	7,14	4,146
1,2	0,49	23,167	3,92	0,329	0,04	8,567	4,067
1,4	0,50	24,55	3,85	0,355	0,05	9,99	4
2	0,54	13,137	3,70	0,083	0,09	14,28	3,845
2,6	0,55	8,341	3,58	-0,114	0,1	18,56	3,73
3,0	0,56	6,71	3,52	-0,208	0,11	21,42	3,67

Résultats correspondants à la méthode simple

Les résultats relatifs à cette méthode sont mis en exergé par les tableaux suivants,

Tableau III. 34: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Pb}$ en présence de 0,1M de NaClO_4

$[C_L]$ (M) $\times 10^4$	$-\log[C_L]$	$[L]_1$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log[L]_4$	$[L]_5$ $\text{M} \times 10^5$	$-\log[L]_5$
1,0	4	5,06	4,295	6,57	4,182	6,09	4,215	6,24	4,204	6,191	4,208
1,2	3,92	7,06	4,151	8,57	4,067	8,09	4,092	8,24	4,084	8,191	4,086
1,4	3,85	9,06	4,043	10,57	3,976	10,09	3,996	10,24	3,990	10,191	3,991
2	3,70	15,06	3,822	16,57	3,780	16,09	3,793	16,24	3,790	16,191	3,791
2,6	3,58	21,06	3,676	22,57	3,646	22,09	3,655	22,24	3,652	22,191	3,654
3,0	3,52	25,06	3,601	26,57	3,575	26,09	3,583	26,24	3,581	26,191	3,582

Tableau III.35: Valeurs de q et $\log \beta q$ du complexe de plomb obtenues par l'équation de Lingane simple dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$
$\log \beta q$	20,58	15,44	17,11	16,59	16,757	16,70
q	4,94	3,43	3,91	3,76	3,809	3,79
R^2	0,982	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

Résultats correspondant à la méthode étendue

Les résultats correspondants à cette méthode sont mis en évidence par les figure et tableaux suivants,

Tableau III.36: Différentes concentrations analytiques et libres de ligand obtenues par $[L] = C_L - qC_{Pb}$ en présence de 0,1M de NaClO_4

$[C_L]$ (M) $\times 10^4$	$-\log [C_L]$ $[C_L]$	$[L]_1$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_1$	$[L]_2$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_2$	$[L]_3$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_3$	$[L]_4$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_4$	$[L]_5$ $M \times 10^5$	$-\log[L]_5$
1,0	4	3,79	4,42	6 ,25	4,20	5,22	4,28	5,64	4,24	5,47	4,26
1,2	3,92	5,79	4,24	8 ,25	4,083	7,22	4,14	7,64	4,11	7,47	4,126
1,4	3,85	7,79	4,11	10 ,25	3,99	9,22	4,035	9,64	4,015	9,47	4,023
2,0	3,70	13,79	3,86	16 ,25	3,79	15,22	3,817	15,64	3,805	15,47	3,810
2,6	3,58	19,79	3,70	22 ,25	3,65	21,22	3,67	21,64	3,66	21,47	3,668
3,0	3,52	23,79	3,62	26 ,25	3,58	25,22	3,60	25,64	3,59	25,47	3,594

Tableau III. 37: Valeurs de q et $\log \beta q$ du complexe de plomb obtenues par l'équation de Lingane étendue dans l'électrolyte support NaClO_4

	$[C_L]$	$[L]_1$	$[L]_2$	$[L]_3$	$[L]_4$	$[L]_5$
$\log \beta q$	25,90	16,79	20,38	18,94	19,53	19,29
q	5,67	3,75	4,676	4,36	4,53	4,46
R^2	0,9	0,97	0,98	0,977	0,978	0,977

Tableau III. 38: Valeurs de $\log \beta q$, $\log \beta'_q$, q , q' obtenues de l'ion de plomb par l'équation de Lingane simple et étendue dans l'électrolyte support NaClO_4

Data	L'équation de Lingane simple			L'équation de Lingane étendue		
	q	$\log \beta q$	R^2	q	$\log \beta q$	R^2
NaClO ₄	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log C_L)$			$\frac{\Delta E_p}{\frac{RT}{nF}} + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L)$,		
	4,94	20,58	0,982	6,21	25,20	0,984
	$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) = f(\log a_L)$			$\Delta E_p / (\frac{RT}{nF}) + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$		
	q'	$\log \beta'_q$	R^2	q'	$\log \beta'_q$	R^2
	4,94	21,31	0,982	6,21	26,12	0,984

Remarques:

Puisque le processus électrochimique de Pb-NaDDTC dans l'électrolyte support NaClO₄ est irréversible, la constante de formation et aussi le nombre de ligand dans le complexe Pb-NaDDTC sont calculés par l'équation de Lingane simple modifié et l'équation de Defaured Hume modifié [4-26] sous ses formes:

$$\Delta E_p = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log \beta + q \frac{2,303RT}{nF} \log C_L \quad (III.15)$$

$$\Delta E_p = \frac{0,0591}{\alpha n} \log \left[\frac{I_{MLq}}{I_M} \frac{\gamma_{MY_L}^q}{\gamma_{MLq}} \beta_{MLq} C_L^q \right] \quad (III.16)$$

où α est le coefficient de transfert de charge.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.35, III.37, III.38 et la figure III.15

Les approximations calculées pour estimer la différence entre les concentrations et les activités pour l'ion de plomb sont regroupés dans les tableaux III.20 (KNO₃) et III.38 (NaClO₄), Une erreur de 3,084% pour $\log \beta q$ (KNO₃) et -3,65% (NaClO₄), 00,00% pour q et (KNO₃), 0,00% (NaClO₄) dans la première équation classique. Par contre des erreurs de -3,125 pour $\log \beta q$ (KNO₃) et -3,65% (NaClO₄), 00,00% pour q (KNO₃) et 0,00% (NaClO₄) ont été observées en utilisant la deuxième équation étendue, Les autre approximations concernant la concentration analytique [C_L] et les concentrations de ligand libre dans la solution sont regroupés dans les III, 17,19, 35,37, Il apparait une erreur de 0,593% pour $\log \beta q$ (KNO₃) et 0,34% (NaClO₄), 0,90% pour q et (KNO₃), 0,50% (NaClO₄) dans la

première équation classique. Aussi observe-t-on une erreur de 0,283 pour $\log \beta q$ (KNO_3) et 1,23% (NaClO_4), 0,423% pour q (KNO_3) et 1,54% (NaClO_4) lors de l'utilisation de la deuxième équation étendue.

Il importe de remarquer que le nombre de coordination et les constantes de stabilité restent constants à partir de $q = 3$, ce qui laisse penser que la quantité maximale de ligands se lie avec le métal.

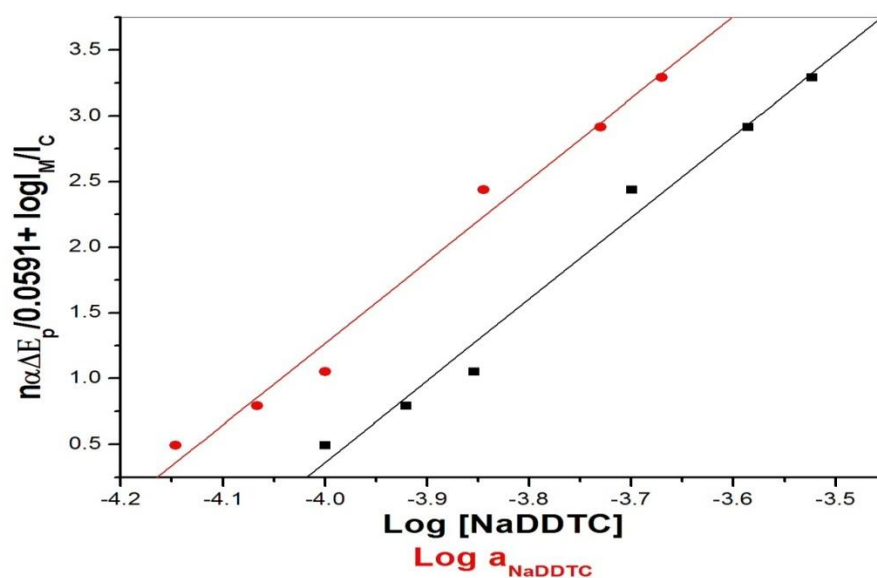


Figure III. 15 : Dépendance linéaire de potentiel de pic à la concentration et l'activité de ligand ; la vitesse de balayage : 125mV.s^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$

Etude comparative

Dans le but de procéder à une étude comparative entre les trois complexes sous étude, nous avons regroupé les principaux résultats dans un même tableau (Tableau III.39).

Tableau III.39: Tableau récapitulatif des résultats obtenus concernant les deux électrolytes supports

		KNO ₃ (0,1M)		NaClO ₄ (0,1M)	
		Simple	Etendue	Simple	Etendue
Zn(II)	<i>log β_q</i>	18,78	19,023	22 ,23	22,70
	<i>q</i>	4,44	4,48	5,983	6,025
Cd(II)	<i>log β_q</i>	17,52	21,20	20,19	24,47
	<i>q</i>	4,019	5	4,79	6,005
Pb(II)	<i>log β_q</i>	16,113	19,186	20,58	25,20
	<i>q</i>	3,40	4,096	4,94	6,21

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, on remarque que le nombre de ligand est augmenté lorsqu'on passe de la méthode simple à celle étendue. La même remarque peut être faite pour les constantes de formation.

Dans les deux électrolytes supports, on remarque que le nombre de ligand augmente dans l'ordre $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+}$ de 3 à 4,5 dans le KNO₃ (méthode simple), ce qui montre que l'ion métallique de zinc se combine avec le plus grand nombre de ligands. Ce résultat pourrait être expliqué par la taille de l'ion central. Cette dernière est considérée comme un facteur géométrique susceptible de jouer un rôle important dans le mécanisme de formation de complexe. En effet des molécules qui sont grosses ne peuvent pénétrer le ligand que partiellement et donc ne peuvent pas former des complexes stables. Cela s'applique également aux molécules trop petites qui ont la capacité de pénétrer intégralement dans le ligand. Cependant dans ce cas, les interactions entre le ligand et les ions métalliques sont trop faibles pour les maintenir à l'intérieur et par conséquent elles sortiront très rapidement.

Par ailleurs on voit que le ligand présente une affinité très important pour les trois métaux examinés dans notre étude. De plus, les constantes de stabilité sont ^{croissantes} pour le diethyldithiocarbamate avec les ions métalliques est dans l'ordre : $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ dans l'électrolyte support de KNO_3 . La haute valeur de constante de formation est celle de $Zn(II)$, ceci est dû à la plus petite valeur de rayon ionique comparée à celles des autres ions métalliques. Rappelons que le nombre de coordination q augmente dans la même direction, Dans l'autre électrolyte support $NaClO_4$. L'ordre des constantes de stabilité des complexes formés entre le diethyldithiocarbamate et les ions métalliques est : $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. On remarque que dans ce milieu, la constante de stabilité du complexe de $Pb(II)$ devient plus grande que celle du complexe de $Zn(II)$. Ceci met en évidence à la grande affinité qu'a le ligand pour les ions Pb^{2+} dans ce milieu. Cet effet est observé quelle que soit la méthode utilisée ; simple ou étendue.

III.3 DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION

En utilisant la relation bien connue entre la variation d'enthalpie libre et la constante de stabilité, nous avons pu déterminer les valeurs de ΔG° dans les deux électrolytes supports (Tableau III.40)

Tableau III. 40 : Valeurs des paramètres thermodynamiques des complexes $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$ dans le KNO_3 et le $NaClO_4$

		KNO_3 (0,1M)	$NaClO_4$ (0,1M)
Ion métallique	T(K)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	
Cd	298	100,007	115,247
Pb		91,975	117,474
Zn		107,20	126,892

Nous obtenons des valeurs négatives de ΔG° ce qui montre que les réactions de complexation se produisent spontanément, Les valeurs de ΔG° les plus négatives dans les deux électrolytes supports sont celles relatives à $Zn(II)$, ce qui confirme que le complexe de ce métal est le plus stable par rapport aux deux autres ions métalliques,

III.4 CONCLUSION

Les complexes formés entre les ions métalliques Cd, Zn, Pb et le Diethyldithiocarbamate sont étudiés par DPV. Les solutions de KNO_3 et de NaClO_4 ont été testées comme électrolytes de soutien avec une force ionique égale à 0,1 M à $298 \pm 1 \text{ K}$. Le pH proposé est 7 pour éviter la formation des hydroxydes dans les milieux basiques et aussi pour éliminer la dégradation de ligand dans les milieux acides, réalisée à l'aide d'un tampon d'acétate d'ammonium préparé au laboratoire en mélangeant une quantité d'acide acétique avec une autre d'acétate de sodium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Bond, A.M., Some considerations of the electrolyte used to maintain constant ionic strength in studies on concentration stability constants in aqueous solutions. Application to the polarographic evaluation of thallium (I) complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970. 74(2): p. 331-338.
2. Marques, A. and G. Chierice, Polarographic and spectrophotometric study of lead complexes with diethanoldithiocarbamate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998. 9(6): p. 531-538.
3. Abdel-Wahaab, S.M. and G.K. Gomma, Adsorption of thiosemicarbazide on copper cathodes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1986. 36(4): p. 185-190.
4. ÇAKIR, O., et al., *Voltammetric and polarographic studies of eriochrome black T-Nickel (II) complex*. *Turkish Journal of Chemistry*, 2001. 25(1): p. 33-38.

Chapitre IV

Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diéthylldithiocarbamate de sodium

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

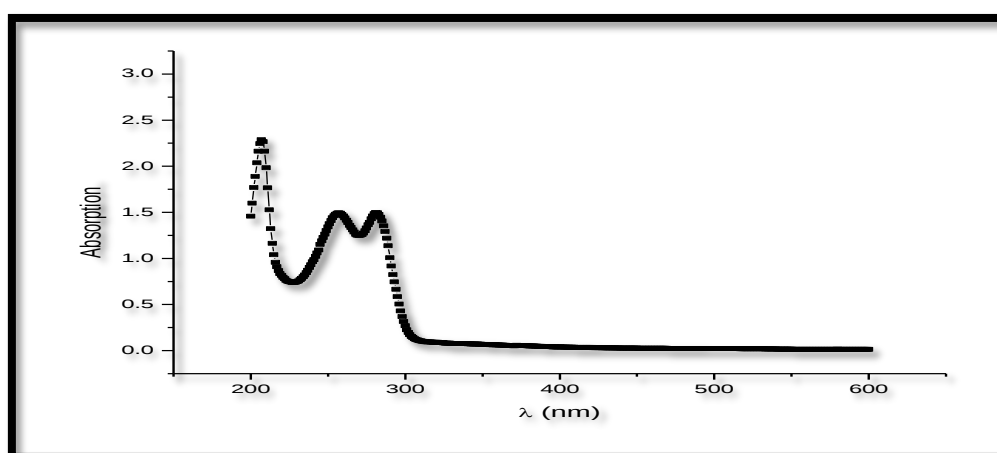
IV.1 INTRODUCTION

Plusieurs méthodes et certaines études physico-chimiques décrites dans la littérature servent à étudier les constantes de stabilité des complexes métalliques [1]. Parmi ces méthodes on cite la spectroscopie UV-Visible qui considéré comme étant une technique sensible, elle permet de travailler dans des gammes de concentrations assez faibles, ce qui peut être intéressante pour des produits peut solubles [2].

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la complexation des ions métalliques (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) par le diéthylthioacarbamate de sodium. Pour y parvenir, nous avons utilisé une étude spectroscopique telle que la méthode de *Job* qui se repose sur les variations des absorptions des composés dans la réaction chimique [3-7]. Les paramètres de base et les principales expériences sont décrits dans ce chapitre. Après avoir déterminé la stœchiométrie des complexes métalliques, [8-9] on peut évaluer les constantes de stabilité qui reflètent la force d'interaction entre deux espèces chimiques (ligand-métal). Certains valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation de complexe de cadmium ont été évalués afin d'évaluer la nature d'interaction entre le ligand et l'ion métallique et de citer le type de ce complexe [10].

IV.2 LES RESULTATS

Les spectres de NaDDTC-métal sont enregistrés sur un spectromètre UV-Visible de type Nicolet Evolution 100. Les cellules de mesures ont un trajet optique de 1 cm.



Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Figure IV.1: Spectre UV-Visible de diethyldithiocarbamate de sodium (NaDDTC) dans une solution d'eau ultra pur à 25°C.

IV.2.1 L'ion métallique Cd(II)

L'exploitation des résultats relatifs à l'ion Cd^{2+} nous a permis de tracer les tableaux et diagrammes suivants:

Tableau IV, 1: L'ion métallique de cadmium avec le NaDDTC ligand dans la solution KNO_3 à pH = 7,5 (T=25°C)

[Cd] (M) x 10 ⁵	[Na-DEDTC] (M) x 10 ⁵	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	Absorbance (λ_{max} =280 nm)
0,0	10,0	1	0,00
0,5	9,50	0,95	0,597
1,0	9,0	0,9	0,606
1,5	8,50	0,85	0,915
2,0	8,0	0,8	0,800
3,0	7,0	0,7	0,794
5,0	5,0	0,5	0,552
6,0	4,0	0,4	0,538
7,0	3,0	0,3	0,350
8,0	2,0	0,2	0,262
9,0	1,0	0,1	0,135
10,0	0,00	0,0	0,00

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

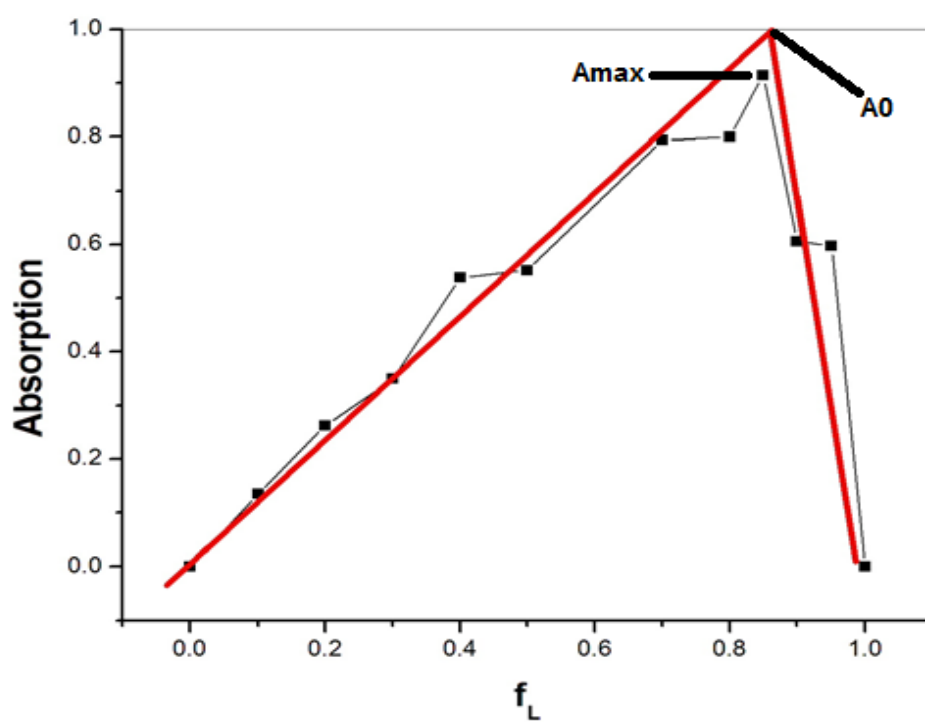


Figure IV.2: Diagramme de Job pour le complexe de Cd-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3
($\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$)

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau IV. 2: Ion métallique de cadmium avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO₄ à pH = 7,5 (T=25°C)

[Cd ²⁺] (M) x 10 ⁵	[Na-DEDTC] (M) x 10 ⁵	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	Absorbance (λ _{max} =280 nm)
0	10,0	1	0,00
0,5	9,50	0,95	0,123
1,0	9,0	0,9	0,277
1,50	8,50	0,85	0,554
2,00	8,0	0,80	0,502
2,50	7,5	0,75	0,519
3,0	7,0	0,7	0,505
5,0	5,0	0,5	0,334
6,0	4,0	0,4	0,213
7,0	3,0	0,3	0,129
8,0	2,0	0,2	0,129
9,0	1,0	0,1	0,06
10,0	0,00	0,0	-

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

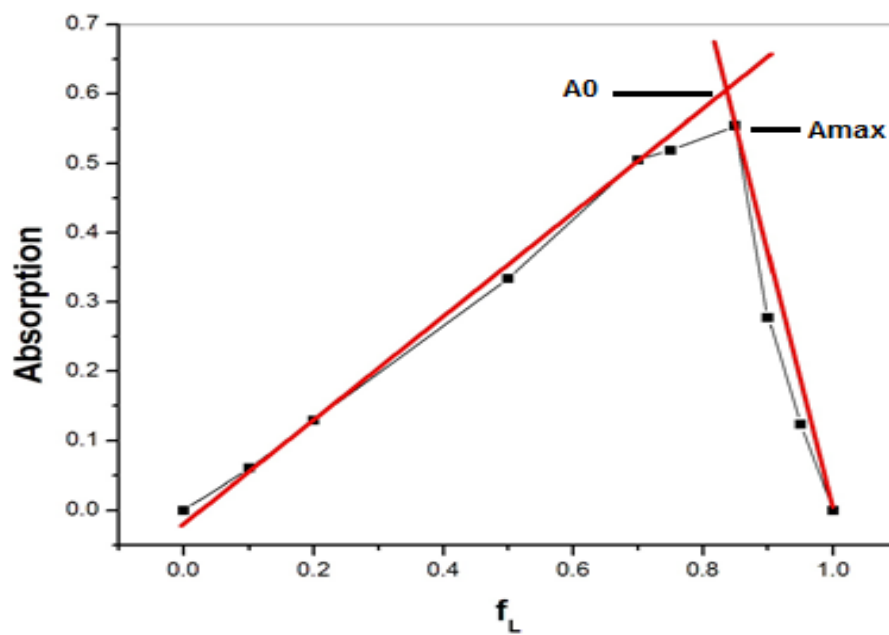


Figure IV.3: Diagramme de Job pour le complexe de Cd-Na-DDTC dans 0,1 M NaClO₄ ($\lambda_{max} = 280$ nm).

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

IV.2.2 L'ion métallique Zinc (II)

Les résultats sont représentés dans les tableaux et les figures suivants:

Tableau IV. 3: L'ion métallique de zinc avec le NaDDTC ligand dans la solution KNO₃ à pH = 7,5 (T=25°C)

$[Zn^{2+}]$ (M) x 10 ⁵	[Na-DEDTC] (M) x 10 ⁵	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	Absorbance ($\lambda_{max}=296$ nm)
10,0	0,00	0,0	0,00
9,0	1,0	0,1	0,009
8,0	2,0	0,2	0,071
7,0	3,0	0,3	0,129
6,0	4,0	0,4	0,175
5,0	5,0	0,5	0,227
4,0	6,0	0,6	0,265
3,0	7,0	0,7	0,354
2,0	8,0	0,8	0,458
1,0	9,0	0,9	0,133
0,00	10,0	1,0	0,00

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

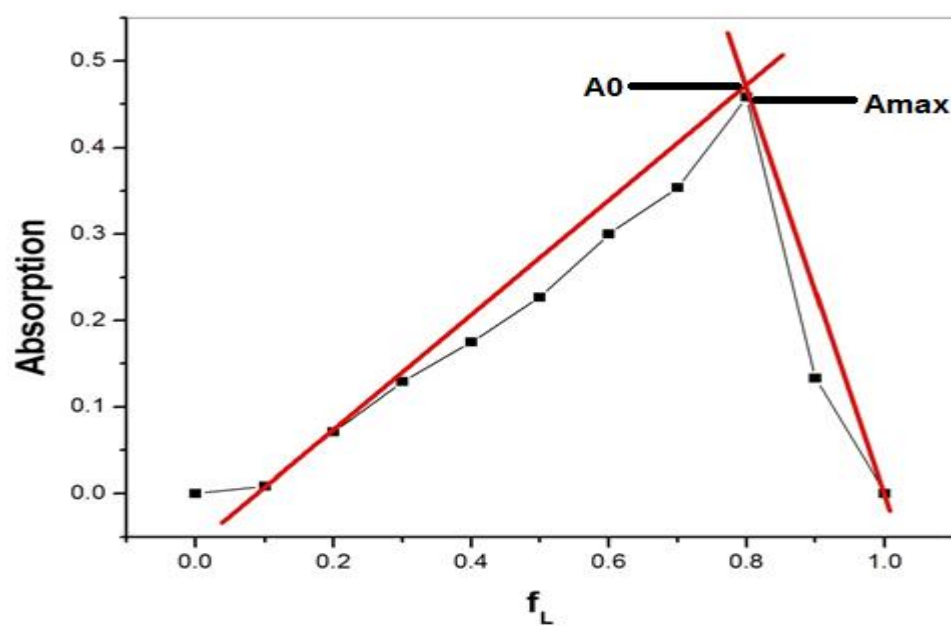


Figure IV. 4: Diagramme de Job pour le complexe de Zn-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3 ($\lambda_{max} = 296 \text{ nm}$).

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau IV, 4: L'ion métallique de zinc avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO₄ à pH = 7,5 (T=25°C)

[Zn ²⁺] (M) x 10 ⁵	[Na-DEDTC] (M) x 10 ⁵	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	Absorbance ($\lambda_{\max}=296$ nm)
10,0	0,0	0,0	0,00
9,0	1,0	0,1	0,088
8,0	2,0	0,2	0,298
7,0	3,0	0,3	0,372
6,0	4,0	0,4	0,482
5,0	5,0	0,5	0,659
4,0	6,0	0,6	0,744
3,0	7,0	0,7	0,916
2,0	8,0	0,8	1,002
1,0	9,0	0,9	0,906
0,0	10,0	1,0	0,00

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

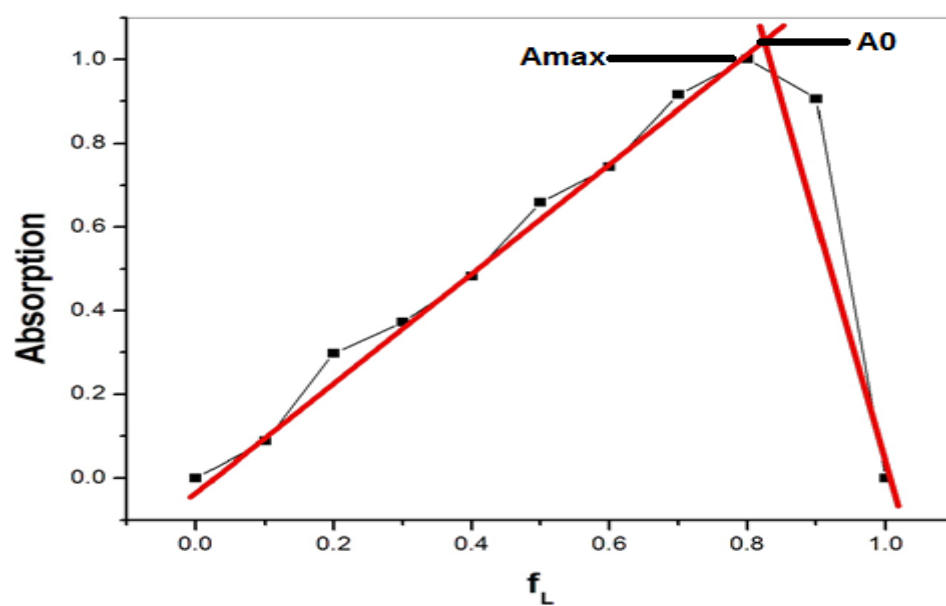


Figure IV.5: Diagramme de Job pour le complexe de Zn-Na-DDTC dans 0,1 M KNO_3
($\lambda_{max} = 296 \text{ nm}$)

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

IV.2.3 L'ion métallique Pb(II)

Les tableaux et les figures suivants regroupent les résultats correspondant à cet ion

Tableau IV. 5: L'ion métallique de plomb avec le NaDDTC ligand dans la solution NaClO₄ à pH = 7,5 (T=25° C)

[Pb ²⁺] (M) x 10 ⁵	[Na-DDTC] (M) x 10 ⁵	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	Absorbance ($\lambda_{\max}$ =280 nm)
0	10,0	1	0,848
0,5	9,50	0,90	1,244
1,0	9,0	0,80	1,495
1,5	8,50	0,70	1,076
2,00	8,0	0,60	0,912
3,0	7,0	0,50	0,767
5,0	5,0	0,4	0,527
6,0	4,0	0,15	0,066
7,0	3,0	0,05	0,054
8,0	2,0	0,0	0

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

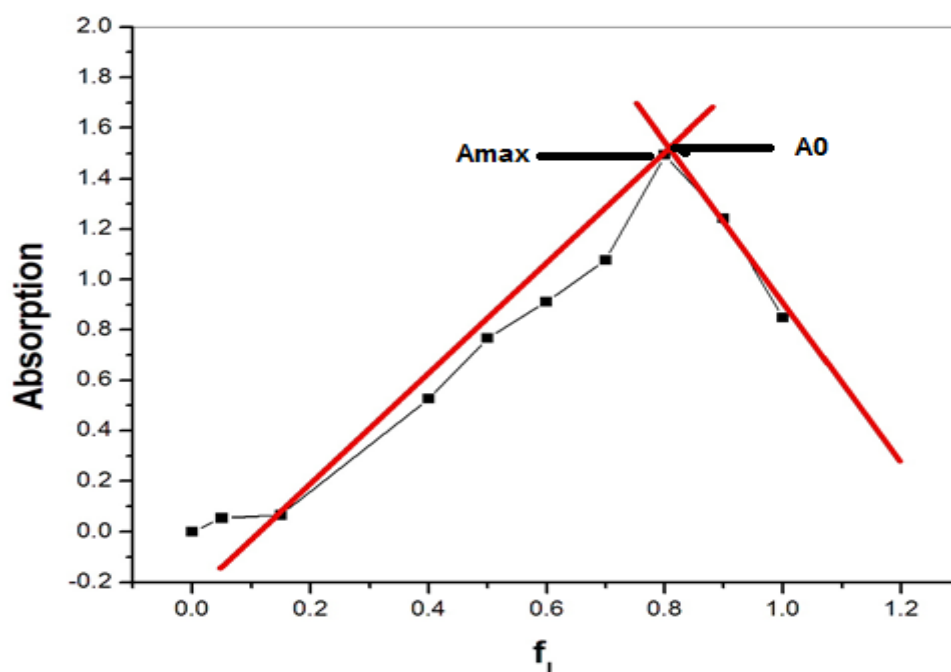


Figure IV. 6: Diagramme de Job pour le complexe de Pb-Na-DDTC dans 0,1 M NaClO₄ ($\lambda_{max} = 280$ nm).

IV.3.INTERPRETATION

Les rapports stœchiométriques des complexes M-NaDDTC sont déterminés par la méthode de Job.

Comme il a été cité auparavant la solution fraîche de NaDDTC absorbe à une longueur d'onde $\lambda = 208$ nm avec une abs= 2,25 (FigIV.1) et une longueur d'onde $\lambda = 256,7$ nm avec une abs= 1,483 et enfin une troisième longueur d'onde $\lambda = 280$ nm avec une abs= 1,48.

Le complexe (Cd-NaDDTC) donne une absorption maximale à une longueur d'onde ($\lambda = 280$ nm) à pH=7 et le complexe (Zn-NaDDTC) donne une absorption maximale à une longueur d'onde ($\lambda = 296$ nm) à pH = 7,5

Le complexe Pb-NaDDTC donne une absorption maximale à une longueur d'onde ($\lambda = 280$ nm) à pH=7.

La courbe de système (Cd-NaDDTC) dans les deux solutions KNO₃ et NaClO₄ affiche un maximum à une fraction molaire qui égale 0,85, ce qui indique que la stœchiométrie de ce complexe est de l'ordre de (1:5).

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Dans le deuxième système de (Zn-NaDDTC), les deux courbes affichent le maximum à la fraction molaire de 0,8 ; et par conséquent la stœchiométrie de complexe est de l'ordre de (1:4).

Le même cas a été trouvé dans le système (Pb-NaDDTC) dans la solution NaClO₄, le maximum d'absorption est affiché à la valeur de 0,8 ce qui prouve que le nombre de coordination est de l'ordre de (1:4).

Les constantes de formation pour les quatre systèmes sont calculées en utilisant l'Eq II.18 [11-12],

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.6

Tableau IV. 6: Valeurs de A_0 , A_{max} , α et $\log \beta$ pour les quatre ions métalliques

Complexe	Electrolyte support	A_0	A_{max}	A_α	Alpha (α)	$\log \beta$
Cd-NaDDTC	KNO ₃	1,012	0,915	0,077	0,096	22,567
Cd-NaDDTC	NaClO ₄	0,5778	0,554	0,0232	0,0411	24,80
Zn-NaDDTC	KNO ₃	0,469	0,4589	0,0101	0,0215	21,92
Zn-NaDDTC	NaClO ₄	1,035	0,992	0,043	0,0415	20,48
Pb-NaDDTC	NaClO ₄	1,51	1,495	0,02	0,0132	22,98

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

Tableau IV.7: Tableau récapitulatif des résultats obtenus concernant les deux électrolytes supports dans les deux méthodes (électrochimique et spectroscopique)

Ion métallique		KNO ₃ (0,1M)			NaClO ₄ (0,1M)		
		Simple	Etendue	méthode de Job	Simple	Etendue	méthode de Job
Zn(II)	$\log \beta q$	18,78	19,023	21,92	22 ,23	22,70	20,48
	q	4,44	4,48	4	5,983	6,025	4
Cd(II)	$\log \beta q$	17,52	21,20	22,567	20,19	24,47	24
	q	4,019	5	5	4,79	6,005	5
Pb(II)	$\log \beta q$	16,113	19,186	-	22,60	25,9	23
	q	3,40	4,096	-	5,03	5,67	4

IV.4 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES POUR LE COMPLEXE DE CADMIUM

Les paramètres thermodynamiques donnent des informations bien claires sur la structure de complexe, le type de complexe et aussi la nature d'interaction entre le NaDDTC et l'ion métallique Cd^{2+} [13-14], Les paramètres sont calculés en utilisant les équations suivantes [15-16]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Ces équations sont réarrangées en obtenant l'équation suivante qui sert pour le calcul d'entropie de la complexation

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Le graphe tracé $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne une droite ou la pente et l'ordonnée à l'origine sont $\frac{\Delta H^0}{RT}$ et $\frac{\Delta S^0}{R}$ respectivement.

Tableau IV.8: Paramètres thermodynamiques obtenus à différentes températures pour le complexe Cd-Na-DDTC calculés par la méthode de Job dans les solutions de NaClO_4 et KNO_3

T (K)	Solution	q	α	$\log \beta$	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	R^2
298	KNO_3	5	0,096	22,26	400,91	915,97	127,063	0,973
313		5	0,067	19,43			116,43	
323		4	0,118	18,17			103,72	
298	NaClO_4	6	0,057	23,94	363,24	758,68	136,65	0,987
313		5	0,120	21,20			127,04	
323		4	0,054	18,99			117,43	

Chapitre IV : Étude spectroscopique de la complexation des ions Cd(II), Zn (II), Pb(II), par le diethyldithiocarbamate de sodium

La valeur de ΔH est négative, les constants de formation devient plus faibles quand la température augmente, ce qui signifie que la formation de complexe est favorisée à basse température [17].

En tenant compte du fait que le nombre du ligand change et diminue à la température de 50°C et donc la nature de la réaction de complexation va changer avec la température et le complexe sera arracher un ligand à 50°C. Pour tous les cas nous avons constaté que lors du passage de KNO_3 à NaClO_4 l'effet d'électrolyte support se manifeste clairement ou la constante de stabilité est plus grande à celle du premier électrolyte support.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Olson EJ, Bühlmann P., Getting more out of a Job plot. Determination of Reactant to Product Stoichiometry in Cases of Displacement Reactions and n:n Complex Formation. J Org Chem, 2011 Oct 21; 76(20):8406-12. doi: 10.1021/jo201624p
2. Ostromisslensky. L, Ber, Dtsch, Chem, Ges.**1911**. 44. 268.
3. Job. P. Ann. Chim, 1928. 9. 113.
4. Schalley. C,A., Analytical methods in supramolecular chemistry. Vol. 1.2012: John Wiley & Sons.
5. Harvey.A,E, and D,L. Manning Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution. Journal of the American Chemical Society. 1950. 72(10): p. 4488-4493.
6. Yoe. J.H, and A.L. Jones, Colorimetric determination of iron with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulfonate. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1944. 16(2): p. 111-115.
7. Connors. K., Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability. 1987.Wiley.
8. Boccio. M., A. Sayago, and A.G. Asuero. A bilogarithmic method for the spectrophotometric evaluation of stability constants of 1:1 weak complexes from mole ratio data. International journal of pharmaceutics. 2006. 318(1-2): p. 70-77.
9. Vosburgh. W.C, and G.R. Cooper. Complex ions. I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements. Journal of the American Chemical Society. 1941. 63(2): p. 437-442.
10. Wu. J, and G.W. Luther III, Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. Marine Chemistry. 1995. 50(1-4): p. 159-177.
11. Guozhen. C., Ultraviolet-visible spectroscopy (Part 1). 1983. Atomic Energy Press Beijing.
12. Villamil. R.F., et al,, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, Journal of Electroanalytical chemistry. 1999. 472(2): p.112-119.
13. Sharda. R.P., A Polarographic study of Pb (II) complexes with Bupropion hydrochloride in 40% ethanol-water mixture. IJSR - International journal of scientific research, 2014, III(V): p. 43-45,

14. Fouada, A., A, Al-Sarawy, and E, El-Katori, Potentiometric and thermodynamic studies of 3-methyl-1-phenyl-{p-[N-(pyrimidin-2-yl)-sulfamoyl] phenylazo}-2-pyrazolin-5-one and its metal complexes, Chemical Papers, 2006, 60: p, 5-9,
15. Zuman. P., The Elucidation of Organic Electrode Processes: A Polytechnic Press of the Polytechnic Institute of Brooklyn Book2013: Academic Press.
16. Xing. X., et al., Electrochemical sensor based on molecularly imprinted film at polypyrrole-sulfonated graphene/hyaluronic acid-multiwalled carbon nanotubes modified electrode for determination of tryptamine. Biosensors and Bioelectronics. 2012. 31(1): p. 277-283.
17. Al-Sarawy. A., Potentiometric and thermodynamic studies of 4-sulfamethoxazoleazo-3-methyl-2-pyrazolin-5-one and its metal complexes, name Chemical Papers. 2004. 58(2): p.109.

Chapitre V

Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier au carbone XC38

V.1. INTRODUCTION

L'utilisation des inhibiteurs organiques est l'une des méthodes les plus courantes de protection des métaux contre la corrosion, en particulier dans les agressives milieux [1]. L'un des inhibiteurs les plus puissants sont les composés contenant des hétéroatomes d'azote, de soufre ou/et de phosphores dans leurs structures [1]. L'efficacité inhibitrice de ces molécules est excellente [2]. En fait, en raison de leur paires libres d'électrons libres, elles sont capables de former des liaisons covalentes coordonnées avec des métaux et agissent ainsi comme des inhibiteurs [3]. Le phénomène de corrosion est influencé par la nature et la surface métallique, la composition du milieu corrosif et la structure d'inhibiteur [4].

Les propriétés physico-chimiques des groupements fonctionnels de l'atome donneur jouent un rôle très important à cause de l'interaction entre les orbitales de l'inhibiteur et les d-orbitales du métal ce qui induit une forte adsorption du l'inhibiteur avec formation d'un film de protection[5-6]. Plusieurs composés organiques et inorganiques ont été classés per exemple comme inhibiteurs de corrosion pour le cuivre et ses alliages dans divers milieux [7-8]. Ces dernières décennies, on s'est beaucoup intéressé à l'utilisation de composés organiques contenant un ou plusieurs atomes polaires, (par exemple l'azote, le soufre, l'oxygène) qui peuvent fournir une excellente protection contre la corrosion des métaux [6, 9]. L'objectif principal de cette partie de la thèse est une contribution à même d'élucider le mécanisme d'adsorption du NaDDTC et de son complexe de cadmium sur la surface d'un acier au carbone en l'occurrence le XC38. Dans un premier temps nous introduirons les techniques gravimétriques pour souligner leur intérêt dans la détermination du pouvoir inhibiteur de corrosion des produits étudiés. En second lieu nous allons définir les isothermes d'adsorption permettant d'aider à élucider le mécanisme d'adsorption de ces produits sur la surface métallique, le milieu agressif étant H_2SO_4 0,5M. Puis on terminera notre étude par une mise en exergue de l'effet inhibiteur de corrosion du complexe formé entre le cadmium et le diéthylldithiocarbamate de sodium.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

V.2. MATERIEL ET MILIEU D'ETUDE

V.2.1 Matériaux

V.2.1.1 Acier XC38

Pour réaliser les essais gravimétriques, nous avons effectué les mesures de perte de masse sur un acier usiné préalablement sous forme des pièces rectangulaires. Ces pièces sont d'origine à un acier au carbone (XC38) (AFNOR/Euronorm: C35E carbon steel and US speciation: SAE1035) de volume (3 cm×1,4 cm×0,25 cm).



Figure V. 1: image photographique des aciers XC.38

Le tableau V.1 donne la composition chimique de cet acier:

Tableau V. 1: Composition chimique de l'acier utilisé (% massique)

Elém chim	C	S	Cr	Mn	Si	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
Comp (%)	0,37	0,016	0,077	0,68	0,23	0,011	0,059	0,009	0,160	Balance

V.2.1.2 Balance analytique

Afin d'obtenir la perte de masse correspondante dans le milieu corrosif, on a utilisé la balance analytique de grande précision (1/10 mg) pour calculer la masse des échantillons XC38 avant et après leur immersion dans la solution corrosive.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

V.2.1.3 Bain thermostaté

Il est de marque JULABO et il a été utilisé afin de maintenir la température de la solution à la valeur désirée (Figure V.2).



Figure V. 2: image photographique du bain thermostaté

V.2.2 Milieu d'étude

Pour tester l'effet inhibiteur du diéthylthiocarbamate de sodium (NaDDTC) et de son complexe (Cd-NaDDTC), la solution H_2SO_4 (0,5 M) a été utilisée comme solution agressive. Elle a été préparée en diluant un réactif de qualité analytique à 99,99 % (provient de la société Merck) avec de l'eau ultra-pure.

Pour les mesures de perte de masse (WL), 100 ml de la solution agressive ont été utilisés et les concentrations des inhibiteurs étudiés variaient de 50 à 500 mg/L.

V.2.3 L'inhibiteur

On a utilisé tout d'abord le ligand diéthylthiocarbamate étudié auparavant afin de voir son efficacité inhibitrice et ensuite on a ajouté les ions Cd^{2+} à différentes concentrations afin de vérifier son influence sur le pouvoir inhibiteur.

V.3. Méthodes d'évaluation de la corrosion

✓ V.3.1 Mesure de perte de masse (la gravimétrie)

Des échantillons rectangulaires d'acier au carbone XC38 ont été utilisés pour les mesures de pertes de masse. Les échantillons ont été progressivement polis avec du papier Eméri de grade 200 à 1200 avec un pas de 200. Ils ont été rincés à l'eau doublement distillée, puis

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

dégraissés, lavés soigneusement à l'eau doublement distillée, séchés dans un courant d'air chaud, et pesés.

Les échantillons ont été immergés dans la solution agressive de test, avec et sans différentes concentrations d'inhibiteur, pendant 1 heure et à différentes températures dans la plage de 298 à 323 K. À la fin de la période d'essai, ces échantillons ont été retirés, nettoyés à l'eau, séchés et pesés à nouveau. Toutes les mesures ont été répétées au moins trois fois pour garantir la reproductibilité des résultats.

V.3.1.1 Vitesse de corrosion ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)

Elle est déterminée à l'aide de l'équation suivante [10]:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{s, t} \quad (V.1)$$

où m_0 and m_1 sont le poids des échantillons avant et après immersion, respectivement ; t est le temps d'immersion (1 h) ; t est le temps d'immersion (1h); s est la surface totale exposée des échantillons.

V.3.1.2 Efficacité inhibitrice

Selon plusieurs hauteurs [11-12], la vitesse de corrosion sert à calculer l'efficacité d'inhibition par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{V_{corr(0)} - V_{corr(inb)}}{V_{corr(0)}} \times 100 \quad (V.2)$$

Où $V_{corr(0)}$ et $V_{corr(inb)}$ désignent les taux de corrosion moyens de WL dans une solution de H_2SO_4 sans et avec inhibiteur, respectivement.

V.4 THEORIE D'ADSORPTION

V.4.1. Définition

Le plus souvent, les inhibiteurs de corrosion organiques agissent sur la surface métallique par adsorption. Il est connu que la détermination du type d'adsorption et des paramètres thermodynamiques sert à comprendre l'interaction entre la surface métallique et l'inhibiteur.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Selon **Ebenso** et **Obot** [13], le degré de recouvrement de la surface métallique (θ) a été calculé à partir des mesures de WL en utilisant l'équation suivante :

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (V.3)$$

Par conséquent, et selon les équations (IV.2) et (IV.3) θ a été calculé en utilisant l'expression suivante :

$$\theta = \frac{P(\%)}{100} \quad (V.4)$$

V.4.2. Types d'adsorption

Il existe deux modes d'adsorption selon la nature d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces types d'adsorption sont influencés par plusieurs paramètres comme le type d'électrolyte, la structure chimique du produit organique, la nature et la charge de métal.

V.4.2.1 Adsorption physique (physisorption)

Elle est caractérisée par la présence des liaisons de type van der Waals (électrostatiques), générées entre la surface métallique chargée négativement et les dipôles ou ions des molécules de l'inhibiteur. Ce processus est relativement rapide, indépendant de la température, et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

Les ions organiques peuvent réaliser ce phénomène de deux manières différentes [14].

La première manière consiste à adsorber les ions organiques sur la surface métallique recouverte d'halogènes, ou c'est ce qu'on appelle *l'adsorption coopérative*.

Le deuxième type, appelé *adsorption concurrentielle*, est appliqué lorsque les ions organiques déplacent les molécules d'eau adsorbés et les remplacent avec les ions halogénures.

V.4.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'efficacité de ce type d'adsorption est plus fréquente que celle de la première. Elle résulte d'un transfert électronique entre la molécule inhibitrice et les orbitales du métal, ce qui engendre une liaison plus stable avec une énergie plus importante.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Ce phénomène est spécifique pour chaque métal, rapide, irréversible, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [15].

V.4.3 Isothermes d'adsorption

C'est un modèle qui présente la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Plusieurs modèles d'isothermes existent afin d'exprimer le mode d'adsorption. Parmi ces modèles, on cite:

V.4.3.1 Isotherme de Langmuir

Ce modèle est considéré comme le meilleur ajustement aux données expérimentales, il propose qu'il existe un nombre de sites fixés à la surface. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. Les interactions entre les particules adsorbées sont trop faibles et par conséquent l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration d'inhibiteur et aussi à la fraction des sites d'adsorption non occupés [15].

L'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface peut augmenter l'effet d'inhibition, ce processus peut être décrit par les isothermes d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}} \quad (V.5)$$

C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur en mol.L⁻¹, θ est la fraction de la surface couverte.

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption en L.mol⁻¹ qui indique la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [16].

Généralement on trouve la pente égale à l'unité; mais ce n'est pas toujours le cas et la valeur de déviation de l'unité est attribuée à l'interaction entre les molécules d'adsorbat sur la surface métallique [17-18], ce qui modifie l'enthalpie (la chaleur d'adsorption) avec un accroissement de la surface métallique [19]. C'est la raison pour laquelle une équation de Langmuir modifiée a été introduite par **Villamil** et al [12]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = nC_{inh} + \frac{n}{K_{ads}} \quad (V.6)$$

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

V.4.3.1 Isotherme de Temkin

A l'inverse du modèle précédent, cette isotherme prend en considération l'attraction et la répulsion entre les espèces adsorbées. Il représente la variation du taux de recouvrement en fonction de C_{inb} :

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inb} \quad (V.7)$$

où a est la constante d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface, K est le coefficient d'adsorption et C_{inb} désigne la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

V.4.3.1 Isotherme de Frumkin

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$\ln \frac{\theta}{C(\theta-1)} = \ln K + 2a\theta \quad (V.8)$$

Une valeur positive de a signifie que les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives. En revanche si la valeur est négative, cela indique que les interactions sont répulsives, Soulignons que si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin devient l'isotherme de Langmuir.

V.5 SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONS X (XPS)

V.5.1 Principe

Le principe de la méthode repose sur l'exploitation de l'effet photoélectronique découvert par Einstein, Un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$ lors de l'absorption d'un photon, cette étape est suivie par l'émission d'un électron se trouvant dans son état initial, L'électron éjecté donc a pris la totalité de l'énergie de photon incident afin d'acquérir une énergie cinétique et être capable de se libérer de l'atome [20]. Donc la mesure de l' XPS repose sur le changement de l'environnement chimique et le changement des énergies cinétiques provoquées par l'ionisation des atomes émettant leurs électrons sous l'impact des rayons X d'énergie $h\nu$. Tout ceci est basé sur la relation:

$$E_{c_{xi}} = h\nu - E_{Lxi} - \phi_{sp} \quad (V.9)$$

où

$E_{c_{xi}}$: énergie cinétique du photoélectron se trouvant dans la couche i du matériaux X

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX),

E_{Lxi} : Energie de liaison de photoélectrons (Xi)

ϕ_{sp} : fonction d'extraction du spectromètre,

La technique s'est imposée comme un outil principal en analyse des surfaces depuis les dernières décennies et surtout après son développement à partir des années cinquante par l'équipe du professeur **K. Siegbahn**.

V.5.2 Analyse de surface par XPS

L'investigation de surface a été réalisée à l'aide de la spectroscopie photoélectronique à rayons X en utilisant un spectromètre Thermo Scientific Escalade Xi^+ . La source de rayons X Al K α monochromatisée (1486,6 eV) a été utilisée. La calibration de l'échelle d'énergie de liaison a été initialement réalisée en utilisant la position du pic de $Cu_{2P_{3/2}}$ à 932,7 eV. De plus, une calibration interne a été effectuée en référence à l'énergie C1s à 285 eV spécifiquement pour les espèces aliphatiques. La pression enregistrée lors des expériences était de $9,0^{-10}$ mbar, Les pics photo expérimentaux ont été stimulés à l'aide du programme Thermo Advantage, L'acier au carbone a été immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 avec une concentration de Na-DDTC de 500 ppm à une température de 20°C pendant une durée de 2 heures. Après l'extraction de la solution corrosive, le disque a subi un rinçage approfondi à l'eau distillée, un processus de dégraissage à l'acétone, puis un séchage à l'air ambiant à température ambiante.

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été également réalisée sur le Na-DDTC pur, qui est compressé en forme de pellet.

V.6 RESULTATS ET DISCUSSION

V.6.1 Etude gravimétrique

V.6.1.1 Mécanisme de dissolution

Nous avons constaté en utilisant la DPV que, même dans des conditions acides, la formation d'un complexe entre Cd^{2+} et Na-DDTC s'est produite. Pour cette raison, l'effet d'inhibition de ce ligand et de son complexe sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide a été étudié. Les paramètres de corrosion pour l'acier au carbone dans une

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

solution de 0,5 M de H_2SO_4 ont été déterminés à partir de mesures de perte de masse à différentes concentrations (50-500 mg/L) de l'inhibiteur étudié et ceci à différentes températures, (Fig V.3). Il est évident d'après cette figure qu'à la concentration initiale de l'inhibiteur Na-DDTC (50 mg/L). Le taux de corrosion est resté élevé, donc le $Fe_{(inb)ads}$ n'était pas suffisant pour couvrir l'ensemble de la surface de l'échantillon, et l'efficacité d'inhibition était faible. On constate que lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, le taux de dissolution du métal diminue pour toutes les températures sauf à 323 K et que les produits $Fe_{(inb)ads}$ peuvent former ainsi un film efficace pour protéger la surface métallique. Cela s'accompagne d'une diminution du taux de corrosion et d'une augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur, qui a montré son efficacité maximale (>96) à 500 mg/L.

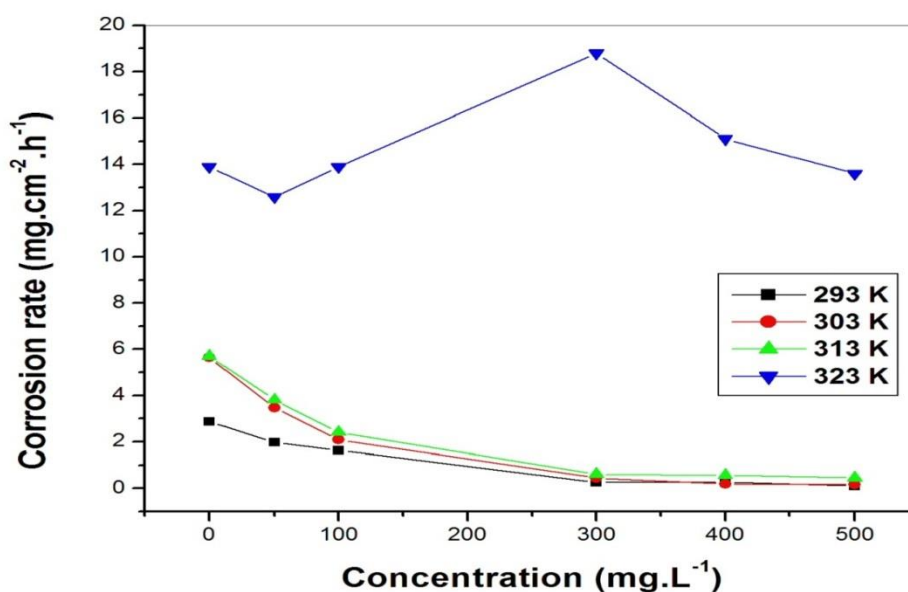
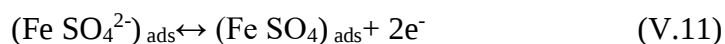
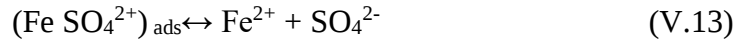
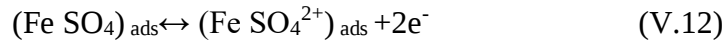


Figure V. 3: Relation entre le taux de corrosion (V_{corr}) et la concentration de Na-DDTC à différentes températures.

Concernant le mécanisme général de dissolution de l'acier au carbone, nous avons adopté celui proposé par [21] qui a constaté que celui-ci est chargé positivement dans un milieu de H_2SO_4 . Les anions SO_4^{2-} agissent comme des ponts de connexion entre les inhibiteurs organiques protonés et la surface métallique chargée positivement.



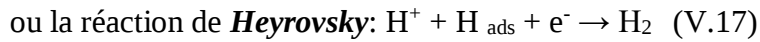
Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)



De plus, la corrosion de l'acier au carbone dans les solutions de H₂SO₄ est un processus électrochimique, La réaction anodique est:



et le comportement cathodique est la réaction de **Volmer**:



V.6.1.2 Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le taux de corrosion, des mesures de perte de poids ont été effectuées à différentes températures (293-323 K) en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs. L'inspection des résultats du Tableau V.2 révèle que le taux de corrosion a diminué en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et que l'efficacité d'inhibition (P %) à 500 mg/L par exemple a atteint respectivement des valeurs maximales de 96,43 ; 97 et 92,2 % à 293, 303 et 308 K.

On remarque par ailleurs que l'efficacité inhibitrice diminue d'une manière drastique à 313K. Le fait que P% diminue à des températures plus élevées suggère un mécanisme d'adsorption physique. Cela peut être attribué à une augmentation de la solubilité de la barrière protectrice formée avec la température. D'autre part, la diminution de P% avec une augmentation de la température peut également être attribuée à un possible déplacement de l'équilibre adsorption-désorption vers la désorption des molécules d'inhibiteur adsorbées. Inversement, on a constaté que P% a augmenté dans la plage de température de 293 à 303 K. Cela suggère un mécanisme d'adsorption chimique [22]. On peut donc avancer que la physisorption prédomine à des températures plus élevées, tandis que l'adsorption chimique prédomine à des températures plus basses (≤ 303 K).

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Tableau V. 2: Vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition (%) pour XC38 CS 38 dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M en présence de différentes concentrations de Na-DDTC à diverses températures

T(K)	293		303		308		323	
$C_{Na-DDTC}$ (mg/L)	V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	P%	V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	P%	V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	P%	V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	P%
0	2,87	-	5,64	-	5,70	-	13,9	-
50	1,97	31,35	3,47	38,47	3,80	33,33	12,6	0,096
100	1,64	42,85	2,085	63,03	2,405	57,80	13,9	0,00
300	0,260	90,94	0,445	92,10	0,61	89,29	18,8	-35,25
400	0,261	90,91	0,190	96,63	0,557	90,22	15,1	-8,63
500	0,103	96,41	0,169	97,00	0,444	92,21	13,6	2,15

V.6.1.3 Effet de synergie de Cd^{2+}

Pour montrer l'effet de l'ajout de Cd^{2+} sur l'efficacité d'inhibition de Na-DDTC, la concentration d'ion cadmium a été augmentée de 4,43 à 22,53 mg/L tandis que la concentration de Na-DDTC était maintenue constante. Comme on peut le voir dans le Tableau V.3, la diminution du taux de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M en présence de Cd^{2+} est plus significative que celle en son absence. Il est également facile de voir dans ce tableau que V_{corr} diminue clairement avec l'augmentation de la concentration de Cd^{2+} . En conséquence, l'efficacité de l'inhibition augmente également de manière substantielle. Ce résultat peut s'expliquer par la co-adsorption des ions cadmium et des molécules de Na-DDTC sur la surface de l'acier au carbone, ce qui implique la possibilité d'une augmentation de l'effet synergique de Cd^{2+} . Par conséquent, nous pouvons conclure que le complexe formé entre Cd^{2+} et Na-DDTC est plus hydrophobe à la surface de l'acier au carbone, et qu'il présente une faible électronégativité et une polarisation facile.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Tableau V. 33 : Taux de corrosion (V_{corr}) et P% pour XC38 CS dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M à 303 K en présence de différentes concentrations de Cd^{2+} avec 100 mg/L de Na-DDTC.

$[Cd^{2+}] \times 10^5$ (mol/L)	$V_{corr} \times 10^5$ (g,cm ⁻² ,h ⁻¹)	P(%)
0	208,5	63,03
2	2,74	80,1
4	1,87	86,6
6	1,35	90,3
10	0,0486	99,7

Il convient de noter ici que lorsque H_2SO_4 a été ajouté au ligand avant l'ajout de l'ion cadmium, il n'a pas été possible d'observer l'effet synergique. Inversement, lorsque l'ajout de l'ion cadmium au ligand a été effectué avant l'ajout de H_2SO_4 , il a été possible d'observer un changement clair et une augmentation de l'efficacité d'inhibition. Cela pourrait signifier que l'acide peut dégrader le ligand mais ne peut pas décomposer le complexe formé entre Cd^{2+} et Na-DDTC.

V.6.1.4 Étude d'adsorption

Afin de vérifier le mode d'adsorption approprié, diverses isothermes d'adsorption comme celle de *Temkin*, de *Frumkin*, de *Flory-Huggins* et de *Langmuir*, ont été testées. Le meilleur ajustement est obtenu avec l'isotherme de Langmuir. En effet, le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration d'inhibiteur C_{inh} à différentes températures donne des droites (Fig V.4 (A)).

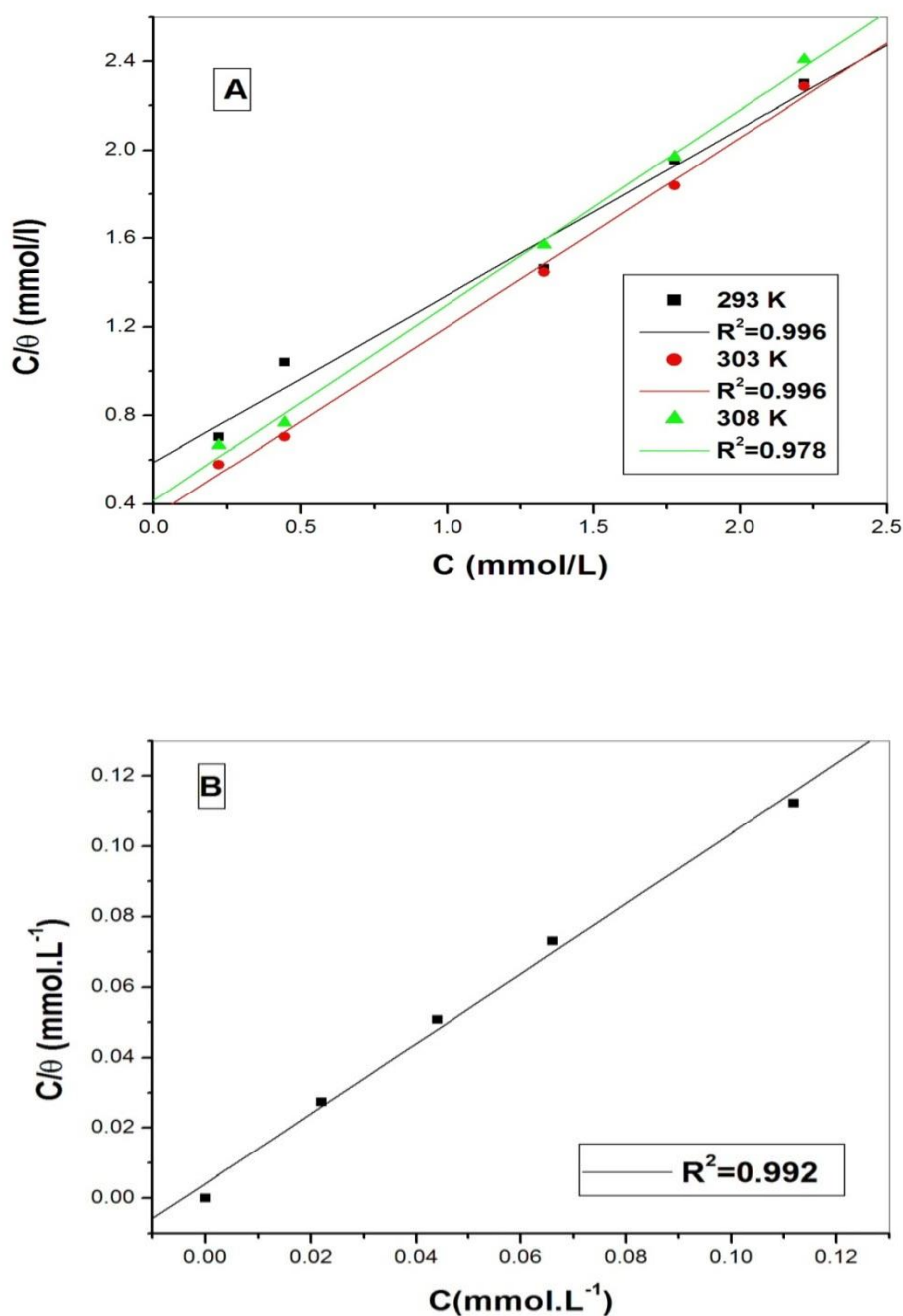


Figure V. 4: Isotherme d'adsorption de Langmuir sur l'acier au carbone dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M pour (A) Na-DDTC et (B) Cd-NaDDTC.

Les valeurs des coefficients de corrélation et de la pente de toutes les droites à différentes températures sont répertoriées dans le tableau V.4. Le coefficient de corrélation et les valeurs de pente sont proches de 1, confirmant que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir. Cependant, nous pouvons observer une déviation des pentes par rapport à l'unité, ce qui est attribué à l'interaction entre les adsorbats sur la

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

surface métallique [17-19] et au fait que la chaleur d'adsorption a été modifiée avec l'augmentation de la couverture de surface [17]. Ainsi, l'isotherme d'adsorption de Langmuir ne peut pas être appliqué de manière rigoureuse, et le comportement du Na-DDTC peut être interprété par un isotherme d'adsorption de Langmuir modifié en appliquant l'équation V.6 déjà évoquée, qui suggère que chaque molécule d'inhibiteur adsorbée peut occuper n sites adsorbés [12].

À partir de la valeur des constantes d'équilibre (K_{ads}) obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine, l'énergie libre standard d'adsorption $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ a été calculée selon la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (V.18)$$

où R est la constante universelle des gaz (8,315 J.mol.K⁻¹), T est la température absolue en unités Kelvin. La concentration molaire de l'eau dans la solution est de 55,5 mol.L⁻¹,

L'enthalpie libre (ΔH_{ads}°) a été déduite de la version intégrée de l'équation de *Van't Hoff* [1]

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + constant \quad (V.19)$$

Et par conséquent, l'entropie d'adsorption est calculée par l'équation thermodynamique [11]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (V.20)$$

À partir de l'interception de la Fig V,4 (A) et de l'Éq,V,18, la constante d'équilibre du processus d'adsorption de Na-DDTC et $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ ont été déterminés à différentes températures. La valeur plus élevée de K_{ads} obtenue à 308 K suggère qu'une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion de Na-DDTC se produit à cette température, entraînant la formation d'un film protecteur à l'interface métal/solution, ce qui réduit les attaques chimiques sur le métal. Des valeurs négatives de $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ à toutes les températures testées révèlent que le processus d'adsorption était spontané. Les paramètres thermodynamiques calculés tels que K_{ads} , $-\Delta G_{ads}^{\circ}$, sont répertoriés dans le tableau V.4, Selon plusieurs auteurs [19], il est admis que pour des valeurs de $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ allant jusqu'à -20 kJ.mol⁻¹, le type d'adsorption est la physisorption, tandis que des valeurs inférieures à -40 kJ.mol⁻¹ conduisent à la chimisorption.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Dans notre cas, les valeurs de $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ se situent entre -20 et -40 kJ.mol⁻¹, Cela suggère que l'adsorption de Na-DDTC implique à la fois une adsorption physique et chimique [23].

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de C_{inh} dans le cas du complexe Cd-NaDDTC est une droite (FigV.3 (B)) avec une pente égale à l'unité et un coefficient de corrélation linéaire (R^2) égal à 0,99 ce qui indiquait que l'adsorption de Cd-NaDDTC suit l'isotherme de **Langmuir**. L'ordonnée à l'origine donne la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}), comme représenté dans le tableau V.4.

Tableau V. 4: Paramètres thermodynamiques obtenus à partir d'une étude gravimétrique pour l'adsorption de Na-DDTC et Cd-NaDDTC sur la surface de CS dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M.

Solutions	Temperature (K)	Slope	R ²	$K_{ads} \times 10^{-3}$ (L/mol ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol ⁻¹)
Na-DDTC	293	0,753	0,989	1,278	-27,21
	303	0,854	0,998	2,465	-29,79
	308	0,882	0,998	2,109	-29,88
Cd-NaDDTC	303	1	0,992	239,808	-41,33

Les résultats obtenus indiquent que la valeur de K_{ads} , est supérieure à celle obtenues par le ligand seul, ce qui pourrait être attribué à la présence d'une force forte et importante entre l'adsorbant et l'adsorbé, Plus important encore, la valeur de $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ du complexe Cd-NaDDTC d'environ -40 kJ/mol a conduit au processus de chimisorption. Cela est vraisemblablement dû au transfert d'une paire d'électrons non partagée de molécules organiques vers la surface métallique, formant ainsi une liaison dative.

V.6.1.5 Mécanisme de l'effet synergique

Le paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations de Cd²⁺ dans H₂SO₄ 0,5 M et en présence de NaDDTC à 100 mg/L est déterminé à partir de la relation proposée par **Aramaki et Hackerman** [24]

$$S_p = \frac{1-P_{1+2}}{1-P'_{1+2}} \quad (V.21)$$

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

avec

$$P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2) \quad (V.22)$$

où P_1 est l'efficacité inhibitrice de NaDDTC, P_2 celle de Cd^{2+} et P'_{1+2} celle du cation métallique en combinaison avec NaDDTC déterminée expérimentalement, Les valeurs de S_p sont données dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Paramètre de synergie S_p pour différentes concentrations de Cd^{2+} en combinaison avec 100 mg.L⁻¹ NaDDTC

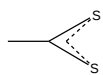
$[Cd^{2+}].10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	P_1 (%)	P_2 (%)	P'_{1+2} (%)	S_p
2	7,07	80,1	63	3,4
4	18,09	86,6	63	3
6	28,77	90,3	63	2,6

Nous constatons que toutes les valeurs de S_p sont supérieures à l'unité, Ce résultat montre que la forte inhibition de la corrosion de l'acier par le mélange (NaDDTC + Cd^{2+}) est due uniquement à l'effet de synergie. En d'autres termes, il est important de souligner qu'Aramaki [25] a expliqué l'effet de synergie soit par adsorption concurrente, soit par adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents de la surface de l'électrode, tandis que dans le second cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre est physisorbé. Si $S_p < 1$, nous sommes en présence d'une adsorption compétitive. Si $S_p > 1$, une adsorption coopérative se produit. Les valeurs obtenues dans cette étude sont bien supérieures à l'unité, ce qui montre une adsorption coopérative entre le NaDDTC et le Cd^{2+} . Ainsi, l'effet synergique peut être expliqué comme suit:

Dans la présente étude, le Na-DDTC pourrait être protoné dans la solution acide, Ensuite, le Na-DDTC protoné et le Cd^{2+} pourraient se fixer à l'acier au carbone XC38 par

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

interaction électrostatique avec la surface chargée négativement, qui est dotée des anions spécifiquement adsorbés SO_4^{2-} sur la surface métallique ($(FeSO_4^{2-})_{ads}$). Lorsque le Na-DDTC s'adsorbe sur la surface du CS, des liaisons de coordination se forment par le transfert partiel d'électrons des atomes d'azote et de soufre non protonés ainsi que des électrons π délocalisés



vers la surface métallique et vers les ions Cd^{2+} , qui ont une grande capacité à former des complexes stables avec le Na-DDTC. Par conséquent, dans le processus d'adsorption, à la fois l'adsorption physique et l'adsorption chimique peuvent avoir lieu.

Notons enfin que l'effet de synergie a été observé également en présence des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} .

V.6. RESULTATS RELATIFS A L'XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour évaluer plus en détail la couche adsorbée à la surface de l'acier au carbone et obtenir des informations sur le mécanisme d'inhibition. Les spectres de large balayage XPS de Na-DDTC pur et de la surface de l'acier au carbone après 2 heures d'immersion dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M avec la concentration optimale de Na-DDTC, sont présentés dans la Figure V.5. Ces spectres indiquent la présence des éléments carbone (C), oxygène (O), azote (N) et soufre (S) dans les deux cas. Le spectre de l'acier au carbone traité avec Na-DDTC présente également des pics de Fe et d'autres éléments.

La détection de Na-DDTC à la surface de l'acier au carbone a été soulignée par l'observation du signal distinct de l'atome de soufre S_{2p} (Fig. V.6 a). Le spectre XPS de Na-DDTC pur a également été acquis, en se concentrant spécifiquement sur le niveau de cœur S_{2p} (Fig V.7.a). L'acier au carbone, lorsqu'il est soumis à de l'acide sulfurique contenant du Na-DDTC, présente un spectre S_{2p} avec un pic prédominant à environ 160 – 174 eV. Le spectre indique l'existence de soufre à la surface de l'acier au carbone. Il convient de noter que ce pic peut être divisé en plusieurs composants constitués de nombreux doublets qui sont indicatifs des différents états d'oxydation du soufre, des liaisons C–S, C=S et de la présence de sulfates [26]. De plus, il convient de noter que le pic principal présente la même localisation que celle rapportée pour le Na-DDTC, ce qui suggère que la présence des espèces soufrées ne joue pas de rôle dans le complexe de coordination de Fe^{3+} . La coordination du Fe se produit très probablement par l'atome d'azote.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Le spectre C1s de la surface de l'acier au carbone, qui a été protégé, est présenté dans la Fig.V.6 (b) et peut être décomposé en trois pics distincts à l'aide de la déconvolution. Le premier pic, qui se situe autour de 287 eV, peut être attribué à la présence d'une liaison C-N et également au carbone dans une liaison C-S [27]. Le deuxième pic à environ 288 eV peut être attribué aux liaisons C-C et C-H [28]. Le pic final, observé autour de 290 eV, peut être attribué à l'atome de carbone du composé $C-N^+$ formé par la protonation de la structure $>N^-$ [29]. Cela pourrait être la source du phénomène de physisorption observé lors de l'investigation thermodynamique. De plus, la présence de différents environnements carbonés sur la surface de l'acier révèle l'adsorption de Na-DDTC. Notez que le pic C1s du Na-DDTC pur présente également trois composants (Fig V.7 (b)).

Les spectres N1s de la surface de l'acier au carbone traité présentent un pic unique situé à environ 398-404 eV (Fig .V.6 c). Ce pic peut être attribué en partie à la présence d'une structure $>N^-$ et à l'atome d'azote étant chargé positivement en raison de la protonation (NH^+) [30].

Le spectre O1s de la surface de l'acier au carbone, après immersion dans une solution contenant l'inhibiteur à une concentration de 0,5 mol/L, peut être analysé pour identifier trois pics principaux, (Fig. V.6 d). Ces pics correspondent à O^{2-} (Fe_2O_3), OH^- ($FeOOH$) et à l'oxygène présent dans l'eau adsorbée [31-32]. De plus, ce spectre XPS montre que l'intensité du pic est plus faible dans le cas du Na-DDTC pur (Fig. V.7 c) par rapport à celle du Na-DDTC acier au carbone traité. La différence observée peut s'expliquer par la formation de $FeOOH/Fe_2O_3$ [33].

Le spectre Fe2p (Fig. IV.6 e) de l'acier au carbone recouvert de molécules de Na-DDTC révèle deux doublets autour de 712 eV ($Fe_2P_{3/2}$) et 726 eV ($Fe_2P_{1/2}$), qui sont indicatifs de Fe^{3+} et confirment l'oxydation de la surface de l'acier [34] comme détecté dans le spectre O1s. La figure indique l'existence d'un petit pic Fe2p à environ 706 eV, ce qui est une caractéristique de Fe_0 [35]. De plus, l'analyse des données XPS de Fe2P pour l'acier au carbone avec un revêtement protecteur, comparée aux données de l'acier dans son état original, comme expliqué précédemment [36], révèle que la solution corrosive contenant du Na-DDTC entraîne une réduction notable de la quantité de Fe_0 au profit d'espèces oxydées telles que Fe_2O_3 et $FeOOH$. Ce résultat suggère que la présence de DDTC dans la solution de H_2SO_4 favorise le processus d'adsorption et la création d'une couche d'oxyde durable et insoluble,

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

améliorant ainsi la résistance de l'acier au carbone à la corrosion dans un environnement de H_2SO_4 à 0,5 M.

En conclusion, les résultats de la XPS fournissent une preuve concluante de l'adsorption des molécules de DDTC sur l'acier au carbone et s'alignent sur l'hypothèse thermodynamique.

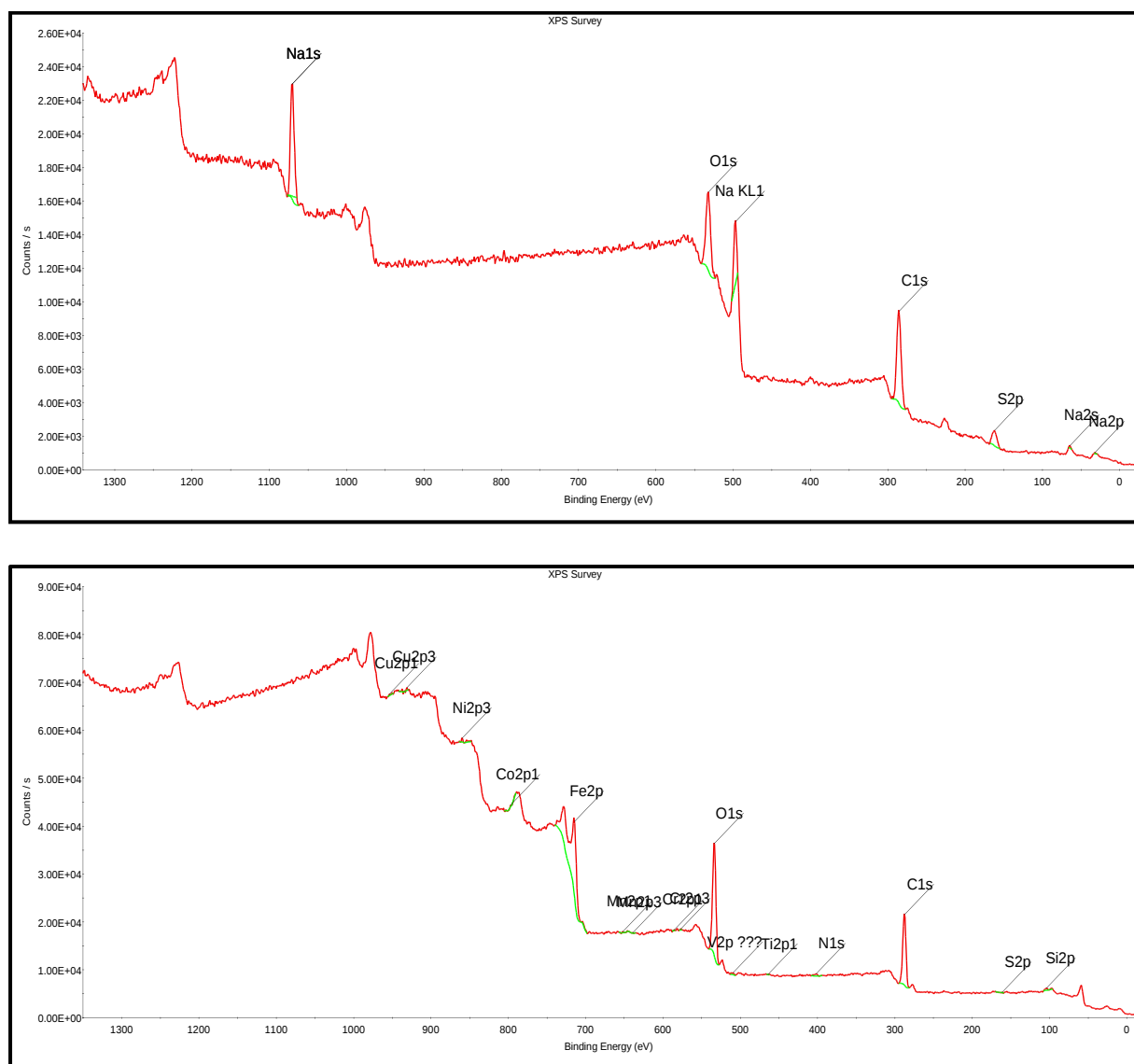
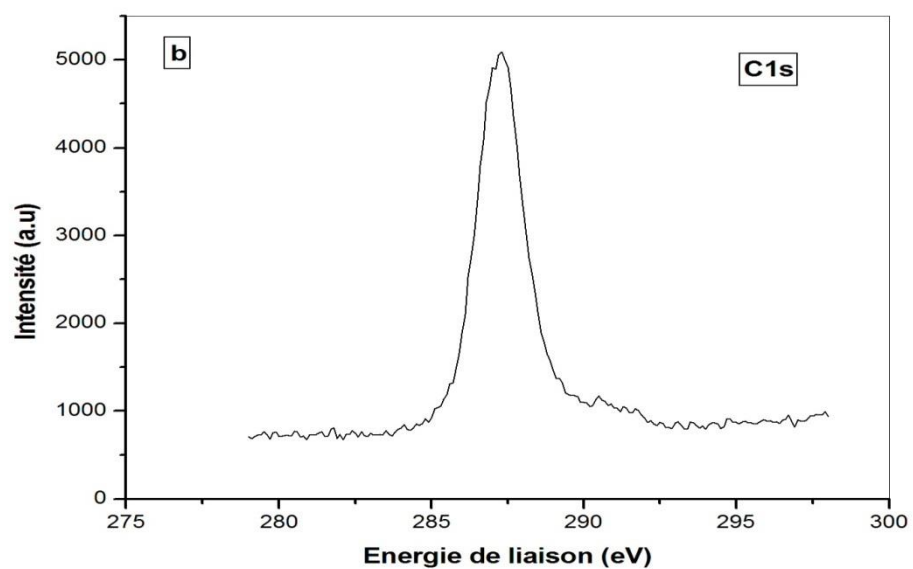
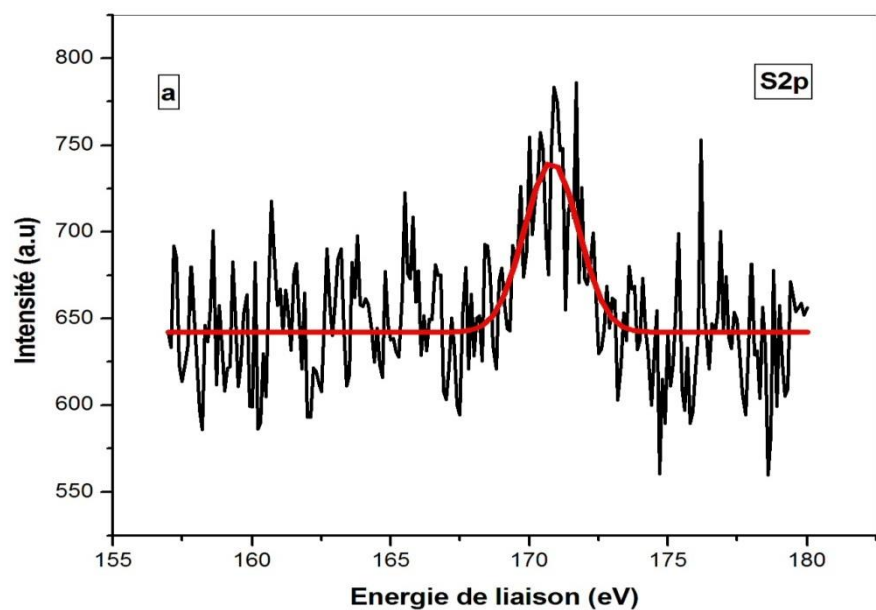
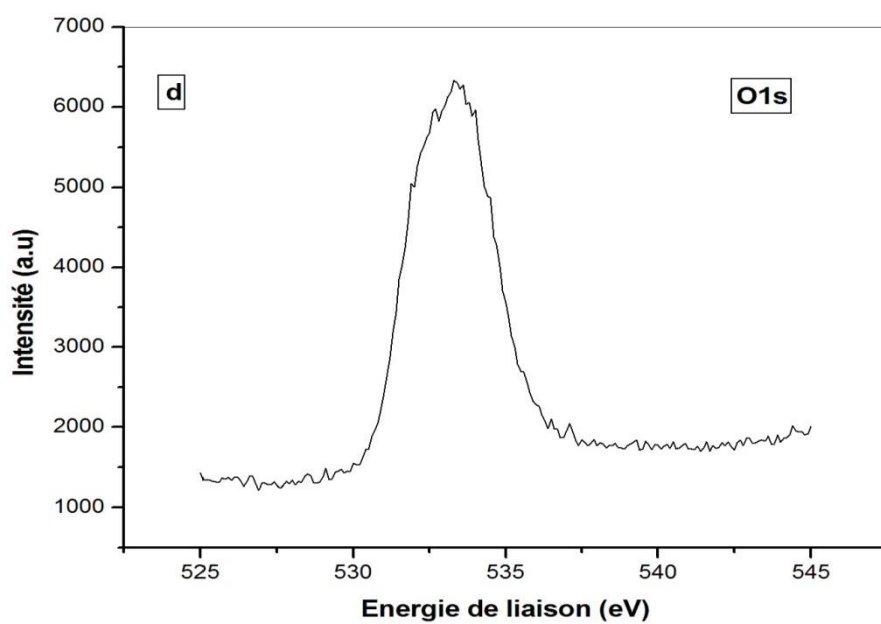
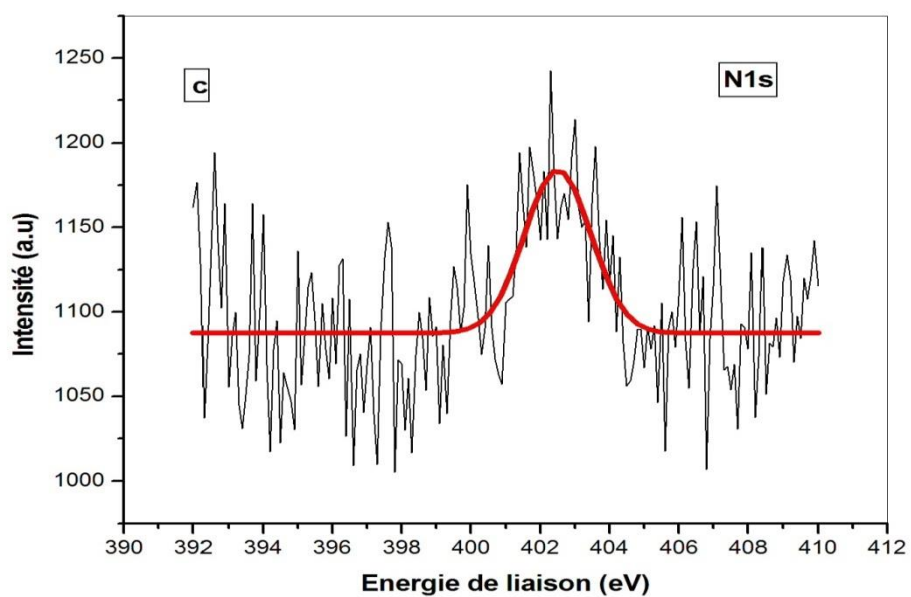


Figure V. 5: Spectre XPS : (a) pour NaDDTC pur ; (b) pour le système : acier doux/ H_2SO_4 0,5M/NaDDTC.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)



Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)



Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

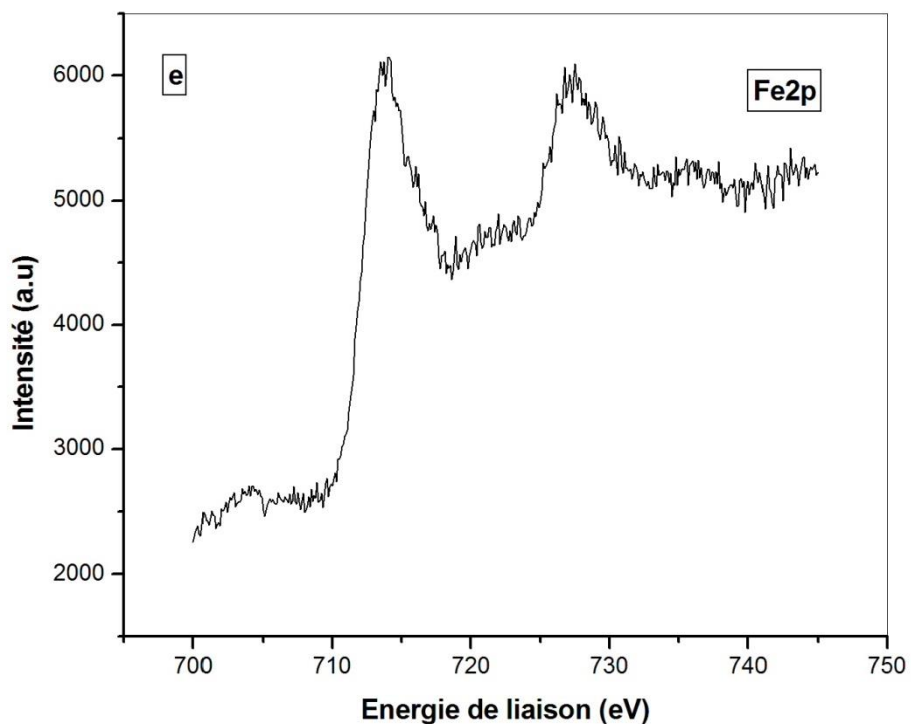
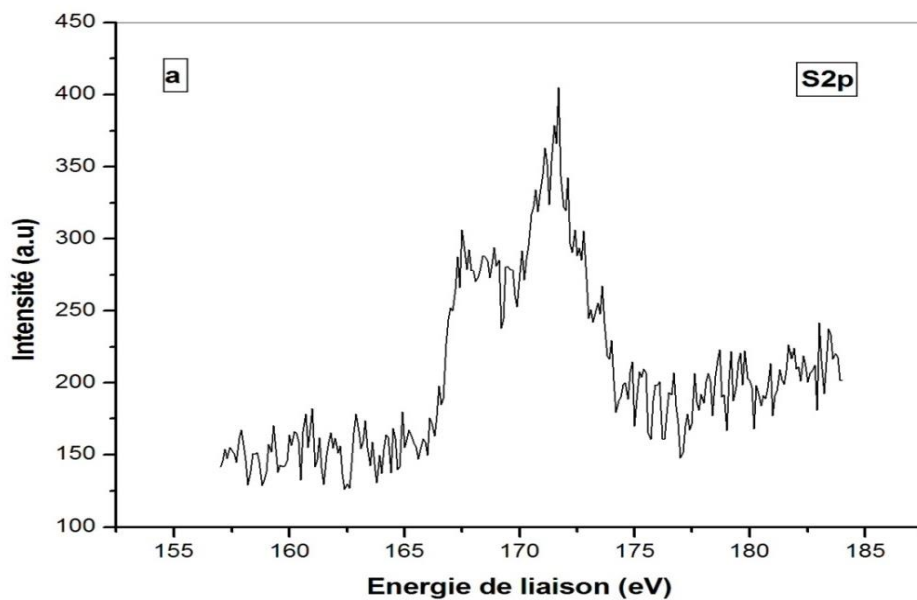


Figure V. 6: Spectre XPS : (a) pour NaDDTC pur ; (b) pour le système : acier doux/ H_2SO_4 0,5M/NaDDTC.



Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

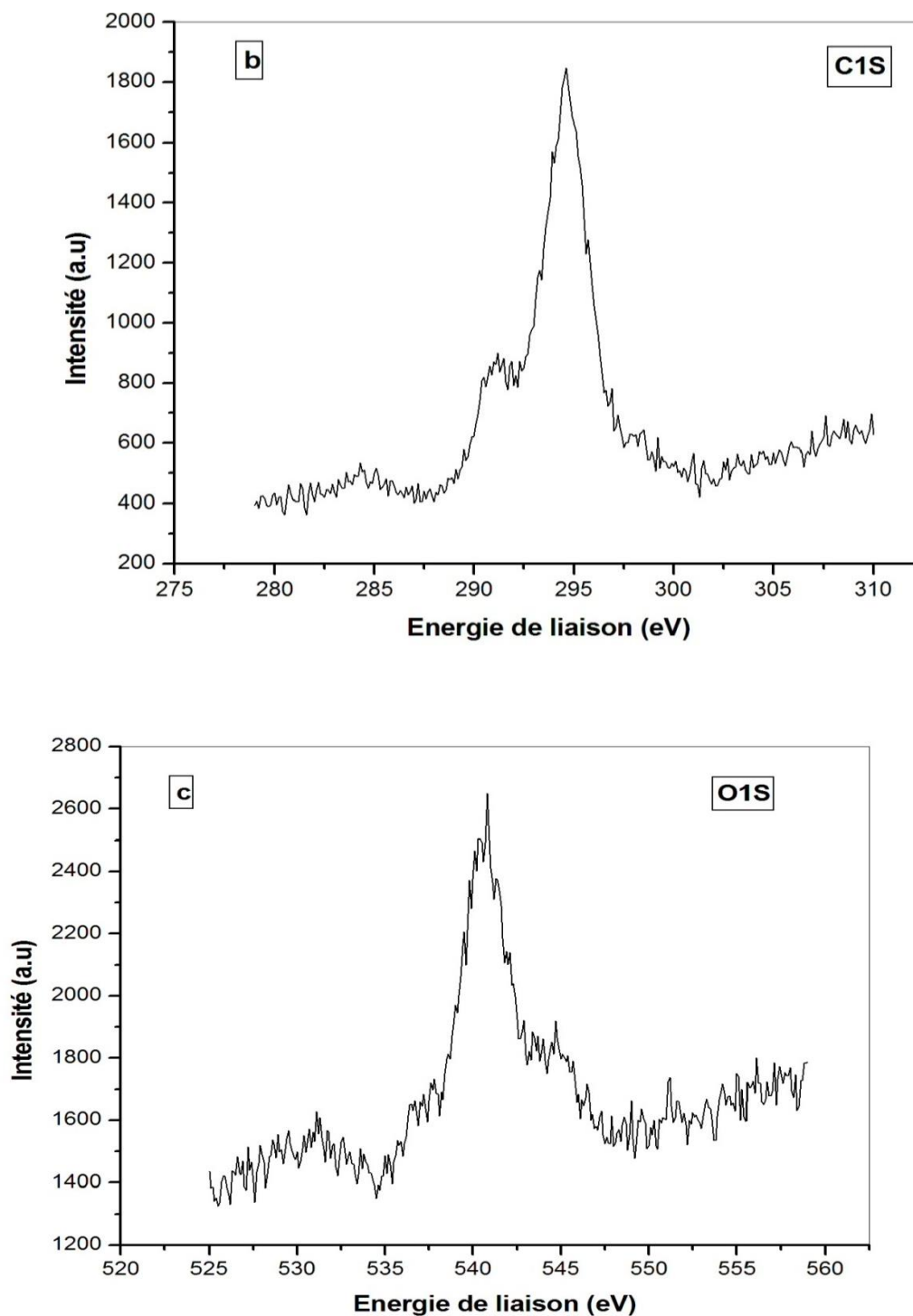


Figure V. 7: Spectres XPS déconvolués a-S2p, b-C1s, c-O1s pour NaDDTC pur

Le tableau suivant présente les valeurs des énergies de liaisons obtenues et ainsi la quantification correspondante de chaque pic.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd^{2+} comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

Tableau V. 6: Valeurs des énergies de liaisons obtenues et la quantification correspondante de chaque pic,

	NaDDTC pur		acier doux/ $H_2SO_4(0,5M)/NaDDTC$	
	Energie de liaison (eV)	Contribution des pics	Energie de liaison (eV)	Contribution des pics
C1s	284,24	C-N/ C-S	287	C-N/ C-S
	291,19		288	(C-C et C-H)
	294,54		290	C-N ⁺
N1s			398-404	N ⁻
S2p	160-174	Sulfure C-S liaison C=S liaison	160-174	Sulfure C-S liaison C=S liaison
O1s	530,6		530	O ²⁻ (Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄)
	540,8		534	FeOOH/Fe(OH) ₃ oxygène adsorbé dans l'eau adsorbé
Fe 2p_{3/2}	-	-	704	Fe ⁰
	-	-	712	Fe ₂ O ₃ /FeOOH
	-	-	726	Fe ³⁺ (l'acier doux oxydé)

V.7 CONCLUSION

Le présent travail a été consacré à l'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion du diéthylthiocarbamate de sodium (NaDDTC) sur un acier XC38. Les données gravimétriques (de perte de poids) indiquent que le NaDDTC agit comme un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier XC38 en milieu acide H_2SO_4 (0,5M). La concentration optimale de NaDDTC est de 500 mg/l avec une efficacité inhibitrice supérieure à 96% pour une durée de 1 heure à 298 K. Cette dernière est augmentée linéairement avec la concentration de NaDDTC et diminue à des hautes températures. L'analyse thermodynamique a révélé que les molécules de NaDDTC s'adsorbent spontanément sur la surface de l'acier XC38 conformément à l'isotherme de Langmuir modifié. Cette étude a également permis de mettre en évidence la nature d'adsorption physisorptive et chimisorptive de NaDDTC sur la surface. L'effet synergique entre le NaDDTC et les ions Cd^{2+} a été aussi évalué. L'addition progressive des concentrations de cadmium à la solution contenant le NaDDTC fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice de NaDDTC. L'étude XPS a produit des résultats qui correspondent bien aux résultats gravimétriques et thermodynamiques indiquant que l'adsorption de NaDDTC sur la surface de l'acier doux implique simultanément une chimisorption et une physisorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Touafri, L., et al., *The Inhibition and Adsorption Processes of L-Cysteine Against the Corrosion of XC 18 Carbon Steel in 2N H₂SO₄*. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2008. **3**(9): p. 688-696.
2. Ismail, K.M., *Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(28): p. 7811-7819.
3. Chang, Y.-J., Y.-T. Chang, and C.-H. Hung, *The use of magnesium peroxide for the inhibition of sulfate-reducing bacteria under anoxic conditions*. Journal of industrial microbiology & biotechnology, 2008. **35**(11): p. 1481.
4. Omar, B. and O. Mokhtar, *Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments*. Arabian Journal of Chemistry, 2011. **4**(4): p. 443-448.
5. Bensajjay, F., et al., *Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl 5-mercapto 1, 2, 3, 4-tetrazole in acidic environments (0.5 M H₂SO₄ and 1/3 M H₃PO₄)*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2003. **50**(6): p. 402-409.
6. Umoren, S., *Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic*. Cellulose, 2008. **15**(5): p. 751.
7. Latha, G. and S. Rajeswari, *Diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor for copper and brass in sea water*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1996.
8. Abdel-Wahaab, S.M. and G.K. Gomma, *Adsorption of thiosemicarbazide on copper cathodes*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1986. **36**(4): p. 185-190.
9. Latha, G. and S. Rajeswari, *Diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor for copper and brass in sea water*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1996. **43**(1): p. 13-16.
10. Zarrok, H., et al., *Weight loss measurement and theoretical study of new pyridazine compound as corrosion inhibitor for C38 steel in hydrochloric acid solution*. Der Pharma Chemica, 2011. **3**(6): p. 576-590.
11. Abdulridha, A.A., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **315**: p. 113690.
12. Villamil, R.F., et al., *Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole*. Journal of Electroanalytical chemistry, 1999. **472**(2): p. 112-119.
13. Ebenso, E.E. and I.B. Obot, *Inhibitive properties, thermodynamic characterization and quantum chemical studies of secnidazole on mild steel corrosion in acidic medium*. International Journal of Electrochemical Science, 2010. **5**(12): p. 2012-2035.
14. Driver, R. and R. Meakins, *Tafel Slopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid Corrosion of Steel*. British Corrosion Journal, 1974. **9**(4): p. 233-237.
15. Salvago, G., L. Magagnin, and M. Bestetti, *Unified approach to localized and general corrosion of stainless steels*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(11): p. 1787-1793.
16. Ichchou, I., et al., *Electrochemical evaluation and DFT calculations of aromatic sulfonohydrazides as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in acidic media*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1198**: p. 126898.
17. Oguzie, E., G. Onuoha, and A. Onuchukwu, *Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2 M sulphuric acid solution by methylene blue dye*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **89**(2-3): p. 305-311.
18. Chakrabarty, C., M. Si, and P. Yadav, and C. V. Agarwal. Trans. SAET, 1983. **18**: p. 15.
19. Oguzie, E., et al., *Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **87**(2-3): p. 394-401.
20. Mounir, L., *Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide*, These de doctorat, 2005.

Chapitre V : Utilisation du Na-DDTC seul et en présence des ions Cd²⁺ comme inhibiteur de corrosion d'un acier de au carbone (XC38)

21. Mohanapriya, N., M. Kumaravel, and B. Lalithamani, *Theoretical and Experimental Studies on the Adsorption of N-[(E)-Pyridin-2-ylmethylidene] Aniline, a Schiff Base, on Mild Steel Surface in Acid Media*.
22. Gomma, G.K., *Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid*. Materials Chemistry and Physics, 1998. **55**(2): p. 131-138.
23. Yurt, A., S. Ulutas, and H. Dal, *Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases*. Applied Surface Science, 2006. **253**(2): p. 919-925.
24. Aramaki, K. and N. Hackerman, *Inhibition mechanism of medium-sized polymethyleneimine*. Journal of the electrochemical society, 1969. **116**(5): p. 568.
25. Aramaki, K., *Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate*. Corrosion Science, 2002. **44**(4): p. 871-886.
26. Olsson, C.A., et al., *An XPS study of the adsorption of organic inhibitors on mild steel surfaces*. Corrosion Science, 2000. **42**(7): p. 1197-1211.
27. Bentiss, F., et al., *Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3, 5-diphenyl-4H-1, 2, 4-triazole*. Applied Surface Science, 2000. **161**(1-2): p. 194-202.
28. El Faydy, M., et al., *Corrosion inhibition performance of newly synthesized 5-alkoxymethyl-8-hydroxyquinoline derivatives for carbon steel in 1 M HCl solution: experimental, DFT and Monte Carlo simulation studies*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018. **20**(30): p. 20167-20187.
29. Watts, J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chapter, 2003. **5**: p. 149-156.
30. Chastain, J. and R.C. King Jr, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992. **40**: p. 221.
31. Temesghen, W. and P. Sherwood, *Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2002. **373**: p. 601-608.
32. Babić-Samardžija, K., et al., *Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion*. Langmuir, 2005. **21**(26): p. 12187-12196.
33. Attou, A., et al., *Experimental studies and computational exploration on the 2-amino-5-(2-methoxyphenyl)-1, 3, 4-thiadiazole as novel corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **604**: p. 125320.
34. Di Castro, V. and S. Ciampi, *XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films*. Surface science, 1995. **331**: p. 294-299.
35. Lim, A. and A. Atrens, *ESCA studies of nitrogen-containing stainless steels*. Applied Physics A, 1990. **51**: p. 411-418.
36. Benali, O., et al., *Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄*. Applied Surface Science, 2007. **253**(14): p. 6130-6139.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion generale

CONCLUSION GENERALE

Les techniques électrochimiques occupent une place particulière à cause de leurs larges applications que ce soit dans le domaine organique ou minéral.

Les techniques voltampérométriques sont très adaptées à l'analyse qualitative et quantitative ; elles sont utilisées en particulier dans les domaines pharmaceutiques, alimentaires, de la galvanoplastie. Elles concernent également l'analyse en solution des métaux, des molécules organiques, inorganiques, organométalliques et aussi des molécules d'intérêt biologique ou biochimique.

Le but de notre travail a été l'étude de la complexation de quelques métaux lourds (cadmium, zinc et plomb) par le diéthyledithiocarbamate en faisant appel à deux méthodes ; l'une voltampérométrique et l'autre spectroscopique.

Les principaux résultats obtenus peuvent être présentés comme suit:

- La technique de voltamétrie cyclique a permis de vérifier la réversibilité des systèmes (ligand –métal).
- La méthode voltampérométrique a été utilisée dans le but de déterminer les constantes de stabilité des différents systèmes ligand-métal sous étude, l'électrode étant une électrode de mercure pendante (*HMGE*). Deux types d'électrolyte support KNO_3 et NaClO_4 ont été employés. Des déplacements des potentiels de pic vers des valeurs plus négatives comparativement à l'ion métallique seul témoignent de la formation de complexes entre les ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et le Na-DDTC.
- La constante de formation et aussi le nombre de ligands des complexes métalliques formés sont déterminés par l'utilisation de l'équation de Lingane sous ses deux formes (simple et étendue). Les valeurs très élevées des constantes de formation et des nombres de coordination montrent une très grande affinité entre le Na-DDTC et les ions métalliques étudiés.
- La technique spectroscopique UV-Visible est également utilisée pour vérifier et comparer les valeurs des constantes de stabilité des complexes métalliques formés et de leur nombre de coordination à celles obtenues par voie électrochimique. En effet, il a été montré que le ligand diéthyledithiocarbamate de sodium (NaDDTC) se complexe avec les ions métalliques (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) en utilisant la méthode de *Job* ou la méthode des variations continues.

Conclusion generale

- Cette méthode donne des valeurs comparables à celle obtenus par la technique voltampérométrie (DPV).
- On a observé que les constantes de stabilité sont moins grandes dans l'électrolyte support KNO_3 que dans NaClO_4 ce qui montre que le type d'électrolyte a une certaine influence sur la complexation.
- Le DDTC se complexe avec les ions métalliques dans une zone de pH comprise entre 6,5 et 7,5 c'est-à-dire un milieu moyennement neutre. Le choix de cette zone de pH est dicté par le fait que le ligand est dégradé dans les milieux acides et qu'il y a formation des hydroxydes insolubles dans les milieux basiques.
- L'étude de l'influence de la nature de solvant sur la formation des complexes métalliques en utilisant deux mélanges binaires de solvants (acétonitrile/eau) et (DMF/eau) a montré que la variation du volume du solvant dans l'eau change la valeur de constante de stabilité ce qui confirme que la variation de tout facteur inhérent au solvant peut affecter les résultats obtenus.

Concernant l'effet inhibiteur de corrosion du NaDDTC seul et en présence de l'ion cadmium, les résultats obtenus par la méthode gravimétrique nous permettent de dire que:

- Le diéthylthiocarbamate de sodium est un bon inhibiteur dans le milieu agressif H_2SO_4 0,5M. Son efficacité inhibitrice varie avec la température et atteint respectivement 96,4%, 97% et 92 % à 293, 303 et 308.
- L'adsorption des molécules de NaDDTC sur l'acier XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir.
- Les hautes températures ont une influence négative sur l'efficacité inhibitrice de corrosion.
- Les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ calculées indiquent que le processus d'adsorption est simultanément une physisorption et une chimisorption.
- Des effets de synergie ont été observés entre le NaDDTC et l'ion métallique Cd^{2+} . L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'ion métallique pour atteindre 99,7% à 10^{-4} mol/l de Cd^{2+} .
- La grande valeur de K_{ads} de l'adsorption de NaDDTC sur la surface du XC38 en présence des ions Cd^{2+} susceptibles de former un complexe par rapport à celle relative

Conclusion generale

à l'adsorption du NaDDTC seul met en évidence l'effet de synergie entre les deux espèces.

- Les mécanismes d'adsorption déduits de l'étude thermodynamique sont confirmés par la technique XPS. Les deux techniques semblent être en bon accord.

Comme perspectives d'avenir, nous souhaitons que notre travail sera poursuivi par l'étude de l'effet du NaDDTC seul et en présence d'autres ions métalliques susceptibles de former des complexes avec lui et ceci en faisant appel à d'autres techniques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, la voltamétrie...

Study of Cadmium Complexation with Na-DDTC by Voltammetry and Spectrophotometric Method and its Application in Corrosion Inhibition

Djamila Hammoum, Lahcène Larabi* and Yahia Harek

Laboratory of Analytical Chemistry and Electrochemistry, Department of Chemistry,
Tlemcen University, Tlemcen, Algeria

*Corresponding author: larabi_lahcene@yahoo.fr

Received 20/01/2024; accepted 18/04/2024
<https://doi.org/10.4152/pea.2026440104>

Abstract

Stoichiometry and β of Cd(II)/Na-DDTC complex were herein determined by DPV, employing Lingane's equation in a simple and extended form. Ionic strength was kept constant by using NaClO₄ and KNO₃ as SE. All measurements were performed at a constant T of 298±1 K. The approximation of all possible Lingane's equations was established. According to obtained results, it was concluded that the equation should be used in its extended form. In KNO₃ and in NaClO₄, q was found to be 5 and 6, and β logarithms were found to be 21.20 and 24.47, respectively. Spectrophotometric study was also performed to determine stoichiometry and β of Cd(II)/Na-DDTC complex in the same SE. Data indicated that Na-DDTC should be combined with Cd in molar ratios of 1:5 (ML₅), in KNO₃, and of 1:6 (ML₆), in NaClO₄. β logarithms were calculated to be 22.26 and 23.94, in KNO₃ and NaClO₄, respectively. IE(%) of Na-DDTC as an ecofriendly CI for CS in 0.5 M H₂SO₄ medium was also investigated using WL measurements. Experimental results showed that IE(%) increased with higher inhibitor's Ct. The inhibitor's adsorption onto the CS surface obeyed Langmuir's isotherm, and it proceeded by both physisorption and chemisorption modes. ΔG_{ads} was determined. The effect of Cd²⁺ addition, which formed a complex with Na-DDTC, was also studied.

Keywords: β ; CI; DPV; Job's method; Na-DDTC.

Introduction•

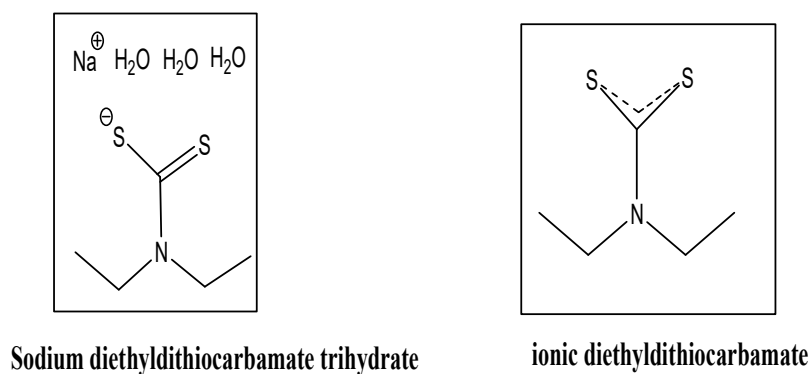
A broad range of complexes used in industries, pharmaceutical processes, agriculture and medicinal chemistry has garnered significant interest in recent years. DTC are a class of organic chemicals that have been extensively used in the field of fine organic synthesis, particularly in the production of pesticides, herbicides and fungicides [1]. Due to the elevated electron density of S atom in these ligands, and to the existence of active sites with C=S and C-S bonds, DTC are able to create insoluble complexes, and provide stability to metal ions in various oxidation states [2-4]. Recently, it has been found that metal-DTC complexes enhance cytotoxic action mechanisms [5-7], and are able to stimulate the growth of tumor cells [8, 9].

•The abbreviations and symbols definition lists are in pages 62-64.

Furthermore, they have been employed as chemotherapeutic agents. DTC also hinders the corrosion process, due to the existence of N and S as electronegative elements [10]. The substance is adsorbed onto the metal surface, creating a protective layer that prevents corrosion, at certain areas [11]. Recent studies have shown that Na-DDTC is a very effective, secure and cost-effective CI for metals in aggressive environments [12-16]. [12] have assessed the IE(%) of Na-DDTC on CS corrosion in a HCl solution, by employing Tafel polarization and electrochemical impedance techniques. Data indicated that the ligand was an effective CI, despite its tendency to expedite the anodic process.

Various analytical approaches are employed to synthesize, analyze and characterize these substances. Electrochemical analysis is a crucial method for characterizing DTC complexes. This methodology has several key benefits, including rapid analysis speed [17], excellent selectivity and sensitivity, a low detection limit, relative simplicity and less equipment costs than those of other methods [18, 19]. Additionally, its reproducibility is enhanced by the use of a renewable surface electrode [20]. Among these electroanalytical approaches, polarography is widely regarded as a productive and adaptable technique to investigate complexes in solutions. For many metal-ligand systems, it is possible to determine the degree of formation, distribution and β of all species present [21].

In continuation of previous researches in the field by the authors of this study, Na-DDTC was herein used as a ligand to coordinate with Cd ion. Its general chemical formula is $C_5H_{10}NS_2Na$. Na-DDTC's chemical structure is shown in Scheme 1.



Scheme 1: Molecular structure of Na-DDTC.

Herein, β and stoichiometry of Cd-Na-DDTC complex were calculated, by using classical and extended Lingane's equations in two different SE (KNO_3 and $NaClO_4$). Then, the results were compared to those of spectrophotometric techniques like Job's method. Finally, the complex was employed as CI for CS in a H_2SO_4 medium.

Materials and methods

Stock solutions preparation

$NaClO_4$ was obtained from Fluka. KNO_3 , Cd and $CdCl_2 \cdot H_2O$ (Fw: atomic absorption standard (98%)) were purchased from Aldrich.

The 5.10^{-3} M Cd^{2+} reference solution was prepared by weighing out the required amount of $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and dissolving it in 100 mL Milli-Q® water.

The 10^{-5} M Cd^{2+} solution used in this study was prepared by diluting 5.10^{-3} M Cd^{2+} with 10 mL 0,1 M KNO_3 or 0,1 M NaClO_4 in the polarographic cell.

Na-DDTC (Fw: 225.331) was purchased from Sigma Aldrich. Na-DDTC solutions with Ct from 1.10^{-4} to 3.10^{-4} M were prepared by weighing out their required amounts and dissolving them in the same solution of 0.1 M KNO_3 or 0.1 M NaClO_4 , as those used for preparing the Cd^{2+} solution.

H_2SO_4 (Fw: 98.08, purity of 99.99%) used in WL measurements was purchased from Sigma Aldrich.

Equipments

DPV measurements were performed using a Trace-Lab50 from Radiometer, which included a polarographic analyser (Pol150) and stand (MDE150), monitored by Trace Master 5 software. These measurements were carried out using a conventional three-electrode system. The working electrode was a HMDE, with a capillary diameter of 70 μm . Potential's values were expressed vs. an Ag/AgCl (3 M KCl) electrode separated from the test solution by a salt bridge containing the solvent/SE. The auxiliary electrode was a Pt wire.

Spectrophotometric measurements were performed on a UV-visible Thermo Electron Corporation Nicolet Evolution 100 device, using a matched 10 mm quartz cell.

The pH measurements were carried out employing a pH-meter from Denver Instrument Company.

Electrochemical method

In DPV experiments, the pulse duration was programmed to 0.04 s, and the scan rate was 125 mV/s. Initial and final potential's values were -400 and -700 mV, respectively. A 10 mL SE was placed in the polarographic cell. A magnetic stirrer provided the convective transport. Pure N_2 was bubbled through the experimental solution to remove dissolved O_2 . Data were analyzed using Lingane's equations.

Lingane's equation

For the reaction denoted as $\text{M}^{m+} + q\text{L} \rightarrow (\text{ML}_q)^{m+}$ (where M is a metal with a charge of m^+ and L is a neutral ligand with a stoichiometric coefficient of q), the polarographic half wave or E_p shifts more negatively with higher Ct of Na-DDTC added to Cd ion solution. Lingane's [22] classical equation is derived in Eq. (1), to calculate β , when activity coefficients were not considered.

$$\Delta E_p = \frac{2.303RT}{nF} \log \beta + q \frac{2.303RT}{nF} \log C_L \quad (1)$$

where n value of was = 2. This equation has been successfully applied by several researchers for determining β and the ligand's stoichiometric coefficient complexation reactions [22, 23].

Extended Lingane's equation

If the current's effect is included, the classical Lingane's equation should be extended as follows [24, 25] in Eq. (2):

$$\Delta E_p = \frac{2.303RT}{nF} \log \left[\frac{I_{MLq}}{I_M} \frac{\gamma_{MY_L^q}}{\gamma_{MLq}} \beta_{MY_L^q} C_L^q \right] \quad (2)$$

This equation can only be applied when the system involves a complex highly stable.

Spectrophotometric method

For determining stoichiometry and K_f , A of a series of metal salt and ligand mixtures was initially measured at 298 K. Then, in order to perform β variation with changes in T, A shifts at different T were studied.

Data were analyzed using Job's method, also called CVM, which was selected, since it is easy, simple and commonly employed [26] to determine anions and organometallic compounds, and to help understand ligands/metal action modes [26-28]. In analytical chemistry, it is mainly used to determine the stability of a complex, its K_f and composition. Optical measurements were employed to study a system with two or three components.

The procedure included making a volume of 2 mL metal complex solutions with different Ct of Cd ions and ligands (Table 1).

Table 1: Metal complex solutions containing different Ct of Cd ions and ligands.

Sr. no of solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cd ion volume (mL)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Na-DDTC volume (mL)	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0

Then, the sum of the Ct from Cd^{2+} was calculated by Eq. (3):

$$C_L + C_M = Ct \text{ (constant)} \quad (3)$$

The optical densities of the solutions, prepared in the previous step, were determined at the wavelength of a light strongly absorbed by Cd-Na-DDTC. The metal-ion and the ligand did not absorb at this wavelength.

A was plotted against $f_L (= C_L / Ct)$. This plot is referred to as a Job's plot. For calculating the Ct of Cd-Na-DDTC, Eq. 3 was rewritten as Eq. (4):

$$\frac{C_M}{Ct} + \frac{C_L}{Ct} = 1 \quad (4)$$

Since, as in Eq. (5):

$$\frac{C_L}{Ct} = f_L \quad (5)$$

Eq. (4) can be reduced to Eq. (6):

$$\frac{C_M}{Ct} = 1 - f_L \quad (6)$$

From Eqs. (5) and (6) q can be obtained in Eq. (7):

$$q = \frac{C_L}{C_M} = \frac{f_L}{1-f_L} \quad (7)$$

Job's diagram, as shown in Fig. 6, consists of two straight lines intersecting at A_0 , at a given value of f_L , which indicates Cd:Na-DDTC ratio in ML_q .

Once q was determined, K_f was calculated [29, 30] by Eqs. (8) and (9):

$$M + qL \leftrightarrow ML_q \quad (8)$$

$$K_f = \frac{[ML_q]}{[M][L]^q} \quad (9)$$

A was plotted at $\lambda_{\max}$ vs. f_L , in order to obtain Job's diagram. A and f_L were given by Eqs. (10) and (11):

$$A = A_{ML} - (\epsilon_L C_L + \epsilon_M C_M) \quad (10)$$

$$f_L = \frac{C_L}{(C_M + C_L)} \quad (11)$$

The deviation from A_0 values was due to Cd-Na-DDTC's complex dissociation. Thus, β was determined from theoretical lines deviations (Fig. 6). $A_{\max}$ denoted A value at the highest point on the experimental curve, indicating the maximum amount of the complex formed with a dissociation degree (α). A_0 represents absorbance value, where the theoretical straight lines intersected due to the complex, when its maximum Ct was formed, with a value of $\alpha = 0$. A_α represents the absorbance value of the complex's dissociated part, which is the difference between A_0 and $A_{\max}$. In order to quantify β , it was imperative to determine α , which was calculated by employing Eq. (12):

$$\alpha = \frac{A_0 - A_{\max}}{A_0} \quad (12)$$

At equilibrium, Eq. (13) is as follows in Eq. (14):

$$C_{MLq} = (1 - \alpha)C ; C_M = \alpha C ; C_L = q\alpha C \quad (13)$$

So, K_f was given by:

$$K_f = \frac{(1-\alpha)}{q^q \times \alpha^{q+1} \times C^q} \quad (14)$$

CI study

Corrosive solution

0.5 M H_2SO_4 was used as an aggressive solution, prepared by diluting a 99.99% analytical reagent grade with ultra-pure water.

For WL measurements, 100 mL of the test solution were used, and the Ct of the studied inhibitors varied from 50 to 500 mg/L.

WL measurements

Rectangular samples of CS XC38 (AFNOR/Euronorm: C35E CS and US specification: SAE1035), of $3 \times 1.4 \times 0.25$ cm, were obtained by cutting plates with the chemical composition (wt.%): C = 0.37%, S = 0.016%, Cr = 0.077%, Mn = 0.68%, Si = 0.23%, Ti = 0.011%, Ni = 0.059%, Co = 0.009%, Cu = 0.160% and remainder iron (Fe), which were used for WL measurements. The samples were gradually polished with 200 to 1200 grade emery paper, with a pitch of 200. They were rinsed with double distilled water, degreased, washed thoroughly with double distilled water, dried in a stream of hot air, and weighed. Then they were immersed

in the test aggressive solution without and with inhibitor, at different Ct, for 1 h, at T in the range from 298 to 323 K. At the end of the test period, the samples were withdrawn, cleaned with water, dried and reweighed. All measurements were repeated at least thrice, to ensure the results reproducibility.

The measured CR ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$) was determined using Eq. (15):

$$v = \frac{m_0 - m_1}{At} \quad (15)$$

where m_0 and m_1 are the weight of samples before and after immersion, respectively, t is immersion time (1 h) and A is the samples' total exposed surface area.

According to several authors [31-33], IE(%) may be calculated using Eq. (16):

$$\text{IE}(\%) = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (16)$$

where v_0 and v denote average WL in a H_2SO_4 solution without and with inhibitor, respectively.

Results and discussion

Voltammetric behavior

β of Cd-Na-DEDTC complex was calculated by DPV. KNO_3 and NaClO_4 solutions were tested as SE, with an ionic strength of 0.1 M, at 298 K.

Under these conditions, 10^{-5} M Cd^{2+} showed a peak at about -500 mV, without the ligand. With Na-DEDTC added, at different Ct, to the Cd ion, its E_p shifted towards more negative values than those of the simple and free states. DPV values of Cd^{2+} in different Ct of Na-DDTC are shown in Figs. 1 and 2.

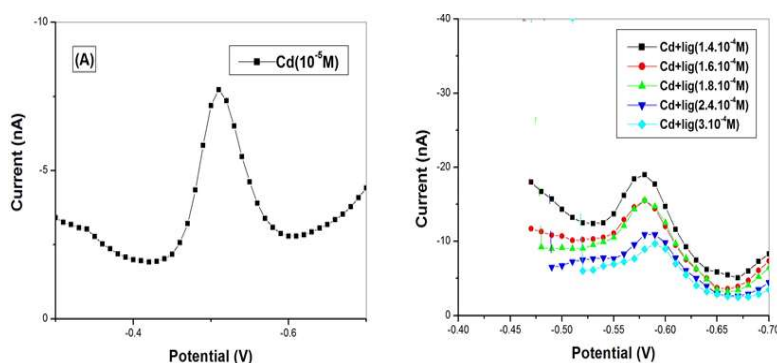


Figure 1: DPV of- (A) 10^{-5} M Cd^{2+} and (B) different Ct of Na-DDTC in 0.1 M NaClO_4 .

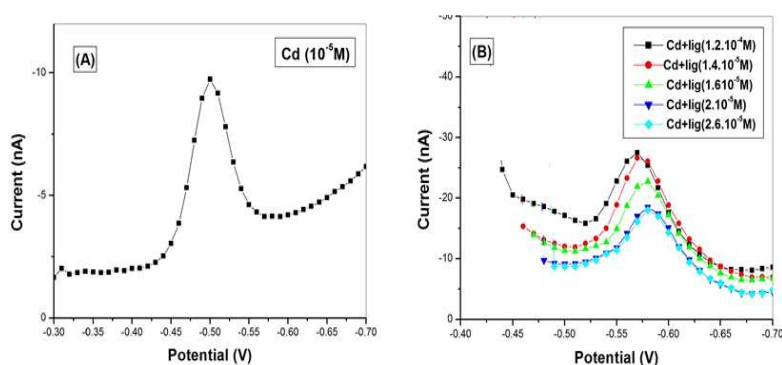


Figure 2: DPV (A) without and (B) with Na-DDTC, at different Ct in 0.1 M KNO_3 .

This significant displacement was used to determine β and q , using simple and extended Lingane's equations. The obtained results are listed in Tables 2 and 3.

Table 2: ΔE_p vs. Ag/AgCl and peak current of a 10^{-5} M Cd^{2+} solution as a function of the Ct from Na-DDTC with 0.1 M NaClO_4 .

Ct of Na-DDTC (M) $\times 10^4$	E_p (V)	I_p (nA)	$\log C_L$	$\log I_M/I_{ML}$	ΔE_p (V)	$A_L \times 10^5$ (M)	$\log A_L$
0	0.52	5.763					
1.4	0.57	14.864	3.853	-0.411	0.05	9.99	4.000
1.6	0.58	11.843	3.795	-0.312	0.06	11.42	3.942
1.8	0.59	11.268	3.744	-0.291	0.07	12.85	3.891
2.4	0.60	7.866	3.619	-0.135	0.08	17.13	3.766

Table 3: ΔE_p vs. Ag/AgCl and peak current of a 10^{-5} M Cd^{2+} solution as a function of the Ct from Na-DDTC with 0.1 M KNO_3 .

$C_L \times 10^4$ (M)	E_p (V)	I_p (nA)	$\log C_L$	$\log I_M/I_{ML}$	ΔE_p (V)	$A_L \times 10^5$ (M)	$\log A_L$
0	0.51	9.798					
1.2	0.56	27.510	3.920	-0.448	0.05	8.56	4.067
1.4	0.57	26.310	3.853	-0.428	0.06	9.99	4.000
1.6	0.58	22.680	3.795	-0.364	0.07	11.42	3.942
2.0	0.59	18.610	3.698	-0.278	0.08	14.28	3.845
2.6	0.60	17.00	3.585	-0.239	0.09	18.56	3.731

β values of Cd-Na-DDTC complex obtained from Eq. 1 were equal to 17.52 for KNO_3 and 20.2 for NaClO_4 . The values of q were 4 in KNO_3 and 5 in NaClO_4 . The values obtained from Eq. 2 for $\log \beta$ were 21.20 and 24.48, in KNO_3 and NaClO_4 , respectively. Those of q were 5 in KNO_3 and 6 in NaClO_4 . Thus, it is noted that there was a significant difference in the results obtained by Eqs. (1) and (2), which seems to be due to the change in peak intensity.

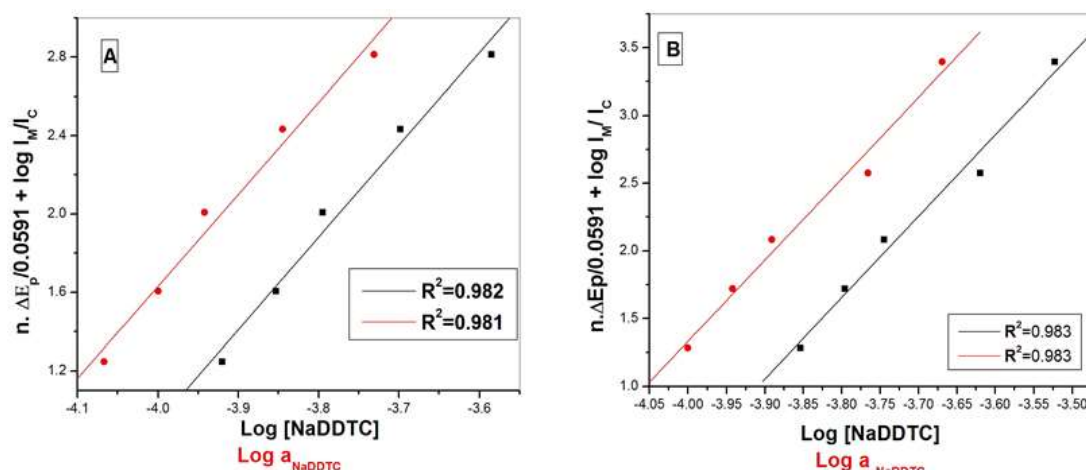
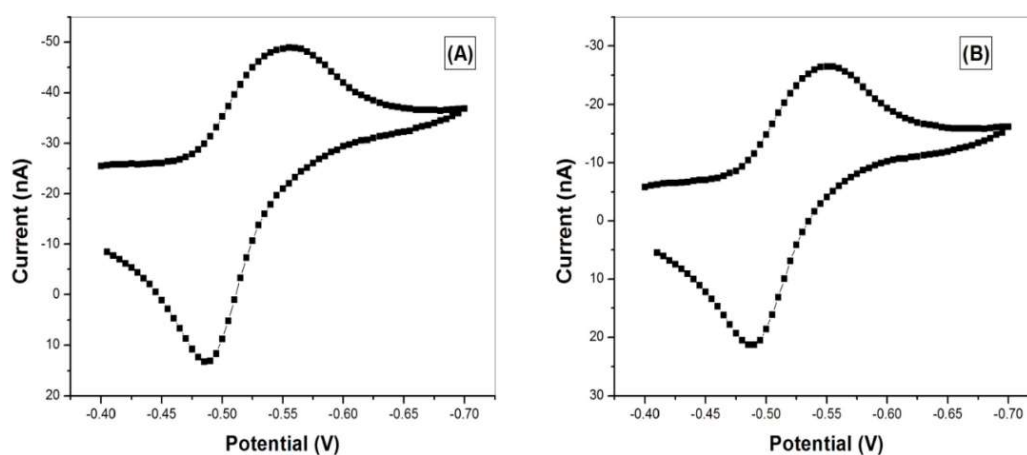
Validity of approximation

In this step, the same approximations that were used by [34] were adopted. Lingane's equation was applied by considering Na-DDTC's activity instead of its Ct. Ionic strength was considered 0.1 M, and the ligand's activity coefficient was found to be 0.714. Thus, obtained results are given in Table 4, which shows that $\log \beta$ on KNO_3 and NaClO_4 originated errors of -0.75 and -3.59%, respectively. Concerning q , on KNO_3 and NaClO_4 , 0.064% and 0.00%, respectively, were obtained. That is why it was concluded that Lingane's equation should be used in its extended form, and that the approximation $\gamma_{MX}\gamma_L^q/\gamma_{ML} = 1$ was not favorable. Thus, and still in agreement with [34], q and $\log \beta$ values were obtained by plotting $n\Delta E_p/0.059 + \log(I_M/I_{ML})$, as an activity's function (Fig. 3). In this context, even if ΔE_p remains constant, β and q can be calculated by plotting $\log(I_M/I_{ML})$ as $\log C_L$'s function [35].

Cd^{2+} reversibility in Na-DDTC presence was verified by DPV. As Fig. 4 shows, according to $E_{pa} - E_{pc}$, values were close to 30 mV, and to I_{pa}/I_{pc} , were near to unity. This indicated that the system, including the cation with Na-DDTC, was reversible. A similar result was found by [36], who have studied complexation reactions of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Tl^+ metal cations by 5,7- diiodo-8-hydroxyquinoline in non-aqueous solvents.

Table 4: Results of q and $\log \beta$ determination for Cd-Na-DDTC calculated from DPV at 298 K.

Extended Lingane's equations	KNO ₃			NaClO ₄		
	q	$\log \beta_N$	R^2	q	$\log \beta_N$	R^2
$n \cdot \Delta E_p / 0.0591 + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log C_L)$	4.94	21.20	0.988	6.005	24.47	0.982
$n \cdot \Delta E_p / 0.0591 + \log \frac{I_M}{I_{ML}} = f(\log a_L)$	4.94	21.36	0.988	6.005	25.35	0.982

**Figure 3:** Linear dependence of ΔE_p on Na-DDTC activity and C_L in - (A) KNO₃ and (B) NaClO₄.**Figure 4:** DPV of 10^{-5} M Cd²⁺ with 10^{-4} M Na-DDTC in- (A) 0.1 M KNO₃ and (B) 0.1 M NaClO₄; scan rate of 125 mV/s, at 25 °C.

Spectrophotometric behavior

The obtained results of β and q in both SE were checked using spectrophotometric technique. Electronic spectra of Na-DDTC and Cd(II) complex in KNO₃ are shown in Fig. 5. When Cd²⁺ ion was added to Na-DDTC in the KNO₃ solution, two absorption peaks were seen. The first, at $\lambda_{\max} = 256$ nm, corresponds to $n\text{-}\pi$ transition of S-C=S, and the second, at $\lambda_{\max} = 280$ nm, is assigned to the intraligand $\pi\text{-}\pi^*$ transition of N-C-SS. S absorption was determined [37, 38]. In perchlorate salts, the first absorption peak appeared in the same place, while a 20 nm bathochromic shift occurred at 300 nm.

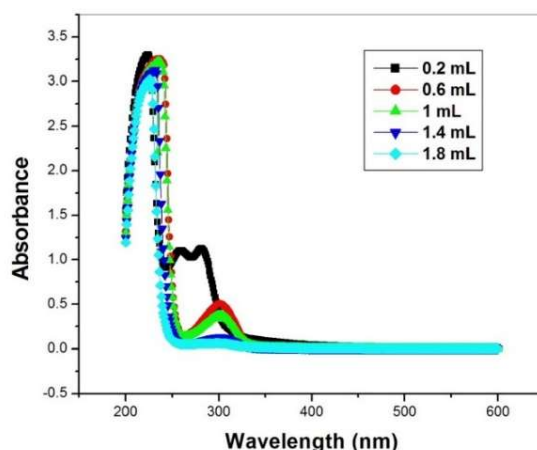


Figure 5: Cd-Na-DDTC absorption spectra in a solution with decreasing Na-DDTC, increasing CS and constant total Ct in 0.1 M NaClO₄, at 298±0.1 K.

According to the results in Tables 5 and 6, Job's diagrams were drawn by plotting absorbance as f_L function, at 280 nm and 300 nm, in KNO₃ and NaClO₄ solutions, respectively. β and q were derived from Eqs. (7) and (14).

Table 5: Spectrophotometric data for Cd-Na-DDTC system in the 0.1 M KNO₃ solution, with pH of 7.5, at different T.

[Cd ²⁺] x 10 ⁵ (M)	[Na-DDTC] x 10 ⁵ (M)	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	$\frac{A}{(\lambda_{\max} = 280 \text{ nm})}$		
			298 K	313 K	323 K
0	10.0	1	-	-	-
0.5	9.5	0.95	0.597	0.542	0.516
1.0	9.0	0.9	0.606	0.525	0.487
1.5	8.5	0.85	0.915	0.843	0.796
2.0	8.0	0.8	0.870	0.828	0.801
3.0	7.0	0.7	0.794	0.709	0.654
5.0	5.0	0.5	0.552	0.483	0.441
6.0	4.0	0.4	0.538	0.468	0.425
7.0	3.0	0.3	0.35	0.21	0.188
8.0	2.0	0.2	0.262	0.216	0.215
9.0	1.0	0.1	0.135	0.129	0.109
10.0	0	0	-	-	-

Table 6: Spectrophotometric data for Cd-Na-DDTC system in the 0.1 M NaClO₄ solution, with pH = 7.5, at different T.

[Cd ²⁺] x 10 ⁵ (M)	[Na-DDTC] x 10 ⁵ (M)	$\frac{C_L}{(C_M + C_L)}$	$\frac{A}{(\lambda_{\max} = 300 \text{ nm})}$		
			298 K	313 K	323 K
0	10.0	-	-	-	-
0.5	9.5	0.95	0.123	0.196	0.205
1.0	9.0	0.9	0.277	0.302	0.304
1.5	8.5	0.8	0.502	0.496	0.604
2.0	8.0	0.85	0.554	0.538	0.582
2.5	7.5	0.75	0.519	0.534	0.573
3.0	7.0	0.7	0.505	-	-
5.0	5.0	0.5	0.334	0.376	0.38
6.0	4.0	0.4	0.213	-	-
7.0	3.0	0.3	0.129	0.169	0.231
8.0	2.0	0.2	0.129	0.166	0.179
9.0	1.0	0.1	0.06	0.101	0.103
10.0	0	0	-	-	-

Fig. 6 depicts Job's diagram in NaClO_4 , showing that the straight lines intersected at $f_L = 0.85$, which indicates that Cd^{2+} coordinated with six Na-DDTC ligands. The same was seen for KNO_3 . In this case, q was found to be 5. All measurements were taken at a pH of 7.5, since Na-DDTC was dissolved in acidic media. These results can be compared with those obtained by DPV. In addition, in this area, hydroxyl groups formation was suppressed. When the results obtained in both SE were compared, it was found that β in KNO_3 was lower than that in NaClO_4 . From this, it can be concluded that nitrate ions have a complexing character, and compete with Cd^{2+} for Na-DDTC.

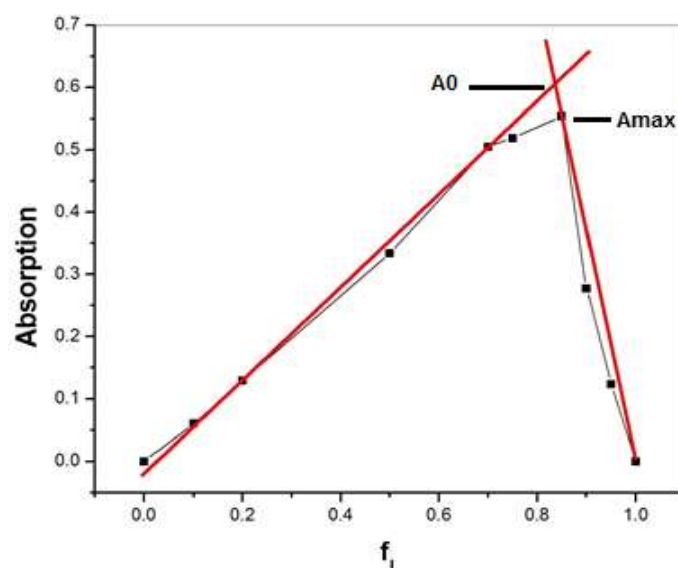


Figure 6: Job's diagram for Cd-Na-DDTC complex in 0.1 M NaClO_4 ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$).

Effect of T

Thermodynamic parameters provide information about the structure, the kind of complex, and the nature of the interaction between Na-DDTC and Cd^{2+} . These parameters were calculated using Eqs. (17-19):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (17)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (18)$$

These equations can be arranged to give Eq. (19):

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (19)$$

The plot of $\ln K$ or $\ln \beta$ vs. $\frac{1}{T}$, that was not herein reported, gave a straight line. The slope and intercept of this straight line were $\frac{\Delta H^0}{R}$ and $\frac{\Delta S^0}{R}$ (complexation entropy), respectively.

β , q and thermodynamic parameters of the complexation process were determined in KNO_3 or NaClO_4 solutions at different T (Table 7). These results show that ΔG^0 was negative, which confirms the spontaneous nature of the complexation process. Moreover, β values decreased with increasing T . At 323 K, q was found to be 4.

This shows that the complex's formation was strongly favored at lower T. On the other hand, ΔH° negative values indicate an exothermic interaction between Na-DDTC and Cd^{2+} . ΔS° positive values led to an increase in the solution, and accordingly, the complex's structure disordering. ΔS° value in the NaClO_4 solution was higher than that from the KNO_3 one, showing an increase in steric factor [39]. K_f was more favored in the NaClO_4 solution.

Table 7: β for Cd-Na-DDTC calculated from Job's method, at various T, in NaClO_4 and KNO_3 solutions, with different thermodynamic parameters.

T (K)	Solution	q	α	LogK or log β	$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	R^2
298	KNO_3	5	0.096	22.26	6.546	3.847	7.693	0.998
313		5	0.067	19.43			7.726	
323		4	0.118	18.17			7.793	
298	NaClO_4	6	0.057	23.94	5.198	7.077	7.872	0.984
313		5	0.120	21.97			8.045	
323		4	0.054	18.99			8.450	

Effect of Ct

DPV showed that, even in acidic media, Cd-Na-DDTC complex was formed. For this reason, IE(%) of the complex on CS corrosion in H_2SO_4 was studied. Corrosion parameters for CS in 0.5 M H_2SO_4 were determined, from WL measurements, at different Ct (50-500 mg/L) of the studied inhibitor, at various T (Fig. 7).

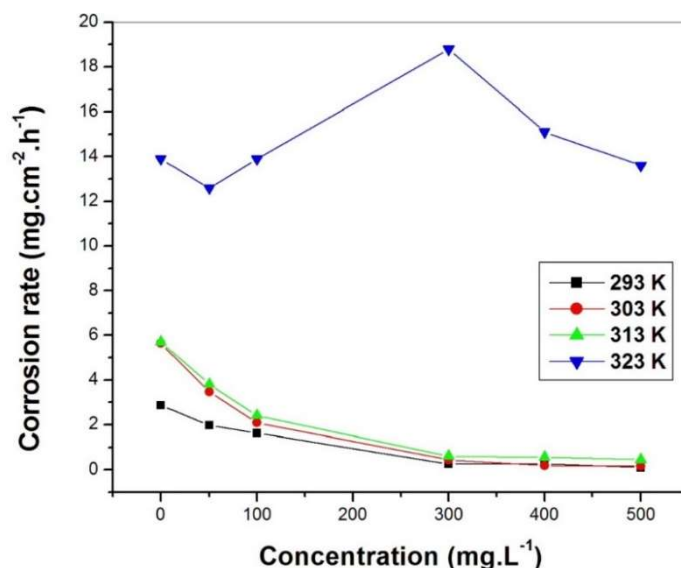
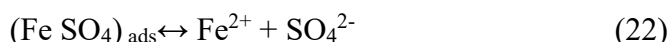
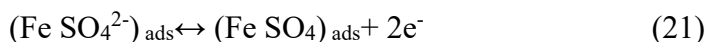


Figure 7: Relationship between CR and Na-DDTC Ct, at different T.

Fig. 7 shows that, at the initial Ct of Na-DDTC (50 mg/L), CR stayed high. Thus, this Ct was not enough to cover the entire CS's surface, and IE(%) was low. When it was increased, CR decreased for all T, except 323 K, and the inhibitor formed an effective film that protected the CS's surface. This was accompanied by a decrease in CR and an increase in IE(%), as a function of the inhibitor's Ct. Maximum IE(%) (>96) was obtained with a Ct of 500 mg/L.

Concerning general dissolution mechanism for CS, the one proposed by [40], which found that CS is positively charged in a H_2SO_4 medium, was herein adopted. SO_4^{2-} anions act as connecting bridges between protonated organic inhibitors and positively charged metal surfaces, as expressed in Eqs. (20-22).



Furthermore, CS corrosion in H_2SO_4 solutions was an electrochemical process. The anodic reaction (Eq. 23) was:



And cathodic behavior corresponded to Volmer's reaction (Eq. 24):



followed by Tafel's reaction (Eq. 25):



or Heyrovsky's reaction (Eq. 26):



Effect of T

To investigate T effect on CR, WL measurements were performed at different T (298-323 K), without and with inhibitor, at various Ct (Table 8).

Table 8: CR and IE(%) for CS in a 0.5 M H_2SO_4 solution with different Ct of Na-DDTC, at various T.

T (K)	293	303	308	323	293	303	308	323
Ct of Na-DDTC (mg/L)	CR (mg/cm ² /h)				IE(%)			
0	2.87	5.64	5.70	13.9	-	-	-	-
50	1.97	3.47	3.80	12.6	31.35	38.47	33.33	0.096
100	1.64	2.085	2.405	13.9	42.85	63.03	57.80	0.00
300	0.260	0.445	0.61	18.8	90.94	92.10	89.29	-35.25
400	0.261	0.190	0.557	15.1	90.91	96.63	90.22	-8.63
500	0.103	0.169	0.444	13.6	96.41	97.00	92.21	2.15

Inspection of the results reveals that CR decreased with higher inhibitor's Ct. So, at 500 mg/L, IE(%) reached maximum values of 96.43, 96.98, and 92.2%, at 293, 303 and 308 K, respectively.

The fact that IE(%) decreased with higher T suggests a physical adsorption mechanism. This may be due to an increase in the solubility of the protective barrier. On the other hand, the decrease in IE(%) with higher T may also be due to a possible shift in K_{ads} towards the desorption of the adsorbed inhibitor molecules. Inversely, IE(%) increased with T from 293 to 303 K. That suggests a chemical

adsorption mechanism [41]. So, physisorption was predominant at higher T, while chemical adsorption predominated at lower ones (≤ 303 K).

Synergistic effect of Cd^{2+}

To show the effect of Cd^{2+} addition to Na-DDTC on its IE(%), the metal's Ct was increased from 4.43 to 22.53 mg/L, while the ligand's Ct was kept constant. Table 9 shows that the decrease in CR of CS in 0.5 M H_2SO_4 with Cd^{2+} was more pronounced than that without it. This table also shows that CR visibly decreased with increased Ct of Cd^{2+} . As a result, IE(%) also substantially increased. This result may be explained by Cd ions and Na-DDTC molecules co-adsorption onto the CS surface, which involved a possible increase in Cd^{2+} synergistic effect. Therefore, it was concluded that Cd-Na-DDTC complex was more hydrophobic in the CS surface, and it had low electronegativity and easy polarization in the electronic layer.

Table 9: CR and IE(%) for XC38 CS in a 0.5 M H_2SO_4 solution, at 303 K, at different Ct of Cd^{2+} with 100 mg/L Na-DDTC.

Ct from Cd^{2+} x 10^5 (mol/L)	CR x 10^5 (g/cm²/h)	IE(%)
0	208.5	63.03
2	2.74	80.1
4	1.87	86.6
6	1.35	90.3
10	0.0486	99.7

It is worthwhile to note that, when H_2SO_4 was added to Na-DDTC without Cd ion, the synergistic effect was not seen. Inversely, when Cd ion was added to Na-DDTC without H_2SO_4 , IE(%) increased. This could mean that although H_2SO_4 can degrade Na-DDTC, it cannot dissolve the complex.

Adsorption study

Most often, organic CI act on the metal surface by adsorption. It is known that the determination of adsorption types and thermodynamic parameters serves to understand the interaction between metal surface and inhibitor.

Assuming that CI mechanism was due to Na-DDTC adsorption, according to [42], the degree of metal surface coverage (θ) was calculated from WL measurements, using Eq. (27):

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \quad (27)$$

where V_{corr} and V'_{corr} are CR for solutions without and with inhibitor, respectively. Therefore, SC was calculated using Eq. (28):

$$\theta = \frac{\text{IE}(\%)}{100} \quad (28)$$

In order to verify the suitable adsorption mode, various isotherms, including Temkin's, Frumkin's, Flory Huggins' and Langmuir's, were tested. The best fit was obtained with Langmuir's isotherm. According to it, the inhibitor Ct was related with SC by Eq. (29):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (29)$$

K_{ads} denotes the interaction strength between adsorbent and adsorbate [43]. The plot of $\frac{C_{inh}}{\theta}$ vs. C_{inh} , at different T, yielded straight lines (Fig. 8 (A)).

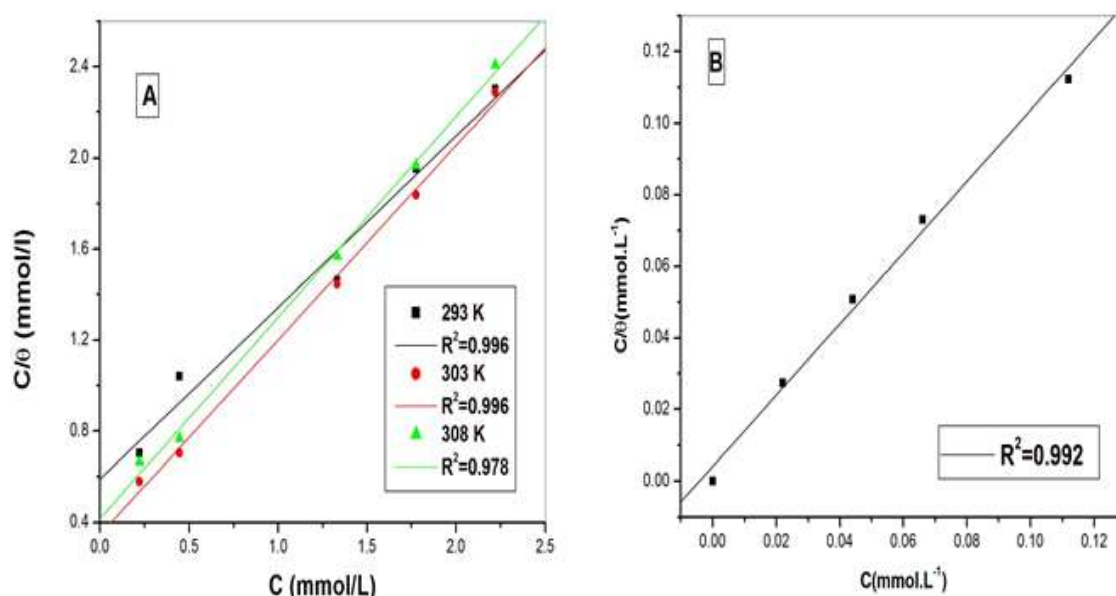


Figure 8: Langmuir's adsorption isotherm on CS in 0.5 M H₂SO₄ for- (A) Na-DDTC and (B) Cd-Na-DDTC.

Table 10 shows R^2 values and the slope of all straight lines, which were close to 1. This confirms that the inhibitor adsorption onto the CS surface obeyed Langmuir's isotherm. However, a deviation of the slopes from unity can be seen, which was due to the interaction between adsorbates on the metal surface [44-46], and to the fact that adsorption heat changed with the increasing SC [44]. So, Langmuir's isotherm could not be rigorously applied. Thus, Na-DDTC's behavior was interpreted by a modified Langmuir's isotherm, which suggested that each molecule inhibitor could occupy n 's adsorbed sites [31]. This modified expression is given in Eq. (30):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{in} \quad (30)$$

K_{ads} value obtained from the intercept enabled to calculate ΔG°_{ads} , as in Eq. (31):

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (31)$$

where 55.5 is the molar Ct of water in the solution in mol/L⁻¹.

From the intercept in Fig. 8 (A) and from Eq. (31), K_{ads} and ΔG°_{ads} (Table 10) for Na-DDTC were determined at different T. K_{ads} larger value obtained at 308 K suggests that corrosion IE(%) of Na-DDTC improved at this T, leading to the formation of a protective film at the metal/solution interface, which reduced chemical attacks on CS. ΔG°_{ads} negative values at all tested T revealed that the adsorption process was spontaneous.

According to [45], $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ values up to -20 kJ/mol^{-1} cause physisorption, while values lower than -40 kJ/mol^{-1} lead to chemisorption. In this study, $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ values were from -20 to -40 kJ/mol^{-1} . This suggests that Na-DDTC went through both physical and chemical adsorption [47].

The plot of $\frac{C_{\text{inh}}}{\theta}$ vs. C_{inh} , in Cd-Na-DDTC complex's case, was a straight line (Fig. 8 (B)) with the slope equal to unity and R^2 equal to 0,99. This confirmed that the inhibitor adsorption followed Langmuir's isotherm. The intercept gave K_{ads} , as represented in Table 10.

Table 10: Thermodynamic parameters obtained from gravimetric study for Na-DDTC and Cd-Na-DDTC adsorption onto the CS surface in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Solutions	T (K)	Slope	R^2	$K \times 10^{-3}$ (L/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)
Na-DDTC	293	0.753	0.989	1.278	-27.21
	303	0.854	0.998	2.465	-29.79
Cd-Na-DDTC	308	0.882	0.998	2.109	-29.88
	303	1	0.992	239.808	-41.33

The obtained results indicate that K_{ads} values were higher than those obtained by Na-DDTC alone, which might be due to the presence of a strong bond between adsorbate and adsorbent. More importantly, $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ value for Cd-Na-DDTC complex around -40 kJ/mol led to chemisorption process. This was due to the transfer of an unshared electronic pair of organic molecules to the metal surface, thus forming a dative bond.

Synergistic effect mechanism

S_p for different Ct of Cd^{2+} in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ with 100 mg/L Na-DDTC was determined from the relationship proposed by [48] (Eqs. (32-33)).

$$S_p = \frac{1-P_{1+2}}{1-P'_{1+2}} \quad (32)$$

with

$$P_{1+2} = (P_1 + P_2) - (P_1 \times P_2) \quad (33)$$

where P_1 , P_2 and P'_{1+2} are IE(%) values of Na-DDTC, Cd^{2+} and of Cd-Na-DDTC, respectively. S_p values are given in Table 11.

Table 11: S_p for different Ct of $\text{Cd}^{2+} + 100 \text{ mg/L}^{-1}$ Na-DDTC.

$10^{-5}/\text{M} [\text{Cd}^{2+}]$	$P_1/\%$	$P'_{1+2}/\%$	$P_2/\%$	S_p
2	7.07	80.1	63	3.4
4	18.09	86.6	63	3
6	28.77	90.3	63	2.6

It was noted that all S_p values were greater than unity. This result shows that Cd-Na-DDTC high CI on CS was due to the synergy effect. As a matter of fact, [49] explained the synergy effect either by competitive or by cooperative

adsorption between two compounds. In the first case, the two compounds are adsorbed on different sites onto the electrode surface. In the second case, one compound is chemisorbed onto the metal surface and the other is physisorbed onto it. If $S_p < 1$, there is competitive adsorption. If $S_p > 1$, cooperative adsorption occurs. The values obtained in this study were well above unity, which shows cooperative adsorption between Na-DDTC and Cd^{2+} . Thus, the synergistic effect can be explained as follows: Na-DDTC was protonated in the acidic solution. Then, the protonated Na-DDTC and Cd^{2+} could attach onto CS through electrostatic interaction with the negatively charged surface, which was provided with the specifically adsorbed SO_4^{2-} anions onto the FeSO_4^{2-} surface. When Na-DDTC adsorbed onto the CS surface, coordinate bonds were formed by the partial transference of electrons from unprotonated N and S atoms and delocalized π electrons in S atoms groups to the metal surface and to the Cd^{2+} ions, which were able to form stable complexes with the ligand. Therefore, in the adsorption process, both physical and chemical adsorption took place.

Conclusion

Experimental results indicated that Na-DDTC exhibited high propensity to form a stable complex with Cd^{2+} , in both KNO_3 and NaClO_4 solutions. β of the produced compound exhibited higher values in NaClO_4 than those of KNO_3 . This was due to the competition for Cd^{2+} between NO_3^- ions and the ligand. Negative ΔG° values seen in the complexation process revealed the intrinsic spontaneity of complexation. Observed values show that ΔG° became more negative at lower T, providing evidence for the enhanced stability of the complex under these conditions. The exothermic interaction between Na-DDTC and Cd^{2+} was shown by the existence of negative ΔH° and positive ΔS values, highlighting the disorder of the complex structure. DPV and spectrophotometric measurements were in good agreement. Furthermore, Na-DDTC functioned as CI for XC38 CS, when immersed in 0.5 M H_2SO_4 . An increase in the Ct from Na-DDTC enhanced IE(%), while higher T diminished it. Na-DDTC adsorbed according to Langmuir's adsorption isotherm. Thermodynamic data suggested that Na-DDTC action involved both physisorption and chemisorption processes. The synergistic impact of Cd^{2+} ions on CI by Na-DDTC was also highlighted. The chemisorption process of Cd-Na-DDTC was confirmed by measuring $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ value.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest among the authors.

Authors' contributions

Djamila Hammoum: performed experiments; collected the data; wrote the paper. **Lahcène Larabi:** chose the problem; conceptualized ideas; supervised the whole work; wrote some sections of the manuscript. **Yahia Harek:** helped analysing results; guided in the paper writing.

Abbreviations

A: absorbance

A₀: initial absorption before dissociation

A_{ML}: absorbance value of metallic complex
CdCl₂H₂O: cadmium chloride
CI: corrosion inhibition/inhibitor
C_L: concentration of the ligand
C_M: metal concentration
CR: corrosion rate
CS: carbon steel
Ct: concentration
CVM: continuous variation method
DPV: differential pulse voltammetry
DTC: dithiocarbamates
E_p: peak potential
E_{pa}: anodic peak potential
E_{pc}: cathodic peak potential
F: Faraday constant
F_L: molar fraction of ligand
Fw: formula weight
H₂SO₄: sulfuric acid
HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode
IE(%): inhibition efficiency
I_M: currents for free metal
I_{MLq}: current for complexed metal
I_{pa}: anodic peak current
I_{pc}: cathodic peak current
K_{ads}: equilibrium constant of the adsorption
Kf: formation constant of complex
KNO₃: potassium nitrate
[L]: molar concentration of ligand at equilibrium
[M]: molar concentration of the metal ion at equilibrium
[MLq]: molar concentrations of metal complex at equilibrium
NaClO₄: sodium perchlorate
Na-DDTC: sodium diethyldithiocarbamate tryhydrate (C₅H₁₆NNaO₃S₂)
q: coordination number of ligand
R: universal gas constant (8.315 J.K⁻¹.mol⁻¹)
R²: linear correlation coefficient
SC: surface coverage (θ)
SE: supporting electrolyte
S_p: synergy parameter
T: absolute temperature in Kelvin (K)
WL: weight loss

Symbols definition

α: fraction of dissociation of complex
β: stability constant of the complex
n: number of electrons involved in the reaction
ΔE_p: difference between metal ion reduction and the complex peak potentials

ΔG° : standard free energy change of complexation
 $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$: standard free enthalpy of adsorption energy
 ΔH° : standard enthalpy changes of complexation
 ΔS° : standard entropy changes of complexation
 ϵ_L : extinction coefficient of ligand
 ϵ_M : extinction coefficient of metal
 γ_L^q : metal activity coefficient
 γ_M : metal activity coefficient
 $\gamma_{MY_L^q}$: activity coefficient of the complex
 λ_{max} : maximum wavelength

References

1. Heard PJ. Main group dithiocarbamate complexes. Prog Inorg Chem. 2005;53:1-69. <https://doi.org/10.1002/0471725587.ch1>
2. Adeyemi JO, Onwudiwe DC. Organotin (IV) dithiocarbamate complexes: Chemistry and biological activity. Molecules. 2018;23(10):2571. <https://doi.org/10.3390/molecules23102571>
3. Jamaluddin NA, Baba I, Ibrahim N. Synthesis, structural and antibacterial studies of new dithiocarbamate complexes of Sb (III) and Bi (III). Malays J Analyt Sci. 2014;(18)2:251-259.
4. Andrew FP, Ajibade PA. Metal complexes of alkyl-aryl dithiocarbamates: Structural studies, anticancer potentials and applications as precursors for semiconductor nanocrystals. J Mol Struct. 2018;1155:843-855. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.106>.
5. Amir MK, Khan SHZ, Hayat F et al. Anticancer activity, DNA-binding and DNA-denaturing aptitude of palladium (II) dithiocarbamates. Inorg Chim Acta. 2016;451:31-40. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.036>
6. Shahraki S, Mansouri-Torshizi H, Heydari A et al. Platinum (II) and Palladium (II) complexes with 1, 10-phenanthroline and pyrrolidinedithiocarbamate ligands: synthesis, DNA-binding and anti-tumor activity in leukemia K562 cell lines. Iran J Sci Technol. 2015;39(A2):187. <http://ijsts.shirazu.ac.ir>
7. Yin J, Miaomiao Wu, Jieli D et al. Pyrrolidine dithiocarbamate inhibits NF-KappaB activation and upregulates the expression of Gpx1, Gpx4, occludin, and ZO-1 in DSS-induced colitis. Appl biochem Biotechnol. 2015;177(8):1716-1728. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1848-z>
8. Liddell, Jeffrey R, Lehtonen et al. Pyrrolidine dithiocarbamate activates the Nrf2 pathway in astrocytes. J Neuroinflammation. 2016;13(1):1-14. <https://doi.org/10.1186/s12974-016-0515-9>
9. Abu-El-Halawa Rajab Z, Sami A. Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands. J Taibah Univ Sci. 2017;11(1):57-65. <https://doi.org/10.1016/j.tusci.2015.07.002>
10. Mohd Radzi MW, Alias N AA, Esa F et al. Synthesis, characterisation and corrosion inhibition screening of Co (II) dithiocarbamate complexes in HCl and H₂SO₄. J Acad. 2021;9:1-10. <https://ir.uitm.edu.my/id/eprint/53797>

11. Hong-bo F, Hui-long W, Xing-ping G et al. Corrosion inhibition mechanism of carbon steel by sodium N, N diethyl dithiocarbamate in hydrochloric acid solution. *Anti Corros Methods Mater.* 2002;49(4):270-276. <https://doi.org/10.1108/00035590210431782>
12. Li L, Qu Q, Bai W et al. Sodium diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in 0.5 M hydrochloric acid solution. *Corros Sci.* 2012;59:249-257. <https://doi.org/10.1016/j.corcsi.2012.03.008>
13. Pham TH, Woo-Hyuk L, Gyeong-Ho S et al. Synthesis and Corrosion Inhibition Potential of Cerium/Tetraethylenepentamine Dithiocarbamate Complex on AA2024-T3 in 3.5% NaCl. *Materials.* 2022;15(19):6631. <https://doi.org/10.3390/ma15196631>
14. Kadhimi MM, Juber LAA, Al-Janabi AS. Estimation of the Efficiency of Corrosion Inhibition by Zn-Dithiocarbamate Complexes: a Theoretical Study. *Iraqi J Sci.* 2021;3323-3335. [https://doi.org/10.24996/ijsc.2021.62.9\(SI\).3](https://doi.org/10.24996/ijsc.2021.62.9(SI).3)
15. Denissen PJ, Garcia SJ. Reducing subjectivity in EIS interpretation of corrosion and corrosion inhibition processes by in-situ optical analysis. *Electrochim Acta.* 2019;293:514-524. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.018>
16. Mohammadi I, Shahrani T, Mahdavian M et al. Cerium/diethyldithiocarbamate complex as a novel corrosion inhibitive pigment for AA2024-T3. *Sci Rep.* 2020;10(1):5043. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61946-8>
17. Zuman P. The Elucidation of Organic Electrode Processes: A Polytechnic Press of the Polytechnic Institute of Brooklyn Book2013: Academic Press.
18. Hanrahan G, Patil DG, Wang J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. *J Environ Monit.* 2004;6(8):657-664. <https://doi.org/10.1039/B403975K>
19. Xing X, Liu S, Yu J et al. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted film at polypyrrole-sulfonated graphene/hyaluronic acid-multiwalled carbon nanotubes modified electrode for determination of tryptamine. *Biosens Bioelectron.* 2012;31(1):277-283. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.10.032>
20. Tatsumi H, Shiba M. Polarography with a dropping carbon electrode. *Electrochem Commun.* 2012;20:160-162. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.021>
21. Crow DR. Polarography of metal complexes1969: Academic press London.
22. Lingane JJ. Interpretation of the Polarographic Waves of Complex Metal Ions. *Chem Rev.* 1941;29(1):1-35. <https://doi.org/10.1021/cr60092a001>
23. Kumar Y, Garg A, Pandey R. Polarographic reduction of curcumin at dropping mercury electrode. *Int J Pharm. Sci.* 2012;4(2):314-318.
24. Ernst R, Allen HE, Mancy KH. Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques. 1975. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90125-6)

25. Heyrovský J, Ilkovič D. Polarographic studies with the dropping mercury electrode. Part II. The absolute determination of reduction and depolarization potentials. *Collect Czechoslov Chem Commun.* 1935;7:198-214. <https://doi.org/10.1135/cccc19350198>
26. Olson EJ, Bühlmann P. Getting more out of a Job's plot: determination of reactant to product stoichiometry in cases of displacement reactions and n: n complex formation. *J Org Chem.* 2011;76(20):8406-8412. <https://doi.org/10.1021/jo201624p>
27. Blanda MT, Horner JH, Newcomb M. Macrocycles containing tin. The preparation of macrobicyclic Lewis acidic hosts containing two tin atoms and tin-119 NMR studies of their chloride and bromide binding properties in solution. *J Org Chem.* 1989;54(19):4626-4636. <https://doi.org/10.1021/jo00280a033>
28. Napoli A. Complex formation of iron (III) with diglycolic and imindiacetic acids. *J Inorg. Nucl Chem.* 1972;34(3):987-997. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80076-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80076-9)
29. Boccio M, Sayago A, Asuero AG. A bilogarithmic method for the spectrophotometric evaluation of stability constants of 1: 1 weak complexes from mole ratio data. *Int J Pharm.* 2006;318(1-2):70-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.03.026>
30. Guozhen C. Ultraviolet-visible spectroscopy (Part 1). 1983, Atomic Energy Press, Beijing.
31. Villamil RF, Corio P, Agostinho S et al. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. *J Electroanal Chem.* 1999;472(2):112-119. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00267-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00267-3)
32. Zarrok H, Oudda H, Zarrouk A et al. Weight loss measurement and theoretical study of new pyridazine compound as corrosion inhibitor for C38 steel in hydrochloric acid solution. *Der Pharm Chem.* 2011;3(6):576-590. <http://derpharmachemica.com/archive.html>
33. Abdulridha AA, Allah MAAH, Makki SQ et al. Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies. *J Mol Liq.* 2020;315:113690. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113690>
34. Marques A, Chierice GO. Polarographic and spectrophotometric study of lead complexes with diethanoldithiocarbamate. *J Braz Chem Soc.* 1998;9(6):531-538. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000600005>
35. Çakir O, Coşkun EE, Biçer E et al. Voltammetric and polarographic studies of eriochrome black T-nickel (II) complex. *Turk J Chem.* 2001;25(1):33-38. <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol25/iss1/4>
36. Nezhadali A, Langara P, Hosseini HA. Study of Complex Formation between 5, 7-Diiodo-8-hydroxyquinoline and Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Tl⁺ Cations in Binary Non-Aqueous Solvents Using Square Wave Polarography Technique (SWP). *J Chin Chem Soc.* 2008;55(2):271-275. <https://doi.org/10.1002/jccs.200800040>

37. Thorn GD, Ludwig RA. The dithiocarbamates and related compounds. 1962.
38. Hulanicki A. Complexation reactions of dithiocarbamates. *Talanta*. 1967;14(12):1371-1392. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80159-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80159-0)
39. Al-Sarawy AA, El-Bindary AA, El-Sonbati AZ et al. Potentiometric and thermodynamic studies of 3-(4-methoxyphenyl)-5-azorhodanine derivatives and their metal complexes with some transition metals. XIV. *Chem Pap*. 2005;59(4):261.
40. Mohanapriya N, Kumaravel M, Lalithamani B. Theoretical and Experimental Studies on the Adsorption of N-[(E)-Pyridin-2-ylmethylidene] Aniline, a Schiff Base, on Mild Steel Surface in AcidMedia. *J Electrochem Sci Technol*. 2020;11(2):117-131. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00430>
41. Gomma GK. Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid. *Mater Chem Phys*. 1998;55(2):131-138. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00084-4)
42. Ebenso EE, Obot IB. Inhibitive properties, thermodynamic characterization and quantum chemical studies of secnidazole on mild steel corrosion in acidic medium. *Int J Electrochem Sci*. 2010;5(12):2012-2035. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15402-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15402-2)
43. Ichchou I, Larabi L, Rouabhi H et al. Electrochemical evaluation and DFT calculations of aromatic sulfonohydrazides as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in acidic media. *J Mol Struct*. 2019;1198:126898. <https://doi.org/10.1016/j.molstru.2019.126898>
44. Oguzie EE, Onuoha GN, Onuchukwu AI. Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2 M sulphuric acid solution by methylene blue dye. *Mater Chem Phys*. 2005;89(2-3):305-311. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.004>
45. Oguzie EE, Okulue BN, Ebenso EE et al. Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid. *Mater Chem Phys*. 2004;87(2-3):394-401. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.003>
46. Oguzie EE. Influence of halide ions on the inhibitive effect on congo red dye on the corrosion of mild steel in sulfuric acid solution. *Mater Chem Phys*. 2004;87(1):212-217. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.006>
47. Yurt A, Ulutas S, Dal H. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Appl Surf Sci*. 2006;253(2):919-925. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>
48. Aramaki K, Hackerman N. Inhibition mechanism of medium-sized Polymethyleneimine. *J Electrochem Soc*. 1969;116(5):568-574. <https://doi.org/10.1149/1.2411965>
49. Aramaki, K. Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate. *Corros Sci*. 2002;44(4):871-886. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00087-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00087-7)