

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

~~ALGER 829~~

766



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

***Élaboration de revêtement de chrome à partir du
chrome trivalent complexé***

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :
Asma HAMAIDIA



Sous la direction de :

Dr. Abdallah CHERAITIA

Juin 2013



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته



REMERCIEMENT

*Ce mémoire représente un travail effectué au laboratoire de chimie organique, durant l'année universitaire 2013 à la faculté de sciences et de la Technologie. Je tiens à remercier le monsieur **Tahar DERABLA**, chef de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli, ainsi que ses laborantins et ingénieurs.*

Je remercie chaleureusement et respectivement tous ceux qu'ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste projet de fin d'étude, à savoir mon encadreur Dr

CHERAITIA Abdallah.

Je tiens à exprimer mon profond respect envers tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce modeste travail.

Enfin, à l'âme pure de ma mère et mon père et toute la famille dont le soutien de chaque instant ont su me donner la force et l'engagement de terminer ce travail et d'aller jusqu'au bout.

DÉDICACE



Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

À mes chers parents

Aziz et Leïla

Deuxième mère Sabrina

Deuxième père Ahmed

Pour votre patience, votre bienveillance, vos sacrifices et vos prières

Je vous dédie ce travail en gage de ma gratitude éternelle et de mon profond respect

À ma chère sœur et mes chers frères

Wafa, Imane, Amine, bilale

*Vous étiez toujours à mes côtés, à m'encourager et à me soutenir
Pour toutes les aventures que nous avons vécues ensemble et pour vos encouragements*

À mes amis Lidia, Somai, Asma, Marawa, Afafe, Nawale, Hoda, selma et à tous mon amis d'études

À tous les membres de la famille. Je leur offre ce travail en témoignage de ma gratitude pour leurs encouragements, leurs prières et leur amour.



Sommaire

Introduction générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I: Suivi de la Complexation du chrome trivalent

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralité sur les complexes	5
I.3. Nomenclature des complexes	6
I.4. Différents types de complexes.....	6
I.5. Les composés de coordination	7
I.5.1. Les métaux de transition.....	7
I.5.2. Les ligands	7
I.5.2.1. Classification	7
I.6. Les structures géométriques des composés de coordination	7
I.7. Stabilité des complexes	9
I.7.2. Influence du pH	10
I.7.3. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes	10
I.8. Applications des complexes.....	11
I.9. Complexation du chrome trivalent	12
I.9.1. Généralités sur le chrome	12
I.9.2. Utilisations du chrome	13
I.9.3. Chrome trivalent (III).....	13
I.9.4. Structure des complexes du chrome trivalent	13
I.9.5. Les complexes du chrome trivalent.....	14

Chapitre II : Électrodéposition du chrome

II.1. Introduction	17
--------------------------	----

II.2. Électrodéposition des métaux.....	17
II.2.1. L'électrolyse	17
II.2.2. Équilibre électrochimique	18
II.2.3. Mécanisme d'électrodéposition	18
II.2.3.1. Le transfert de masse.....	18
II.2.3.2. Le transfert de charge.....	19
II.2.4. Influence de différents paramètres sur l'électrodéposition	19
II.2.4.1. Influence de la température.....	19
II.2.4.2. Influence de la densité de courant.....	19
II.2.4.3. Effet de l'Agitation.....	20
II.2.4.4. Nature de l'électrolyte.....	20
II.2.4.5. Concentration de l'électrolyte.....	19
II.2.4.6. Influence des additifs	20
II.3. procédé du chromage.....	21
II.3.1. Préparation des surfaces avant chromage	21
II.3.1.1. Le rôle du traitement de surfaces.....	21
II.3.1.2. Technique de traitement de surfaces	21
II.3.2. Chromage avec électrolytes au chrome trivalent	23
II.3.3. chromage décoratif.....	24
II.3.4. Le chromage dur.....	24

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

III.1. Introduction :.....	27
III.2. Suivi de la complexation du chrome III.....	27
III.2.1. Techniques de caractérisation	27
III.2.2. Préparation des solutions.....	28
III.2.3. Suivi de la complexation des ions Cr^{3+}	29
III.2.3.1. Modes opératoires.....	30
III.3. Effet des agents complexant sur électrodéposition du chrome.....	31

III.3.2. Électrodéposition du chrome (III).....	32
III.3.2.1. Cellule d'électrolyse	32
III.3.2.2. Les électrodes.....	32
III.3.3. Bains électrolytiques utilisés.....	33
III.3.3.1. Bain de cuivre	33
III.3.3.2. Dépôt de cuivre	34
III.3.4. Méthodes de mesure d'épaisseur de dépôts	35
III.3.5. Électrodéposition à partir du chrome trivalent.....	36
III.3.5.1. Bain de chrome trivalent	36
III.3.6. Méthode de caractérisation	38
III.3.6.1. La microdureté	38
III.3.7. Tests de corrosion électrochimiques	40
III.3.7.1. Cellule et appareillage.....	40
III.3.7.2. Procédure électrochimique.....	41

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	43
IV.2. Suivi de la réaction de complexation.....	43
IV.2.1. Complexation d'ion Cr^{+3} avec EDTA.....	43
IV.2.1.1.évolution du pH.....	43
IV.2.1.2. mesure de la conductivité.....	44
IV.2.1.3. Mesure de l'absorbance (A).....	45
IV.2.2. Complexation de Cr^{+3} avec acide formique (L_2)	47
IV.2.2.1. Mesure du pH.....	47
IV.2.2.2. Évolution de la conductivité	48
IV.2.3 Complexation de Cr^{+3} avec urée (L_3).....	49
IV.2.3.1. Évolution du pH.....	49
IV.2.3.2. Mesure de la conductivité	50
IV.2.4. Complexation de Cr^{+3} avec urée- formiate (L_4).....	51
IV.2.4.1. Évolution du pH.....	52
IV.2.4.2. Détermination de la conductivité.....	52

IV.3. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent	54
IV.3.1. Teste de la microdurté	54
IV.3.2. Teste de la corrosion	58
Conclision générale	62

Liste des tableaux

Tableaux I.1 : préfixes des complexes.....	6
Tableaux I.2: l'exception des molécules et des cations.....	6
Tableaux I.3 : Géométries les plus fréquentes	9
Tableaux I.4: Classification des cations	10
Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques du Chrome	12
Tableaux III.1 : les constituants utilisés pour expérience de la complexation des Cr^{+3}	28
Tableaux III.2 : constituants des bains utilisés	33
Tableau IV.1 : Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - EDTA	43
Tableaux IV.2 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA.....	44
Tableau IV.3 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA	45
Tableaux IV.4: Avancement de la complexation de Cr^{+3} avec EDTA.....	46
Tableaux IV.5: Mesure de la constante de vitesse de la complexation de Cr^{+3} avec EDTA	47
Tableaux IV.6: Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - HCOOH.....	47
Tableaux IV.7 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH	48
Tableaux IV.8 : Évolution du pH en fonction des temps de Cr^{+3} avec urée- formiate	49

Tableaux IV.9 : Évolution de la conductivité en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	50
Tableaux 10: évolution de pH en fonction des temps de la complexation Cr^{+3} avec urée- formiate	52
Tableaux IV.11 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation du Cr^{+3} avec urée- formiate	52
Tableau IV.12: Caractéristiques des dépôts obtenus	54
Tableaux IV.13 : les photo des dépôt effect	56
Tableau IV.14 : Caractéristique des dépots obtenus à défirénte température	57
Tableaux IV.15 : les photo des dépôt effectué en fonction de la température	58
Tableau IV.16 : Les paramètres de corrosion obtenus	60

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de complexe :	7
Figure I.2 : structure des ligands.....	8
Figure I.3 : Répartition des électrons dans les orbitales d'un complexe d^3 en géométrie octaédrique	14
Figure I.4 : géométrie octaédrique du chrome.....	15
Figure II.1 : Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse	17
Figure III.1 : mesure de la variation des conductivités et de pH de la complexation Cr^{+3} -EDTA en fonction du temps	30
Figure III.2 : mesure des pH et des conductivités des solutions de la complexation de CrIII avec défirente ligand	31
Figure III.3 : montage d'électrodéposition de cuivre.....	34
Figure III.4 : montage d'électrodéposition du chrome.....	37
Figure III.5 : Principe de la dureté Vickers	39
Figure III.6 : Teste de dépôt.....	40
Figure III.7 : Montage de test de corrosion	41
Figure IV.1 : Évolution de pH en fonction du temps.....	44
Figure IV.2 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA.....	44
Figure IV.3 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps.....	45
Figure IV.4 : PH en fonction des temps.....	48
Figure IV.5 : Évolution de la conductivité en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH.	48
Figure IV.6 : évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps à déférentes températures de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH.....	49
Figure IV.7 : Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $CO(NH_2)_2$	50

Figure IV.8: la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.	50
Figure IV.9 : Évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps à différentes températures de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.	51
Figure IV. 10 : Évolution PH en fonction des temps de la complexation du Cr^{+3} avec urée-formiate	52
Figure IV.11 : Évolution De la conductivité en fonction des temps de la complexation Cr^{+3} avec urée- formiate.	53
Figure IV.12: Évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps a différentes températures de de la complexation Cr^{+3} avec urée- formiate	53
Figure IV.13. Influence de la distance sur la microdureté	55
Figure IV.14. Influence de l'épaisseur sur la microdureté	55
Figure IV.15 : L'influence de la température sur la microdurté.	55
Figure IV.16: Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de NaCl	57
Figure IV.17 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de H_2SO_4	59

Introduction générale

Introduction générale

Le revêtement par le chrome est un procédé utilisé pour des fins décoratives et/ou techniques. Le premier procédé a pour but d'améliorer l'aspect et d'augmenter la résistance à la corrosion et à l'usure. La couche de la pièce revêtue est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ à quelques micromètres. Le procédé utilisé pour des buts techniques consiste à étaler une couche épaisse de chrome de quelques micromètres jusqu'à une dizaine de millimètres. Il est utilisé dans le revêtement des pièces en rotation ou en translation dont la résistance à l'usure et aux frottements sont des qualités prises en considération lors de l'élaboration de ce genre de pièces comme le cas des vérins des engins.

Les travaux de recherches depuis plusieurs années visent à substituer le chrome hexavalent par le chrome trivalent qui est moins toxique et qui nécessite une densité de courant minimum permettant l'obtention de chrome métallique:

Les dépôts de chrome à partir de chrome trivalent ont eu peu de succès à cause :

- ✓ Le potentiel négatif de la réduction de Cr (III) en Cr (0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH ;

La stabilité du complexe hexa-aqueux du chrome trivalent et la complexité de la nature des composés susceptibles de se former, en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent .les raisons qui peuvent expliquer le peu de succès du dépôt de chrome à partir de chrome trivalent, en plus de :

- ✓ La sensibilité du bain de chrome trivalent aux contaminants ;
- ✓ La limitation de l'épaisseur de dépôt et le problème de fissuration.

Dans le cas de l'électrodéposition du chrome à partir de chrome trivalent, ces composés et la stabilité du complexe font que la réaction de réduction cathodique du chrome trivalent en chrome métallique est d'autant plus difficile et pose un certain nombre de problèmes pour l'obtention de chrome métallique dans de bonnes conditions.

Ce travail a pour objectif de suivre la formation des complexes d'ion Cr^{+3} avec différents ligands et l'utilisation du complexe dans le bain de chromage pour l'électrodéposition du chrome à partir du chrome trivalent.

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre contient des notions générales sur les complexes et la complexation du chrome trivalent.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques de chromage.

Le matériel, le dispositif expérimental et les techniques d'analyse font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats obtenus.

*Chapitre I: Suivi de la complexation du
chrome trivalent*

I.1. Introduction

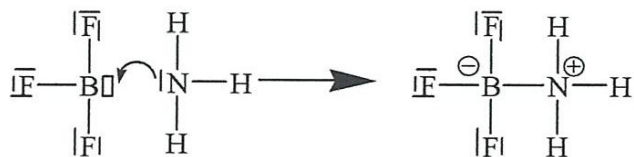
Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés. Durant les quatre dernières décennies les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécule biochimique sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes. Leurs réactions sont largement utilisées en chimie pour titrer certaine solution, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps. [1]

I.2. Généralité sur les complexes

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire constitué d'un accepteur d'électron (atome métallique ou acide de Lewis) et d'un donneur d'électron (ligands ou base de Lewis). Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), cette liaison est représenté par :

La flèche va du donneur vers accepteur.

Exemple



Le donneur en général un atome ou une molécule qui possède des doublets électroniques libres relativement électronégatifs et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toute fois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution. [2]

Lors de la complexation, Le nombre de molécules qui se lient à l'ion est fonction de la structure des orbitales de l'ion (selon les degrés d'oxydations).

Lors de la formation des complexes un ligand va remplacer une ou plusieurs molécules d'eau.



I.3. Nomenclature des complexes

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands par ordre alphabétique et on met une terminaison « O » pour les anions à la fin de leurs noms, puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0, pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal.

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe [3].

Tableaux I.1 : préfixes des complexes

Le nombre de ligand	1	2	3	4	5	6	9
Préfixe	Mono	Di	Tri	Tétra	Penta	Hexa	Octa

Les molécules neutres conservent en générale leur nom, sans modification, sauf exception :

Tableaux I.2: l'exception des molécules et des cations

H ₂ O	NH ₃	HO ⁻	O ²⁻	CO	Cl ⁻	CN ⁻	S ²⁻
Aqua	ammino	Hydroxo	Oxo	Carbonyl	Chloro	Cyano	Thio

Nous citons quelques complexes comme exemple.

- [CoCl₂(NH₃)₄]Cl : chlorure de **tétraamminedichlorocobalt(III)**.
- [Cr(H₂O)₆]Cl₃ : chlorure d'**hexaaquachrome(III)**.
- CoCl(NO₂)(NH₃)₄]Cl : chlorure de **tétraamminechloronitritocobalt(III)**.

I.4. Différents types des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ion (ou d'atome) centraux qu'ils comportent. Les complexes sont organisés autour d'un seul ion central ce sont des complexes monométalliques. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques, trimétalliques, polymétalliques. [3]

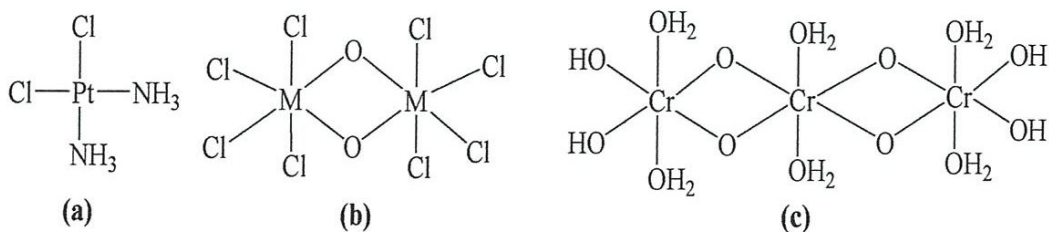


Figure I.1. : Exemple de complexe :

(a) monométalliques, (b) bimétallique et (c) trimétallique.

I.5. Les composés de coordination

I.5.1. Les métaux de transition

Les éléments de transition présentent une configuration électronique incomplète de la sous couche de valence (d) tel que (Cr, Cu, Ag, Au... etc.). Ces éléments ont des propriétés générales communes :

- Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité.
- Ils forment des alliages les uns avec les autres ainsi qu'avec les autres métaux.
- Ils peuvent former des ions avec une grande variété d'état d'oxydation.
- En raison de leur structure électronique ils forment de nombreux ions et complexes colorés.
- À cause de leurs couches externes partiellement remplies, ils forment au moins quelques composés paramagnétiques. [5]

I.5.2. Les ligands [5]

Un ligand est défini comme toute molécule ou ion possédant au moins un doublet électronique qui peut être partagé avec le métal. Selon la terminologie des chimistes organiciens, ce sont des nucléophiles. Les métalliques sont des électrophiles.

I.5.2.1. Classification

Est d'ordre structural, elle est basée sur le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec l'atome central, on distingue :

a) Les ligands unidentates ou monodentates

Le ligand est lié à l'ion métallique par une seule liaison. La majorité des ligands ce sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme monodenté, tels que : NH₃, H₂O, CH₃OH, OH⁻.

b) Les ligands polydentés (ou chélate) [4]

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligand polydenté. Ces ligands possèdent plusieurs sites de fixation, arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métallique : une seule liaison (monodenté) deux liaisons (bidentés)... etc.

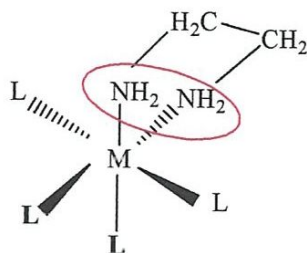


Figure I.2 : structure des ligands (chélate)

I.6. Les structures géométriques des composés de coordination

Le nombre de ligand qui entourent le centre métallique est le nombre de coordination (noté NC, anciennement appelé indice de coordination ou coordinence). Les nombres de coordination les plus courants sont 2, 4, 5, et 6. [6]

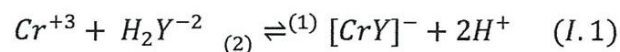
Les structures les plus fréquentes des complexes de coordination sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableaux I.3 : structure des complexes [4]

Nombre de coordination	Structure	Métaux typiques	Exemples
2	Linéaire	Ag ⁺	$\left[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3 \right]^+$
4	Tétraédrique	Co ²⁺	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Co} \\ \diagup \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$
5	Trigonal Bipyramidal	Cu ²⁺	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Cu} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{3-}$
6	Octaédrique	Fe ³⁺	$\left[\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{O}-\text{Fe} \\ \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{3-}$

I.7. Stabilité des complexes [6]

Les complexes, généralement sont caractérisés par la constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite constante de Stabilité ou de formation qu'on note (β) et la constante de dissociation (K_d) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe :



$$K = \frac{[\text{Cr}^{+3}][\text{H}_2\text{Y}^{-2}]}{[\text{CrY}^-][\text{H}^+]^2} \quad (I.2)$$

$$K_d = \frac{1}{\beta} = \frac{[\text{CrY}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{+3}][\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} \quad (I.3)$$

Par analogie avec les acides et bases qui sont caractérisés par leurs pK_a ou pK_b , les complexes sont aussi caractérisés par leurs pK_d .

$$pK_d = -\log(K_d) = -\log\left(\frac{1}{\beta}\right) = \log \beta \quad (I.4)$$

En considérant l'équation donnant la constante de dissociation, on voit qu'un excès de ligand entraîne une diminution de la concentration en ion métallique non complexé et une augmentation de celui complexé. Il en résulte une augmentation de la stabilité.

I.7.2. Influence du pH

Le pH dépend de la concentration des ions $[H^+]$. Selon la réaction (I.1) et d'après le principe de Le Chatelier :

- une diminution de ce dernier formé une perturbation de système d'équilibre il résulte un déplacement d'équilibre vers le sens (1) telle que $K (\beta)$ est élevée, la constante de dissociation K_d est faible. Le complexe est peu dissocié. On dit alors que le complexe est stable.
- Une augmentation de ce dernier formé une perturbation de système d'équilibre il résulte un déplacement d'équilibre vers le sens (2) telle que $K (\beta)$ est diminué, la constante de dissociation K_d est grande. On dit alors que le complexe est instable. [6]

I.7.3. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes

La nature de l'ion métallique à une grande influence sur la stabilité du complexe formé. Ces métaux sont classés en trois groupes : classes A, B et « frontière ».

Tableaux I.4. : Classification des cations

La classe	Les cations	Tendance de stabilité des Ligands
A (durs)	$Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}$	$N \gg P > As > Sb$ $O \gg S > Se > Te$ $F > Cl > Br > I$
Frontiers	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$	
B (mous)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+}, Tl^+$ $Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}$	$N \ll P < As < Sb$ $O \ll S \approx Se \approx Te$ $F < Cl < Br < I$

- Les métaux de la classe A qui sont des acides durs, forment des complexes plus stables avec les atomes donneurs localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les métaux de la classe B. D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donneurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité : $F > Cl > Br > I$. [3]

I.8. Applications des complexes

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseur organométallique (composé à liaison(s) métal-carbone) ou de sel ou de complexe soluble de métaux de transition offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de condition de réaction plus douce qu'en catalyse hétérogène.

De plus, les mécanismes réactionnels peuvent être analysés au moyen des techniques spectroscopiques et cinétiques modernes. Plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèse d'acide.

De nombreux complexes utilisés comme précurseurs conduisent, après pyrolyse dans des atmosphères gazeuses appropriées, à l'obtention de phase solide (oxyde, sulfure, nitrure, carbure, etc.) finement divisées.

La chimie analytique met à profit l'insolubilité de certain complexe pour des dosages gravimétriques, leur coloration spécifique pour la détection ou le dosage absorptiométrique des ions métalliques, mais, surtout, elle dispose d'un très grand nombre de méthode complexométrique pour doser et séparer les ions. Pour une utilisation rationnelle des complexes en chimie analytique, il importe alors de connaître non seulement les constantes de stabilité ionique, mais aussi les constantes « conditionnelles » tenant compte de l'influence de l'acidité de la solution. [8]

I.9. Complexation du chrome trivalent

I.9.1. Généralités sur le chrome

Le chrome est un métal dur, d'une couleur blanc grisâtre. Il est naturellement présent dans l'environnement ($\approx 0,02\%$ de la croûte terrestre) qui se trouve sous plusieurs degrés d'oxydation (ou états de valence), les trois principaux sont :

- +2 : les sels bivalents sont instables et peu utilisés; ils correspondent à l'oxyde chromeux CrO .
- +3 : les sels trivalents sont très utilisés. L'état d'oxydation le plus stable correspond à l'oxyde chromique Cr_2O_3 .
- +6 : les sels hexavalents sont les plus dangereux. Ils sont très utilisés et correspondent à l'anhydride chromique CrO_3 . [9]

Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques du Chrome [10]

Numéro atomique	24
Masse volumique	7,15 g/cm ³ (20 °C)
Dureté	7,5
Masse atomique	51,9961 ± 0,0006 (g.mol ⁻¹)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
État(s) d'oxydation	6, 3, 2
Point de fusion	1 907 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 KJ/mol
Chaleur massique	450 J.kg/K
Conductivité électrique	7,74×10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	93,7 W/m .K

I.9.2. Utilisations du chrome [11]

- Comme constituant d'alliage (dans l'acier inoxydable et les alliages spéciaux).
- Revêtement anticorrosion des métaux ferreux par chromage électrolytique.
- Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation.
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.
- Le chrome trivalent est utilisé dans le tannage des cuirs et le mordantage des tissus.
- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures comme pigments.

I.9.3. Chrome trivalent (III)

Est l'état le plus répandu dans la nature : on en trouve dans des minerais, tels que la chromite, qui contient de l'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les sels de chrome trivalent peuvent être employés dans la teinture des textiles, l'industrie de la céramique et du verre, ainsi qu'en photographie. Il s'agit surtout d'un oligoélément essentiel ayant un rôle dans le métabolisme du glucose, des protéines. C'est sous cette forme que l'on retrouve le chrome dans l'alimentation, les compléments alimentaires et les spécialités pharmaceutiques.

Il forme en solution des sels stables avec la majorité des anions: il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. [12]

I.9.4. Structure des complexes du chrome trivalent [13]

Le chrome est un métal situé dans la première série des métaux de transition, à la 6ème colonne. À son état d'oxydation (+III), il ne possède plus que trois électrons célibataires (configuration $3d^3$) et est généralement entouré de six ligands, ce qui lui confère une géométrie de type octaédrique.

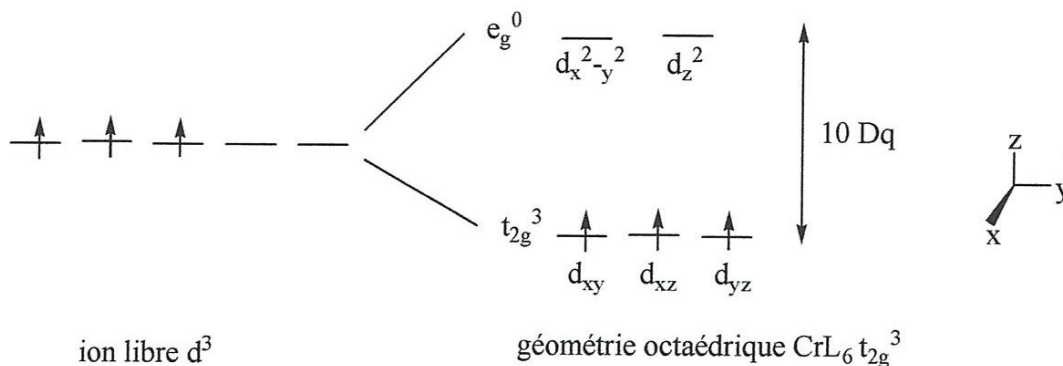
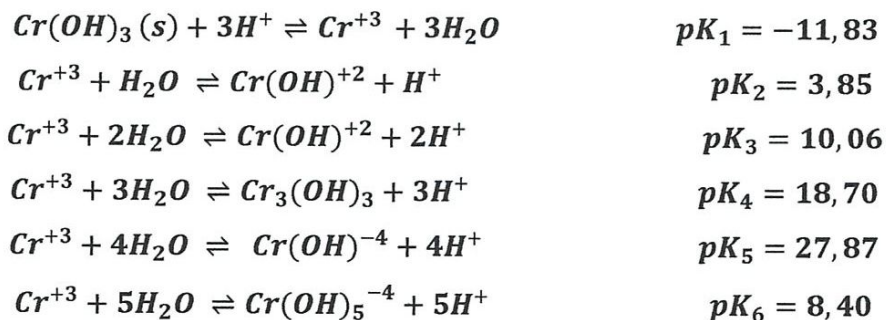


Figure I.3: Répartition des électrons dans les orbitales d'un complexe d^3 en géométrie octaédrique

Le Cr(III) est connu pour être un ion inerte: ses trois électrons 3d étant situés dans des orbitales non-liantes, les liaisons de coordination avec les ligands sont fortes et donc difficiles à casser lors d'un mécanisme dissociatif. D'autre part, la densité électronique est située dans des orbitales pointant entre les ligands (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), ce qui défavorise, du point de vue électrostatique, l'approche d'autre réactif lors d'un mécanisme associatif. Dans la synthèse de complexe avec différent ligand sur les deux métaux, cette propriété est mise à profit et évite l'échange des ligands ou l'isomérisation.

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes : $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr_3(OH)_5^{4+}$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$.

Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit : [14]



I.9.5. Les complexes du chrome trivalent

L'ion de chrome trivalent, avec six molécules d'eau $Cr(H_2O)_6^{+3}$, de forme bipyramidale, est un des complexes de ce type les plus stables. Classiquement, les complexes aqueux formés avec les métaux ont une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. Cet échange est beaucoup plus lent pour les complexes du chrome.

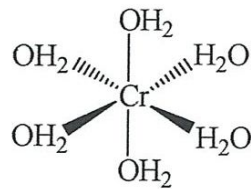


Figure I.4: géométrie octaédrique du chrome

Au fur et à mesure de l'augmentation de pH se produisent d'une part des réactions complexes (olation, oxolation, polymérisation...) qui conduisent à la formation de composés très complexes, dont certains sont des molécules de grosses tailles, d'autre part la formation de colloïdes et de précipités d'hydroxydes.

Dans le cas de l'électrodéposition du chrome à partir de chrome trivalent (§ chapitre II), ces composés et la stabilité du complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ font que la réaction de réduction cathodique du chrome trivalent en chrome métallique est d'autant plus difficile et pose un certain nombre de problèmes pour l'obtention de chrome métallique dans de bonnes conditions. [15]

Chapitre II : Électrodéposition du chrome

II.1. Introduction

L'électrodéposition est le procédé le plus répandu dans l'industrie du revêtement des métaux (chromage, cuivrage, nickelage etc.....) qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. [11,15]

II.2. électrodéposition des métaux

II.2.1. L'électrolyse :

C'est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative) figure 1.

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivante :

- Réaction d'oxydation à l'anode : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ou l'on observe l'apparition de cations.
- Réaction de réduction à la cathode : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ où l'on observe la formation d'un dépôt de métal. [11,16]

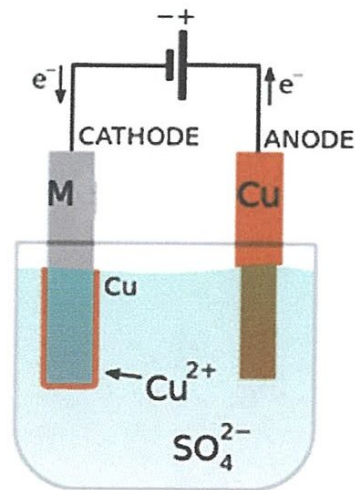
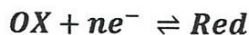


Figure II.1: Schéma simplifié d'une cellule d'électrolyse

II.2.2. Équilibre électrochimique

Considérons le système électrochimique constitué d'une électrode inattaquable (métal) en contact avec un électrolyte contenant un système redox susceptible de permettre le transfert de charge à l'interface selon :



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

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[red]}$$

Où.

E^0 : Potentiel standard du système redox considéré.

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

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

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

T : Température de la solution en K.

[Ox] et [Red] : Concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode.

Les concentrations sont considérées équivalentes aux activités pour des solutions diluées. [17]

II.2.3.Mécanisme d'électrodéposition [18]

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les deux étapes suivantes:

II.2.3.1. Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la surface jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène:

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.
- La diffusion liée au mouvement d'espèce due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la concentration de matière à l'électrode.

- La convection de la solution (agitation mécanique, thermique. . . .).

II.2.3.2. Le transfert de charge

Les théories actuelles sur la formation des dépôts métalliques sont basées sur les points suivants :

- Déshydrations de l'ion ou perte de molécule d'eau de solvation.
- Neutralisation de l'espèce ionique par un saut ou plusieurs électrons du métal comme le montre cette réaction :



- Fixation de l'atome sur centre actif de la cathode.

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes :

- La formation des germes.
- La croissance des germes.

Les propriétés d'un dépôt électrolytique sont intimement liées aux valeurs de la vitesse de formation et croissance des germes.

II.2.4. Influence de différents paramètres sur l'électrodéposition [19,11]

II.2.4.1. Influence de la température

- L'intérêt principal d'une élévation de la température est :
- l'augmentation de la vitesse de formation de dépôt.
- l'augmentation de la densité du courant.

II.2.4.2. Influence de la densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions.

La densité de courant est influencée par plusieurs facteurs:

- La température.
- L'agitation.
- La conductivité du milieu.
- La géométrie du système.
- La cinétique de la réaction électrochimique.
- Dégagement de l'hydrogène.

II.2.4.3. Effet de l'Agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyse au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.

II.2.4.4. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sel complexe donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sel complexe donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples.

II.2.4.5. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent.

II.2.4.6. Influence des additifs**a) Sels conducteurs**

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu qui influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt.

b) Sels tampons

Ils permettent de maintenir le pH constant du bain et surtout dans le film cathodique. Sans ces composés la réduction des protons H^+ est très favorisée par l'augmentation de la densité de courant et de l'acidité du bain, ce qui se traduit par une élévation du pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde.

II.3. procédé du chromage

Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur. [20]

II.3.1. Préparation des surfaces avant chromage [11, 20,21]

C'est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter aux conditions d'utilisation.

II.3.1.1. Le rôle du traitement de surfaces

Les traitements de surface permettent de :

- Améliorer l'aspect externe (couleur, brillance,).
- Maîtriser les performances d'une pièce (résistance à la corrosion).
- Augmenter la durée de vie et la fiabilité d'un produit.

II.3.1.2. Technique de traitement de surfaces [11, 17,21]**a) Polissage**

- **Le polissage mécanique**

Est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité).

- **Le polissage chimique**

Correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir.

- **Le polissage électrochimique**

La pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation.

b) Dégraissage chimique

Dans ce cas, on procède à l'immersion de la surface à traiter dans une solution chimique, en employant des solvants, des détergents ou bien par électrolyse.

- **Dégraissage aux solvants**

Sont utilisés autant dans la phase vapeur qu'à froid. Ils éliminent les graisses, les peintures et les vernis.

- **dégraissage chimique aux détergents**

On arrive à éliminer toute graisse de quelque nature qu'elle soit grâce à la présence d'éléments tensioactifs qui diminuent la tension superficielle du bain et qui sont ajoutés à une solution alcaline.

- **Dégraissage aux ultrasons**

Ce système consiste en un moyen chimique comme le précédent auquel on ajoute un mécanisme générateur d'ultrasons qui crée un effet d'impact sur la surface de la pièce en collaborant au lavage mécanique de celle-ci.

- **Dégraissage électrolytique**

Est un système plus utilisé constitué à soumettre les pièces, agissant comme cathodes, à l'action d'une solution alcaline. Les graisses saponifiables sont attaquées et saponifiées sous l'action de la solution alcaline, et l'hydrogène résultant de l'électrolyse sur la cathode favorise la libération des graisses de la pièce. Avec ce système, les oxydes métalliques se dégagent aussi du fait de leur réduction à travers l'hydrogène.

c) Décapage chimique

Après le dégraissage électrolytique, il est nécessaire d'effectuer un décapage chimique sur la surface de la pièce à revêtir en utilisant un acide (activation acide). L'activation acide est employée pour enlever les oxydes (rouille) ou la ternissure, les précipités divers, aussi bien que pour neutraliser n'importe quelle base alcaline demeurant sur les pièces pour mettre la surface du métal à nue, et créer des points de fixation pour le dépôt ultérieur.

Dans ce processus, la pièce dont elle fait l'objet d'électrodéposition, passe généralement du bain d'activation acide par une série de rinçage pour une préparation finale de la surface avant galvanoplastie.

II.3.2. Chromage avec électrolytes au chrome trivalent [11]

L'électrodéposition de chrome est à base de composé de chrome (III), a été développée principalement pour remplacer les bains décoratifs de chrome hexavalent.

Les processus utilisant le chrome trivalent poussent les chercheurs et les industrielles pour l'adopter à cause des intérêts suivants:

- Le peu de soucis environnementaux dus à la toxicité inférieure du chrome trivalent.
- Frais d'exploitation inférieurs en énergie électrique.
- Réduction des problèmes des coûts de disposition de rebut comme le cas de chrome hexavalent.

Plusieurs inconvénients liés au processus de chrome trivalent, ont limité son expansion tels que :

- Sa sensibilité à la présence des contaminants telles que : Cr^{6+} obtenu lors de l'oxydation de Cr^{3+} auprès de l'anode, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} dans le bain électrolytique.
- Le fort dégagement d'hydrogène gazeux à la surface de la cathode qui peut fragiliser le dépôt.
- Augmentation du pH au voisinage de la cathode.
- La présence des microfissures dans le dépôt.

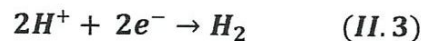
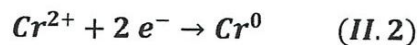
Les bains électrolytiques utilisés contiennent principalement un sel de chrome trivalent sous forme de chlorures de chrome, sulfates de chrome ou les deux sels à la fois pour avoir un dépôt de chrome simple d'une part, ou additionné d'un ou plusieurs sels contenant des ions métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Al^{3+} , etc.) ou des sels renferment des éléments simple (P, N) pour avoir un alliage de chrome, d'autre part. Ces bains peuvent contenir aussi:

1. Sels conducteurs (NaCl , KCl , NH_4Cl , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, etc.).
2. Agents tampons (réglage de pH).
3. Complexants (formiate, urée, glycine, acétates, citrates, DMF, etc.).
4. Autres (tensioactifs, additifs organiques, brillanters, etc.).
5. Électrodes.

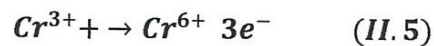
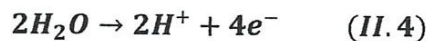
Les agents complexants contribuent à rendre la réduction des ions de Cr^{3+} possibles au niveau de la cathode.

Le mécanisme adopté et les réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler aux électrodes sont les suivantes :

a) **A la cathode** : le chrome se dépose selon le mécanisme réactionnel suivant:



b) **À l'anode** : l'eau se dissocie en donnant de l'oxygène qui peut former des oxydes à la surface des électrodes qui empêchent le passage de courant.



II.3.3. chromage décoratif

Peuvent être obtenues pour la décoration des pièces de fabrication noires et sur des substrats identiques à ceux utilisés pour le chromage brillant. On les utilise également pour le revêtement métallique d'une sous couche de nickel. Habituellement, elles sont traitées par émulsion afin d'obtenir une finition décorative après le traitement de déposition.

Ces solutions sont à base d'électrolyte d'acide chimique hexavalent (350 à 520 g/l) et de catalyseur (nitrates, fluorures). Les couches sont poreuses d'épaisseur <1 µm. [9]

d) Applications

Les applications du chrome décoratif se rencontrent dans de nombreuses industries, et plus particulièrement :

- L'industrie automobile et équipements.
- Les instruments d'optique, de précision et médicaux.
- Les mobiliers métalliques.
- Les articles de sport et les appareillages domestiques. [11,20]

II.3.4. Le chromage dur

Le chromage dur est principalement utilisé dans l'industrie pour les caractéristiques du dépôt de chrome : dureté élevée (800 à 1200 HV), résistance à l'usure, faible coefficient de frottement et lui assure de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion.

Le revêtement de chrome dur est généralement utilisé avec des épaisseurs pouvant varier de 5 à 500 µm. Cette couche reproduit l'état de surface de base en amplifiant les rugosités de cette dernière.

Pour des dépôts supérieurs à 25 µm pour les bains classiques et 30 à 40 µm pour les bains fluorés ou à catalyseurs organiques, il est donc nécessaire de recourir à une mise en état de la surface (généralement par rectification) quand le dépôt dépasse cette épaisseur. [9]

- **Application**

Les dépôts de chrome dur peuvent être appliqués dans les activités suivantes:

- Céramique, tuilerie briqueterie et verrerie.
- Chemin de fer.
- Industrie nucléaire, chimique et matières plastiques.
- Automatismes.
- Industrie du papier et du textile.
- Machines thermiques.
- Matériels miniers et travaux publics.
- Photo, optique, cinéma. [11,20]

*Chapitre III : Matériels et techniques
expérimentales*

III.1. Introduction :

La stabilité du complexe hexa-aqueux du chrome trivalent et la complexité de la nature des composés susceptibles de se former, en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent. Les raisons qui peuvent expliquer le peu de succès du dépôt de chrome à partir de chrome trivalent :

- Le potentiel négatif de la réduction de Cr (III) en Cr (0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH ;
- L'augmentation de pH augmente la formation d'espèces complexes;
- La stabilité des complexes du chrome trivalent étant très grande, la réduction à l'état métallique est plus difficile.

Le but de ce chapitre est de présenter les diverses méthodes appliquées pour suivre la formation des complexes d'ion Cr^{3+} avec différents ligands, en l'utilisation de ce complexe pour l'électrodéposition du chrome à partir du chrome trivalent. [20]

III.2. Suivre de la complexation du chrome III

Pour voir l'évolution de la complexation des ions de chrome trivalent, plusieurs techniques ont été utilisées.

III.2.1. Techniques de caractérisation

a) Conductimétrie

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer le phénomène de la formation des complexes. Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type HANNA EC 215 préalablement étalonné par une solution de KCl saturée. La valeur mesurée de la conductivité spécifique σ est exprimée en S/cm.

b) Mesure du pH

Le pH-mètre mesure l'acidité, l'alcalinité ou la neutralité d'une solution aqueuse, exprimée par le logarithme (base 10) de l'inverse de la concentration de la solution en ions hydrogène (H^+) exprimé en mol/l.

L'échelle des pH pour les solutions diluées, varie de 0 à 14. Le pH de neutralité étant 7.

c) Colorimétrie

Un faisceau lumineux traversant la cuve qui contient l'échantillon du colorimètre est en partie absorbé. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau transmis. L'absorbance est liée à la concentration de l'espèce dans la solution selon la loi de BEER-LAMBERT:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l$$

I_0 : l'intensité de la radiation incidente.

I : l'intensité de la radiation transmise.

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$).

c : concentration de l'élément considéré ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

l : longueur du bruleur (cm).

L'absorbance d'une solution peut se mesurer à l'aide d'un appareil appelé colorimètre de type "Jenway instruments 6030".

Tableaux III.1 : les constituants utilisés pour expérience de la complexation des Cr^{+3}

Produit	Marque	Formule	M (g/mole)	Pureté (%)	ρ (g/cm^3)
EDTA	MERCK	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{2H}_2\text{O}$	372,24	9-10	*
Acide formique	Riedel deHaën	HCOOH	46,03	98-100	1,22
Urée	MERCK	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60,06	Extra pure	*
Chlorure de chrome trivalent	ALDRICH SIGMA	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,45	98	*
Hydroxyde de sodium	Riedel deHaën	NaOH	40	98	*

III.2.2. Préparation des solutions

a) Préparation de l'hydroxyde de sodium (NaOH)

NaOH solide: $M = 40 \text{ g/mol}$.

Pour préparer 50 ml de NaOH 1 mol/l, on prend une masse

$$m = C \cdot V \cdot M = 1 \times 0,05 \times 40 = 0,2 \text{ g}$$

On met 0,2 g de NaOH solide dans une quantité d'eau distillée, on agite jusqu'à solubilisation du solide puis on complète dans un 50 ml de l'eau distillée.

- Pour préparer 100ml de NaOH (0,1M) on met 0,4 gr de NaOH solide dans une quantité d'eau distillée, on agite jusqu'à solubilisation du solide puis on complète dans un 100 ml de l'eau distillée.

b) Préparation de chlorure de chrome trivalent CrCl_3

CrCl_3 solide : $M = 266,45 \text{ g/mole}$.

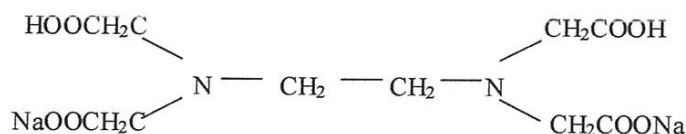
Pour préparer 100ml de CrCl_3 0,05 mol/l, on prend une masse

$$m = C \cdot V \cdot M = 0,05 \times 0,1 \times 266,45 = 1,33 \text{ g}$$

On met 1,33 g de CrCl_3 solide dans une quantité d'eau distillée, on agite le mélange jusqu'à la solubilité complète puis on complète jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée

c) Préparation d'EDTA

EDTA solide : $M = 372,24 \text{ g/mol}$



$$m = C \cdot V \cdot M = 0,1 \times 0,5 \times 372,24 = 3,72 \text{ g}$$

Pour préparer 100 ml de solution EDTA (0,1 M), on met 3,72 g dans une quantité d'eau chaude et après dissolution on complète jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée.

d) Préparation d'acide formique (HCOOH)

L'acide formique (HCOOH) concentré ($M = 46,03 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,22 \text{ g/ml}$, 98%)

Pour préparer 100 ml de HCOOH 0,1M à partir de :

$$V'(ml) = \frac{C \times M \times V}{\rho \times \text{pureté}} = \frac{0,1 \times 46,03 \times 0,1}{1,22 \times 98} = 0,384 \text{ ml}$$

On dilue 0,384 ml d'acide concentré dans l'eau distillée puis on ajoute de l'eau distillée pour avoir 15ml de solution diluée.

e) Préparation de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ solide: $M = 60,06 \text{ g/mole}$.

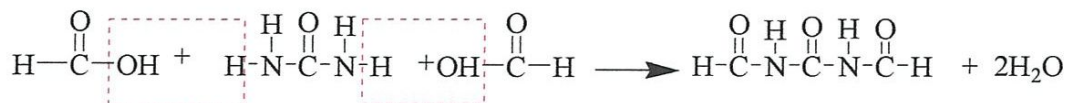
Pour préparer 100 ml de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 0,1 mol/l, on prend une masse

$$m = C \cdot V \cdot M = 0,1 \times 0,1 \times 60,06 = 0,60 \text{ g}$$

On met 0,60 g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ solide dans une quantité d'eau distillée, on agite le mélange jusqu'à la solubilité complète puis on complète jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée

f) Préparation de la solution d'amide

La réaction de l'urée avec l'anion formiate conduit à un amide (urée-formiate) selon l'équation



On prépare en premier lieu le sel de l'acide formique avec NaOH en proportion stœchiométriques, puis on ajoute l'urée pour obtenir l'amide.

III.2.3. Suivi de la complexation des ions Cr^{3+}

Pour le suivi de la complexation, on utilise plusieurs ligands tels que :

- l'EDTA
- l'acide formique
- l'urée
- l'amide (l'urée-formiate)

III.2.3.1. Modes opératoires

a) Complexation des ions Cr^{3+} avec l'EDTA

Dans un bécher, on met 76ml d'une solution du ligand (0,1 M) on ajuste le pH à 5,1 avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M). Puis on ajoute 5ml d'une solution de CrCl_3 (0,05 M).



Figure III.1 : mesure de la variation des conductivités de la complexation Cr^{+3} -EDTA en fonction du temps

b) Complexation des ions Cr^{3+} avec les autres ligands

Dans un bécher, on met 76ml d'une solution du ligand (0,1 M) sans ajuster le pH. Puis on ajoute 5ml d'une solution de CrCl_3 (0,05 M).

N°	Ligand	Formule chimique
1	Acide formique (méthanoïque)	HCOOH
2	Urée (carbamide)	CO(NH ₂) ₂
3	Amide	NH ₂ CO -NH-COOH



(a)

(b)



(c)

Figure III.2 : mesure des pH et des conductivités des solutions :

(a) complexation de Cr^{III}-HCOOH, (b) complexation Cr^{III}-CO(NH₂)₂ et

(c) complexation Cr^{III}-(urée -formaite)

III.3. Effet des agents complexant sur électrodéposition du chrome

Le but de ce travail est de voir l'interaction entre les différents ligands utilisés (urée et formiate et amide) sur la complexation pendant l'électrodéposition du chrome à partir d'une base de sulfate de Cr (III), on sait que le Cr(III) forme généralement des complexes stables.

III.3.2. Électrodéposition du chrome III [11,17]

III.3.2.1. Cellule d'électrolyse

Est composée d'un compartiment unique, dont l'anode et la cathode étant immergées ensembles dans l'électrolyte et séparées l'un de l'autre par une distance de 0,5 à 1,6 cm.

III.3.2.2. Les électrodes

L'électrode de travail et la contre électrode (cathode et anode) doivent subir un traitement spécifique pour chacun.

a) contre électrode

L'anode subit un traitement de surface avant qu'elle soit utilisée dans la cellule d'électrolyse, selon les étapes suivantes :

- **Décapage mécanique** : est un polissage manuel qui s'effectue à l'aide d'un papier abrasif.
- **Rinçage**
 - Rincer la tige de graphite par l'eau distillée.
 - Sécher suivit d'un papier hygiénique.
- **Dégraissage par solvant**
 - placer la tige de graphite dans un bécher contenant 30 ml d'acétone.
 - plonger dans un bain Ultrasonique pendant 2 à 4 minutes.
- **Séchage**

Sécher la tige de graphite est séché dans l'étuve à 70 °C pendant 30 minutes. L'électrode de graphite est prête à être utilisé dans le bain de chrome.

- **Contre anode**

Les étapes de traitement de surface de la pièce en cuivre:

- **Décapage mécanique** : polissage des deux faces de la pièce à l'aide d'un papier abrasif de grains.
- **Décapage chimique** : se fait par immersion de la pièce dans une solution (50-50) d'acide chlorhydrique - eau distillée pendant 15 secondes.
- **1^{er} Rinçage** :

Un nettoyage de la pièce à l'aide de l'eau distillée.

- **Dégraissage par émulsion** : le lavage de la pièce, se fait par un détergent.
- **2^{ème} Rinçage** :

Le rinçage de la pièce est effectué par l'eau distillée.

- **Dégraissage par solvant**

- La pièce en cuivre est placée dans un bécher contenant une quantité suffisante d'acétone d'une façon qu'elle soit totalement immergée.

- ensuite plongé dans un bain ultrasonique pendant 2 à 4 minutes.

- **3^{ème} Rinçage** : Le rinçage de la pièce est effectué deux à trois fois par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une surface propre.

- **Séchage** : le séchage de la pièce.

Après avoir terminé ces étapes de traitement de surface, maintenant la pièce est prête à recevoir une nouvelle couche de cuivre pur.

III.3.3. Bains électrolytiques utilisés

Tableaux III.2 : constituants des bains utilisés

Produit	Marque	Formule	M (g/mole)	Pureté (%)	ρ (g/ml)
Sulfate de cuivre	Riedel deHaën	CuSO_4	159,61	99 – 100,5	*
L'acide sulfurique	MERCK	H_2SO_4	98,08	95 – 97	1,84
Acide borique	FLUKA	H_3BO_3	61,83	99	*
Acide formique	Riedel deHaën	HCOOH	46,03	98-100	1,22
Urée	MERCK	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60,06	Extra pure	*
Fluorure de sodium	MERCK	NaF	41,99	*	*
Sulfate d'aluminium	MERCK	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666,42	*	*
Sulfate de sodium	MERCK	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,19	*	*
Sulfate de chrome	MERCK	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	666,41	*	*

III.3.3.1. Bain de cuivre [11 ,17]

On Place dans une fiole jaugée de 100 ml

- 40 ml d'eau distillée.
- 28,125 g de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agitant jusqu'à la dissolution totale.
- 2,7 g (1,46 ml) d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré à 98 %.
- Étendre à 100 ml par de l'eau distillée.

III.3.3.2. Dépôt de cuivre

L'électrolyse est effectuée sur une pièce de cuivre ordinaire de dimension (3 cm × 1 cm) (Figure 1) dans un bécher contenant 50 ml de la solution électrolytique. Les deux électrodes sont immergées dans le bain, la cathode (pièce en cuivre) est reliée à la borne négative d'une source de courant électrique et l'anode (une tige en cuivre pur) est reliée à la borne positive de cette même source.

a) Les Conditions opératoires

- **Température** : ambiante 20°C.
- **Tension** : 0,2V.
- **Intensité du courant** : 0,04 I.
- **Temps** : 3 minutes.
- **La distance entre les électrodes** : 0,3 à 0,9 cm.



Figure III.3 : montage d'électrodéposition de cuivre

Le montage est constitué de :

- Générateur de courant continu,
- Plaque chauffante.
- Électrolyte ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- Pièce en cuivre (cathode)
- Anode en cuivre
- Fil électrique lié au pôle négatif.
- Fil électrique lié au pôle positif.

III.3.4. Méthodes de mesure d'épaisseur de dépôts [11,18]

a) Méthode basée sur l'application de la loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque n moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle, q , passe à travers l'interface électrode –électrolyte.

$$q = n \times N \times F \quad (III.1)$$

D'où

q : La quantité de charge [Coulomb] .

n : Nombre d'électron échangés au cours de la réaction électrochimique.

F : Constante de Faraday ($1F=96485$ [C/mol]) .

N : Nombre de moles réduites au cours de la réaction électrochimique [moles] peut également s'écrire de la manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times S \times e}{M} \times 10000 \quad (III.2)$$

D'où

S : est la surface étalée de dépôt de chrome en (cm^2).

ρ : est la masse volumique du métal à déposer en (g/cm^3).

e : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre (μm).

M : La masse molaire du métal à déposer en g/mole .

m : La masse du métal déposé en (g).

De (III.1) et (III.2), on obtient:

$$q = \frac{n \times \rho \times s \times F \times e}{M} \quad (III.3)$$

De cette dernière on déduit l'expression de l'épaisseur en μm :

$$e = \frac{q \cdot M}{n \cdot \rho \cdot F} 10000 = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot \rho \cdot F} 10000 \quad (III.4)$$

D'où

i : Densité de courant en (A/cm^2).

t : Temps d'électrodéposition en seconde (s).

S : est la surface étalée de dépôt de chrome en (cm^2).

ρ : est la masse volumique du métal à déposer en (g/cm^3).

e : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre (μm).

M : La masse molaire du métal à déposer en g/mole .

m : La masse du métal déposé en (g).

On peut déterminer directement l'épaisseur à partir de la masse déposée, la surface (s) et la masse volumique du métal électrodéposé :

$$\rho = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{s \times e} \Rightarrow e(\mu\text{m}) = \frac{\Delta m(\text{g})}{s(\text{cm}^2) \times \rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} \times 10000 \quad (\text{III. 5})$$

Où :

Δm = : représente la différence de masse de la pièce en grammes, avant (m_1) et après la déposition (m_2) de chrome en (g).

S : est la surface étalée de dépôt de chrome en (cm^2).

ρ : est la masse volumique du métal à déposer ; $\rho(\text{Cr})=7,15 \text{ g/cm}^3$ et $\rho(\text{Cu})=8,9 \text{ g/cm}^3$.

e : est l'épaisseur de dépôt, en micromètre (μm).

III.3.5. Électrodéposition à partir du chrome trivalent

Pour obtenir des dépôts de chrome à partir de solution de chrome trivalent, il est nécessaire : d'éviter, si possible, la formation du complexe aqueux hexacoordonné ;

- D'utiliser un agent tampon très actif pour permettre le maintien du pH (à proximité de la cathode) dans des valeurs évitant que la cinétique de formation des composés stables, décrits précédemment, soit trop rapide ;
- D'ajouter un agent complexant qui donne des composés avec le chrome trivalent suffisamment forts pour résister le plus possible aux réactions précitées mais permettant, I quand même, une réaction de réduction électrochimique dans des domaines compatibles avec une utilisation ;
- De choisir un milieu permettant d'éviter le plus possible la formation anodique de chrome hexavalent par oxydation du chrome trivalent ;
- D'introduire un surfactant pour améliorer les conditions de dépôt.

III.3.5.1. Bain de chrome trivalent [22]

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau distillée, on ajoute successivement les constituants suivants

Comme agent complexes :

- Acide formique (HCOOH) 0.4 mol.l^{-1} : 0,92 g (0,75 ml)
- Urée ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) 0.75 mol.l^{-1} : 12, 1 g

Dans une autre fiole jaugée de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau distillée, on ajoute successivement les constituants suivants :

- L'acide sulfurique quelque goutte pour régler le pH.
- Fluorure de sodium (NaF) 0.5 mol.l^{-1} : 2,1 gr
- Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 0.2 mol.l^{-1} : 13,3 gr
- Sulfate de sodium 0.6 mol.l^{-1} : 19,3 gr
- Sulfate de chrome 0.3 mol.l^{-1} : 19,8 gr
- Acide borique (H_3BO_3) 0.5 mol.l^{-1} : 3 g.

Après en mélange les deux solutions et on agite le mélange jusqu'à la dissolution complète.

Et ensuite étendu jusqu'à 100 ml par de l'eau distillée.



Figure III.4 : montage d'électrodéposition du chrome

Le montage est constitué de :

- Générateur de courant continu
- Plaque chauffante.
- Électrolyte
- Pièce en cuivre (cathode)
- Anode en graphite
- Fil électrique lié au pôle négatif.
- Fil électrique lié au pôle positif.
- Thermocouple
- Bain marais

III.3.6. Méthode de caractérisation : [11, 17,23]**III.3.6.1. La microdureté****a) Définition**

La dureté d'un métal est la résistance qui s'oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui (exemple le diamant) pendant un temps donné. L'instrument utilisé pour mesurer la dureté est appelé microduromètre.

b) Principe du microduromètre

Il est possible de faire des mesures de dureté sous très faible charge dans un microduromètre muni d'un microscope métallographique. Il permet une étude très localisée de la surface du métal, par exemple un cristal de quelques dizaines de microns de côté. Le pénétrateur est du type Vickers et la charge peut excéder 500 g. Après avoir amené au centre du champ du microscope le point de la surface de l'échantillon choisi pour l'essai, on substitue à l'objectif une pièce supportant le pénétrateur. L'axe de la pyramide étant confondu avec l'axe optique du microscope. La charge est appliquée pendant un temps donné; elle est ensuite éliminée et l'objectif substitué au porte pénétrateur. Il est alors possible de mesurer la longueur de la diagonale du carré de base de l'empreinte pyramidale faite sur le métal.

Il existe plusieurs types d'essais de dureté qui sont couramment utilisés. Leurs principes est le même, ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé parmi lesquelles on peut citer: L'essai Brinell, Rockwell et Vickers.

c) Essai Vickers

La méthode de Vickers est l'une des plus précises pour la détermination de la micro-dureté des couches minces. Cette méthode, adoptée en 1952, ils conçoivent une pyramide diamant. Cette pyramide de diamant à base carrée a un angle au sommet de 136°.

Après l'indentation, on mesure la moyenne des diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte en microscopie optique. La dureté Vickers est définie par le rapport P/S (Equation (III.6)), où S est la surface de l'empreinte qui peut s'exprimer en fonction de la diagonale d :

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ} \quad (III.6)$$

D'où

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin 68^\circ}{d^2} \quad (III.7)$$

D'où:

HV: microdureté (Hardness Vickers)

P: charge appliquée à la pyramide

d: moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte (μm).

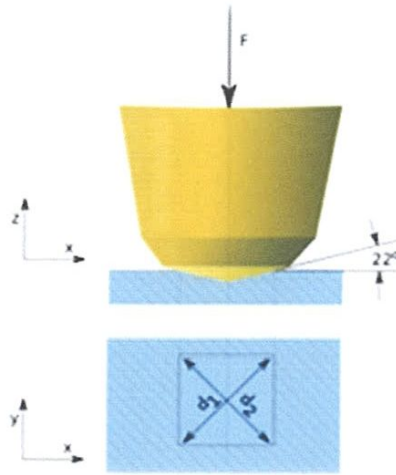


Figure III.5 : Principe de la dureté Vickers

a) Description de microduromètre utilisé

Le microduromètre présenté dans la Figure III.6, est de marque ; « Digital Micro Hardness Tester », modèle ; « AFFRI DM2-D N° 390 », (Laboratoire de Génie Mécanique, Université de Guelma). C'est un appareil de mesure de microdureté en HV, muni d'un pénétrateur (indenteur) de diamant qui peut laisser une empreinte en pyramide orthotétraogonale à base carrée avec des diagonales d_1 et d_2 (Figure III.6) dont les faces opposées formant un angle relatif de 136° . L'empreinte laissée sur la surface du matériau testé (exemple : Figure III.6), est suite à l'action d'une charge de différents poids de (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500g et 1 kg), pendant un temps de 15 secondes de maintien de la charge appliquée. Les diagonales d_1 et d_2 sont mesurés directement sous forme digitale à l'aide d'un objectif de (40 \times). Les valeurs de microdureté sont prises en HV (HARDNESS VICKERS).

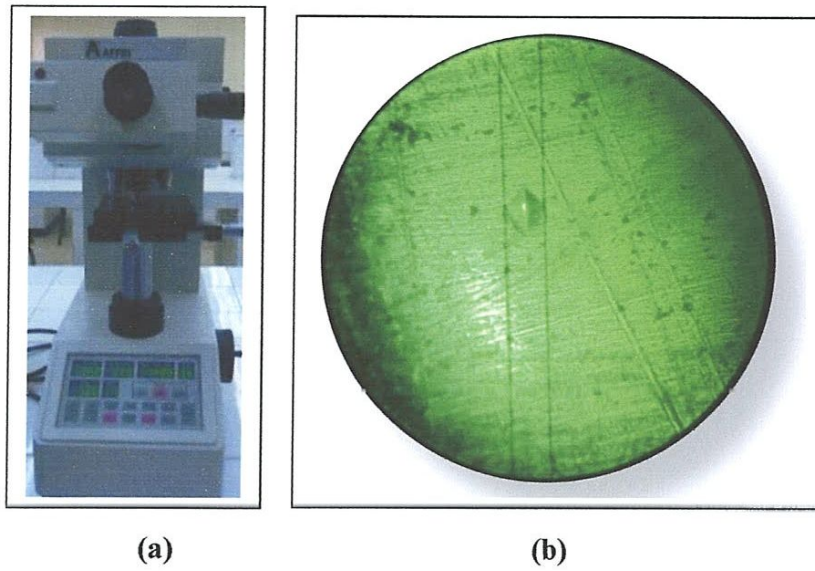


Figure III.6: Teste de dépôt

(a) appareil de mesure de microdureté (b) une empreinte laissée sur une pièce revêtue de chrome, suite à une charge de 100 g.

- **Tests de microdureté**

Les tests de microdureté ont été réalisés avec le microduromètre digital, en utilisant une charge dont le poids peut être 100, 200 ou 300 g appliquée sur une surface d'une pièce revêtue en cuivre ou en chrome, maintenue pendant 15 secondes. La valeur de microdureté adoptée est la moyenne de trois (03) à cinq (05) mesures effectuées sur des différents points de la surface du dépôt étudié, elle est prise en (HV) (Hardness Vickers).

III.3.7. Tests de corrosion électrochimiques [11]

III.3.7.1. Cellule et appareillage

Les tests de corrosion sont effectués dans une cellule à trois électrodes. Les échantillons à tester comprennent les dépôts de cuivre et de chrome. Ces échantillons sont utilisés comme électrodes de travail, le platine et l'électrode au calomel saturée (ECS) comme contre électrode et électrode de référence respectivement. Les électrodes sont reliées à l'impédance mètre, pilotée par un logiciel (Versastudio) (Figure III.11).



Figure III.7 : Montage de test de corrosion

Le montage de test de corrosion est composée de :

- Impédance mètre.
- Micro-ordinateur muni d'un logiciel de pilotage.
- Cellule électrochimique.

III.3.7.2. Procédure électrochimique

Les tests de corrosion sont effectués sur les dépôts de chrome. Ces tests ont été réalisés dans deux solutions différentes ; NaCl à 3,5 % et H₂SO₄ à 0,5 M à température ambiante. La vitesse de balayage est 2 mV s⁻¹.

Chapitre IV : *Résultats et discussions*

IV.1. Introduction

Ce chapitre contient les discussions des résultats obtenus lors des réactions de complexation du chrome trivalent Cr^{3+} par les ligands suivants :

N°	Ligand	Formule chimique
1	L ₁	EDTA (éthylène diamine tétra acétique)
2	L ₂	Acide formique (HCOOH)
3	L ₃	Urée (CO(NH ₂) ₂)
4	L ₄	Urée-formiate (NH ₂ .CO -NH-COOH)

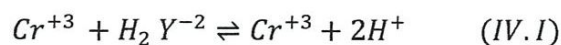
IV.2. Suivi de la réaction de complexation

Dans cette partie, pour le suivi de la formation des complexes de ChromeIII, plusieurs techniques ont été utilisées : conductimétrie, colorimétrie et pH-métrie pour déterminer la conductivité, le pH et l'absorbance lors de la complexation.

IV.2.1. Complexation d'ion Cr^{+3} avec EDTA

EDTA forme des complexes avec des nombreux cations comme Cr^{+3} . Pour simplifier, attribuons à l'EDTA la formule H_4Y . Le sel disodique, à pH=5,1 : Na_2H_2Y , fourni en solution aqueuse l'ion complexant H_2Y^{-2} qui réagit avec le Cr^{+3} .

La réaction avec le cation Cr^{+3} est :



Dans tous les cas, une mole d'ion complexant H_2Y^{-2} réagit avec une mole d'ion Cr^{+3} et il se forme deux moles H^+ . Pour suivre la formation du complexe, on peut utiliser les techniques citées précédemment.

IV.2.1.1.Évolution du pH

TableauIV.1 : Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PH	4,69	4,63	4,59	4,58	4,55	4,52	4,49	4,47	4,45	4,42

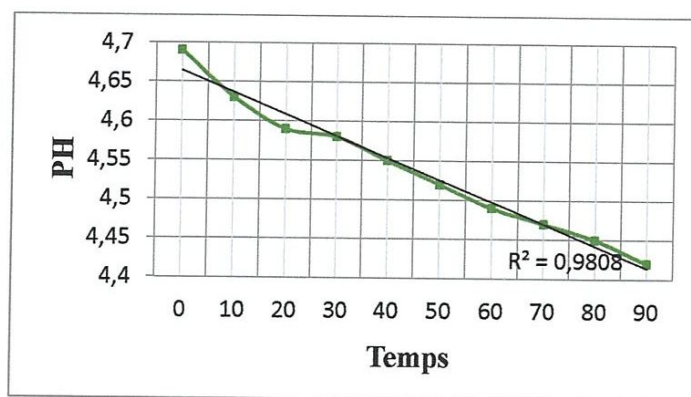
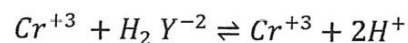


Figure IV.1 : Évolution de pH en fonction du temps

La valeur du pH diminue avec le temps : Cette variation peut être expliquée par la formation des ions H^+ très mobiles lors de la complexation.



IV.2.1.2. mesure de la conductivité

Tableaux IV.2 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Conductivité σ (ms)	4,54	4,59	4,61	5,23	6,5	7	7,5	7,62	7,7	7,77

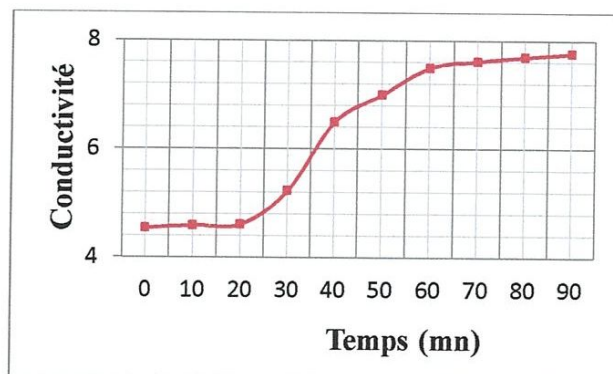


Figure IV.2 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -EDTA

On remarque que la conductivité augmente légèrement au début jusqu'à 20 mn puis rapidement de 20 mn à 40 mn, après 50mn on a une stabilisation avec une valeur maximale. L'augmentation est due à la formation des ions H^+ très mobiles.

IV.1.1.3. Mesure de l'absorbance (A)

Tableau IV.3 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{3+} -EDTA

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
Absorbance	0,11	0,15	0,2	0,24	0,29	0,33	0,36	0,38	0,39	0,39

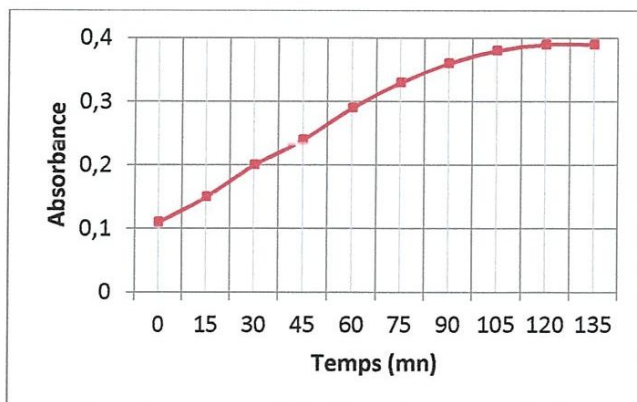


Figure IV.3 : Évolution de l'absorbance en fonction du temps

On remarque que l'absorbance augmente linéairement jusqu'à une valeur constante ce qui indique que la réaction de complexation est complète.

- **Calcul de la constante de vitesse**

La vitesse de réaction

$$v = K [\text{Cr}^{3+}][\text{EDTA}] \quad (\text{IV. a})$$

On a :

$$C_{(\text{mol/L})} = \frac{n_{(\text{mol})}}{V_{(\text{L})}} \Rightarrow n_{(\text{mol})} = C_{(\text{mol/L})} \times V_{(\text{L})}$$

Donc :

$$[\text{Cr}^{3+}]_0 = \frac{C_0 \times V_0}{V_{\text{Tot}}} = \frac{0,05 \times 5}{81} = 0,003 \text{ mol/l}$$

$$[\text{EDTA}]_0 = \frac{C_0 \times V_0}{V_{\text{Tot}}} = \frac{0,1 \times 76}{81} = 0,093 \text{ mol/l}$$

- $[\text{EDTA}]_0 \gg [\text{Cr}^{3+}]_0$ elle est en grand excès, donc à peu supposé qu'elle est constante.

$$\text{Donc } v = K_{\text{obs}}[\text{Cr}^{3+}]$$

Tableaux IV.4. D'avancement de la complexation de Cr³⁺ avec EDTA

	Cr ³⁺	+H ₂ Y ²⁻	= CrY ⁻	H ⁺
Initial	0,05 × 5. 10 ⁻³ = 2,5. 10 ⁻⁴ mol	0,1 × 76. 10 ⁻³ = 7,6. 10 ⁻³ mol	0	0
en cours d'évolution	(2,5. 10 ⁻⁴ - x) mol [Cr ³⁺] _t = $\frac{(2,5. 10^{-4} - x)}{0,081}$ [Cr ³⁺] _t = [Cr ³⁺] ₀ - 12,34x [Cr ³⁺] _t = [Cr ³⁺] ₀ - [X]	(7,6. 10 ⁻³ - x) mol	x [X] = $\frac{x}{0,081}$ = 12,34x	2x
fin	2,5. 10 ⁻⁴ x _{final} = 0 soit x _{final} = 2,5. 10 ⁻⁴ mol	7,6. 10 ⁻³ - 2,5. 10 ⁻⁴ ≈ 7,6. 10 ⁻³	x _{final} = 2,5. 10 ⁻⁴ mol [X] _{final} = $\frac{2,5. 10^{-4}}{0,081}$ = 0,03 M [X] _{final} = [Cr ³⁺] ₀	2x _{final}

L'Absorbance est liée à la concentration de l'espèce dans la solution par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l \quad (IV. b)$$

D'après

$$A_0 = \epsilon_1 L [Cr^{+3}]_0 \quad \text{et} \quad \ln \left(\frac{[Cr^{+3}]_t}{[Cr^{+3}]_0} \right) = -Kt$$

La constante de vitesse peut être calculée par la formule [24]

$$\ln \left(\frac{(A_{inf} - A_0)}{(A_{inf} - A_t)} \right) = \ln \left(\frac{[Cr^{3+}]_0}{[Cr^{3+}]_t} \right) = K_{(obs)} t \quad (IV. c)$$

Où :

A_{inf} : l'absorbance finale

A₀ : l'absorbance initial

A_t : l'absorbance en fonction des temps

K_{obs} : la constante de vitesse min⁻¹

- ε₁ : le coefficient d'absorption molaire en à t₁ L.mol⁻¹.cm⁻¹

- ϵ_2 : le coefficient d'absorption molaire en à t_{inf} $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

- l : la largeur de cuve en cm

- c : la concentration de la solution en mol/L

Tableaux IV.5. Mesure de la constante de vitesse de la complexation de Cr^{+3} avec EDTA

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
A	0,11	0,15	0,20	0,24	0,29	0,33	0,36	0,37	0,39
$(A_{inf} - A_t)$	0,31	0,27	0,22	0,18	0,13	0,09	0,06	0,02	0
$\frac{(A_{inf} - A_0)}{(A_{inf} - A_t)}$	1	1,148	1,409	1,722	2,384	3,444	5,166	15,5	0
$\ln \frac{(A_{inf} - A_0)}{(A_{inf} - A_t)}$	0	0,14	0,34	0,54	0,87	1,234	1,64	2,74	/
$k_{obs} \text{ min}^{-1} * 10^{-3}$	/	9,33	11,3	12	14,5	16,45	18,22	26,1	/

Valeur moyenne de $k_{obs} = 15,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Elle est utilisée pour la détermination de la concentration du complexe qui se forme selon l'équation (IV.c)

IV.2.2. Complexation de Cr^{+3} avec acide formique (L_2)

L'acide formique ($HCOOH$) est un acide carboxylique. Il s'agit d'un acide faible qui fournit en solution aqueuse l'ion complexant formiate ($HCOO^-$) et réagit avec le Cr^{+3} selon la réaction :



IV.2.2.1. Évolution du pH

Tableaux IV.6: Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $HCOOH$.

Temps (mn)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
pH	2,26	2,23	2,2	2,16	2,13	2,1	2,07	2,03	2,01

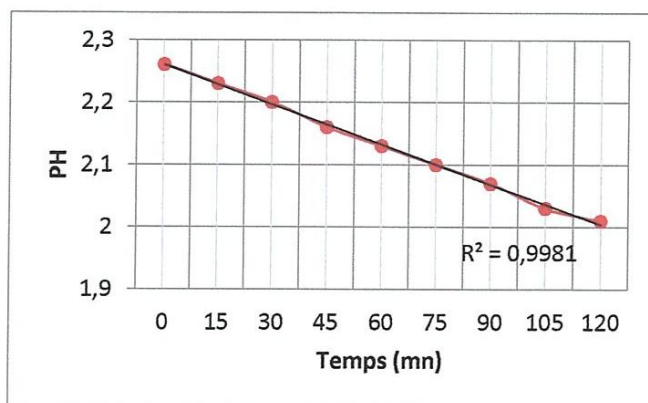


Figure IV.4: PH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH.

Selon la réaction précédente on remarque la libération des ions H^+ , ce qui est confirmé par la diminution du pI de la solution.

IV.2.2.2. Évolution de la conductivité

- **L'influence des temps sur la conductivité**

Tableaux IV.7 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH.

t(min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Conductivité (σ)	1,17	1,2	1,23	1,24	1,25	1,28	1,3	1,39	1,39

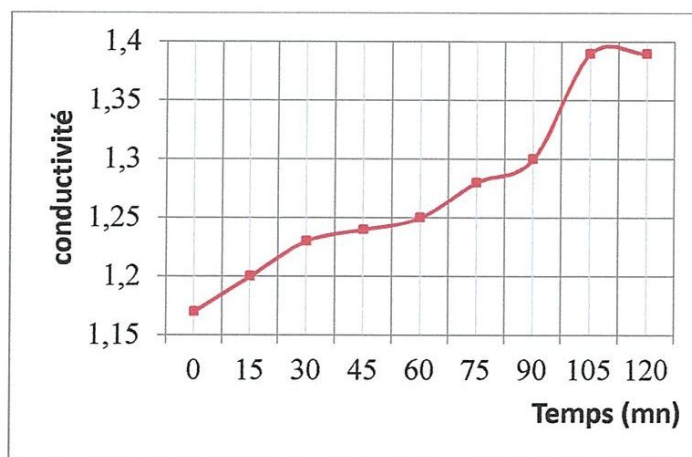


Figure IV.5 : Évolution de la conductivité en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{+3} -HCOOH.

La conductivité a augmenté rapidement avec le temps jusqu'à une valeur maximale puis elle prend des variations constantes ce qui explique que la réaction de complexation est complète.

• Influence de la température sur la conductivité et le pH

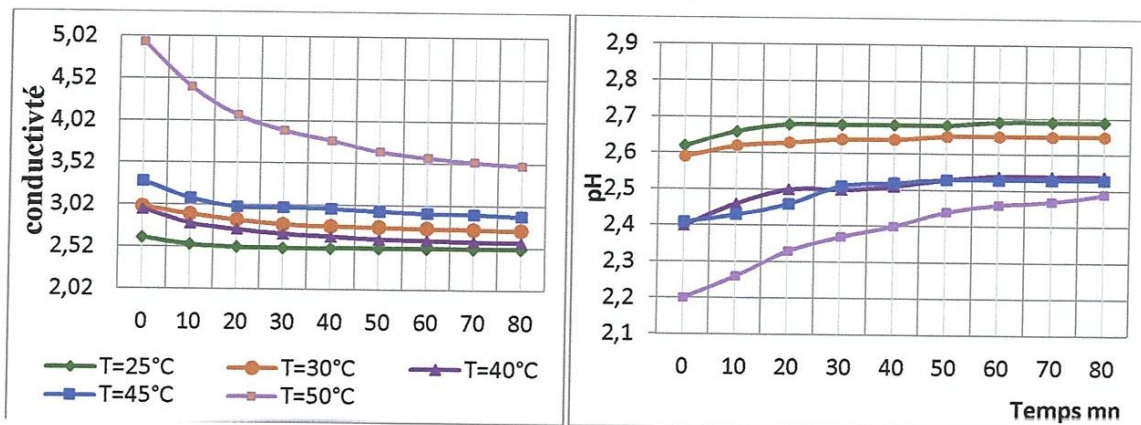


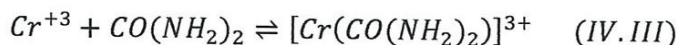
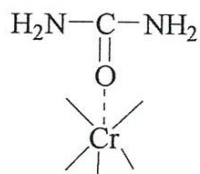
Figure IV.6: évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps à différentes températures de la complexation d'ion Cr⁺³-HCOOH.

L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de réaction et donc le temps de complexation devient plus court avec une augmentation du PH (diminution de la concentration des ions H⁺). Le complexe formé est stable ce qui est confirmé par la diminution de la conductivité

IV.2.3 Complexation de Cr⁺³ avec urée (L₃)

L'urée ou carbamide (CO(NH₂)₂) une base faible (pKa=), elle est aussi un bon complexant à cause du doublet électronique de l'azote ou des deux doublets électroniques de l'oxygène qui permettent la formation des liaisons datives avec les orbitales vacants des ions cr+3 pour formé un complexe.

La complexation des ions Cr³⁺se fait avec l'oxygène du groupement carbamide de l'urée selon la réaction [25] :



IV.2.3.1. Évolution du pH

Tableaux IV.8 : Évolution du pH en fonction des temps de Cr⁺³ avec urée- formiate

Temps (mn)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
PH	3,87	3,67	3,57	3,5	3,4	3,32	3,25	3,23	3,18

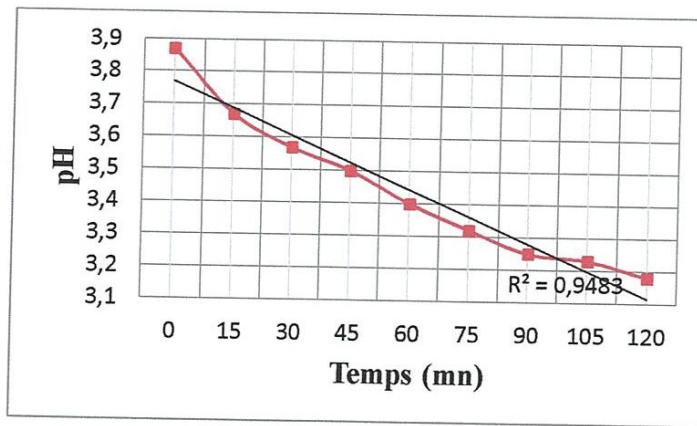


Figure IV.7 : Évolution du pH en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Le pH de la solution diminue ce qui est en concordance avec la réaction de complexation, au cours de la réaction de complexation l'urée est consommée pour former le complexe, et puisque l'urée est une base (à cause des deux groupements NH_2), on a une augmentation de l'acidité et donc une diminution du pH.

IV.2.3.2. Mesure de la conductivité

- L'influence du temps sur la conductivité

Tableaux IV.9 : Évolution de la conductivité en fonction du temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Conductivité σ (ms)	4,54	4,59	4,61	5,23	7,53	7,56	7,59	7,62	7,70	7,77

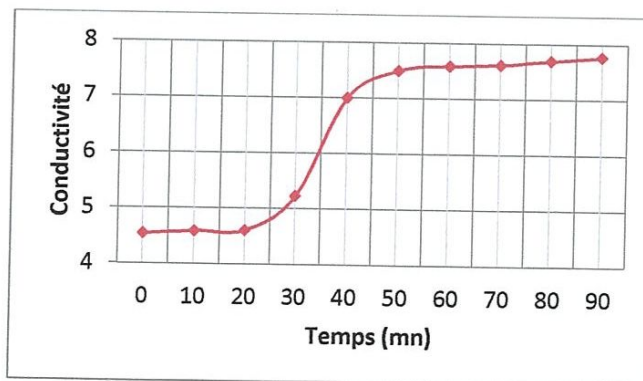


Figure IV.8: la conductivité en fonction des temps de la complexation d'ion Cr^{+3} - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

On remarque que la conductivité augmente légèrement au début jusqu'à 20 mn puis rapidement de 20 mn à 40 mn, après 50mn on a une stabilisation avec une valeur maximale. L'augmente est due à la formation des ions H^+ très mobiles.

• L'influence de température sur la conductivité

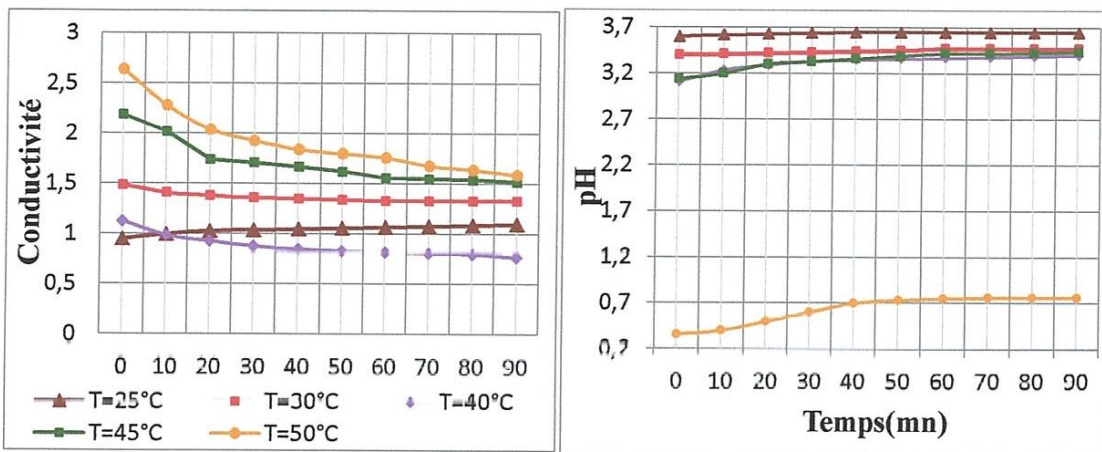
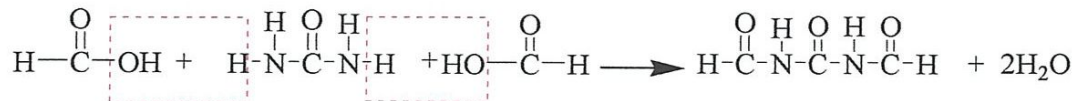


Figure IV.9: Évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps à différentes températures de la complexation d'ion $Cr^{+3}-CO(NH_2)_2$.

Le pH diminue avec l'augmentation de la température, tandis que la conductivité suit le chemin inverse ; la diminution du pH permet de dire que la complexation se fait plus rapidement à cause de la disparition des molécules d'urée, ce qui se traduit par une augmentation de l'acidité c'est-à-dire une augmentation de la quantité des ions H^+ très mobile ce qui explique bien l'augmentation de la conductivité.

IV.2.4. Complexation de Cr^{+3} avec urée- formiate (L_4)

L'urée est une base faible qui peut réagir avec l'acide formique ou formiate pour former des liaisons amides selon la réaction [22]:



Le produits résultant (urée-formiate) est une base faible (avec un pH de sa solution =9,80), elle est aussi un bon complexant à cause du doublet électronique des azotes ou des deux doublets électroniques des oxygène ce qui permettent la formation des liaisons datives avec les orbitales vacants des ions cr^{+3} pour formué un complexe. Il a une structure proche de celle de l'EDTA.

IV.2.4.1. Évolution du pH

- Influence du temps

Tableaux 10: Évolution de pH en fonction des temps de la complexation Cr^{+3} avec urée-formiate

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
PH	4,26	4,25	4,24	4,23	4,22	4,21	4,19	4,18	4,17

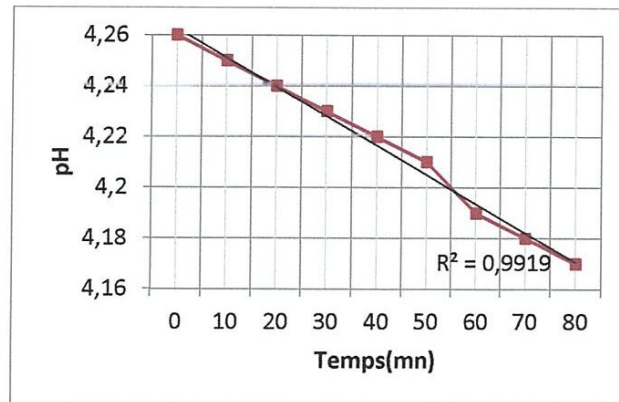


Figure 10 : Évolution PH en fonction des temps de Cr^{+3} avec urée- formiate

On remarque que la diminution du pH dépend de la formation des complexes, au cours de la réaction de complexation l'urée –formiate est consommée pour former le complexe, et puisque l'urée-formiate est une base (à cause des groupements NH), ce qui explique que l'augmentation de l'acidité formée et donc une diminution du pH.

IV.2.4.2. Détermination de la conductivité

- L'influence des temps sur la conductivité

Tableaux IV.11 : Évolution de la conductivité en fonction des temps de Cr^{+3} avec urée-formiate

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Conductivité σ (ms)	1,5	1,6	1,8	1,88	1,90	1,94	1,96	1,99	1,99

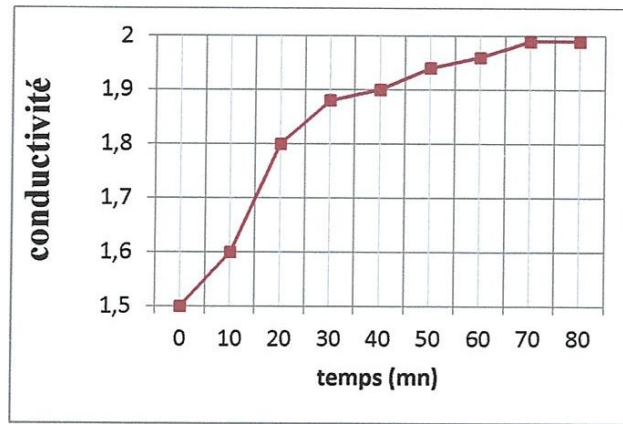


Figure IV.11 : Évolution De la conductivité en fonction des temps de Cr⁺³ avec urée-formiate

On remarque que la conductivité augmente légèrement au début jusqu'à 20 mn puis rapidement de 20 mn à 40 mn, après 50mn on a une stabilisation avec une valeur maximale. L'augmente est due à la formation des ions H⁺ très mobiles.

• Influence de température sur la conductivité

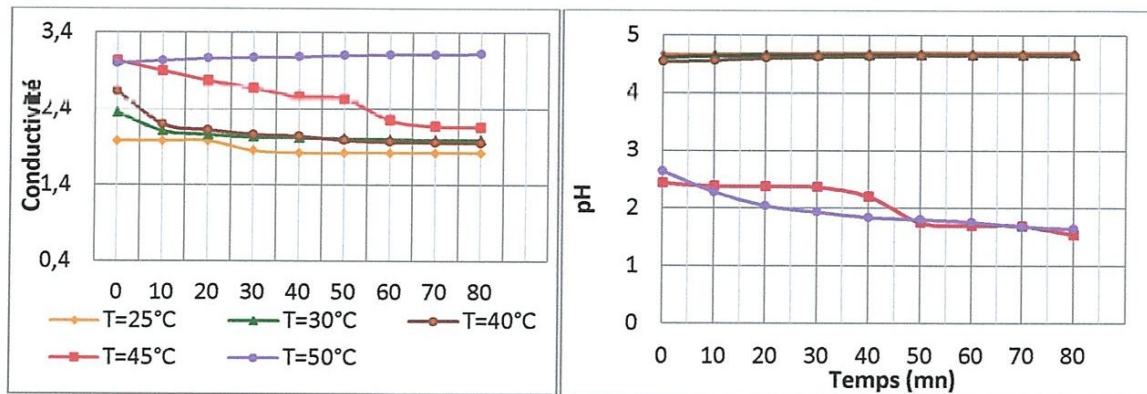


Figure IV.12: Évolution de la conductivité et du pH en fonction des temps a déférentes températures de Cr⁺³ avec urée- formiate

On remarque que le pH diminue avec l'augmentation de la température, tandis que la conductivité suit le chemin inverse ; la diminution du pH permet de dire que la complexation se fait plus rapidement à cause de la disparition des molécules d'urée-formiate, ce qui se traduit par une augmentation de l'acidité c'est-à-dire une augmentation de la quantité des ions H⁺ très mobile ce qui explique bien l'augmentation de la conductivité.

IV.3. Tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent

Pour faire des dépôts de chrome à partir de chrome trivalent, on rencontre plusieurs problèmes à cause de :

- La grande stabilité des aqua-complexes du chrome trivalent, donc la réduction à l'état métallique est plus difficile.
- L'augmentation de pH augmente la formation d'espèces complexes ;
- La limitation d'épaisseur de dépôt et le problème de fissuration.
- En évitant la formation des aqua-complexes et de faciliter la réduction des ions Cr^{3+} , on utilise l'urée-formiate comme agent complexant dans le bain de chromage à partir du chrome(III).
- Les tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent, ont été obtenus en utilisant le graphite comme anode et la pièce revêtue en cuivre pur comme cathode. L'épaisseur du dépôt de chrome obtenu, est estimée selon la formule (II.13).

IV.3.1. Teste de la microdureté

a) Caractérisation des dépôts obtenus

Les conditions d'électrolyse, microdureté et épaisseur des dépôts obtenus réalisés pendant un temps d'électrolyse de 3minutes, à température ambiante et sans agitation du bain sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.12: Caractéristiques des dépôts obtenus

courant (A)	Tension (Volt)	Temps (min)	Masse (g)	Surface (cm^2)	Épaisseur (μm)	Microdureté (HV)	Distance entre l'électrode (cm)
0,30	4,3	3	0,003	1,2	3,49	207,58	1
0,30	4,4	3	0,001	1,3	1,165	181,2	1,2
0,30	4,3	3	0,0011	1,3	1,28	175,22	1,3
0,30	4,2	3	0,0052	1,2	6,060	182,24	1,4
0,30	4,7	3	0,230	1,6	201,04	272,06	1,5
0,30	4,7	3	0,150	1,3	138,38	340	1,6

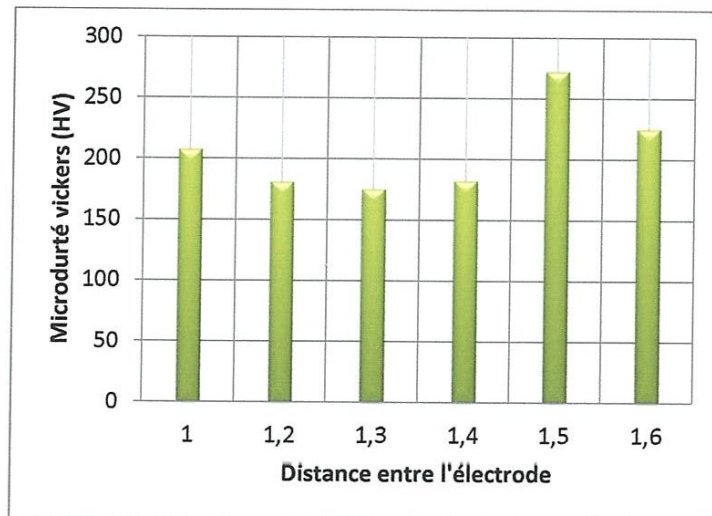


Figure IV.13 : Influence de la distance entre les électrodes sur la microdurté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

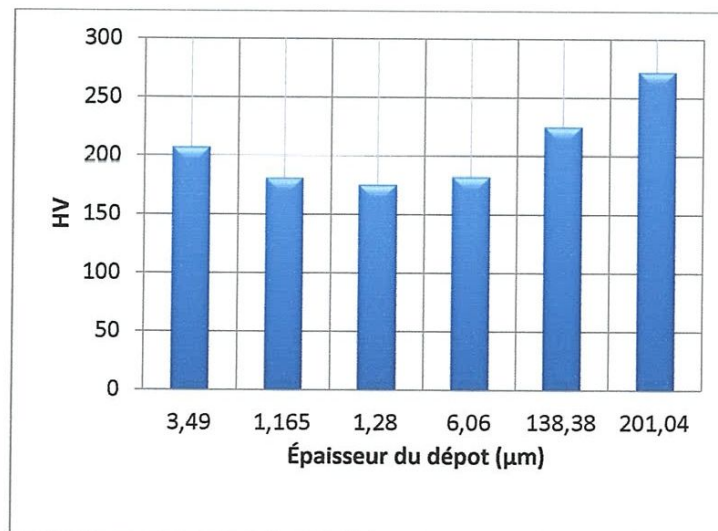











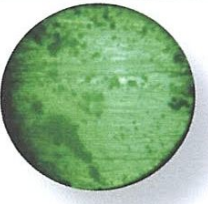


Figure IV.14 : Influence de l'épaisseur sur la microdurté de dépôts issus du bain de chrome trivalent

- **Aspect :**

Les photos des dépôts effectués en fonction des temps et des distance des dépôt de chrome avec la microdurté sont représentées dans le tableau ci-dessous

Tableaux IV.13 : les photo des dépôt éffect

Échantillon	1	2	3
Photo			
			
Échantillon	4	5	6
Photo			
			

En ce qui concerne la distance entre les électrodes les meilleurs dépôts ont été obtenus avec une distance qui se situe entre 1,5 et 1,6 cm. Des dépôts épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus. Les tests de microdureté, effectués sur les dépôts élaborés lors de la présente étude indiquent que de la distance entre électrodes a une influence mineure sur la microdureté des dépôts.

Les valeurs de microdureté confirment l'épaisseur optimale obtenue avec une valeur maximale de microdureté (340 HV). Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature indiquent que l'épaisseur des dépôts de chrome issus des bains de sulfate de chrome trivalents est de 30 μm .

b) L'influence de la température sur la qualité de dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent

Dans cette étude, le bain de chrome est chauffé à différentes températures de 20, 40, 50 °C sans agitation pendant 2 minutes d'électrolyse.

Les conditions d'électrolyse, les valeurs de microdureté en HV et les épaisseurs estimées de chaque dépôt de chrome trivalent, sont récapitulés dans le Tableau IV.23 et représentés dans les Figures IV.20.

Temps d'électrolyse : 2 minutes,

La distance entre les électrodes : 0,7 cm

Agitation : sans agitation du bain

- **Caractérisation des dépôts obtenus**

Résultats obtenues lors des tests de l'influence de la température sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome trivalent sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.14: Caractéristiques des dépôts obtenus

Température (°C)	20	40	50
Courant (A)	0,3	0,50	0,50
Tension (Volt)	3,9	4,5	4,5
Épaisseur (µm)	1,748	1,506	1,95
Micro dureté (HV)	259,06	229,16	258,6

Les tests de microdureté réalisés sur ces dépôts (Figure IV.2), montrent que la microdureté est fonction de la température. Elle atteint une valeur maximale (259,06 HV) à 20 °C.

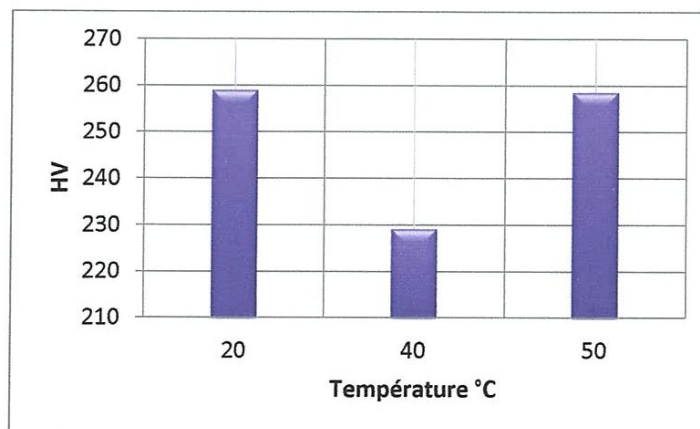








Figure IV.15: L'influence de la température sur la microdureté

- **Aspect :**

Les photos des dépôts effectués en fonction des température des dépôt de chrome avec la microdurté sont représentées dans le tableau ci-dessous

Tableaux IV.15 : les photo des dépôt effectué en fonction de la température

Échantillon	1	2	3
Photo			
			

Les résultats obtenus, montrent clairement que l'épaisseur de la couche de chrome déposée est influencée par la température. On constate que l'épaisseur est supérieure à $1,95 \mu\text{m}$ de température 20 et $40 \text{ }^\circ\text{C}$

IV.3.2. Teste de la corrosion électrochimiques

Les tests de corrosion des dépôts de chrome, ont été effectués dans deux solutions ; la première renferme NaCl à $3,5 \%$ et la deuxième contient H_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 1mVs^{-1} .

Les droites de Tafel obtenues lors des tests de corrosion, sont présentées dans les Figures IV.19 et IV.20.

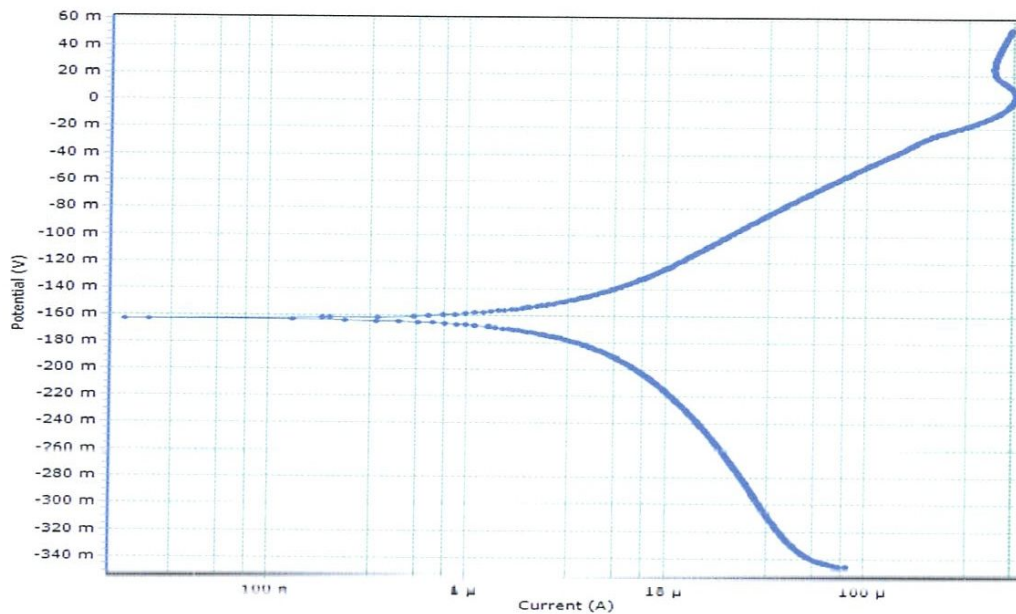


Figure IV.16 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de NaCl à 3,5 %

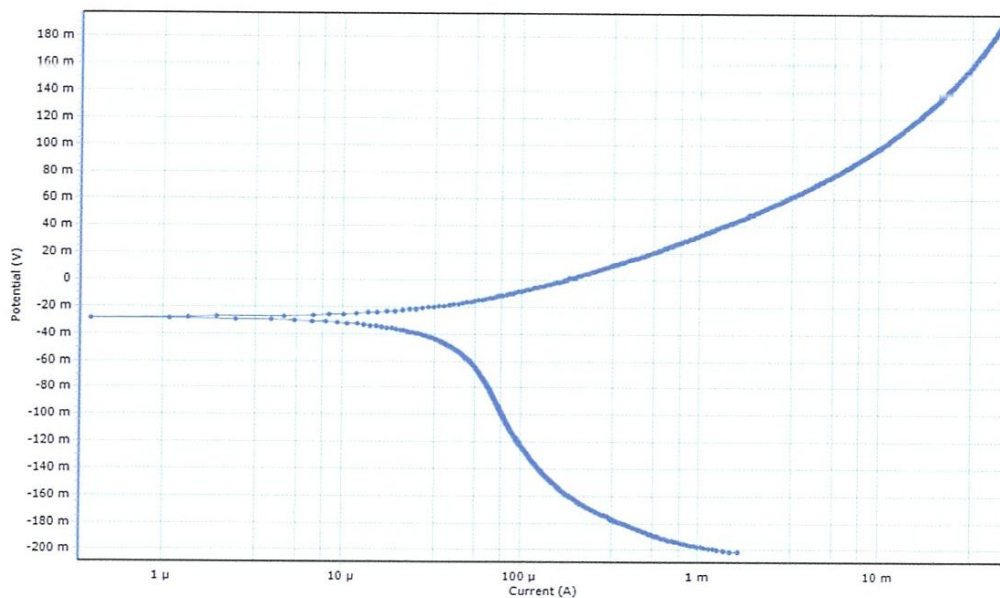


Figure IV.17 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de H_2SO_4 0,5 M.

Les différentes valeurs d' E_{corr} et i_{corr} sont présentées dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.16: Les paramètres de corrosion des dépôts

Bains de test de corrosion	Paramètres de corrosion	Dépôt de chrome Issu du bain de Cr (III)
Solution de NaCl à 3,5 %	E_{corr} (V)	-150×10^{-3}
	i_{corr} (A/cm ²)	$-5,15 \times 10^{-6}$
Solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M	E_{corr} (V)	-25×10^{-3}
	i_{corr} (A/cm ²)	$-68,5 \times 10^{-6}$

Les figures (IV.16, IV.17) présentent les courbes de corrosion élaborée sur les dépôts de chrome issus du bain de chrome trivalent. Les paramètres de corrosion indiqués dans le tableau (IV.16) montrent que les dépôts de chrome résistent à la corrosion dans les deux milieux (dans NaCl 3,5% et H₂SO₄ 0,5mol/l) mais il apparait qu'il résiste mieux à la corrosion dans NaCl (milieu marin).

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour le suivi de la formation des complexes de Chrome trivalent, plusieurs techniques ont été utilisées : conductimétrie, colorimétrie et pH-métrie pour déterminer la conductivité, le pH et l'absorbance lors de la complexation.

- La valeur du pH diminue avec le temps pour les quatre ligands utilisés (EDTA, Urée, HCOOH et urée-formiate). Cette variation peut être expliquée par la formation des ions H^+ très mobiles lors de la complexation.
- On remarque que l'absorbance et la conductivité de la solution augmente jusqu'à une valeur constante ce qui indique que la réaction de complexation est complète.
- L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de réaction et donc le temps de complexation devient plus court avec une augmentation du pH (diminution de la concentration des ions H^+). Le complexe formé est stable ce qui est confirmé par la diminution de la conductivité.
- Le pH diminue avec l'augmentation de la température, tandis que la conductivité suit le chemin inverse.

Les tests de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent, ont été obtenus en utilisant le graphite comme anode et la pièce revêtue en cuivre pur comme cathode.

- Les meilleurs dépôts ont été obtenus avec une distance entre les électrodes qui se situe entre 1,5 et 1,6 cm.
- Des dépôts épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus.
- La microdureté est fonction de la température avec des valeurs maximales à 20 °C.
- Les valeurs de microdureté confirment l'épaisseur optimale obtenue avec une valeur maximale de microdureté (340 HV). Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature indiquent que l'épaisseur des dépôts de chrome issus des bains de sulfate de chrome trivalents est de 30 μm .

La complexation par l'amide urée-formiate inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu. Les tests de corrosion montrent que les dépôts de chrome résistent à la corrosion dans les deux milieux (dans NaCl 3,5% et H_2SO_4 0,5mol/l) mais il apparaît qu'il résiste mieux à la corrosion dans NaCl (milieu marin).

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] R. MOKHTARI « Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [2] M. CHIKHI, « étude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire », thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2008.
- [2] S. OUIS « synthèse, étude structurale par diffraction RX et propriétés de nouveaux complexes à base de platine », mémoire de magistère, université Mentouri Constantine, 2005.
- [3] K. BOUKEBBOUS, « étude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés », mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 2009.
- [4] N. BOUDRAA, « contribution à l'étude des complexes métalliques des dithiole-1,2-thione-3 et d'autres molécules soufrées », mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 2007, P.
- [5] M. VAUBOURDOLLE « **Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques Tome 1 Pharmacie-biologie, concours de l'internat, formation continue** », WOLTERS KLUWER, 2007.
- [6] F. Emmenegger et C. Rauzy, « les réactions de transfert de ligands », cour, Université de Fribourg Département de Chimie, p 6.
- [7] A. Elyahyaoui et A. Zrineh, Réactions de Complexation, cour, Faculté des Sciences-Rabat, p 2
- [8] <http://www.universalis.fr>
- [9] A. GOUASMIA « Extraction du chrome et d'autres cations métalliques de la boue issue des procédés d'électrodéposition », mémoire de mastère, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2012.

- [10] A.DEFRANCE « Métallurgie du chrome », technique d'ingénieur M2245, France, 1998.
- [11] T. DERABLA « Étude de l'effet de différents paramètres physico-chimiques d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent », Mémoire de magister, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2012.
- [12] le chrome trivalent intérêts et limites des supplémentations, thèse de docteur, université joseph Fourier, 2010
- [13] M. CANTUEL, Communications intermétalliques Ln(III) - Cr(III) dans des triples hélices auto-assemblées inertes, thèse de docteur, université de Genève, 2005.
- [14] A.TALIDI « Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », thèse de doctorat, université Mohammed v – agdal, 2006.
- [15] M.HADJADJ, études électrochimiques de la réactivité de quelques composés 1,2-dithioliques : copolymérisation avec l'aniline et interaction avec des métaux, thèses de docteur, université Kasdi Merbah –Ouargla, 2010.
- [16] S.BENAMAN, « Récupération du chrome des rejets de bains de tannage par voie électrochimique », mémoire de magistère, université M'hamed Cougara Boumerdes, 2011.
- [17] S.MESSAI « Influence de l'ajout du PEG lors du chromage à partir du chrome trivalent », mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2012.
- [18] M.BENACHA « élaboration de couche minces ternaires par voie électrochimique, Caractérisation physico-chimique et électrique, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas de Sétif, 2010.
- [19] M.A. BELALEM, Influence d'ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethiones. Mémoire de magister, université KASDI MERBAH- OUARGLA, 2009.
- [20] P.BENABEN « chromage ».technique d'ingénieur M 1 615..Edition France.
- [21] Document « Alternatives de prévention de la pollution à la source dans le secteur du traitement de surfaces », CAR/PP, Barcelona (Espagne), 2002.

[22] S. Survilienė, A. Češūnienė et O. NIVINSKIEN « Effect of cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium” , journal of applied electrochemistr,2006.

[24] <http://www.chimix.com>

[26] J.Wiley, Sons, Inc «Nakamoto Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds», 1986.

[28] SF.A KETTELE, physico-chimie inorganique, de Boeck université, paris, 1999, page 50

