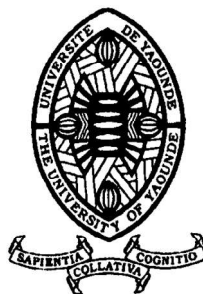


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE Chimie



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF Chemistry

Synthese, caracterisation et decomposition thermique des oxalates de zinc dopes au ruthenium

Mémoire presente au Departement de Chimie de l'Ecole Normale Superieure
de Yaoundé en vue de l'obtention du D.I.P.E.S II en Chimie

Par :

MAMA ELOUNDOU Gemain Siril
D.I.P.E.S I en Chimie

Sous la direction
LAMBI John Ngolui
Associate Professor



Année Académique
2015-2016



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

DÉDICACES

À mes feu parents ELOUMBOMO PIERRE et ESSIMI JULIETTE

CERTIFICATION

Je soussigné, **Pr. LAMBI John NGOLUI**, certifie que le mémoire intitulé « **SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES OXALATES DE ZINC DOPÉS AU RUTHÉNIUM.** » est le travail original de **MAMA ELOUNDOU GERMAIN SIRIL** réalisé dans le Laboratoire de Chimie des matériaux de l'École Normale Supérieure, Université de Yaoundé I, sous ma supervision.

Pr. LAMBI John NGOLUI

Ph. D. (Ife), CChem, MRSC

Associate Professor

Department of chemistry

E.N.S Yaoundé

University of Yaoundé I

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent particulièrement :

Au **Pr. LAMBI John NGOLUI**, mon directeur de mémoire, dont la constante disponibilité m'a assuré une initiation sans réserve à la recherche ;

A tous les enseignants du Département de Chimie, de Physique et des Sciences d'Éducation de l'ENS de Yaoundé pour le savoir, le savoir-faire et le savoir-vivre que j'ai reçu au cours de ma formation ;

L'équipe de laboratoire de chimie des matériaux de l'ENS : **Dr KENFACK Patrice** pour sa disponibilité et sa rigueur au travail ; **Dr LONTIO Roussin, M. KAMTA Hyppolite, M.YONTI Cédric** pour leurs conseils et leur collaboration dans toutes les étapes de ce mémoire.

A mes camarades du laboratoire, **TOUPKA Azizi, NDEM Mbang, SUENOU Ernest, NOUEMSI** pour nos multiples échanges et les discussions constructives lors des manipulations.

Mes camarades de la 55^{ème} et 53^{ème} promotion de l'ENS pour les travaux en groupes que nous avons menés ensemble.

Dans le registre personnel Je remercie :

Mes frères et sœurs **ELOUMBOMO Jean Paul** et sa fiancé **Merveille, TIGUI Maryse** et ses enfants, **ONANA Marie, NKOGVINA, NGONO Antoinette** et son fils, **MBALLA Angeline** pour leurs affections et soutien financier.

À **M. ONANA Emmanuel** et son épouse pour leurs conseils et soutien financier, ainsi que tous mes oncles et tantes.

Tous ceux qui de près ou de loin, par leur prière, leur amitié, leur attachement, leur conseil ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACES	ii
CERTIFICATION	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xi
CHAPITRE 1 :INTRODUCTION GÉNÉRALE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE	1
1.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
1.1.1 Problématique et motivation.....	2
1.1.2 Objectifs	3
1.1.3 Méthodologie de recherche	3
1.1.4 Plan du travail.....	4
1.2 Revue de la littérature.....	4
1.2.1 Généralités sur les métaux zinc et ruthénium.....	4
1.2.2 Les oxalates	8
1.2.3 Les oxydes métalliques de Zinc et de Ruthénium	15
1.2.4 Revue sur les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail.....	17
1.2.4 Dopage.....	19
CHAPITRE 2 :PARTIE EXPÉRIMENTALE	20
2.1.1 Matériel	21
2.1.2 Réactifs.....	21
2.2 Synthèse des différents oxalates métalliques	22
2.2.1 Synthèse d'oxalate de zinc	22
2.2.2 Synthèse d'oxalate de zinc dopés au Ruthénium.....	22
2.3 Caractérisation des oxalates métalliques synthétisés.....	23
2.3.1 Détermination du point de fusion	23
2.3.2 Test de solubilités	24

2.3.3 Analyse infrarouge (FTIR)	24
2.3.4 Taux métalliques	24
2.3.6 Analyse thermique gravimétrique(ATG).....	25
2.3.7 Analyse des résidus de décomposition : taux métallique du zinc.....	26
CHAPITRE 3 :RÉSULTATS ET DISCUSSION	28
3.1.1 Présentation et description des composés synthétisés	29
3.2 Caractérisation des oxalates métalliques synthétisés.....	32
3.2.1 Test de solubilités	32
3.2.2 Spectroscopie Infra-rouge(FTIR)	33
3.2.3 Taux métallique du zinc	36
3.2.4 Analyse thermique gravimétrique(ATG).....	38
3.3 Caractérisation du résidu de décomposition.....	45
3.3.1 Analyse du résidu organique	45
3.3.2 Analyse du résidu inorganique	45
3.3.3 Taux métallique des résidus de décomposition	46
INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE.....	47
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	48
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50
ANNEXE.....	55

RÉSUMÉ

Les oxalates métalliques de zinc simples et dopés au ruthénium(III), $\text{Ru}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_x$ ($x= 0 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,07$ et $0,1$) ont été synthétisés par métathèse et co-précipitation en solution aqueuse et caractérisés par les tests de solubilité, l'analyse élémentaire (métallique), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Des rendements proches de 60 % ont été obtenus.

Les résultats obtenus montrent que ces composés sont tous insoluble dans les solvants organiques mais soluble dans les solvants minéraux. L'analyse FTIR indique le caractère bidenté de l'oxalate et la présence des molécules d'eau liées aux métaux. Le titrage par complexométrique donne le taux de Zinc de 32,84 ; 32,76 ; 32,72 ; 31,66 et 30,64 % (cf. les valeurs théoriques de 34,45 ; 34,39 ; 34,13 ; 33,64 ; 33,26 %) et confirment les formulations chimiques données plus haut avec les mêmes proportions. L'analyse thermogravimétrique de tous les composés synthétisés confirme que les molécules d'eau sont coordonnées aux métaux et montre que la décomposition de ces composés s'effectue en deux phases : le départ des deux molécules d'eau et la perte d'un mélange de CO_2 et CO . L'analyse quantitative des résidus inorganiques obtenus aux environs de 500°C correspondent aux oxydes suivant : $\text{Ru}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ avec ($x=0, 0.01, 0.03, 0.07$ et 0.1) et confirme l'absence du chlore dans nos résidus.

Mots clés : Métathèse, Co-précipitation, Oxalate de zinc dopés au ruthénium, Pyrolyse, Oxydes de zinc dopés au ruthénium.

ABSTRACT

Metallic zinc oxalate and those of doped ruthenium (III) $\text{Ru}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_x$ ($x= 0 ; 0,01; 0,03 ; 0,07$ and $0,1$) have been synthesized par metathesis and co-precipitation in aqueous solution and characterized by solubility tests, metal contents, Fourier Transform Infra-red (FTIR) Spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). Product yields close to 60 % were obtained. The results obtained show that the compounds synthesized are all insoluble in organic solvents but soluble in mineral ones. Fourier transform infra-red (FTIR) spectra indicate bidentate character of oxalate and the presence of water molecules linked to metals. Complexometry titration gives a zinc percentage of 32,84 ; 32,76 ; 32,72 ; 31,66 and 30,64 % (cf. theoretical values 34,45 ; 34,39 ; 34,13 ; 33,64 and 33,26 %) and confirms the chemical form given earlier with the same proportion. Thermogravimetric analysis of all the synthesized compounds confirmed that the water molecules are coordinated to metals and show that the decomposition of these compounds are carried out in two stages : The departure of the two water molecules and the loss of a mixture of CO_2 and CO . Quantitative analysis of the inorganic residue obtained at about 500°C correspond to the following oxides: $\text{Ru}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ with ($x= 0 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,07$ and $0,1$) and confirms the absence of chlorine in our residue

Keys words: Co-precipitation, metathesis, zinc-doped ruthenium oxalate, ruthenium-doped zinc oxide, pyrolysis.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse Thermique Gravimétrique ;
Cf.	Confer ;
DRX	Diffraction des rayons X ;
EDTA	Acide Ethylène Diamine Tétracétique ;
FTIR	Transformed InfaRed spectroscopy
IR	Infra-rouge;
ICP	Inductively coupled plasma;
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition;
NET	Noir Eriochrome T ;
Ox	Oxalate ;
$\text{Ru}_{0,01} \text{Zn}_{0,99} (\text{Ox})$	Oxalate mixte de Zinc et ruthénium à 1% ;
$\text{Ru}_{0,03} \text{Zn}_{0,97} (\text{Ox})$	Oxalate mixte de Zinc et ruthénium à 3% ;
$\text{Ru}_{0,07} \text{Zn}_{0,93} (\text{Ox})$	Oxalate mixte de Zinc et ruthénium à 7% ;
$\text{Ru}_{0,1} \text{Zn}_{0,9} (\text{Ox})$..Oxalate mixte de Zinc et ruthénium à 10% ;
Zn (Ox)	Oxalate de zinc ;

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure de l'acide oxalique	9
Figure 2 : Structure de l'ion oxalate.....	10
Figure 3 : structures et types de liaison des oxalates avec les métaux.....	12
Figure 4 : Dispositif pour la prise des points de fusion.	23
Figure 5 : Dispositif de dosage.....	25
Figure 6 : Dispositif de la décomposition dans le four à moufle.	26
Figure 7 : Photographie du composé Zn(Ox).....	29
Figure 8 : Photographie du composé $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox})$	29
Figure 9 : Photographie du composé $\text{Ru}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}(\text{Ox})$	29
Figure 10: Photographie du composé $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox})$	29
Figure 11: Photographie du composé $\text{Ru}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{Ox})$	30
Figure 12: Spectre IR de ZnOx	33
Figure 13: Spectre IR des oxalates métalliques mixtes et simple.	34
Figure 14: Thermogramme $\text{Zn}(\text{Ox})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la zone 38,1 - 408 °C.....	40
Figure 15: Thermogramme $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox})\cdot 2\text{H}_2\text{O Cl}_{0,01}$ dans la zone 41,4 – 430 °C.....	42
Figure 16 : Thermogramme de $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox})\cdot 2\text{H}_2\text{O Cl}_{0,07}$ dans la zone 25,9- .500 °C . . .	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les masses et les rendements des oxalates métalliques synthétisés.	31
Tableau 2 : Tests de solubilité de nos différents composés.	32
Tableau 3 : Quelques bandes d'absorption importantes des spectres IR des différents Ox métalliques (NSEHYUKA 2000).	35
Tableau 4 : calculs des masses et volume à l'équivalence.....	37
Tableau 5 : pourcentages du zinc dans les différents complexes.....	37
Tableau 6 : Données thermogravimétriques de $Zn(Ox).2H_2O$ entre 38-408°C..	38
Tableau 7 : Données thermogravimétriques de $Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox).2H_2OCl_{0,01}$	41
Tableau 8 : Données thermogravimétriques de $Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox).2H_2OCl_{0,07}$ 25,9-500 °C.	43
Tableau 9 : calcul des masses des résidus et volume à l'équivalence.	46
Tableau 10 : pourcentage du zinc dans les résidus	46

CHAPITRE 1 :
INTRODUCTION GÉNÉRALE ET
REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1.1 Problématique et motivation

L'évolution de la science permet la découverte des nouveaux composés fonctionnels parmi lesquels, les composés métalliques occupent une place de choix. Dans ce grand groupe, figurent les oxydes métalliques des métaux de transition et ces derniers présentent plusieurs propriétés telles que, la semi conductivité, la supraconductivité, les propriétés du laser etc. De ce fait, ces propriétés sont utilisées dans plusieurs domaines de pointe tels que l'industrie chimique (réactif, catalyse), l'électronique, la santé etc. Les oxydes de zinc dopés du ruthénium ($\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, $\text{Ru}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$) par exemple présentent les propriétés de photoluminescence, catalyse dans l'UV et le visible, la conductivité et la dégradation des polluants (SANJEEV et *al.* 2013, JONATHAN et *al.* 2014). Ces différents composés ont été synthétisés par la méthode sol-gel qui, comme les méthodes : céramique, le broyage réactif, la Co- précipitation et hydrothermale. Elles sont très utilisées dans la littérature pour synthétiser les oxydes métalliques. La méthode sol-gel qui consiste notamment à utiliser une solution colloïdale et un agent gélifiant (LAMBI 2015). La méthode céramique qui consiste à calciner à des températures de 1500°C les quantités requises de précurseurs oxydes préalablement mélangés (SAID 2014). Le broyage réactif ou les matériaux sont cristallisés par broyage réactif, à partir des oxydes simples comme précurseurs (SAID 2014). La synthèse hydrothermale qui est une technologie permettant d'obtenir des matériaux cristallisés à partir d'une solution aqueuse, grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, concentration) (Laurianne 2010). Toutes ces méthodes nécessitent l'utilisation des équipements très lourds et beaucoup d'énergie contrairement à la méthode de pyrolyse de composés moléculaires, développée dans plusieurs groupes de recherche dans le monde et particulièrement celui du professeur LAMBI. Cette méthode permet de gagner en énergie et d'utiliser les équipements pas très

lourds et a permis de synthétiser avec succès plusieurs oxydes simples tels que le ZnO ,NiO etc.

Cependant, le design et la synthèse des oxydes mixtes avec des proportions voulues à partir de cette méthode relève encore d'un déficit et plusieurs groupes de recherche s'intéressent à mettre sur pied des stratégies nécessaires pour atteindre cet objectif. C'est dans cette optique que nous nous proposons dans ce travail, de synthétiser des nouveaux composés d'oxalates de Zinc et d'oxalate de zinc dopés au ruthénium, puis d'effectuer la pyrolyse de ces derniers pour obtenir l'oxyde de zinc dopés au ruthénium.

1.1.2 Objectifs

1.1.2.1 Objectif à long terme

Synthétiser les oxydes mixtes de zinc dopés au ruthénium avec des proportions souhaitées en utilisant la pyrolyse des composés moléculaires.

1.1.2.2 Objectifs à court terme

- Synthétiser les composés d'oxalate de Zinc et d'oxalate de zinc dopés au ruthénium ($Zn(Ox)$; $Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)$; $Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)$; $Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)$; $Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)$)
- Effectuer les analyses spectroscopiques(IR), thermique(ATG), et quantitatives des éléments chimiques des composés synthétisés
- Effectuer la pyrolyse des composés synthétisés et analyser le résidu de décomposition

1.1.3 Méthodologie de recherche

La méthodologie à suivre est la suivante :

- La synthèse de l'oxalate simple et de l'oxalate de zinc dopés au ruthénium par métathèse en solution aqueuse de manière stœchiométrique dans les proportions : 99 :1 ; 97 :3 ; 93 :7 ; 90 :10 .

- La caractérisation des composés synthétisés par :
 - le test de solubilité afin connaître dans quel solvant nos complexes sont soluble,
 - L'analyse IR pour connaître les différentes fonctions organique de nos complexes et leurs modes de liaison,
 - L'analyse qualitative des éléments présents dans nos composés, l'analyse volumétrique pour déterminer les formules chimiques de nos précurseurs.
 - L'analyse thermogravimétrie pour identifier les différentes étapes de décomposition de nos composés.
- L'analyse des résidus de décomposition

1.1.4 Plan du travail

Ce travail est organisé autour de cinq parties dont trois chapitres, l'intérêt pédagogique, et la conclusion générale suivie des perspectives.

Le chapitre 1 (Introduction générale et revue de la littérature), donne la motivation, la justification, la problématique, les objectifs, la méthodologie et les généralités de ce travail. Le chapitre 2 (Partie expérimentale), présente le matériel et les réactifs, donne les procédures de synthèse, de caractérisation et de décomposition thermique de nos différents oxalates métalliques. Le chapitre 3 (Résultats et discussion), présente les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

1.2 Revue de la littérature

1.2.1 Généralités sur les métaux zinc et ruthénium

1.2.1.1 Le Zinc

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, découvert en Grèce dans les mines de camaros par l'alchimiste Paracelse (David Lide 2009).

Sa masse atomique est de 65,409 g/mol, de masse volumique 7,134 g/cm³ à 25 °C. Les points de fusion et d'ébullition sont respectivement 419,527 et 907

°C (procès-verbaux du comité international des poids et mesures, 78^e session, 1989).

De symbole Zn, il est situé entre le cuivre et le gallium et appartient à la 4^{ème} période du groupe 12. Il est le 30^{ème} élément de la série des éléments de transition du groupe d. Son rayon atomique est de 135pm et sa structure électronique de valence est $3d^{10}4s^2$.

Le zinc possède 30 isotopes donc 5 sont plus stables (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn) et 25 radio-isotopes ont été caractérisés.

Le Zinc existe essentiellement aux états d'oxydation 0 et +II. Il est un réducteur, par contre, à l'état d'oxydation +II, il possède les propriétés acido-basiques et intervient dans les complexes. Il se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, réagit avec les acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Les ions Zn^{2+} peuvent donner des complexes avec la plupart des ligands. Le zinc est contenu essentiellement dans la viande rouge, une carence en zinc est essentiellement liée à la sous-nutrition (Lazzerini 2007).

Le zinc est utilisé en agriculture comme apport d'oligoélément en zone de sols fortement calcaires. Le zinc peut être utilisé pour le traitement des dermatoses sous forme d'oxyde de zinc. Comme tous les métaux, il est conducteur de chaleur et d'électricité.

1.2.1.2 Le ruthénium

Le ruthénium, élément métallique gris blanc, chimiquement non réactif, de symbole Ru et de numéro atomique 44, appartient au groupe VIIIA (colonne 8) des métaux de transition et est situé dans la cinquième période du tableau périodique.

Le ruthénium est découvert en 1828 par le chimiste et physicien allemand Gottfried W. Osann. Il est isolé en 1844 par le chimiste russe Karl K. Klaus son nom vient du russe ruthénia. L'élément se trouve à l'état métallique dans les minerais de platine, il est le 80^{ème} élément le plus abondant dans la croûte

terrestre, il fond à une température de 2523 K et bous vers 4423 K, sa densité est de 12,2 ; sa masse atomique est égale à 101,07 g/mol.

a) Propriétés du ruthénium

Ces dernières années, une grande variété de méthodes de synthèses organique a été décrite en employant principalement des complexes de métaux de transition du groupe 8 comme catalyseurs (Siegel et *al.* 1996).

Etant donné que le ruthénium possède une configuration électronique $4d^74s^1$, fait de lui le seul élément du tableau périodique qui présente le plus large éventail d'états d'oxydation (de -2 dans le $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$, à l'octavalent +8 dans RuO_4) (Griffith et *al.* 1967).

Il possède aussi une variété de coordinations géométriques pour chaque configuration électronique, par exemple, pour les états d'oxydation 0,+ II, et +III, le ruthénium préfère les structures trigonal, pyramidal et octahedral respectivement (Cotton et *al.* 1980) .

Les réactions catalysées par les métaux ont apporté une grande contribution à la récente croissance de la synthèse organique et de la chimie fine. Une grande variété de ces réactions a été élaborée par l'utilisation surtout des complexes de métaux de transition du groupe 8 en quantités stœchiométriques ou catalytiques (Bateson et *al.* 1994).

Plusieurs complexes de ruthénium ont montré qu'ils ont un potentiel pour être exploités comme nouveaux catalyseurs pour les méthodes synthétiques. Cependant, comme conséquence de la difficulté d'assortir le catalyseur et les substrats, la chimie du ruthénium a été décalée derrière celle du palladium pendant plusieurs années (Naota et *al.* 1998). En effet, jusqu'aux années 80 du siècle précédent, l'utilisation du ruthénium comme catalyseur ou comme réactif dans les méthodes synthétiques ce limitée à quelques réactions comme l'oxydation avec RuO_4 (Lee et Van Den, 1973), les réactions d'hydrogénation (Siegel et *al.* 1996) et les réactions de transfère d'hydrogène (Bennett et Matheson, 1982). Depuis, la chimie de coordination du ruthénium s'est

développée, et la chimie du ruthénium a connu un nouvel essor surtout dans le domaine de la catalyse.

Une grande variété de complexes de ruthénium a été préparée par diverses méthodes. Ces méthodes peuvent être divisées en cinq groupes selon le ligand utilisé (oxo, carbonyle, phosphine, cyclopentadiényle, arène, et diène) (Seddon 1984, Komiya et al. 1997).

Ces ligands ont montré leur efficacité comme facteur d'activation dans les réactions d'arrachement de l'hydrogène générant, ainsi, des espèces coordinatrices insaturées qui stabilisent, par la même occasion, le complexe organométallique.

Il est à noter que, le contrôle précis des sites de coordination des intermédiaires est très important dans le cas du ruthénium pour élaborer les transformations organiques. De plus, les complexes de ruthénium ont quelques caractéristiques utiles, incluant la grande capacité de transfère d'électron, la grande acidité Lewis, et le faible potentiel redox. Il faut, aussi, signaler la stabilité des espèces métalliques comme les oxométales, les métallocycles, et les complexes métaux carbène.

Ainsi, un grand nombre de réactions utiles ont commencé à être développées utilisant des quantités stœchiométriques ou catalytiques de complexes de ruthénium.

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est fréquemment utilisé comme matière première pour la préparation de la plupart des complexes de ruthénium (Naota et al. 1998). Plusieurs travaux sur les transformations impliquant les catalyseurs de ruthénium ont fait l'objet de recherches approfondis. Ces catalyseurs peuvent exister soit sous forme homogène (complexes), (Chatterjee et Mitra 2000), ou sels de ruthénium $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Komiya et al. 2001), soit sous forme hétérogène comme le tétraoxyde de ruthénium RuO_4 (Kaname, et al. 2001), le dioxyde de ruthénium (Zhang et al. 2001). Le ruthénium peut être aussi supporté sur des matériaux comme la zéolithe (Ernst et Selle 1999), et alumine

(Onopchenko et *al.* 1979). Récemment, d'autres systèmes commencent à intéresser les chercheurs comme l'encapsulation des catalyseurs homogènes sur des matrices polymères (Valodkara et *al.* 2004).

b) Utilisation du Ruthénium

L'alliage de platine et de ruthénium recouvre les bougies haut de gamme dans les voitures. Le ruthénium permet également de mieux faire tenir le titane à la corrosion. Dans les disques durs, une couche de trois atomes d'épaisseur est disposée entre deux couches magnétiques. On trouve aussi cet élément dans certains alliages supraconducteurs. Il est également employé dans les cellules Photosensibles Grätzel. (Futura sciences 2015)

c) Le Ruthénium dans la nature

Le ruthénium est un élément relativement rare ; on peut le trouver sous forme de métal à l'état natif, ou encore allié avec du platine. Le minéral le plus important à en contenir est RuS_2 , la laurite. La production mondiale annuelle est de l'ordre de 12 tonnes. (Futura sciences 2015)

1.2.2 Les oxalates

1.2.2.1 Généralités sur les oxalates des métaux

a) Introduction Générale

L'essor de la chimie moderne de l'état solide et de la technologie en générale, doit beaucoup à l'usage intensif des produits synthétisés. Les oxalates des métaux sont les sels des métaux d'acide oxalique ou acide dicarboxyliques. Ce mémoire est destiné à la synthèse, caractérisation, analyse thermique et diffraction des rayons X des oxalates simples de zinc, de ruthénium et de l'oxalate de zinc dopés au ruthénium à partir de l'acide oxalique. Les oxalates des métaux sont les sels des métaux d'acide oxalique ou acide dicarboxyliques. Dans cet espace, on exposera quelques données bibliographiques.

b) Acide oxalique

L'acide oxalique de formule brute HOOC-COOH ou l'acide éthane dioïque la nomenclature officielle est le plus simple des acides di carboxyliques aliphatiques. Le produit commercial est dihydraté, HOOC-COOH, 2H₂O. Le composé chimique pur a été découvert en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele en procédant à l'oxydation du sucre par acide nitrique d'où son autre nom : l'acide de sucre. Friedrich Wöhler synthétise en 1824 ce produit naturel et inaugure ainsi la synthèse chimique de produit naturel détruisant la vigueur des doctrines vitalistes qui séparaient drastiquement autre fois le règne végétal ou animal. Les oxalates sont présents dans l'urine animale

Cet humaine, ils forment aussi des composés minéraux dans les rognons de Silex (IMAZ 2005). De façon industrielle (Rhône-Poulenc), l'acide oxalique est obtenu par deux oxydations successives, à l'aide d'acide nitrique puis de dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur (IMAZ 2005).

i) Structure et synthèse

L'acide oxalique (acide éthane dioïque) est un diacide organique avec un pka de 1,19 et 4,11 respectivement (BROWN et *al.* 1981, IMAZ 2005). Et de masse molaire 90g/mol et de formule brute H₂C₂O₄. Quand il est ionisé en solution il donne l'ion oxalique C₂O₄²⁻. Sa structure spatiale est la suivante.

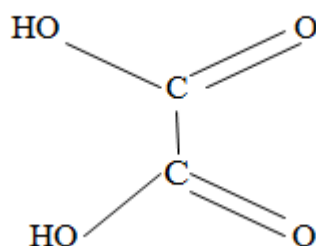


Figure 1 : Structure de l'acide oxalique

L'acide oxalique est produit dans les sols et les sédiments en grandes quantités par action microbienne (STONE 1987) et peut aider à la dissolution des oxydes de fer du sol. En effet, la dissolution auto catalytique a été observée

pour la magnétite et l'hématite dans les solutions d'acides oxaliques (BAUMGARTNER et *al.* 1983, SEGAL et *al.* 1984). Plusieurs enquêtes ont établi le mécanisme par lequel l'acide oxalique dissout les oxydes de fer en absence de la lumière (ENDREDDY et *al.* 1963, ZINDER et *al.* 1982, BAUMGARTNER et *al.* 1983, SEGAL et *al.* 1984, MILLER et *al.* 1986). Il a été démontré que l'acide oxalique est particulièrement efficace dans la dissolution d'oxydes de fer tant par complexation que par la réduction (SELLARS et *al.* 1984, Finden et *al.* 1984) ont montré que la dissolution photochimique peut aussi être importante dans les eaux naturelles et les sédiments.

ii) Structure de l'ion oxalate

L'acide oxalique est généralement préparé par chauffage du méthanoate de sodium dans l'air à 400°C. Le sel de sodium obtenu est dissout et converti ensuite en éthandioate de sodium insoluble par chauffage du chlorure de sodium ou d'hydroxyde de calcium. L'éthandioate de calcium obtenu est filtré et traité avec l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄). Le sulfate de calcium se précipite et l'acide oxalique se cristallise sous forme dihydratée H₂C₂O₄.2H₂O (MORRISON et *al.* 1962, BROWN et *al.* 1981).

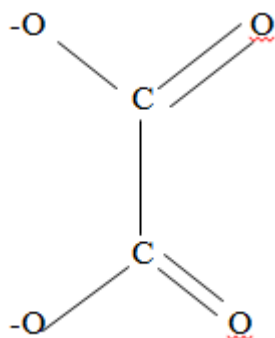
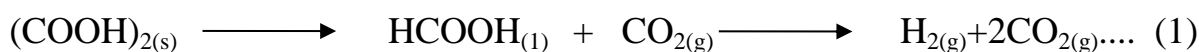


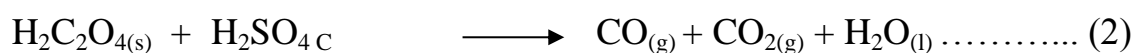
Figure 2: Structure de l'ion oxalate

iii) propriétés physiques, chimiques et utilités

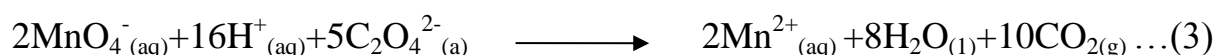
L'acide oxalique est un solide cristallin de couleur blanche. Il est soluble dans l'eau. L'acide oxalique est un poison à cause de la nature toxique de l'anion $C_2O_4^{2-}$. (BROCKINGTON et *al.* 1989) Il réagit avec l'hydroxyde de magnésium pour former un sel insoluble de formule MgC_2O_4 , pour cette raison il est utilisé pour traiter les cas des poisons acides (HILL et *al.* 1982). Il a un point de fusion d'environ 159 °C et est insoluble dans l'eau à 20 °C (HILL et *al.* 1982, Handbook of Chemistry and Physics 1977-1978). Mais quand l'acide est bien chauffé il se produit une décarboxylation et ensuite une décomposition comme l'indique les équations :



L'acide oxalique se déshydrate lorsqu'il est légèrement chauffé en présence de l' H_2SO_4 concentré. L'équation de la réaction est la suivante :



L'acide oxalique est aussi un agent réducteur. Il réduit le permanganate de potassium en ion manganèse(II) selon l'équation bilan (KOLTHOFF et *al.* 1948, BROW 1972, BASSET et *al.* 1986)



C'est cette propriété qui permettra de la quantifier au cours de l'analyse quantitative. Cet acide est aussi utilisé comme réactif de synthèse de l'oxalate des métaux.

Beaucoup de types de liaisons sont rencontrées dans les complexes d'oxalates des métaux comme l'indique les figures suivantes (BASSET et *al.* 1986, YAN et *al.* 1997, MIL LINGTON et *al.* 1992)

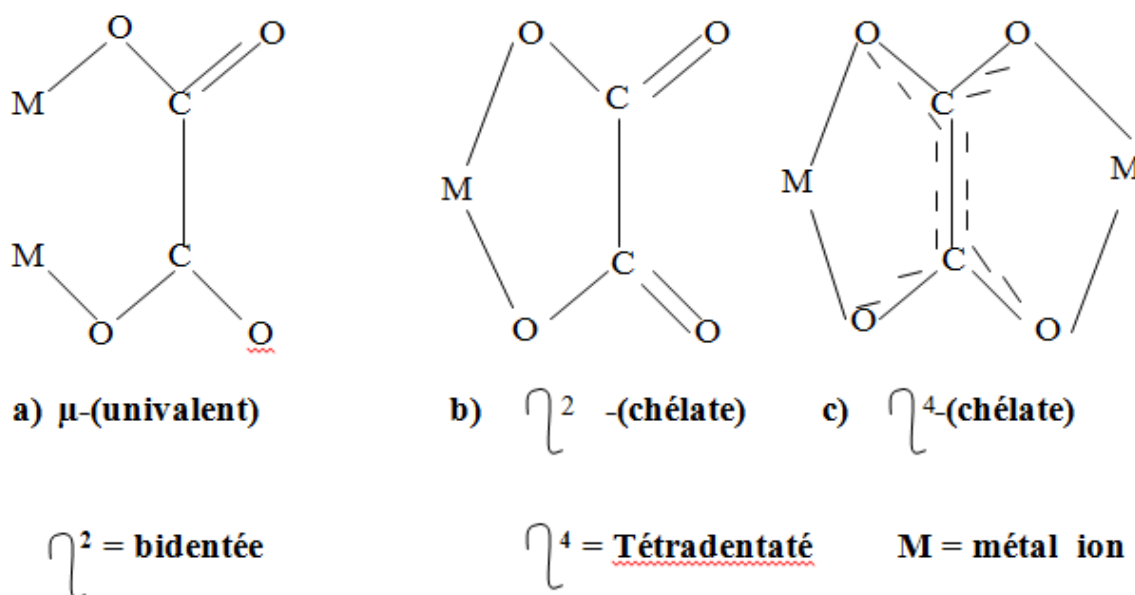


Figure 3: structures et types de liaison des oxalates avec les métaux.

Dans le type μ ou bridging (a) l'ion métallique est univalent et chaque oxygène se lie uniquement à un métal. Ce type de liaison est commun au groupe I des oxalates des métaux. Dans le cas du modèle chélate η^2 (b) l'ion métallique est divalent et les deux oxygènes vont former les liaisons avec le même ion métallique. Pour avoir un chélate fort et des ligands bien construits, le groupe oxalate peut aussi avoir un comportement tétradenté comme l'indique (c). Ici tous les oxygènes sont engagés dans les liaisons. Ce type de coordination a été confirmé à la fois dans le rang des oxalates des métaux de transition et des groupes les plus importants (DAVIES et *al.* 1978).

iv) Synthèse et caractérisation

Beaucoup de méthodes ont été utilisées pour la synthèse des oxalates des métaux (DAVIES et *al.* 1978, MEBI 1998, <http://www.mikeware.demon.co.uk/eight.html>). En général, les oxalates des métaux sont obtenus en faisant réagir une quantité stœchiométrique du sel de métal avec l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium en présence de l'eau. L'oxalate se précipite après agitation, l'éthanol est ajouté dans le milieu pour accélérer le processus de précipitation (COMOTON C. 1996). Les oxalates des métaux du groupe I ont été obtenus en chauffant les formiates de ces métaux en présence d'une base. MOLINER et ses

collaborateurs (DAVIES et *al.* 1978) ont synthétisé $\text{Fe}_2(\text{OX})_2(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_2$ en chauffant un demi mélange de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pendant 16 heures à 240°C et 160°C respectivement. L'oxalate de Fe(II) (FeOX) existe dans la nature sous forme d'oxalite (BASSET et *al.* 1986). SOUCHAY et LENNSEN ont montrés que le précipité jaune du $\text{Fe}(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chauffé à une température d'environ 100°C perd toute eau de sa structure cristalline. Il n'est pas tellement soluble dans l'eau à 25°C . Mais soluble dans les acides et les bases. Son point de fusion est de 190°C (AKEWOH 1999). Cet oxalate est un agent réducteur et est utilisé comme révélateur en photographie. Il a une masse volumique de $2,28 \text{ g/cm}^3$. Certains de ses oxalates des métaux sont utilisés comme catalyseur dans plusieurs réactions en chimie organique (MILLINGTON et *al.* 1992) ; c'est le cas de l'oxalate de Ruthénium. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour caractériser les oxalates des métaux tels que l'analyse quantitative (exemple : la titrimétrie), Rayons X, méthode cristallographique, mesure de la conductance à la thermogravimétrie et la voltamétrie (DAVIES et *al.* 1978 MILLINGTON et *al.* 1992).

V) Propriétés utilisées

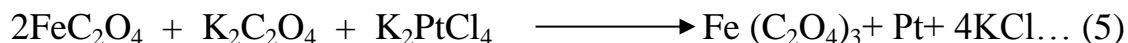
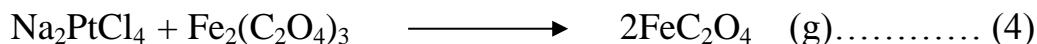
Les oxalates des métaux des solides cristallins (<http://www.mikeware.demon.co.uk/eight.html> AKEWOH 1999). Les oxalates des métaux du groupe I du tableau de classification périodique (oxalate de lithium, oxalate de sodium) sont des solides cristallins blancs. $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a une structure cristalline prismatique et orthorhombique. Il a une densité relative de 2,146 et une solubilité dans l'eau à 25°C de 5,8 g/100 g d'eau.

Vi) Utilité/applications

a) Photographie

De 1872 à 1902 les oxalates ont trouvés leur application en photographie (processus platinotypie). Les premiers à travailler sur cette photographie étaient Willis, la compagnie platinotypie et un chimiste dont on ignore l'identité (MEBI 1998). La quantité équimolaire de dipotassium

tétrachlorure de platine(II) (K_2PtCl_4) ou le disodium tétrachlorure de platine(II) et oxalate de fer(III) ($Fe_2(C_2O_4)_3$) Constitue une solution sensible à la lumière.



b) Les Produits de Taylor

Pour la production des carbonates des métaux ou des oxydes des métaux, l'oxalate métallique sur décomposition thermique génère les oxydes qui sont utilisés pour film des couches minces.

c) Importance économique

i) L'empoisonnement d'oxalate

Un taux des toxiques souvent appelé acide oxalique, cause l'empoisonnement d'oxalate. L'acide oxalique est produit naturellement dans le corps quand l'acide Ascorbique et glycine sont métabolisés. Ces petites quantités formées sont excrétées dans l'urine à une quantité mesurable. L'acide oxalique est trouvé en faible quantité et en quantité élevé dans certains fruits et végétales qui sont commun dans certaines alimentation aujourd'hui. Une petite quantité de l'acide oxalique est dans la tomate et les patates. Une grande quantité des sels d'acide se trouve dans d'autres fruits (COMOTON 1996).

1.2.2.2 Les oxalates de zinc et de ruthénium

Les oxalates de zinc ont déjà été synthétisés dans notre laboratoire mais avec d'autres métaux.

Par exemple, DJIANGA (2014) dans son travail intitulé « Synthèse, caractérisation et analyse thermique des oxalates simples de quelques métaux fer(II) aluminium et zinc et d oxalate mixte de zinc-fer (II)-aluminium pour confection de film ferrite-aluminate via la MOCVD » a synthétisé les oxalates métalliques simples et mixtes par métathèse dans l'eau distillée. Il les a caractérisés par spectroscopie IR, titrimétrie, test de solubilité, point de fusion et puis décomposés thermiquement dans l'air. L'ensemble de tous des résultats

obtenus montre que les oxalates métalliques peuvent constituer un bon système de dépôt de couche mince pour la MOCVD.

1.2.3 Les oxydes métalliques de Zinc et de Ruthénium

a) Définition et généralités

Les oxydes métalliques sont des composés chimiques, inorganiques et constitués d'atomes d'oxygènes associés à un ou plusieurs métaux. Nous pouvons par exemple citer : CuO, ZnO, MgO, TiO, CaO....

En générale, les oxydes métalliques ont une structure cristalline bien définie, bien que certains tel que le verre (SiO) soit amorphe. Dans ces composés, les liaisons entre les atomes sont partiellement ioniques, covalentes et métalliques.

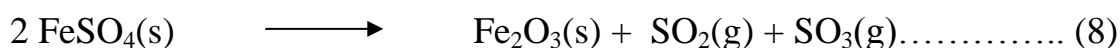
b) Méthodes de préparation

En générale les oxydes métalliques s'obtiennent par oxydation directe des métaux ; cette oxydation se fait aisément en présence de l'air ambiant.

Par exemple, le fer s'oxyde dans l'air pour donner l'oxyde de fer suivant l'équation ci-dessous :



Ces oxydes peuvent aussi être préparés par précipitation. Par exemple l'oxyde de fer(III) est préparé en chauffant l'hydroxyde de fer(III) ou le sulfate de fer(III) (Liptrot et *al.* 1983). Les équations de préparation sont les suivantes :



c) Types d'oxydes métalliques

Il existe en générale deux types d'oxydes :

- ❖ Les oxydes simples (constitués d'un seul métal), ils sont les plus abondants, ce sont généralement le CuO, CaO, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, ZnO, Na₂O.... (Bonamali, 2000).

La préparation de ces oxydes peut aussi se faire par voies synthétiques. C'est ainsi que plusieurs méthodes sont utilisées : La décomposition thermique des malonates simples, la calcination des carbonates, des composés organométalliques, etc.

- ❖ Les oxydes mixtes ou composés constitués d'au moins deux métaux, nous pouvons citer entre autres Fe₂MgO₄, BaTiO₃ ...

La synthèse de ces derniers nécessite plusieurs voies : la voie céramique (mélange de deux oxydes simple que l'on soumet à une température d'au moins 1500°C ; la méthode sol-gel qui consiste à faire passer un précurseur en solution, ensuite cette solution est gélifiée, séchée et calcinée)

d) Propriétés des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques possèdent des propriétés très variées telles que : Conductivité électrique (FeO, CuO...), Capacité réfractaire (résiste à de très haute température) exemple : CeO₂ ; Al₂O₃, Propriétés colorantes (oxyde des métaux de transitions) exemple : TiO₂ utilisé comme blanc pour la peinture, Propriétés catalytiques (SiO₂). (Encarta Microsoft 2009)

Dans les réactions chimiques, ces oxydes métalliques interviennent dans la préparation des métaux (fer à partir de Fe₂O₃ et Fe₃O₄ en sidérurgie) ; en chimie organique (catalyse), en chimie minérale (agent oxydants), agent colorants des feux d'artifices (Bonamali, 2000)

e) Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans la fabrication de verres et comme

supraconducteur. Ce composé fond généralement au environ de 1975 °C. (Baruah.S and Dutta. 2009)

f) Oxyde de ruthénium

L'oxyde de ruthénium est un composé chimique de formule RuO_2 . Cet oxyde se présente généralement sous forme de solide cristallin noir, insoluble dans l'eau. Ce composé fond généralement au environ de 1200 °C. De même le tétra oxyde de ruthénium, composé chimique de formule RuO_4 . Il se présente sous forme d'aiguille solide jaune-orange à l'odeur piquante qui fondent vers 25,4 °C pour donner un liquide incolore. Il est utilisé en synthèse organique pour oxyder les alcynes terminaux. Les composés du ruthénium sont fortement toxiques, et n'ont aucun effet sur l'environnement.

j) Oxydes de zinc dopés au ruthénium

Les oxydes de zinc dopés au ruthénium existent dans la littérature et présentent plusieurs propriétés à savoir : photoluminescence, catalyse dans l'UV et le visible, la conductivité et la dégradation des polluants (SANJEEV et al. 2013, JONATHAN et al. 2014). L'oxyde de zinc a une structure wurtzite. Le ruthénium vient substituer le zinc dans certains sites. Le dopage se fait à diverse proportion, ainsi on a les oxydes suivants : $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, $\text{Ru}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ etc.

1.2.4 Revue sur les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail

1.2.4.1 Analyse thermique gravimétrique

C'est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température donnée. Les techniques thermogravimétriques sont adaptées à l'étude des variations de masse. Les mesures s'effectuent à l'aide de *thermobalances*, qui comportent trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon ; le four avec sa régulation de température ; le dispositif d'enregistrement.

Les balances actuelles se répartissent en trois groupes principaux suivant leur principe de fonctionnement.

- ❖ Dans les balances dites de zéro, l'échantillon se trouve maintenu à un niveau constant à l'intérieur du four pendant toute la durée de l'expérience. La thermobalance Ugine-Eyraud fournit un exemple de ce type d'appareil.
- ❖ Dans les balances dites à déviation de fléau, la position de l'échantillon varie, en cours d'expérience, en fonction des changements de masse. La thermobalance de Chevenard répond à ce principe.
- ❖ Les balances de type Mac Bain (Mac Bain et Baer, 1926) comportent un ressort (en quartz, nickel, etc.) à l'extrémité duquel est suspendu l'échantillon.

On distingue deux types de mesure,

Les mesures à température constante, son intérêt est qu'on maîtrise le paramètre de température.

Les cyclages en température permettant de simuler les démarrages et arrêts des dispositifs.

1.2.4.2 Spectroscopie infra-rouge(FTIR)

C'est une classe de spectroscopie qui traite de la région infra-rouge du spectre électromagnétique.

Elle est exploitée du fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes de vibratoires). Les fréquences de résonances sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle. La spectroscopie infra-rouge est très utilisée dans la recherche académique et industrie en tant que technique simple et sûre de mesure de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est utilisée en médecine légale pour le cas criminels ou civils, et est la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée.

1.2.4.3 Le point de fusion

Le point de fusion représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou composé chimique fond ou passe de l'état solide à l'état liquide. Il est possible de déterminer la nature d'une substance par la mesure du point de fusion, c'est pourquoi le point de fusion est une propriété caractéristique de la matière.

Il existe plusieurs appareils de mesure pour le point de fusion reposant tous sur la restitution d'un gradient de température. Ils peuvent être constitués, soit d'une plaque métallique chauffante telle que le Banc Kofler, soit un bain d'huile tel que le tube Thièler. (David R Lide 2009).

1.2.4 Dopage

Le dopage est une opération qui consiste dans le domaine des semi-conducteurs, à ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés. Un dopant encore appelé agent de dopage, est un élément d'impureté qui est inséré dans une substance en très faible concentration, afin de modifier les propriétés électroniques ou optiques de la substance dopée (Del et *al.* 1981) dans les substances cristallines, les atomes du dopant très souvent se substituent à des éléments qui étaient dans le réseau cristallin du matériau. Ces matériaux sont très souvent des cristaux d'un semi-conducteur, destiné à être utilisé dans l'électronique à l'état solide. (Del et *al.* 1981).



CHAPITRE 2 :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Matériel et réactifs

2.1.1 Matériel

Pour mener à bien nos manipulations, un certain nombre de matériel a été utilisé, nous pouvons citer :

- Une balance électronique de marque « A and DGF - 200 », de précision 0,001g a été utilisée pour toutes les prises de masse.
- Bêchers, erlens meyer, fioles jaugées, agitateur magnétique.
- Une étuve pour séchage de marque « memmert » dont la température de fonctionnement est comprise entre 0 °C et 200 °C
- Un spectromètre à Reflexion Totale Atténuée (ATR) utilisant un accessoire horizontal de type Bruker pour analyse IR.
- Un chauffe ballon type « searchteh » ; un appareil de marque « STUART scientific melting point (SMI) » pour l'étude de changement de phase.
- Un thermomètre digital de marque « DUAL input, 3-Display Thermometer /Dataloger model 421509 » utile à toute mesure de température
- Un diffractomètre sur poudre type D5000 Siemens Kristalloflex θ - 2 θ servant à collecter les données de l'analyse DRX.

2.1.2 Réactifs

Pour la synthèse et la caractérisation de oxalate simple de zinc, et de l'oxalate de zinc dopés au Ruthénium nous avons utilisé les réactifs suivants avec leurs puretés et maisons d'origine : Acide oxalique dihydraté (97 %, BDH) ; Carbonate de sodium (100 %, BDH) ; Chlorure de zinc (98 %, BDH) ; Acide sulfurique (98%, BDH) ; Chlorure de ruthénium hydraté (33 %, BDH); Acétone(99%, BDH); Ethanol(98%, ANALAR); Eau distillée ; Acide nitrique(98%, BDH ; Chlorure d'ammonium(99%, BDH) ;

Solution d'ammoniaque (25%, GPR)

2.2 Synthèse des différents oxalates métalliques

Les oxalates métalliques sont synthétisés par métathèse en solution aqueuse. Les oxalates des métaux sont préparés en deux étapes :

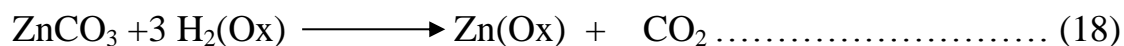
Premièrement la synthèse de du carbonate de zinc en mélangeant le chlorure de zinc et le carbonate de sodium en quantité stœchiométrique. On obtient ainsi un précipité de carbonate de zinc qui est séché dans le four à moufle. L'équation générale de synthèse du carbonate de zinc.



Ensuite, la synthèse des différents oxalates métalliques mélangés à quantité stœchiométrique en agitant pendant 60 minutes. Le produit obtenu a été filtré et lavé à l'eau, à l'éthanol, ensuite à l'acétone et séché enfin au desséchant chimique

2.2.1 Synthèse d'oxalate de zinc

L'oxalate de zinc Zn(Ox) , a été synthétisé en mélangeant 30 mL de solution de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,332 g), puis ajout progressif de la poudre de carbonate de zinc ZnCO_3 , agitation à 60 °C jusqu'à précipitation, filtration du précipité, lavage à eau éthanol et acétone et en fin séchage au desséchant chimique. Les réactions intervenant dans cette synthèse sont données suivant les équations :



Ce produit est représenté par la figure 7.

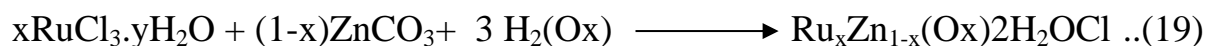
2.2.2 Synthèse d'oxalate de zinc dopés au Ruthénium

L'oxalate de zinc dopés au ruthénium, $\text{Ru}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Ox})2\text{H}_2\text{O}$, dans les proportions (0,01 ; 0,03 ; 0,07 ; 0,1) a été préparé en deux étapes :

➤ Dans une première étape, on dissout une masse de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un bécher contenant 30 mL de solution d'eau distillée, dans un autre bécher, une

masse de $\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ est dissout dans 20mL d'eau distillée également. On mélange ainsi les solutions préparées en agitant pendant 5minutes à 60 °C.

➤ Dans une deuxième étape ajout progressif de la poudre de zinc carbonate, agitation à 60 °C jusqu' à la précipitation, filtration du précipité, lavage à l'eau, éthanol, acétone et en fin séchage au desséchant chimique. Les réactions intervenant dans cette synthèse sont données suivant les équations :



Cet équation permet de déterminer les différents composés pour chaque proportion à savoir ($x= 0,01 ; 0,03 ; 0,07 ; 0,1$). On n'a ainsi obtenu 4 produits représentés par les figures 8, 9,10 et 11 suivantes.

2.3 Caractérisation des oxalates métalliques synthétisés

2.3.1 Détermination du point de fusion

Pour cette opération, on utilise un appareil appelé STUART SCIENTIFIC MELTING POINT. On y introduit un thermomètre gradué de 0 à 360 °C et un micro tube contenant le composé à caractériser. Le dispositif est donné par la figure 4 :



S : *Stuart scientific melting point*; T : Thermomètre ; Tc : Tube capillaire

Figure 4: Dispositif pour la prise des points de fusion.

Le but de cette détermination est de comparer les valeurs expérimentales des points de fusion des produits à celle de la littérature afin d'évaluer le degré de pureté des complexes. Les résultats obtenus sont donnés dans la partie résultats et discussion.

2.3.2 Test de solubilités

Les tests de solubilité sont des opérations qui permettent de déterminer les bons solvants de recristallisation des complexes synthétisés. Ces tests se feront à chaud et à froid avec les différents solvants organiques dont on dispose au laboratoire. La classification se fera suivant les critères suivants : un composé sera dit soluble dans un solvant si 0.01 g de ce composé se dissout totalement dans 10 mL de ce solvant. Le composé sera dit insoluble s'il ne se dissout pas du tout dans le solvant. Les résultats de ces tests seront donnés dans le tableau 3.

2.3.3 Analyse infrarouge (FTIR)

L'analyse infrarouge est une technique de caractérisation qui consiste à identifier les différents types de liaisons et les groupements fonctionnels qui existent dans les produits synthétisés. La spectroscopie infrarouge des produits synthétisés a été faite dans le laboratoire de l'université catholique de Louvain en Belgique. Les résultats obtenus sont données dans les tableaux du chapitre 3.

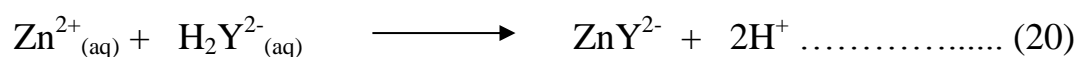
2.3.4 Taux métalliques

i) Le taux de Zn^{2+}

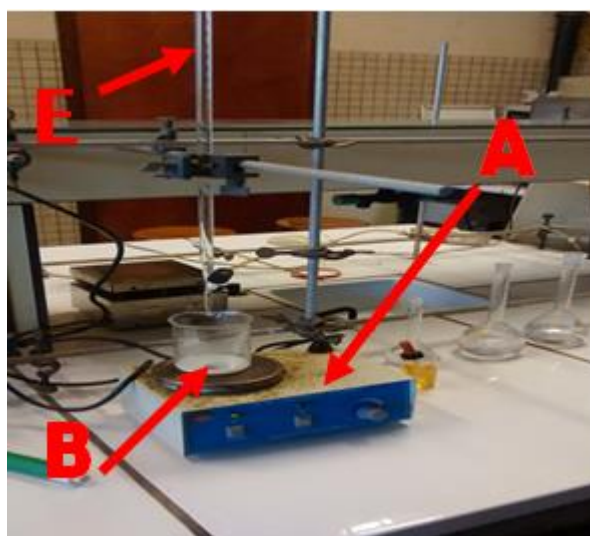
Le titrage est réalisé en milieu tampon ammoniacal (PH=10). La solution tampon est préparé au préalable en introduisant 250mL d'eau distillée dans une fiole de 500mL, ajoute un barreau aimante, puis introduire à l'éprouvette graduée 5,85mL d'ammoniaque concentré à 25%. Peser une masse de 1,46g de chlorure d'ammonium NH_4Cl et les introduire dans une fiole jaugée compléter avec l'eau distillée et agiter.

Le Zn^{2+} présent dans les différents oxalates métalliques simples et mixtes a été déterminé à partir d'une solution du complexe par titrage. Peser une masse

de 0.02g d'oxalate métallique et le transvaser dans un bécher, attaquer le zinc sous la hotte par une solution acide nitrique, porter à ébullition pour chasser les oxydes d'azotes (NO, NO₂) puis préparé 10 mL de cette solution. L'indicateur coloré utilisé pour le dosage est le NET. Pour le dosage, prélevé 4mL d'échantillon que nous avons préparé et ajoute à 4 mL de NH₃/NH₄Cl en milieu basique (pH=10). Le mélange est titré par une solution standard d'EDTA 0,005 M avec quelques gouttes de N.E.T jusqu'à ce que la solution passe du rouge au bleue. Le dosage est effectué pour chaque proportion. L'équation de la réaction est la suivante



Les résultats sont donnés par le tableau 4 et le dispositif expérimental est donné par la figure 5 suivante



A : Agitateur, B : Becher, E : Burette

Figure 5 : Dispositif de dosage.

2.3.6 Analyse thermique gravimétrique(ATG)

Cette décomposition est faite dans un four à moufle. Cette étude nous permet d'identifier les différents composants de notre échantillon. Le tracé de la courbe thermogravimétrique nous permettra de déterminer le nombre de

composé organique qui se sont échappé ceci par le nombre de palier. Le dispositif utilisé pour cette analyse est constitué d'un four à moufle pouvant chauffer jusqu'à 1200 °C, d'une balance électronique, d'un ordinateur, d'un thermomètre digital (couplé à l'ordinateur), d'un fil de fer au bout duquel est accroché un creuset dans lequel est introduit l'échantillon à décomposer. Quelques milligrammes de chaque produit a été introduit dans le four à moufle et chauffé continuellement jusqu'à obtention d'une masse constante constituant le résidu inorganique. Les pertes de masse ont été enregistrées en fonction de la température après chaque cinq secondes. Les résultats obtenus pour les différents oxalates métalliques sont représentés dans les tableaux 6 et 8. Le dispositif de décomposition dans le four à moufle est donné par la figure 6 :



T : Thermocouple F : Four à moufle O : Ordinateur B : Balance S : Support

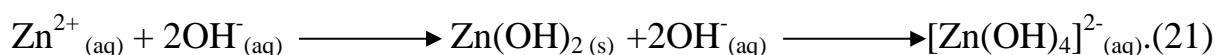
Figure 6 : Dispositif de la décomposition dans le four à moufle.

2.3.7 Analyse des résidus de décomposition : taux métallique du zinc

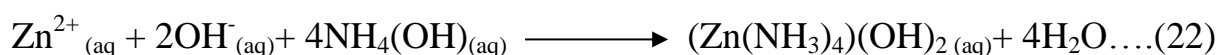
Les analyses qualitatives et quantitatives sont effectuées sur les résidus de décomposition, c'est-à-dire les produits issus de la thermogravimétrie pour identifier la présence du métal dans ces produits.

a) Analyse qualitative du résidu de la décomposition de $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La poudre blanche du résidu de décomposition est dissoute dans une solution de 10 mL de H₂SO₄. Puis on a introduit dans deux tubes à essai A et B 2 mL de cette solution. Dans A, on ajoute un excès de solution NaOH diluée il se forme un précipité gélatineux qui se dissout dans un excès de soude. L'équation de la réaction est la suivante



Dans le tube B, l'addition d'un excès d'ammoniac au précipité blanc obtenu dissout le composé suivant l'équation ci-dessous



b) Analyses quantitatives

Le résidu inorganique de couleur blanc a été lavé et séché. 0,05 g a été pesé et dissous dans 2 mL d'acide sulfurique (H₂SO₄) 1M et dilué dans 10 mL d'eau distillée. La solution a été titrée avec l'EDTA 0,005 M et à l'équivalence, la couleur de la solution passe du rouge au bleu. De même les résidus de décomposition des oxalates de zinc dopés au ruthénium de proportion (0,01 ; 0,07) et de masse respectivement (0,021 g et 0,07g) ont été aussi analysés. Les équations des réactions sont identiques à l'équation (20). Le taux de zinc dans les différents résidus ainsi que les résultats du dosage sont donnés dans les tableaux 9 et 10.



CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Synthèse des différents oxalates métalliques

3.1.1 Présentation et description des composés synthétisés

Les photos des différents oxalates synthétisés, qui se présentent sous forme de poudre, sont données dans les figures 7 à 11.



Figure 7 : Photographie du composé
 $Zn(Ox)$

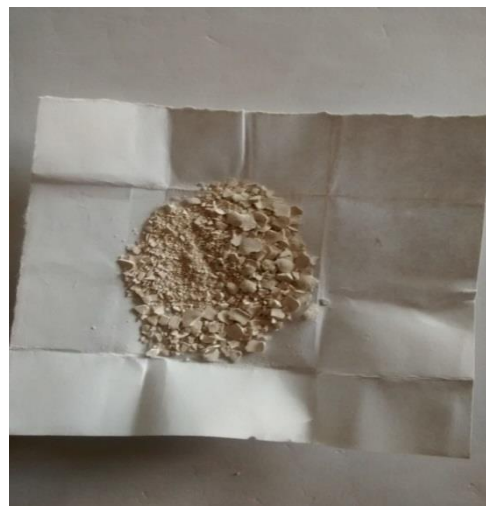


Figure 8 : Photographie du composé
 $Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)$.



Figure 9 : Photographie du composé
 $Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)$.

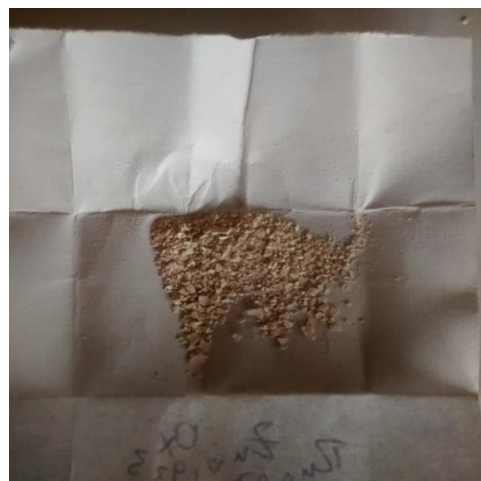


Figure 10 : Photographie du composé
 $Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)$

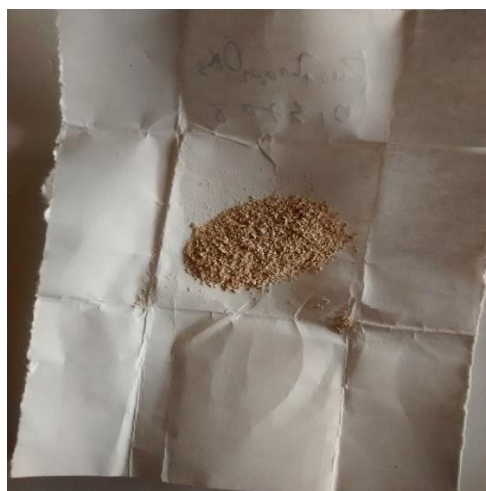


Figure 11: Photographie du composé $\text{Ru}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{Ox})$.

La figure 7 donne la photographie de l'oxalate de zinc qui est identique à celui synthétisé par DJIANGA et al. (2014). Les figures 8 à 11 présentent, respectivement, les photographies des composés $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox})$, $\text{Ru}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}(\text{Ox})$, $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox})$, $\text{Ru}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{Ox})$ obtenus après synthèse. Ces oxalates de zinc dopés au ruthénium ($\text{Ru}^{3+} = 0,01 ; 0,03 ; 0,07 ; 0,1$) se présentent également sous forme de poudre de couleur marronne qui s'intensifie avec la teneur en ruthénium. Ceci indique que cette couleur provient certainement des ions ruthéniums présent dans l'architecture du composé.

3.1.2 Le rendement

Les masses et le rendement des différents oxalates métalliques synthétisés sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les masses et les rendements des oxalates métalliques synthétisés.

Ox synthétisés	Masses obtenues (g)	Masses attendues (g)	Rendements de synthèses %
Zn(Ox)	0,135± 0,001	0,232	58,18
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	0,953± 0,001	1,163	81,02
Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)	0,795± 0,001	1,186	66,99
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	0,690± 0,001	1,158	59,57
Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)	0,570± 0,001	1,156	49,30

La synthèse de l'oxalate simple de zinc donne un rendement de 58,18 %. Ce rendement est inférieur à celui de DJIANGA (2014) (92,59 %) obtenu avec la méthode de Co-précipitation. Néanmoins, cette valeur moyenne obtenue montre que la métathèse peut toujours être utilisée pour synthétiser l'oxalate de zinc.

Les rendements de synthèses des composés Ru_{0,01}Zn_{0,99}Ox, Ru_{0,03}Zn_{0,97}Ox, Ru_{0,07}Zn_{0,93}Ox et Ru_{0,1}Zn_{0,90}Ox sont respectivement 81,02 ; 66,99 ; 59,57 et 49,30 %. L'on note une diminution progressive du rendement de synthèse lorsque la teneur en ruthénium augmente avec les proportions de 0,01 ; 0,03 ; 0,07 et 0,1. Ceci pourrait être lié au fait que la méthode de synthèse utilisée n'est plus efficace lorsque la teneur en ruthénium augmente. Cette diminution de rendement avec l'augmentation de la teneur en ruthénium pourrait expliquer pourquoi on n'a pas pu synthétiser le Ru₂(Ox)₃ malgré toutes les tentatives de synthèse en utilisant le même protocole qu'avant. Cette observation est en accord avec le fait qu'une recherche exhaustive dans la littérature a montré que ce composé n'existe pas.

3.2 Caractérisation des oxalates métalliques synthétisés

3.2.1 Test de solubilités

Plusieurs tests de solubilités ont été faits dans les solvants organiques et inorganiques afin de savoir dans quel solvant nos composés peuvent être recristallisés. Ces tests permettent également de déterminer le solvant nécessaire pour les analyses quantitatives et qualitatives. Les résultats des tests de solubilité sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Tests de solubilité des différents composés synthétisés.

solvants	Eau		Ethanol		Methanol		Acide nitrique		Acide oleique	
	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C
produits	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C
Zn(Ox)	is	Is	is	is	is	is	s	ts	s	ts
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	is	Is	is	is	is	is	s	ts	s	ts
Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)	is	Is	is	is	is	is	s	ts	s	ts
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	is	Is	is	is	is	is	s	ts	s	ts
Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)	is	Is	is	is	is	is	s	ts	s	ts

F = à Froid ; C = à Chaud ; s = Soluble ; is = Insoluble ts = très soluble

Il ressort de ce tableau que les oxalates métalliques synthétisés sont insolubles dans les solvants organiques en général. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces précurseurs sont de nature inorganique et ne peuvent donc pas être dissoutes dans les solvants organiques. Par contre ces précurseurs sont totalement « solubles » dans les acides minéraux. Cette solubilité apparente est plutôt une digestion de ces composés pour libérer les ions métalliques en solution. Ces résultats ne nous donnent pas les solvants appropriés pour la recristallisation de nos oxalates métalliques. Ils ont donc été utilisés sans recristallisation.

3.2.2 Spectroscopie Infra-rouge (FTIR)

Les spectres des différents précurseurs synthétisés sont présentés dans les figures 12 et 13, et quelques bandes caractéristiques sont indiquées dans le tableau 3.

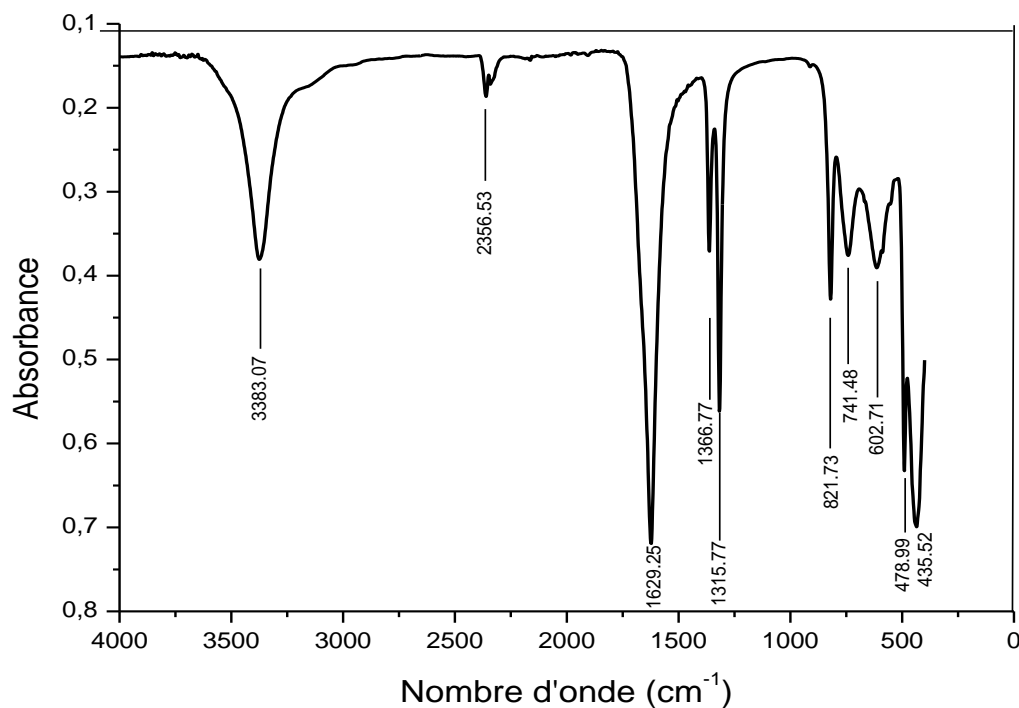


Figure 12 : Spectre IR de ZnOx

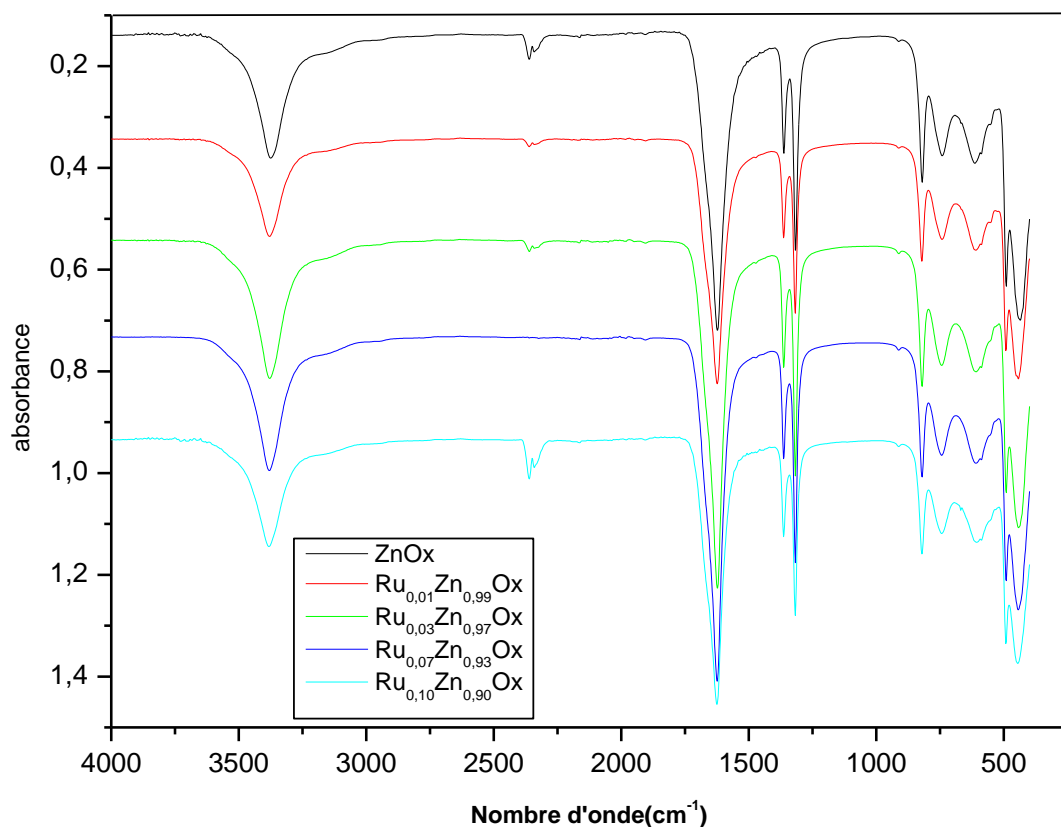


Figure13: Spectre IR des oxalates métalliques mixtes et simple.

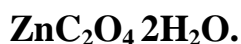
Tableau 3 : Quelques bandes d'absorption importantes des spectres IR des différents Ox métalliques (NSEHYUKA 2000).

Déformation de valence	Fréquence de l'absorption en IR d'oxalate (cm ⁻¹) (NSEHYUKA 2000)	Fréquence de l'absorption en IR des produits synthétisés (cm ⁻¹)
v(O-H)	3000-3500	3083,07
vO-H	2300-2500	2366,53
vC=O	1600-1640	1629,25
v(C-O)	1300-1400	1315,77-1366,77
vCOO ⁻ , v(H-O)	790-820	741,48-821,73
vCl	600-800	602,71
v(M-O)	419,41	436,52-478,99

Les bandes d'absorption sont presque les mêmes. Le tableau 3 ci-dessus montre que les valeurs des fréquences obtenues sont comparables à celles de la littérature. La comparaison des bandes observées dans le tableau montre que les bandes caractéristiques apparaissent à peu près aux mêmes fréquences avec légères différences dues au métal lié aux groupements ou ligands oxalates.

Cette valeur de v(O-H) est due à la présence des liaisons hydrogènes fortes dans le spectre IR de Zn(OX), la bande observée à 3083,07 cm⁻¹ est assignée aux modes de vibration de valence liées au molécules d'eau dans le précurseur. La bande d'absorption intense de fréquence 1629,25 cm⁻¹ correspond aux modes de vibrations de valence des liaisons C=O présents dans notre composé. De même, les bandes d'absorption qui apparaissent autour de 1315,77 et 1366,77 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence des liaisons C-O des esters confirmant la présence du groupe O-C=O de l'oxalate. la bande observée à 602,71 cm⁻¹ correspond à la présence d'un halogène qui peut être le chlore.

La bande observée à 436 cm^{-1} est assigné au mode d'étirement du OH lié au métal (Zn) $\nu(\text{M-OH})$ (MATHEW 2008). Cette bande indique la présence des molécules d'eau coordonnées aux ions Zn^{2+} dans l'architecture du composé $\text{Zn}(\text{Ox})$ synthétisé. Toutes ces observations confirment que le composé $\text{Zn}(\text{Ox})$ serait effectivement l'oxalate de zinc obtenu par DJIANGA et al. (DJIANGA et al 2014). Au terme de cette étude FTIR de l'oxalate de zinc, il ressort que la liaison de coordination métal –oxygène a été identifié de même que les groupements O-C=O et C-O de l'oxalate ainsi la présence des molécules eau. Ces résultats nous permettent de proposer la formule suivante :



La figure 13 présente les spectres FTIR de tous les autres composés synthétisés à base du Zn^{2+} et du Ru^{3+} . Ces spectres sont complètement similaires à celui du $\text{Zn}(\text{Ox})$, et ceci quel que soit la quantité de ruthénium utilisée. Ceci serait lié au fait que le ruthénium n'a pas modifié les différentes liaisons qui existait dans l'oxalate de zinc évoqué plus haut. Ce qui laisse penser que l'ion ruthénium aurait substitué certains ions Zn^{2+} dans l'architecture du composé $\text{Zn}(\text{Ox})$ ou que le ruthénium formerait avec l'oxalate un composé similaire que le zinc. Cette deuxième hypothèse étant moins probable que la première car les deux ions possèdent des réactivités différentes et pour rappel, nous n'avons pas pu obtenir la poudre de l'oxalate de ruthénium. La présence du chlore dans notre complexe proviendrait peut être du ruthénium pour compenser le déficit en terme de charge ou alors le précipité n'a pas été bien lavé avec assez d'eau et il est resté dans le complexe. La formule chimique qui peut correspondre à nos résultats d'une façon générale est la suivante : $\text{Ru}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_x$

3.2.3 Taux métallique du zinc

Une masse de 0.02 g de produit a été prélevé puis dosée à l'EDTA. Les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5. Les calculs relatifs à ce tableau sont présentés à l'annexe

Tableau 4 : calculs des masses et volume à l'équivalence.

Produits	Volumes à l'équivalence (mL)	Masses de zinc(g) 10^{-3}
Zn(Ox)	8,04± 0,1	6,56± 0,4
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	8,02± 0,1	6,55± 0,4
Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)	8,01± 0,1	6,53± 0,4
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	7,75± 0,1	6,33± 0,4
Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)	7,51± 0,1	6,31± 0,4

Tableau 5 : pourcentages du zinc dans les différents complexes.

Produits(0,02)	Pourcentages expérimentaux(%)	Pourcentages théoriques(%)	Formules possibles
Zn(Ox)	32,84± 2,00	34,51	ZnC₂O₄ 2H₂O
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	32,76±2 ,00	34,39	Ru_{0,01} Zn_{0,99} (C₂O₄) .2H₂OCl_{0,01}
Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)	32,72±2 ,00	34,13	Ru_{0,03} Zn_{0,97} (C₂O₄) .2H₂OCl_{0,03}
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	31,66±2 ,00	33,64	Ru_{0,07} Zn_{0,93} (C₂O₄) .2H₂OCl_{0,07}
Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)	30,64± 2,00	33,26	Ru_{0,1} Zn_{0,9} (C₂O₄) .2H₂OCl_{0,1}

Les résultats des pourcentages du zinc obtenus après la titrimétrie montrent que ceux-ci sont proches des pourcentages théoriques malgré quelques écarts dans l'ordre de 2,5 % constatés. De même que les formules chimiques des différents complexes. Ces résultats confirment les différentes formules chimiques des complexes synthétisés que nous avons proposées par FTIR.

3.2.4 Analyse thermique gravimétrique(ATG)

Les données thermogravimétriques du composé $Zn(Ox).2H_2O$ entre 38,1-408 °C sont données dans le tableau 6 et la figure 14 montre le thermogramme correspondant.

Tableau 6 : Données thermogravimétriques de $Zn(Ox).2H_2O$ entre 38,1-408 °C.

T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)
38,1	0,58	154,7	0,47	218,4	0,31	281,2	0,25	350,1	0,25
40,4	0,58	156,1	0,47	220	0,3	282,7	0,25	351,2	0,25
45,6	0,58	157,8	0,47	221,6	0,3	284,2	0,25	356,7	0,25
50,9	0,58	159,1	0,47	222,7	0,3	285,6	0,25	361,9	0,25
60,2	0,58	161,2	0,47	224,6	0,29	287,1	0,25	363,1	0,25
75,9	0,58	163,6	0,47	226,1	0,29	289,3	0,25	365,2	0,25
80,1	0,58	165,9	0,47	228,7	0,29	290	0,25	367,1	0,25
84,3	0,58	167,1	0,47	230	0,28	291,9	0,25	370,1	0,25
88,6	0,58	168,9	0,47	231,9	0,28	293,1	0,25	374	0,25
89,1	0,58	170,1	0,47	233,1	0,27	294,7	0,25	376,6	0,25
92,3	0,58	172,2	0,47	234,2	0,27	295,6	0,25	378,1	0,25
95,6	0,58	174,3	0,47	236,1	0,27	297,2	0,25	379,9	0,25
98,1	0,58	176,6	0,47	237,2	0,26	299,1	0,25	382,1	0,25
99,3	0,58	178,3	0,47	238,3	0,26	300,1	0,25	384,3	0,25
100,2	0,58	180	0,47	240	0,25	301,2	0,25	386,1	0,25
105,2	0,58	181,2	0,47	241,7	0,25	303,6	0,25	389,7	0,25
112,3	0,57	182,6	0,46	243,1	0,25	304,9	0,25	392,7	0,25
114,2	0,57	184,1	0,46	245,2	0,25	306,1	0,25	396,1	0,25
115,6	0,56	185,6	0,46	247,1	0,25	308,2	0,25	398	0,25
116,9	0,56	187,2	0,45	249,2	0,25	310	0,25		
118,1	0,56	188,9	0,44	250	0,25	311,9	0,25		
122,3	0,56	190	0,44	252,1	0,25	313,1	0,25		
124,5	0,56	191,6	0,43	253,7	0,25	314,9	0,25		
126,3	0,55	192,7	0,42	254,9	0,25	316,1	0,25		
128,1	0,55	195,1	0,4	256,1	0,25	317,7	0,25		
130,2	0,54	197,2	0,4	257,7	0,25	318,9	0,25		
132	0,54	198,1	0,4	258,2	0,25	320,9	0,25		
133,8	0,54	199,9	0,39	260	0,25	322,7	0,25		
134,7	0,53	200,7	0,38	261,3	0,25	323,4	0,25		
136,1	0,52	202,2	0,37	262,1	0,25	325,7	0,25		
138,2	0,52	204,9	0,37	263,7	0,25	327,1	0,25		
140	0,51	205	0,37	265,1	0,25	328,9	0,25		
141,9	0,5	206,1	0,36	267,2	0,25	329,6	0,25		
144,1	0,49	206,2	0,36	269,1	0,25	330	0,25		
146,2	0,49	208,1	0,36	270,7	0,25	331,7	0,25		
148,7	0,48	209,9	0,35	271,8	0,25	332,6	0,25		
149,5	0,48	210,1	0,34	272,1	0,25	335,1	0,25		
149,9	0,48	211,6	0,34	274,2	0,25	338,7	0,25		
150	0,47	213,2	0,33	275,6	0,25	340,7	0,25		
151,8	0,47	214,9	0,32	276,6	0,25	341,9	0,25		
152,3	0,47	216,1	0,31	277,7	0,25	345,6	0,25		
				279,1	0,25	348,7	0,25		

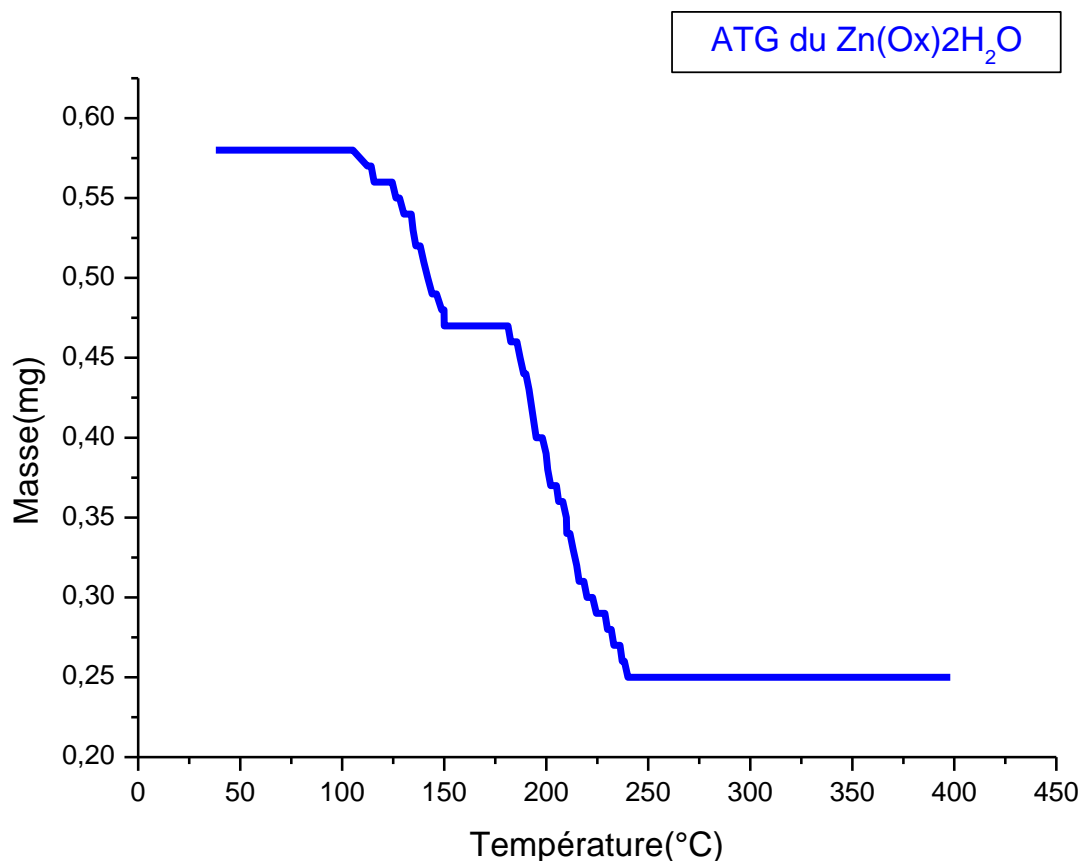
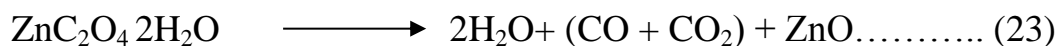


Figure 14 : Thermogramme Zn(Ox)2H₂O dans la zone 38,1 - 408 °C

Sur le thermogramme de Zn(Ox).2H₂O (figure 14), on observe deux (02) zones de perte de masse : Une première perte de 18,97 % entre 105,1 et 149,9 °C qu'on pourrait attribuer au départ de deux (02) molécules d'eaux (H₂O) (pourcentage théorique 19 %) et une deuxième perte de 37,93 % entre 181,2 et 238,3 °C qu'on pourrait attribuer au départ d'un mélange d'une (01) mole chacune de CO et CO₂ (pourcentage théorique 38 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 240 °C, a une proportion de 43,10 % attribuable à l'oxyde de zinc ZnO (pourcentage théorique 43 %).

A partir de ces résultats, nous proposons la réaction de décomposition illustrée par l'équation



Les tableaux 7 et 8 présentent respectivement les données thermogravimétriques des composé $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_{0,01}$ et $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_{0,07}$ et les figures 15 et 16 leur correspondant.

Tableau 7 : Données thermogravimétriques de $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_{0,01}$

T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)
41,4	0,7	132,9	0,65	178,9	0,51	217,5	0,25	274,1	0,25
42,1	0,7	133,7	0,65	179,8	0,51	218,1	0,25	275,2	0,25
43,6	0,7	134,8	0,65	179,9	0,49	220,1	0,25	278,1	0,25
45	0,7	135	0,65	181	0,48	221,5	0,25	280,2	0,25
48,2	0,7	135,1	0,65	182,1	0,48	221,9	0,25	282,7	0,25
55,9	0,7	136,9	0,65	182,4	0,46	222,4	0,25	283,8	0,25
58,2	0,7	137,8	0,65	182,9	0,45	223,1	0,25	284,5	0,25
59,1	0,7	139	0,65	183,8	0,45	224,6	0,25	287,1	0,25
60,2	0,7	141,9	0,65	184,1	0,44	225,3	0,25	290,1	0,25
65,2	0,7	142,9	0,65	185,5	0,44	226,1	0,25	292,2	0,25
68,9	0,7	144,2	0,65	186,3	0,43	227,8	0,25	294,9	0,25
72,1	0,7	145,1	0,65	187,8	0,42	228,9	0,25	297,1	0,25
74,2	0,7	145,9	0,65	188,1	0,42	230,1	0,25	298,9	0,25
85,6	0,7	146,8	0,65	189	0,41	233	0,25	301,1	0,25
89	0,7	147,1	0,65	190,5	0,4	234,8	0,25	305,1	0,25
90	0,7	148,7	0,65	190,9	0,39	235,9	0,25	309,8	0,25
97,6	0,7	149	0,65	191,6	0,38	237,1	0,25	311,7	0,25
98,1	0,7	151,1	0,65	192,1	0,37	238,2	0,25	315,8	0,25
102	0,7	152,1	0,65	193,7	0,37	239,1	0,25	319,1	0,25
104,2	0,7	153,7	0,65	194,1	0,36	241,6	0,25	321,3	0,25
105,6	0,7	154,8	0,65	195,8	0,35	242,1	0,25	325,4	0,25
107,1	0,7	155,9	0,65	196,3	0,34	243,7	0,25	327,9	0,25
108,1	0,7	161	0,65	197,7	0,33	244,9	0,25	330,2	0,25
109,9	0,7	162,1	0,65	198,1	0,32	246,1	0,25	335,1	0,25
111,1	0,7	162,7	0,65	199,5	0,31	247,9	0,25	338,7	0,25
112,7	0,7	163,2	0,65	201,3	0,31	248,6	0,25	340,7	0,25
114,1	0,7	164,9	0,64	202,1	0,3	249,1	0,25	341,9	0,25
115,2	0,7	166	0,63	203,1	0,3	250	0,25	345,6	0,25
116,6	0,7	167,1	0,63	204,6	0,29	252,1	0,25	348,7	0,25
117,1	0,7	168,1	0,62	205,1	0,28	254,2	0,25	350,1	0,25
118,9	0,69	168,7	0,61	206	0,28	257,6	0,25	359,2	0,25
119,2	0,69	169,8	0,59	207,2	0,27	258,9	0,25	366,5	0,25
121	0,69	170,4	0,58	208,1	0,27	262,1	0,25	369,9	0,25
122,5	0,69	171,1	0,57	209,6	0,26	263,4	0,25	373,1	0,25
124,8	0,68	172,3	0,56	209,9	0,26	266,1	0,25	375,2	0,25
125,6	0,68	173	0,55	210,1	0,26	267,1	0,25	387,1	0,25
126,8	0,68	174,9	0,54	211,8	0,25	269,9	0,25	390,8	0,25

127,1	0,68	175,1	0,53	212,3	0,25	271,1	0,25	404	0,25
129,2	0,66	176,6	0,52	213,9	0,25	272,4	0,25	416,6	0,25
130,2	0,66	177,1	0,51	214,7	0,25	273,6	0,25	428,1	0,25
131,3	0,66	178	0,51	215,6	0,25			429,9	0,25
				216,1	0,25			430	0,25

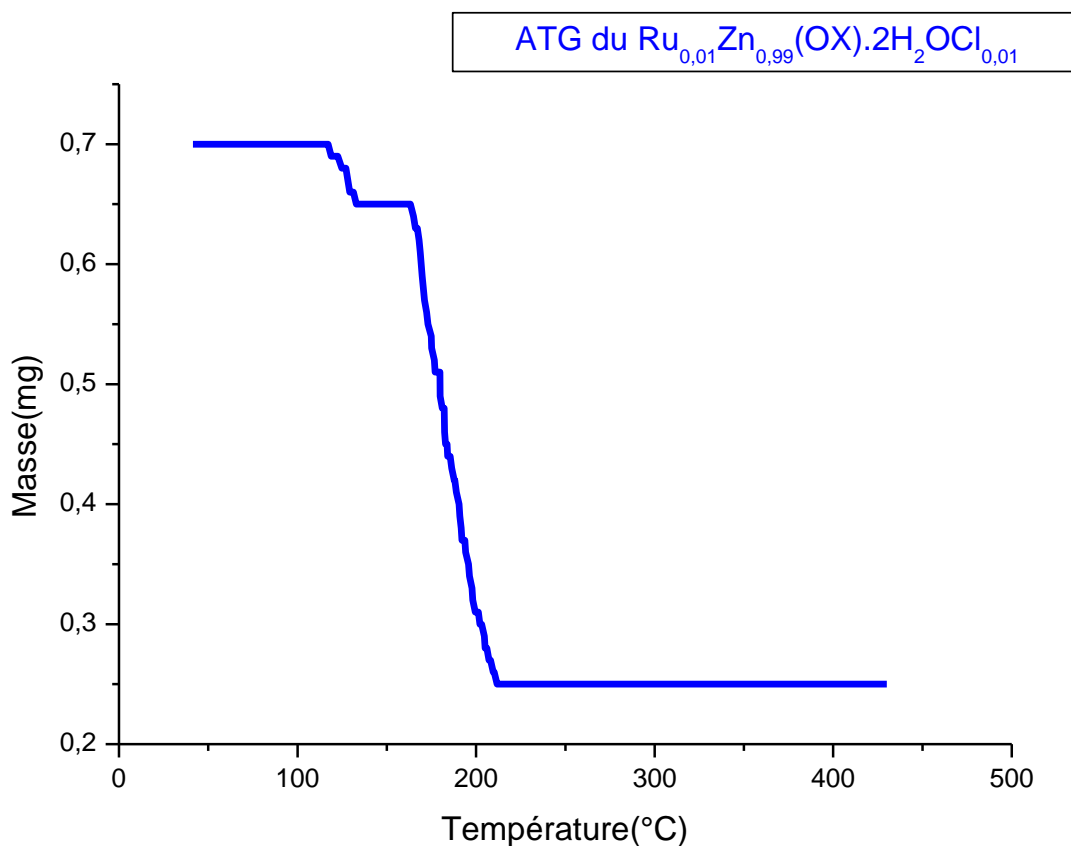


Figure15: Thermogramme $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox})\cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_{0,01}$ dans la zone 41,4 – 430 °C.

Sur le thermogramme de $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}(\text{Ox})\cdot 2\text{H}_2\text{OCl}_{0,01}$ (figure 15), on observe deux (02) zones de perte de masse : Une première perte de 7,14 % entre 117,1 et 131,3 °C qu'on pourrait attribuer au départ de deux (02) molécules d'eaux (H_2O) (pourcentage théorique 7,19 %) et une deuxième perte de 57,14 % entre 163,2 et 218,3 °C qu'on pourrait attribuer au départ d'un mélange d'une (02) mole chacune de CO et CO_2 (pourcentage théorique 57,50 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 225 °C, a une proportion de 35,01 % attribuable à l'oxyde de zinc et de ruthénium $\text{Ru}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ (pourcentage théorique 35,51 %).

partir de ces résultats, nous proposons la réaction de décomposition illustrée par l'équation(24)

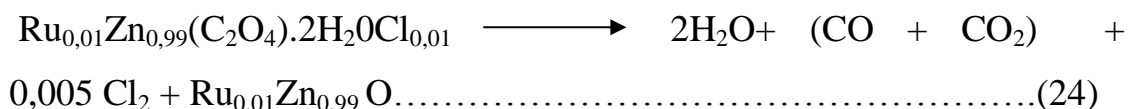


Tableau 8 : Données thermogravimétriques de $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox}).2\text{H}_2\text{OCl}_{0,07}$ 25,9-500 °C.

T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)	T(°C)	M(g)
25,9	1,223	86,5	0,917	160,2	0,914	218,5	0,895	331,8	0,512
31	1,223	88,7	0,914	162,9	0,914	219,3	0,895	332,6	0,512
35	1,223	101	0,914	164	0,914	221,7	0,894	332,9	0,511
39	1,223	102,2	0,914	164,6	0,914	223,7	0,894	333,5	0,511
40	1,223	102,3	0,914	166,4	0,914	225,2	0,893	334	0,509
41,1	1,211	109,2	0,914	169,4	0,914	225,6	0,893	334	0,507
45,5	1,042	110,3	0,914	170,3	0,914	225,8	0,892	335,7	0,505
46,1	1,038	111,5	0,914	171,9	0,914	245,5	0,892	336	0,5
47,1	1,036	112,9	0,914	172,6	0,914	247	0,89	339,6	0,497
48	1,034	113,5	0,914	173,8	0,914	247,3	0,88	360,9	0,495
48	1,031	115,3	0,914	174,9	0,914	248,6	0,87	361,2	0,487
50,1	1,027	116,5	0,914	175,4	0,914	248,8	0,85	363,4	0,486
51,4	1,023	117,7	0,914	176,9	0,914	250,3	0,83	363,5	0,48
51,8	1,021	118,9	0,914	179,8	0,914	250,7	0,7	364,1	0,476
53,8	1,019	120,1	0,914	180,8	0,914	252,7	0,65	364,4	0,475
54,7	1,014	121,1	0,914	183	0,914	253,2	0,625	366,7	0,473
55,3	1,011	122,3	0,914	184,1	0,914	254,1	0,605	366,8	0,472
56,7	1,007	124,1	0,914	184,5	0,914	254,5	0,599	378,1	0,466
57,8	1,002	124,9	0,914	185,3	0,914	255,9	0,596	378,6	0,459
58,6	0,999	125,1	0,914	186,6	0,914	256	0,596	378,7	0,456
60	0,994	127,5	0,914	187,7	0,914	257,2	0,596	397,9	0,451
62	0,988	128,5	0,914	189,5	0,914	274,1	0,576	398,4	0,449
64	0,987	128,9	0,914	189,8	0,914	274,9	0,567	401,3	0,445
65	0,984	130,6	0,914	197,6	0,914	283,6	0,559	401,7	0,442
66	0,98	131,8	0,914	198,8	0,913	297,7	0,545	402	0,44
67	0,976	133	0,914	201,7	0,912	307	0,531	402,7	0,437
68	0,974	134,5	0,914	202,4	0,911	307,3	0,523	403,1	0,437
69	0,973	135,6	0,914	203,5	0,91	310,8	0,522	403,4	0,435
70	0,972	136,7	0,914	204,2	0,909	311,1	0,521	404,8	0,435
71	0,972	136,8	0,914	205,9	0,908	312,1	0,519	404,9	0,431
72	0,969	138,5	0,914	206,1	0,907	312,4	0,518	405,5	0,429
73	0,965	140,1	0,914	207,4	0,906	313,4	0,517	408,3	0,429
74	0,958	141,3	0,914	207,9	0,905	313,7	0,516	408,5	0,429
75	0,952	142,1	0,914	210,3	0,904	314,6	0,516	409	0,428
76	0,948	143,7	0,914	211,3	0,903	314,8	0,515	409,1	0,428
77	0,946	145,1	0,914	212,1	0,902	316,9	0,515	424,5	0,428

78,4	0,942	146,3	0,914	212,3	0,901	317,2	0,514	424,9	0,428
80,2	0,937	147	0,914	213,9	0,9	318,1	0,513	425,5	0,428
81,3	0,93	148,3	0,914	214,3	0,899	318,4	0,513	425,5	0,427
82,3	0,926	149	0,914	215,2	0,898	319,2	0,513	425,9	0,427
83,8	0,923	150,3	0,914	215,7	0,897	319,3	0,513	432,2	0,427
84,8	0,921	151,2	0,914	216,9	0,896	320,1	0,513	500	0,427
85,6	0,92	154,1	0,914	217,5	0,896	320,4	0,513		
		159	0,914			327	0,512		

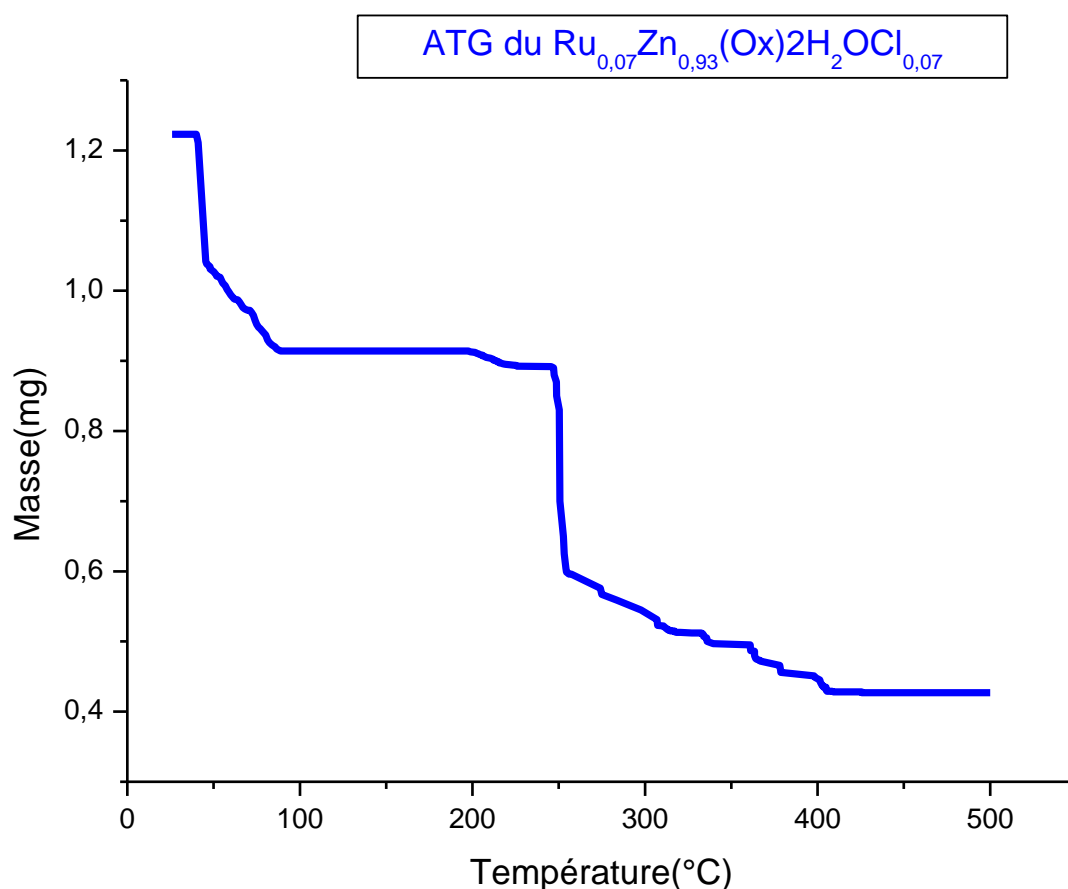
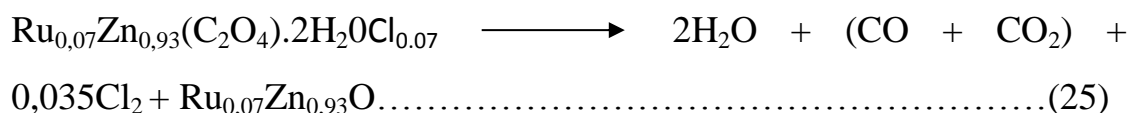


Figure 16 : Thermogramme de $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox})_2\text{H}_2\text{OCl}_{0,07}$ dans la zone 25,9-500 °C

Sur le thermogramme de $\text{Ru}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{Ox})_2\text{H}_2\text{OCl}_{0,07}$ (figure 16), on observe deux (02) zones de perte de masse : Une première perte de 25 % entre 101,1 et 258,3 °C qu'on pourrait attribuer au départ de deux (02) molécules d'eaux (H_2O) (pourcentage théorique 18,52 %) et une deuxième perte de 30 % entre

159,2 et 410,1 °C qu'on pourrait attribuer au départ d'un mélange de quatre (01) moles chacune de CO et CO₂ (pourcentage théorique 37,04 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 410,1 °C, a une proportion de 45 % attribuable à l'oxyde mixte zinc et Ruthénium (pourcentage théorique 37,17 %).

A partir de ces résultats, nous proposons la réaction de décomposition illustrée par l'équation



On n'a également réalisé le test au nitrate d'argent avec le résidu organique, nous n'avons pas obtenu un précipité blanc qui noircît à la lumière. Ce test nous permet de conclure que le chlore n'est pas dans notre résidu organique. La décomposition des autres complexes de proportion (0,03 et 0,01) donne également deux pertes de masse. Les formules générales de ces oxydes sont donnés par : Ru_xZn_{1-x}O.

3.3 Caractérisation du résidu de décomposition.

3.3.1 Analyse du résidu organique

Aucune analyse n'a été faite car les dispositifs expérimentaux utilisés pour les différentes décompositions thermiques ne permettaient pas de récupérer le résidu organique. Mais l'analyse quantitative au moyen de la thermogravimétrie nous a permis d'identifier ce résidu organique comme étant l'eau.

3.3.2 Analyse du résidu inorganique

L'analyse quantitative au moyen de la thermogravimétrie nous a permis d'identifier le résidu inorganique issu de la décomposition de chacun de nos oxalates de zinc et oxalates de zinc dopés au ruthénium comme étant l'oxyde métallique correspondant. Dans le cas de l'oxalate de zinc, ce serait l'oxyde de zinc, et dans le cas de l'oxalate de zinc dopés au ruthénium, ce serait l'oxyde mixte de zinc et de ruthénium.

3.3.3 Taux métallique des résidus de décomposition

On pèse une masse de 0,05 g d'oxalate de zinc et une masse de 0,021 g ; 0,07 g d'oxalate de zinc dopés au ruthénium, chaque masse a été dosée à l'EDTA. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau 9 : calcul des masses des résidus et volume à l'équivalence.

Produits	Volumes à l'équivalence (mL)	Masses de zinc(g) 10^{-3}
Zn(Ox)	32,00± 0,1	40,00± 0,4
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	13,00± 0,1	16,25± 0,4
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	43,00± 0,1	53,75± 0,4

Tableau 10 : pourcentage du zinc dans les résidus

Produits	Pourcentages expérimentaux(%)	Pourcentages théoriques(%)	Formules possibles
Zn(Ox)	80,00± 2,00	80,34	ZnO
Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)	77,38± 2,00	79,98	Ru _{0,01} Zn _{0,99} O
Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)	76,78± 2,00	77,94	Ru _{0,07} Zn _{0,93} O

Vu le rapprochement entre les pourcentages théoriques et expérimentaux les formules pour les résidus de la décomposition de Zn(Ox), de Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox) et Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox) ont été proposées comme présentées dans le tableau 10. Les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques obtenues seraient dus à la solubilité partielle des résidus dans le solvant utilisé. Les pourcentages élevés du taux de zinc montre que le ruthénium existerait en faible quantité dans nos différents oxydes.

INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE

Pour rendre efficace et complète toute formation professionnelle et particulièrement au second cycle de l'Ecole normale Supérieure (ENS) de Yaoundé, il est judicieux de mener une recherche qui est liée à son domaine d'étude et à ce que l'on aurait appris théoriquement pendant toute la formation. Ceci étant, les étudiants de cinquième année de l'ENS de Yaoundé sont appelés à mener au bout de leur formation, une recherche afin de présenter et soutenir publiquement un mémoire. Cette recherche est d'un intérêt capital dans la mesure où les étudiants doivent se familiariser avec les techniques de laboratoires, choses qu'ils seront amenés à pratiquer durant toute leur carrière d'enseignant. A cet effet, nous avons appris et effectuer au cours de ce travail réalisé au laboratoire de chimie des matériaux de l'ENS de Yaoundé, plusieurs techniques de laboratoires: la filtration, la gravimétrie, la volumétrie, la complexométrie. Nous avons également appris et utiliser convenablement certains appareils et instruments de mesure tels que : l'appareil de mesure du point de fusion, le four (pour calciner), les thermomètres à thermocouple et aussi les balances sensibles.

Au-delà de ces techniques de laboratoire, la recherche impose à l'étudiant certaines qualités managériales et organisationnelles et surtout certaines habilités et attitudes scientifiques telles que : l'esprit de synthèse qui consiste à réunir les parties distinctes d'un document pour en faire un, ceci nous aidera pour la préparation d'une leçon, l'honnêteté intellectuelle, l'ouverture d'esprit, l'esprit de discernement, l'esprit critique, la prudence du jugement qui sont des qualités chaires à l'homme de science.

Sur le plan purement didactique, la recherche demande à la fois méthodologie, patience et rigueur, ce qui permettra à l'étudiant de bien définir l'objectif d'une leçon et de mieux appliquer l'approche par les compétences.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, il est question synthétiser les composés d'oxalate de Zinc et d'oxalate de zinc dopés au ruthénium ($Zn(Ox)$; $Ru_{0,01}Zn_{0,99}(Ox)$; $Ru_{0,03}Zn_{0,97}(Ox)$; $Ru_{0,07}Zn_{0,93}(Ox)$; $Ru_{0,1}Zn_{0,9}(Ox)$), d'effectuer les analyses spectroscopiques(IR), thermique(ATG), et quantitatives des éléments chimiques des composés synthétisés, effectuer la pyrolyse des composés synthétisés et analyser le résidu de décomposition.

A cet effet, nous avons utilisé la métathèse pour synthétiser nos composés en solution aqueuse dans les proportions 99 :1 ; 97 :3 ; 93 :7 ; 90 :10. Les composés obtenus ont été caractérisés par le test de solubilité, l'analyse FTIR, l'analyse qualitative des éléments présents dans nos composés, l'analyse volumétrique pour déterminer les proportions du zinc dans nos précurseurs, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse qualitative des résidus de décomposition.

Au terme de ce travail, il en ressort que la synthèse de nos composés a donné la poudre dont la couleur variait avec la teneur du ruthénium partant de la couleur blanche au marron en fonction de la teneur en ruthénium. Les rendements de synthèses sont respectivement (58,18 ; 81,02 ; 66,99 ; 59,57 ; 49,30) pour l'oxalate de zinc et l'oxalate de zinc dopés au ruthénium dans les proportions fixées. Le test de solubilité montre que l'oxalate de zinc et l'oxalate de zinc dopés au ruthénium sont insolubles dans les solvants organiques et solubles dans les solvants minéraux partiellement à froid et totalement à chaud. L'analyse IR a indiqué la présence du ligand oxalate dans nos précurseurs et les formulations suivantes ont été retenues à la suite des analyses quantitatives faites:

$(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O ; Ru_{0,01}Zn_{0,99}(C_2O_4) \cdot 2H_2O Cl_{0,01} ; Ru_{0,03}Zn_{0,97}(C_2O_4) \cdot 2H_2O Cl_{0,03} ; Ru_{0,07}Zn_{0,93}(C_2O_4) \cdot 2H_2O Cl_{0,07} ; Ru_{0,1}Zn_{0,9}(C_2O_4) \cdot 2H_2O Cl_{0,1})$. L'analyse ATG indique que la décomposition a lieu en deux phases, une première phase qui

correspond au départ de 2 molécules d'eau et le second au départ d'un mélange d'une molécule de CO et CO₂. Lorsque le taux de ruthénium est très bas (cas de 0, 1 et 7 %) l'oxyde est obtenu autour de 250 °C et les analyses faites sur le résidu de décomposition indique les formulations suivantes : ZnO ; Ru_{0,01}Zn_{0,99}O ; Ru_{0,07}Zn_{0,93}O .

En guise de perspective, nous nous proposons :

- D'effectuer l'analyse de diffraction sur poudre de tous les résidus de décomposition (ZnO ; Ru_{0,01}Zn_{0,99}O ; Ru_{0,03}Zn_{0,97}O ; Ru_{0,07}Zn_{0,93}O ; Ru_{0,1}Zn_{0,9}O) afin de déterminer les phases cristallines obtenues pour chacun d'eux
- D'effectuer la cristallogénèse des différents composés obtenus pour déterminer leurs structures exactes.
- D'effectuer l'ICP pour confirmer le taux exacte du ruthénium dans nos composés ainsi que les résidus de décompositions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKEWOH I. F.**, (1999) « preparation, charaterisation and Pyrolytic Decomposition of copper (II) Iron (II) Tin (II) and Zinc (II) – Oxalates complexes” DIPES II Dissertation E. N. S yaounde.
- BASSET J., DENNEY R. C., JEFFERY G. H., MENDHAM J.**, (1986) Vogel’s textbook of quantitative Inorganic Analysis, 4th edition, London Longman ltd, pp.221-402,849-857.
- BATESON J. H., MITCHELL M. B.**, (1994) Organometallic Reagents in Organic Synthesis Academic press: London
- BAUMGARTNER E., BLES A. M. A., MARINOVITCH H. A., MAROTO A. J. G.**, (1983) “Heterogeneous electron transfer pathways in dissolution of magnetite in oxalic acid solution”: Inorganic Chemistry, 22, 2224-2226.
- BENNETT M. A., MATHESON T. W.**, (1982) In Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press: Oxford, 4 931.
- BRANDT G.**, (1742) Dissertatio de semi-Metallis, Acta literaria et scientiarum sueciae vol. IV 1735 ; P.1-12, Uppsala ;
- BROCKINGTON J., STAMPER P., BROWING D. R., SKINNER A. C.**, (1989) Combined Chemistry 7thedition, Hong Kong: Longman Group Ltd pp.617-658
- BROWN T. L., LEMAY H. E.**, (1981) jr. Chemistry, The Central Science 2nd edition, New York: Prentice-hall.
- COTTON F. A., WILKINSON G.**, (1980) Advanced Inorganic Chemistry, 4th edition John Wiley & Sons: New York
- LIDE D.**, (2009) CRC Hand Book of chemistry and physics, CRC PRESSINC,

DAVIES L., DANIEL M. J., LOCKE A. W., KEAY M. E., (1978) Investigating Chemistry, London Hinemann Educational Book Ltd, pp.231-265

DEENDREDDY A. S., (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner. Bull.*, 9, 209-217.

DEL B. S., JEAN-CLAUDE J., MAURICE M., (1981) « Contribution à l'étude des oxydes métalliques » *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, 67, pp.197-225.

DJIANGA Y. J., (2014) « Synthèse, caractérisation et analyse thermique des oxalates simples de quelques métaux fer(II) aluminium et zinc et d oxalate mixte de zinc-fer(II)- Aluminium pour confection de film ferrite-aluminate via la MOCVD » mémoire de DIPES II ENS Yaoundé I.

ERNST S., SELLE M., (1999) *Microporous and Mesoporous Materials*. 27 355–363.

FINDEN D. A. S., TIPPING E., JAWORSKI G. H. M., REYNOLDS C. S., (1984) “Light-induced reduction of natural iron(III) oxides and its relevance to phytoplankton”: *Nature* 309.

GRIFFITH W. P., (1967) *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals; Os, Ru Ir and Rh* Wiley- interscience: New York.

LIDE D. R., HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS,(1977-1978).58th edition C.R.C Press,pp 111,121,171

HILL C. G., HOLMAN J.S. (1982).Chemistry in Context 2nd edition Low-..Price edition, pp.273, 485-493.

HILL J. N ., (1984): Chemistry for Changing Times, Mac Millan Publishing Company New York, pp 430-435, 494

MIKE W.,<http://www.mikeware.demon.co.uk/eight.html>. Consulté le 22/12/2015 à 19:45

MIKE [ttp://www.futura-ences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-ruthenium-14833/](http://www.futura-ences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-ruthenium-14833/) consulté le 20/12/2015 à 11:40

- IMAZ I.**, (2005) Architectures supramoléculaires à structures ouvertes fondées sur la liaison hydrogène : élaboration, caractérisation structurale et propriétés des sorption, Thèse de doctorat, université de bordeaux I
- LAMBI J. N., EBEDE G. R., KENFACK P. T., TEDJIEUKENG M. H. K., NGNINTEDEM Y. C., DELCORTE A.**, (2015) Effective reduction in the nanoparticle sizes of NiO obtained via the pyrolysis of nickel malonate precursor modified using surfactant. Submitted. E.N.S. Yaounde.
- KANA F. R.**, (2010) « synthèse ,caractérisation et étude structural par diffraction des rayons X sur monocristal d'un nouveau compose de coordination heteroleptique : $K[Cr(C_2O_4)_2(C_6H_8N_2)]$ » mémoire de DIPES II ENS Yaoundé I
- KANAME M., ARAKAWA Y., YOSHIFUJI S.**, (2001) Tetrahedron Letters, 422713–2716.
- KOLTHOFF I. M., SANDEL E. B.**, (1948) Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. New York: MacMillan Company, revised edition pp.73, 163,632
- KOMIYA S., HIRANO M.**, (1997) In Synthesis of Organometallic Compounds, Edition John Wiley & Sons: Chichester. 159
- LAURIANNE T .**, (2010) Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Engineering Sciences. Université d'Orléans; Université de Wollongong, French. <NNT : 2010ORLE2056>. <tel00604174>
- LAZZERINI M .**, (2007) Effect of supplementation on child mortality, Lancet.
- LEE D G., VAN DEN M.**, Engh, (1973) Oxidation in Organic Chemistry, Academic Press: NewYork, part B, Chapter 4
- MBEBI A.**, (2014) synthèse, caractérisation et décomposition thermique Des malonates de nickel (II), de cobalt (II) et du malonate mixte de nickel-cobalt (II) Memoire de DI.P.E.S.II E.N.S.

- MEBI C.S.**, (1998) <<Synthesis and characterization of some metal of some metal carboxylate complexes in Aqueous Solution**M.Sc.Thesis University of Buea pp.4, 13.
- COMOTON C.**, (1996) “An Introduction to Chemistry”. Rev. Ed. D., Van Nostrand Company New Jersey, p55. considerations.html.
- MILLER W. P., ZELAZNY L. W., MARTENS D. C.**, (1986) “Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids”: Geoderma 37, 1-13.*Résultatset discussions*133
- MILLINGTON ., SOWERBY.**, (1992) J.Chem Soc, Dalton Trans.1199-1203.
- MORRISON R. T., BOYD R.N.**, (1962) Organic Chemistry, Boston:Allyn and Bacon, INC, pp676-687
- NAOTA T., TAKAYA. H., MURAHASHI S.**, Chem. Rev. 98 (1998) 2599-2660
- NSEHYUKA A. T.**, (2000) “Preparation of copper(II) and zinc(II) oxide thin films form the pyrolytic decomposition of copper(II) and zinc(II) acetylsalicylates”. Mémoire pour l’obtention d’une maîtrise en chimie Fac. Science .U.Y. I
- ONOPCHENKO A., SABOURI A. T., SELWITZ C. M.**, Org. Chem. 44 (1979) 1233.
- PUBLISHED IN THE PROCES VERBAUX DU COMITE INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES**, (1989) 78^e session imprimerie durand 28600 luisant (France).
- SAID L.**, (2014) Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins detype hexaaluminate: Propriétés en mobilité d’oxygène et en catalyse d’oxydation, Thèse en cotutelle Université Laval Québec, Canada- Université de Poitiers Poitiers, France ;
- SEDDON E. A., SEDDON K. R.**, (1984) the Chemistry of Ruthenium, Elsevier:Amsterdam
- SEGAL R. G., Sellars R. M.**, (1984) Redox reactions at solid-liquid interfaces: Adv. inorg.Bioinorg.Mechanisms, 3, 97-130.

- SELLARS R. M., Williams W. J.,** (1984) High temperature dissolution of nickel chromium ferrite by oxalic acid and nitriloacetic acid: Farad Disc. Chem. Soc., 77, 265-274.
- SIEGEL S.,** (1996) Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis; Paquette, L. A., Edition; John Wiley & Sons: Chichester, 6 4410.
- STONE A. T.,** Reductive dissolution of manganese (III, IV) oxides: The effect of oxalate and pyruvate: Geochim. Cosmochim. Acta (in press), 1987.
- SANJEEV K., Palvinder K. C. L., Chen R., Thangavel C. L., Dong Y.K., Ho S. M., Rao M., WuK.,** (2013) Journal of Alloys compounds
- VALODKARA V. B., TEMBEB G.L.,** (2004) Ravindranathanb.M, H.S. Ramaa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 223 31–38.
- YAN J. H., Frank G. S., Neels A., Stackli E. H.,** (1997). J. Chem Soc. Dalton trans., 4345 -A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J.A. Real, J. FAUS and Y. Solan. (1992). J. Chem. soc, Dalton Trans 3209-3215
- ZHANG X., SCHMITT A. C., JIANG W.,** (2001) Tetrahedron Letters, 42 5335–5338.

ANNEXE

Préparation de 500ml d'EDTA 5×10^{-3} M

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \Rightarrow m = C.M.V \dots \dots \dots (26)$$

AN: $m_{EDTA} = 5 \times 10^{-3} \times 372,24 \times 0,5 = 0,93g$

Peser 0,93 g d'EDTA et introduire dans une fiole jaugée 500ml. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de agiter.

2-Préparation 500ml Tampon ammoniacal $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ (pH=10)

-Introduire environ 300ml eau distillée dans une fiole jaugée de 500ml

Ajouter un barreau aimanté

-Introduire à l'éprouvette graduée 2,93 ml d'ammoniaque concentré à 25%

-Peser 0,365 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et les introduire dans la fiole jaugée

-Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter.

3- Calcul de la teneur de Zinc dans les différents complexes

D'après l'équation du dosage, le zinc a été dosé par l'EDTA

Soit V_1 = Volume de Zn^{2+} prélevé et Soit $V_{eq} = V_2$ = Volume d'EDTA a l'équivalence où C_1 = concentration de Zn^{2+} et C_2 = concentration d'EDTA

On a l'équivalence $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{eq} \Rightarrow C_1 = C_2 \cdot V_{eq} / V_1 \dots \dots \dots (27)$

Nous avons dissout 0,02g d'oxalate métallique dans un volume $V_{so} = V_3 = 10\text{mL}$ de solution

$$\begin{aligned} n_{\text{Zn}^{2+}} &= C_1 \cdot V_{so} & \Rightarrow & n_{\text{Zn}^{2+}} = C_2 \cdot V_{eq} \cdot V_{so} / V_1 = m_{\text{Zn}} / M_{\text{Zn}} \\ & & \Rightarrow & m_{\text{Zn}} = \frac{C_2 \cdot V_{eq} \cdot V_{so} \cdot M_{\text{Zn}}}{V_1} \dots \dots \dots (28) \end{aligned}$$

$$\% Zn = m_{Zn} / m_{\text{complexe}} \Rightarrow \boxed{\% Zn = \frac{C2 \cdot V_{\text{eq}} \cdot V_{\text{so}} \cdot M_{Zn}}{V1 \cdot m_{\text{complexe}}}} \quad (29)$$

AN :

- $Zn(Ox) \quad \% Zn = \frac{0.00804 \times 0.0051 \times 0.01 \times 65.37}{0.004 \times 0.02} \times 100 = 33.50$

- $Ru_{0.01}Zn_{0.99}Ox \quad \% Zn = \frac{0.00802 \times 0.0051 \times 0.01 \times 65.37}{0.004 \times 0.02} \times 100 = 33.42$

- $Ru_{0.03}Zn_{0.97}Ox \quad \% Zn = \frac{0.00801 \times 0.0051 \times 0.01 \times 65.37}{0.004 \times 0.02} \times 100 = 33.38$

- $Ru_{0.07}Zn_{0.93}Ox \quad \% Zn = \frac{0.00775 \times 0.0051 \times 0.01 \times 65.37}{0.004 \times 0.02} \times 100 = 32.29$

- $Ru_{0.1}Zn_{0.9}Ox \quad \% Zn = \frac{0.00750 \times 0.0051 \times 0.01 \times 65.37}{0.004 \times 0.02} \times 100 = 31.25$

4-calcul d'erreur

4-1 Erreur sur la concentration des ions Zn^{2+}

$$C_1 = C_2 V_2 / V_1 \quad \Delta C_1 = C_1 \left(\frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_2}{V_2} \right) \dots \dots \dots (30)$$

Avec ΔC_2 une constante, on calcul la valeur de chaque erreur, les résultats sont dans le tableau 5

4-2 Erreur sur le pourcentage de Zn^{2+}

Soit m_1 masse de l'ion Zn^{2+} et m_2 la masse du complexe, on a

$$\% Zn = m_1 / m_2 \quad \Delta \% Zn = \% Zn \left(\frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta m_1}{m_1} \right) \dots \dots \dots (31)$$

$$\text{Avec } \Delta m_1 = m_1 \left(\frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_3}{V_3} \right) \dots \dots \dots (32)$$

Les résultats sont donnés dans les tableaux 5 et 10 respectivement

