Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 22 (1969)

Heft: 2

Artikel: Contribution à l'étude du dosage de submicrotrace de fer par polarographie inverse

Autor: Buffle, Jacques

Kapitel: IV: Oxydation électrochimique et état physique du fer déposé sur électrode de mercure

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739154

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CHAPITRE IV

OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ET ÉTAT PHYSIQUE DU FER DÉPOSÉ SUR ÉLECTRODE DE MERCURE

L'allure du pic de dissolution du fer dans le thiocyanate 2 M fait penser, nous l'avons vu, que ce processus ne concerne qu'une très faible épaisseur de l'électrode située au contact de la solution. L'existence d'un tel film est vraisemblable étant donné la très faible solubilité du fer dans le mercure: $1{,}5.10^{-6}\%$ poids/poids selon L. Marschall *[15]*, valeur d'ailleurs très controversée. En effet, la plupart des auteurs *[10, 11, 14]* estiment qu'il n'existe pas d'amalgame de fer, mais que celui-ci est dispersé dans le mercure, la finesse des grains dépendant des conditions d'« amalgamation ». Mais il est certain, d'autre part, que, sous forme de suspension, un métal diffuse beaucoup plus lentement que s'il s'y trouve en solution vraie, et ceci d'autant plus que la taille des grains est plus élevée. Or une telle lenteur est tout à fait incompatible avec l'allure des pics obtenus, dont l'étroitesse ne peut être due, au contraire, qu'à une diffusion très rapide. L'hypothèse d'un film est donc à retenir. Mais il est possible de concevoir au moins deux constitutions pour ce film: soit une fine couche de mercure située à la surface de la goutte dans laquelle le fer serait dispersé, soit un dépôt du métal à l'extérieur de la goutte. C'est la réalité et la nature exacte de ce film que nous avons cherché à préciser au cours de ce paragraphe.

I. Etude préliminaire du mécanisme d'oxydation de Fe^o

A priori, il est logique de penser que ce processus électrochimique est totalement irréversible, puisque c'est le cas pour la réaction inverse de réduction du Fe (II) en Fe^o. De plus, le potentiel du pic d'oxydation du Fe^o ($E_m = -0{,}3$ V) est passablement plus positif que le potentiel normal du couple Fe (II)/Fe^o ($E_o = -0{,}640$ V p.r. ECAS), et beaucoup plus positif que le $E_{\frac{1}{2}}$ de la réduction correspondante ($E_{\frac{1}{2}} = -1{,}4$ V). Enfin, la voltamétrie cyclique appliquée à une solution de Fe (II) ne permet en aucun cas de faire apparaître un pic d'oxydation.

L'irréversibilité d'une réaction électrochimique se mesure au moyen de ses paramètres cinétiques: coefficient de transfert électronique, β, et constante de vitesse, k_o, de la réaction au potentiel normal. Pour essayer de les déterminer, nous avons utilisé l'équation que Nicholson et Schain *[18]* ont établie dans le cas d'une réduction totalement irréversible effectuée sur une électrode plane, en tenant compte de la

diffusion de la particule qui se réduit. En remplaçant dans les équations initiales les termes valables pour une réduction, par ceux correspondant à la réaction inverse, nous obtenons l'équation (IV, 1) qui n'est rigoureusement applicable qu'aux électrodes planes:

$$\log(i_m) = \log(K \cdot nFSC_R \cdot k_0) + \frac{\beta \cdot n_\beta \cdot F}{2{,}303 \cdot RT} \cdot (E_m - E_0) \qquad \text{(IV, 1)}$$

K = constante de proportionnalité

Autres symboles: voir table des symboles

Il n'est pas possible, dans le cas des réactions irréversibles, de déterminer l'expression mathématique d'un terme dit de correction sphérique, tel que Reinmuth *[19]* l'avait calculé pour les réactions réversibles, et qui permettait de corriger, pour les électrodes sphériques, la valeur du courant calculé pour les électrodes planes (voir ch. I, II, 1). Cependant, par la comparaison d'un grand nombre de courbes de dissolution, Nicholson et Schain *[18]* ont pu établir une table numérique représentant la valeur de ce facteur en fonction du potentiel de l'électrode. Cette table permet d'établir le courant total fourni par une réaction d'oxydation totalement irréversible à une électrode sphérique, sous la forme:

$$i = i_p - i_s$$

D'après les valeurs données par Nicholson, nous avons calculé l'erreur maximum effectuée sur i en négligeant i_s. Dans le cas où i_s est maximum (soit $\sqrt{\pi} \cdot \chi$ (bt) = 0,423 et Φ (bt) = 1,00; voir *18*) et pour $D_o = 5.10^{-6}$ cm²/s, $r_o = 2{,}5.10^{-2}$ cm, $\beta\, n_\beta = 2$, $v = 100$ mV/s, on trouve:

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{i_s}{i_p - i_s} = 1{,}5\,\%$$

Cette erreur (en excès si l'on néglige i_s) est inférieure à celle effectuée pratiquement lors de l'établissement des courbes de dissolution. Par la suite, nous considérerons donc comme valable l'approximation que nous faisons en assimilant notre électrode à une électrode plane.

Si l'on trace la courbe $\log(i_m) = f(E_m - E_o)$, l'équation (IV, 1) montre qu'on obtient une droite dont la pente vaut $\beta\, n_\beta \cdot F/2{,}303 \cdot RT$ et l'ordonnée à l'origine $\log(K \cdot nFSC_R \cdot k_o)$. On peut ainsi calculer le produit $\beta \cdot n_\beta$ et la constante de vitesse de la réaction de transfert pour autant que l'on connaisse la constante K et la valeur C_R dans l'électrode. Ces grandeurs n'étant pas connues, dans notre cas, nous n'avons pu calculer k_o. Par contre, le calcul graphique de la pente de la droite nous a permis de trouver, pour $\beta\, n_\beta$, la valeur de 1,55 (fig. 22). Le coefficient de transfert, β, étant obligatoirement compris entre 0 et 1, cette valeur signifie que le nombre d'électrons n_β associés à l'étape déterminante de vitesse, de la réaction d'oxydation du Fe^o, est

supérieur ou égal à 2. Remarquons que cette valeur est élevée, puisque dans la plupart des réactions électrochimiques $n_\beta = 1$. D'autre part, cette valeur porte le nombre global d'électrons échangés au cours de l'oxydation à $n \geqq 2$. Nous admettrons, dans le paragraphe suivant, que la réaction globale d'oxydation du Fe^o porte effectivement sur deux électrons:

$$Fe^o \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$$

Nous verrons par la suite si cette hypothèse est justifiée.

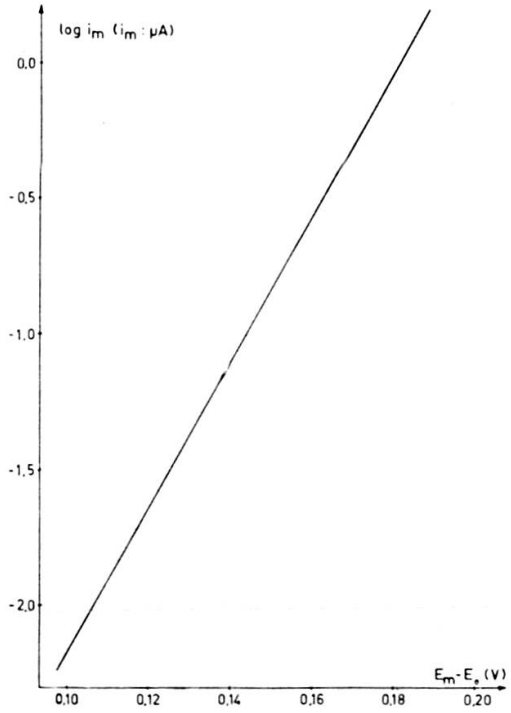

FIG. 22. — Relation entre le courant i_m et le potentiel E_m du pic lorsque la vitesse de balayage varie entre 1 et 200 mV/s.
Conditions opératoires:

Electrolyte:	KSCN 2 M
(Fe^{+2}):	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$ M
pH:	7,0
Température:	20 °C
Surface de l'électrode:	0,86 mm²

Dissolution effectuée sans agitation.

II. INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE SUR LES CARACTÉRISTIQUES DU PIC DE DISSOLUTION

Nous avons vu au chapitre I (II.2), que, dans le cas des processus réversibles, l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur les caractéristiques i_m, E_m, et $b_{\frac{1}{2}}$ du pic de dissolution permet de tirer d'utiles renseignements, en particulier sur

l'épaisseur de la couche de mercure dans lequel le métal est dissous. Nous avons appliqué ce procédé au cas du fer, en utilisant des conditions opératoires identiques à celles adoptées par de Vries et Van Dalen pour établir leur équation de dissolution, c'est-à-dire une préélectrolyse avec agitation, une courte période de repos (30 s), et une dissolution sans agitation. D'autre part, nous avons comparé le comportement du fer à celui de traces de Zn se trouvant dans l'électrolyte. Notons également que le balayage anodique a débuté à $-1{,}2$ V. Nous verrons en effet (ch. VI.II.2.1) que le potentiel initial de balayage joue un rôle important. Les courbes ainsi obtenues sont représentées à la figure 23 (1, 2, 3).

La comparaison de ces courbes avec celles obtenues théoriquement par de Vries et Van Dalen pour un nombre global d'électrons échangés de $n = 2$ (ch. I.II.2) ne peut se faire qu'avec prudence puisque leur équation a été établie dans le cas de systèmes réversibles. Par contre nous avons vu (ch. IV.I.1) que l'approximation due au fait que notre électrode est sphérique et la leur plane est très valable.

Ces comparaisons permettent cependant de tirer des renseignements intéressants pourvu qu'elles soient qualitatives, ou tout au plus semi-quantitatives. Nous interpréterons tout d'abord ces courbes en supposant le système Fe^{+2}/Fe^{o} parfaitement réversible, puis nous verrons à la fin de ce paragraphe quelles corrections il faudrait apporter à ces interprétations pour tenir compte de l'irréversibilité du couple.

II.1 *Interprétation des figures 23,1 à 23,3 en supposant le couple $Fe(II)/Fe^{o}$ réversible*

La figure 23,1 montre l'effet de la vitesse de balayage sur le courant maximum du pic. Notons qu'une variation de concentration de l'ion métallique en solution ne modifie en rien l'allure de la courbe $\log(i_m) = f(\log v)$, mais lui fait simplement subir une translation verticale sur l'axe des ordonnées. Cette translation ne modifie pas la vitesse v_i (ch. I.II.2.1) correspondant à l'intersection des deux asymptotes de pentes respectives 1,0 et 0,5. Sur la figure 23,1, on voit que les pentes de ces courbes sont respectivement de 1,06 et 0,52 pour Zn^{+2}, et de 1,09 et 0,52 pour Fe^{+2}. Ces valeurs correspondent bien avec la théorie de de Vries. Les vitesses v_i sont respectivement de 2,82 et 67,6 mV/s, ce qui correspond, pour des systèmes réversibles à des films d'épaisseurs approximatives 200 μ et 10 μ respectivement (fig. 4).

Il faut remarquer (fig. 4) que lorsque v_i est petit, l tend asymptotiquement vers l'infini. La valeur de 200 μ trouvée pour le Zn est donc entachée d'une erreur importante. Malgré cela, remarquons que le rayon de la goutte de mercure est de 260 μ. Le Zn diffuse donc dans une grande partie de l'électrode durant la préélectrolyse.

Quand à la valeur de 10 μ trouvée pour le Fe, elle semble bien confirmer l'hypothèse selon laquelle le fer ne pénètre pas profondément dans la goutte, mais reste en surface.

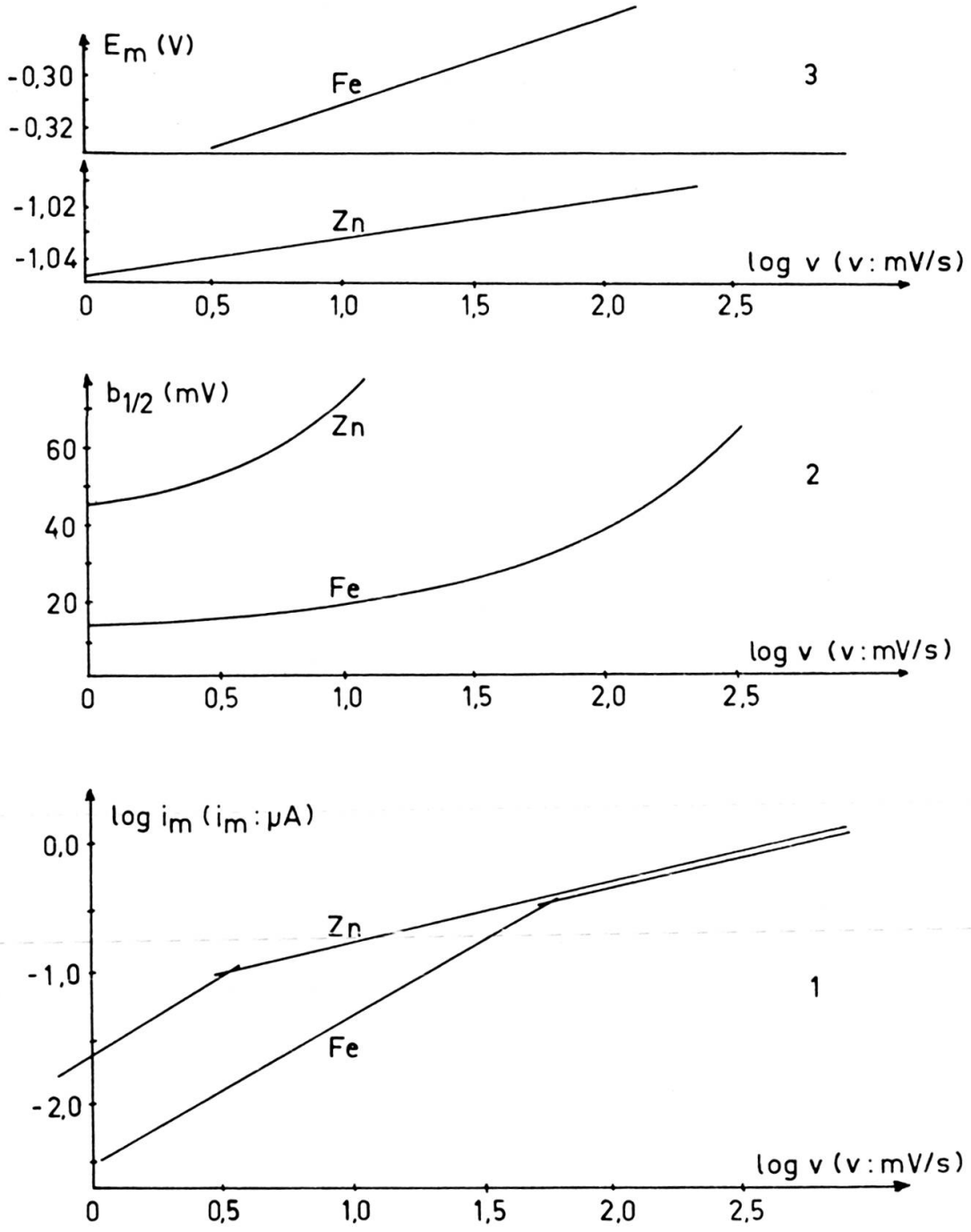

FIG. 23. — Influence de la vitesse de balayage sur:
1. Le courant maximum i_m du pic
2. La largeur $b_{\frac{1}{2}}$ du pic
3. Le potentiel E_m du pic.

Conditions opératoires: voir figure 22.

La mesure de l à partir de la variation de $E_m - E_{\frac{1}{2}}$ en fonction de la vitesse de balayage (fig. 23,3) est possible dans le cas du Zn. La pente de la droite $E_m = f(\log v)$ est de 0,0160 soit une valeur assez proche de celle prévue par la théorie (0,0136). D'autre part, pour $v = 1$ mV/s, $E_m = -1{,}048$ V, ce qui correspond, dans le milieu utilisé à $E_m - E_{\frac{1}{2}} = 0{,}006$ V, soit une épaisseur du film d'environ 250 μ.

Dans le cas du fer, l'irréversibilité du couple ne permet pas le calcul de l. Par contre, on peut noter que la relation $E_m = f(\log v)$ est toujours linéaire, mais que la pente de cette droite est passablement plus élevée que la théorie ne le prévoit, puisqu'elle vaut 0,035.

Enfin l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la largeur du pic, $b_{\frac{1}{2}}$, montre que, dans le cas du fer, celle-ci ne commence à croître de manière importante que pour de fortes vitesses, ce qui confirme également l'hypothèse de la formation d'un film mince. Par contre, pour les faibles vitesses, alors que le Zn se comporte normalement puisque la largeur du pic correspondant tend vers la valeur théorique de 38,3 mV, $b_{\frac{1}{2}}$ de Fe^{o}, lui, tend vers la valeur passablement plus faible de 12 mV.

II.2. *Influence de l'irréversibilité du système sur l'allure du pic d'oxydation*

Les approximations que nous avons faites en comparant les courbes de la figure 23 à celles dérivant de l'équation de de Vries portent sur deux points: d'une part le fait que notre électrode n'est pas plane mais sphérique, et d'autre part la non réversibilité du système Fe (II)/Fe^{o}. Nous avons montré (ch. IV.I) que l'erreur due à la sphéricité de l'électrode pouvait être négligée dans notre cas. Cette démonstration trouve ici sa confirmation pratique, puisque le Zn, se comporte bien sur la goutte selon la théorie établie par de Vries et Van Dalen pour une électrode plane.

L'étude mathématique des courbes intensité-potentiel produites par une réaction électrochimique irréversible sur une électrode stationnaire a été surtout effectuée dans le cas des réductions. Toutefois, qualitativement, les résultats obtenus sont tout à fait applicables aux oxydations. Or Nicholson et Schain [*18*] ont fait une étude mathématique très complète sur les courbes de réduction à une électrode stationnaire, dans les cas de réactions réversibles, ou irréversibles, influencées ou non par des réactions chimiques antécédentes ou ultérieures à la réaction de transfert, ou encore par des réactions catalytiques. Cette étude permet de constater que l'augmentation de l'irréversibilité d'un couple, ou l'existence d'une réaction chimique simultanée ne peut modifier l'allure du pic correspondant que dans le sens d'un étalement (fig. 24).

Si l'on applique cette constatation à l'interprétation des résultats précédemment exposés, on voit que l'erreur que nous avons effectuée sur la mesure de l'épaisseur du film en considérant le système Fe (II)/Fe^{o} comme réversible, ne peut être faite que par excès, c'est-à-dire qu'en réalité on doit avoir, dans le cas du fer:

$$l \leqslant 10\,\mu$$

De même, le fait que le pic possède une largeur anormalement faible ne peut s'expliquer par l'irréversibilité du système Fe (II)/Fe^0. Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons d'abord cherché à savoir sous quelle forme se trouve le Fe^0 à l'électrode. Les équations théoriques des courbes d'oxydation ne nous permettant pas d'atteindre ce but, principalement en raison des approximations qu'il est nécessaire de faire pour pouvoir les utiliser dans les cas complexes, nous avons eu recours à la méthode des traceurs radioactifs.

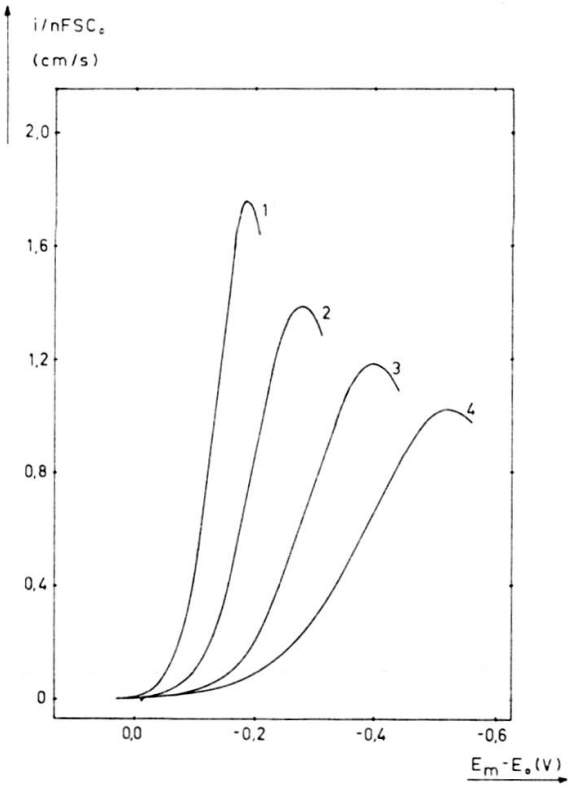

FIG. 24. — Allure des courbes de redissolution théorique pour différentes valeurs de $\beta\, n_\beta$

1. $\beta\, n_\beta = 1{,}0$
2. $\beta\, n_\beta = 0{,}6$
3. $\beta\, n_\beta = 0{,}4$
4. $\beta\, n_\beta = 0.3$.

(Reproduit de [7].)

III. ETAT DU FER A L'ÉLECTRODE

Nous avons utilisé du Fe^{59}, émetteur de rayons γ d'énergies 1,10 et 1,29 Mev, de période 45 jours et d'activité spécifique 15 c/g Fe. Le fer réduit au cours de la préélectrolyse ne représentant que 0,1 à 1 % du fer total de la solution, nous avons porté l'activité de cette dernière à une valeur assez élevée: $1{,}2.10^5$ cps/mn/ml, soit 3.10^6 cps/mn au total. Le Fe^{59} étant introduit sous forme de $FeCl_3$, nous avons ajouté à la solution du $FeCl_3$ non radioactif, de manière à obtenir une concentration totale de Fe (III) de $3{,}6.10^{-6}$ M. Pour réduire le Fe (III) à l'état de Fe (II), nous

avons été obligé de modifier quelque peu le milieu que nous avions utilisé jusqu'à présent, en y ajoutant un réducteur (NH_2OH: 2,4.10^{-2} M) et un agent tamponnant la solution au pH 4 (CH_3COOH: 5.10^{-3} M + CH_3COO^-: 10^{-3} M).

III.1. *Détermination du potentiel d'« amalgamation » du fer*

Pour déterminer si le fer pénètre ou non à l'intérieur de la goutte de mercure, nous avons effectué une préélectrolyse à différents potentiels. La goutte servant d'électrode était ensuite prélevée, lavée rapidement à l'eau, puis plongée quelques secondes

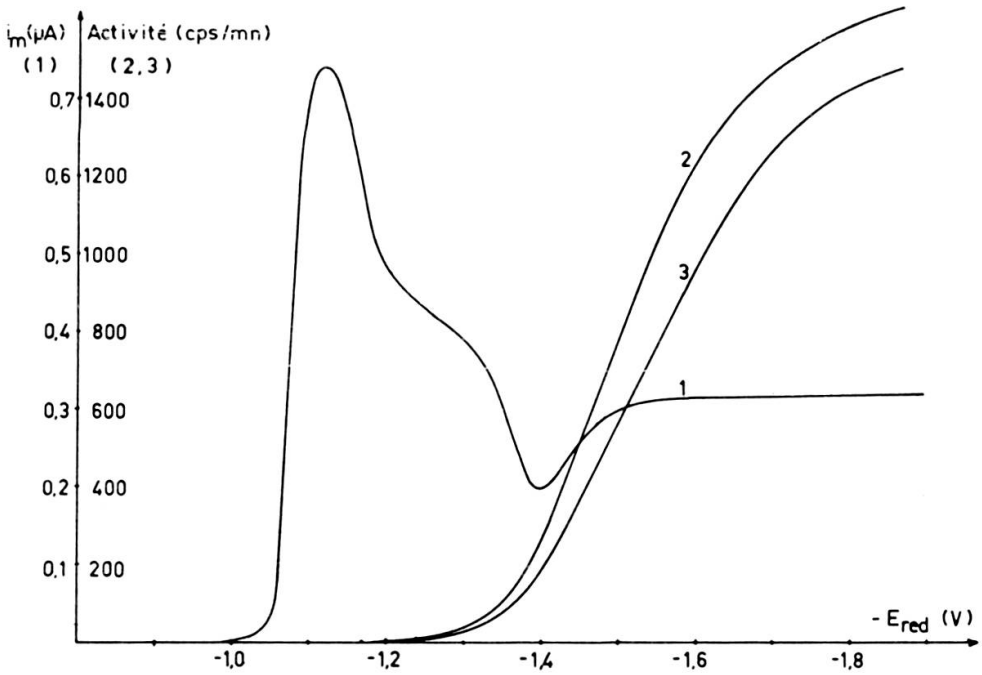

FIG. 25. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur:
1. La hauteur du pic de dissolution
2. La quantité de Fe pénétrant dans la goutte
3. La quantité de Fe restant dans la goutte après la dissolution.

Conditions opératoires:

Electrolyte:	KSCN 2 M
Réducteur:	NH_2OH 2,4 . 10^{-2} M
Tampon:	CH_3COOH 5 . 10^{-3} M + CH_3COO^- 10^{-3} M
(Fe^{+3}):	3,6 . 10^{-6} M
pH:	4
Température:	20 °C
Vitesse de balayage:	16,6 mV/s
Préélectrolyse:	5 mn
Surface de l'électrode:	0,86 mm².

dans H_2SO_4 N, de manière à éliminer toute pellicule de Fe $(OH)_3$ qui aurait pu se former à la surface. La goutte était alors placée dans un compteur à scintillation et son activité mesurée. Nous avons également déterminé cette activité après avoir dissous la goutte de mercure dans ½ ml de HNO_3 conc., de manière à diminuer

l'absorption des rayons γ par le mercure. Mais nous avons toujours constaté que cette dernière était négligeable. Avant chaque mesure d'activité, une préélectrolyse et une dissolution étaient effectuées sur une autre goutte, de manière à déterminer le pic de dissolution correspondant.

La figure 25 montre l'influence du potentiel de préélectrolyse sur le pic de dissolution (courbe 1) et sur la quantité de fer se trouvant à l'intérieur de la goutte, cette quantité étant représentée par l'activité totale de la goutte (courbe 2). On voit que, jusque vers $-1{,}35$ V, le pic de dissolution observé en polarographie inverse est dû entièrement à l'oxydation de Fe^0 déposé à la surface de la goutte. Ce n'est que pour des potentiels plus négatifs que le métal pénètre dans l'électrode.

Notons que cette valeur de $-1{,}35$ V dépend du milieu. En effet, la comparaison des figures 25 et 16 permet de constater un assez fort déplacement de la courbe 1 vers les potentiels positifs en présence d'hydroxylamine. En milieu KSCN 2 M seul, cette valeur de $-1{,}35$ V est reportée à $-1{,}55$ V. Remarquons également que, contrairement à ce que l'on observe dans KSCN seul, la présence d'hydroxylamine permet d'obtenir un courant d'oxydation même aux potentiels où le fer pénètre dans la goutte. Ces deux constatations laissent supposer que la vitesse de cette pénétration, ainsi que la nature exacte du système Fe-Hg dépendent passablement du milieu dans lequel se fait la préélectrolyse.

III.2. *Réactivité du fer « amalgamé »*

Il était intéressant de savoir si le fer dispersé dans la goutte pouvait être oxydé par balayage anodique, et sur quelle quantité de fer cette oxydation pouvait porter. Pour cela, nous avons répété l'expérience précédente, mais en effectuant en plus un balayage anodique avant le prélèvement des gouttes. La mesure de leur activité nous a permis de tracer la figure 25,3 qui montre que, dans ce cas, seuls 20% environ du fer situé dans le mercure est oxydé par balayage anodique. Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle le fer se trouve sous forme de dispersion dans le mercure, la taille des grains empêchant toute diffusion suffisamment rapide pour produire un pic de dissolution. Il est probable que le taux de fer qui se réoxyde constitue la proportion du métal qui se trouve suffisamment proche de la surface pour que l'oxydation puisse se faire pratiquement en l'absence de diffusion. Notons encore que ce phénomène de diffusion lente du métal dans le mercure, semblable d'ailleurs à celui observé par Martin et Monnier *[16]* pour Mn, mais plus prononcé encore, est confirmé par l'observation des courbes $i_m = f(E_{red})$ (fig. 16). On voit que lorsque $E_{red} \leqq -1{,}6$ V, i_m est nul dans le cas d'un balayage rapide (courbe 1), alors que ce n'est jamais le cas pour un balayage lent (courbe 2).

Ces expériences permettent donc d'affirmer que les pics de dissolution que nous observons lorsque la préélectrolyse est faite à $-1{,}5$ V dans KSCN 2 M seul sont dus à l'oxydation d'un dépôt de Fe sur la goutte et que la diminution du courant i_m

lorsque E_{red} est trop négatif provient, tout au moins en partie, de la pénétration du Fe^o dans l'électrode.

IV. Recherche théorique des causes de l'allure du pic de dissolution du Fe

IV.1. *Courbes d'oxydation des dépôts métalliques*

Le fer se trouvant sur l'électrode sous forme de dépôt, nous nous sommes demandés si l'étroitesse du pic de dissolution ne pourrait pas provenir de l'absence de diffusion du métal dans l'électrode. Nous avons comparé avec notre cas l'influence de la vitesse de balayage sur l'allure des pics de dissolution de dépôts monomoléculaires (équation de Nicholson: *17*, Programme II) et plurimoléculaires (équation de Berzins et Delahay: *2*).

Notons que, dans les deux cas, les auteurs ont considéré l'oxydation ou la réduction de systèmes réversibles. Comme le montre la figure 26, la vitesse de balayage ne modifie pratiquement pas la largeur $b_{\frac{1}{2}}$ du pic qui reste égale à 32 mV environ, si le nombre global d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique est de 2.

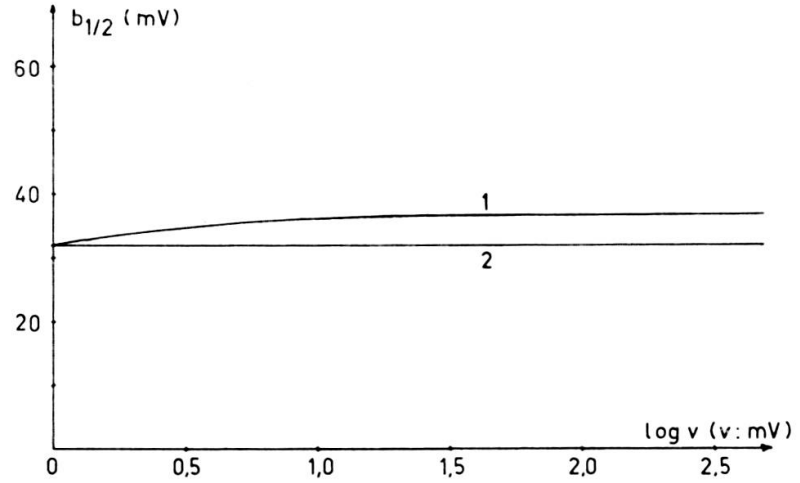

FIG. 26. — Influence de la vitesse de balayage sur la largeur du pic de dissolution de dépôts monomoléculaires (1) et plurimoléculaires (2).

IV.2. *Cas de l'oxydation du Fe^o*

Le fait que l'agitation de la solution durant l'oxydation modifie peu la largeur $b_{\frac{1}{2}}$ du pic d'oxydation, laisse supposer que la diffusion des ions dans la solution doit jouer très peu de rôle sur l'allure du pic de dissolution. Cette constatation confirme

d'ailleurs l'irréversibilité du processus d'oxydation en montrant que la concentration des ions Fe^{+2} n'influence pas la vitesse d'oxydation.

IV.2.1. *Cas d'une réaction irréversible simple*

Si aucune autre réaction chimique ou électrochimique ne se superpose à la réaction d'oxydation, celle-ci s'écrit alors:

$$Fe^{o} \underset{k}{\rightarrow} Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad \text{(IV, 2)}$$

Si le Fe^{o} est sous forme de dépôt, et la réaction totalement irréversible, aucun phénomène de diffusion n'influence la vitesse de cette réaction et celle-ci s'écrit:

$$\frac{dN_R(t)}{dt} = -k \cdot N_R(t) \qquad \text{(IV, 3)}$$

$N_R(t)$ = nombre d'atomes-gramme de Fe^{o} sur l'électrode au temps t; k est la constante de vitesse au potentiel E et peut s'évaluer en fonction de sa valeur k_0 au potentiel E_0:

$$k = k_0 \cdot exp\left(\frac{\beta n_\beta \cdot F}{RT}(E - E_0)\right) \qquad \text{(IV, 4)}$$

Le balayage anodique s'effectuant linéairement à la vitesse v:

$$E = E_i + v \cdot t \qquad \text{(IV, 5)}$$

Des équations (IV, 4) et (IV, 5) on tire:

$$k = k_0 \cdot exp\left(\frac{\beta n_\beta \cdot F}{RT}(E_i - E_0)\right) \cdot exp\left(\frac{\beta n_\beta \cdot F}{RT} \cdot vt\right) \qquad \text{(IV, 6)}$$

En remplaçant cette expression de k dans l'équation (IV, 3), en séparant les variables, et en intégrant par rapport à t, entre $t = 0$ et t, on obtient:

$$1n\left(\frac{N_R(t)}{N_R(0)}\right) = -k_0 \cdot RT \cdot \frac{exp\left(\frac{\beta n_\beta \cdot F}{RT}(E_i - E_0)\right)}{\beta n_\beta \cdot F \cdot v} \cdot \left(exp\left(\frac{\beta n_\beta \cdot Fvt}{RT}\right) - 1\right) \qquad \text{(IV,7)}$$

$N_R(0)$ = nombre d'atomes-gramme se trouvant à l'électrode au temps $t = 0$, c'est-à-dire au début du balayage anodique.

De l'équation (IV, 7) on tire facilement $N_R(t)$, et en remplaçant cette grandeur par son expression dans l'équation (IV, 3), on obtient l'équation de la vitesse de la réaction d'oxydation:

$$\frac{dN_R(t)}{dt} = -N_R(0) \cdot k_0 \cdot \exp\left[-\frac{k_0 \cdot e^{(\Phi(E_i - E_0))} \cdot (e^{\Phi vt} - 1)}{\Phi \cdot v}\right] \cdot e^{(\Phi(E_i - E_0 + vt))} \qquad \text{(IV, 8)}$$

avec:

$$\Phi = \frac{\beta \cdot n_\beta \cdot F}{R \cdot T}$$

$N_R(0)$ peut être déterminé à partir de la quantité d'électricité Q_{red} utilisée durant la préélectrolyse, car d'après la loi de Faraday:

$$N_R(0) = Q_{red}/n'' \cdot F \qquad \text{(IV, 9)}$$

n'' = nombre global d'électrons échangés au cours de la réduction. (Pour Fe^{+2}: $n'' = 2$)

Sachant d'autre part que le courant $i(t)$ d'oxydation mesuré à l'électrode au temps t vaut:

$$i(t) = n \cdot F \cdot \left| \frac{dN_R(t)}{dt} \right| \qquad \text{(IV, 10)}$$

n = nombre global d'électrons échangés pour l'oxydation. (Pour Fe^o, nous admettons $n = 2$)

on tire des équations (IV, 8), (IV, 9) et (IV, 10), l'équation du courant en fonction du temps:

$$i(t) = \frac{n}{n''} \cdot Q_{red} \cdot k_0 \cdot \exp\left[- \frac{k_0 \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o))} \cdot (e^{\Phi v t} - 1)}{\Phi \cdot v} \right] \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o + vt))} \qquad \text{(IV, 11)}$$

Cette équation montre que le courant est proportionnel à la quantité d'électricité utilisée pour la préélectrolyse, donc également à la surface de l'électrode. Or nous avons vu que, pratiquement (fig. 18) cette relation est tout à fait vérifiée. Dans la suite de ce paragraphe, nous étudierons l'allure du pic de dissolution au moyen de son rapport $i(t)/Q_{red}$ de manière à la rendre indépendante de l'opération de préélectrolyse.

IV.2.2. *Cas d'une réaction électrochimique secondaire superposée à la réaction électrochimique irréversible*

Nous avons vu (ch. IV.II.2) que, dans le cas d'une réaction irréversible telle que la nôtre, aucune réaction chimique superposée ne permet d'expliquer l'étroitesse du pic de dissolution correspondant. Nous avons cherché à savoir si une réaction électrochimique parallèle pouvait produire ce phénomène. Dans notre cas, la seule réaction électrochimique plausible consiste en l'oxydation du Fe^{+2} en Fe^{+3}. En effet, au voisinage de l'électrode, le pH est plus élevé qu'au sein de la solution, puisque durant la préélectrolyse le potentiel est suffisamment négatif pour produire une décomposition de l'eau. Le Fe (III) qui se trouve au voisinage de l'électrode est donc immédiatement précipité sous forme d'hydroxyde, ce qui abaisse le potentiel d'oxydation du Fe (II) en Fe (III).

on peut donc admettre comme valable la suite de réactions suivantes:

$$Fe^{o} \underset{k}{\rightarrow} Fe^{+2} + 2\,e^{-} \qquad \text{(IV, 12)}$$

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e^{-} \qquad \text{(IV, 13)}$$

$$3\,OH^{-} + Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe\,(OH)_3 \qquad \text{(IV, 14)}$$

parmi lesquelles, les réactions (IV, 13) et (IV, 14) sont très rapides par rapport à la réaction (IV, 12). La réaction (IV, 12) n'est influencée par aucun phénomène de diffusion pour les raisons vues ci-dessus (ch. IV.IV.2) et il en va de même pour la réaction (IV, 13) si l'on considère que le Fe (II) produit par oxydation du Fe^{o} est immédiatement consommé à l'électrode, et que le Fe (III) est instantanément éliminé par précipitation sous forme de $Fe\,(OH)_3$.

Dans ce cas, l'équation du courant $i\,(t)$ au temps t sera donné par:

$$i\,(t) = nF \cdot \left| \frac{dN_R\,(t)}{dt} \right| + n'F \cdot \left[\left| \frac{dN_{01}\,(t)}{dt} \right| - \left| \frac{dN'_{01}(t)}{dt} \right| \right] \qquad \text{(IV, 15)}$$

n' = nombre global d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique secondaire. Pour Fe^{+2}: $n' = 1$

$\frac{dN_{01}\,(t)}{dt}$ = flux de Fe^{+2} produit à l'électrode au temps t, et susceptible de s'oxyder en Fe^{+3}.

$\frac{dN'_{01}(t)}{dt}$ = fraction du flux de Fe^{+2} qui n'est pas oxydé en Fe^{+3} pour respecter l'équilibre de Nernst.

L'équation (IV, 12) étant irréversible, sa vitesse n'est pas influencée par les réactions ultérieures et est toujours représentée par l'équation (IV, 8). D'autre part:

$$\frac{dN_{01}(t)}{dt} = +\,k \cdot N_R(t) = -\,\frac{dN_R(t)}{dt} \qquad \text{(IV, 16)}$$

La réaction (IV, 13) est régie par la loi de Nernst:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{n'F} \cdot \ln \frac{C_{02}(t)}{C'_{01}(t)} \qquad \text{(IV, 17)}$$

E'_o = potentiel du couple Fe (II)/Fe (III)

$C'_{01}\,(t)$ = concentration du Fe (II) à la surface de l'électrode

$C_{02}\,(t)$ = concentration du Fe (III) non précipité sous forme d'hydroxyde.

$C_{02}\,(t)$ est une constante qui peut se calculer au moyen du produit de solubilité,

PS, de l'hydroxyde correspondant:

$$C_{02}(t) = C_{02} = \frac{PS \cdot (H^+)^3}{K_e^3} \qquad \text{(IV, 18)}$$

K_e = constante de dissociation de l'eau = 10^{-14}.

Remarquons que, dans les équations (IV, 17) et (IV, 18), nous considérons les concentrations égales aux activités correspondantes, les erreurs effectuées pratiquement sur la mesure des courbes de dissolution étant beaucoup plus importantes que cette approximation théorique.

La réaction (IV, 13) étant instantanée, $C'_{01}(t)$ représente la concentration du Fe (II) à la surface de l'électrode lorsque l'équilibre de Nernst est établi. Ces ions sont répartis dans un volume V défini par la surface de l'électrode S et l'épaisseur de la couche de réaction chimique λ qui est de l'ordre de 10^{-6} cm.

$$V = S \cdot \lambda \qquad \text{(IV, 19)}$$

Des équations (IV, 17) et (IV, 18) on peut tirer C'_{01}. D'autre part, sachant que

$$C'_{01}(t) \cdot V = N'_{01}(t) \qquad \text{(IV, 20)}$$

on peut tirer l'expression de $N'_{01}(t)$ en fonction du potentiel de balayage E. Enfin, en remplaçant E par la relation (IV, 5), et en dérivant l'expression de $N'_{01}(t)$ obtenue par rapport à t, on obtient la valeur de:

$$\frac{dN'_{01}(t)}{dt} = -\frac{S \cdot \lambda \cdot PS \cdot (H^+)^3 \cdot n'F \cdot v}{RT \cdot K_e^3} \cdot e^{\left(-\frac{n'F}{RT}(E_i - E'_o + vt)\right)} \qquad \text{(IV, 21)}$$

En remplaçant les termes inconnus de l'équation (IV, 15) par leur valeur tirées des équations (IV, 8), (IV, 9), (IV, 16) et (IV, 21), nous obtenons l'équation du courant $i(t)$ au temps t:

$$i(t) = \frac{(n+n')}{n''} \cdot Q_{red} \cdot k_0 \cdot \exp\left[-\frac{k_0 \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o))} \cdot (e^{\Phi vt} - 1)}{\Phi \cdot v}\right] \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o + vt))} -$$

$$- \frac{(n'F)^2 \cdot S \cdot \lambda \cdot PS \cdot (H^+)^3 \cdot v}{R \cdot T \cdot K_e^3} \cdot e^{\left(-\frac{n'F}{RT}(E_i - E'_o + vt)\right)} \qquad \text{(IV, 22)}$$

La résolution numérique de l'équation (IV, 22) montre que, si le pH est suffisamment élevé (> 7,5) le second terme du membre de droite de l'équation est négligeable et le courant $i(t)$ est proportionnel au nombre global d'électrons échangés pour l'oxydation du Fe^o en Fe (III). En d'autres termes, la réaction secondaire que nous avons envisagée ne peut qu'augmenter la hauteur du pic de dissolution, mais la largeur et le potentiel E_m du pic n'en sont absolument pas modifiés (fig. 27). Notons

que, pour ces calculs numériques, les potentiels sont tous pris par rapport à l'électrode à hydrogène.

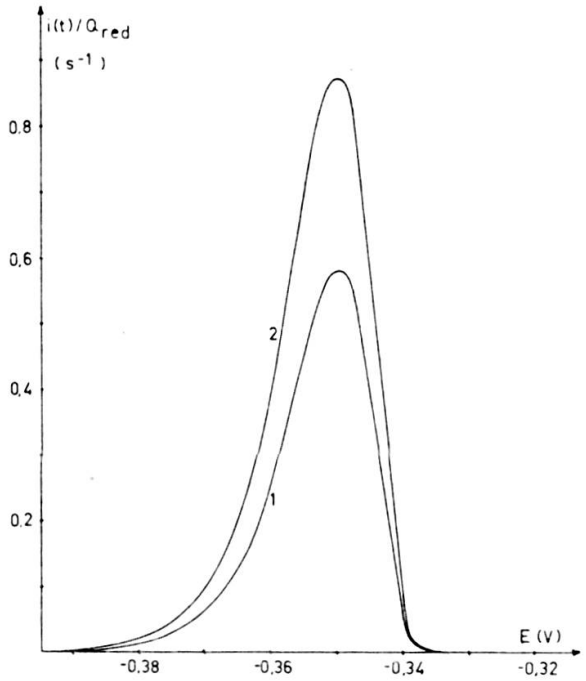

FIG. 27. — Courbes de dissolution du Fe^o calculées selon les équations (IV, 11) (courbe 1) et (IV, 22) (courbe 2).

Constantes utilisées:

$n = 2$	$S = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm	$T = 293$ °K	$v = 10$ mV/s
$n' = 1$	$k_0 = 10^{-6}$ cm²/s	$\lambda = 10^{-6}$ cm	$PS = 10^{-36}$
$n'' = 2$	$\beta \cdot n_\beta = 4{,}0$	pH = 8,0	$E_i = -0{,}4$ V
$E_0 = -0{,}44$ V		$Q_{red} = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Cb	
$E_0' = +0{,}77$ V			

IV.2.3. *Evaluation de k_0 et $\beta \cdot n_\beta$ dans le cas de l'oxydation du Fe^o*

Dans notre cas, la mesure de la quantité d'électricité utilisée pour la préélectrolyse n'est pas possible, le courant de préélectrolyse du Fe^{+2} étant très faible par rapport à celui que l'on observe en l'absence de Fe (II), ce qui conduit à des erreurs considérables sur la mesure de Q_{red}. Il ne nous est donc pas possible de distinguer entre les cas d'oxydation du Fe^o avec ou sans réaction électrochimique secondaire, par la simple comparaison des courbes de dissolution.

Par contre, si l'on admet les hypothèses initiales comme valables dans notre cas, l'équation (IV, 11) nous permet de trouver une valeur approximative de k_0 et de $\beta \cdot n_\beta$ en calculant le rapport $i(t)/Q_{red}$ qui est indépendant de la préélectrolyse. En effet, le calcul des courbes pour différentes valeurs de $\beta \cdot n_\beta$, de k_0, et de v (fig. 28, 1-3) (Programme III) montre que $b_{\frac{1}{2}}$ n'est influencé que par la valeur du produit $\beta \cdot n_\beta$, celle-ci étant voisine de 4 pour un $b_{\frac{1}{2}}$ d'environ 15 mV $\cdot k_0$, par contre joue un rôle sur le potentiel du pic. Pour un $\beta \cdot n_\beta$, de 4, la valeur de k_0 correspondant à un poten-

tiel du pic de $-0{,}33$ V (p. r. ECAS), soit $-0{,}13$ V par rapport à l'électrode à hydrogène vaut $k_0 < 10^{-10} s^{-1}$. La réaction électrochimique est donc particulièrement lente.

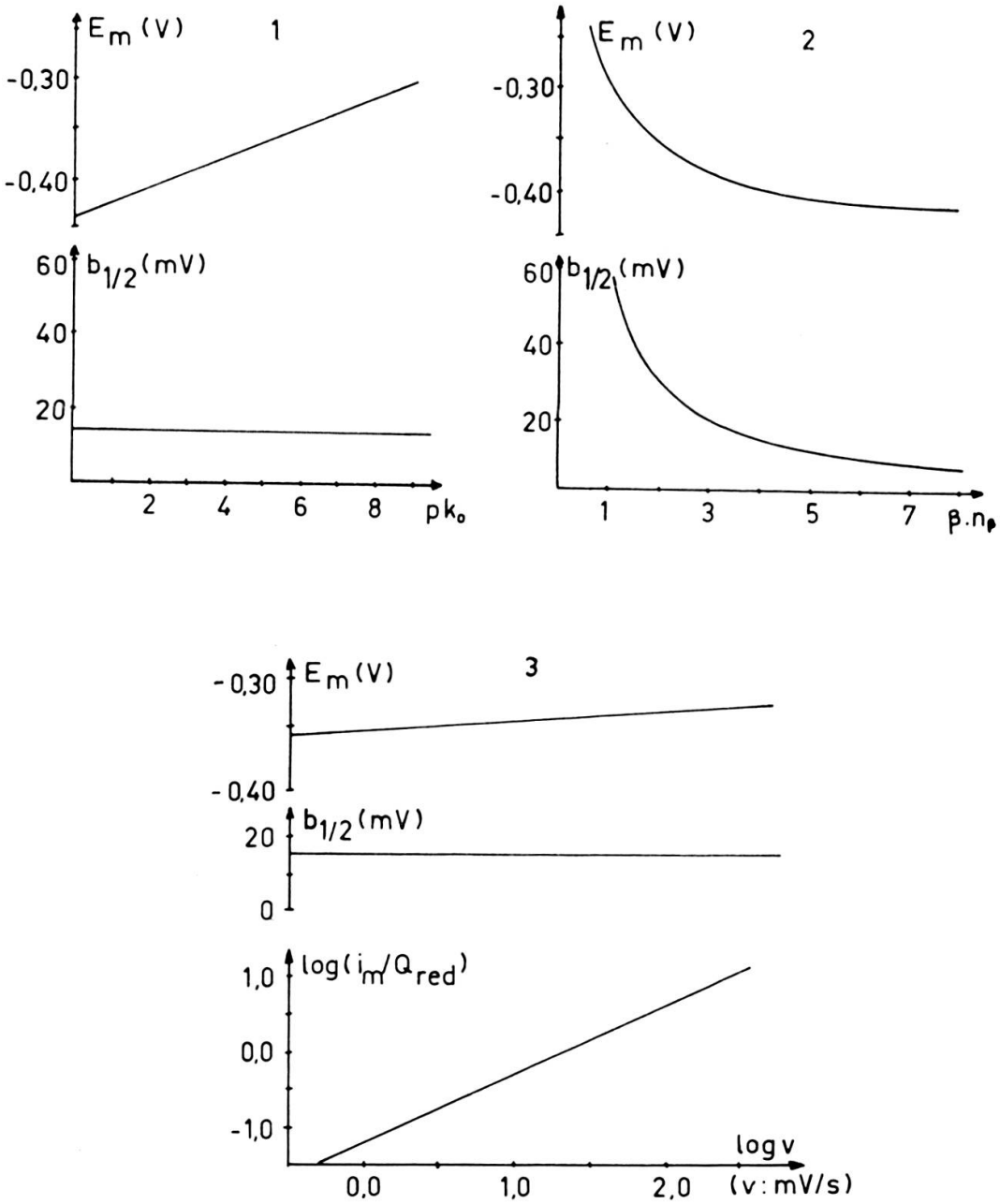

FIG. 28. — Influence de la constante de vitesse k_0 (1), du produit $\beta \,.\, n_\beta$ (2), et de la vitesse de balayage v (3) sur les caractéristiques du pic de dissolution calculé par l'équation (IV, 11).

Constantes utilisées pour les calculs:

$v = 10$ mV/s (1,2)	$n = 2$	$E_0 = -0{,}44$ V	$k_o = 10^{-6} s^{-1}$ (3)
$S = 8{,}6 \,.\, 10^{-3}$ cm²	$n'' = 2$	$E_i = -0{,}45$ V	$k_o = 10^{-3} s^{-1}$ (2)
$T = 293$ °K			$\beta n_\beta = 4{,}0$ (1,3)

L'influence de la vitesse de balayage sur i_m, E_m et $b_{\frac{1}{2}}$ est assez bien respectée, en pratique, dans le cas du fer, jusqu'à une vitesse de 20 mV/s. Mais Roe et Toni *[22]* qui

ont étudié les courbes de dissolution, dans le cas d'un système réversible pour lequel les phénomènes de diffusion sont nuls dans le mercure et très diminués dans la solution, constatent la même divergence entre les résultats pratiques et théoriques pour les fortes vitesses (Programme IV). D'autre part, le potentiel E_m est ici aussi beaucoup plus influencé par la vitesse de balayage que ne le prévoit la théorie. Cette divergence peut s'expliquer, comme nous le verrons par la suite (ch. VI.II.2.1) par un phénomène d'adsorption capable de freiner la réaction de décharge et de diminuer le coefficient de transfert β.

Notons aussi que ce phénomène d'adsorption, cause de la variation anormalement forte du potentiel E_m, constitue une source d'erreur importante dans la détermination du produit $\beta \cdot n_\beta$ par la méthode de Nicholson et Schain, cette erreur étant effectuée par défaut. La vraie valeur est donc supérieure à 1,55 confirmant ainsi, avec la valeur approximative de 4 que nous trouvons par notre méthode, que le produit $\beta \cdot n_\beta$ est anormalement élevé. Pour essayer d'expliquer l'étroitesse prononcée des pics de dissolution, nous faisons ici deux hypothèses que nous n'essayerons d'ailleurs pas de vérifier:

- les conditions initiales que nous avons admises pour établir l'équation (IV, 11) sont fausses, et il se superpose à la réaction d'oxydation un phénomène qui, ne pouvant être ni chimique ni électrochimique, est de nature purement physique, et dont nous n'avons pas tenu compte;
- la réaction d'oxydation du Fe^o en Fe (II) ne s'écrit pas selon l'équation (IV, 2), mais sous la forme:

$$Fe_m^o \rightarrow mFe^{+2} + 2me^-$$

m = nombre entier.

Dans ce cas l'équation (IV, 11) reste valable, mais le produit $\beta \cdot n_\beta$ peut prendre des valeurs très élevées.