

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
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: 29.01.2026

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

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DOSAGE DE SUBMICROTRACES DE FER PAR POLAROGRAPHIE INVERSE

PAR

Jacques BUFFLE

INTRODUCTION

Le problème du dosage de submicrotraces de fer, de l'ordre du nanogramme, prend actuellement passablement d'importance, non seulement dans le cadre d'études purement chimiques, telles que certains travaux sur la corrosion, mais également et surtout dans certaines industries concernées plus particulièrement par le côté biologique des propriétés de cet élément. Celui-ci, en effet, joue le rôle d'oligo-élément dans le métabolisme d'un grand nombre d'êtres vivants, ce qui implique que, d'une part il n'intervient qu'en très petites quantités, et que, d'autre part, il subit une interconversion continue entre les formes de valence II et III.

Or, si les méthodes actuelles de dosage du fer sont extrêmement nombreuses, aucune, si l'on fait exception de celle de P. et G. Van Beneden [1], ne permet de déterminer facilement des concentrations inférieures à 50 ng/ml. D'autre part, ces méthodes qui sont presque toutes spectrophotométriques ne permettent pas d'effectuer un dosage direct du fer sous ses différents états de valence. C'est pourquoi nous avons essayé de résoudre ce problème en utilisant la polarographie inverse, procédé qui joint à une très grande sensibilité le fait d'appartenir à la classe des méthodes électro-chimiques, lesquelles conviennent particulièrement bien au dosage direct d'un élément présent sous plusieurs états d'oxydation.

Ce mode d'analyse a déjà été appliqué au fer, d'une part par Brainia [3] qui a évité les problèmes posés par le dépôt de fer métallique sur l'électrode en y formant une couche d'un composé peu soluble du Fe (II) ou Fe (III), et d'autre part par Kemula [12] qui, lui, s'est borné à signaler la présence d'un pic d'oxydation de Fe^0 , sans donner de recommandation pour l'utilisation de cette réaction à des fins analytiques. Mais, en définitive, ces deux auteurs ne font que souligner les importantes difficultés qui apparaissent lorsqu'on tente d'effectuer sur une électrode de mercure

un dépôt de fer suffisamment reproductible pour pouvoir être utilisé en chimie analytique.

C'est pourquoi nous nous sommes plus particulièrement attachés, au cours de ce travail, aux phénomènes qui se manifestent sur la goutte de mercure en polarographie inverse, c'est-à-dire que nous avons essayé de mettre en évidence les réactions physiques ou chimiques qui se produisent à l'électrode, de manière à faciliter la détermination des conditions optimales d'un dosage analytique. Nous espérons que cette étude, semiquantitative, permettra d'aborder plus aisément les travaux ultérieurs qui porteront sur les applications pratiques du dosage du fer, en particulier dans les eaux. Ce travail comporte essentiellement trois parties: un exposé des expériences préliminaires, une étude du mécanisme de la réaction d'oxydation du Fe⁰ sur l'électrode, et enfin une étude des réactions secondaires qui peuvent intervenir en particulier sur le fer métallique déposé à l'électrode.

CHAPITRE PREMIER

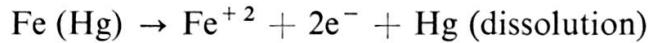
QUELQUES RAPPELS THÉORIQUES

I. PRINCIPE DE LA POLAROGRAPHIE INVERSE

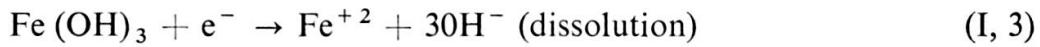
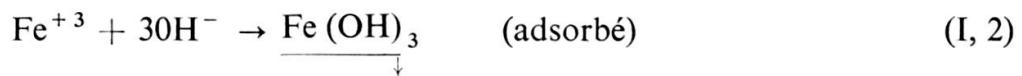
En polarographie classique, on mesure le courant d'oxydation ou de réduction d'une particule en solution, en fonction du potentiel imposé à l'électrode, celui-ci variant linéairement avec le temps.

La polarographie inverse, elle, permet d'atteindre des sensibilités environ mille fois plus grandes, car elle comprend une première étape dont le but est de concentrer le corps à doser à la surface ou à l'intérieur de l'électrode. Cette étape s'effectue par un processus dit de « préélectrolyse », à potentiel constant. Elle peut consister en:

une réduction d'ions métalliques à l'état élémentaire, avec formation d'un dépôt à la surface de l'électrode, ou d'un amalgame lorsque l'électrode est en mercure. C'est en appliquant ce procédé au Fe (II) que Kemula [12] a pu observer un pic d'oxydation du Fe⁰. Il écrit les équations de la manière suivante:



une oxydation ou une réduction des ions à doser à un autre état de valence de telle sorte qu'ils puissent former, avec un réactif judicieusement choisi, un composé peu soluble adsorbable sur l'électrode. Le dosage du Fe (II) selon la méthode de Brainia [3] fait appel à ce processus, les réactions chimiques étant:



une oxydation ou une réduction d'ions présents en solution, en tant que réactif, à un état de valence tel qu'ils soient capables de former, avec les ions à doser, un composé peu soluble et adsorbé à l'électrode.

La préélectrolyse est suivie d'un balayage des potentiels dans un sens tel que le corps concentré à l'électrode puisse repasser en solution, soit par oxydation, soit par réduction. L'enregistrement du courant en fonction du potentiel, au cours de

cette deuxième étape dite de « dissolution », permet d'obtenir un pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration du corps en solution.

Dans notre travail, nous avons mis en œuvre le premier processus de préélectrolyse, appliqué à une électrode de mercure à goutte pendante. Ce type d'électrode, dont le choix peut paraître peu judicieux étant donné la très faible solubilité du fer dans le mercure, présente en effet l'avantage d'une grande maniabilité et d'une bonne reproductibilité. Il nous a permis d'autre part, d'apporter quelques renseignements supplémentaires dans la connaissance de l'électrolyse du fer sur électrode de mercure.

II. COURBES DE DISSOLUTION EN POLAROGRAPHIE INVERSE PAR AMALGAMATION (CAS DES SYSTÈMES RAPIDES ET RÉVERSIBLES)

II. 1. *Polarographie sur goutte de mercure*

Reinmuth [19, 20] a montré que, dans les conditions ordinaires de la polarographie inverse, et pour un système suffisamment réversible, l'équation du courant d'oxydation i d'un métal amalgamé, exprimé en fonction du temps de balayage t , est composée de deux termes, l'un représentant le courant que l'on observerait sur une électrode plane, i_p , et l'autre, i_s , dit facteur de correction sphérique, provenant du fait que, dans le cas d'une électrode sphérique, il est nécessaire d'introduire dans l'équation de la diffusion (seconde loi de Fick) les coordonnées sphériques.

$$i = i_p - i_s \quad (\text{I}, 4)$$

$$i_s = nFSC_R \cdot \frac{D_0}{r_0} \cdot \left(\frac{1 - \exp(-at)}{1 + \theta \exp(-at)} \right) \quad (\text{I}, 5)$$

$$i_p = nFSC_R \cdot \sqrt{\frac{D_0}{\pi}} \cdot \left[\frac{2a \sqrt{t}}{\theta + 1} + \frac{a^2}{2} \cdot \int_0^t \sqrt{t - \tau} \cdot \frac{th(1n\theta - a\tau)/2}{ch^2(1n\theta - a\tau)/2} \cdot d\tau \right] \quad (\text{I}, 6)$$

$$a = nFv/RT \quad (\text{I}, 7)$$

$$\theta = \frac{f_R}{f_0} \cdot \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_i - E_0)\right) \quad (\text{I}, 8)$$

Signification des symboles: voir Table des symboles p. 493.

D'autre part le potentiel au temps t de balayage est donné par:

$$E = E_i + v \cdot t \quad (\text{I}, 9)$$

Les courbes représentant i , i_p et i_s en fonction de E peuvent être obtenues facilement au moyen d'un ordinateur (Programme I). Leur allure est représentée à

la fig. 1. Les équations (I, 5), (I, 6) et (I, 7) montrent que la vitesse de balayage joue un rôle important dans l'allure de ces courbes, rôle qui a également été observé par Martin et Monnier [16] lors du dosage du manganèse par cette méthode. L'oxydation

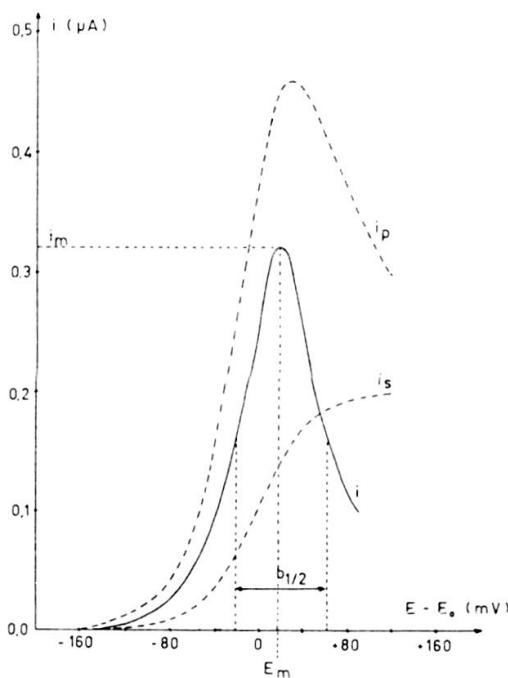


FIG. 1. — Allure des courbes représentatives de i , i_p et i_s en fonction du potentiel de balayage E .

de ce métal, qui possède un coefficient de diffusion dans le mercure assez faible, ne donne un pic marqué que pour des balayages lents, l'augmentation de la vitesse conduisant à un étalement des pics.

II. 2. Polarographie inverse sur film de mercure

Les équations (I, 4) et (I, 5) montrent que le pic de dissolution dépend également du rayon de la goutte de mercure servant d'électrode. De Vries et Van Dalen [26, 27], ont étudié mathématiquement, dans le cas d'une électrode plane et d'une réaction réversible, l'influence de la vitesse de balayage v et de l'épaisseur l d'un film de mercure utilisé comme électrode. Cette influence a été calculée dans le cas d'un pic fourni par une réaction du type $\text{Me}^{\circ} \rightarrow \text{Me}^{+2} + 2\text{e}^{-}$. Les résultats sont représentés à la Figure 2.

Ces auteurs, toujours dans les mêmes conditions, et pour des épaisseurs de films variant entre 4 et 100 μ , ont tracé des graphiques montrant en particulier l'influence de la vitesse de balayage sur la hauteur maximum i_m du pic, son potentiel E_m correspondant au courant i_m , et sa largeur $b_{1/2}$ pour $i = \frac{i_m}{2}$ (signification de ces symboles:

voir fig. 1). En reprenant ces trois graphiques et en traçant $\log(i_m)$, E_m et $b_{\frac{1}{2}}$ respectivement, en fonction de $\log(v)$, nous avons obtenu trois faisceaux de courbes (fig. 3.I, 3.II et 3.III) qui nous ont permis d'établir trois graphiques grâce auxquels

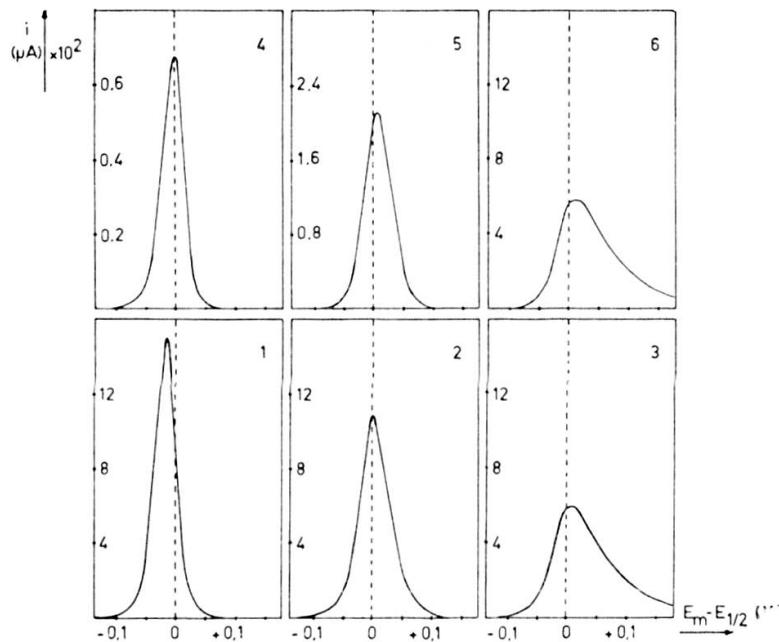
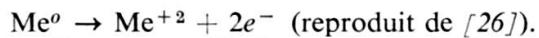


FIG. 2. — Influence de la vitesse de balayage v et de l'épaisseur l du film de mercure sur l'allure des courbes de dissolution d'un métal Me selon la réaction:



Constantes utilisées pour les calculs:

$$\begin{aligned} n &= 2 \\ T &= 25^\circ\text{C} \\ S &= 0,78 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_o &= 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} & E_i - E_o &= 134 \text{ mV} \\ D_R &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} & C_o &= 10^{-9} \text{ M/ml} \end{aligned}$$

- | | |
|--|--|
| 1. $v = 2 \text{ V/mn}; l = 10 \mu$ 2. $v = 2 \text{ V/mn}; l = 50 \mu$ 3. $v = 2 \text{ V/mn}; l = 100 \mu$ | 4. $v = 1/8 \text{ V/mn}; l = 100 \mu$ 5. $v = 1/2 \text{ V/mn}; l = 100 \mu$ 6. $v = 2 \text{ V/mn}; l = 100 \mu$ |
|--|--|

il est possible de déterminer l'épaisseur du film de mercure, par l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur i_m , E_m et $b_{\frac{1}{2}}$ respectivement.

II.2.1 Influence de la vitesse de balayage sur le courant maximum i_m du pic

Les courbes de la figure 3 vérifient la loi énoncée par de Vries selon laquelle:

$$i_m = k \cdot v^z$$

k = constante de proportionnalité

z = nombre compris entre 0 et 1

avec: $z \rightarrow 1,0$ si $v \rightarrow 0$ ou $l \leq 4 \mu$

et: $z \rightarrow 0,5$ si $v \rightarrow \infty$ ou $l \geq 100 \mu$

Pour chaque épaisseur de film, l'intersection des deux asymptotes de pente $z = 1,0$ et $z = 0,5$ (fig. 3.I) correspond à une vitesse v_i caractéristique de l'épaisseur

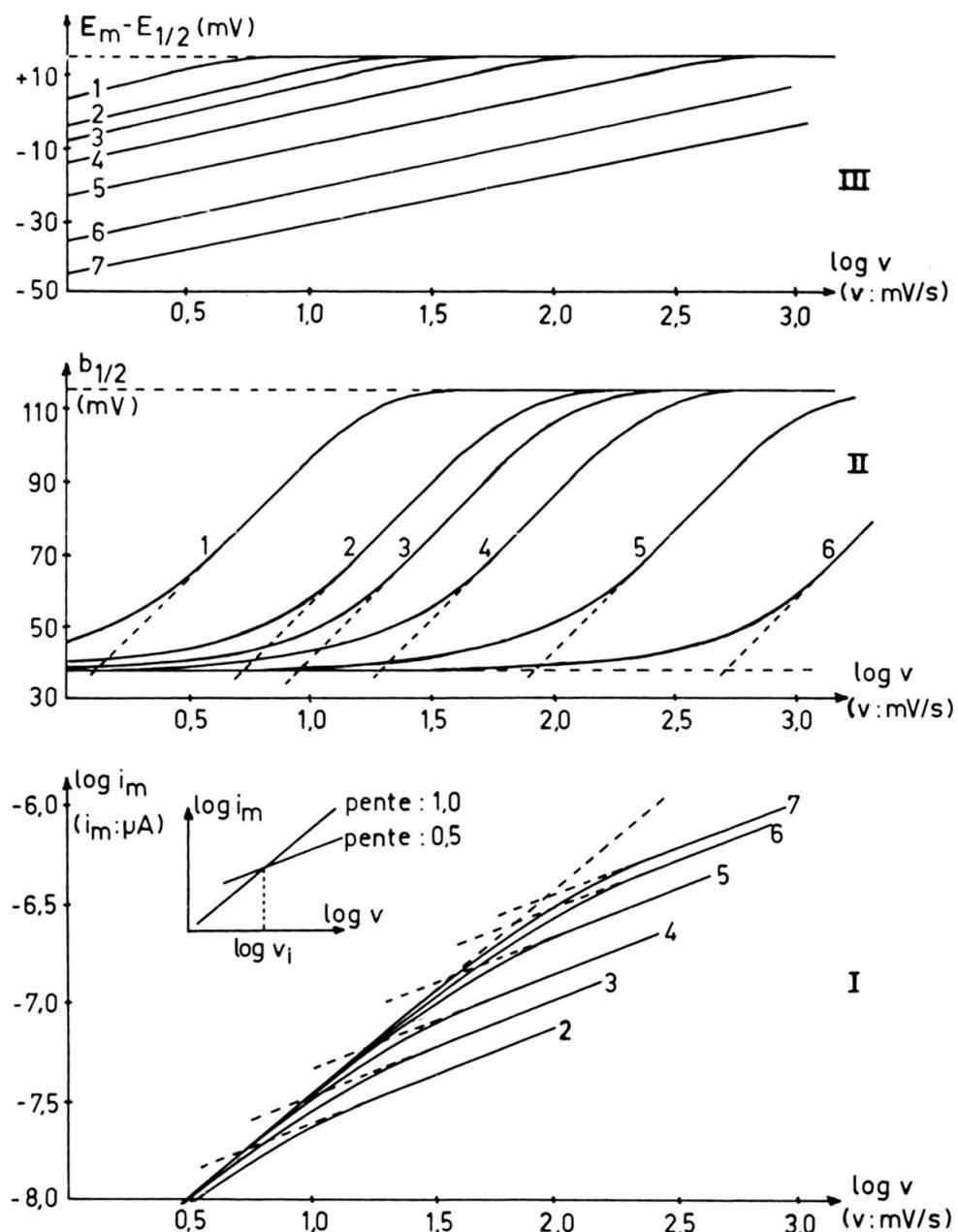


FIG. 3. — Influence de la vitesse de balayage v sur:

I. Le courant maximum i_m du pic

II. La largeur $b_{1/2}$ du pic au courant $i_m/2$

III. Le potentiel E_m du pic au courant i_m .

Conditions utilisées pour les calculs: voir figure 2

$$1. \quad l = 200 \mu$$

$$2. \quad l = 100 \mu$$

$$3. \quad l = 75 \mu$$

$$4. \quad l = 50 \mu$$

$$5. \quad l = 25 \mu$$

$$6. \quad l = 10 \mu$$

$$6. \quad l = 10 \mu$$

$$7. \quad l = 4 \mu$$

considérée, l . On peut ainsi tracer une courbe représentant la fonction $l = f(v_i)$ qui permet la détermination de l par l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la hauteur du pic de dissolution (fig. 4).

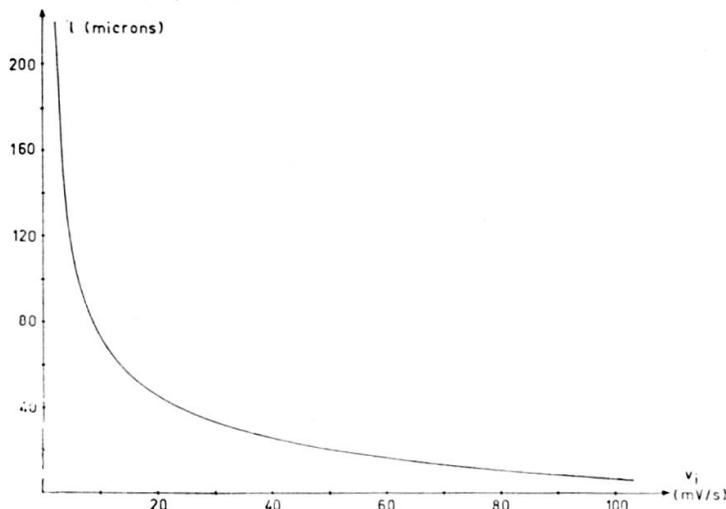


FIG. 4. — Courbe représentative de la fonction $l = f(v_i)$.
Conditions de calculs: voir figure 2.

II.2.2. Influence de la vitesse de balayage sur la largeur $b_{\frac{1}{2}}$ du pic

La valeur de $b_{\frac{1}{2}}$ évolue, en fonction de la vitesse de balayage de la manière indiquée à la figure 3.II. Lorsque $v \rightarrow 0$, ces courbes tendent vers une asymptote horizontale située à $b_{\frac{1}{2}} = 38,3$ mV, et lorsque v prend des valeurs infiniment grandes, elles tendent également vers une asymptote horizontale située dans ce cas à $b_{\frac{1}{2}} = 101,9$ mV. Cette valeur correspond très bien à celle prédictive par la théorie de Sevcik-Randles.

Quelle que soit l'épaisseur du film, ces courbes présentent toutes un point d'inflexion. La pente de la tangente en ce point est constante, et la vitesse v_b , corres-

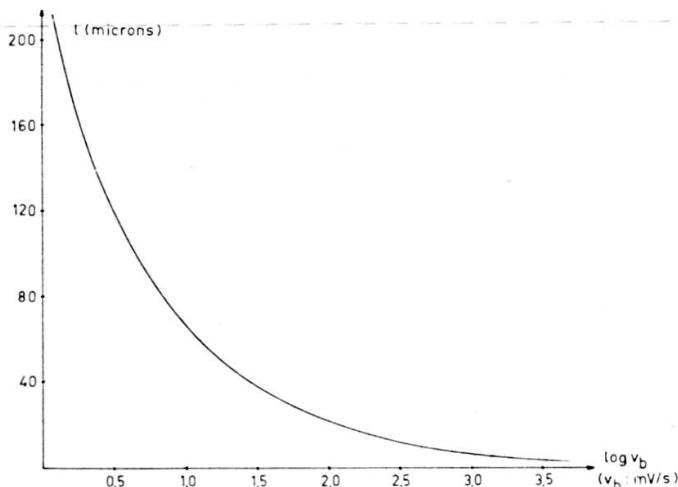


FIG. 5. — Courbe représentative de la fonction $l = f(v_b)$.
Conditions de calcul: voir figure 2.

pondant à l'intersection de cette tangente avec l'asymptote horizontale à 38,3 mV, est caractéristique de l'épaisseur correspondante l . On dispose ainsi d'un second moyen pour la détermination de l (fig. 5).

II.2.3. Influence de la vitesse de balayage sur le potentiel E_m du pic

Lorsque v ou l est très grand, la valeur de $E_m - E_{\frac{1}{2}}$ tend asymptotiquement vers celle prédicta par la théorie de Sevcik-Randles, soit 14,3 mV. Par contre, pour des valeurs suffisamment faibles de l et v , la fonction $E_m - E_{\frac{1}{2}} = f(\log v)$ est une droite. Sa valeur, ΔE_m , pour $v = 10^{-3}$ V/s ($\log v = -3$) est caractéristique de l'épaisseur du film correspondant, et, lorsque cette valeur est inférieure à 10 mV, ΔE_m est proportionnelle au logarithme de l'épaisseur du film (fig. 6).

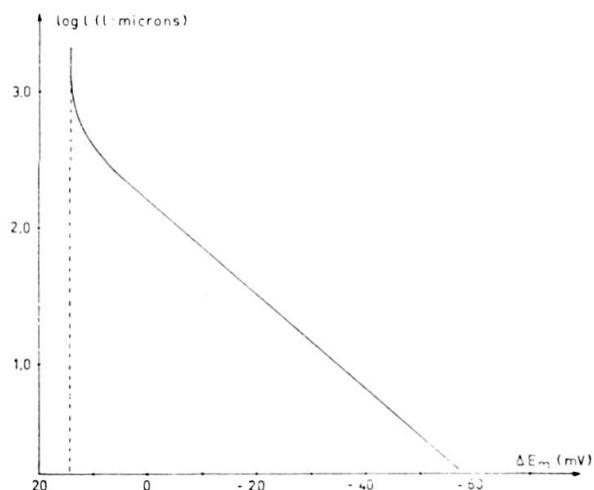


FIG. 6. — Courbe représentative de la fonction $\log(l) = f(\Delta E_m)$.
Conditions de calculs: voir figure 2.

Nous disposons donc de trois critères pour la détermination de l . Répétons toutefois que ces méthodes ne sont rigoureusement applicables que dans le cas de systèmes réversibles et d'électrodes planes.

III. PHÉNOMÈNES D'INTERFACE ÉLECTRODE-SOLUTION. ADSORPTION

Ces phénomènes ont été remarquablement étudiés par Gierst [5] et Grahame [6]. Aussi nous baserons-nous sur ces travaux pour rappeler quelques notions fondamentales.

III.1. Double couche ionique simple

La double couche qui entoure l'électrode est dite ionique lorsqu'il n'y a pas de molécule organique neutre adsorbée.

Dans ce cas elle s'établit presqu'instantanément. La différence de potentiel, φ , existant entre l'électrode et la solution n'est pas discontinue à l'interface électrode-solution, mais s'étale selon un profil représenté à la figure 7 où p est la coordonnée du plan de moindre approche des ions adsorbés, c'est-à-dire la distance où se trouve

leur centre électrique alors qu'ils touchent l'électrode. Cette valeur ($2 - 3 \text{ \AA}$) peut varier avec la dimension de l'ion, son état d'hydratation et son mode d'adsorption.

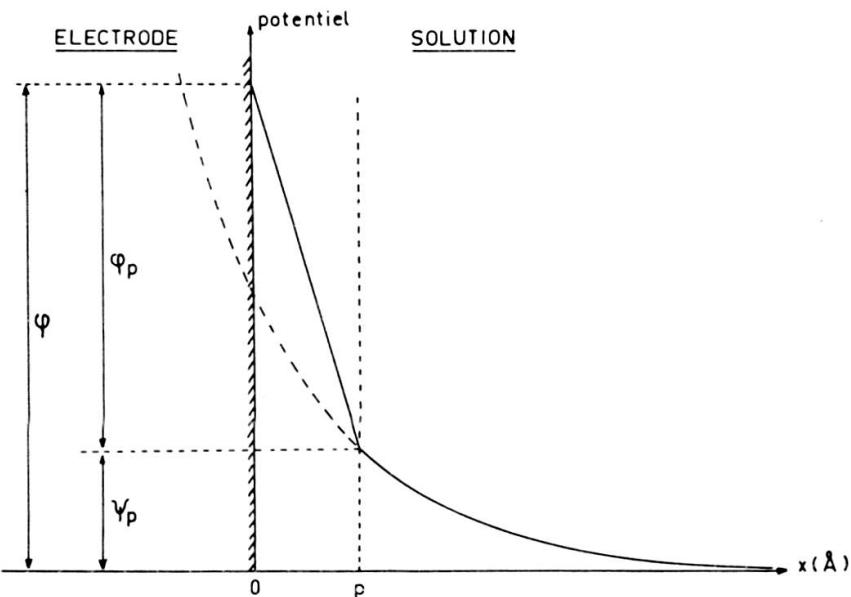


FIG. 7. — Répartition du potentiel dans une double-couche ionique simple.
(Reproduit de [5].)

Le volume de solution compris entre l'électrode et le plan p constitue le condensateur moléculaire dans lequel le gradient de potentiel, ϕ_p , peut être considéré comme linéaire. Dans la partie diffuse de la double couche, ou couche de Gouy, le potentiel diminue à partir de ψ_p et tend vers 0 lorsqu'on s'éloigne de l'électrode.

La double couche ionique est dite simple lorsqu'aucun des ions présents en solution n'est susceptible de s'adsorber à l'électrode. La distribution des ions dans la double couche est alors régie uniquement par des forces de nature électro-statique. En pratique, dans le cas du mercure, la double couche ionique ne possède la structure simple qu'aux potentiels suffisamment négatifs et en l'absence de cations tensio-actifs.

III.2. Double couche avec adsorption ionique

Lorsqu'un ion est adsorbé spécifiquement sur l'électrode, le travail d'approche du cœur de la solution au plan p est électrostatique. A partir du plan p interviennent des forces d'adsorption qui dépendent du potentiel de l'électrode. La valeur absolue de la densité de charge de l'électrode devient par conséquent différente de celle de la couche de Gouy et le potentiel ψ_p au plan p en est modifié.

La figure 8 montre l'influence de l'adsorption des halogénures sur le potentiel au plan p , en fonction du potentiel imposé à l'électrode. Pour ces ions, l'adsorption sur Hg croît dans l'ordre: $\text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ SCN}^- \text{ I}^-$. L'ion F^- n'est pas adsorbé.

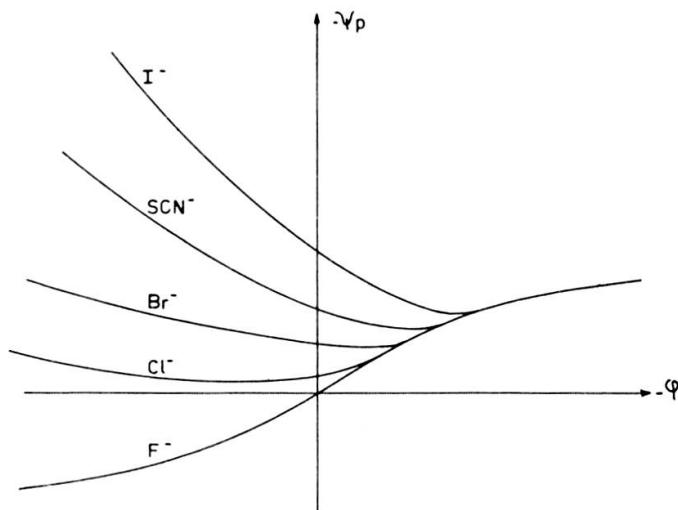


FIG. 8. — Diagrammes $\psi_p = f(\varphi)$ pour divers anions à la même concentration: 10^{-1} M. (Reproduit de [5].)

III.3. Adsorption organique

L'adsorption organique diffère de l'adsorption ionique par les caractéristiques suivantes:

- la structure de l'interface ne peut être décrite à l'aide d'une fonction unidimensionnelle, l'électrode étant recouverte par deux types de particules, d'une part des particules ioniques sur une fraction ρ de la surface, et d'autre part des molécules organiques plus ou moins organisées.
- le pourcentage de surface libre dépend à la fois de la substance organique, de sa concentration, de la composition ionique, du potentiel imposé et du temps écoulé depuis la formation de la surface.
- ces corps s'adsorbent surtout pour des potentiels tels que la charge de l'électrode est minimum.
- la quantité adsorbée, Γ , n'est généralement pas négligeable par rapport à la concentration du corps en solution, et la formation du film peut être un phénomène lent. L'équilibre d'adsorption du corps considéré sur l'électrode est généralement décrit par l'isotherme de Langmuir, dont les valeurs caractéristiques varient d'ailleurs avec la température, le potentiel et la composition totale du système:

$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{(A)_K}{L_\varphi + (A)_K} \quad (\text{I}, 10)$$

$(A)_K$ = concentration du corps adsorbable à la limite extérieure de la couche adsorbée

L_K = valeur particulière de la concentration superficielle $(A)_K$, pour laquelle $\Gamma = \Gamma_m/2$

CHAPITRE II

RÉACTIFS ET APPAREILLAGE

I. CUVE, ÉLECTRODES ET RÉACTIFS

Le montage que nous avons utilisé pour la presque totalité de nos expériences de polarographie inverse est représenté à la figure 9.

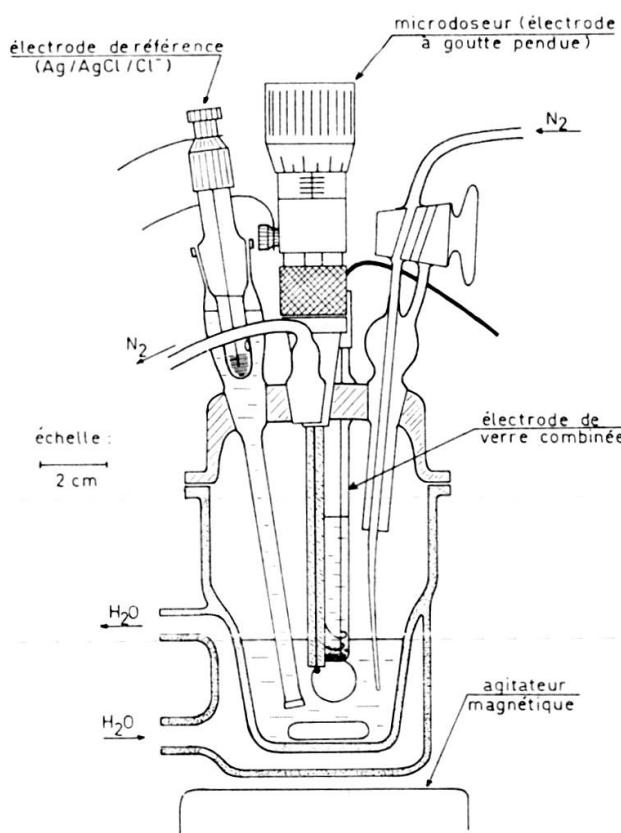


FIG. 9. — Montage utilisé en polarographie inverse.

Les accessoires étaient essentiellement des accessoires Metrohm, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Cuve de 25 ml entourée d'une enveloppe pour la circulation thermostatique.
Agitateur magnétique à moteur synchrone.

Electrode à goutte de mercure pendante, constituée d'un microdoseur avec capillaire de 120 mm de longueur, et permettant d'obtenir des gouttes de surfaces variables entre $0,5 \pm 0,02$ et $5,0 \pm 0,1$ mm².

Electrode de référence Ag/AgCl (ECAS). Dans cette électrode, la capsule contenant le couple Ag/AgCl est plongée dans une solution de KCl saturée formant pont, celle-ci étant elle-même reliée à la solution de mesure par l'intermédiaire d'une pastille de verre fritté. Etant donné sa faible résistance et la petitesse des courants mis en jeu, cette électrode nous a également servi d'électrode auxiliaire. Toutes les mesures de potentiel effectuées au cours de ce travail sont données par rapport à cette électrode dont le potentiel, par rapport à l'électrode à hydrogène normale, est de 200 mV à 20° C et de 195 mV à 25° C.

Electrode de verre combinée permettant d'effectuer des mesures de pH de 0 à 14, entre 15° C et 100° C. L'erreur alcaline est faible, et sa stabilité chimique bonne. Sa résistance est de 600 mégohms à 20° C. Remarquons que la mesure du pH au cours d'une polarographie inverse n'est pas possible, la mise en circuit de l'électrode de verre produisant invariablement une rupture de la colonne de mercure à l'intérieur du capillaire, pour une raison que nous n'avons pas déterminée.

Sauf indication contraire, les réactifs utilisés sont tous des produits Merck:

Les sels utilisés comme électrolytes sont tous des produits suprapurs, à l'exception du thiocyanate de potassium que le commerce ne livre qu'à la pureté *pro analysi*.

Les autres réactifs, utilisés en faibles quantités, sont également des produits *pro analysi*. Pour éviter des erreurs dues aux phénomènes d'adsorption et d'oxydation, le Fe (II) est conservé en solutions concentrées (de l'ordre de 10^{-2} M), préparées à partir de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, et acidifiées jusqu'au pH 2 par H₂SO₄. Pour nos expériences, ces solutions sont diluées environ 5000 fois. Les volumes prélevés (de l'ordre de quelques μl) le sont au moyen de micropipettes Eppendorff dont la reproductibilité est garantie de 0,1-1%, selon le volume, pour une probabilité de 2 σ .

Le mercure de l'électrode à goutte pendante, provenant de la maison Mercure-Industrie, est garanti à 99,9999%. Quant à l'azote utilisé pour éliminer l'oxygène de la solution, il provient de la maison Bertholet et est garanti purifié à 99,995%.

II. POLAROGRAPHES

Au cours de notre travail nous avons utilisé:

le Polarecord Metrohm E 261 R, dont les caractéristiques sont les suivantes:

| | |
|--|--|
| Intensités mesurables: | 10^{-10} à $2 \cdot 10^{-6}$ A/mm sur 250 mm au maximum. |
| Résistance d'entrée de l'enregistreur: | 10 Méghohms/V |
| Précision de l'enregistreur: | supérieure à 1% de la valeur maximum enregistrable |

| | |
|------------------------------------|---|
| Précision de la source de tension: | 0,2% |
| Linéarité du potentiomètre: | 0,2% |
| Vitesses de balayage: | 1 et 6 mn de parcours total d'une zone de tension pouvant être -3, -2, -1, -0,5, +1, et +2 V. |

l'Electroscan 30 Beckman qui, grâce à la réponse très rapide de son enregistreur et à sa gamme étendue de vitesses de balayage, nous a permis en particulier d'effectuer nos recherches concernant l'influence de la vitesse de balayage sur la courbe d'oxydation du Fe^o, ainsi que la mesure du courant instantané de réduction du Fe (II) sur une goutte tombante. Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes:

Potentiostat :

| | |
|-----------------------|---|
| Potentiel initial: | ajustable de manière continue entre $\pm 5,0$ V avec une précision de ± 10 mV. |
| Vitesses de balayage: | 16 mn 40 s, 8 mn 20 s, 3 mn 20 s, 1 mn 40 s, 50 s, 20 s, ou 10 s de parcours total d'une zone de tension pouvant être ± 5 , ± 2 , ± 1 , ou $\pm 0,5$ V. |
| Avance du potentiel: | Synchrone, réversible, couplée avec l'enregistreur. |
| Précision: | 0,5% |
| Linéarité: | 0,2% |
| Temps de réponse: | 40 V/ms, si le courant d'électrolyse est de $400 \mu\text{A}$ et la résistance de la cellule de 5000Ω . |

Enregistreur :

| | |
|-------------------------------|---|
| Temps de réponse de la plume: | 0,5 s à 98% de la lecture finale pour une résistance de 2 Mégohms |
| Sensibilité: | $0,7 \mu\text{A}$ à 140 mA (par 17 positions) |
| Précision: | $\pm 0,5\%$ de la sensibilité |
| Reproductibilité: | mieux que $\pm 0,2\%$. |

III. DÉTECTEUR A SCINTILLATIONS

Au cours des expériences que nous avons effectuées avec traceur radioactif, nous avons mesuré la radioactivité γ de nos échantillons au moyen d'un détecteur à scintillations de la marque Nuclear Chicago, Modèle DS 202. Ses caractéristiques sont les suivantes:

Cristal :

Nature: NaI activé au Tl

Diamètre: 5 cm.

Tube photomultiplicateur :

Haute tension: ajustable de 500 à 1500 V

Plateau: largeur minimum du plateau γ : 150 V
pente maximum: 5% pour 100V

Impulsion: 0,5 μ s de temps de montée
2 μ s de constante de temps de décroissance

Gain: 10.

Amplificateur :

Gain: 400

Stabilité du gain: 0,1%/ $^{\circ}$ C.

IV. MOYENS DE CALCULS

Les calculs numériques ont généralement été effectués sur ordinateur. Pour les programmes nécessitant un temps de calcul relativement long, tels que ceux établis pour la résolution théorique des courbes de dissolution en polarographie inverse, nous avons utilisé, soit la machine ICL 1904 de la maison Cyberna S.A., soit la machine CDC 3800 de l'Université de Genève.

Les calculs moins longs, concernant la stabilité de certains complexes ou l'étude mathématique des vagues de réduction polarographique ont été effectués sur l'ordinateur IBM 1620 de l'Université de Genève.

Les programmes que nous citons dans ce travail, tous effectués en langage Fortran II, peuvent être obtenus sur demande.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU FER

1. CHOIX DU MILIEU

Pour ces essais, comme d'ailleurs pour la plupart de ceux que nous avons effectués, nos recherches ont porté sur le système Fe (II)/Fe^o. Le choix du Fe (III) nous aurait en effet obligé à travailler en milieu acide ou complexant, ce qui aurait compliqué cette étude.

1.1. *Influence de l'électrolyte sur la courbe de réduction de Fe⁺²*

Pour déterminer à quel potentiel la préélectrolyse doit s'effectuer, nous avons tracé, par polarographie classique, la courbe de polarisation Fe (II)/Fe^o, en présence de différents électrolytes de base ne complexant pas le Fe (II). Dans tous les cas nous avons obtenu des courbes identiques. Les potentiels de demi-vague, $E_{\frac{1}{2}}$, mesurés sur les courbes dans les conditions suivantes:

$$(\text{Fe}^{+2}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8$$

$$T = 20^\circ \text{C}$$

sont représentés sur le tableau I.

TABLEAU I
*Influence de l'électrolyte de base
sur le potentiel de demi-vague de réduction de Fe (II)*

| Milieu | $E_{\frac{1}{2}} (\text{V})$ |
|--------------------------------------|------------------------------|
| KClO ₄ 0,1 M | -1,35 |
| K ₂ SO ₄ 0,1 M | -1,35 |
| KNO ₃ 0,1 M | -1,32 |
| KF 0,1 M | -1,32 |
| KCl 0,1 M | -1,4 |
| KSCN 0,1 M | -1,35 |

L'examen de ce tableau permet de faire deux observations:

D'une part le Fe (II) se réduit sur la goutte avec une très forte surtension, puisque le potentiel normal du couple Fe (II)/Fe⁰ est de - 0,640 V p. r. ECAS [13,] alors que le $E_{\frac{1}{2}}$ observé est d'environ - 1.35 V, ce qui implique, compte tenu de la concentration de Fe⁺² en solution, une surtension cathodique d'environ - 0,45 V.

D'autre part la nature des électrolytes étudiés n'a pratiquement pas d'influence sur cette surtension.

I.2. Influence de l'électrolyte sur le courant d'oxydation électrochimique du Fe⁰

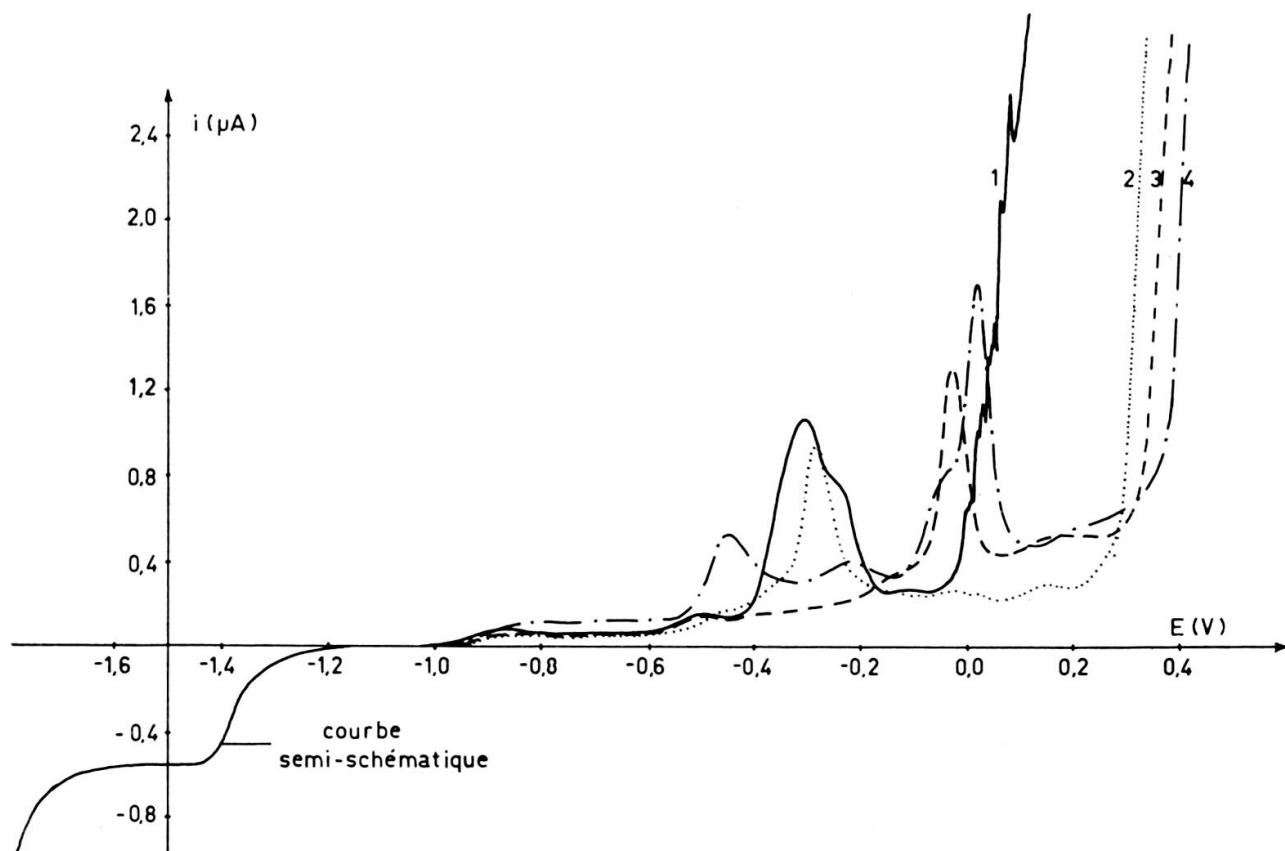


FIG. 10. — Allure des courbes de dissolution du Fe⁰ préélectrolysé à partir de solutions de Fe (II) $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Préélectrolyse: 3 mn à - 1,5 V

(Fe⁺²): $5 \cdot 10^{-4}$ M

Vitesse de balayage: 33,3 mV/s

pH: 7

Diamètre de l'électrode: 0,52 mm

1. ——— électrolyte: KCl 0,1 M

2. électrolyte: KClO₄ 0,1 M

(Fe⁺²): $2,5 \cdot 10^{-4}$ M

3. - - - - électrolyte: KNO₃ 0,1 M

4. - - - - - électrolyte: K₂SO₄ 0,1 M

9 mn de préélectrolyse.

Le tableau I montre que le courant de préélectrolyse ne sera égal au courant de diffusion de la réduction du Fe (II) que si, durant cette opération, le potentiel est fixé à une valeur plus négative que $-1,4$ V. Nous avons choisi, pour les essais qui vont suivre, la valeur de $-1,5$ V.

I.2.1. *Polarographie inverse de solutions de Fe (II) $5.10^{-4} M$*

Les courbes obtenues à partir de solutions de Fe (II) $5.10^{-4} M$, dans différents électrolytes, sont représentées à la figure 10. Elles montrent toutes un pic d'oxydation plus ou moins bien dessiné, dont le potentiel est situé entre $-0,3$ et $0,0$ V. (Le pic situé à $-0,45$ V en milieu K_2SO_4 est dû à une impureté de Cu^{+2} .) Mais des essais plus systématiques nous ont montré que, si ce pic n'apparaissait qu'en présence de Fe (II) en solution, il était par contre très peu reproductible, et, de toutes manières, non proportionnel à la concentration de Fe (II) ou à la durée de préélectrolyse. Par contre ce pic nous a paru dépendre de la présence, en solution, de $Fe(OH)_3$. Il est en effet impossible d'empêcher la formation de Fe (III) dans les solutions neutres et relativement concentrées de Fe (II), même par un dégazage très poussé.

I.2.2. *Polarographie inverse de solutions de Fe (II) $10^{-5} M$*

Pour diminuer la quantité d'hydroxyde ferrique en solution, nous avons repris ces essais sur des solutions de Fe (II) plus diluées. Les résultats sont représentés à la figure 11. On constate que le pic observé en solution $5.10^{-4} M$ de Fe (II) n'apparaît plus ici. Par contre on peut remarquer dans tous les électrolytes, excepté $KClO_4$, un courant d'oxydation mal défini, à un potentiel proche du « mur » formé par l'oxydation du mercure, quel que soit, d'ailleurs, le potentiel d'oxydation de ce dernier. Toutefois, dans les cas favorables, tel qu'en milieu KCl , où le pic est mieux défini, on peut, par une détermination de surface, faire une mesure approximative du nombre de coulombs intervenant dans cette oxydation. Nous avons pu constater que cette quantité d'électricité croît avec la concentration de Fe (II) en solution, montrant que l'oxydation du Fe^o en constitue bien l'origine.

L'allure de la courbe d'oxydation dépend de la nature de l'électrolyte utilisé, mais non de sa concentration, excepté dans le cas du thiocyanate. En effet, comme on peut le constater sur les courbes 4 et 5 de la figure 11, l'augmentation de la concentration du thiocyanate améliore la séparation des courants d'oxydation du Hg^o et du Fe^o , celui-ci formant alors un pic très bien défini. Remarquons que ce pic présente une allure identique à ceux obtenus avec des solutions plus concentrées de Fe (II) (fig. 10).

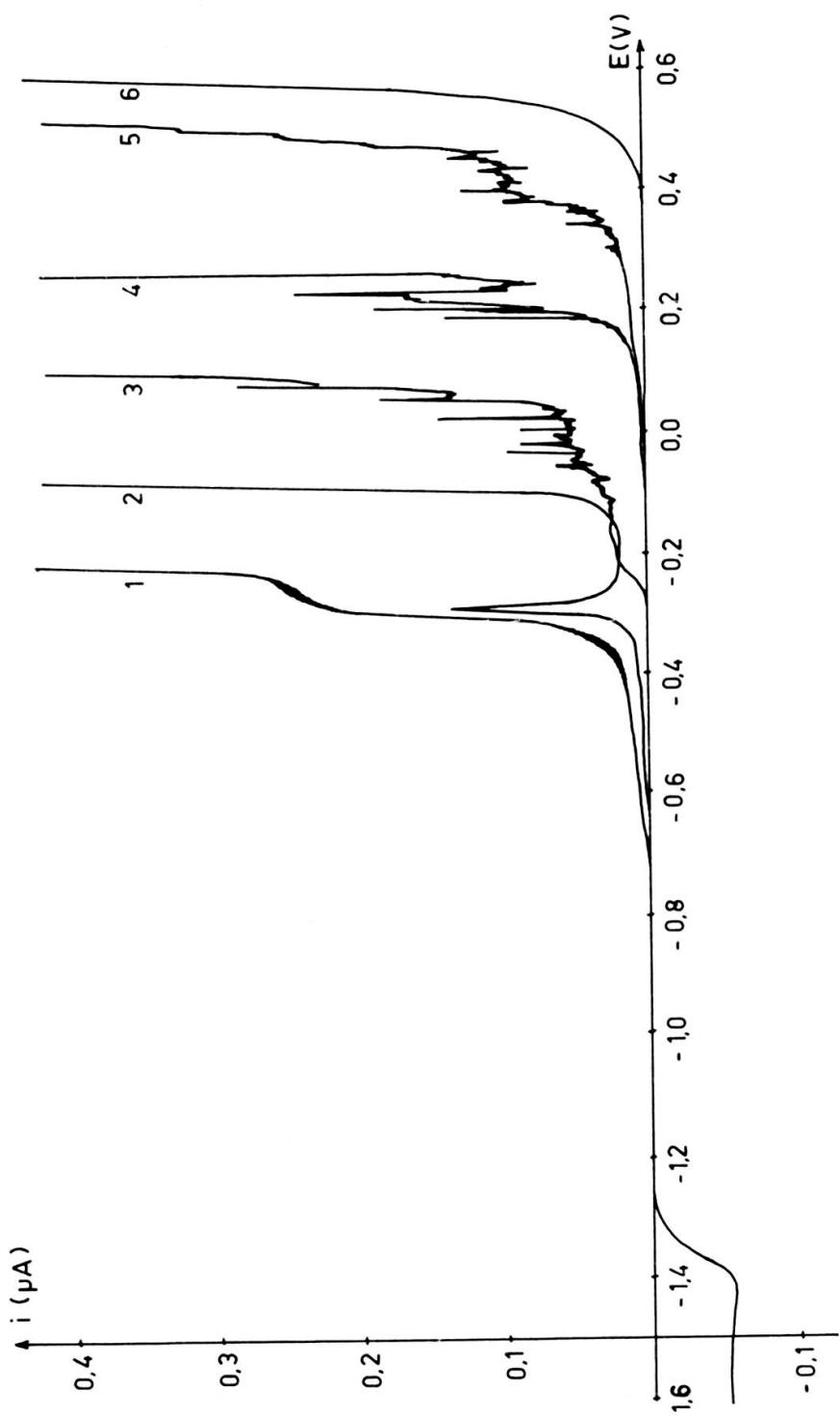


FIG. 11. — Allure des courbes de dissolution de Fe° préélectrolysé à partir de solutions diluées de $\text{Fe}(\text{II})$.

| | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Electrolyte: | Préélectrolyse: | 3 mn à $-1,5$ V |
| 1. KI 0,1 M | pH: | 6 |
| 2. KSCN 2 M | Vitesse de balayage: | 2,8 mV/s |
| 3. KSCN 0,1 M | Diamètre de l'électrode: | 0,52 mm |
| 4. KCl 0,1 M | (Fe^{+2}): | $8,9 \cdot 10^{-6}$ M |
| 5. KF 0,1 M | | |
| 6. KClO_4 0,1 M | | |

I.3. Reproductibilité du pic d'oxydation de Fe⁰

Quelques essais de reproductibilité du pic d'oxydation obtenu dans KSCN 2 M nous ont montré la nécessité de travailler avec des solutions de Fe (II) fraîchement préparées, car elles évoluent même lorsqu'elles sont conservées en milieu acide. D'autre part, nous avons également constaté que les solutions concentrées de Fe (II) se conservent mieux que les solutions diluées.

L'effet des particules complexant le mercure sur l'oxydation du fer est clairement représenté à la figure 11 : plus la constante de stabilité du complexe augmente, plus le potentiel d'oxydation du mercure diminue. Or, contrairement à ce que laisse prévoir la théorie, la courbe d'oxydation du fer « suit » celle du mercure, même lorsque le Fe (II) n'est pas complexé.

TABLEAU II

Logarithmes des constantes cumulatives de stabilité de quelques complexes de Fe (II) et Hg (II) (23). Excepté pour l'acétate et le citrate, les constantes de ces complexants sont données pour un pH tel que les acides correspondant soient totalement dissociés, et pour une température de 20° C

| Complexants | Constantes cumulatives de stabilité avec | | | | | | |
|--|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Hg (II) | | | | Fe (II) | | |
| | log β ₁ | log β ₂ | log β ₃ | log β ₄ | log β ₁ | log β ₂ | log β ₃ |
| ClO ₄ ⁻ | — | — | — | — | -0,9 ? | — | — |
| F ⁻ | 1,03 | — | — | — | 1,5 | — | — |
| Cl ⁻ | 6,74 | 13,22 | 14,07 | 15,07 | 0,36 | 0,40 | — |
| SCN ⁻ | — | 18,08 | 20,66 | 22,61 | 0,95 | — | — |
| I ⁻ | 12,87 | 23,82 | 27,60 | 29,88 | — | — | — |
| CH ₃ COO ⁻ (pH=6) | — | 8,43 | — | — | 3,2 | 6,1 | 8,3 |
| Citrate (pH=8) | — | — | — | — | 3,08 | — | — |
| o-phénanthroline | | 19,0 | 22,7 | | 5,0 | 11,45 | 21,3 |

Nous avons également étudié l'influence de quelques complexants du Fe (II) sur sa courbe d'oxydation, afin de la déplacer vers un potentiel plus négatif, et aussi pour déterminer l'effet éventuel des impuretés complexantes pouvant se trouver en solution. Pour éviter de complexer le Fe (II) durant la phase de préélectrolyse, nous n'avons ajouté le complexant qu'après celle-ci, mais avant la dissolution. Nous n'avons jamais observé de variation du potentiel du pic. Par contre, pour des concentrations suffisantes de complexant, variables selon sa nature, le pic diminue d'intensité et peut même disparaître totalement.

Sur la base de ces résultats, nous avons conduit nos expériences, dans la suite de ce travail, en milieu KSCN 2 M, en évitant dans la mesure du possible l'adjonction d'autres agents complexes, et sur des solutions de Fe (II) obtenues par dilution de solutions concentrées, de pH = 2 et préparées au maximum 4 h avant leur utilisation. Notons encore que, au cours de ces essais préliminaires, l'élimination de l'oxygène de la solution était effectuée par un barbotage d'azote pendant 30 mn. Cette élimination présente une grande importance, et nous verrons, par la suite, que certaines des courbes présentées dans ce chapitre subiront quelques modifications, à cause d'une meilleure élimination de l'oxygène dissous. Enfin, signalons que les solutions de KSCN que nous utilisions contenaient une impureté de Zn^{+2} , de concentration approximative 10^{-6} M. Cet élément possède, en polarographie inverse par amalgamation, le comportement type d'un métal facilement amalgamable. C'est pourquoi nous l'avons utilisé, dans certains cas, comme « étalon », en comparant son comportement à celui du fer.

II. PH ET EFFET TAMPON

II.1. Influence du pH en milieu non tamponné

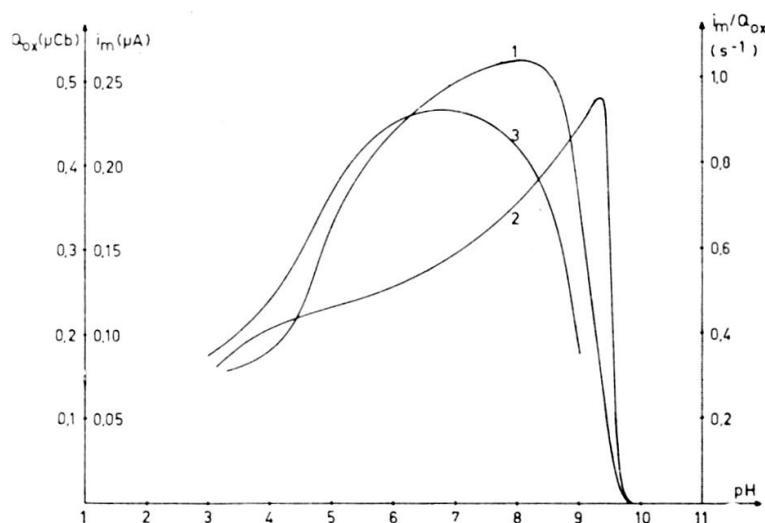


FIG. 12. — Influence du pH sur
 1. Le courant de dissolution maximum (i_m)
 2. La quantité d'électricité utilisée pour cette dissolution (Q_{ox})
 3. Le rapport i_m/Q_{ox} .

Conditions de l'expérience:

Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}): $1,8 \cdot 10^{-6}$ M
 Préélectrolyse: 5 mn à $-1,5$ V
 Vitesse de balayage: 20 mV/s
 Température: $20^{\circ}C$
 Surface de l'électrode: $0,86 mm^2$,

Le pH désiré est obtenu par simple neutralisation de la solution acide de Fe (II) au moyen de NaOH 0,1 M, sa valeur étant contrôlée au moyen d'un pH-mètre avec une erreur maximum de $\pm 0,1$ pH.

La courbe représentant la hauteur du pic de dissolution en fonction du pH est représentée à la figure 12,1. La brusque disparition du pic pour les $pH > 9$ s'explique si l'on tient compte du produit de solubilité de Fe(OH)_2 :

$$(\text{Fe}^{+2}) \cdot (\text{OH}^-)^2 = 10^{-14,5} \quad (\text{III}, 1)$$

Pour une concentration de Fe (II) de $1,8 \cdot 10^{-6}$ M, la précipitation de Fe(OH)_2 débute donc théoriquement au pH 9,6.

D'autre part, la diminution du courant d'oxydation aux pH acides (< 5) peut s'expliquer par une réduction simultanée du fer et du proton lors de la préélectrolyse. En effet, la figure 13 montre que, dans ce domaine de pH, les courbes de polarisation dues à la réduction du proton et du Fe (II) se recouvrent.

Il faut toutefois remarquer que la courbe 12,2, qui montre l'influence du pH sur la quantité d'électricité fournie par l'oxydation a une allure assez différente de la courbe 12,1. Si l'on admet que le rapport i_m/Q_{ox} dépend de la réversibilité du phénomène de dissolution, on voit que cette réversibilité est maximum pour les pH compris entre 6 et 7 (fig. 12,3).

II.2. Influence de la capacité tampon de la solution

Pour étudier l'effet de la capacité tampon de la solution sur le courant d'oxydation maximum, nous avons choisi le tampon malonate monosodique-malonate disodique, qui nous permettait de tamponner la solution au pH 6,1. D'autre part, ce sel est peu complexant vis-à-vis de Fe (II) puisque:

$$\frac{(\text{FeL}_2^-)^2}{(\text{Fe}^{+2})(\text{L}^{-2})^2} = 10^{2,22} \quad (23) \quad (\text{III}, 2)$$

$(\text{L}^{-2} = \text{malonate disodique})$

On peut donc considérer, pour cette étude, que la complexation du Fe (II) est négligeable jusqu'à une concentration de malonate disodique de $2,5 \cdot 10^{-2}$ M, c'est-à-dire une concentration totale du tampon (malonate disodique + malonate monosodique) de $C_t = 5 \cdot 10^{-2}$ M, soit une capacité tampon χ de $10^{-1,75}$. χ est défini par la relation:

$$\chi = 2,303 \cdot \frac{C_t \cdot K_{ab} \cdot (H^+)}{(K_{ab+}(H^+))^2} \quad (\text{III}, 3)$$

$(K_{ab} = \text{constante acide-base du couple} = 10^{-6,1})$

La figure 14,1 résume cette étude. On peut constater une diminution du courant maximum de dissolution avec l'augmentation de la capacité tampon. Cette diminu-

tion s'explique également dans le cadre de l'hypothèse avancée au paragraphe II,1 concernant l'action perturbatrice de la réduction du proton. En effet, l'accroissement de la capacité tampon d'une solution diminue la surtension de réduction du proton

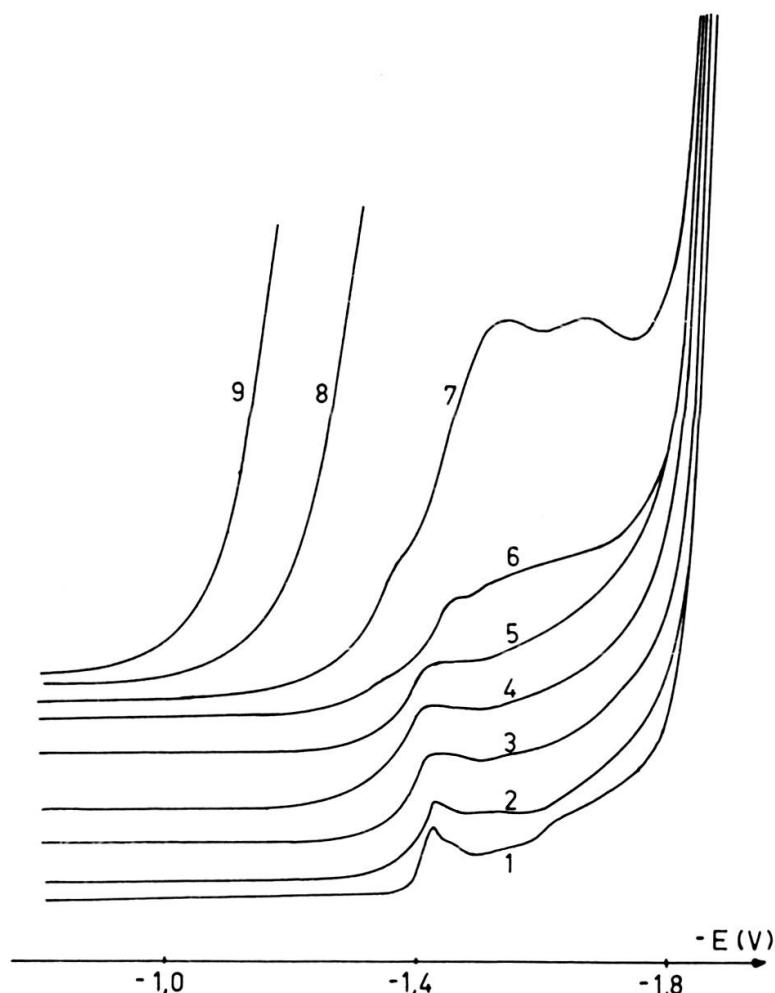


FIG. 13. — Influence du pH sur la réduction de Fe (II)
(courbes de polarisation sur goutte pendue)

Electrolyte: KSCN 2 M

Vitesse de balayage: 20 mV/s

(Fe^{+2}) : $1,8 \cdot 10^{-5}$ M

Sensibilité: $2,75 \cdot 10^{-9}$ A/mm

Température: 20 °C

Diamètre de la goutte: 0,52 mm

- | | |
|---------------|--------------|
| 1. pH = 10,25 | 6. pH = 5,25 |
| 2. pH = 9,4 | 7. pH = 4,5 |
| 3. pH = 8,5 | 8. pH = 3,5 |
| 4. pH = 7,5 | 9. pH = 2,7 |
| 5. pH = 6,25 | |

sur Hg, et il se produit ainsi, vers $-1,6$ V, une vague mal définie, mais d'autant plus importante que la concentration du tampon augmente (fig. 14,2 et 15). A partir d'une certaine concentration d'agent tamponnant, la courbe qu'il produit recouvre la vague de réduction du Fe (II) comme cela se produit lorsque le pH diminue.

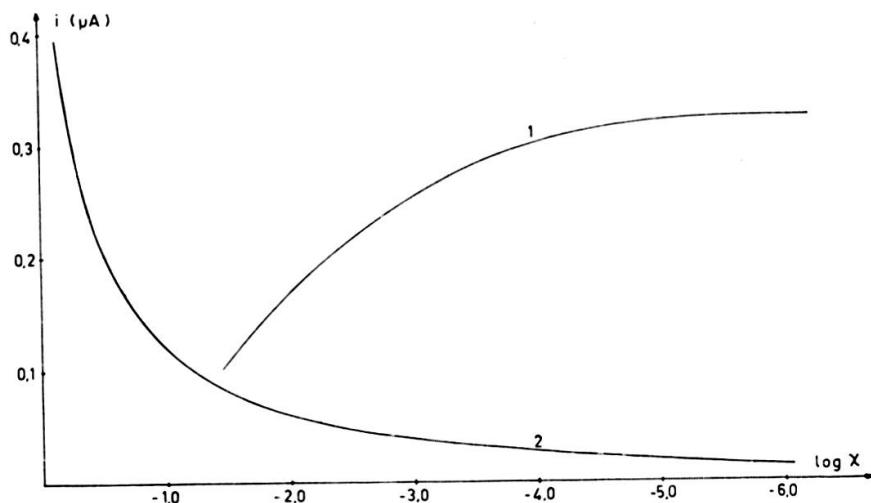


FIG. 14. — Influence de la capacité tampon de la solution sur:

1. Le courant maximum de dissolution (i_m)
2. Le courant de réduction de H^+ à $-1,5$ V.

Conditions opératoires:

Electrolyte KSCN 2 M
 (Fe^{+2}) : $1,8 \cdot 10^{-6}$ M (1); 0 M (2)
pH: 6,3
Tampon: $\text{CH}_2(\text{COO})_2^-/\text{CH}_2(\text{COO})_2 \text{H}^-$
Vitesse de balayage: 20 mV/s
Température: 20 °C
Surface de l'électrode: 0,86 mm²

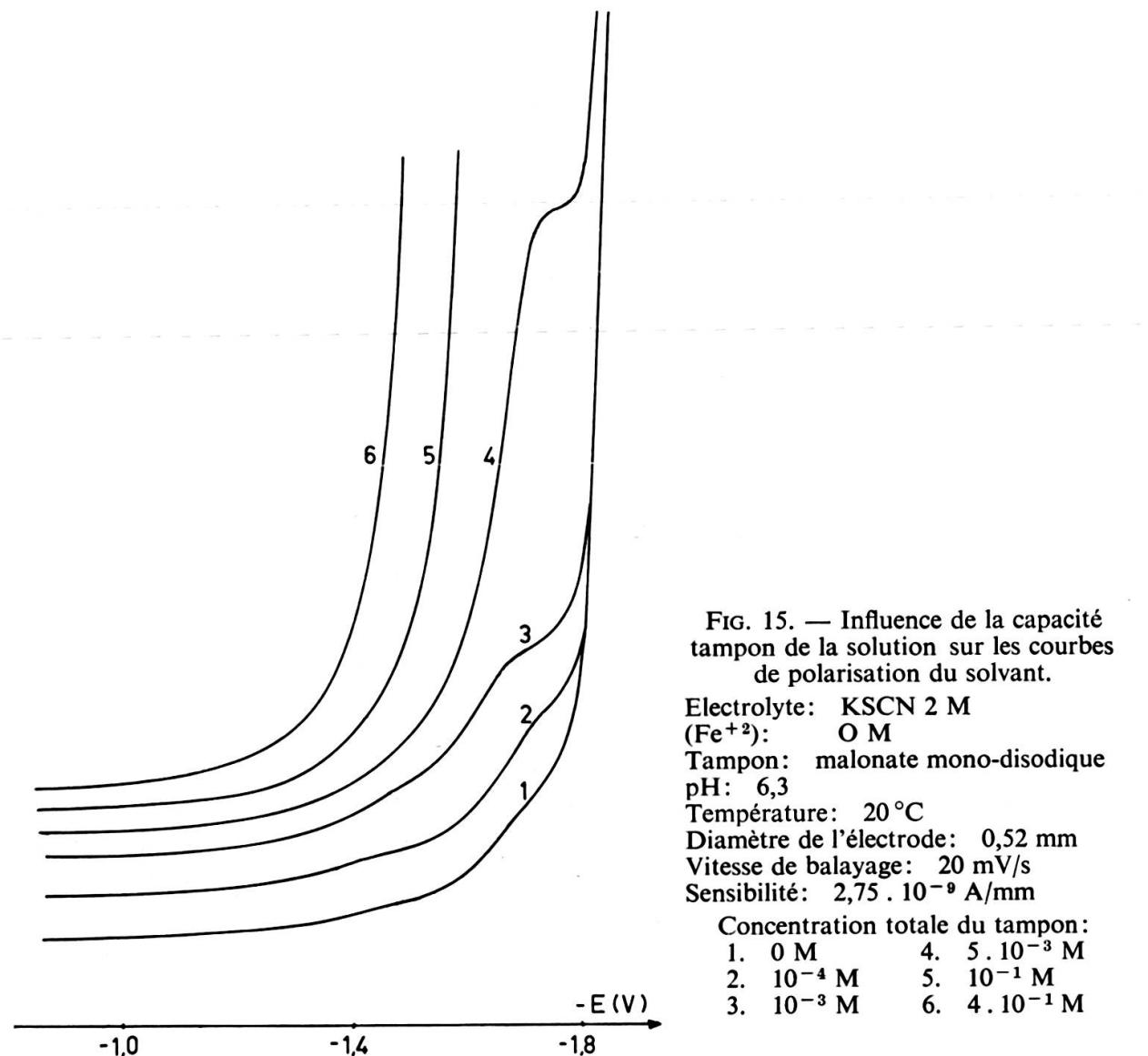


FIG. 15. — Influence de la capacité tampon de la solution sur les courbes de polarisation du solvant.

Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}) : 0 M
Tampon: malonate mono-disodique
pH: 6,3
Température: 20 °C
Diamètre de l'électrode: 0,52 mm
Vitesse de balayage: 20 mV/s
Sensibilité: $2,75 \cdot 10^{-9}$ A/mm

Concentration totale du tampon:
1. 0 M 4. $5 \cdot 10^{-3}$ M
2. 10^{-4} M 5. 10^{-1} M
3. 10^{-3} M 6. $4 \cdot 10^{-1}$ M

III. AGITATION ET POTENTIEL DE PRÉÉLECTROLYSE

Au cours de nos premiers essais, nous avons cessé d'agiter la solution à la fin de la préélectrolyse. Le balayage anodique était enclenché 15 ou 30 s après. Par la suite, nous avons constaté qu'en effectuant le balayage tout en maintenant l'agitation, il est possible d'améliorer un peu la sensibilité, sans pour autant diminuer la reproductibilité. Dans la suite de ce travail, nous avons donc effectué le balayage anodique immédiatement à la fin de la préélectrolyse, sans arrêter ni modifier l'agitation, ce mode opératoire gagnant de surplus en simplicité. Quant à la vitesse, elle est de l'ordre de grandeur de celle adoptée généralement en polarographie inverse, soit 20 mV/s.

L'influence du potentiel de préélectrolyse E_{red} sur le courant maximum i_m de dissolution est représenté à la figure 16. On constate que la courbe $i_m = f(E_{red})$ est modifiée par la vitesse de balayage au cours de la dissolution. Lorsque cette vitesse est suffisamment rapide, et pour des potentiels supérieurs à -1,6 V, cette courbe a une allure identique à celle de la courbe de polarisation du Fe (II) comme on pouvait s'y attendre. Par contre, pour des vitesses plus lentes, le courant i_m diminue fortement. Enfin, dans tous les cas, pour les potentiels plus négatifs que -1,6 V, on observe une brusque disparition du pic d'oxydation.

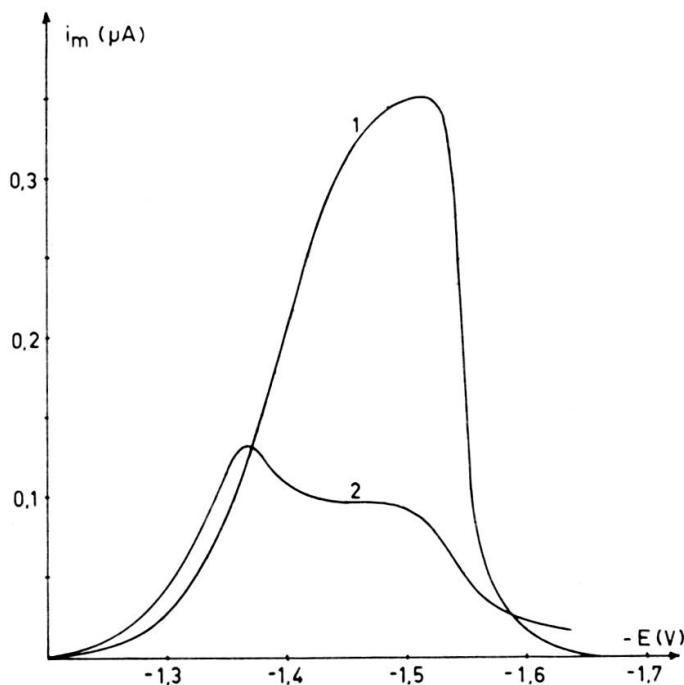


FIG. 16. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur le courant maximum du pic de dissolution obtenu avec un balayage rapide (1: 20 mV/s) et un balayage lent (2: 2,6 mV/s).

Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| Préélectrolyse: | 3 mn |
| (Fe ⁺²): | 8,9. 10 ⁻⁶ M |
| Surface de l'électrode: | 0,86 mm ² |
| pH: | 6,5 |

Le polarogramme de réduction du Fe (II) ne présentant aucune discontinuité à $-1,6$ V, il est probable que la brusque diminution du pic d'oxydation, observée à partir de cette valeur du potentiel de préélectrolyse, est due à un phénomène secondaire superposé au processus de réduction. D'autre part, nous verrons plus loin (ch. IV, II) que, jusqu'à une vitesse de balayage de 50 mV/s, la relation liant i_m à la vitesse de balayage est linéaire. Et que même si cette vitesse était la cause directe de la différence existant entre les courbes 16,1 et 16,2, celles-ci devraient garder la même allure. La différence observée entre ces deux courbes ne peut donc s'expliquer qu'en faisant intervenir une réaction secondaire. Celle-ci doit être influencée d'une part par le potentiel de préélectrolyse, et d'autre part par la vitesse de balayage anodique, c'est-à-dire, plus précisément par le temps écoulé entre la préélectrolyse et la dissolution.

Remarquons encore que, contrairement à ce qui se produit généralement en polarographie inverse par amalgamation, l'oxydation du fer s'effectue ici en totalité au cours du premier balayage suivant la préélectrolyse, aucun courant d'oxydation n'apparaissant au cours des balayages ultérieurs.

IV. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE PIC D'OXYDATION DU Fe^o

L'effet de ce facteur (fig. 17,1) est très différent de celui que l'on obtient avec un élément type, facilement amalgamable, tel que le Zn (fig. 17,2). Nous verrons dans la suite de ce travail comment il est possible d'interpréter cette action.

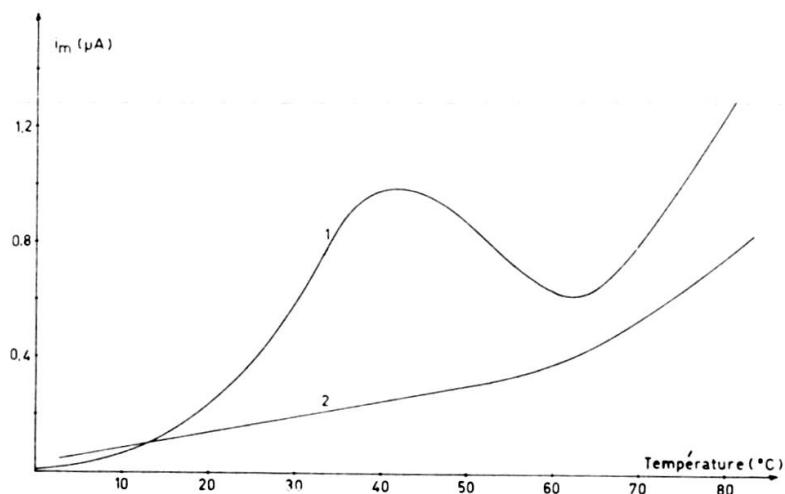


FIG. 17. — Influence de la température sur le courant de dissolution i_m du Fe^o (1) et du Zn^o (2).

Conditions opératoires:

| | |
|--|---|
| Electrolyte: KSCN 2 M | Préélectrolyse: 3 mn à $-1,5$ V |
| (Fe^{+2}) : $1,8 \cdot 10^{-6}$ M | Vitesse de balayage: 20 mV/s |
| (Zn^{+2}) : $1,0 \cdot 10^{-6}$ M | Surface de l'électrode: $0,86 \text{ mm}^2$. |
| pH: 6,2 | |

V. INFLUENCE DE LA SURFACE DE L'ÉLECTRODE

Dans le cas de métaux faisant partie de couples ox-red rapides et réversibles, le courant i_m du pic de dissolution est proportionnel à la surface de l'électrode. Nous pouvons constater sur la figure 18 que le fer suit également cette loi.

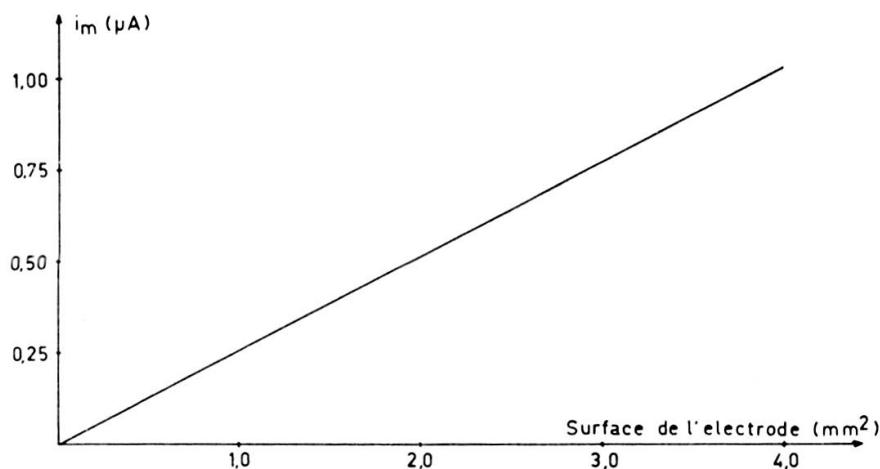


FIG. 18. — Influence de la surface de l'électrode sur le pic de dissolution du Fe° .

Conditions opératoires:

| | |
|---|-------------------------------|
| Electrolyte: KSCN 2 M | Température: 20 °C |
| (Fe^{+2}) : $5,35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ | Préélectrolyse: 3 mn à -1,5 V |
| pH: 7,8 | Vitesse de balayage: 20 mV/s. |

VI. RELATION ENTRE LE COURANT i_m ET LA CONCENTRATION DE Fe (II)

Comme on peut le voir sur les figures 19 et 20, la relation liant le courant i_m du pic de potentiel $E_m = -0,3 \text{ V}$, et la concentration de Fe (II) en solution apparaît comme linéaire pour des teneurs en Fe (II) comprises entre $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ et 10^{-5} M . Pour des concentrations plus fortes, le pic diminue d'intensité, puis finit par disparaître complètement pour être remplacé par un autre pic d'oxydation, mal défini, dont le potentiel E_m se situe à $-0,2 \text{ V}$.

Nous avons également étudié le comportement du Fe (III) dans ce même milieu: KSCN 2 M. Visiblement, la solution évolue en fonction du temps, et le Fe (III) précipite sous forme d'hydroxyde même à des concentrations aussi faibles que 10^{-6} M . Toutefois cette précipitation est suffisamment lente et nous avons pu constater, avant qu'elle ne soit totale, que la préélectrolyse du Fe (III) resté en solution conduit à des pics d'oxydation rigoureusement identiques à ceux obtenus avec Fe (II). Ce phénomène de précipitation permet d'expliquer pourquoi nous n'avons jamais observé de pic de dissolution dû aux impuretés de Fe (III) présentes dans l'électrolyte.

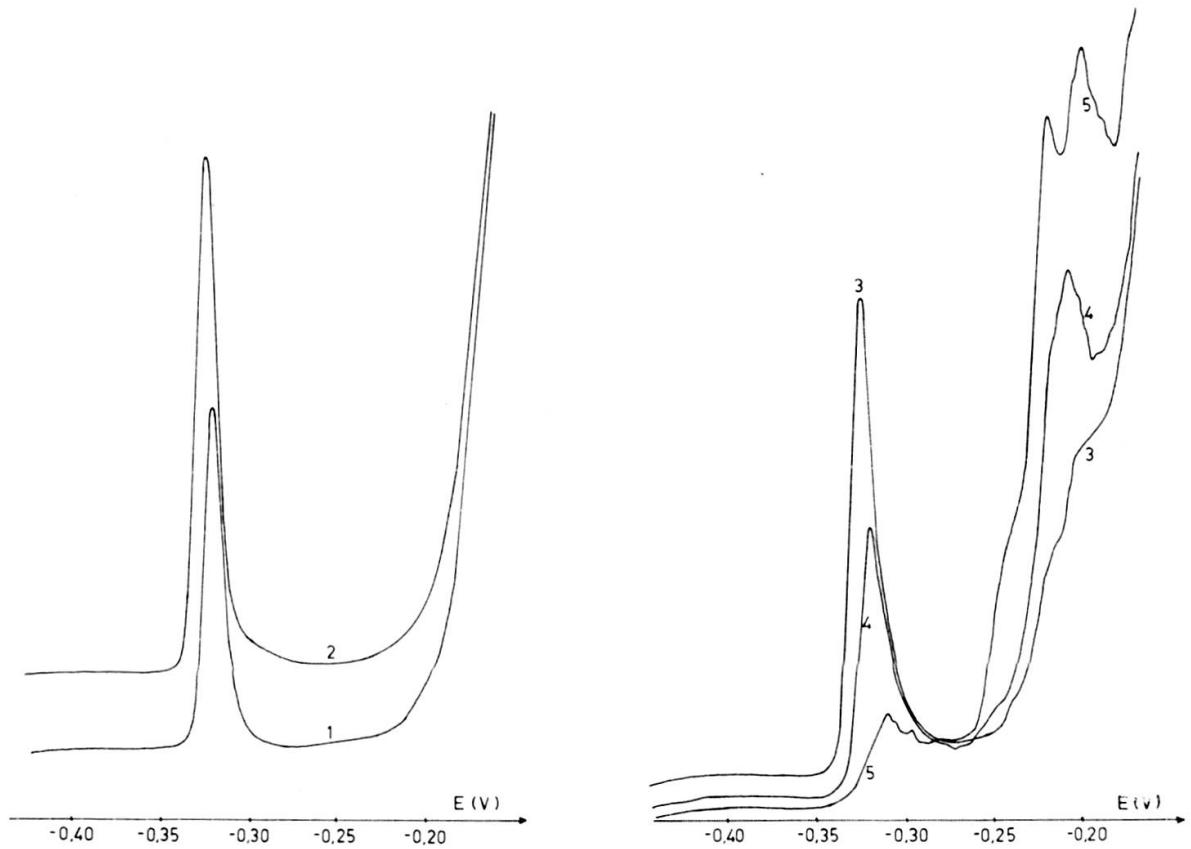


FIG. 19. — Influence de la concentration de Fe (II) sur le courant maximum i_m .
Concentration de Fe (II):

1. $7,1 \cdot 10^{-6}$ M
2. $1,1 \cdot 10^{-5}$ M
3. $2,5 \cdot 10^{-5}$ M
4. $3,2 \cdot 10^{-5}$ M
5. $4,6 \cdot 10^{-5}$ M

Electrolyte: KSCN 2 M
Préélectrolyse: 3 mn à $-1,5$ V
Surface de l'électrode: $0,86 \text{ mm}^2$
Vitesse de balayage: 25 mV/s
Température: 20°C
pH: 6,8
Sensibilité: $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm.}$

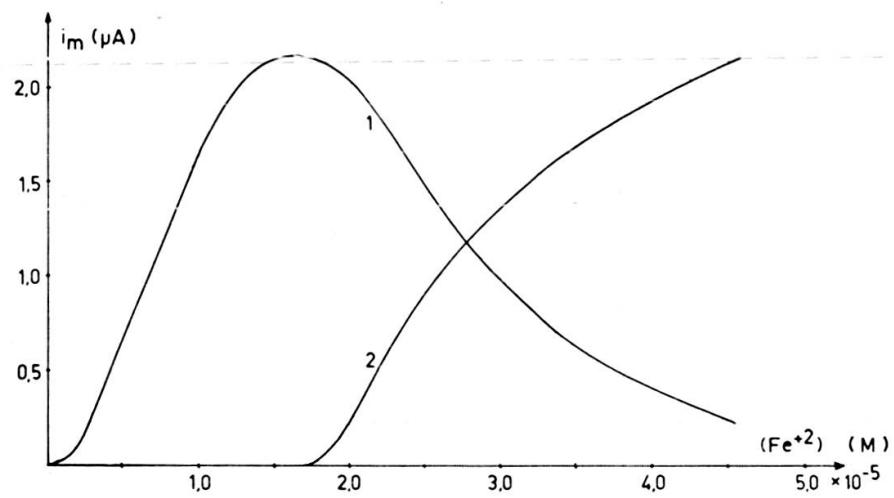


FIG. 20. — Influence de la concentration de Fe (II) sur les pics d'oxydation de potentiels $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2).
Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
pH: 6,8
Préélectrolyse: 3 mn à $-1,5$ V
Surface de l'électrode: $0,86 \text{ mm}^2$
Température: 20°C
Vitesse de balayage: 25 mV/s.

Sur la base de ces constatations, nous avons entrepris toute notre étude du comportement du fer en polarographie inverse en nous basant sur le Fe (II).

VII. DURÉE DE PRÉÉLECTROLYSE (t_{red})

Dans les cas d'éléments tels que le Zn, le courant i_m est proportionnel à la durée de préélectrolyse lorsque celle-ci est inférieure à 30 mn environ. Dans le cas du fer, la figure 21 montre qu'il n'en va pas du tout de même.

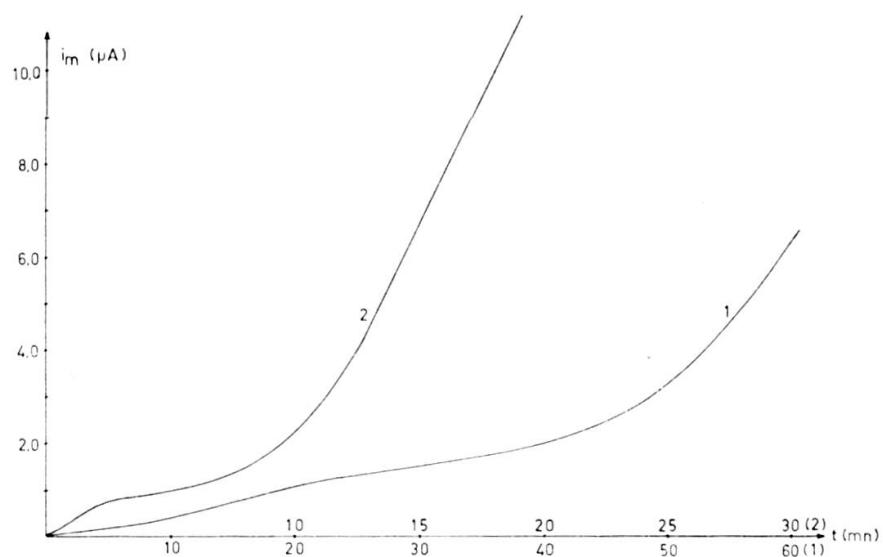


FIG. 21. — Influence de la durée de préélectrolyse sur le courant i_m .

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
Surface de l'électrode: 0,86 mm²
Préélectrolyse: à -1,5 V
Température: 20 °C.

$$\begin{aligned} 1. \quad (\text{Fe}^{+2}) &= 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ \text{pH} &= 8,4 \\ v &= 20 \text{ mV/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \quad (\text{Fe}^{+2}) &= 8,94 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ \text{pH} &= 7,5 \\ v &= 20 \text{ mV/s} \end{aligned}$$

Les courbes, effectuées pour deux concentrations différentes de Fe (II), présentent, lorsque le temps croît, un palier suivi d'un nouvel accroissement du courant. Il semble même que, sur le palier, i_m ne dépende pas directement de la concentration de Fe (II). Signalons aussi que le pic, de potentiel $E_m = -0,2 \text{ V}$ (ch. III, VI), apparaît également pour des concentrations inférieures à 10^{-5} M , dans les cas de préélectrolyses supérieures à 10 mn. Mais, dans ce cas, ce phénomène ne correspond pas à une disparition du pic de potentiel $E_m = -0,3 \text{ V}$. Enfin, on peut constater que,

pour des temps de préélectrolyse courts, la relation n'est pas linéaire, mais que le rapport i_m/t_{red} augmente avec le temps. Cette observation permet de penser qu'une réaction secondaire accompagne le processus de réduction.

VIII. REMARQUES ET RÉCAPITULATION

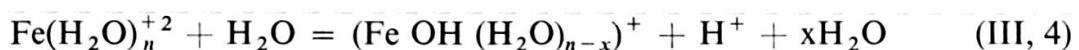
De ce qui précède on peut remarquer que:

quel que soit l'électrolyte utilisé, le fer s'oxyde avec le mercure, si le potentiel d'oxydation de celui-ci n'est pas trop positif. En présence de thiocyanate concentré, toutefois, le pic du fer est beaucoup mieux séparé. Ce n'est que lorsque la quantité de fer préélectrolysé atteint une certaine valeur minimum sur l'électrode, par suite d'une préélectrolyse trop prolongée, ou d'une trop forte concentration de Fe(II), que l'oxydation du fer tend à se confondre avec celle du mercure. En effet, le pic observé dans ce cas, de potentiel $E_m = -0,2$ V, correspond alors à ceux que l'on obtient dans le KC1 par exemple.

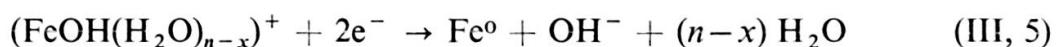
L'allure étroite et allongée du pic de potentiel $E_m = -0,3$ V laisse supposer que le processus d'oxydation est un phénomène de surface et ne doit pas toucher l'intérieur de l'électrode.

L'influence de la durée de préélectrolyse, pour sa part, permet de penser qu'il se superpose à la réduction un phénomène physique ou chimique qui semble d'ailleurs être influencé par le potentiel de préélectrolyse.

Enfin, l'influence considérable de la température fait aussi penser (pour $T < 40^\circ\text{C}$) à une réaction chimique pouvant d'ailleurs être différente de la précédente, par exemple un phénomène semblable à celui décrit par Ivanov et Iofa [9]: réaction chimique:



Réaction électrochimique:



Pour des températures supérieures à 40°C , la diminution du courant i_m montre qu'il intervient alors une réaction exothermique telle que, par exemple, un phénomène d'adsorption.

Les expériences préliminaires décrites ci-dessus mettent donc en évidence la complexité du mécanisme de la polarographie inverse appliquée au fer. Ceci explique aussi la mauvaise reproductibilité des courbes de dissolution obtenues. En effet, si, dans une même solution de thiocyanate, les pics obtenus sont assez reproductibles, ils ne le sont plus pour deux solutions distinctes, mais de composition rigoureusement identiques. C'est pourquoi nous avons toujours effectué une même série d'expériences dans une même solution.

Les observations précédentes nous ont conduit à:

rechercher une confirmation de la nature superficielle du processus d'oxydation.

étudier de manière plus approfondie le mécanisme de réduction du Fe (II), de manière à faciliter:

la détermination du comportement du fer réduit sur l'électrode, entre sa réduction et sa dissolution.

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: $1,5 \cdot 10^{-6}\%$ 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°

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° . De plus, le potentiel du pic d'oxydation du Fe° ($E_m = -0,3\text{ V}$) est passablement plus positif que le potentiel normal du couple Fe (II)/ Fe° ($E_o = -0,640\text{ V}$ p.r. ECAS), et beaucoup plus positif que le $E_{\frac{1}{2}}$ de la réduction correspondante ($E_{\frac{1}{2}} = -1,4\text{ V}$). 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:

$$\log(i_m) = \log(K \cdot n F S C_R \cdot k_0) + \frac{\beta \cdot n_\beta \cdot F}{2,303 \cdot R T} \cdot (E_m - E_0) \quad (\text{IV}, 1)$$

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:

$$i = i_p - i_s$$

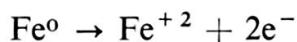
D'après les valeurs données par Nicholson, nous avons calculé l'erreur maximum effectuée sur i en négligeant i_s . Dans le cas où i_s est maximum (soit $\sqrt{\pi} \cdot \chi(\text{bt}) = 0,423$ et $\Phi(\text{bt}) = 1,00$; voir 18) et pour $D_o = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $r_o = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, $\beta n_\beta = 2$, $v = 100 \text{ mV/s}$, 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 $\beta n_\beta \cdot F / 2,303 \cdot R T$ et l'ordonnée à l'origine $\log(K \cdot n F S C_R \cdot k_0)$. On peut ainsi calculer le produit βn_β 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 βn_β , 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 $n \geq 2$. Nous admettrons, dans le paragraphe suivant, que la réaction globale d'oxydation du Fe^0 porte effectivement sur deux électrons:



Nous verrons par la suite si cette hypothèse est justifiée.

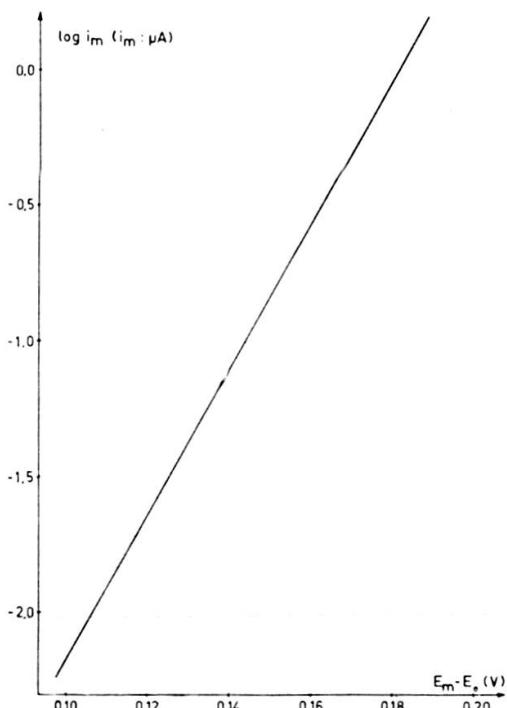


FIG. 22. — Relation entre le courant i_m et le potentiel E_m du pic lorsque la vitesse de balayage varie entre 1 et 200 mV/s.

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 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^o$ 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 $\text{Fe}(II)/\text{Fe}^o$ 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 200μ et 10μ respectivement (fig. 4).

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

Quand à la valeur de 10μ 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.

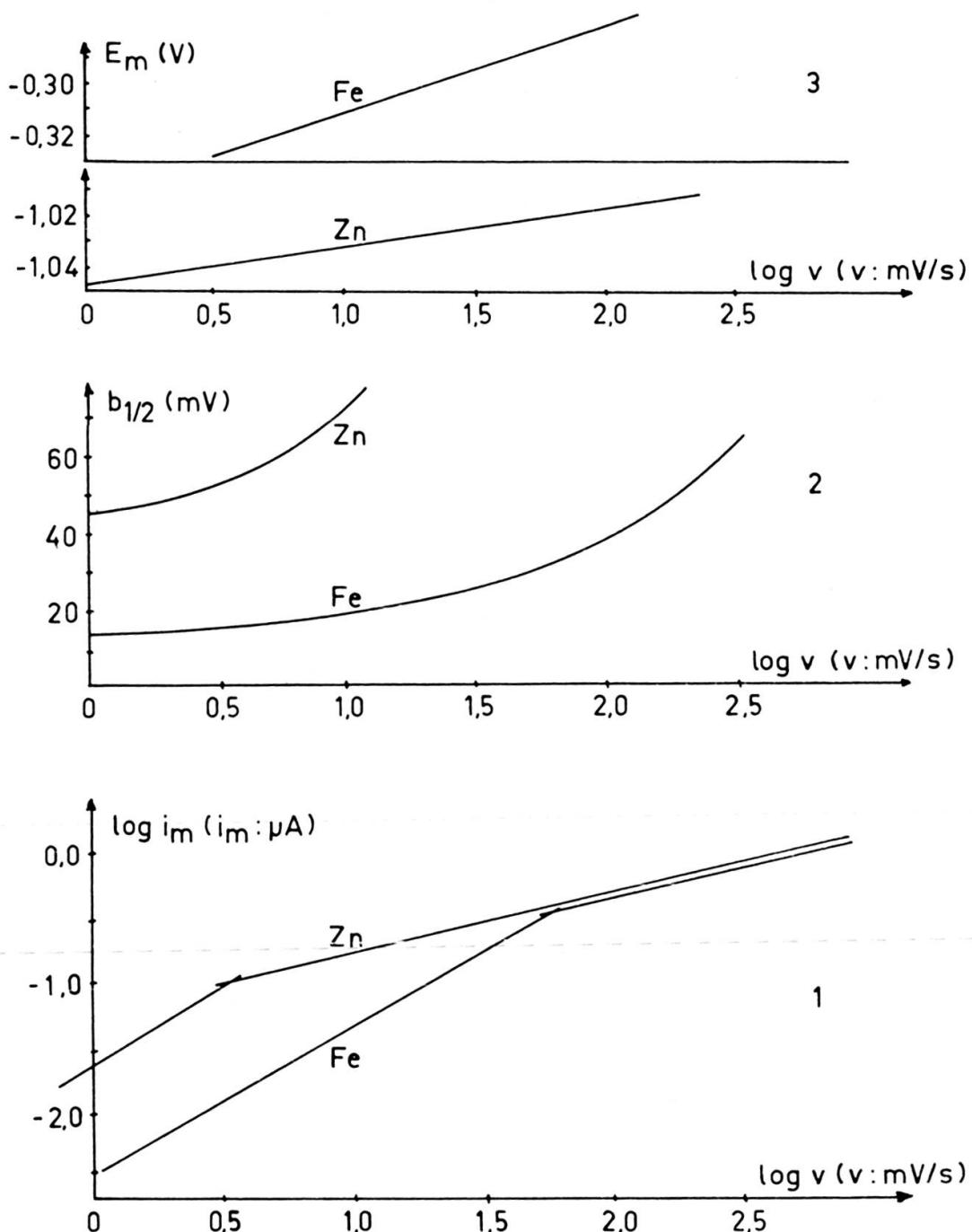


FIG. 23. — Influence de la vitesse de balayage sur :

1. Le courant maximum i_m du pic
2. La largeur $b_{1/2}$ 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 $v = 1 \text{ mV/s}$, $E_m = -1,048 \text{ V}$, ce qui correspond, dans le milieu utilisé à $E_m - E_{\frac{1}{2}} = 0,006 \text{ V}$, soit une épaisseur du film d'environ 250μ .

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 Fe²⁺, 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)/Fe⁰. 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)/Fe⁰ 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)/Fe⁰. Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons d'abord cherché à savoir sous quelle forme se trouve le Fe⁰ 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.

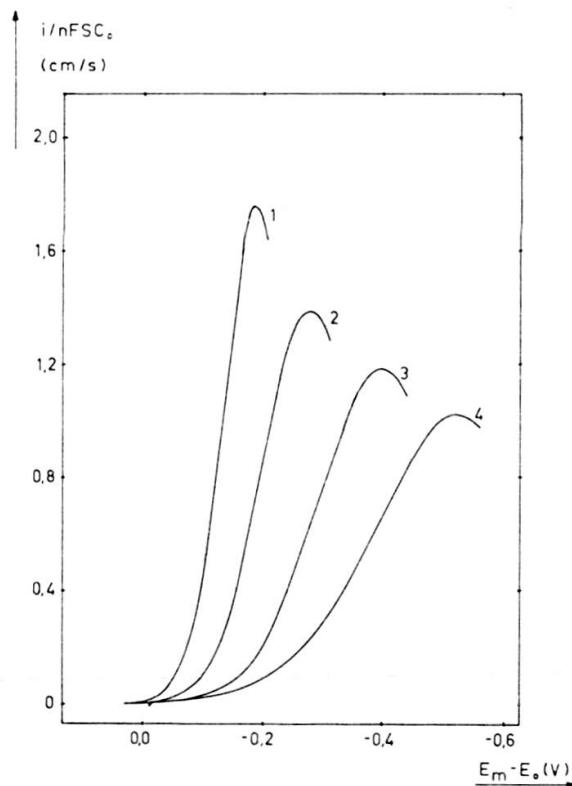


FIG. 24. — Allure des courbes de redissolution théorique pour différentes valeurs de βn_β

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. $\beta n_\beta = 1,0$ | 3. $\beta n_\beta = 0,4$ |
| 2. $\beta n_\beta = 0,6$ | 4. $\beta n_\beta = 0,3$ |

(Reproduit de [7].)

III. ETAT DU FER A L'ÉLECTRODE

Nous avons utilisé du Fe⁵⁹, 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: $1,2 \cdot 10^5$ cps/mn/ml, soit $3 \cdot 10^6$ cps/mn au total. Le Fe⁵⁹ étant introduit sous forme de FeCl₃, nous avons ajouté à la solution du FeCl₃ non radioactif, de manière à obtenir une concentration totale de Fe (III) de $3,6 \cdot 10^{-6}$ 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 : $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et un agent tamponnant la solution au pH 4 (CH_3COOH : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + 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

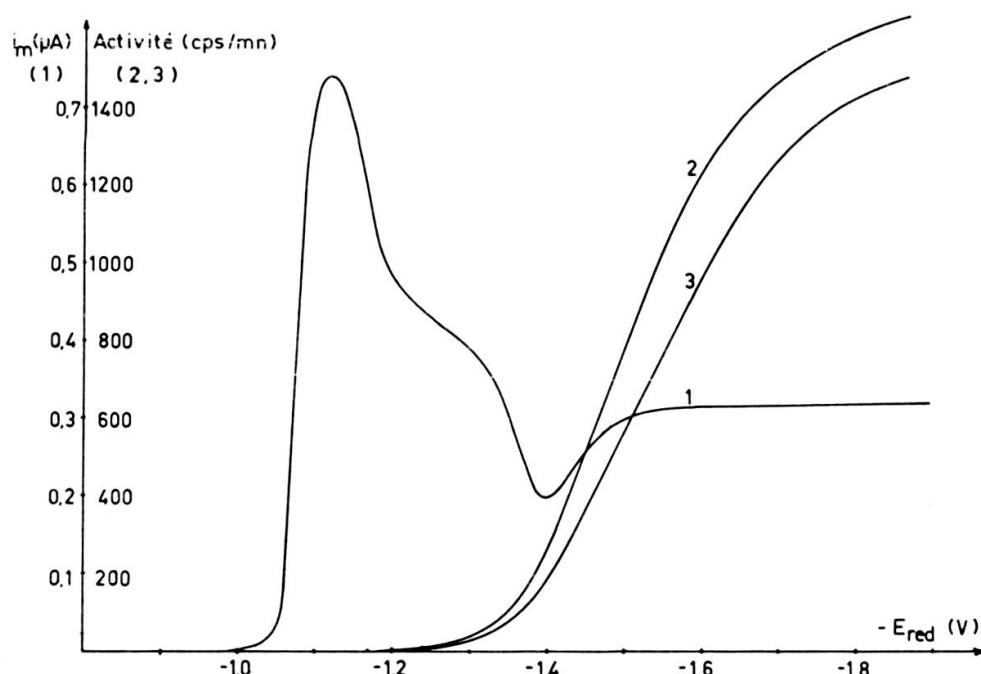


FIG. 25. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur:
 1. La hauteur du pic de dissolution
 2. La quantité de Fe pénétrant dans la goutte
 3. La quantité de Fe restant dans la goutte après la dissolution.

Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|---|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| Réducteur: | $\text{NH}_2\text{OH } 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ |
| Tampon: | $\text{CH}_3\text{COOH } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{CH}_3\text{COO}^- 10^{-3} \text{ M}$ |
| (Fe^{+3}): | $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ |
| 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 $\frac{1}{2}$ 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, jusqu'à 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 $E_{red} \leq -1,6$ 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 $b_{1/2}$ 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.

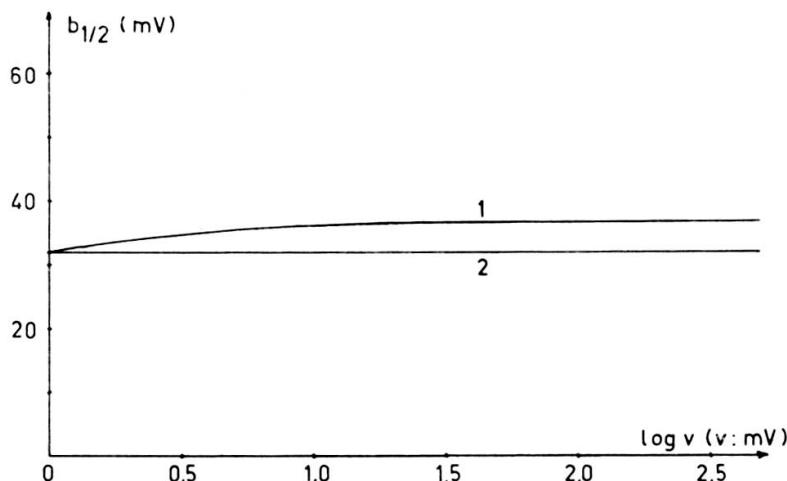


FIG. 26. — Influence de la vitesse de balayage sur la largeur du pic de dissolution de dépôts monomoléculaires (1) et plurimoléculaires (2).

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

Le fait que l'agitation de la solution durant l'oxydation modifie peu la largeur $b_{1/2}$ 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:



Si le Fe^0 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:

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

$N_R(t)$ = nombre d'atomes-gramme de Fe^0 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 :

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

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

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

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

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

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:

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

$N_R(0)$ = 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 :

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

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:

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

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:

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

n = nombre global d'électrons échangés pour l'oxydation. (Pour Fe^0 , nous admettons $n = 2$)

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

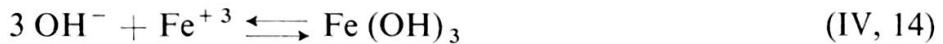
$$i(t) = \frac{n}{n''} \cdot Q_{red} \cdot k_0 \cdot \exp \left[-\frac{k_0 \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o))} \cdot (e^{\Phi vt} - 1)}{\Phi \cdot v} \right] \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o + vt))} \quad (\text{IV}, 11)$$

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 $\text{Fe}(\text{III})$ qui se trouve au voisinage de l'électrode est donc immédiatement précipité sous forme d'hydroxyde, ce qui abaisse le potentiel d'oxydation du $\text{Fe}(\text{II})$ en $\text{Fe}(\text{III})$.

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



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:

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

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:

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

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

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

E'_0 = 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:

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

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.

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

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

$$C_{01}'(t) \cdot V = N_{01}'(t) \quad (\text{IV, 20})$$

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:

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

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 :

$$i(t) = \frac{(n+n')}{n''} \cdot Q_{red} \cdot k_0 \cdot \exp \left[- \frac{k_0 \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o))} \cdot (e^{\Phi vt} - 1)}{\Phi \cdot v} \right] \cdot e^{(\Phi(E_i - E_o + vt))} - \\ - \frac{(n'F)^2 \cdot S \cdot \lambda \cdot PS \cdot (H^+)^3 \cdot v}{R \cdot T \cdot K_e^3} \cdot e^{\left(-\frac{n'F}{RT} (E_i - E_o + vt)\right)} \quad (\text{IV, 22})$$

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 $\text{Fe}(\text{III})$. 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.

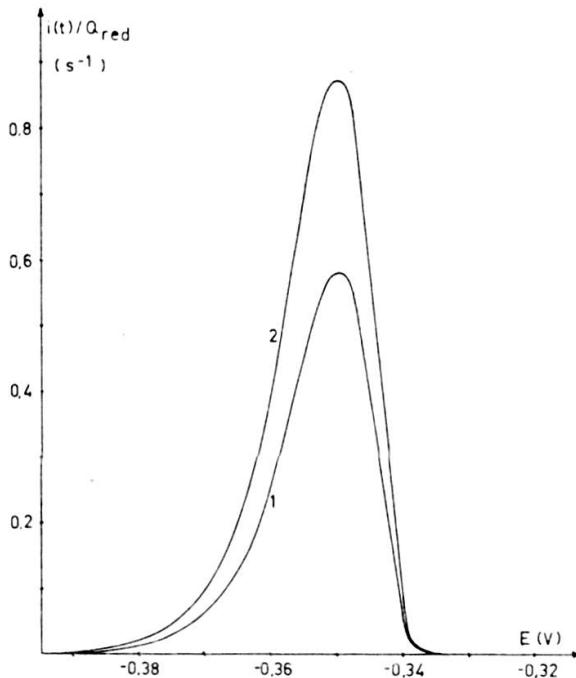


FIG. 27. — Courbes de dissolution du Fe° calculées selon les équations (IV, 11) (courbe 1) et (IV, 22) (courbe 2).

Constantes utilisées:

| | | | |
|--------------------------|---------------------------------------|---|------------------------|
| $n = 2$ | $S = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ | $T = 293 \text{ }^{\circ}\text{K}$ | $v = 10 \text{ mV/s}$ |
| $n' = 1$ | $k_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $\lambda = 10^{-6} \text{ cm}$ | $PS = 10^{-36}$ |
| $n'' = 2$ | $\beta \cdot n_{\beta} = 4,0$ | $\text{pH} = 8,0$ | $E_i = -0,4 \text{ V}$ |
| $E_0 = -0,44 \text{ V}$ | | $Q_{\text{red}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ Cb}$ | |
| $E'_0 = +0,77 \text{ V}$ | | | |

IV.2.3. — *Evaluation de k_0 et $\beta \cdot n_{\beta}$ dans le cas de l'oxydation du Fe°*

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° 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 $i(t)/Q_{\text{red}}$ 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 $15 \text{ mV} \cdot k_0$, 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.

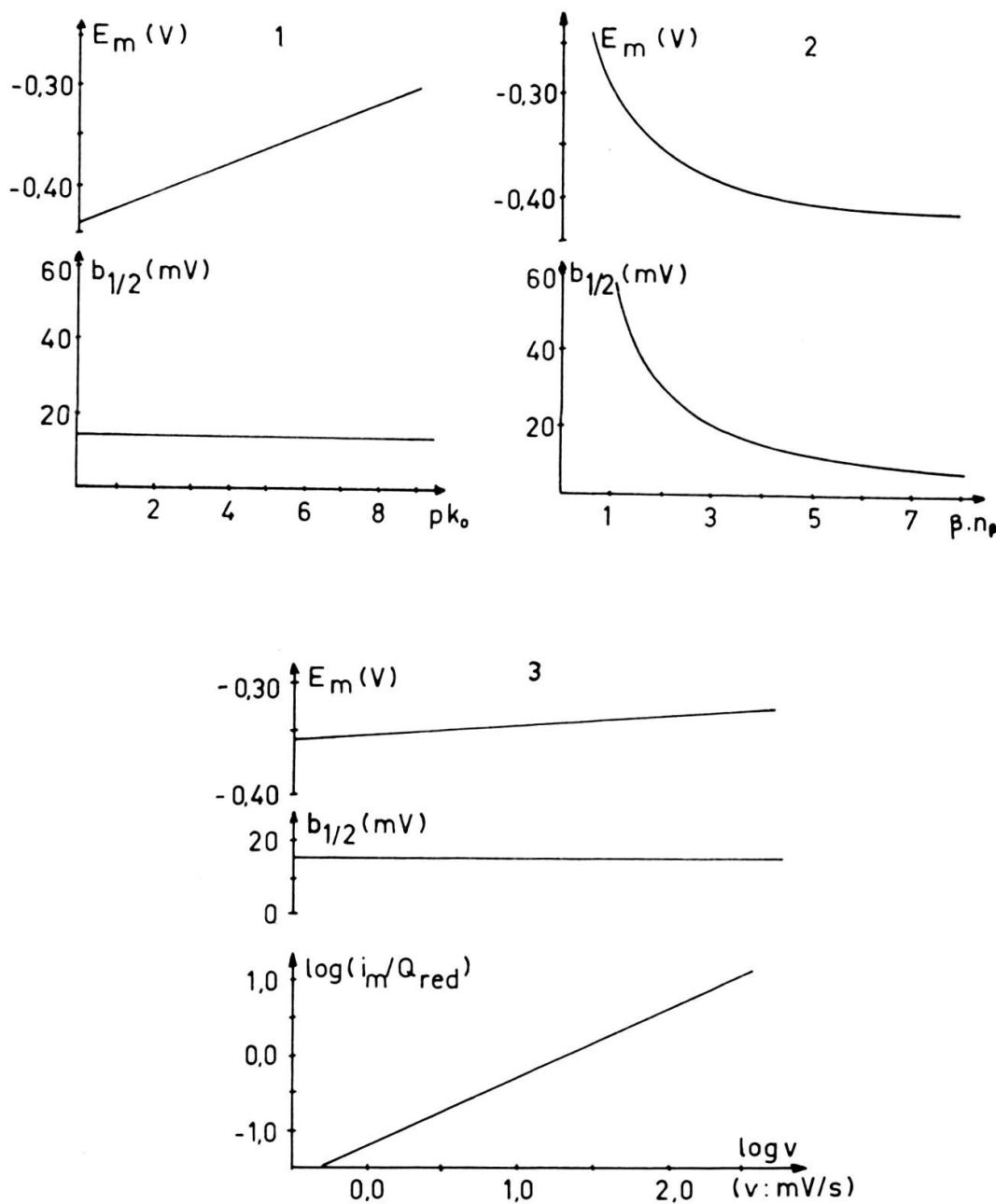


FIG. 28. — Influence de la constante de vitesse k_0 (1), du produit $\beta \cdot n_\beta$ (2), et de la vitesse de balayage v (3) sur les caractéristiques du pic de dissolution calculé par l'équation (IV, 11).

Constantes utilisées pour les calculs:

$$\begin{aligned} v &= 10 \text{ mV/s (1,2)} \\ S &= 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \\ T &= 293^\circ\text{K} \end{aligned}$$

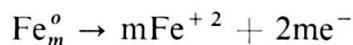
$$\begin{aligned} n &= 2 & E_0 &= -0,44 \text{ V} & k_0 &= 10^{-6} s^{-1} (3) \\ n'' &= 2 & E_i &= -0,45 \text{ V} & k_0 &= 10^{-3} s^{-1} (2) \\ \beta n_\beta &= 4,0 & & & \beta n_\beta &= 4,0 (1,3) \end{aligned}$$

L'influence de la vitesse de balayage sur i_m , E_m et $b_{1/2}$ 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 Fe⁰ en Fe (II) ne s'écrit pas selon l'équation (IV, 2), mais sous la forme :



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.

CHAPITRE V

RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DU FER MÉTALLIQUE DÉPOSÉ SUR L'ÉLECTRODE

La réduction de Fe (II) par polarographie classique fournit des courbes du type de celles représentées à la figure 29. Pour des concentrations de Fe (II) suffisamment faibles (< C_1 , fig. 30) on obtient une courbe en *S* classique (fig. 29.1), mais pour des concentrations supérieures il apparaît un maximum (fig. 29.2) dont la hauteur est d'ailleurs proportionnelle à la concentration (fig. 30).

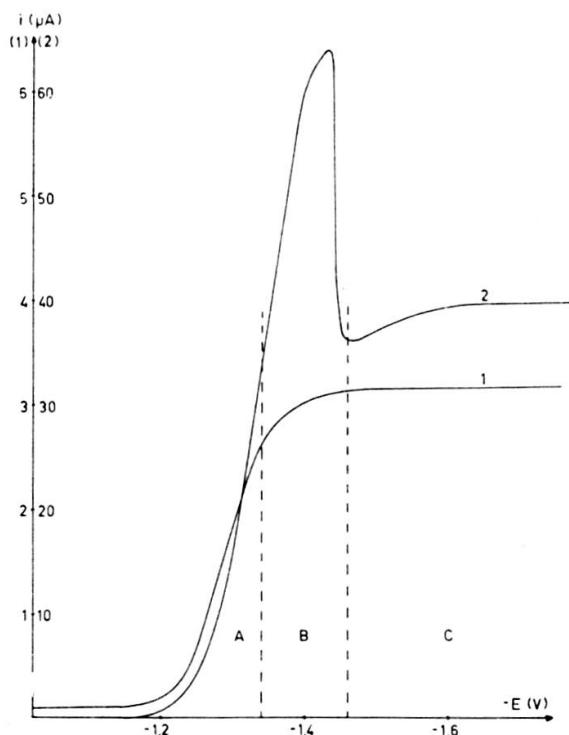


FIG. 29. — Courbes de réduction de Fe (II) par polarographie à gouttes tombantes.

Electrolyte: KSCN 2 M

Hauteur de Hg: 40,5 cm

Damping: 0

pH: 6,0

Temps de goutte: 10 s

Température: 20 °C

Vitesse de balayage: 1 mV/s

1. $(Fe^{+2}) = 8 \cdot 10^{-4} M$

2. $(Fe^{+2}) = 1,1 \cdot 10^{-2} M$

Supposant une relation entre la formation d'un dépôt de Fe⁰ sur l'électrode et la présence du maximum polarographique nous avons cherché à expliquer ce phénomène en étudiant la cinétique de la réduction tout au long de la vague.

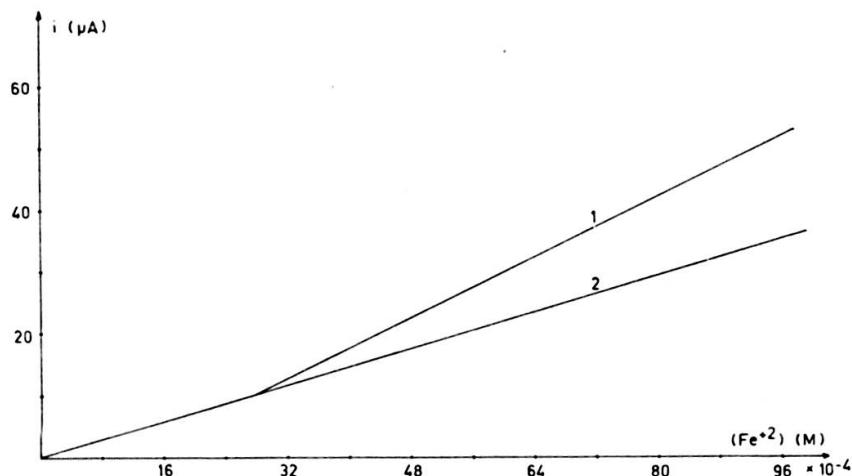


FIG. 30. — Relation entre le courant maximum de réduction (1), et le courant du palier de diffusion (2) avec la concentration de Fe (II).

Conditions opératoires:

Electrolyte: Na₂SO₄ 0,1 M
 Hauteur de Hg: 40,5 cm
 pH: 6,0
 Temps de goutte: 10 s
 Température: 20 °C
 Vitesse de balayage: 1 mV/s.

Concentration correspondant à l'intersection des droites 1 et 2 = C₁

I. INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LA COURBE DE RÉDUCTION DE Fe⁺² EN POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

Pour effectuer ces études, nous avons utilisé un capillaire tel que le temps de goutte soit suffisamment long (environ 10 s), pour que l'ordre de grandeur de la quantité de fer préélectrolysé sur une goutte soit le même, compte tenu de la concentration de Fe (II) en solution, qu'en polarographie inverse.

D'autre part, nous avons utilisé une concentration de Fe (II) telle que le maximum polarographique soit bien marqué. L'influence de chaque facteur sur le courant instantané de réduction a été mesuré à différents potentiels. Pour faciliter l'exposé, nous fixons trois domaines de potentiels (fig. 29), domaine A ($E > -1,35$ V), domaine B ($-1,35$ V $> E > -1,45$ V), domaine C ($E < -1,45$ V).

I.1. Enregistrement du courant de réduction sur une seule goutte tombante

Selon la loi d'Ilkovic le courant instantané de diffusion sur une goutte de mercure tombante est proportionnel à $t^{1/6}$ (t = temps écoulé depuis le début de la formation de la goutte).

Par contre, dans le cas des vagues irréversibles, le courant est proportionnel à $t^{2/3}$ au pied de la vague, la valeur de l'exposant passant progressivement de 2/3 à 1/6 lorsqu'on passe du pied au sommet de l'onde.

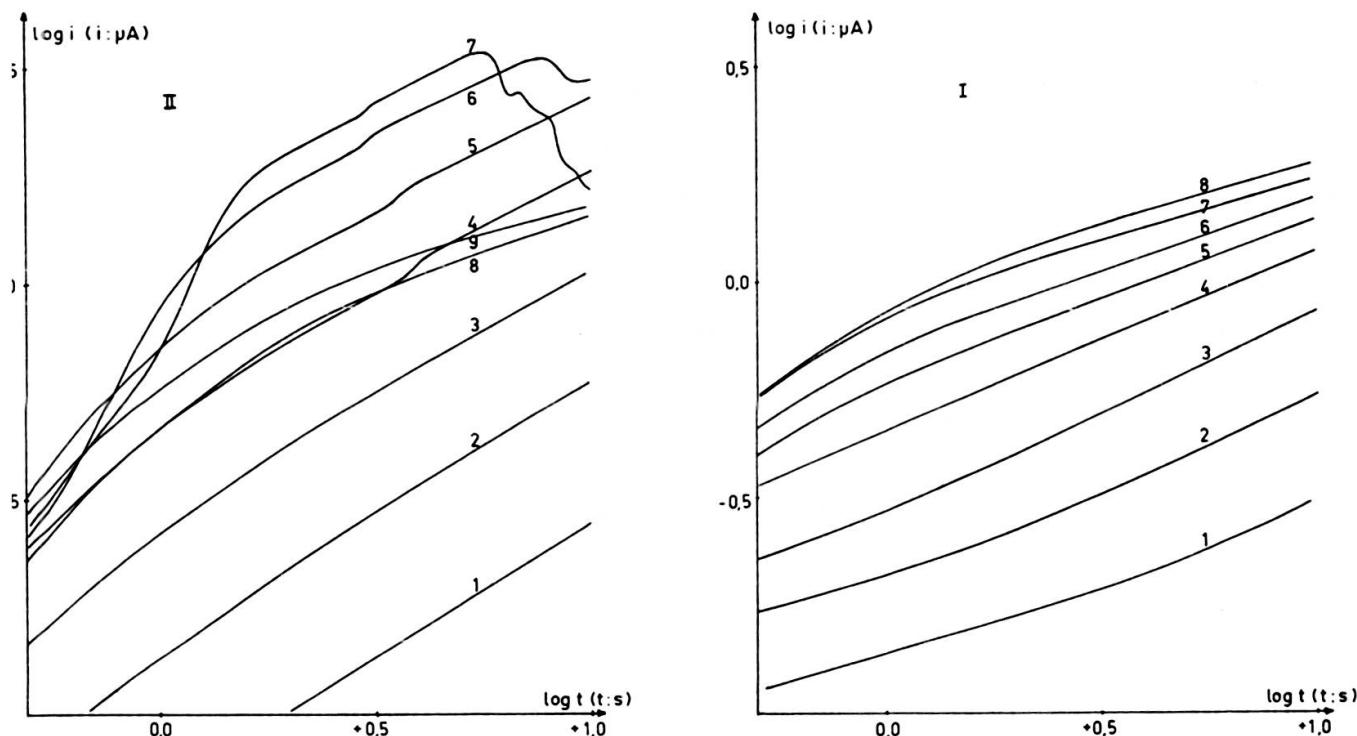


FIG. 31. — Allure des courbes $\log i = f(\log t)$ dans le cas de la réduction du Fe (II).

- I. $(\text{Fe}^{+2}) < C_1$ ($= 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)
 II. $(\text{Fe}^{+2}) > C_1$ ($= 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Conditions opératoires:

Electrolyte: Na_2SO_4 0,1 M
 Hauteur de Hg: 40,5 cm
 pH: 5,2
 Température: 20 °C.

| II | | I | |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1. $E = -1,25 \text{ V}$ | 6. $E = -1,375 \text{ V}$ | 1. $E = -1,25 \text{ V}$ | 5. $E = -1,35 \text{ V}$ |
| 2. $E = -1,275 \text{ V}$ | 7. $E = -1,39 \text{ V}$ | 2. $E = -1,275 \text{ V}$ | 6. $E = -1,375 \text{ V}$ |
| 3. $E = -1,3 \text{ V}$ | 8. $E = -1,45 \text{ V}$ | 3. $E = -1,3 \text{ V}$ | 7. $E = -1,45 \text{ V}$ |
| 4. $E = -1,325 \text{ V}$ | 9. $E \leq -1,5 \text{ V}$ | 4. $E = -1,325 \text{ V}$ | 8. $E \leq -1,5 \text{ V}$ |
| 5. $E = -1,35 \text{ V}$ | | | |

Les courbes $\log (i) = f(\log (t))$, obtenues pour la réduction du Fe (II) en concentration telle que le maximum polarographique n'apparaît pas, montrent que, pour $t \geq 1,5 \text{ s}$, on obtient effectivement des droites (fig. 31, I), dont les pentes passent de 0,49 à 0,28 lorsque le potentiel passe de $-1,25 \text{ V}$ à $-1,5 \text{ V}$. Pour $t < 1,5 \text{ s}$, l'importance du courant de charge fait dévier la courbe de sa linéarité. Pour des concentrations de Fe (II) supérieures à C_1 , les courbes $\log i = f(\log t)$ sont identiques dans les domaines A et C. Mais elles présentent dans le domaine B

de brusques augmentations de courant dues à un apport rapide et important de particules réductibles à l'électrode (fig. 31, II). Nous appellerons le courant de ces « sauts », courant d'addition, i_a , par opposition au courant de réduction normal i_n .

I.2. Influence de la température

L'effet de la température T sur un courant de réduction i s'exprime au moyen du coefficient de température θ défini par la relation:

$$\theta = \frac{1}{i} \cdot \frac{di}{dT} \quad (\text{V}, 1)$$

qui peut aussi s'écrire:

$$\frac{d \log i}{dT} = \theta/2,303 \quad (\text{V}, 2)$$

L'équation (V, 2) montre que si l'on trace la courbe $\log i = f(T)$, le coefficient θ à la température T peut être calculé à partir de la pente de la tangente à la courbe à

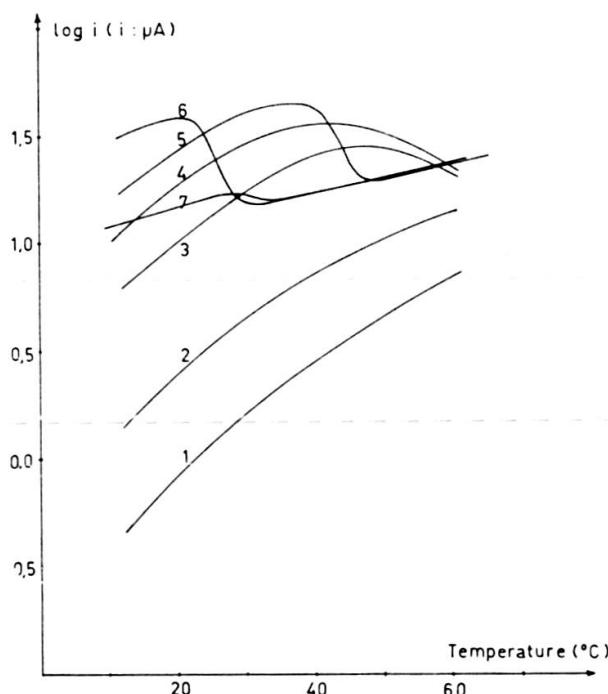


FIG. 32. — Influence de la température sur le courant de réduction de Fe (II), à différents potentiels.

Conditions opératoires:

Na₂SO₄: 0,1 M
 (Fe⁺²): 3,8 · 10⁻³ M
 Hauteur de Hg: 40,5 cm
 Température: 20 °C.

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1. $E = -1,2 \text{ V}$ | 5. $E = -1,35 \text{ V}$ |
| 2. $E = -1,25 \text{ V}$ | 6. $E = -1,4 \text{ V}$ |
| 3. $E = -1,3 \text{ V}$ | 7. $E = -1,5 \text{ V}$ |
| 4. $E = -1,33 \text{ V}$ | |

cette température. La connaissance de θ nous permet de savoir si le phénomène de réduction n'est régi que par la diffusion ($1,3\%/\text{ }^{\circ}\text{C} < \theta < 2,3\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$), s'il y a une réaction chimique superposée ($5\%/\text{ }^{\circ}\text{C} < \theta < 10\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou encore s'il intervient un processus d'adsorption ($\theta < 0$).

Dans le cas de la réduction du Fe (II), le calcul de θ à partir des courbes de la figure 32 montre que selon les cas, ces trois phénomènes interviennent dans le processus de réduction.

- dans le domaine de potentiels A, la réaction secondaire déterminante de vitesse est principalement la réaction chimique;
- dans le domaine B, θ diminue fortement, et devient négatif, indiquant qu'un processus d'adsorption influence le phénomène de réduction du fer. Cette adsorption masque l'effet de la température sur la vitesse de réduction proprement dite. Il semble toutefois que cette vitesse doit être régie à la fois par une cinétique chimique et par la cinétique de diffusion;
- dans le domaine C, le coefficient θ prend la valeur constante de $1,6\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui indique que la vitesse de réduction n'est plus influencée que par la diffusion.

I.3. *Influence de la hauteur de la colonne de mercure*

Dans le cas où la réduction n'est régie que par la diffusion, le courant est proportionnel à $h^{\frac{1}{2}}$, alors que, si le phénomène est influencé par une réaction chimique, le courant de réduction i est généralement indépendant de h .

La figure 33 montre que c'est le cas dans le domaine A, tandis qu'en B, la pente de la courbe $\log i = f(\log h)$ passe de 0 à 0,5, ce qui implique que la vitesse de décharge est de plus en plus régie par la diffusion, comme le laissaient prévoir les résultats du paragraphe précédent. Enfin, sur le palier de diffusion (domaine C) la vitesse est commandée uniquement par la diffusion.

Remarquons aussi que, dans le domaine B, h n'exerce en fait son action que sur le courant i_n , le courant d'addition i_a étant totalement indépendant de h comme nous l'ont montré les courbes $\log (i) = f(\log (h))$; i_a a donc pour seule origine une réaction chimique.

I.4. *Conclusions et interprétation de ces résultats*

Un résumé de l'influence des différents facteurs physiques sur le courant de réduction de Fe (II) est donné dans le tableau III. Ces résultats montrent que deux phénomènes différents se superposent:

le processus de décharge proprement dit qui provoque l'apparition d'une vague irréversible c'est-à-dire comprenant, au pied de la vague (domaine A) une réaction électrochimique lente, sur le palier (domaine C) une réaction électrochimique rapide

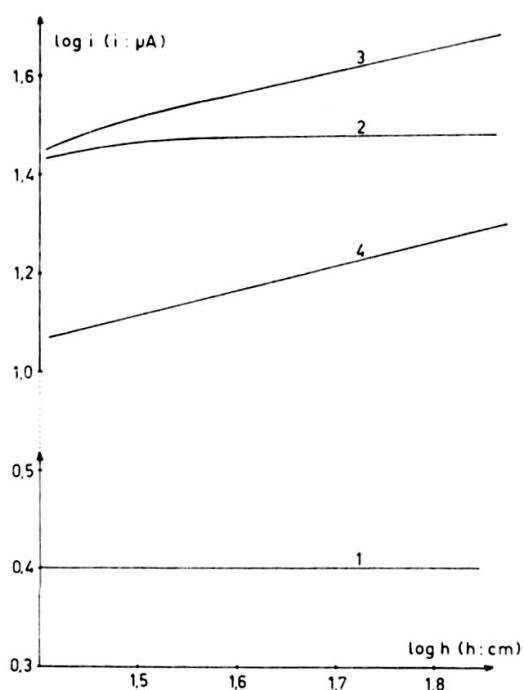


FIG. 33. — Influence de la hauteur de la colonne de mercure sur le courant de réduction du Fe (II).

Conditions opératoires:

Electrolyte: Na_2SO_4 0,1 M

(Fe^{+2}): $3,8 \cdot 10^{-3}$ M

pH: 5,2

Température: 20 °C.

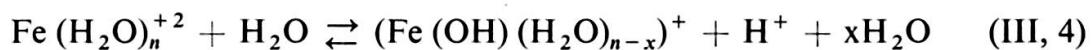
1. $E = -1,25$ V

2. $E = -1,36$ V

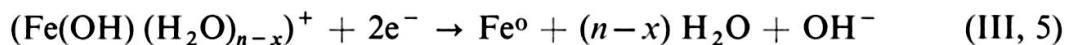
3. $E = -1,4$ V

4. $E = -1,5$ V

essentiellement contrôlée par la diffusion, et enfin, au sommet de la vague (domaine B) une réaction électrochimique qui passe progressivement d'une vitesse lente à une vitesse rapide étant de plus en plus contrôlée par la diffusion. Nous n'avons pas recherché les causes de la lenteur de la réaction électrochimique en A. Nous avons admis l'hypothèse d'Ivanof et Iosa [9] d'une réaction chimique:



précédant la réaction électrochimique de réduction proprement dite:



en outre, un autre phénomène se superpose à la réaction (III, 5), provoquant le courant d'addition i_a dans le domaine B de la courbe. Les résultats portés sur la figure 30 montrent que i_a est dû à la réduction des ions Fe (II). L'effet de h sur les courbes $\log i = f(\log t)$, d'autre part, prouve que i_a est indépendant de h , ce qui signifie que la réaction électrochimique correspondante est lente et vraisemblablement contrôlée par une réaction chimique différente de la réaction (III, 4).

| | Influence de différents facteurs sur le courant i de réduction de Fe^{+2} (\approx proportionnel à) | | |
|--|---|---|--|
| | Domaine A ($i = i_n$) | Domaine B ($i = i_n + i_a$) | Domaine C ($i = i_n$) |
| Allure des courbes $\log i = f(\log t)$ | | | |
| Concentration de Fe^{+2} ($\approx c$) | $i \approx c$ | $i_n \approx c$ $i_a \approx c$ $i \approx c$ | $i \approx c$ |
| Pression de mercure ($\approx h$) | $i \approx h^0$ | $i_n \approx h^{1/m}$ $m > 2$ $i_a \approx h^0$ | $i \approx h^{1/m}$ $m > 2$ |
| Température | $\Theta > 1,6^\circ\text{C}$ | — | $\Theta \ll 0^\circ\text{C}$ $\Theta = 1,6^\circ\text{C}$ |

TABLEAU III
Influence de différents facteurs sur le courant de reduction du $\text{Fe}(\text{II})$ à différents potentiels

Ces résultats peuvent s'expliquer si l'on se souvient (ch. IV.III) que, lorsque le potentiel n'est pas trop négatif, le fer réduit reste sous forme de dépôt à la surface de l'électrode. Comme dans tout phénomène d'adsorption, il doit s'établir alors un équilibre entre le fer adsorbé et le fer désorbé, équilibre dépendant de la concentration de surface du fer sur l'électrode ainsi que des réactions chimiques susceptibles de se produire avec le fer métallique désorbé. La seule réaction possible de ce corps consiste en son oxydation en $\text{Fe}(\text{II})$. Cette réaction, si elle se produit, a alors pour conséquence une brusque augmentation de la concentration de cet ion au voisinage de l'électrode et se traduit par une rapide augmentation du courant de réduction, expliquant ainsi l'apparition du courant i_a .

Trois faits contribuent à confirmer cette hypothèse :

dans le domaine de potentiel C, on n'observe jamais de courant d'addition, ce qui signifie, d'après l'hypothèse précédente, que le fer n'est pas adsorbé sur l'électrode. Or nous avons vu qu'en effet, si le potentiel est trop négatif, le fer pénètre à l'intérieur de la goutte sans possibilité de réoxydation.

lorsque la solution renferme des traces d'hydroxyde ferrique, celui-ci s'adsorbe sur la goutte. Or il se trouve que dans ces conditions, bien que la hauteur du palier de diffusion ne soit pas modifiée, le maximum polarographique diminue considérablement, l'oxydation du Fe^0 étant probablement perturbée.

nous avons vu (ch. IV.III) que le potentiel d'« amalgamation » du fer dépend de la constitution du milieu. Or on peut constater en effectuant les polarogrammes du fer dans différents milieux, que si le domaine C commence à $-1,45\text{ V}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1\text{ M}$, il débute par contre à $-1,6\text{ V}$ dans $\text{KSCN} 2\text{ M}$, c'est-à-dire le potentiel à partir duquel il n'est plus possible d'observer de pic de dissolution en polarographie inverse (fig. 16).

**II. INFLUENCE DES OXYDANTS CHIMIQUES DE LA SOLUTION
SUR LA COURBE DE RÉDUCTION
DU Fe (II) EN POLAROGRAPHIE CLASSIQUE**

Dans nos conditions il ne peut y avoir, dans la solution, comme seules particules oxydantes que des traces d'oxygène qu'il est toujours difficile d'éliminer totalement, des traces de Fe (III) provenant d'une légère oxydation de Fe (II) qu'il est également presque impossible d'éviter, et enfin le proton. Il faut noter d'ailleurs que les concentrations de ces trois particules sont liées par la réaction chimique:



Nous avons étudié l'influence de chacune de ces trois particules sur le maximum polarographique, conscients du fait que, dans nos conditions, il n'est pas possible de préparer des solutions sans aucune trace de O_2 ou Fe(OH)_3 .

II.1. Influence du pH

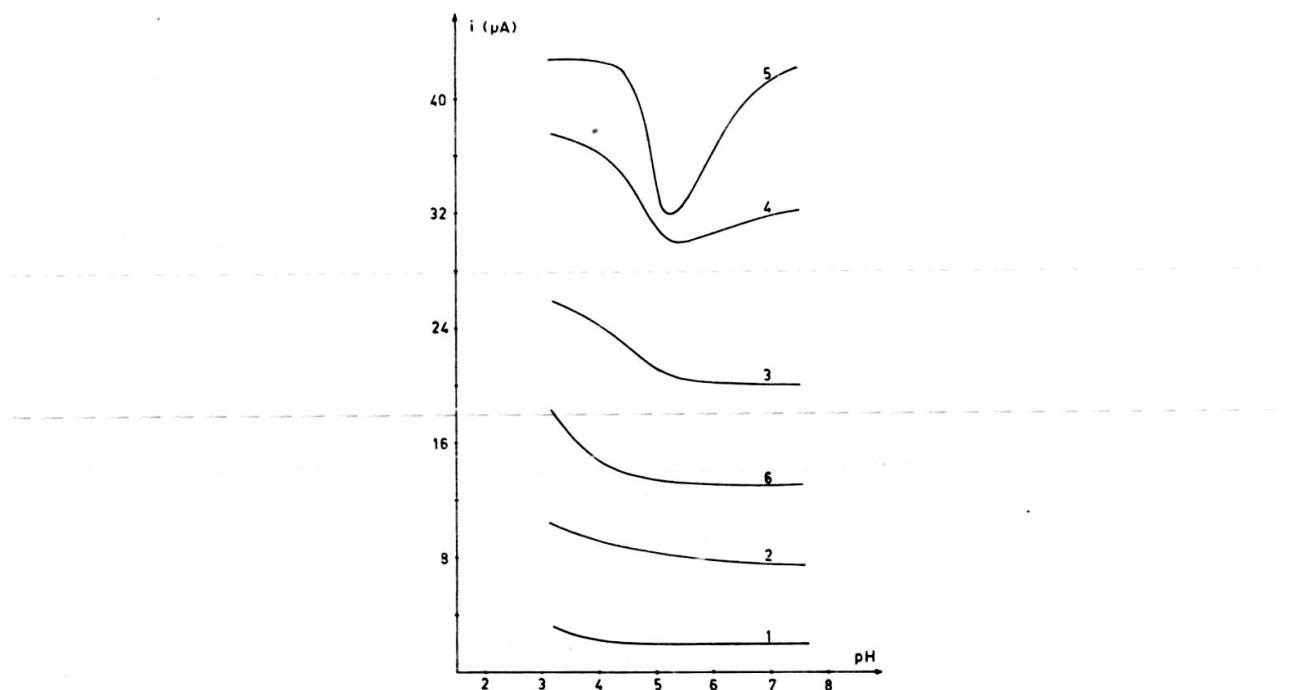


FIG. 34. — Influence du pH sur le courant de réduction du Fe (II) à différents potentiels.
Conditions opératoires:

Electrolyte: Na_2SO_4 0,1 M
 (Fe^{+2}) : $3,8 \cdot 10^{-3}$ M
 Hauteur de Hg: 40,5 cm
 Temps de goutte: 10 s/g
 Température: 20 °C
 Vitesse de balayage: 1 mV/s.

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. $E = -1,25$ V | 4. $E = -1,38$ V |
| 2. $E = -1,3$ V | 5. $E = -1,4$ V |
| 3. $E = -1,35$ V | 6. $E = -1,6$ V. |

Aux pH supérieurs à 4, la figure 34 montre que le proton n'a d'influence que dans le domaine B de la courbe de polarisation, et plus exactement sur le courant i_a . Cette influence semble s'exercer de deux manières différentes:

d'une part aux pH acides (< 5) i_a augmente avec la concentration du proton

d'autre part aux pH voisins de la neutralité (> 5) on observe un phénomène inverse qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que Fe° entre dans une réaction facilitée par les ions OH^- .

II.2. Influence de la concentration d' O_2 dissous

Le proton semblant avoir une influence prépondérante aux pH inférieurs à 5, nous avons effectués ces essais au pH 5,5. La concentration d'oxygène dissous dans la solution après barbotage d'azote pur pendant 15 min étant inférieure à la limite de sensibilité de la polarographie classique elle-même, il ne nous était pas possible d'obtenir des solutions titrées en O_2 , dans ce domaine de concentration. Nous avons donc procédé de la manière suivante: après avoir dégazé la solution par un barbotage d'azote pur pendant 1 h, nous avons laissé l'oxygène pénétrer peu à peu dans la solution en arrêtant le courant d'azote. Nous avions déjà pu observer, en effet, que,

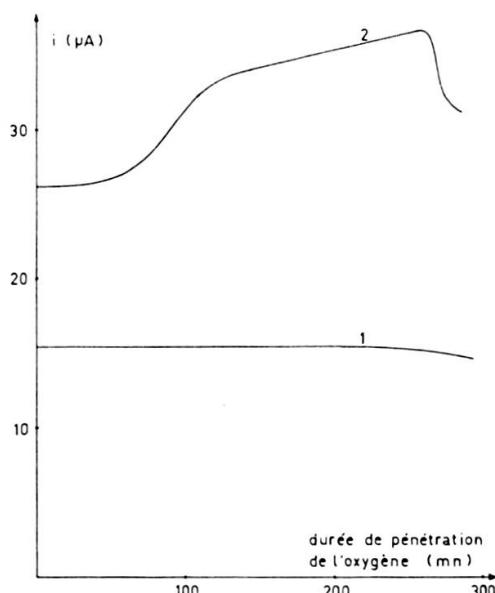


FIG. 35. — Influence de la concentration de O_2 sur le courant de réduction de Fe (II).

Conditions opératoires:

| | |
|-----------------------|--------------------------------|
| Electrolyte: | Na_2SO_4 0,1 M |
| (Fe^{+2}): | $3,7 \cdot 10^{-3}$ M |
| Hauteur de Hg: | 40,5 cm |
| Temps de goutte: | 10 s/g |
| Température: | 20 °C |
| Vitesse de balayage: | 1 mV/s. |

1. Courant de diffusion.
2. Courant du maximum polarographique.

dans ces conditions, et bien que la cellule soit fermée, l'oxygène y pénètre lentement. Nous avons alors enregistré les polarogrammes à des temps bien déterminés après l'arrêt de barbotage.

Cette façon de faire ne peut évidemment pas donner des résultats quantitatifs précis. Par contre elle nous a permis de constater (fig. 35) que la présence en solution de quantités d'oxygène pourtant insuffisantes pour modifier la hauteur du palier de diffusion du Fe (II) est tout de même susceptible d'augmenter sensiblement le maximum polarographique. Lorsque la concentration de O_2 en solution devient suffisante pour oxyder une partie du Fe (II), et abaisser ainsi le courant de diffusion de cet ion, le maximum polarographique diminue lui aussi brusquement, ce qui est en accord avec l'observation faite plus haut concernant la diminution du maximum en présence d'hydroxyde ferrique.

II.3. Influence de la concentration de Fe (III) en solution

Il est évident que la présence de cet ion est étroitement liée à la présence d'oxygène. Pour éviter la précipitation d'hydroxyde ferrique, nous avons étudié l'influence du Fe (III) en milieu suffisamment acide ($pH = 4$ et $pH = 2,75$), pour lequel le produit de solubilité de cet hydroxyde n'est pas atteint. Mais, au $pH 4$, la précipitation de ce dernier débute pour $(Fe^{+3}) = 10^{-6} M$, soit une concentration 100 fois plus faible que celle du proton. Il est évident, que, dans ces conditions, l'action du Fe (III) est négligeable par rapport à celle de H^+ . C'est probablement pour cette raison que nous n'avons pas pu observer de modification dans les courbes de polarisation.

Nous avons repris ces expériences en milieu KSCN 0,4 M le thiocyanate étant un complexant de Fe (III), et empêchant la précipitation de l'hydroxyde, du moins au $pH 5,3$. Dans ces conditions, la précipitation de $Fe(OH)_3$ ne commence théoriquement qu'à partir d'une concentration de Fe (III) non complexé de $10^{-9,9} M$. Pour calculer la concentration maximum de Fe (III) susceptible de rester en solution, nous avons posé l'équation:

$$(Fe^{+3})_{tot} = (Fe^{+3})_{libre} \cdot [1 + \beta_1^{Fe, SCN^-} (SCN^-) + \beta_2^{Fe, SCN^-} (SCN^-)^2 + \beta_3^{Fe, SCN^-} (SCN^-)^3 + \beta_4^{Fe, SCN^-} (SCN^-)^4 + \beta_5^{Fe, SCN^-} (SCN^-)^5] \quad (V, 4)$$

soit: $(Fe^{+3})_{tot} = 4,6 \cdot 10^{-5} M$.

En faisant varier la concentration de Fe (III) totale, dans les conditions exposées ci-dessus, nous avons observé une augmentation du maximum polarographique, pour des concentrations de Fe (III) inférieures à $2 \cdot 10^{-5} M$, augmentation allant jusqu'à 57% du courant initial. Pour des concentrations supérieures, le maximum diminue un peu, puis reste stable.

Il n'est pas possible de tirer des conclusions quantitatives à partir de ces expériences, car, malgré les précautions prises, les solutions de Fe (II) que nous utilisons

pour ces essais contiennent toujours du Fe (III) à une concentration comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} M. On peut néanmoins affirmer que la présence en solution de traces d'oxydants tels que O₂ ou Fe (III) provoque une augmentation du maximum polarographique.

II.4. Interprétation des résultats

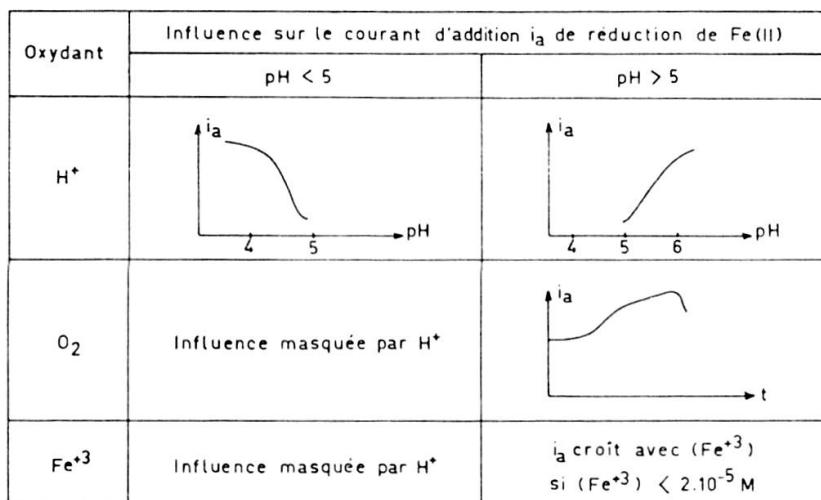
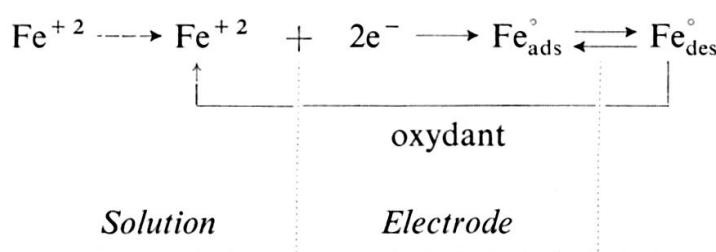


TABLEAU IV
Influence des oxydants sur le maximum polarographique et sur le courant i_a

Le tableau IV résume l'influence des oxydants sur le maximum polarographique, c'est-à-dire, plus précisément, sur le courant d'addition i_a . On voit que, d'une manière générale, ce courant croît avec l'augmentation de la concentration des oxydants en solution. Cette constatation jointe au fait que i_a est proportionnel à la concentration de Fe (II) d'une part, et qu'il est influencé par un phénomène d'adsorption d'autre part, (tableau III), confirme l'hypothèse que nous avions faite ci-dessus selon laquelle, lorsque l'électrode est portée à un potentiel compris dans le domaine B, le Fe⁰ qui y est déposé rentre dans le cycle suivant:

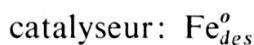
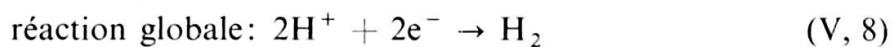
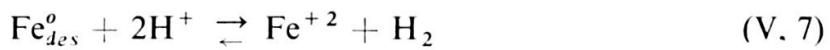
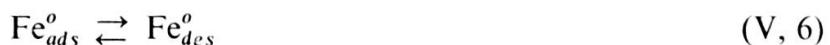


Selon ce schéma, i_a est proportionnel à la concentration de surface du fer métallique déposé à l'électrode. Celle-ci étant elle-même proportionnelle à la concentration de Fe (II) en solution, il en résulte que i_a est proportionnel à la concentration de fer

ferreux en solution. On se trouve donc en présence d'une réaction catalysée par le Fe^o se trouvant à l'électrode, le corps réduit par cette réaction catalytique étant l'un des oxydants que nous avons étudié.

En pH acide (pH < 5):

le tableau récapitulatif montre que le seul oxydant actif est le proton ce qui est compréhensible, puisque sa concentration est alors bien supérieure à celle des autres particules oxydantes. De plus la figure 34 montre clairement que l'oxydation de Fe^o par H⁺ tend asymptotiquement vers une intensité maximum lorsque la concentration en protons croît. Ce comportement correspond à celui d'un corps subissant une réduction catalysée, lorsque ce corps est en grand excès par rapport au catalyseur. Les réactions sont alors les suivantes:

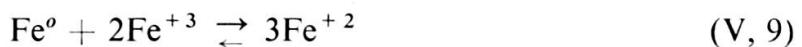


Notons que ces considérations sont confirmées par le travail d'Ivanof et Iofa [9] qui observent une réduction simultanée du proton et du Fe (II) aux pH inférieurs à 4,5.

En pH voisin de la neutralité (pH > 5):

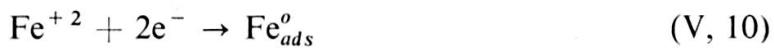
dans ce milieu, le proton n'intervient plus directement comme oxydant, puisque le courant d'addition i_a est d'autant plus élevé que le pH est plus grand. D'autre part, l'action oxydante de O₂ et de Fe (III) est beaucoup moins nette que celle du proton, par le simple fait qu'elle est beaucoup plus difficile à étudier. Toutefois, les expériences que nous avons effectuées, ainsi que le fait que les ions OH⁻, Fe (II), et Fe (III), et l'oxygène sont dépendants les uns des autres, nous ont conduit à l'hypothèse suivante:

le Fe (II) en solution peut être soit réduit à l'électrode soit oxydé par les traces d'oxygène présent en solution. Le Fe (III) qui en résulte, s'il se trouve dans la solution en l'absence d'agent complexant, précipite sous forme d'hydroxyde. Par contre, s'il se trouve au voisinage immédiat de l'électrode, il peut réagir avec le fer métallique désorbé selon la réaction:

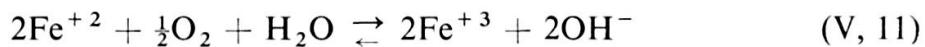


déjà mise en évidence par Jangg [10].

Les réactions sont alors:



et



puis



catalyseur: Fe_{des}^o .

Nous n'essayerons pas de démontrer de manière plus approfondie la validité de cette hypothèse. En effet, il nous suffit, pour le but analytique que nous recherchons, de savoir s'il existe ou non une oxydation du Fe^o à l'électrode et il semble bien que ce soit le cas.

III. INFLUENCE DES OXYDANTS CHIMIQUES DE LA SOLUTION SUR LE PIC D'OXYDATION DU Fe^o EN POLAROGRAPHIE INVERSE

III.1. *Mise en évidence de l'oxydation du Fe^o déposé à l'électrode*

Les expériences précédentes ayant montré que le fer réduit à l'électrode était susceptible d'être réoxydé, soit directement par l'oxygène dissous, soit par l'intermédiaire de Fe (III), nous avons cherché à confirmer le résultat obtenu en faisant appel à la polarographie inverse.

III.1.1. *Influence de la quantité d'oxygène dissous en solution*

Pour l'étude de l'action de ce corps, nous avons procédé comme au chapitre V.II.2, c'est-à-dire que l'oxygène a été chassé aussi complètement que possible par un barbotage prolongé d'azote, puis nous avons laissé pénétrer l'oxygène lentement, en maintenant un faible courant d'azote au-dessus de la solution. Nous avons constaté qu'en opérant de cette manière, l' O_2 atmosphérique pouvait encore pénétrer dans la cellule de mesure, mais de manière très lente. L'allure des pics d'oxydation enregistrés après différentes durées de pénétration de l'oxygène sont donnés à la figure 36 qui montre une forte diminution du pic pouvant aller jusqu'à 50 % de la hauteur initiale. Une polarographie inverse effectuée après avoir fait barboter un courant d'azote pour éliminer l'oxygène ayant pénétré dans la cellule durant les trois heures de l'expérience, a fait apparaître un pic dont la hauteur représente 84 % de la hauteur du pic initial. Ceci prouve que la diminution du pic de dissolution, c'est-à-dire l'oxydation effectuée par l'oxygène dissous, a porté, en définitive, en

majeure partie sur le fer métallique déposé à l'électrode, et non sur le fer ferreux de la solution qui aurait alors été éliminé définitivement comme hydroxyde ferrique

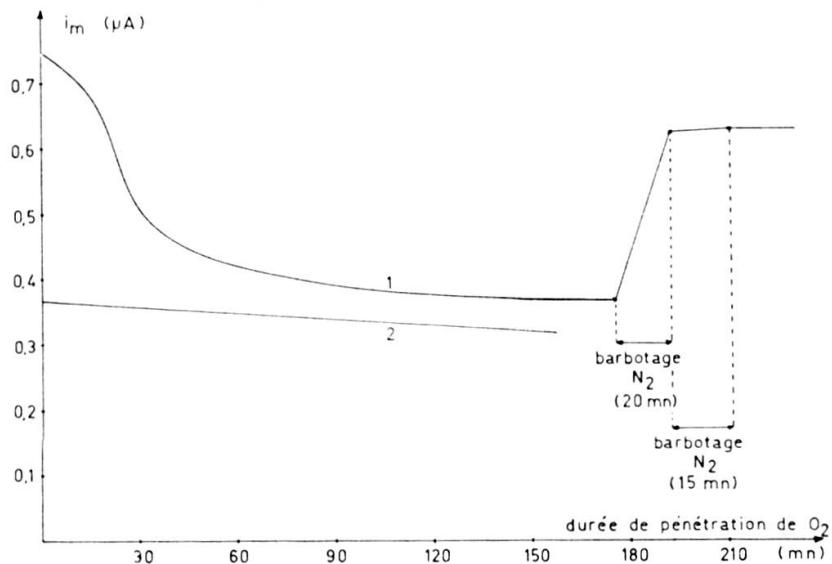


FIG. 36. — Influence de l'oxygène dissous sur la hauteur des pics de dissolution du Fe (1) et du Zn (2).

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}) : $1,8 \cdot 10^{-6}$ M
 pH: 6,5
 Préélectrolyse: 3 mn à $-1,5$ V
 Température: 40°C .

En comparant l'évolution du pic du fer avec celle du pic du Zn également contenu dans la solution, on voit que l'oxygène a une action très faible sur ce dernier élément. Ce phénomène est d'autant plus remarquable que le Zn est un élément beaucoup moins noble que le fer. Ceci est une preuve supplémentaire que le fer se trouve à l'état de dépôt sur l'électrode, forme qui lui permet de réagir beaucoup plus facilement que le Zn avec les constituants de la solution. Constatons encore que la hauteur du pic de dissolution tend asymptotiquement vers une valeur minimum lorsque le temps de pénétration de l'oxygène croît. Comme l'équilibre entre l'oxygène atmosphérique et l'oxygène dissous n'est pas encore atteint, et de beaucoup, on peut supposer que lorsque la concentration d'oxygène est suffisante, il se produit, à l'électrode, une réaction susceptible de protéger le fer préélectrolysé contre une oxydation plus poussée.

III.1.2. Influence du temps écoulé entre la préélectrolyse et la dissolution

Nous avons également mis en évidence l'action de l'oxygène dissous sur le pic de dissolution, en attendant pendant une durée plus ou moins prolongée, entre la préélectrolyse et la dissolution. L'allure des courbes représentées à la figure 37

montre que, comme on pouvait s'y attendre, plus la durée d'attente entre la préélectrolyse et la dissolution est longue, plus l'intensité du pic est faible. Remarquons aussi que le potentiel E_m se rapproche du « mur » d'oxydation du mercure, lorsque l'attente entre les deux étapes de l'expérience augmente.

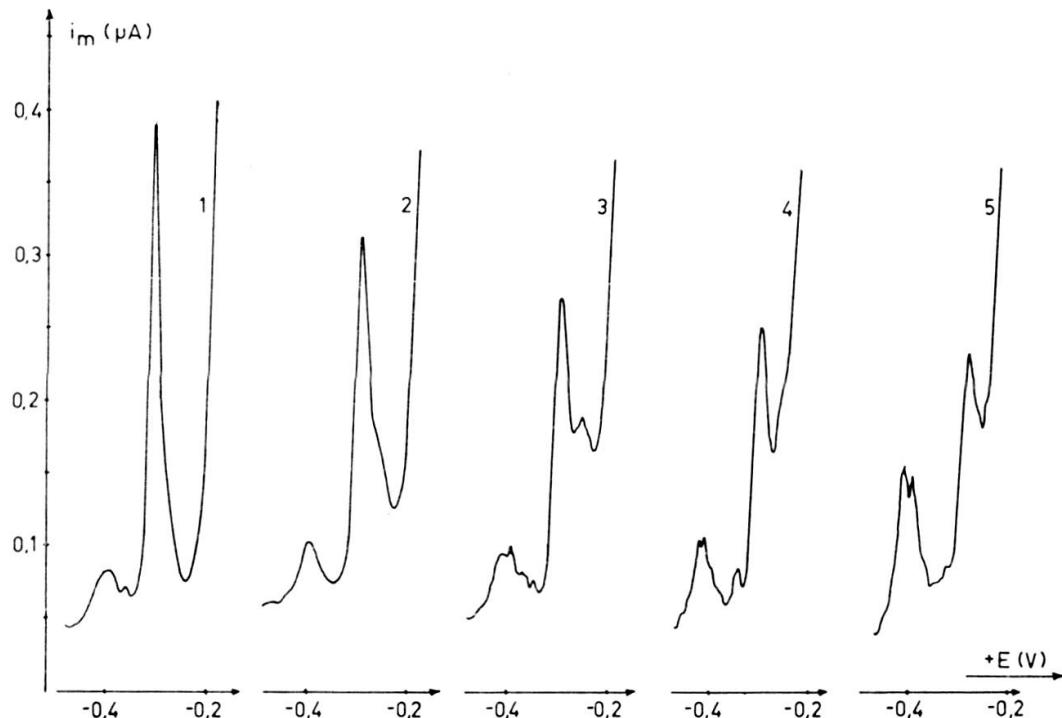


FIG. 37. — Influence de la durée d'attente entre la préélectrolyse et la dissolution.

Attente à $-1,2$ V,
entre préélectrolyse et dissolution:

Electrolyte: KSCN 2 M
pH: 6,0
 (Fe^{+2}) : $3,6 \cdot 10^{-6}$ M
Préélectrolyse: 5 mn à $-1,5$ V

1. 0 mn
2. 1 mn
3. 2 mn
4. 5 mn
5. 10 mn

III.1.3. Influence d'impuretés métalliques

Nous avons étudié l'effet de traces de métaux, de pouvoirs oxydants différents, vis-à-vis du Fe^0 . Plusieurs des éléments choisis étant complexés en milieu KSCN 2 M, nous avons calculé leur potentiel normal apparent, E'_o , par la formule [21]:

$$E'_o = E_o - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \log \alpha_{SCN}^{Me}$$

α_{SCN}^{Me} représente le rapport des concentrations de Me^{+n} complexé et de Me^{+n} non complexé et s'exprime dans ce cas par la relation [21]:

$$\begin{aligned} \alpha_{SCN}^{Me} = 1 + & \beta_1^{Me, SCN} (SCN^-) + \beta_2^{Me, SCN} (SCN^-)^2 + \beta_3^{Me, SCN} (SCN^-)^3 \\ & + \beta_4^{Me, SCN} (SCN^-)^4 + \beta_5^{Me, SCN} (SCN^-)^5 \end{aligned} \quad (V, 15)$$

Le tableau V qui résume les résultats de ces calculs montre que les éléments étudiés peuvent se scinder en deux groupes, les éléments dont le potentiel normal apparent est plus faible que celui du couple Fe⁰/Fe (II), et ceux pour qui ce potentiel est plus élevé.

TABLEAU V
Pouvoir oxydant de différents ions métalliques vis-à-vis du fer

| Couples | $E_o^{Me+n/Me^{\circ}}$ (V) | $\log \alpha_{SCN}^{Me}$ | $E'_o^{Me+n/Me^{\circ}}$ (V) | $E'_o^{Me} - E_o^{Fe}$ (V) |
|---|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Fe ⁺² /Fe [°] | -0,441 | 1,32 | -0,480 | 0 |
| Mn ⁺² /Mn [°] | -1,05 | 1,51 | -1,094 | -0,614 |
| Zn ⁺² /Zn [°] | -0,761 | 2,55 | -0,840 | -0,360 |
| Tl ⁺ /Tl [°] | -0,338 | 0,78 | -0,356 | +0,124 |
| Pb ⁺² /Pb [°] | -0,126 | 2,22 | -0,191 | +0,289 |
| Cu ⁺² /Cu [°] | +0,344 | 4,33 | +0,216 | +0,696 |

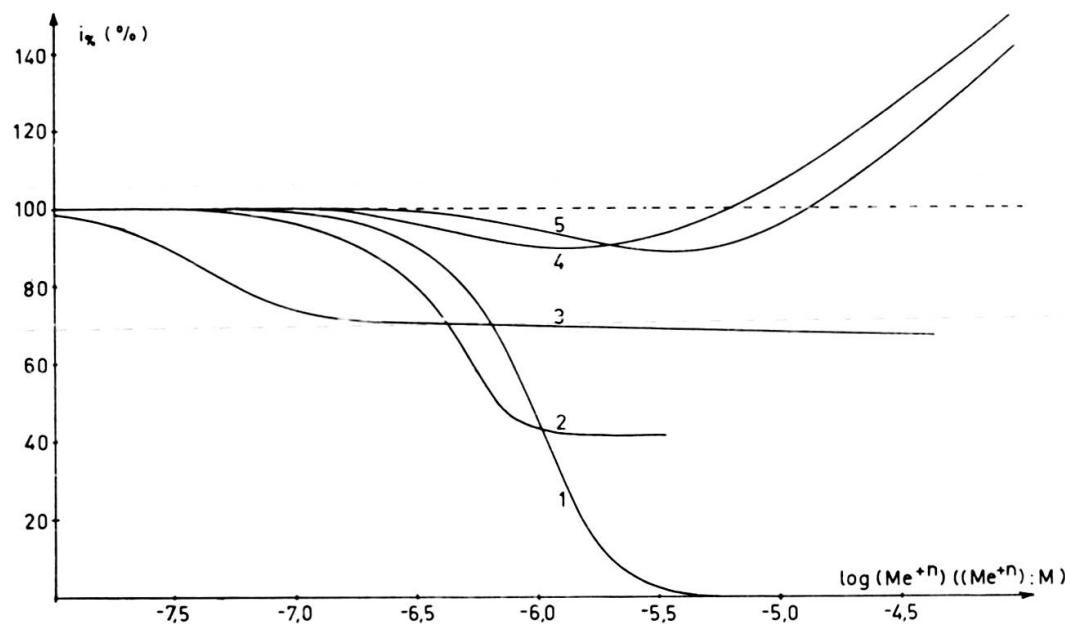


FIG. 38. — Influence de divers ions métalliques sur la hauteur du pic de dissolution du fer.
Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M

(Fe⁺²): $3,6 \cdot 10^{-6}$ M

v: 20 mV/s

Température: 20 °C.

$$i\% = \frac{i_m \text{ en présence de } Me^{+n}}{i_m \text{ en l'absence de } Me^{+n}} \times 100.$$

1. Cu⁺²

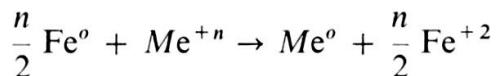
2. Pb⁺²

3. Tl⁺

4. Zn⁺²

5. Mn⁺²

La comparaison de ce tableau avec les courbes de la figure 38 est frappante. Elle montre en effet que la diminution du pic d'oxydation n'apparaît que lorsque l'ion métallique ajouté possède un pouvoir oxydant marqué vis-à-vis du fer. Dans ce cas, la réaction:



est donc très probable. Cette oxydation apparaît déjà pour des concentrations de Me^{+n} au moins dix fois inférieures à celles de Fe^{+2} .

Par contre, les métaux moins nobles que le fer, tels que Mn et Zn, produisent un accroissement de la hauteur du pic d'oxydation ce qui peut s'expliquer par une sorte de protection anodique. En l'absence de métaux moins nobles, un certain pourcentage de Fe° est réoxydé en Fe^{+2} . En présence de Zn ou de Mn, par contre, ce pourcentage diminue, ces deux métaux ayant plus d'affinité que le fer pour les oxydants de la solution. Mais le fer, situé en surface de l'électrode, se trouve sous une forme qui lui permet de réagir beaucoup plus facilement avec les oxydants que ce n'est le cas pour Zn ou Mn qui eux sont amalgamés. Aussi faut-il que ceux-ci dépassent une certaine concentration limite, dans l'électrode, pour que leur oxydation devienne prépondérante.

III.2. Répercussions du phénomène d'oxydation sur les courbes $i_m = f(E_{red})$

Les figures 39 A et 39 B représentent les courbes $i_m = f(E_{red})$ pour deux vitesses de balayage différentes et deux degrés de désoxygénéation différents. Dans tous les cas le balayage anodique débute à $-0,5$ V. Ces courbes montrent que l'oxydation du Fe° à l'électrode prend une importance considérable lorsque la préélectrolyse est effectuée entre $-1,45$ V et $-1,55$ V. Ces limites sont compréhensibles: lorsque le potentiel devient suffisamment négatif, la décharge de l'eau et de K^+ de l'électrolyte de base produisent une augmentation du pH au voisinage de l'électrode, facilitant ainsi l'oxydation du Fe (II) en Fe (III) et donc, indirectement celle du Fe° en Fe (II). Lorsque le potentiel devient trop négatif, le phénomène d'oxydation n'est plus visible, car nous avons vu que le fer peut pénétrer à l'intérieur de la goutte de mercure et qu'il n'est alors plus possible d'obtenir une courbe de dissolution.

De manière générale, nous pouvons donc noter que la reproductibilité d'une méthode de dosage du fer par polarographie inverse ne pourra s'obtenir qu'en éliminant au maximum toute action oxydante de la solution. Remarquons toutefois que plusieurs phénomènes ne sont pas expliqués par un simple processus d'oxydation, par exemple l'allure des courbes représentant l'intensité maximum du pic de dissolution en fonction de la durée de préélectrolyse (fig. 21) ou de la durée de pénétration de l'oxygène en solution (fig. 36). La diminution du maximum polarographique de la réduction du Fe (II) en présence d'hydroxyde ferrique nous a fait penser à un phénomène

d'adsorption sur la goutte de mercure. D'autre part, le fait que l'oxydation du fer soit en rapport avec les phénomènes de corrosion et que ceux-ci soient très fortement influencés par l'adsorption de corps non électro-actifs, nous a engagés à étudier

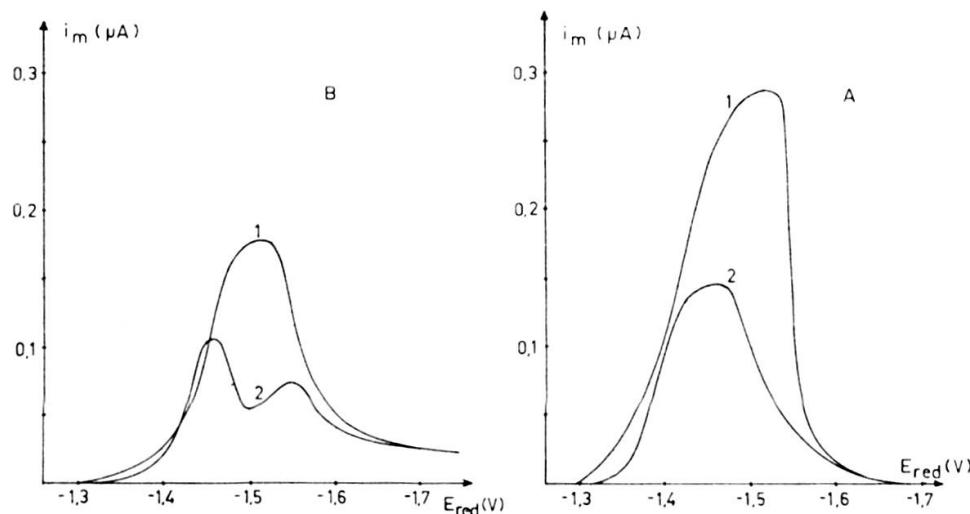


FIG. 39. — Influence de la désoxygénation de la solution sur la courbe $i^m = f(E_{red})$.
Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M

pH: 7,5

Surface de l'électrode: 0,86 mm²

Température: 20 °C

Préélectrolyse: 2 mn

(Fe⁺²): $7,3 \cdot 10^{-6}$ M.

A: $v = 25$ mV/s
A, 1: barbotage N₂ = 3 h
A, 2: barbotage N₂ = 20 mn

B: $v = 2,5$ mV/s
B, 1: barbotage N₂ = 3 h
B, 2: barbotage N₂ = 20 mn

l'influence, sur l'allure du pic de dissolution, de différents corps adsorbables à l'électrode, connus ou non pour leurs propriétés d'inhibiteurs de corrosion.

CHAPITRE VI

ROLE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LA POLAROGRAPHIE INVERSE DU FER

I. RÔLE DE L'ADSORPTION SUR LE PROCESSUS D'OXYDATION

I.1. *Influence de quelques corps adsorbables*

I.1.1. *Action sur la réduction du Fe (II)*

Les composés choisis pour étudier ces phénomènes d'adsorption doivent répondre autant que possible aux conditions suivantes:

posséder des propriétés d'inhibiteurs de corrosion
s'adsorber sur la goutte de mercure à des potentiels variables
former des complexes aussi peu stables que possible avec Fe (II).

Cette dernière condition est fondamentale, car il faut éviter de rendre plus difficile la réduction en Fe⁰. Nous avons donc préalablement vérifié par polarographie classique, en milieu Na₂SO₄ 0,1 M que les corps choisis ne modifiaient pas la cinétique de réduction du Fe (II), quelle que soit leur concentration. A partir des courbes log $i = f(E)$, nous avons calculé les valeurs du potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$, du produit $\alpha \cdot n_a$, et de la différence $E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}}$, potentiels correspondants aux courants $i = \frac{3}{4} \cdot i_d$ et $i = \frac{1}{4} \cdot i_d$ (i_d = courant de diffusion) (Programme V). Notons que ces valeurs n'ont été calculées que dans le but de pouvoir comparer les courbes les unes aux autres, et non pas pour déterminer les valeurs vraies de ces constantes, lesquelles ne peuvent être obtenues qu'après certaines corrections dont nous n'avons pas tenu compte.

Les résultats obtenus (tableau VI) montrent qu'aucun des corps du tableau ne modifie la courbe de réduction du Fe (II). L'ion S²⁻, par contre modifie ces valeurs par le fait que le FeS possède un faible produit de solubilité (PS = 10⁻¹⁸). Cette modification est complexe: lorsque la concentration de S²⁻ ajoutée est légèrement plus faible que celle du Fe (II) en solution, le $E_{\frac{1}{2}}$ se déplace de -1,3 à -1,1 V, tandis qu'un maximum apparaît à -1,3 V. Il est possible que la formation de sulfure ferreux soluble ou colloïdal soit à l'origine de ce phénomène. Pour des concentrations

TABLEAU VI

Influence de différents corps sur la réduction de Fe(II)

Conditions opératoires: Electrolyte: Na_2SO_4 0,1M; Température: 20 °C
 temps de goutte: 2,5 s; Vitesse: 2,77 mV/s
 pH: 6-8; Damping: 0
 (Fe^{+2}) : $2,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$

| Composé | Domaine de concentrations étudiées | Nombre de conc. étudiées | Constantes cumulatives des complexes avec Fe (II) ($\text{pH} = 7,0$) | | | | $E_{\frac{1}{2}} (\text{V})$ (valeurs moyennes) | $\alpha \cdot n_{\alpha}$ (valeurs moyennes) | $E_{\frac{1}{4}} - E_{\frac{3}{4}}$ (mV) (valeurs moyennes) |
|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|---|----------------|----------------|----------------|--|---|--|
| | | | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_3$ | $\log \beta_4$ | | | |
| Na_2SO_4 | $1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$ | 6 | — | — | — | — | $-1,304 \pm 0,008$ | $0,38 \pm 0,02$ | 62 ± 3 |
| Gélatine | $0 - 5,5 \cdot 10^{-3}\text{g/l}$ | 3 | — | — | — | — | $-1,308 \pm 0,005$ | $0,37 \pm 0,02$ | 66 ± 3 |
| Ethylène diamine | $0 - 1,1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ | 6 | 4,3 | 7,5 | 9,5 | — | $-1,298 \pm 0,008$ | $0,40 \pm 0,04$ | 59 ± 5 |
| Chlorhydrate de tétraméthyl-ammonium | $0 - 1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ | 5 | — | — | — | — | $-1,31 \pm 0,01$ | $0,35 \pm 0,03$ | 68 ± 6 |
| Acide thioglycollique | $0 - 2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ | 7 | — | 4,5 | — | — | $-1,30 \pm 0,01$ | $0,38 \pm 0,02$ | 64 ± 8 |

de S^{--} supérieures à la concentration de Fe (II) initiale, la vague de réduction du fer disparaît totalement.

I.1.2. Action sur le processus d'oxydation

Nous avons étudié l'effet de protection provoqué par les corps du tableau VI, ainsi que par la thiourée, contre une oxydation du fer à l'électrode, en observant l'allure du pic qu'ils permettent d'obtenir dans KCl 0,1 M, milieu où l'on n'observe, en leur absence, qu'un courant de dissolution très mal défini. Malheureusement, il n'est pas possible d'apprécier numériquement l'allure de ces pics car cette appréciation doit tenir compte:

de la distance qui sépare le pic de dissolution du fer du « mur » d'oxydation du mercure.

du rapport entre la surface et la hauteur de ce pic
 et du fait que ce courant peut se présenter sous la forme d'un pic unique ou d'une multitude de « dents ».

Cependant, la comparaison de l'efficacité des corps du tableau VI d'une part sur le pic de dissolution et d'autre part comme inhibiteurs de corrosion, [4,8] ainsi que l'étude du domaine de potentiels dans lequel ils sont susceptibles de s'adsorber, semblent montrer que, en ce qui concerne les six corps étudiés, ceux qui s'adsorbent à un potentiel tel que la charge de l'électrode est positive (inhibiteurs de corrosion cathodiques) ou nulle ont également une action positive sur le pic de dissolution anodique. Remarquons toutefois que cette règle ne peut être généralisée, le nombre des composés étudiés étant trop faible, et la capacité d'adsorption de chacun d'eux différente. D'autre part, l'efficacité d'un corps sur le pic de dissolution dépend certainement de la structure de ce composé, ainsi que de la nature du film qu'il forme. C'est ainsi que la gélatine, pourtant assez fortement adsorbée entre 0 et -0,5 V ne favorise pas la formation d'un pic d'oxydation.

Quoiqu'il en soit, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'action positive de la thiourée sur le pic de dissolution. Or l'action de ce corps ne peut être due qu'à un phénomène d'adsorption. En effet, dans les conditions de l'expérience, ce composé ne pouvait agir ni par ses propriétés ox-red, ni par ses propriétés complexes, ni comme tampon de pH. D'autre part, on peut constater que c'est à partir d'une concentration bien déterminée de thiourée, environ $4 \cdot 10^{-4}$ M, que le courant d'oxydation, en milieu KCl, commence à se transformer en un pic de mieux en mieux marqué. Or l'étude de l'adsorption de la thiourée par les courbes d'électrocappillarité montre que cette concentration est du même ordre de grandeur que celle pour laquelle la thiourée commence à modifier l'allure de la courbe d'électrocappillarité. Cette expérience prouve donc que les phénomènes d'adsorption jouent un grand rôle sur l'allure du courant de dissolution du fer.

I.2. *Rôle des précipités colloïdaux*

I.2.1. *Domaine d'adsorption de la couche protectrice*

Les expériences d'adsorption précédemment décrites confirment l'idée qu'un pic de dissolution du fer ne peut apparaître, si celui-ci n'est pas protégé à l'électrode par un film dû à l'adsorption d'un composé de la solution. Nous avons donc cherché à déterminer quelle impureté du KSCN pouvait jouer ce rôle. Pour cela, nous avons tout d'abord établi le domaine de potentiel dans lequel l'adsorption de ce corps est la plus importante, en effectuant une préélectrolyse à -1,5 V, puis, après une période d'attente déterminée à des potentiels dits de désorption, E_{des} , variables, nous avons enregistré le pic de dissolution. La courbe $i_m = f(E_{des})$ présente un maximum, et le potentiel correspondant coïncide avec le potentiel pour lequel l'adsorption est la meilleure, c'est-à-dire où l'adsorption du corps cherché est maximum. La figure 40,1 montre que, dans le cas du pic de dissolution de potentiel $E_m = -0,3$ V, ce potentiel d'adsorption maximum vaut -0,6 V, ce qui correspond assez bien au potentiel du

maximum d'électrocapillarité dans ce milieu (fig. 40,3), prouvant ainsi que le corps adsorbé doit être une particule faiblement chargée.

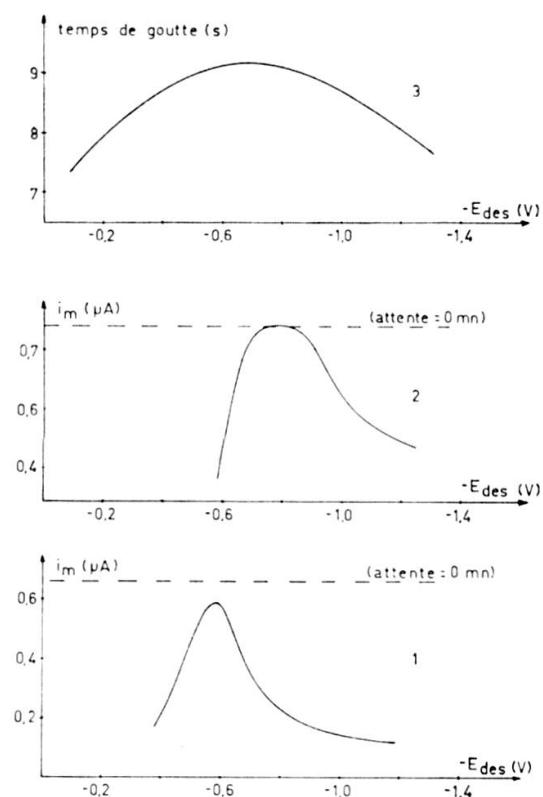


FIG. 40. — Influence du potentiel E_{des} sur le courant i_m des pics de potentiels $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2), et sur le temps de goutte d'une électrode à goutte tombante (courbe d'électrocapillarité) (3).

Conditions opératoires:

| | 1— | 2— | 3— |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Electrolyte | KSCN 2 M | KSCN 2 M | KSCN 2 M |
| (Fe ⁺²). | $3,6 \cdot 10^{-6}$ M | $1,6 \cdot 10^{-5}$ M | 0 |
| pH | 6,6 | 7,4 | 7,0 |
| Température | 20 °C | 20 °C | 20 °C |
| Préélectrolyse | 1 mn à -1,5 V | 2 mn à -1,5 V | — |
| Vitesse de balayage . . . | 20 mV/s | 20 mV/s | — |
| Attente à E_{des} | 2 mn 30 s | 3 mn | — |
| Hauteur de Hg | — | — | 40,5 cm |

Nous avons vu (ch. III, VI) que lorsque la concentration de Fe (II) est supérieure à 10^{-5} M ou la durée de préélectrolyse très longue, il apparaît, au cours de la dissolution un courant d'oxydation mal défini, correspondant à un potentiel $E_m = -0,2$ V. Nous avons appliqué à ce pic le même procédé d'investigation que ci-dessus. La

figure 40,2 montre que cette adsorption est au moins partiellement ionique, et due à des particules positives, puisque le maximum d'adsorption se situe à un potentiel plus négatif que le maximum d'électrocapillarité. D'autre part, cette adsorption se manifeste dans un domaine de potentiels plus étendu.

I.2.2. Influence de l'ion S^{--} sur le pic de dissolution

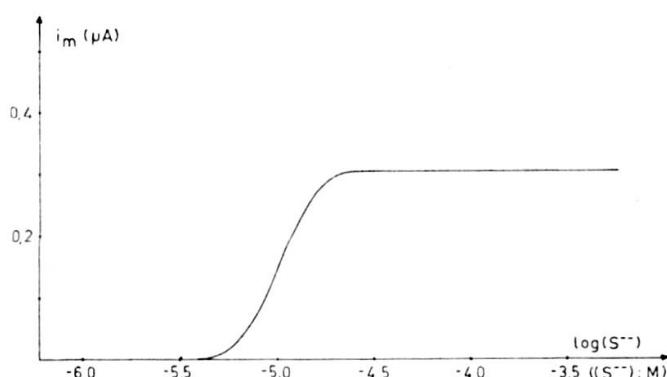


FIG. 41. — Influence de la concentration des ions S^{--} sur le pic de dissolution du fer.
Conditions opératoires:

| | |
|-----------------|-----------------------|
| Electrolyte: | KCl 0,1 M |
| Préélectrolyse: | 2 mn à $-1,5$ V |
| v: | 20 mV/s |
| T: | 20 °C |
| (Fe^{+2}) : | $3,6 \cdot 10^{-6}$ M |
| pH: | 7,2. |

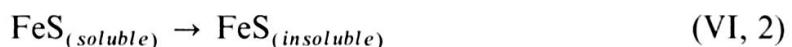
L'action de l'ion S^{--} sur le pic d'oxydation est assez particulière. En effet, il est très peu adsorbé sur l'électrode, du moins jusqu'à une concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ M. Or, la figure 41 montre qu'il est à l'origine d'un pic du fer, à partir de $4 \cdot 10^{-6}$ M. Ce phénomène n'est donc pas dû à une action directe de cet ion. D'autre part, comme la concentration du Fe (II) initialement présent en solution est également de $4 \cdot 10^{-6}$ M, et le produit de solubilité de FeS de $10^{-19,4}$, l'addition de S^{--} jusqu'à cette concentration devrait théoriquement provoquer une précipitation de FeS selon la réaction:



L'existence du pic de dissolution en présence d'un excès d'ions sulfure par rapport à Fe (II), prouve cependant que le fer reste en solution. D'autre part, l'absence de pic jusqu'à la concentration de $\text{S}^{--} = 4 \cdot 10^{-6}$ M semble montrer que Fe (II) doit avoir totalement réagi avec S^{--} pour que le pic puisse apparaître. Nous donnons ci-dessous une explication à ce comportement, qui n'est évidemment qu'une hypothèse, mais qui permet de se rendre compte de l'importance du rôle joué par les corps colloïdaux présents en solution. Nous verrons par la suite (ch. VI.III.2) que cette

hypothèse est d'ailleurs corroborée par le travail de Stumm et O'Melia sur les hydroxydes de Fe (III) et Al (III).

Il est vraisemblable, en effet, que jusqu'à une concentration d'ions S^{--} de $4 \cdot 10^{-6} M$, il se forme non pas du FeS, mais des complexes du type $Fe_nS^{+(2n-2)}$ qui restent en solution. Il ne peut pas alors se former de film protecteur du Fe^o, et aucun pic de dissolution n'apparaît. Par contre lorsque les concentrations d'ions S^{--} et Fe^{+2} sont voisines, il se forme des particules de FeS de charge approximativement nulle. Mais les sulfures métalliques sont connus pour leurs propriétés colloïdales, et il est vraisemblable que l'évolution :



soit très lente, surtout à ces faibles concentrations et en l'absence d'un excès de l'une ou l'autre des particules. Notons d'autre part que nous avions déjà remarqué cette formation de FeS soluble en polarographie ordinaire (ch. VI.I.1.1) pour des concentrations pourtant passablement plus fortes (environ $10^{-4} M$). Le FeS pouvant être considéré comme en majeure partie soluble tout au moins pendant la durée de l'expérience, il peut se réduire normalement à l'électrode. D'autre part, la présence de FeS colloïdal même en très faible quantité, permet de conduire à la formation d'un film protecteur du fer sur l'électrode. La réalisation de ces deux conditions permet alors l'obtention d'un pic de dissolution.

Notons que la réaction (VI, 2) passe certainement par l'intermédiaire de sulfure de fer plus ou moins polymérisé, mais soluble, et il est fort possible que ces composés soient à la base du film protecteur. Par souci de simplification, nous appellerons « colloïdal » les composés sulfurés ou hydroxylés favorisant l'apparition d'un pic d'oxydation du fer. Nous verrons au chapitre VI, III.2, quelle signification exacte il faut donner à ce terme.

I.2.3. Influence de Al (III) sur le pic de dissolution du fer

L'explication donnée ci-dessus au sujet de l'action protectrice des sulfures est hypothétique. Pour l'étayer nous avons provoqué la formation d'un autre système colloïdal, en ajoutant à la solution, des quantités croissantes d'ions Al (III) lesquelles s'hydrolysent en hydroxyde, connu pour ses propriétés colloïdales. La figure 42 qui reflète l'action de cet hydroxyde sur le pic de dissolution anodique du fer ne laisse aucun doute sur l'importance du rôle joué par les précipités colloïdaux dans la polarographie inverse du fer. La nature colloïdale de la couche protectrice permet d'autre part d'interpréter les modifications du potentiel correspondant à son maximum d'adsorption en fonction du milieu et des conditions opératoires. Cette modification, en effet, ne peut s'expliquer que par une différence de charge des particules adsorbées. Si l'on doute de la nature colloïdale du composé adsorbé sur l'électrode, il faut alors admettre, pour expliquer la figure 40 l'adsorption de corps

différents, ce qui n'est pas possible lorsque la seule variable est, par exemple, la durée de préélectrolyse ou la concentration de Fe (II).

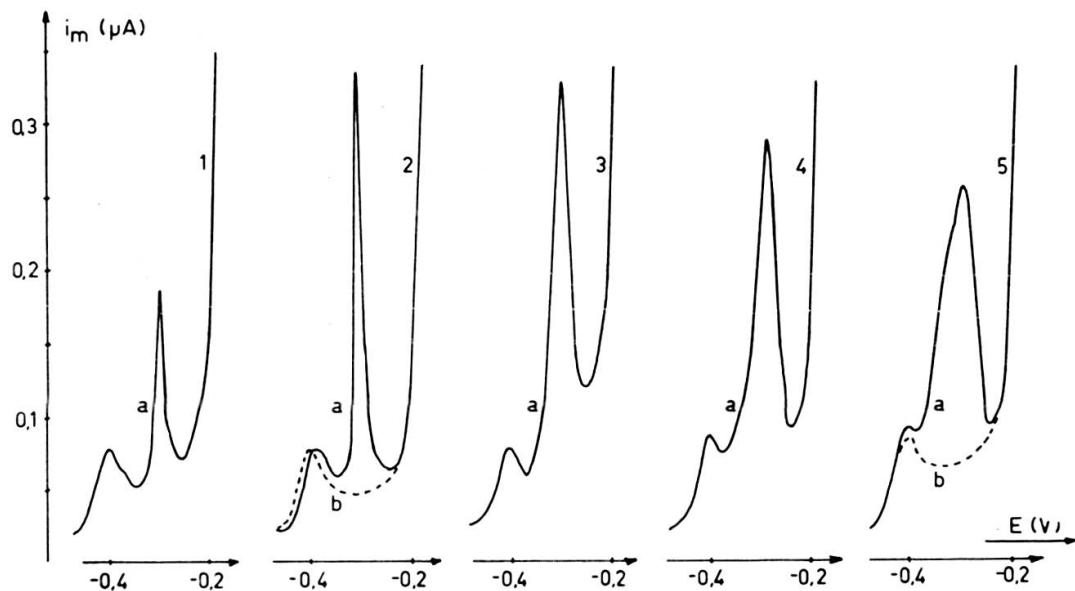


FIG. 42. — Influence de Al (III) sur l'allure du pic de dissolution.

Electrolyte: KSCN 2 M

Préélectrolyse: 5 mn à $-1,5$ V

Vitesse de balayage: 20 mV/s

(Fe^{+2}) : $3,6 \cdot 10^{-6}$ M

pH: 6,0

Surface de l'électrode: 0,86 mm².

Courbes a:
 $(Fe^{+2}) = 3,6 \cdot 10^{-6}$ M
 (Al^{+3}) :

1. 0 M
2. $3,7 \cdot 10^{-6}$ M
3. $7,4 \cdot 10^{-6}$ M
4. $1,8 \cdot 10^{-5}$ M
5. $3,7 \cdot 10^{-5}$ M

Courbes b:
 $(Fe^{+2}) = 0$ M
 (Al^{+3}) : voir courbes a

II. CONTRIBUTION A L'HYPOTHÈSE D'UNE PROTECTION DU Fe⁺ PAR ADSORPTION

II.1. Influence de l'adsorption sur les courbes de dissolution en polarographie inverse

II.1.1. Aspect théorique

Aucune étude mathématique n'a été entreprise, à notre connaissance sur l'influence de l'adsorption de particules neutres sur les courbes de dissolution en polarographie inverse, probablement à cause du manque de données telles que le

taux de recouvrement de l'électrode, la structure de la double-couche, ou la cinétique de formation du film. Gierst [5] souligne d'ailleurs que « l'établissement d'une théorie de l'inhibition suffisamment exacte est subordonnée à la réalisation de conditions opératoires qui réduisent au maximum la complexité du phénomène ».

Toutefois, dans le cas de systèmes réversibles et instantanés on peut se faire une idée de l'influence de cette adsorption sur l'allure des pics de dissolution en considérant que le principal effet d'une couche plus ou moins compacte adhérant à la surface d'une électrode est de ralentir ou même d'empêcher totalement la diffusion des ions dans l'interface électrode-solution. Dans le cas de la polarographie inverse, on a vu (ch. II.II.1) que lorsque le coefficient de diffusion du métal dans le mercure diminue, ou que l'épaisseur de la couche de diffusion augmente, le pic s'étale ($b_{\frac{1}{2}}$ croît) et E_m se déplace vers des valeurs positives. Par analogie, on peut penser que l'adsorption d'une couche non ionique à l'électrode, en diminuant le coefficient de diffusion de l'ion métallique produit par oxydation du métal, provoque des résultats identiques. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'observation que nous avons faite concernant l'influence de la gélatine sur le pic d'oxydation du Zn. Le E_m de cet élément se déplace de 0,2 V pour une concentration de gélatine de 0,2 g/l, et de 0,8 V pour une concentration de 2 g/l. Cette action est d'ailleurs beaucoup moins forte pour la réduction, puisque les $E_{\frac{1}{2}}$ du Zn (II) ou du Fe (II) obtenus en polarographie classique sont déplacés au maximum de 0,1V.

Dans le cas de systèmes irréversibles, tel que celui du fer, la diffusion de l'ion n'intervient plus. Par contre, la présence d'un film adsorbé modifie considérablement la distribution du potentiel à l'interface électrode-solution et a ainsi une forte influence sur la valeur du coefficient de transfert. Il peut arriver que celui-ci en soit augmenté, mais le plus généralement, sa valeur diminue ce qui entraîne de nouveau un aplatissement du pic (fig. 24). D'autre part, la constante de vitesse de la réaction électrochimique est également diminuée, provoquant un déplacement du potentiel E_m vers les potentiels positifs. On peut encore penser que l'étalement ne sera régulier que si le corps adsorbé est lui-même réparti de manière homogène à la surface de l'électrode. Dans le cas contraire, il est probable que la courbe prendra une allure tout à fait anormale et imprévisible.

II.1.2. Mise en évidence d'un phénomène d'adsorption au cours de la polarographie inverse du fer

Nous avons cherché à vérifier l'hypothèse d'une protection du fer sur l'électrode, par adsorption d'un composé de la solution au cours de la préélectrolyse. Pour cela, la solution étant agitée, nous avons polarisé l'électrode à un potentiel dit d'adsorption ($E_{ads} = -1,0$ V), aussi proche que possible du potentiel de préélectrolyse, mais suffisamment positif tout de même pour que la préélectrolyse ne puisse avoir lieu. Puis nous avons effectué la réduction du Fe (II) et la dissolution.

Cas des durées de préélectrolyse courtes:

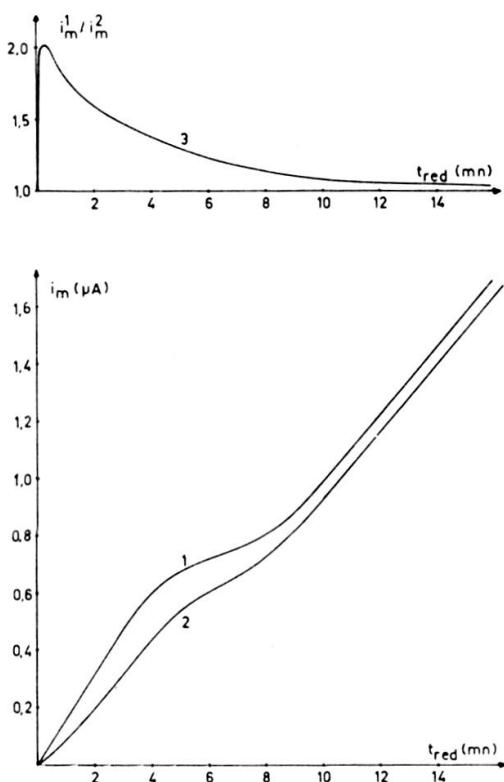


FIG. 43.

1. Courbe $i_m^1 = f(t_{red})$ avec adsorption préliminaire ($t_{ads} = 5$ mn).
2. Courbe $i_m^2 = f(t_{red})$ sans adsorption préliminaire ($t_{ads} = 0$ mn).
3. Influence de t_{red} sur le rapport i_m^1/i_m^2 .

Conditions opératoires:
 Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}): $4 \cdot 10^{-6}$ M
 v : 20 mV/s
 Température: 20 °C
 Préélectrolyse: à -1,5 V.

Deux courbes $i_m = f(t_{red})$ pour lesquelles la durée d'adsorption (t_{ads}) était de 0 mn et 5 mn respectivement, sont données à la figure 43. La protection par adsorption prend une grande importance lorsque le temps de préélectrolyse est court (inférieur à 5 mn dans ce cas): c'est ainsi que le pic peut doubler de hauteur pour une préélectrolyse de 30 s. Par contre, lorsque le temps de préélectrolyse est long par rapport à la durée d'adsorption, celle-ci a une influence négligeable. La comparaison des courbes 1 et 2 laisse supposer que, le Fe° est protégé sur la goutte de mercure par un film qui se forme au cours de la préélectrolyse. Il s'en suit qu'en diminuant le temps de préélectrolyse on diminue aussi l'effet de protection et par conséquent la hauteur du pic.

Cas des temps de préélectrolyse longs:

L'expérience précédente ne permet pas de savoir si l'influence négligeable de l'adsorption, dans le cas des longues préélectrolyses est due au fait que le rapport

t_{ads}/t_{red} est lui-même faible, ou s'il intervient un processus différent de celui que l'on observe pour les préélectrolyses courtes. Pour comparer l'influence de l'adsorp-

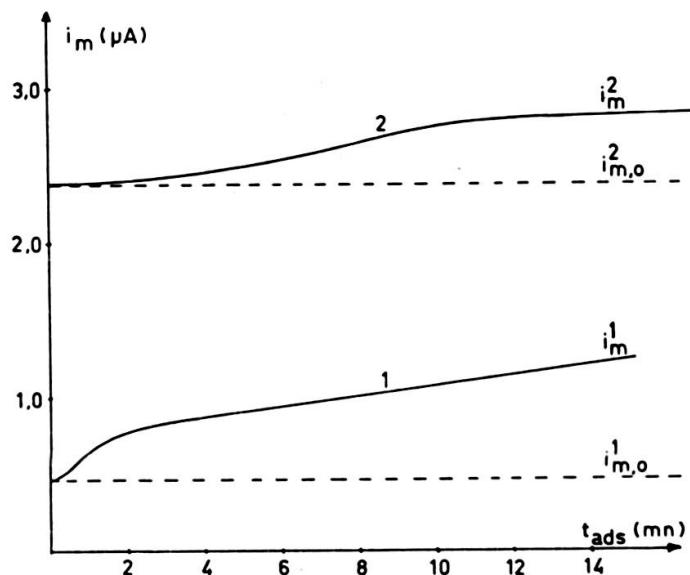


FIG. 44. — Influence de t_{ads} sur le courant i_m du pic de dissolution, dans le cas où $t_{red} = 2$ mn (1) et où $t_{red} = 12$ mn (2) ($i_{m,0}$ = valeur de i_m pour $t_{ads} = 0$ mn).

Conditions opératoires:

| | | | |
|----------------------|---------------------|----------------------|----------|
| (Fe ⁺²): | $4 \cdot 10^{-6}$ M | Vitesse de balayage: | 20 mV/s |
| Electrolyte: | KSCN 2 M | Préélectrolyse: | à -1,5 V |
| Température: | 20 °C | E_{ads} : | -1,0 V |
| pH: | 7,2 | | |

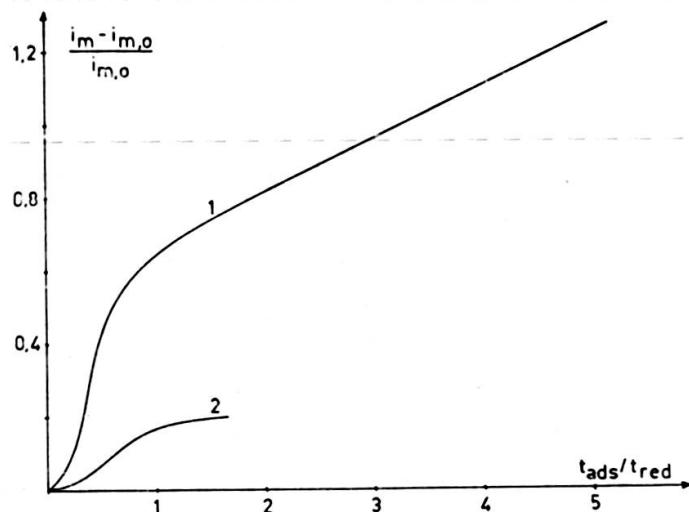


FIG. 45. — Influence de t_{ads} sur l'augmentation du courant i_m , dans le cas où $t_{red} = 2$ mn (1) et où $t_{red} = 12$ mn (2).

Conditions opératoires: voir figure 44.

tion dans les cas de temps de préélectrolyse longs et courts, nous avons tracé les courbes $i_m = f(t_{ads})$ pour les valeurs de t_{red} de 2 et 12 mn respectivement.

Les figures 44 et 45 montrent que l'adsorption exerce toujours une certaine influence quelle que soit la durée de préélectrolyse et que cette influence commence à se faire sentir de manière sensible lorsque $t_{ads}/t_{red} \geq 0,5$. Mais la figure 45 prouve que, à rapport t_{ads}/t_{red} égal, cette influence est beaucoup plus faible dans le cas des préélectrolyses longues. Il est donc certain que, si ce phénomène d'adsorption, dit simple, d'un corps en solution joue un rôle important lorsque la préélectrolyse est courte, cette action est beaucoup moins importante lorsque la durée de réduction est suffisamment grande.

Au vu des résultats précédents, on peut interpréter l'allure de la courbe $i_m = f(t_{red})$ de la manière suivante:

Lorsque t_{red} est très court, la quantité de corps adsorbé, Q_{ads} , à l'électrode est faible et la protection mauvaise.

Lorsque t_{red} augmente, Q_{ads} croît, la protection s'améliore, et la hauteur du pic de dissolution croît en valeur relative par rapport au cas précédent.

Q_{ads} tendant asymptotiquement vers une valeur constante, si l'on considère que l'isotherme de Langmuir est respecté, alors que la quantité totale de fer réduit Q_{Fe} croît linéairement avec t_{red} , il arrive un moment où la protection du Fe par le corps adsorbé n'est plus suffisante, le rapport Q_{Fe}/Q_{ads} devenant trop élevé. La hauteur du pic tend alors vers une valeur approximativement constante, représentant la dissolution du Fe protégé.

D'après cette théorie, le courant devrait tendre asymptotiquement vers une valeur limite dépendant de la quantité de corps protecteur adsorbé sur l'électrode. Le nouvel accroissement de la courbe $i_m = f(t_{red})$ pour des durées de préélectrolyse longues laisse supposer qu'il intervient alors une autre réaction superposée au processus d'adsorption simple décrit ci-dessus, et aboutissant également à une protection du Fe^0 sur l'électrode. Nous ne nous occuperons dans la suite de ce chapitre que du premier processus.

Notons que la valeur limite de t_{red} pour laquelle i_m commence à tendre vers une valeur maximum dépend considérablement de la concentration. L'explication que nous avons donnée ci-dessus permet également d'interpréter cette constatation: dans une même solution, et pour un même t_{red} , Q_{ads} est constant, mais Q_{Fe} croît avec (Fe^{+2}) . Le temps pour lequel le rapport Q_{Fe}/Q_{ads} atteint sa valeur limite est donc d'autant plus court que la concentration de Fe (II) est plus élevée. Pour des durées supérieures, le rapport Q_{Fe}/Q_{ads} reste approximativement constant. Il s'ensuit que la hauteur du pic de dissolution ne dépasse pas une valeur maximum indépendante de la concentration de Fe (II)

Influence de l'adsorption sur le potentiel E_m du pic:

Nous avons vu (ch. VI, II.1.) que le potentiel du pic a généralement tendance à être d'autant plus positif que le film adsorbé à l'électrode est plus dense. Or la

figure 46 montre que le potentiel du pic de dissolution se déplace en effet vers les potentiels positifs lorsque la durée d'adsorption ou de préélectrolyse croît.

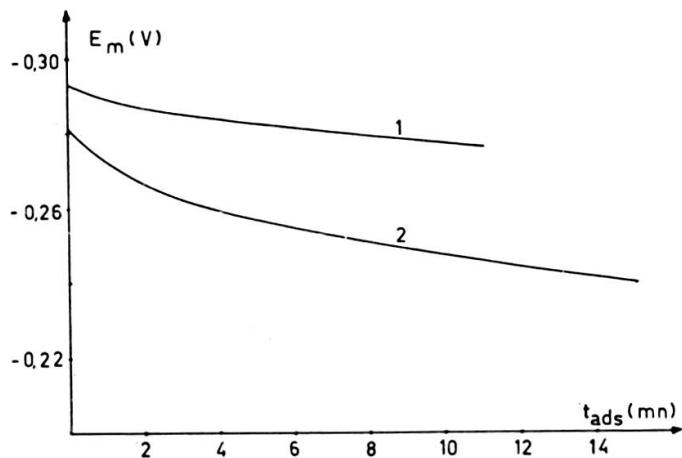


FIG. 46. — Influence de la durée d'adsorption sur le potentiel du pic de dissolution.
Conditions opératoires: voir figure 44.
1. $t_{red} = 2$ mn. 2. $t_{red} = 12$ mn.

II.2. EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR L'ALLURE DU PIC DE DISSOLUTION

II.2.1. Vitesse de balayage

Nous avons noté au chapitre IV.II que le potentiel initial du balayage anodique avait une certaine influence sur l'allure du pic de dissolution. Cet effet est particulièrement visible si l'on compare les figures 23 et 47 qui reflètent toutes deux l'influence de la vitesse de balayage sur i_m , $b_{\frac{1}{2}}$ et E_m . Mais dans le cas de la figure 23, le balayage anodique débute à $-1,2$ V, alors que dans celui de la figure 47 le potentiel initial est $-0,4$ V. Il est évident que, dans le premier cas, la durée s'étendant entre le début du balayage et l'apparition du pic est passablement plus longue que dans le second. Or durant ce laps de temps, il peut se produire une certaine désorption du film adsorbé pendant la préélectrolyse, la diminution de l'épaisseur de ce film conduisant à l'obtention de pics plus étroits et allongés, et de potentiels E_m moins positifs. Cette explication permet de comprendre:

pourquoi, sur la figure 47, la relation $\log i_m = f(\log v)$ n'atteint jamais la pente théorique de 1,0, et qu'elle commence à tendre vers une pente de 0,5 pour des valeurs de v beaucoup plus faibles que dans le cas de la figure 23.

pourquoi la largeur du pic croît beaucoup plus vite que ne le prévoit la théorie lorsque la vitesse de balayage atteint des valeurs élevées.

pourquoi le rapport $E_m/\log v$ est beaucoup plus élevé que celui que l'on peut calculer théoriquement. Ce phénomène provoque, comme nous l'avons exposé au

chapitre IV.IV.2 une erreur importante dans la mesure du produit $\beta \cdot n_\beta$ par la méthode de Nicholson et Schain.

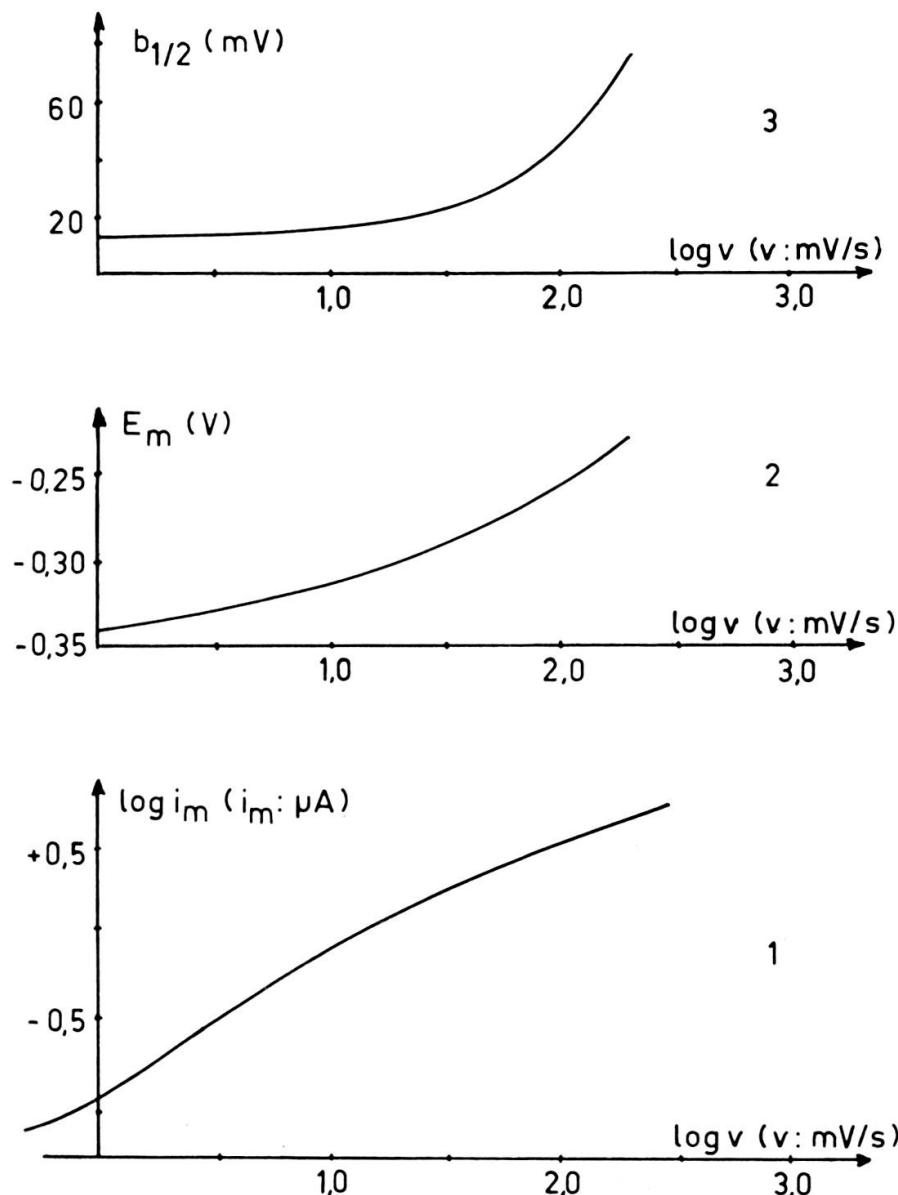


FIG. 47. — Influence de la vitesse de balayage sur i_m (1), E_m (2) et $b_{1/2}$ (3).
Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| (Fe^{+2}): | $7,2 \cdot 10^{-6}$ M |
| Préelectrolyse: | 3 mn à $-1,5$ V |
| Surface de l'électrode: | $2,55 \text{ mm}^2$ |
| Température: | 20 °C. |

II.2.2. Influence du phénomène d'adsorption sur le rapport i_m/Q_{ox} ainsi que le potentiel E_m du pic de dissolution

L'étude de i_m/Q_{ox} et de E_m en fonction de t_{red} , (Fe^{+2}) et E_{red} doit nous permettre de vérifier les hypothèses que nous avons faites pour expliquer les courbes repré-

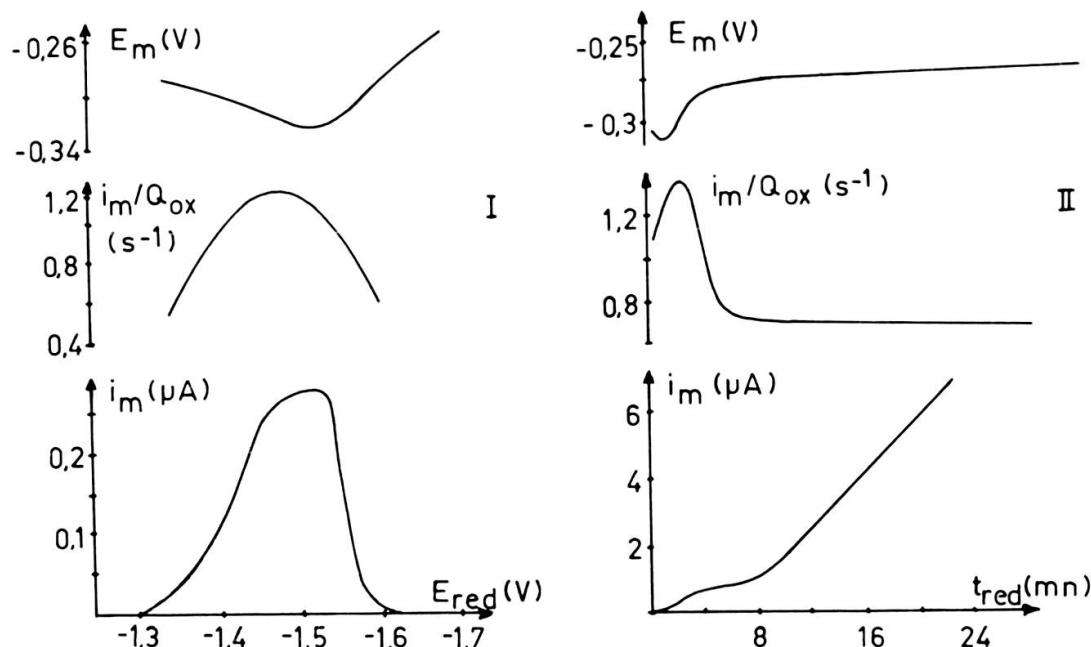


FIG. 48. — Variation de i_m / Q_{ox} , E_m et i_m en fonction de E_{red} , t_{red} et (Fe^{+2}) .

| | t_{red} | E_{red} | (Fe^{+2}) |
|-----|-----------|-----------|-----------------------|
| I | 2 mn | — | $7,2 \cdot 10^{-6} M$ |
| II | — | $-1,5 V$ | $3,6 \cdot 10^{-6} M$ |
| III | 3 mn | $-1,5 V$ | — |

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
Température: 20 °C

Surface de l'électrode: 0,86 mm²
Vitesse de balayage: 25 mV/s.

sentant i_m en fonction de chacune de ces variables, i_m/Q_{ox} étant d'autant plus élevé, et E_m d'autant plus négatif que le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} est plus faible.

La figure 48.II montre que, comme nous le pensions, (ch. VI.II.1.2) le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} , d'abord élevé, atteint une valeur minimum pour une durée de préélectrolyse située immédiatement avant le palier de la courbe. Pour des durées de préélectrolyse longues, le rapport augmente rapidement pour rester ensuite constant. Cette constatation s'accorde bien avec l'hypothèse d'une réaction secondaire différente du phénomène d'adsorption simple.

La courbe 48.III montre que le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} passe également par un minimum lorsque la concentration de Fe^{+2} croît. Cette constatation est également normale: la durée de préélectrolyse étant ici constante, la valeur de Q_{ads} reste constante. Par contre Q_{Fe} croît, ce qui fait diminuer la valeur de Q_{ads}/Q_{Fe} . Lorsque la concentration de Fe^{+2} est élevée, le rapport augmente à nouveau, probablement parce que la protection du fer réduit n'est pas suffisante et qu'il se produit, là aussi une réaction secondaire, sans doute la même que précédemment.

Enfin, sur la figure 48.I on constate également un minimum pour le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} . Il est très probable que la valeur de Q_{ads} varie peu avec le potentiel de préélectrolyse, alors que Q_{Fe} augmente considérablement jusqu'à $-1,5$ V. On observe donc une diminution du rapport Q_{ads}/Q_{Fe} . Pour des potentiels plus négatifs il se produit, nous l'avons vu (ch. V.III.2) une oxydation du Fe^0 sur l'électrode, conduisant à la formation de $Fe(OH)_3$ qui augmente le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} .

II.3. Etude comparative des pics situés à $-0,2$ V et $-0,3$ V

L'influence du potentiel de préélectrolyse sur le courant maximum du pic de dissolution de potentiel $-0,3$ V est visible sur la figure 49.1. Mais lorsque la concentration de $Fe(II)$ dépasse 10^{-5} M, il apparaît également un pic de potentiel $E_m = -0,2$ V. Nous avons étudié l'influence du potentiel de préélectrolyse dans des conditions telles que les deux pics apparaissent simultanément (fig. 49.1, 2).

Ce graphique montre que les deux courbes 1 et 2 sont semblables, la seule différence provenant d'un léger déplacement vers les potentiels négatifs. Ce comportement laisse supposer que, dans les deux cas, le Fe^0 est déposé à la surface de l'électrode, le déplacement sur l'échelle des potentiels provenant d'une différence de structure soit du film protecteur adsorbé, soit du métal déposé à l'électrode.

II.4. Interprétation des résultats

Les expériences ci-dessus mettent en évidence l'existence d'un phénomène d'adsorption qui se superpose à la réduction du $Fe(II)$ au cours de la préélectrolyse pour former un film protecteur du fer sur l'électrode. Nous avons montré, au moyen

de Al (III) dont l'action est très semblable à celle du corps actif se trouvant dans KSCN, que la substance adsorbée à l'électrode est vraisemblablement de nature

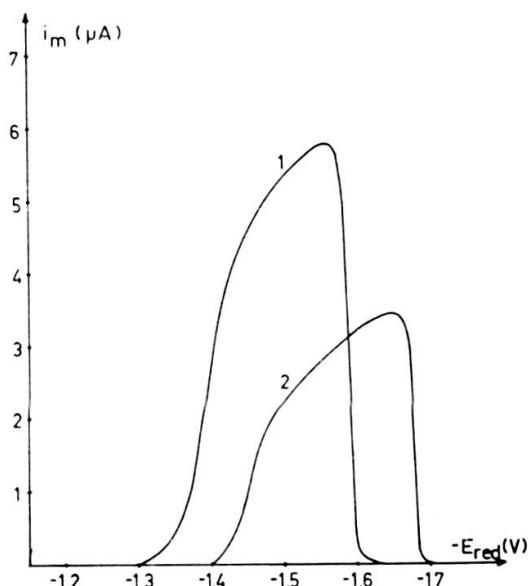


FIG. 49. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur les pics de $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2).

Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|------------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| (Fe ⁺²): | 5 . 10 ⁻⁵ M |
| Préélectrolyse: | 2 mn |
| Température: | 20 °C |
| Vitesse de balayage: | 20 mV/s |
| Surface de l'électrode: | 0,86 mm ² . |

colloïdale. Il nous fallait encore rechercher la nature exacte de ce composé. A ce sujet il est important de constater que l'apparition du pic à $E_m = -0,2$ V qui semble bien ne provenir que d'une modification de structure et non de nature du film protecteur, dépend essentiellement de la concentration de Fe⁺² en solution, et de la durée de préélectrolyse, c'est-à-dire, dans les deux cas, de la quantité de Fe⁰ se trouvant sur l'électrode. Or nous avons vu dans un chapitre précédent (ch. V.III) combien les réactions chimiques d'oxydation du Fe⁰ jouent un rôle important dans ce procédé d'analyse. L'oxydation du Fe⁰ produisant du Fe (II), il est logique de penser qu'en présence de traces d'oxygène dissous cette oxydation se poursuit jusqu'au Fe (III) lequel, étant donné la valeur du pH, voisine de 7, s'hydrolyse en Fe(OH)₃. Il se crée donc ainsi une particule colloïdale dont les propriétés d'adsorption sont effectivement très voisines de celles de Al(OH)₃. D'autre part, le KSCN 2 M contient, à la concentration de 10⁻⁶ M environ, une impureté de Fe (III) sous un état plus ou moins hydrolysé. Il est évidemment susceptible de s'adsorber à l'électrode et il est

donc tout à fait raisonnable de penser que, dans le cas des préélectrolyses courtes, ou des concentrations de Fe (II) faibles, la seule protection possible du fer est due à ce processus d'adsorption simple.

Cette protection du fer par un film de Fe(OH)_3 est d'ailleurs confirmée par plusieurs observations faites au cours de ce travail concernant en particulier les études sur l'oxydation du dépôt de fer. C'est ainsi, par exemple, (ch. V.III.1.1) que lorsque la concentration d'oxygène dissous croît, le courant de dissolution diminue tout d'abord considérablement pour tendre ensuite asymptotiquement vers une valeur constante. Ce comportement s'explique particulièrement bien si l'on considère que le produit d'oxydation, Fe(OH)_3 , forme autour de l'électrode un film protecteur qui empêche une oxydation ultérieure de Fe° .

Pour que l'hydroxyde ferrique puisse jouer le rôle que nous lui attribuons ici, il est évident qu'il ne doit pas se réduire au potentiel où s'effectue la préélectrolyse. Si l'on considère que ce corps est sous forme d'une dispersion colloïdale, ou même que le Fe (III) fait partie d'un hydroxocomplexe soluble, mais de poids moléculaire élevé (ch. VI.III.2) il est tout à fait plausible de penser que le potentiel red-ox de ce système est tel que la réduction n'est pas possible. D'ailleurs le fait que le Fe (III), une fois l'équilibre de la solution atteint, ne donne pas de pic d'oxydation en milieu neutre, est en accord avec cette hypothèse.

III. RÔLE DE L'HYDROXYDE FERRIQUE DANS L'OBTENTION D'UN PIC DE DISSOLUTION DU Fe°

III.1. *Influence de la température sur les courbes $i_m = f(t_{red})$*

Nous avons vu (ch. III.IV) que, pour un potentiel de préélectrolyse, une durée de préélectrolyse et une concentration de Fe (II) constante, l'augmentation de la température provoque successivement, sur le pic de dissolution :

une forte augmentation du courant, due à l'existence d'une réaction chimique
une diminution de ce courant reflétant l'existence d'un phénomène d'adsorption
une nouvelle et forte augmentation du courant due à l'apparition d'une réaction chimique compensant et au-delà, l'influence négative du phénomène d'adsorption.

Les courbes $i_m = f(t_{red})$ reflétant bien les deux phénomènes qui peuvent prendre naissance successivement sur l'électrode, adsorption simple et réaction chimique d'oxydation, nous avons étudié sur ces courbes l'influence de la température. Les résultats sont représentés à la figure 50. L'examen de ces courbes montre que les deux réactions secondaires supposées évoluent indépendamment l'une de l'autre. Lorsque i_m est régi par un processus d'adsorption simple (préélectrolyses courtes) l'augmentation de la température le fait augmenter, passer par un maximum, puis

diminuer. Ce comportement s'explique en considérant que le film protecteur ne commence à se désorber de manière importante qu'à partir de 40° C environ, provoquant ainsi une diminution du pic. Pour des températures inférieures, i_m augmente

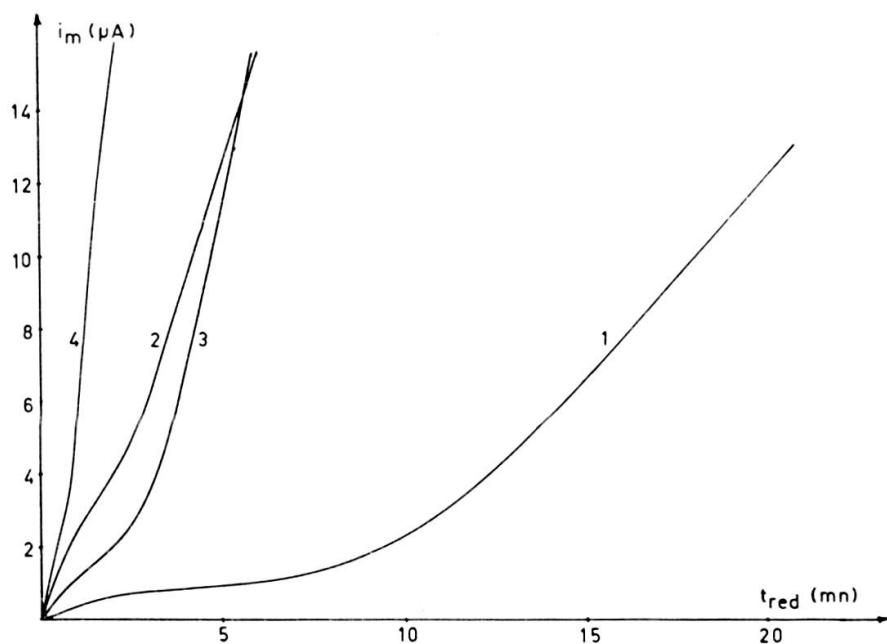


FIG. 50. — Influence de la température sur les courbes $i_m = f(t_{red})$.
1. 20 °C, 2. 40 °C, 3. 50 °C, 4. 70 °C.

Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|------------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| (Fe ⁺²): | 9 . 10 ⁻⁶ M |
| pH: | 7,2 |
| Vitesse de balayage: | 20 mV/s |
| Préelectrolyse: | -1,5 V |
| Surface de l'électrode: | 0,86 mm ² . |

avec T , parce que la réaction de réduction du Fe (II), dont la vitesse est régie par une réaction chimique antécédente (ch. V.I.4), est fortement influencée par la température. Par contre, la figure 50 montre clairement que le mécanisme intervenant lors de préelectrolyses longues se manifeste toujours plus considérablement lorsque la température augmente, indiquant que ce phénomène consiste, non plus en un processus d'adsorption simple, mais plus probablement en une réaction chimique. Lorsque la température est élevée ($T > 60^\circ \text{C}$), ce processus prend de plus en plus d'importance et finit par masquer les deux autres.

Tout en confirmant les hypothèses émises pour tenter d'expliquer l'allure de la courbe $i_m = f(t_{red})$, cette expérience permet également de mieux comprendre l'influence de la température sur le courant i_m , à durée de préelectrolyse constante. L'hypothèse que nous proposons suppose que deux réactions simultanées ont lieu à l'électrode:

1^o réduction de Fe (II) en Fe⁰

2^o selon la durée de préélectrolyse, la concentration de Fe (II), et T:

valeurs faibles: adsorption du Fe (OH)₃ présent en solution jusqu'à saturation de la goutte.

valeurs fortes: remplacement de cette adsorption lorsque le rapport Q_{ads}/Q_{Fe} est suffisant, par une réaction d'oxydation du Fe⁰ en Fe (II) puis Fe (OH)₃ qui reste adsorbé.

III.2. Influence du pH sur le courant maximum du pic

On a vu (ch. III.II.1) qu'en milieu KSCN 2 M, le courant i_m est maximum au pH 7,5, ce que nous avions expliqué par le fait qu'en pH acide la réduction simultanée du proton pouvait générer celle de Fe (II), et qu'en pH trop alcalin intervenait la réaction de précipitation de Fe (OH)₂. Nous avons toutefois fait remarquer que la courbe $i_m/Q_{ox} = f(\text{pH})$ (fig. 12) présente également un maximum, ce qui ne s'explique pas par les hypothèses précédentes.

Nous avons tracé à la figure 51 les courbes de précipitation de Fe (III) en fonction du pH, en présence et en l'absence de KSCN 2 M, en tenant compte de la complexation du Fe (III) par les ions OH⁻ et SCN⁻, et du produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique (PS = 10⁻³⁶ [13]).

$$(\text{Fe}^{+3})_{\text{soluble}} = 10^{-36} \cdot \alpha^{\text{Fe(III)}} / (\text{OH}^-)^3 \quad (\text{VI}, 3)$$

avec:

$$\alpha^{\text{Fe(III)}} = \frac{\text{concentration de Fe (III) sous toutes ses formes}}{\text{concentration de Fe (III) non complexé}} \quad [21] \quad (\text{VI}, 6)$$

En l'absence de KSCN:

$$\alpha^{\text{Fe(III)}} = \alpha_{\text{OH}}^{\text{Fe(III)}} = 1 + 10^{11.0} \cdot (\text{OH}^-) + 10^{21.7} \cdot (\text{OH}^-)^2 \quad (\text{VI}, 4)$$

En milieu KSCN 2 M:

$$\begin{aligned} \alpha^{\text{Fe(III)}} = \alpha_{\text{OH,SCN}}^{\text{Fe(III)}} = & 1 + 10^{11.0} \cdot (\text{OH}^-) + 10^{21.7} \cdot (\text{OH}^-)^2 \\ & + 10^{2.95} \cdot (\text{SCN}^-) + 10^{4.7} \cdot (\text{SCN}^-)^2 \\ & + 10^{6.1} \cdot (\text{SCN}^-)^3 + 10^{6.9} \cdot (\text{SCN}^-)^4 \\ & + 10^{6.92} \cdot (\text{SCN}^-)^5 \end{aligned} \quad (\text{VI}, 5)$$

Les valeurs des constantes cumulatives de stabilité données ici ont été tirées de [23]. D'autre part, nous n'avons pas tenu compte de la force ionique de la solution, cette étude n'étant que semi-quantitative. On voit, sur la figure 51 que, dans KSCN 2 M, et au pH 6,5-7 qui correspond au maximum du rapport i_m/Q_{ox} , le Fe (III), à la concentration à laquelle il se trouve en tant qu'impureté en solution, soit 10⁻⁶M environ, est à la limite de sa précipitation sous forme de Fe (OH)₃.

D'un autre côté, il faut noter que le Fe (III) forme avec les ions OH⁻ de nombreux complexes polynucléaires du type: Fe₂(OH)₂⁺⁴ ou Fe₃(OH)₄⁺⁵ [23]. Spiro [24] a même mis en évidence l'existence d'un complexe hydroxo-ferrique polycationique

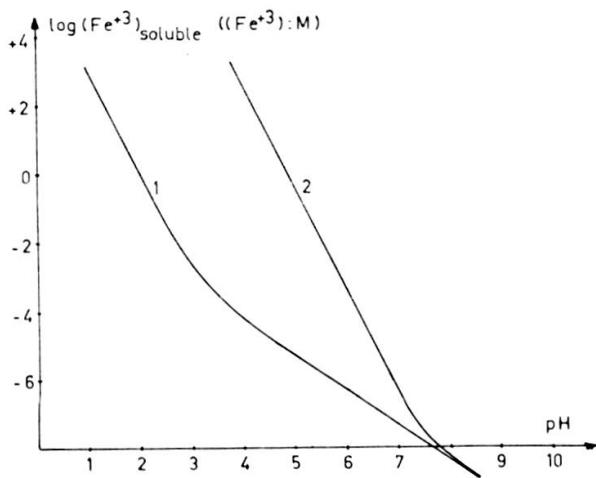


FIG. 51. — Courbes de solubilité de Fe (III) en l'absence de KSCN (1)

et dans KSCN 2 M (2).

1: équations (VI, 3) et (VI, 4).

2: équations (VI, 3) et (VI, 5).

de poids moléculaire $1,4 \cdot 10^5$ environ. Or Stumm et O'Melia [25] constatent qu'il existe plusieurs étapes de transition entre le complexe aquo-métallique libre de Fe (III) et la formation d'un précipité de Fe(OH)₃. Ces étapes intermédiaires comprennent la formation de complexes solubles, polynucléaires, par des réactions successives d'hydroxylation et de condensation. Aux valeurs de pH inférieures au point de charge nulle du précipité, les polymères hydroxo-métalliques positivement chargés prédominent. Pour les pH supérieurs, les hydroxo-complexes sont surtout anioniques. Finalement il se forme des complexes polymérisés insolubles, de taille indéterminée, que l'on englobe sous le nom d'hydroxyde ferrique.

Dans notre cas, il est donc très probable que le Fe (III) qui est à la limite de sa précipitation, se trouve en réalité sous forme d'hydroxo-complexes polynucléaires solubles de poids moléculaires relativement élevés, les conditions du milieu étant telles que la vitesse des étapes de transition est très ralentie. Or Stumm et O'Melia [25] indiquent bien que les composés polyhydroxylés polynucléaires ont une tendance toute particulière à être adsorbés. Ils donnent pour cela plusieurs raisons telles que, par exemple, la grosseur importante et l'hydratation faible de ces complexes, ainsi que la présence de nombreux groupes OH qui sont toujours fortement adsorbés sur des surfaces solides. Il est donc très vraisemblable que le film protecteur du Fe⁰ déposé à l'électrode au cours de la préélectrolyse soit en réalité composé non pas d'un véritable précipité de Fe(OH)₃ sous forme colloïdale, comme nous l'avons admis jusqu'ici, mais de complexes polynucléaires hydroxylés du Fe (III). Ces

complexes ont en effet la possibilité de se polymériser facilement par condensation pour former un film homogène sur l'électrode. Mais il est certain d'autre part, que lorsque l'évolution de ces complexes, qui sont, nous le rappelons, des formes de transition, est trop avancée vers la formation d'un précipité, le film protecteur devient plus épais et se répartit de manière moins homogène sur l'électrode gênant considérablement la dissolution électrochimique de Fe° . Remarquons aussi que la formation d'un film protecteur à partir de Al (III) est très compréhensible, Stumm et O'Melia indiquant en effet que, en ce qui concerne la formation de complexes polynucléaires hydroxylés, le Fe (III) et l'Al (III) ont des comportements très voisins.

III.3. *Influence des complexants de Fe (III) sur le pic de dissolution*

Pour étayer l'hypothèse précédente, concernant la structure du film protecteur, nous avons étudié l'influence de différents agents complexants du Fe (III), ceux-ci modifiant la structure des complexes hydroxylés de cet ion, et du même coup l'allure du pic de dissolution. Nous avons calculé l'importance de la complexation du Fe (III) au moyen du facteur $\alpha^{\text{Fe(III)}}$ qui permet de tenir compte de tous les agents complexes en solution, et qui est défini par la relation VI, 6 (ch. VI.III.2). La forme active du Fe (III) est la forme non complexée $(\text{Fe}^{+3})_1$ mais seule la concentration totale $(\text{Fe}^{+3})_t$ est connue. On remplacera donc dans les équations la valeur de $(\text{Fe}^{+3})_1$, par l'expression $(\text{Fe}^{+3})_t/\alpha^{\text{Fe(III)}}$.

III.3.1. *Etude théorique de l'action des complexants*

Dans cette étude nous ne tiendrons compte que de l'action du Fe (III) se trouvant au sein de la solution, le comportement du Fe (III) situé à l'interface mercure-solution étant trop complexe pour faire l'objet d'une étude théorique. D'autre part, nous supposons ici que les hypothèses émises plus haut concernant l'action du Fe (III) de la solution sont valables. Nous verrons ultérieurement dans quelle mesure l'expérience concorde avec les calculs.

L'action du Fe (III) présent au sein de la solution se manifeste de deux façons: d'une part une action oxydante de la part du Fe^{+3} libre, et d'autre part une action de protection du dépôt de Fe° par les hydroxo-complexes du Fe (III). Les constantes de ces complexes polynucléaires ne nous étant pas connues, nous assimilerons le film protecteur à une couche de Fe(OH)_3 . D'autre part, nous avons assimilé les activités des ions en solution à leur concentration, cette approximation étant très valable par rapport aux précédentes.

III.3.1.1. *Réaction d'oxydation*

L'oxydation du Fe° par Fe^{+3} s'écrit:



En admettant que les deux couples $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ et $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0$ sont réversibles :

$$E_1 = E_o^{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left[\frac{(\text{Fe}^{+3})_t \cdot \alpha^{\text{Fe}^{+2}}}{(\text{Fe}^{+2})_t \cdot \alpha^{\text{Fe}^{+3}}} \right] \quad (\text{VI}, 7)$$

$$E_2 = E_o^{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{(\text{Fe}^{+2})_t}{\alpha^{\text{Fe}^{+2}}} \right] \quad (\text{IV}, 8)$$

Dans l'équation (VI, 8) nous avons admis que l'oxydation porte sur des « grains » de Fe^0 désorbés de l'électrode dont l'activité est prise égale à 1, ces « grains » métalliques pouvant être considérés comme purs.

Posons :

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (\text{VI}, 9)$$

En combinant les équations (VI, 7), (VI, 8) et (VI, 9) on obtient, la valeur de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}}$ pour laquelle cette oxydation est encore possible :

$$\log (\alpha^{\text{Fe}^{+3}}) = \log \left[\frac{(\text{Fe}^{+3})_t \cdot (\alpha^{\text{Fe}^{+2}})^{3/2}}{(\text{Fe}^{+2})_t^{3/2}} \right] - \frac{F \cdot (\Delta E + E_o^{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0} - E_o^{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}})}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (\text{VI}.10)$$

Pour que la réaction (V, 9) soit possible, il faut en pratique que $\Delta E \geq 0,2$ V, et comme, d'autre part : $E_o^{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0} = -0,44$ V et $E_o^{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = +0,77$ V, et pour $T = 20^\circ\text{C}$, on en tire l'inégalité (VI, 11) :

$$\log (\alpha^{\text{Fe}^{+3}}) \leq 16,7 + \log \left[\frac{(\text{Fe}^{+3})_t}{(\text{Fe}^{+2})_t^{3/2}} \right] + \log (\alpha^{\text{Fe}^{+2}})^{3/2} \quad (\text{VI}, 11)$$

Appelons $\alpha_{\max}^{\text{Fe}^{+3}}$ la valeur limite de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}}$ pour laquelle l'oxydation est encore possible. On voit que si $(\text{Fe}^{+3})_t = (\text{Fe}^{+2})_t = 2 \cdot 10^{-6}$ M, et que le Fe^{+2} n'est pas complexé ($\alpha^{\text{Fe}^{+2}} = 1$), on a :

$$\alpha_{\max}^{\text{Fe}^{+3}} = 10^{19,6}$$

ce qui indique une complexation très forte. Thermodynamiquement, l'oxydation du Fe^0 par le Fe^{+3} est donc presque toujours spontanée.

III.3.1.2. Réaction de précipitation

De l'équation (VI, 3) (ch. VI.III.2) on peut tirer la valeur de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}}$ nécessaire pour que la précipitation ne puisse avoir lieu :

$$\log (\alpha^{\text{Fe}^{+3}}) \geq 3 \text{ pH} + \log ((\text{Fe}^{+3})_t) - 6 \quad (\text{VI}, 12)$$

Si α_{\min}^{Fe+3} est la valeur minimum de ce facteur, nécessaire pour empêcher la précipitation, on peut calculer que, au pH = 7 et pour $(Fe^{+3})_t = 2.10^{-6}$ M :

$$\alpha_{\min}^{Fe+3} = 10^{9,3}$$

Si, comme nous l'avons vu au chapitre VI.III.2, l'apparition des complexes poly-nucléaires de Fe(III) n'a lieu que dans les conditions limites de la précipitation du Fe(OH)₃, ce n'est qu'au voisinage de cette valeur de α_{\min}^{Fe+3} qu'il sera possible d'obtenir un film protecteur sur l'électrode.

Le schéma de la figure 52 montre que ces deux réactions possibles du Fe⁺³, oxydation et précipitation, définissent quatre types de comportement de la solution, en fonction de la plus ou moins grande complexation du Fe⁺³ qui s'y trouve :

dans le secteur A, les deux réactions, précipitation et oxydation, sont possibles. Mais, du fait que la précipitation conduit à la formation d'un film protecteur sur l'électrode, l'oxydation est inhibée. Par contre, les conditions du milieu sont telles que l'hydrolyse de Fe⁺³ conduit rapidement à la formation d'un précipité de Fe(OH)₃ formant sur l'électrode un film épais qui a tendance à étaler ou à inhiber totalement le pic de dissolution.

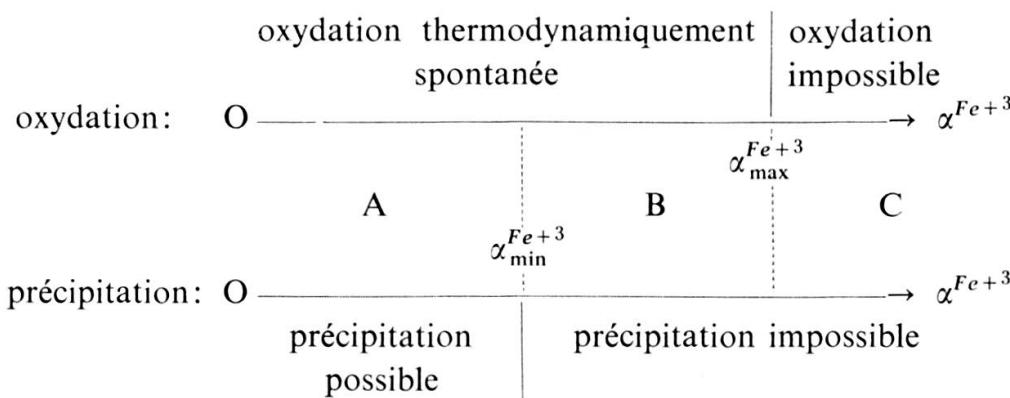


FIG. 52. — Domaines de réactivité du Fe⁺³ en fonction de son degré de complexation.

au voisinage de α_{\min}^{Fe+3} par contre, le film peut être constitué de complexes poly-nucléaires du fer, assurant une bonne protection du Fe⁰ et ne gênant pas sa dissolution.

dans le secteur B la précipitation n'a plus lieu, mais l'oxydation reste possible : il doit donc y avoir disparition du pic du fer, puisque le film protecteur n'existe plus.

enfin, dans le secteur C, aucune des deux réactions n'est possible. L'apparition d'un pic de dissolution n'est alors possible que si le Fe⁰ est suffisamment adsorbé à l'électrode. Il faut cependant remarquer que l'étude de ce secteur ne peut se faire qu'en présence d'un complexant fort du Fe⁺³ ($\alpha^{Fe+3} > 10^{20}$) et très faible du Fe⁺² ($\alpha^{Fe+2} \approx 1$) afin de ne pas modifier la réaction de réduction de ce dernier. Or, à notre connaissance, un tel complexant n'existe pas.

III.3.2. Etude pratique de l'action des complexants sur le pic situé à -0,3 V

III.3.2.1. Influence du degré de complexation de Fe^{+3} sur le courant i_m

Complexation par les ions F^-

Notre choix s'est porté tout d'abord sur l'ion F^- , qui ne complexe pratiquement pas Fe^{+2} ($\alpha_{\text{F}^-}^{\text{Fe}^{+2}} = 10^{1,5}$, pour $(\text{F}^-) = 1 \text{ M}$), mais qui permet par contre de complexer Fe^{+3} jusqu'à $\alpha_{\text{F}^-, \text{OH}^-}^{\text{Fe}^{+3}} = 10^{12}$, comme on peut le voir sur la figure 53, obtenue en calculant $\alpha_{\text{F}^-, \text{OH}^-}^{\text{Fe}^{+3}}$ par les équations:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{F}^-, \text{OH}^-}^{\text{Fe}^{+3}} &= 1 + 10^{11,0} (\text{OH}^-) + 10^{21,7} (\text{OH}^-)^2 + 10^{5,2} (\text{F}^-) \\ &\quad + 10^{9,2} (\text{F}^-)^2 + 10^{11,9} (\text{F}^-)^3\end{aligned}\quad (\text{VI}, 13)$$

$$(\text{F}^-) = (\text{F}^-)_t / (1 + 10^{-3,1} (\text{H}^+)) \quad (\text{VI}, 14)$$

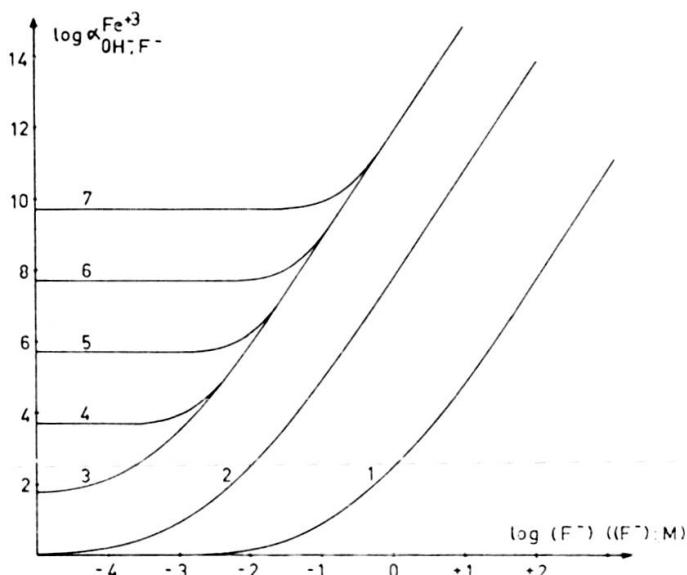


FIG. 53. — Variation du degré de complexation de Fe^{+3} en fonction de la concentration de F^- .

- | | |
|-----------|------------|
| 1. pH = 0 | 5. pH = 6 |
| 2. pH = 2 | 6. pH = 7 |
| 3. pH = 4 | 7. pH = 8. |
| 4. pH = 5 | |

Pour cette expérience nous avons effectué la préélectrolyse à partir de Fe^{+3} , de manière à connaître avec exactitude sa concentration en solution. D'autre part, nous avons utilisé comme électrolyte $\text{NaI } 10^{-2} \text{ M}$, afin d'éviter les impuretés toujours présentes dans $\text{KSCN } 2 \text{ M}$, et de travailler dans un milieu ne favorisant pas, à priori, l'obtention d'un pic de dissolution.

La relation entre la hauteur du pic de dissolution et le degré de complexation de Fe^{+3} par les ions F^- est représentée à la figure 54. L'allure de cette courbe confirme tout à fait l'hypothèse formulée ci-dessus concernant l'action du Fe^{+3}

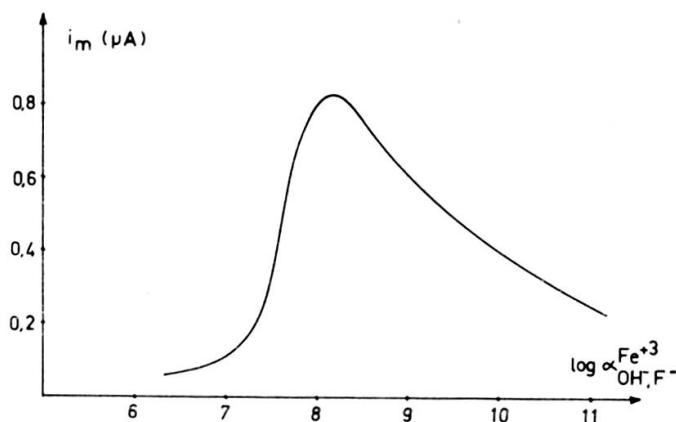


FIG. 54. — Influence de la complexation de Fe^{+3} sur la hauteur du pic de dissolution de Fe^0 .

Electrolyte: $\text{NaI } 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 6,0$
 $(\text{Fe}^{+3}): 9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $v = 20 \text{ mV/s}$
Surface de l'électrode: $0,86 \text{ mm}^2$; $T = 20^\circ\text{C}$.

sur le pic de dissolution, puisque l'on obtient effectivement un courant i_m maximum pour une valeur de $\alpha_{\text{F}^-, \text{OH}^-}^{\text{Fe}^{+3}} = 10^8$. Or la valeur de $\alpha_{\min}^{\text{Fe}^{+3}}$ théorique calculée au moyen de l'équation (VI, 12) est de 10^7 dans nos conditions. L'ordre de grandeur de la valeur que nous avons trouvée pratiquement est donc acceptable. D'autres observations confirment également l'hypothèse ci-dessus: en particulier l'évolution de l'allure du pic de dissolution en fonction du temps, après chaque adjonction de F^- (figure 55). Cette évolution tend vers un aplatissement du pic pour les valeurs extrêmes de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}}$, alors qu'au contraire elle conduit à la formation d'un pic étroit et bien dessiné pour la valeur de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}} = 10^8$.

Nous avons également comparé l'allure du courant de dissolution de Fe^0 obtenu par réduction de $\text{Fe}(\text{II})$ dans $\text{NaI } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et dans $\text{NaI } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{NaF } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Le schéma de la figure 56 montre que ce courant présente dans les deux cas un maximum placé sur le mur d'oxydation du mercure. L'addition de $\text{Fe}(\text{III})$ en quantité équivalente à la concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ ne modifie en rien le courant de dissolution de Fe^0 dans le premier milieu, alors qu'au contraire, en présence de NaF , elle le transforme en un pic mieux séparé du mur d'oxydation du mercure.

Il faut cependant remarquer que l'utilisation de F^- comme complexant présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord la solubilité de NaF (seul fluorure alcalin suprapur livré par le commerce) ne permet pas de préparer des solutions plus concentrées que 1 M , c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de dépasser un degré de complexation de Fe^{+3} correspondant à $\alpha^{\text{Fe}^{+3}} = 10^{12}$, valeur malheureusement assez proche de $\alpha_{\min}^{\text{Fe}^{+3}}$. D'autre part, lorsque la concentration de F^- dépasse $0,5 \text{ M}$, l'attaque du

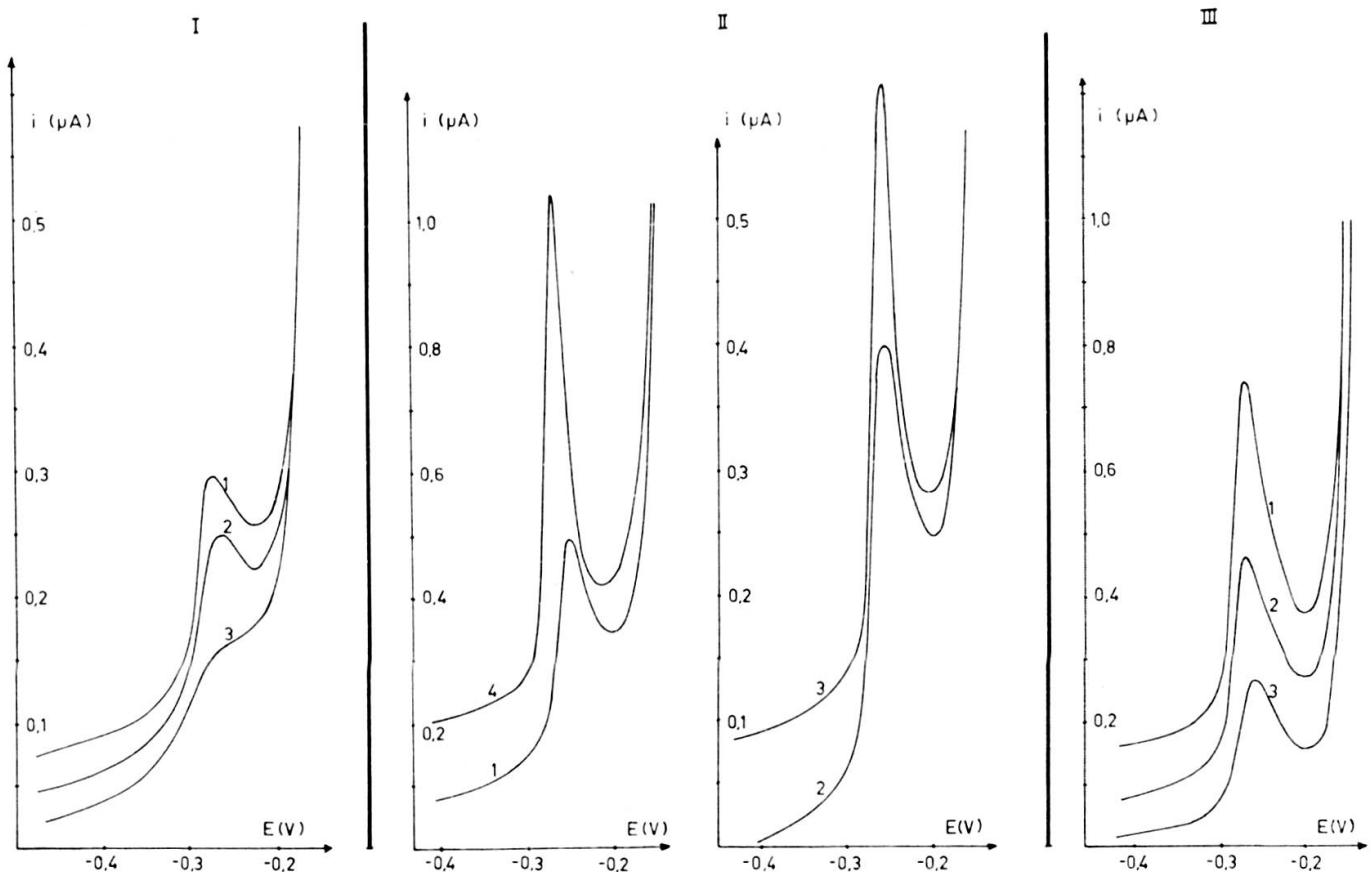


FIG. 55. — Influence de la concentration de F^- sur le pic de dissolution de Fe^0 .

Electrolyte: $NaI 10^{-2}M$

(Fe^{+3}): $9 \cdot 10^{-6}M$

Vitesse de balayage: 20 mV/s

Température: $20^\circ C$.

| | I | II | III |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| NaF: | $2,5 \cdot 10^{-2} M$ | $5 \cdot 10^{-2} M$ | $5 \cdot 10^{-1} M$ |
| pH: | 6,0 | 6,0 | 6,1 |
| $\log \alpha_{F^-, OH^-}^{Fe^{+3}}$ | 7,1 | 8,2 | 11,0 |
| Attente: | | | |
| 1. | 0 mn | 1. | 0 mn |
| 2. | 15 mn | 2. | 15 mn |
| 3. | 30 mn | 3. | 30 mn |

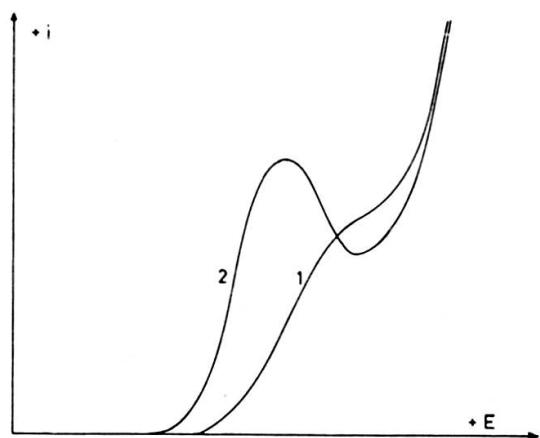


FIG. 56. — Schéma d'évolution du courant i_m du pic obtenu par réduction de Fe (II) dans NaI et $NaI + NaF$ par addition de Fe (III) dans chacun de ces deux milieux.

1. Allure du pic obtenu dans NaI , $NaI + NaF$ ou $NaI + Fe$ (III).
2. Allure du pic obtenu dans $NaI + NaF + Fe$ (III).

verre, et en particulier de la membrane de l'électrode de verre est suffisamment importante, même au pH 6-7, pour introduire dans la solution des quantités gênantes d'impuretés telles que Pb^{+2} par exemple. Enfin, le composé FeF_3 est assez peu soluble (solubilité = 1 g/l à 25° C, au pH = 7) ce qui pourrait également être à l'origine de la diminution du pic de dissolution pour des concentrations fortes de F^- . Nous avons donc réétudié ce phénomène avec un complexant plus pratique à manipuler: l'acétylacétone.

Complexation de Fe^{+3} par l'acétylacétone

Nous avons étudié l'action de ce complexant en milieu KSCN 2 M, milieu dans lequel le pic de dissolution est mieux dessiné, en utilisant Fe (II) comme dépolarisant. Il faut remarquer qu'en l'absence de tout autre complexant, Fe (III) est déjà complexé par l'ion SCN^- . Comme nous l'avons déjà vu (fig. 51) la concentration de Fe (III) présent en solution comme impureté est telle qu'au pH = 7,0, l'hydroxyde ferrique est à la limite de sa précipitation. Ce phénomène est également mis en évidence par les courbes de la figure 57 qui montrent que, jusqu'au pH = 7,0, $\alpha_{OH, SCN}^{Fe+3} = 10^{8,6}$, valeur proche de celle du α_{min}^{Fe+3} théorique calculé au chapitre VI.III.3.1.2. Ainsi s'explique que la présence de SCN^- à une concentration suffisante permette d'obtenir un pic de dissolution bien dessiné.

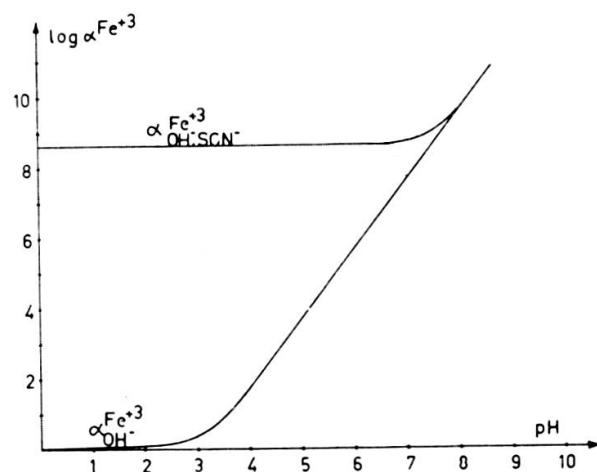


FIG. 57. — Variation de $\alpha_{OH, SCN}^{Fe+3}$ en fonction du pH.

(Valeurs calculées à partir de l'équation (VI, 5).)

Le milieu SCN^- , complexant par lui-même, ne permet pas l'étude du domaine de complexation A (fig. 52). Par contre les fortes constantes de stabilité des complexes Fe^{+3} – acétylacétone rendent possible l'étude du secteur B.

La variation du courant i_m en fonction de la concentration d'acétylacétone, L, (exprimée par la valeur du $\alpha_{OH, SCN, L}^{Fe+3}$ correspondant) est représentée à la figure 58,2

où l'on voit que, pour $\alpha_{OH,SCN,L}^{Fe+3} > 10^{9.5}$, la diminution du pic est très forte, comme nous l'avions supposé. D'autre part, la courbe 58,1 montre que $\alpha_{OH,SCN,L}^{Fe+2}$ ne devient sensible que lorsque $\alpha_{OH,SCN,L}^{Fe+3} > 10^{15}$. Dans les conditions de cette expérience, il est donc certain que l'action de l'acétylacétone a bien porté sur les impuretés de Fe (III) du KSCN, et non sur la réaction de réduction de Fe (II).

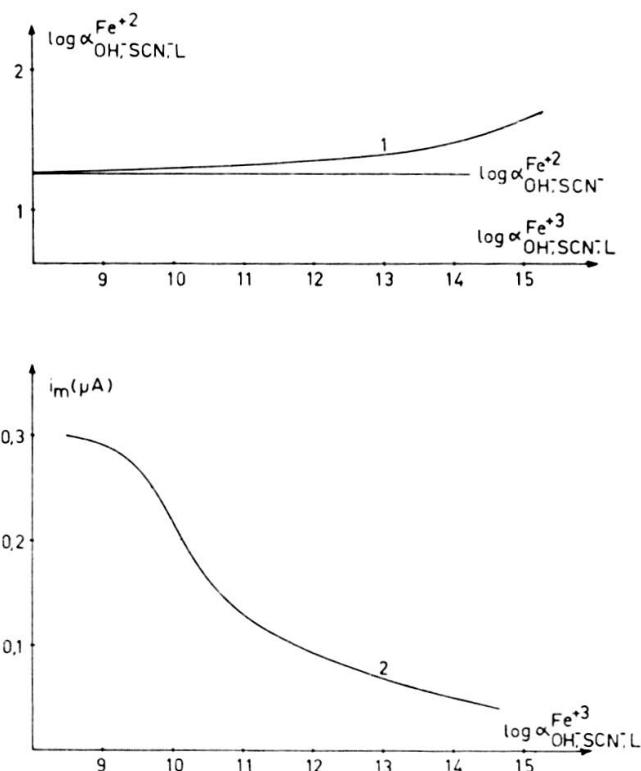


FIG. 58.

1. Influence de la concentration d'acétylacétone sur la complexation de Fe (II).
 2. Influence du degré de complexation de Fe (III) sur le pic de dissolution du Fe^0
- | | |
|-------------------------|---------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| (Fe^{+2}) : | $4 \cdot 10^{-6} M$ |
| Température: | 20 °C |
| Surface de l'électrode: | 0,86 mm² |
| Vitesse de balayage: | 20 mV/s |
| Préelectrolyse: | 2 mn à -1,5 V. |

La complexation de Fe (II) par l'acétylacétone devenant importante lorsque $\alpha_{OH,SCN,L}^{Fe+3} > 10^{15}$, nous n'avons pu étudier le domaine de complexation C (fig. 52). D'autre part, aucun autre complexant du Fe (III) ne nous permet de dépasser la valeur de $\alpha^{Fe+3} = 10^{20}$ sans aussi complexer considérablement le Fe (II). Nous avons donc renoncé à entreprendre cette étude. Cependant, les expériences décrites au cours de ce paragraphe montrent assez combien l'obtention d'un pic de dissolution du fer est liée, dans nos conditions, à la présence de Fe (III) sous forme de complexes polynucléaires hydroxylés plus ou moins polymérisés. Ces composés ne se formant de manière stable que si l'on est proche de la précipitation de $Fe(OH)_3$, il est nécessaire, au pH 7 et pour une concentration de Fe (III) de l'ordre de $10^{-6} M$. que

le degré de complexation de cet élément ait, pour valeur approximative, $\alpha^{Fe+3} \cong 10^9$. Mais il est très probable aussi que l'électrolyte, outre son effet complexant sur Fe (III) ait une action sur la formation des complexes polynucléaires par sa nature et ses propriétés propres: charge, grosseur des ions, adsorbabilité, etc...

III.3.2.2. Influence du degré de complexation de Fe (III) sur l'allure de la courbe $i_m = f(t_{red})$.

Les expériences décrites jusqu'ici montrent assez clairement que, lorsque la concentration de Fe (II) en solution est suffisamment faible, et la préélectrolyse suffisamment courte, il se forme un film protecteur du Fe⁰ par adsorption sur l'électrode d'hydroxo-complexes du Fe (III). Nous avons cherché à savoir si, dans le cas de durées de préélectrolyse longues, le Fe (III) est également à la base de cette protection, comme nous l'avions supposé (ch. VI.II.4). Pour cela, nous avons tracé la courbe $i_m = f(t_{red})$ en milieu KSCN 2 M, en présence d'une concentration d'acétylacétone telle que $\alpha^{Fe+3} = 10^{10,1}$. La comparaison de cette courbe avec la courbe obtenue dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'acétylacétone (fig. 59) prouve que la complexation de Fe (III) exerce une action négative sur le pic de dissolution, non seulement en ce qui concerne le phénomène d'adsorption simple, mais aussi dans le cas de la réaction secondaire prenant naissance pour des durées de préélectrolyse longues, ce qui est en faveur de l'hypothèse énoncée au chapitre VI.II.4.

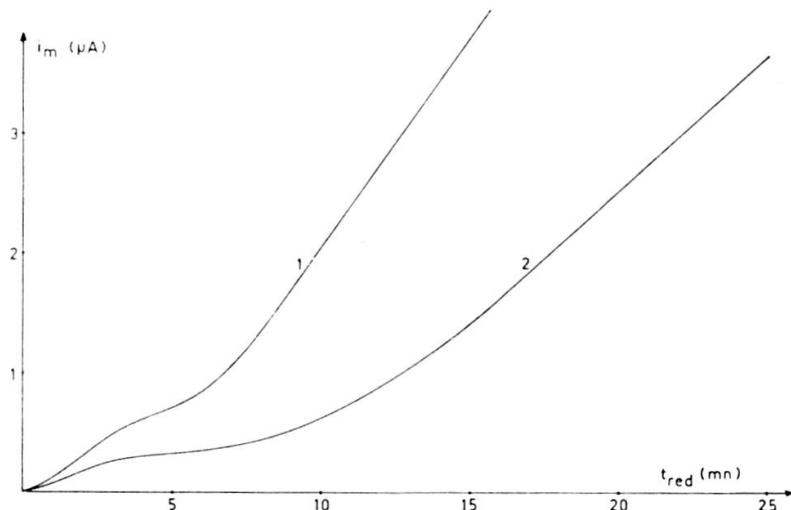


FIG. 59. — Courbes $i_m = f(t_{red})$ obtenues en l'absence (1) et en présence (2) d'acétylacétone ($5 \cdot 10^{-4}$ M).

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}) : $4 \cdot 10^{-6}$ M
 Température: 20 °C
 Vitesse de balayage: 20 mV/s
 Préélectrolyse: à -1,5 V
 Surface de l'électrode: 0,86 mm².

1. (acétylacétone) = 0 $\alpha_{OH, SCN}^{Fe+3} = 10^{8,7}$
2. (acétylacétone) = $5 \cdot 10^{-4}$ M; $\alpha_{OH, SCN, L}^{Fe+3} = 10^{10,1}$

III.3.3. Action des complexants de Fe (III) sur le pic de potentiel $E_m = -0,2 \text{ V}$

Nous avons vu (ch. VI.II.3) que la différence existant entre les pics de dissolution situés à $-0,3 \text{ V}$ et $-0,2 \text{ V}$ peut s'interpréter par une différence de structure du film protecteur, celui-ci étant plus compact dans le second cas. On peut en effet admettre que, là encore, le film est formé par un composé hydroxylé du Fe (III) mais constituant probablement une étape plus avancée vers la formation de Fe(OH)_3 .

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en étudiant le comportement de ce pic après addition de quantités croissantes d'acétylacétone. Comme dans le cas du pic à $E_m = -0,3 \text{ V}$ (fig. 58), nous avons observé une diminution du courant de dissolution, mais pour des valeurs de $\alpha^{\text{Fe}^{+3}}_{\text{OH}^- \text{SCN}^- \text{L}}$ nettement supérieures (fig. 60).

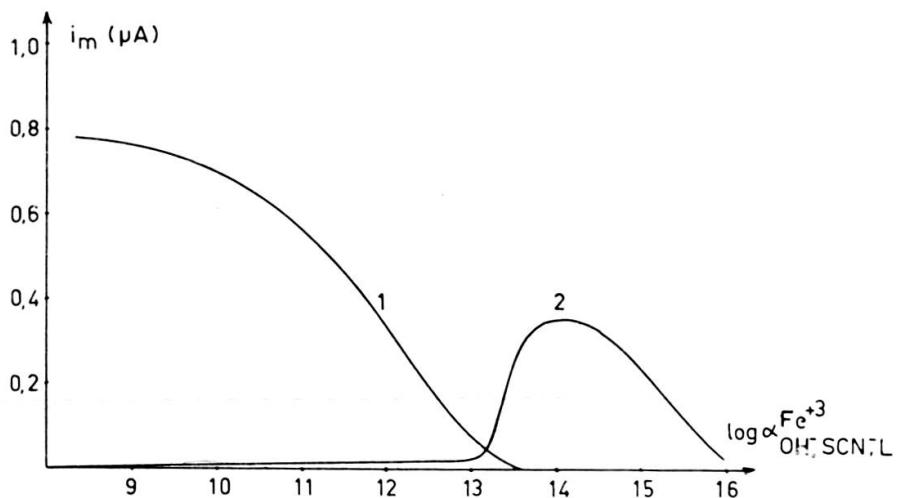


FIG. 60. — Influence du degré de complexation de Fe (III) sur le pic de potentiel $E_m = -0,2 \text{ V}$.

Conditions opératoires:

| | |
|-------------------------|-----------------------------|
| Electrolyte: | KSCN 2 M |
| (Fe^{+2}): | $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ |
| Température: | 20 °C |
| Vitesse de balayage: | 20 mV/s |
| Préelectrolyse: | 2 mn à $-1,5 \text{ V}$ |
| Surface de l'électrode: | 0,86 mm². |

1. Pic à $E_m = -0,2 \text{ V}$.
2. Pic à $E_m = -0,3 \text{ V}$.

Ce fait s'explique en effet assez bien si l'on considère que, comme nous l'exposions ci-dessus, l'édification du film protecteur s'effectue ici non pas à partir de Fe^{+3} présent en solution, mais au moyen de composés hydroxylés du Fe (III) plus ou moins polymérisés, produits directement à l'interface mercure-solution, par oxydation du Fe^0 déposé sur l'électrode. Le volume de solution concerné par ce

phénomène est alors très faible, et la concentration de Fe (III) y est beaucoup plus forte qu'au sein de la solution. Sa complexation nécessite donc également une concentration d'acétylacétone plus élevée.

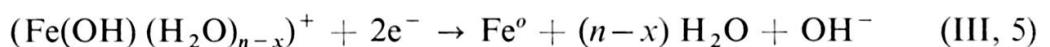
Il est d'autre part très intéressant de constater que, lorsque le degré de complexation du Fe (III) dépasse 10^{13} , le pic situé à $E_m = -0,2$ V disparaît pour faire place au pic de potentiel $E_m = -0,3$ V. Si on admet que la différence de potentiel existant entre ces deux pics ne provient que d'une différence de structure des films eux-mêmes, le fait que l'addition de quantités croissantes de complexant conduise au passage d'un pic à l'autre, et que ce passage ne s'effectue pas par un déplacement progressif du potentiel, semble alors montrer qu'ils n'existe que deux complexes hydroxylés du Fe (III) qui soient susceptibles de former un film protecteur de Fe° sur l'électrode, sans gêner sa dissolution. La moins bonne reproductibilité du pic situé à $-0,2$ V laisse supposer que, dans ce cas, le poids moléculaire du complexe hydroxoférrique correspondant est plus élevé que dans le cas du pic situé à $-0,3$ V.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

La polarographie inverse du fer est donc l'objet de plusieurs processus physiques ou chimiques qui réagissent les uns sur les autres de manière assez complexes. Nous avons cherché, dans ce travail, à en donner un aperçu semi-quantitatif, pour rendre plus facile, par la suite, la mise au point d'un dosage du fer par cette méthode.

De manière très schématique, les diverses étapes que nous avons pu mettre en évidence sont les suivantes:

une réduction de Fe (II) à l'électrode, régie très vraisemblablement par la réaction chimique décrite par Ivanof et Iofa[9]:



lorsque le potentiel n'est pas trop négatif, le Fe° ne pénètre pas à l'intérieur de la goutte de mercure, mais reste en surface. Le pic de dissolution correspondant à ce Fe° de surface est d'ailleurs seul susceptible de servir de base à une méthode de dosage.

la mise au point d'une méthode reproductible se complique cependant par suite de l'existence de deux réactions secondaires:

une oxydation du Fe° déposé sur l'électrode, par n'importe quel oxydant de la solution: H^+ , O_2 , ou cations suffisamment nobles tels que Pb^{+2} , Cu^{+2} , ou Fe^{+3} .

l'adsorption sur l'électrode d'un film formé très vraisemblablement de complexes hydroxylés polynucléaires de Fe (III). Ce film présente l'avantage de protéger le Fe° contre une oxydation par les oxydants de la solution. Mais, par contre, il est capable, si sa structure est trop grossière, d'empêcher l'apparition d'un pic de dissolution électrochimique du Fe° , ou, dans tous les cas, d'en diminuer considérablement la reproductibilité.

Comme on le voit, l'obtention d'un pic de dissolution par polarographie inverse d'une solution de fer n'est possible que si l'on arrive à former, autour de l'électrode, un film protecteur du dépôt de Fe° , de structure suffisamment fine pour ne pas gêner les processus de réduction, puis d'oxydation électrochimiques du fer, mais aussi suffisamment compact pour protéger le dépôt de Fe° contre l'action des agents oxydants de la solution. Il est évident que, pour la mise au point d'une méthode de dosage reproductible, la formation d'un tel film au moyen des complexes hydroxylés du Fe (III) n'est pas possible. Une méthode de dosage du fer par polarographie inverse sur goutte de mercure doit donc tenir compte des conditions suivantes:

l'utilisation d'un complexant du Fe (III) permettant d'éviter la formation d'hydroxyde ferrique au sein de la solution, ainsi qu'à l'interface électrode-solution.

Ce complexant, tel que l'acétylacétone, ne doit pas complexer le Fe (II) afin de ne pas rendre sa réduction plus difficile.

le choix d'un potentiel de préélectrolyse permettant la réduction du Fe^{+2} en Fe^0 , mais non la pénétration de ce métal à l'intérieur de l'électrode.

la recherche d'un corps susceptible de s'adsorber sur l'électrode de manière reproductible, et dans un intervalle de potentiel suffisamment étendu pour former un film protecteur valable. L'utilisation d'un tel corps peut d'ailleurs être remplacée par l'emploi de conditions de travail telles que toute oxydation du Fe^0 soit impossible.

Ces recherches feront l'objet d'un prochain travail. Il convient de remarquer en effet, que, malgré la difficulté importante résidant dans la facile oxydation du Fe^0 déposé sur l'électrode, la mise au point de cette méthode de dosage reste cependant intéressante par le fait que sa sensibilité lui permet de concurrencer les meilleures méthodes optométriques, et que, d'autre part, la sélectivité du pic d'oxydation correspondant est tout à fait remarquable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. BENEDEN, P. VAN et coll. *La tribune du Cebedeau*, n° 292, 152-6 (1968). « La mesure de l'attaque « immédiate » du fer par les eaux.»
2. BERZINS, T. et P. DELAHAY. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 555-9 (1953). « Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes.»
3. BRAINIA, K. Z. *Zhur. Analit. Khim.*, 18 (11), 1362-6 (1963). « Analyse polarographique par concentration.»
4. CAPPELAERE, M. *Thèse*, Paris (1960). « Contribution à l'étude de l'action des inhibiteurs organiques sur la corrosion du fer.»
5. GIERST, L. *Thèse d'agrégation*, Univ. Bruxelles (1958). « Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles.»
6. GRAHAME, D. *Chem. Rev.*, 41, 441 (1947). « The electrical double layer and the theory of electro-capillarity.»
7. HEYROWSKY, J. et J. KUTA. *Principles of Polarography*, Academic Press, N.Y. (1966).
8. HOAR, T. P. et coll. *J. Appl. Chem.* 3, 502-13 (1953). « The inhibition by quinolines and thioureas of the acid dissolution of mild steel.»
9. IVANOF et IOFA. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 137 (5), 1149-52 (1961). « Etude de la cinétique de l'électroréduction du fer sur électrode à goutte tombante.»
10. JANGG, G. et coll. *Metall.*, 16, 14-18 (1962). « Réaction de l'amalgame de fer avec une solution de sulfate ferrique.»
11. —— *Z. Metallkunde*, 49, 557-62 (1958). « Comportement de l'amalgame de fer vis-à-vis de la température.»
12. KEMULA, W. et coll. *Bull. Acad. Polon. Sciences*, Sér. des Sciences chim. géol. et géogr., VII (10), 729-35 (1959). « Application of the hanging mercury drop method to the study of formation of some metal amalgams.»
13. LANGE, N. A. *Handbook of chemistry*. Mc Graw-Hill Company, N.Y. (1961).
14. LIHL, F. Z. *Metallkunde*, 44, 160-6 (1953). « Recherche sur les amalgames des métaux Fe, Mn, Co, Ni, Cu.»
15. MARSCHALL, L. et coll. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3514-16 (1950). « The solubility of Iron in Mercury at 25-700°.»
16. MARTIN, E. et D. MONNIER. *Thèse*, Genève (1966). « Dosage de traces et submicrotraces de Mn par polarographie inverse.»
17. NICHOLSON, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 7-12 (1957). « Polarography of metallic monolayers.»
18. —— R. S. et I. SCHAIN. *Analyt. Chem.* 36 (4), 706-23 (1964). « Theory of stationnary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems.»
19. REINMUTH, W. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6358-60 (1957). « Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography.»
20. —— *Analyt. Chem.*, 33 (2), 187-9 (1961). « Theory of stripping voltammetry with spherical electrodes.»
21. RINGBOM. *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris (1967).
22. ROE, D. K. et coll. *Analyt. Chem.* 37 (12), 1503-6 (1965). « An equation for anodic stripping curves of thin mercury film electrodes.»
23. SILLEN, L. G. Stability constants of metal-ion complexes, *Special publication n° 17*, The chemical Society, London (1964).
24. SPIRO, T. G. et coll. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2721 (1966). « The hydrolytic polymerisation of Fe (III).»
25. STUMM, W. et coll. *J. Am. Water Works Association*, 60, 515-39 (1968). « Stoechiometry of coagulation.»
26. VRIES, W. T. DE et E. VAN DALEN. *J. Electroanal. Chem.* 8, 366-77 (1964). « Theory of anodic stripping voltammetry with a plane thin mercury film electrode.»
27. —— *J. Electroanal. Chem.* 9, 448-56 (1965). « Exact treatment of anodic stripping voltammetry with a plane mercury film electrode.»

Manuscrit remis le 5 février 1969.

TABLE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

Nous n'avons mentionné ici que les symboles fréquemment utilisés dans le texte. Les autres lettres sont définies dans le courant de l'exposé. D'autre part, les unités citées ici sont celles utilisées dans les diverses équations décrites au cours de ce travail.

| Symboles | Unités | Définitions |
|-------------------|--------------------|---|
| $b_{\frac{1}{2}}$ | V | Largeur du pic de dissolution obtenu en polarographie inverse, au courant $i_m/2$. |
| C_1 | M | Concentration ionique de Fe (II) minimum pour laquelle un maximum polarographique commence à apparaître sur la courbe de polarisation de cet élément. |
| C_o | M/ml | Concentration ionique de la forme oxydée d'un couple <i>ox-red</i> . |
| C_R | M/ml | Concentration, en solution ou dans l'électrode, de la forme réduite du même couple. |
| D_o | cm ² /s | Coefficient de diffusion de la forme oxydée du couple <i>ox-red</i> . |
| D_R | cm ² /s | Coefficient de diffusion de la forme réduite du couple <i>ox-red</i> . |
| E | V | Potentiel imposé à l'électrode indicatrice (généralement donné par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl). |
| E_{ads} | V | Potentiel imposé à l'électrode indicatrice pour lequel l'ion métallique n'est pas réduit, mais qui permet à une particule de la solution de s'adsorber sur l'électrode. |
| E_i | V | Potentiel initial du balayage anodique en polarographie inverse. |
| E_m | V | Potentiel correspondant au courant i_m sur le pic de dissolution obtenu en polarographie inverse. |
| E_{red} | V | Potentiel imposé à l'électrode pendant la préélectrolyse, en polarographie inverse. |
| E_o | V | Potentiel normal d'un couple <i>ox-red</i> . |
| $E_{\frac{1}{2}}$ | V | Potentiel de demi-vague d'une réaction électrochimique, en polarographie classique. |
| F | Cb | Constante de Faraday (=96500 Cb). |
| f_o | — | Coefficient d'activité de la forme oxydée d'un couple <i>ox-red</i> . |
| f_R | — | Coefficient d'activité de la forme réduite d'un couple <i>ox-red</i> . |
| h | cm | Hauteur de la colonne de mercure en polarographie classique. |
| i | A | Courant mesuré au temps t et au potentiel E . |
| i_a | A | Courant d'addition dû à un phénomène secondaire et s'additionnant au courant i_n en polarographie classique du Fe (II). |
| i_m | A | Courant maximum du pic de dissolution obtenu en polarographie inverse. |
| i_n | A | Courant produit par la réduction normale du Fe (II), en polarographie classique. |
| i_p | A | Courant de dissolution obtenu en polarographie inverse sur une électrode plane. |
| i_s | A | Facteur dit « de correction sphérique », à soustraire du courant i_p pour obtenir le courant de dissolution correspondant sur une électrode sphérique. |
| k | s ⁻¹ | Constante de vitesse d'une réaction électrochimique au potentiel E |
| k_o | s ⁻¹ | Constante de vitesse d'une réaction électrochimique au potentiel E_o |
| l | cm | Epaisseur du film de mercure dans lequel la forme réduite du couple <i>ox-red</i> est dissoute. |
| n | — | Nombre global d'électrons échangés au cours d'une réaction <i>ox-red</i> . |

| | | |
|-------------------|-------------------------|---|
| n_x | — | Nombre d'électrons échangés au cours de l'étape lente d'une réduction électrochimique. |
| n_p | — | Nombre d'électrons échangés au cours de l'étape lente d'une oxydation électrochimique. |
| p | cm | Distance entre l'électrode et le plan de moindre approche des ions adsorbés sur cette électrode. |
| PS | — | Produit de solubilité. |
| Q_{ads} | — | Nombre de moles du corps adsorbé sur l'électrode au potentiel E_{ads} , ou pendant la préélectrolyse. |
| Q_{Fe} | — | Nombre d'atomes de Fe déposés sur l'électrode pendant la préélectrolyse. |
| Q_{ox} | Cb | Quantité d'électricité utilisée pour la dissolution électrochimique du métal, en polarographie inverse. |
| Q_{red} | Cb | Quantité d'électricité utilisée pendant la préélectrolyse pour la réduction de l'ion métallique. |
| R | J/ ^o K. mole | Constante des gaz parfaits (=8,31). |
| r_o | cm | Rayon de la goutte de mercure servant d'électrode. |
| S | cm ² | Surface de la goutte de mercure servant d'électrode. |
| T | °K | Température. |
| t | s | Temps. |
| t_{ads} | s | Durée de l'adsorption effectuée au potentiel E_{ads} . |
| t_{red} | s | Durée de la préélectrolyse effectuée au potentiel E_{red} . |
| v | V/s | Vitesse de balayage linéaire de l'échelle des potentiels. |
| α | — | Coefficient de transfert électronique lors de la réduction de Fe (II). Concentration totale de Me^{+n} |
| α_L^{Me+n} | — | Concentration de Me^{+n} non complexé |
| β | — | Coefficient de transfert électronique lors de l'oxydation de Fe. ^o |
| $\beta_n^{Me,L}$ | — | Constante cumulative de stabilité du complexe MeL_n : $\beta_n = \frac{(MeL_n)}{(Me) \cdot (L)^n}$ |
| λ | cm | Epaisseur de la couche de réaction chimique autour de l'électrode. |
| χ | — | Capacité tampon de la solution. |
| Θ | %/ °C | Coefficient de température du courant de réduction d'un ion en polarographie classique. |
| (Me^{+n}) | M | Concentration de l'ion Me^{+n} en solution. |

TABLE DES MATIÈRES

| | Page |
|---|------|
| INTRODUCTION | 393 |
| | |
| CHAPITRE I. — QUELQUES RAPPELS THÉORIQUES | 395 |
| I. Principie de la polarographie inverse | 395 |
| II. Courbes de dissolution en polarographie inverse par amalgamation (systèmes rapides et réversibles) | 396 |
| II.1 Polarographie sur goutte de mercure | 396 |
| II.2 Polarographie inverse sur film de mercure | 397 |
| III. Phénomènes d'interface électrode-solution. Adsorption | 401 |
| III.1 Double couche ionique simple | 401 |
| III.2 Double couche avec adsorption ionique | 402 |
| III.3 Adsorption organique | 403 |
| | |
| CHAPITRE II. — RÉACTIFS ET APPAREILLAGE | 404 |
| I. Cuve, électrodes et réactifs | 404 |
| II. Polarographes | 405 |
| III. DéTECTEUR à scintillations | 406 |
| IV. Moyens de calculs | 407 |
| | |
| CHAPITRE III. — ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU FER | 408 |
| I. Choix du milieu | 408 |
| I.1 Influence de l'électrolyte sur la courbe de réduction de Fe (II) | 408 |
| I.2 Influence de l'électrolyte sur le courant d'oxydation électrochimique du Fe° | 409 |
| I.3 Reproductibilité du pic d'oxydation du Fe° | 412 |
| II. pH et effet tampon | 413 |
| II.1 Influence du pH en milieu non tamponné | 413 |
| II.2 Influence de la capacité tampon de la solution | 414 |
| III. Agitation et potentiel de préélectrolyse | 417 |
| IV. Influence de la température sur le pic d'oxydation du fer | 418 |
| V. Influence de la surface de l'électrode | 419 |
| VI. Relation entre le courant i_m et la concentration de Fe (II) | 419 |
| VII. Durée de préélectrolyse | 421 |
| VIII. Remarques et récapitulation | 422 |
| | |
| CHAPITRE IV. — OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE ET ÉTAT PHYSIQUE DU FER DÉPOSÉ SUR L'ÉLECTRODE | 424 |
| I. Etude préliminaire du mécanisme d'oxydation du Fe° | 424 |
| II. Influence de la vitesse de balayage sur les caractéristiques du pic de dissolution | 426 |
| II.1 Interprétation des figures 23.1 et 23.3 en supposant le couple Fe (II)/ Fe° réversible | 427 |
| II.2 Influence de l'irréversibilité du système sur l'allure du pic d'oxydation | 429 |
| III. Etat du fer sur l'électrode | 430 |
| III.1 Détermination du potentiel d'amalgamation du fer | 431 |

| | Page |
|---|---------|
| III.2 Réactivité du fer « amalgamé » | 432 |
| IV. Recherche théorique des causes de l'allure du pic de dissolution du fer | 433 |
| IV.1 Courbes d'oxydation des dépôts métalliques | 433 |
| IV.2 Cas de l'oxydation du Fe ^o | 433 |
| CHAPITRE V. — RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DU FER MÉTALLIQUE DÉPOSÉ SUR L'ÉLECTRODE | 441 |
| I. Influence des facteurs physiques sur la courbe de réduction de Fe ⁺² en polarographie classique | 442 |
| I.1 Enregistrement du courant de réduction sur une seule goutte tombante | 442 |
| I.2 Influence de la température | 444 |
| I.3 Influence de la hauteur de la colonne de mercure | 445 |
| I.4 Conclusions et interprétations de ces résultats | 445 |
| II. Influence des oxydants chimiques de la solution sur la courbe de réduction du Fe (II) en polarographie classique | 448 |
| II.1 Influence du pH | 448 |
| II.2 Influence de la concentration d'O ₂ dissous | 449 |
| II.3 Influence de la concentration de Fe (III) en solution | 450 |
| II.4 Interprétation des résultats | 451 |
| III. Influence des oxydants chimiques de la solution sur le pic d'oxydation du Fe ^o en polarographie inverse | 453 |
| III.1 Mise en évidence de l'oxydation du Fe ^o déposé à l'électrode | 453 |
| III.2 Répercussions du phénomène d'oxydation sur les courbes $i_m = f(E_{red})$ | 457 |
| CHAPITRE VI. — RÔLE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LA POLAROGRAPHIE INVERSE DU FER | 459 |
| I. Rôle de l'adsorption sur le processus d'oxydation | 459 |
| I.1 Influence de quelques corps adsorbables | 459 |
| I.2 Rôle des précipités colloïdaux | 461 |
| II. Contribution à l'hypothèse d'une protection du Fe ^o par adsorption | 465 |
| II.1 Influence de l'adsorption sur les courbes de dissolution en polarographie inverse | 465 |
| II.2 Effet des conditions opératoires sur l'allure du pic de dissolution | 470 |
| II.3 Etude comparative des pics situés à -0,2 V et -0,3 V | 473 |
| II.4 Interprétation des résultats | 473 |
| III. Rôle de l'hydroxyde ferrique dans l'obtention d'un pic de dissolution du Fe ^o | 475 |
| III.1 Influence de la température sur les courbes $i_m = f(t_{red})$ | 475 |
| III.2 Influence du pH sur le courant maximum du pic | 477 |
| III.3 Influence des complexants de Fe (III) sur le pic de dissolution | 479 |
| RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS | 490 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 492 |
| TABLE DES PRINCIPAUX SYMBOLES | 493 |