

Zeitschrift:	Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber:	Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band:	22 (1969)
Heft:	2
 Artikel:	Contribution à l'étude du dosage de submicrotrace de fer par polarographie inverse
Autor:	Buffle, Jacques
Kapitel:	VI: Rôle des phénomènes d'adsorption dans la polarographie inverse du fer
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: 05.02.2026

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

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 $E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{2}}$, 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) (pH = 7,0)				$E_{\frac{1}{2}} (\text{V})$ (valeurs moyennes)	$\alpha \cdot n_{\alpha}$ (valeurs moyennes)	$E_{\frac{1}{4}} - E_{\frac{3}{4}} (\text{mV})$ (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^{2-} 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 4.10^{-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'électrocapillarité 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'électrocapillarité. 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.

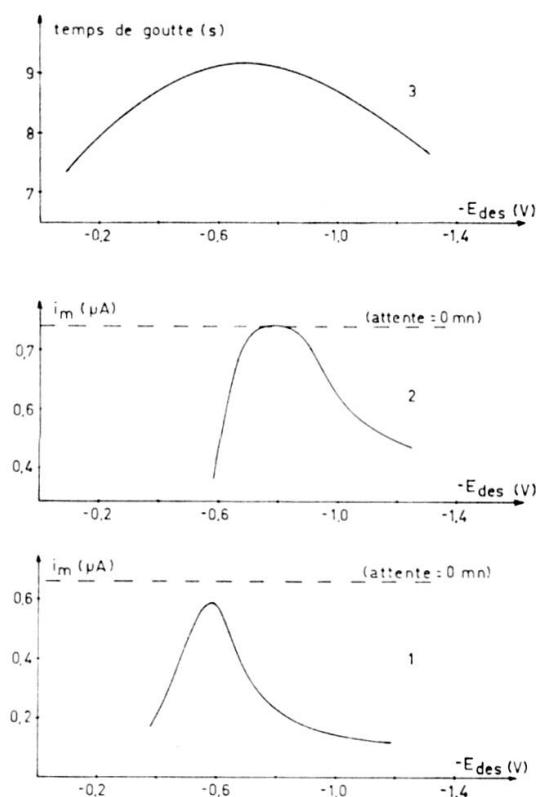


FIG. 40. — Influence du potentiel E_{des} sur le courant i_m des pics de potentiels $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2), et sur le temps de goutte d'une électrode à goutte tombante (courbe d'électrocapillarité) (3).

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

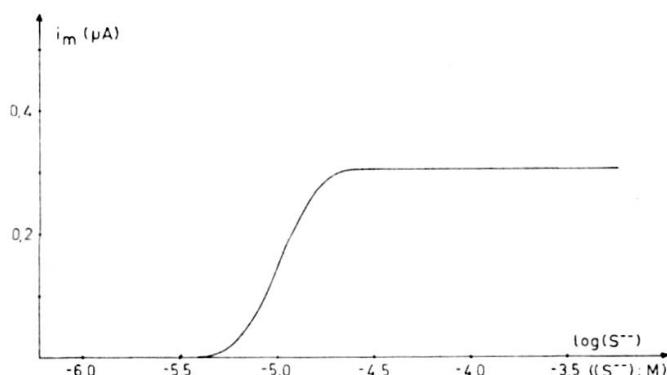


FIG. 41. — Influence de la concentration des ions S^{--} sur le pic de dissolution du fer.
Conditions opératoires:

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.

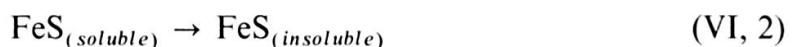
L'action de l'ion S^{--} sur le pic d'oxydation est assez particulière. En effet, il est très peu adsorbé sur l'électrode, du moins jusqu'à une concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ M. Or, la figure 41 montre qu'il est à l'origine d'un pic du fer, à partir de $4 \cdot 10^{-6}$ M. Ce phénomène n'est donc 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 $S^{--} = 4 \cdot 10^{-6}$ 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^{2-} de 4.10^{-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^{2-} 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).

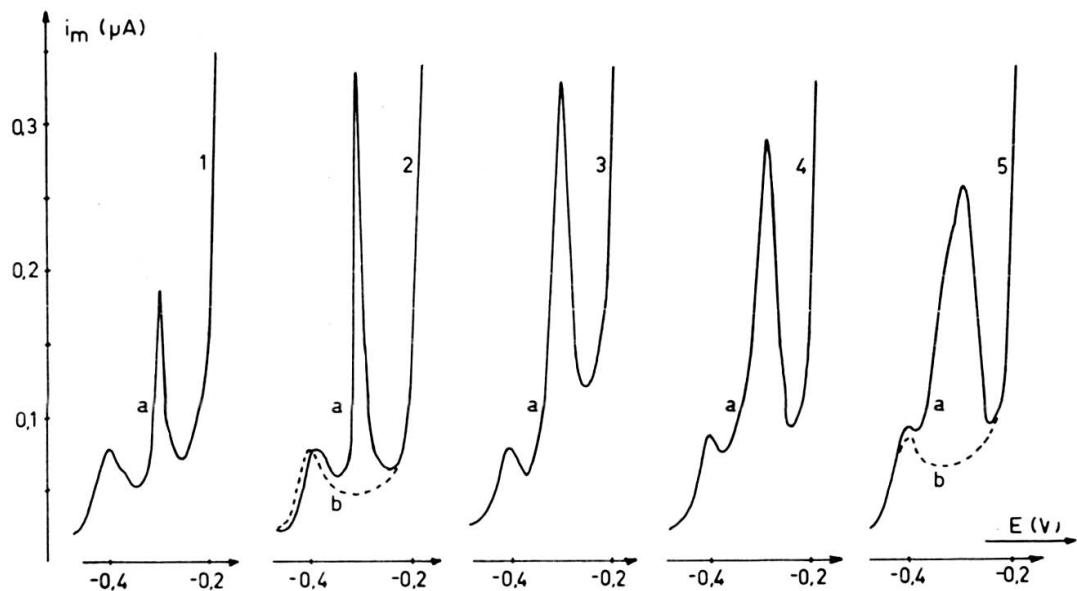


FIG. 42. — Influence de Al (III) sur l'allure du pic de dissolution.

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:

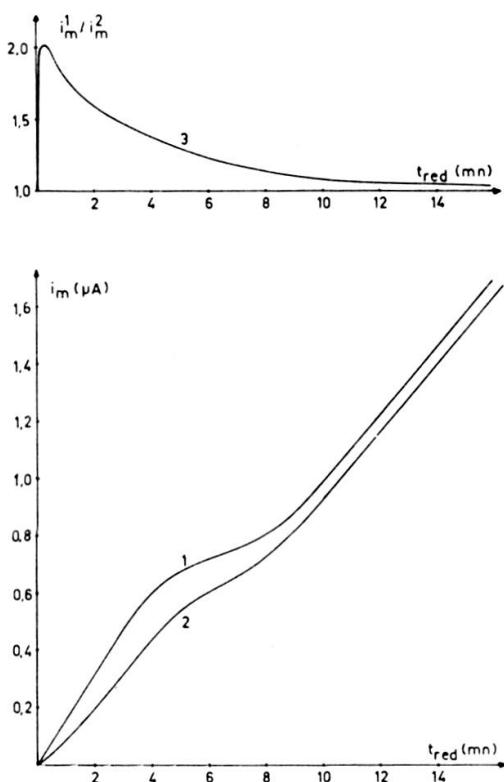


FIG. 43.

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-

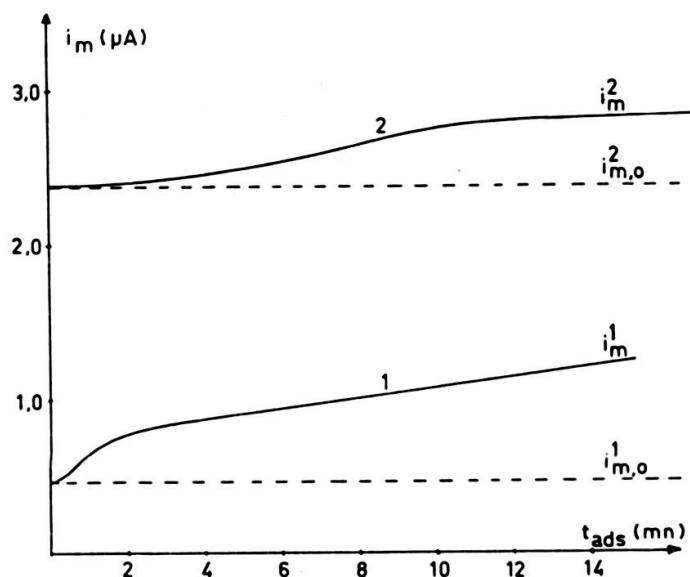


FIG. 44. — Influence de t_{ads} sur le courant i_m du pic de dissolution, dans le cas où $t_{red} = 2$ mn (1) et où $t_{red} = 12$ mn (2) ($i_{m,0}$ = valeur de i_m pour $t_{ads} = 0$ mn).
Conditions opératoires:

(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

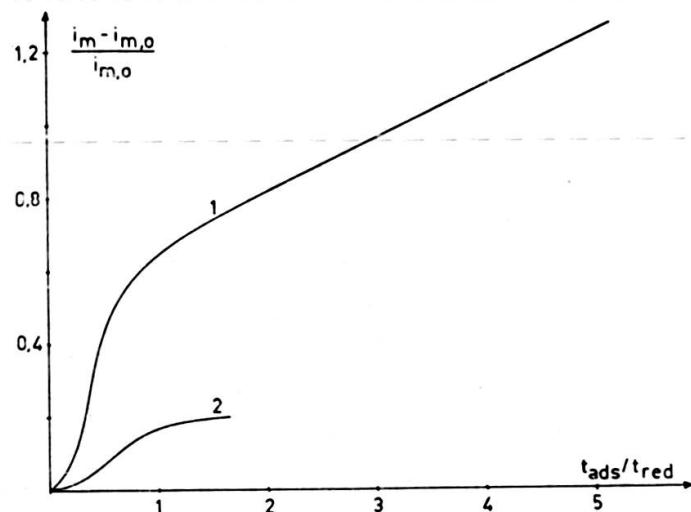


FIG. 45. — Influence de t_{ads} sur l'augmentation du courant i_m , dans le cas où $t_{red} = 2$ mn (1) et où $t_{red} = 12$ mn (2).
Conditions opératoires: voir figure 44.

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.

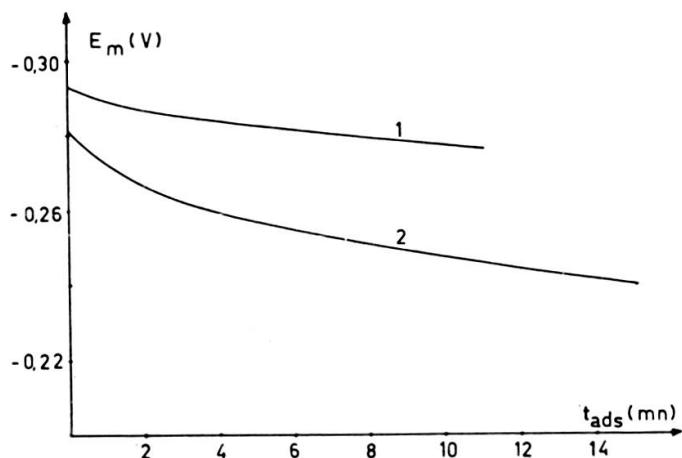


FIG. 46. — Influence de la durée d'adsorption sur le potentiel du pic de dissolution.
Conditions opératoires: voir figure 44.
1. $t_{red} = 2$ mn. 2. $t_{red} = 12$ mn.

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.

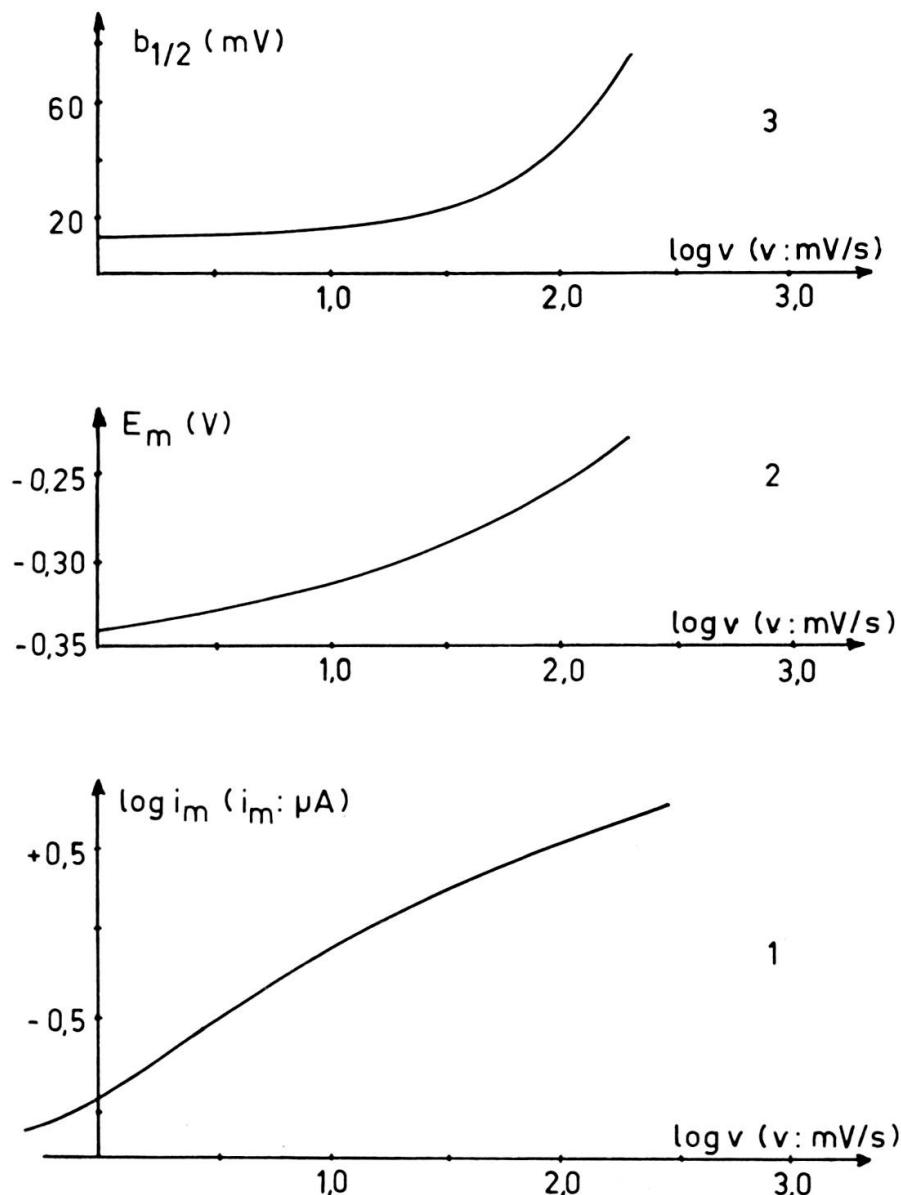


FIG. 47. — Influence de la vitesse de balayage sur i_m (1), E_m (2) et $b_{1/2}$ (3).
Conditions opératoires:

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-

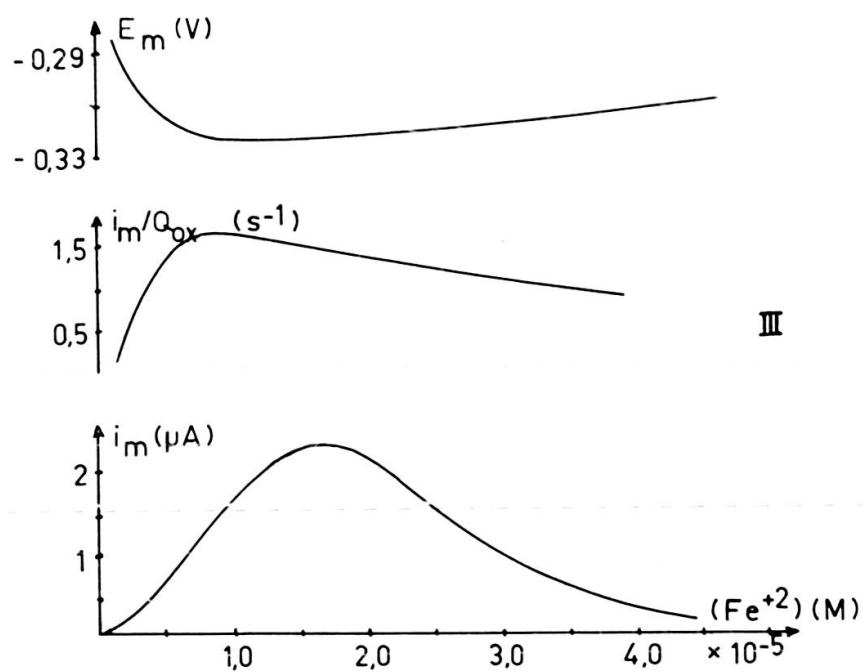
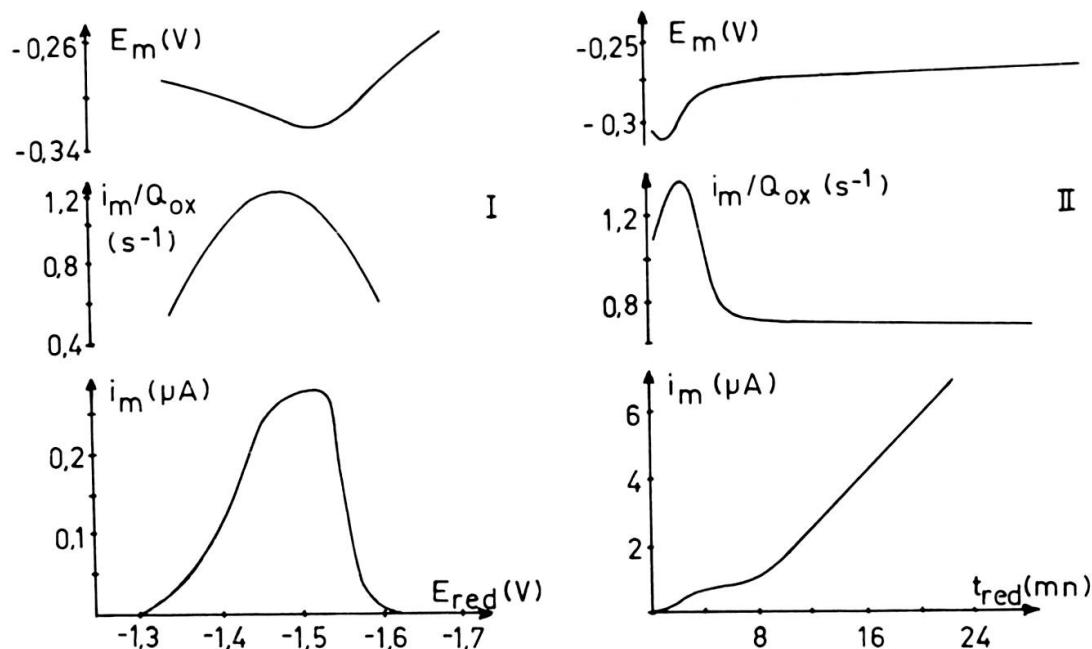


FIG. 48. — Variation de i_m/Q_{ox} , E_m et i_m en fonction de E_{red} , t_{red} et (Fe^{+2}) .

	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

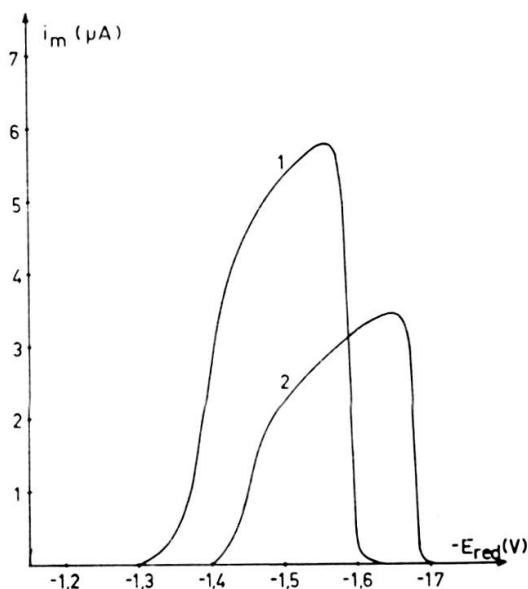


FIG. 49. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur les pics de $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2).

Conditions opératoires:

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

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 Fe^0 se trouvant sur l'électrode. Or nous avons vu dans un chapitre précédent (ch. V.III) combien les réactions chimiques d'oxydation du Fe^0 jouent un rôle important dans ce procédé d'analyse. L'oxydation du Fe^0 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Il se crée donc ainsi une particule colloïdale dont les propriétés d'adsorption sont effectivement très voisines de celles de $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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^0 .

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^0

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

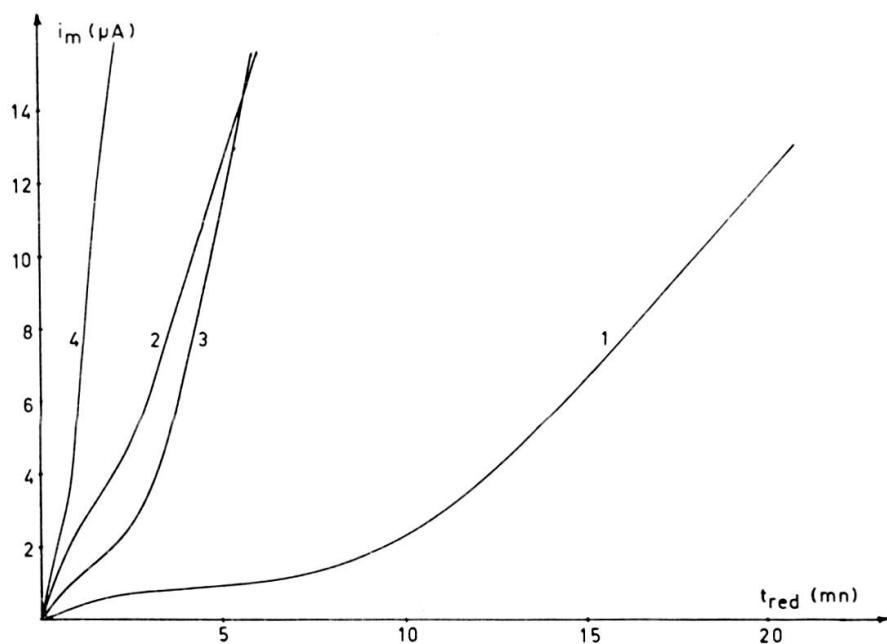


FIG. 50. — Influence de la température sur les courbes $i_m = f(t_{red})$.

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 ($T > 60$ °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 gêner 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 $i_m/Q_{ox} = f(pH)$ (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]).

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

avec:

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

En l'absence de KSCN:

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

En milieu KSCN 2 M:

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

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 10⁻⁶ M 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: $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ ou $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{+5}$ [23]. Spiro [24] a même mis en évidence l'existence d'un complexe hydroxo-ferrique polycationique

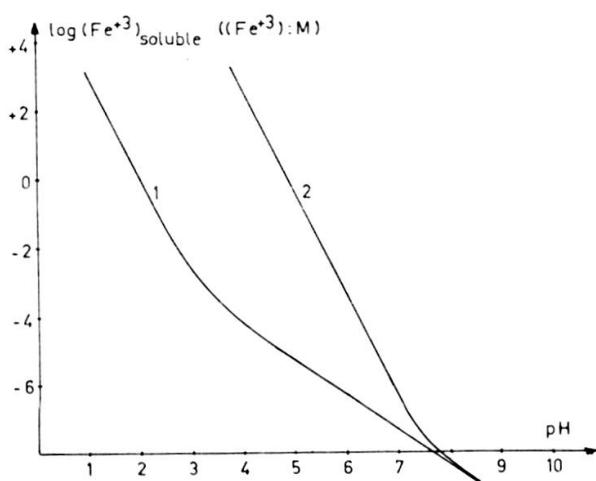


FIG. 51. — Courbes de solubilité de Fe (III) en l'absence de KSCN (1)

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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 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 Fe° déposé à l'électrode au cours de la préélectrolyse soit en réalité composé non pas d'un véritable précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 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.

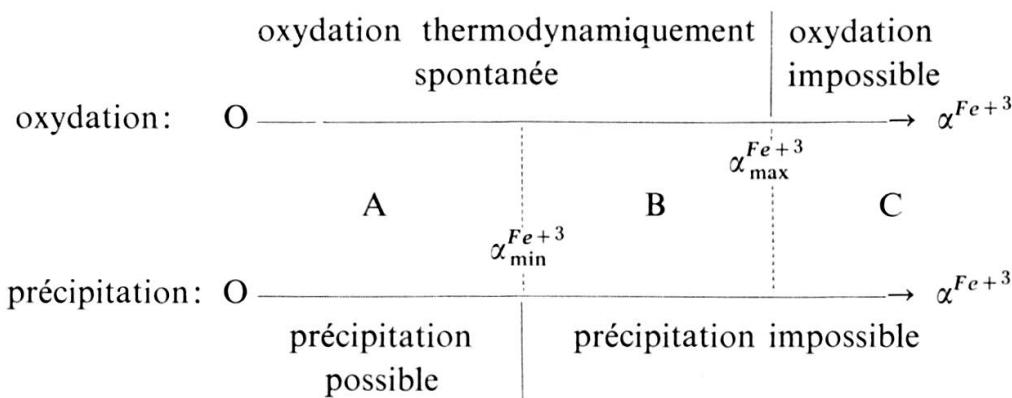


FIG. 52. — Domaines de réactivité du Fe⁺³ en fonction de son degré de complexation.

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:

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

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

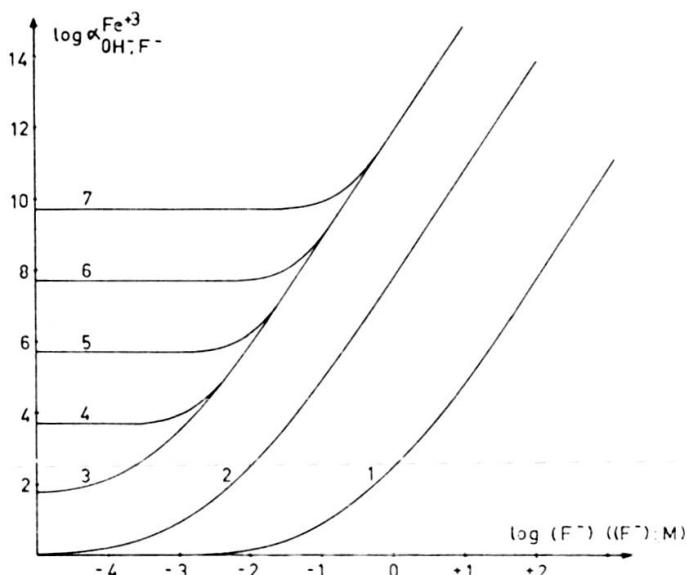


FIG. 53. — Variation du degré de complexation de Fe^{+3} en fonction de la concentration de F^- .

- | | |
|-----------|------------|
| 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}

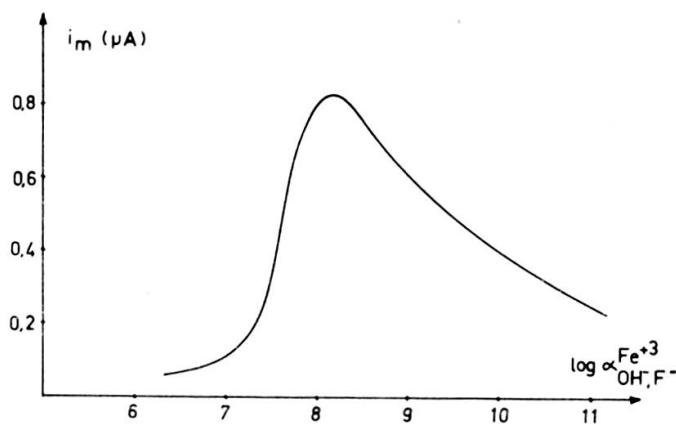


FIG. 54. — Influence de la complexation de Fe^{+3} sur la hauteur du pic de dissolution de Fe^0 .

Electrolyte: $\text{NaI } 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 6,0$
 (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 $\alpha_{\text{min}}^{\text{Fe}^{+3}}$ 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 $\alpha_{\text{min}}^{\text{Fe}^{+3}}$. D'autre part, lorsque la concentration de F^- dépasse $0,5 \text{ M}$, l'attaque du

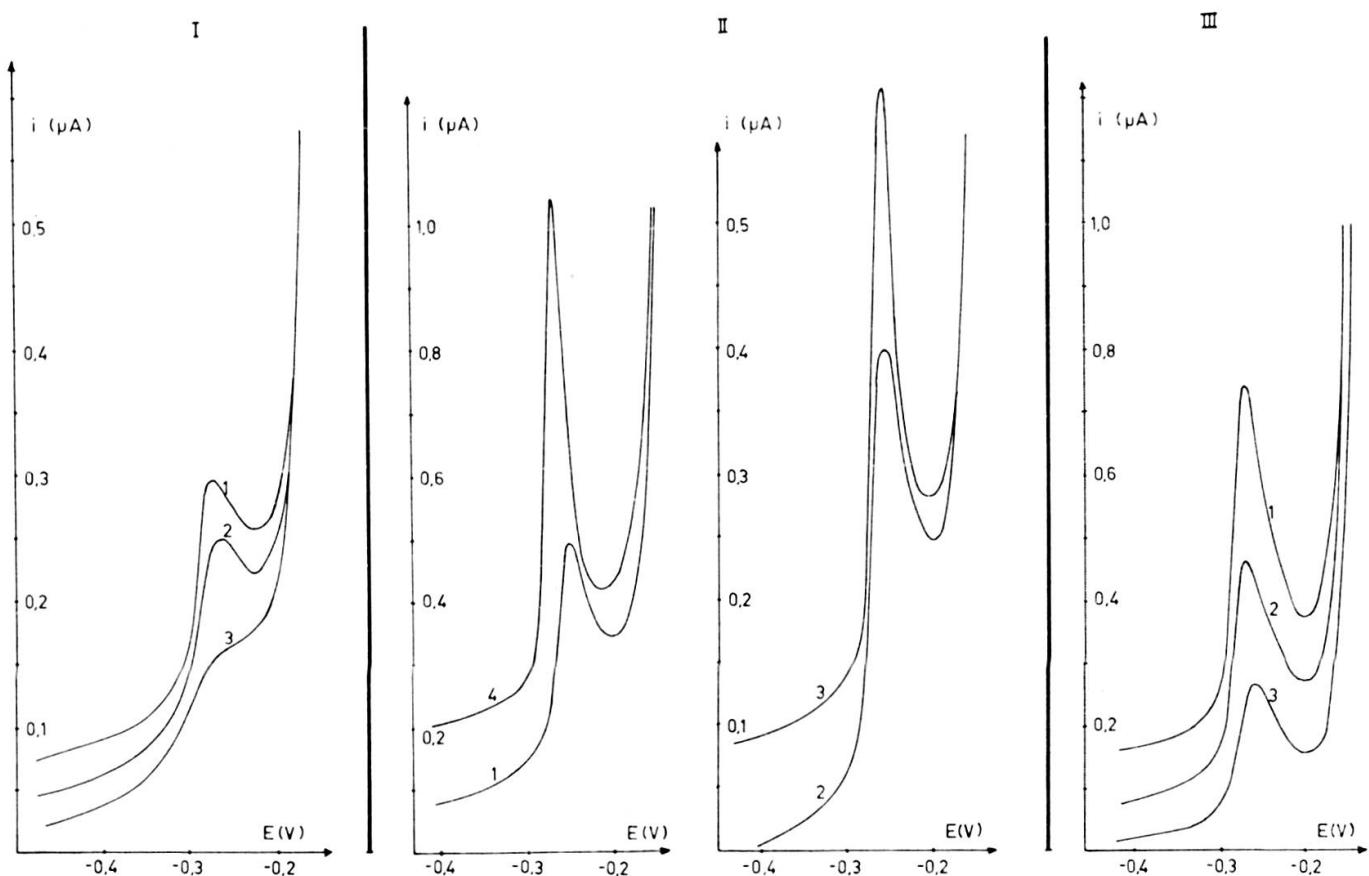


FIG. 55. — Influence de la concentration de F^- sur le pic de dissolution de Fe^0 .

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
$\log \alpha \frac{Fe^{+3}}{F^-, OH^-}$	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

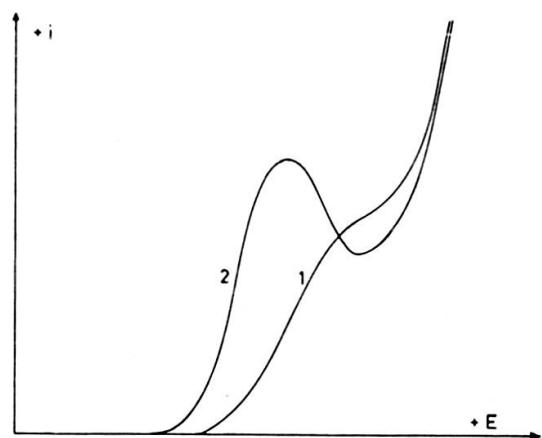


FIG. 56. — Schéma d'évolution du courant i_m du pic obtenu par réduction de Fe (II) dans NaI et $NaI + NaF$ par addition de Fe (III) dans chacun de ces deux milieux.

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.

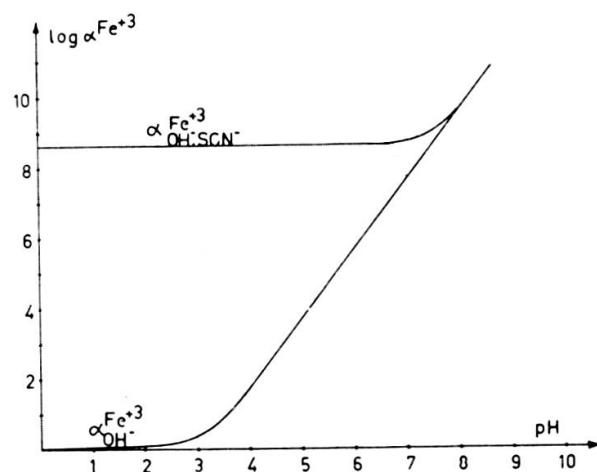


FIG. 57. — Variation de $\alpha_{OH,SCN}^{Fe+3}$ en fonction du pH.

(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).

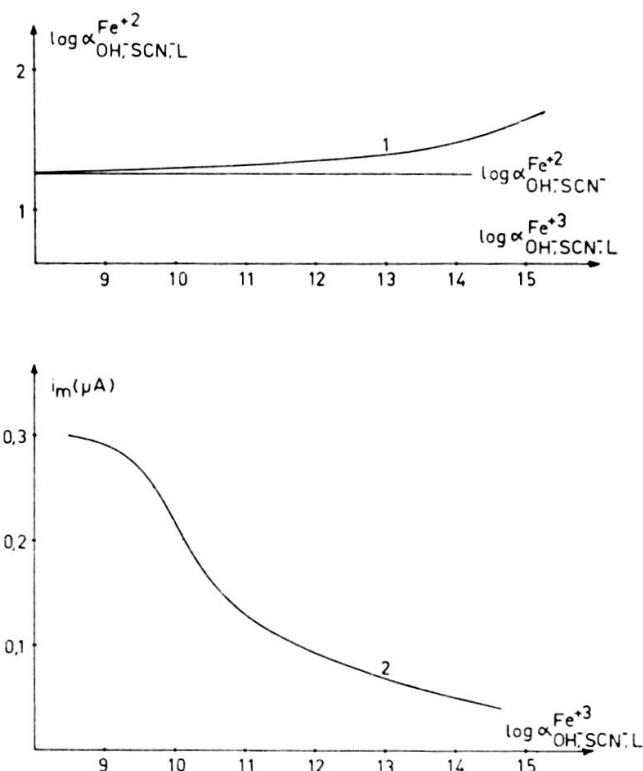


FIG. 58.

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 Fe⁰
- Electrolyte: KSCN 2 M
 (Fe^{+2}) : $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
 Température: 20°C
 Surface de l'électrode: $0,86 \text{ mm}^2$
 Vitesse de balayage: 20 mV/s
 Préélectrolyse: $2 \text{ mn à } -1,5 \text{ V}$.

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

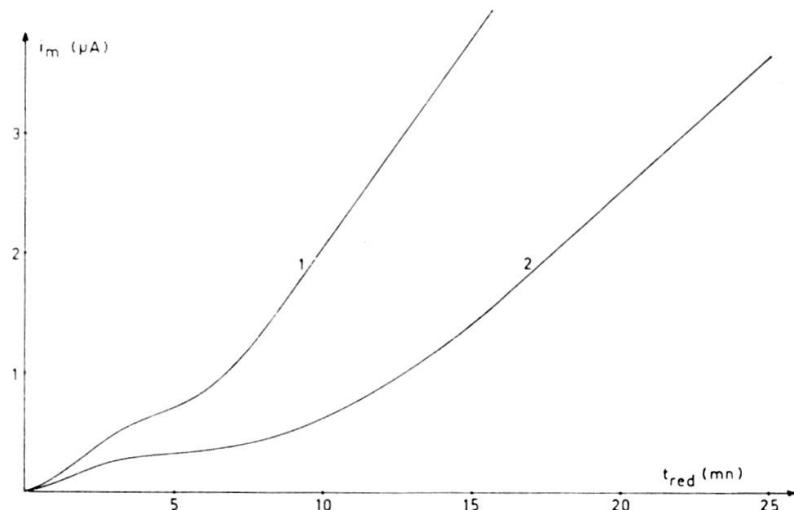


FIG. 59. — Courbes $i_m = f(t_{red})$ obtenues en l'absence (1) et en présence (2) d'acétylacétone ($5 \cdot 10^{-4}$ M).

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 $E_m = -0,2$ V

Nous avons vu (ch. VI.II.3) que la différence existant entre les pics de dissolution situés à $-0,3$ V et $-0,2$ 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 $E_m = -0,3$ 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).

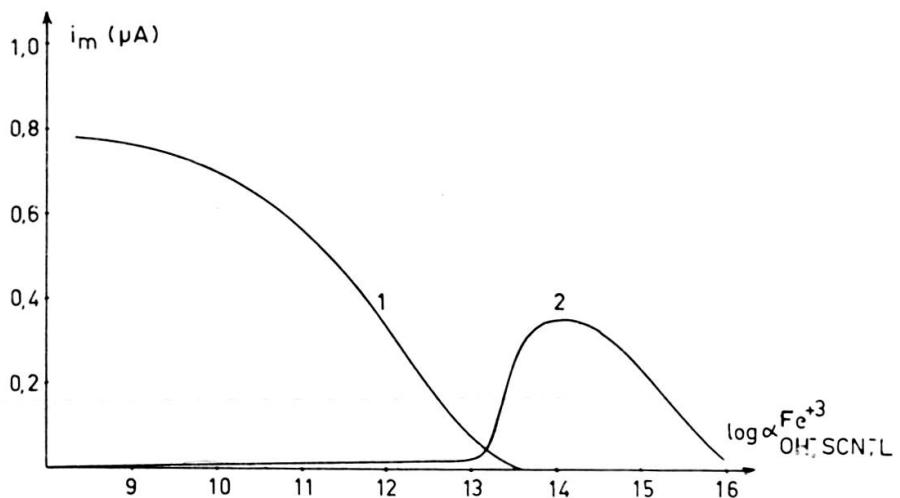


FIG. 60. — Influence du degré de complexation de Fe (III) sur le pic de potentiel $E_m = -0,2$ V.

Conditions opératoires:

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

1. Pic à $E_m = -0,2$ V.
2. Pic à $E_m = -0,3$ 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^0 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.