

# Quelques rappels théoriques

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **22 (1969)**

Heft 2

PDF erstellt am: **08.08.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## CHAPITRE PREMIER

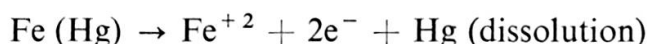
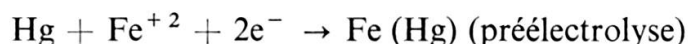
### QUELQUES RAPPELS THÉORIQUES

#### I. PRINCIPE DE LA POLAROGRAPHIE INVERSE

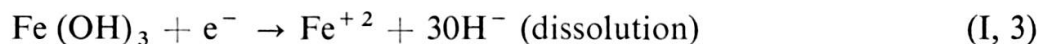
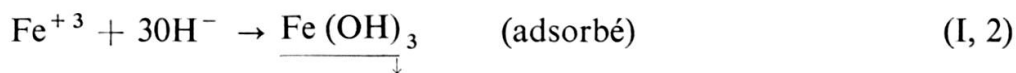
En polarographie classique, on mesure le courant d'oxydation ou de réduction d'une particule en solution, en fonction du potentiel imposé à l'électrode, celui-ci variant linéairement avec le temps.

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 Fe<sup>0</sup>. 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

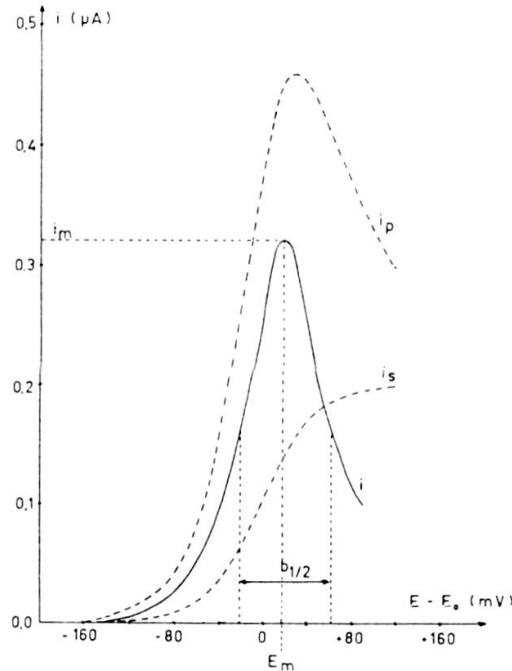


FIG. 1. — Allure des courbes représentatives de  $i$ ,  $i_p$  et  $i_s$  en fonction du potentiel de balayage  $E$ .

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  $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{+2} + 2e^-$ . 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  $\mu$ , 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  $b_{\frac{1}{2}}$  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

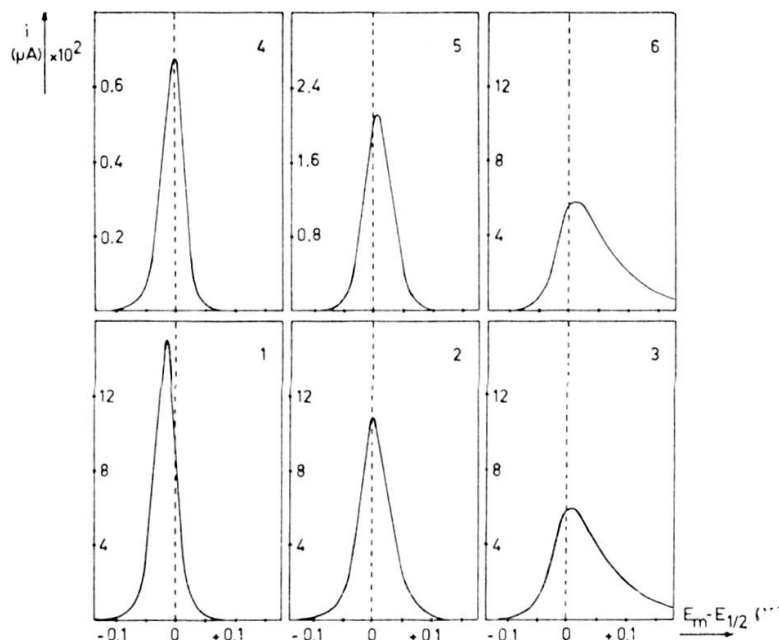
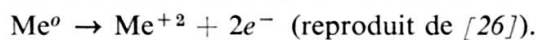


FIG. 2. — Influence de la vitesse de balayage  $v$  et de l'épaisseur  $l$  du film de mercure sur l'allure des courbes de dissolution d'un métal Me selon la réaction:



Constantes utilisées pour les calculs:

$n = 2$	$D_o = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$E_i - E_o = 134 \text{ mV}$
$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$D_R = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$C_o = 10^{-9} \text{ M/ml}$
$S = 0,78 \text{ mm}^2$		

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

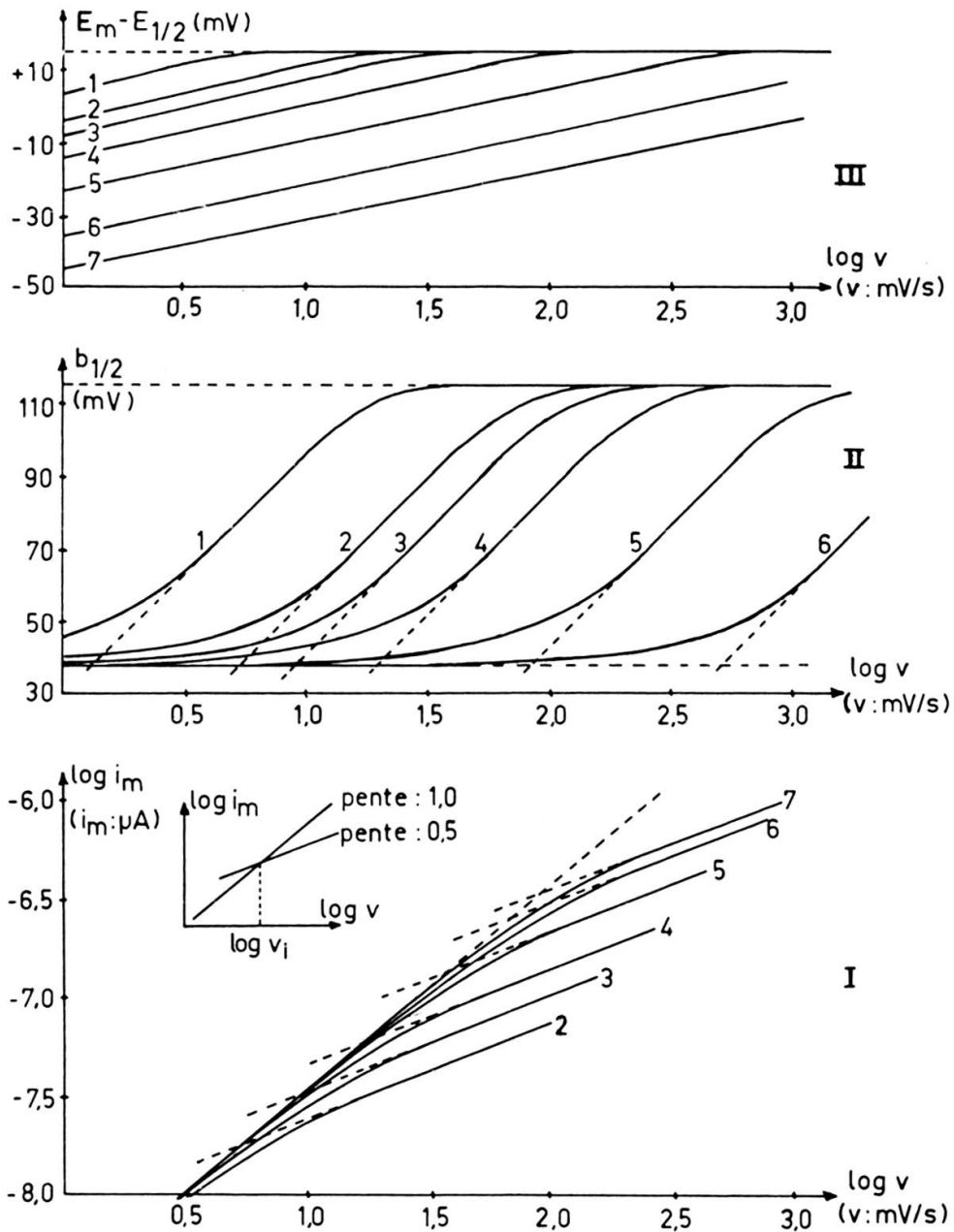


FIG. 3. — Influence de la vitesse de balayage  $v$  sur:

- 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. $l = 200 \mu$ | 4. $l = 50 \mu$ | 6. $l = 10 \mu$ |
| 2. $l = 100 \mu$ | 5. $l = 25 \mu$ | 7. $l = 4 \mu$  |
| 3. $l = 75 \mu$  |                 |                 |

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).

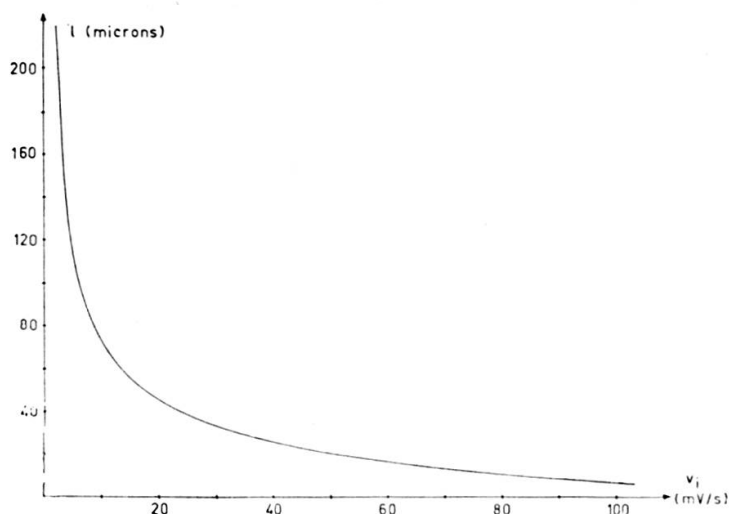


FIG. 4. — Courbe représentative de la fonction  $l = f(v_i)$ . Conditions de calculs: voir figure 2.

### 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 prédite 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-

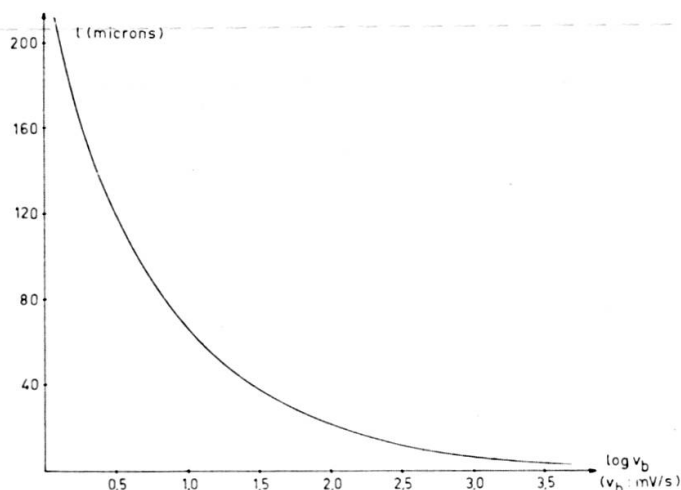


FIG. 5. — Courbe représentative de la fonction  $l = f(v_b)$ . Conditions de calcul: voir figure 2.

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 prédite 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,  $\Delta E_m$ , 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,  $\Delta E_m$  est proportionnelle au logarithme de l'épaisseur du film (fig. 6).

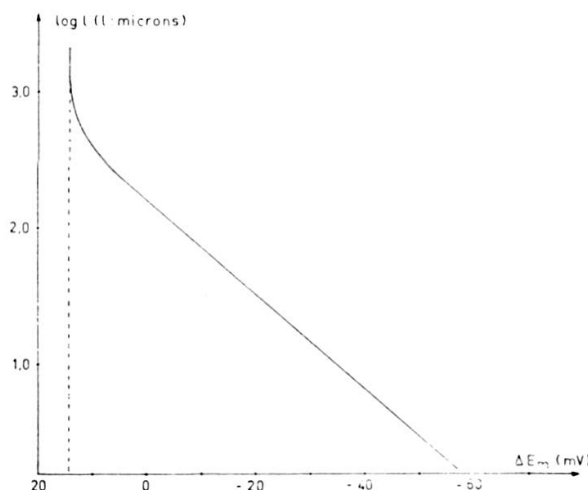


FIG. 6. — Courbe représentative de la fonction  $\log(l) = f(\Delta E_m)$ .  
Conditions de calculs: voir figure 2.

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 presque instantanément. La différence de potentiel,  $\varphi$ , 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.

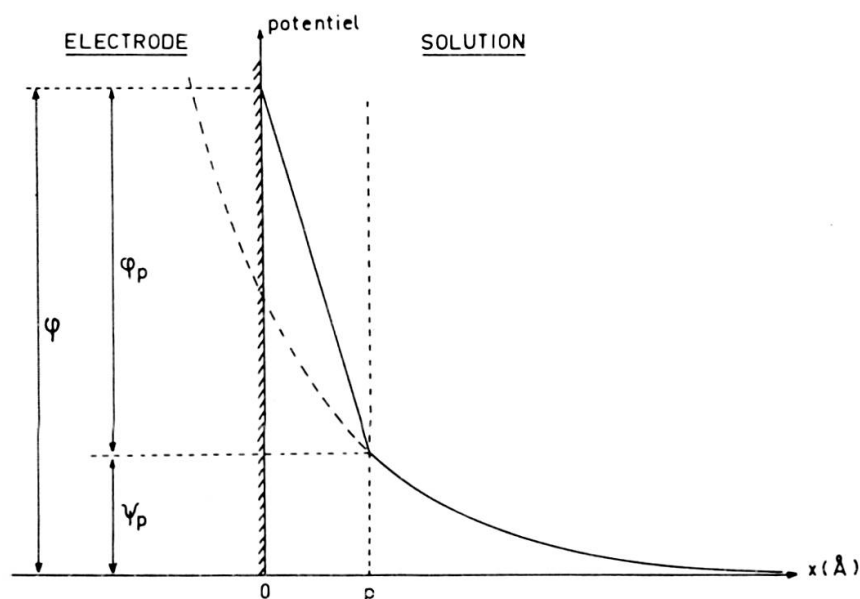


FIG. 7. — Répartition du potentiel dans une double-couche ionique simple. (Reproduit de [5].)

Le volume de solution compris entre l'électrode et le plan  $p$  constitue le condensateur moléculaire dans lequel le gradient de potentiel,  $\phi_p$ , peut être considéré comme linéaire. Dans la partie diffuse de la double couche, ou couche de Gouy, le potentiel diminue à partir de  $\psi_p$  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  $\psi_p$  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  $\text{F}^-$  n'est pas adsorbé.

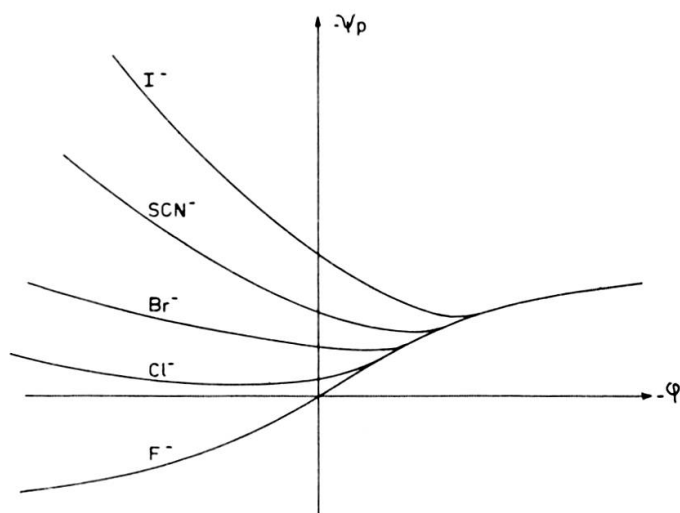


FIG. 8. — Diagrammes  $\psi_p = f(\varphi)$  pour divers anions à la même concentration:  $10^{-1}$  M. (Reproduit de [5].)

### 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  $\rho$  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,  $\Gamma$ , 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  $\Gamma = \Gamma_m/2$