

Étude de l'influence des conditions expérimentales sur l'oxydation électrochimique du fer

Objektyp: **Chapter**

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

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

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

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 III

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

I. 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)/Fe⁰. Le choix du Fe (III) nous aurait en effet obligé à travailler en milieu acide ou complexant, ce qui aurait compliqué cette étude.

I.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)/Fe⁰, 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 :

$$(\text{Fe}^{+2}) = 5.10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8$$

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

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	$E_{\frac{1}{2}}$ (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

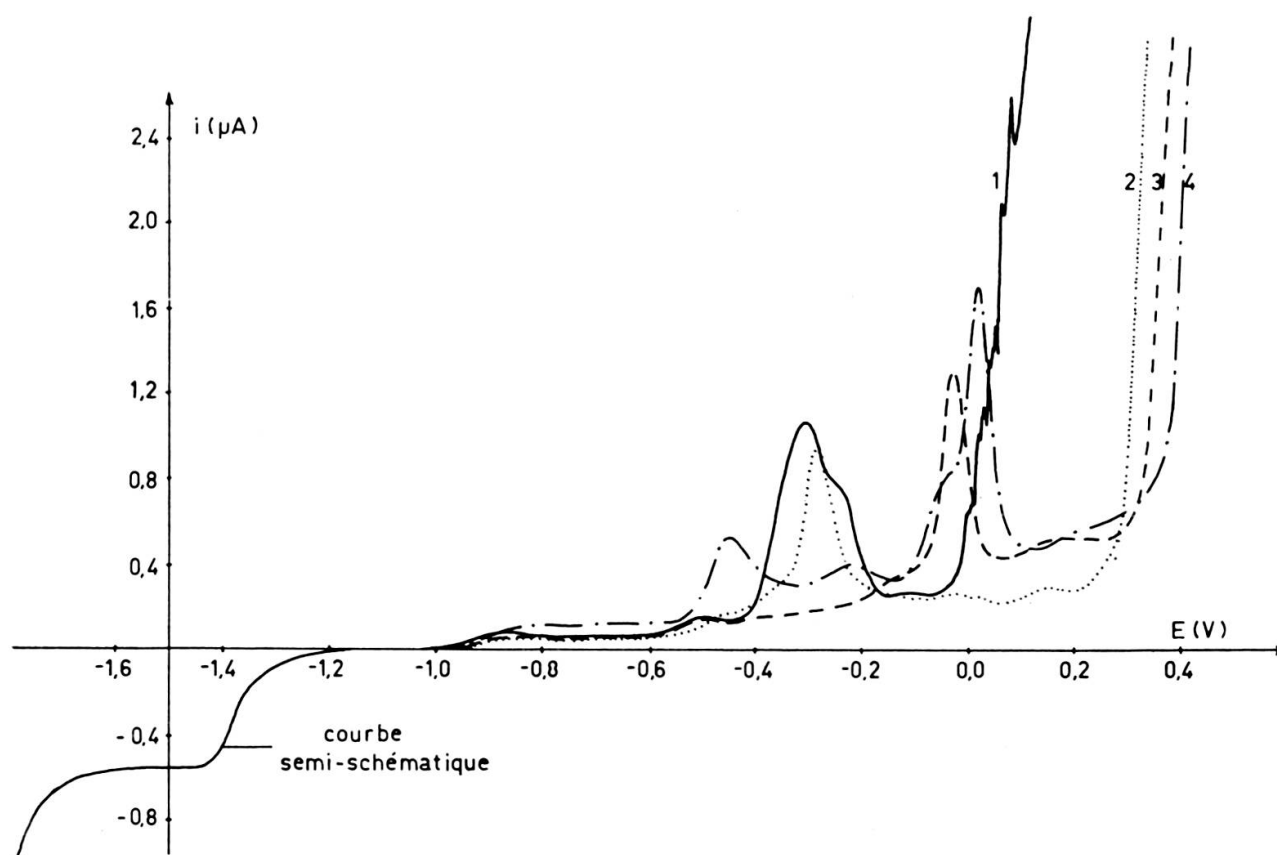


FIG. 10. — Allure des courbes de dissolution du Fe⁰ préélectrolysé à partir de solutions de Fe (II) $5 \cdot 10^{-4}$ M.

- | | |
|--------------------------|---|
| 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: KClO ₄ 0,1 M |
| | (Fe ⁺²): $2,5 \cdot 10^{-4}$ M |
| 3. - - - - - | électrolyte: KNO ₃ 0,1 M |
| 4. - . . - . . - | électrolyte: K ₂ SO ₄ 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) $5 \cdot 10^{-4}$ M*

Les courbes obtenues à partir de solutions de Fe (II) $5 \cdot 10^{-4}$ 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 $5 \cdot 10^{-4}$ 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^0 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^0 et du Fe^0 , 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).

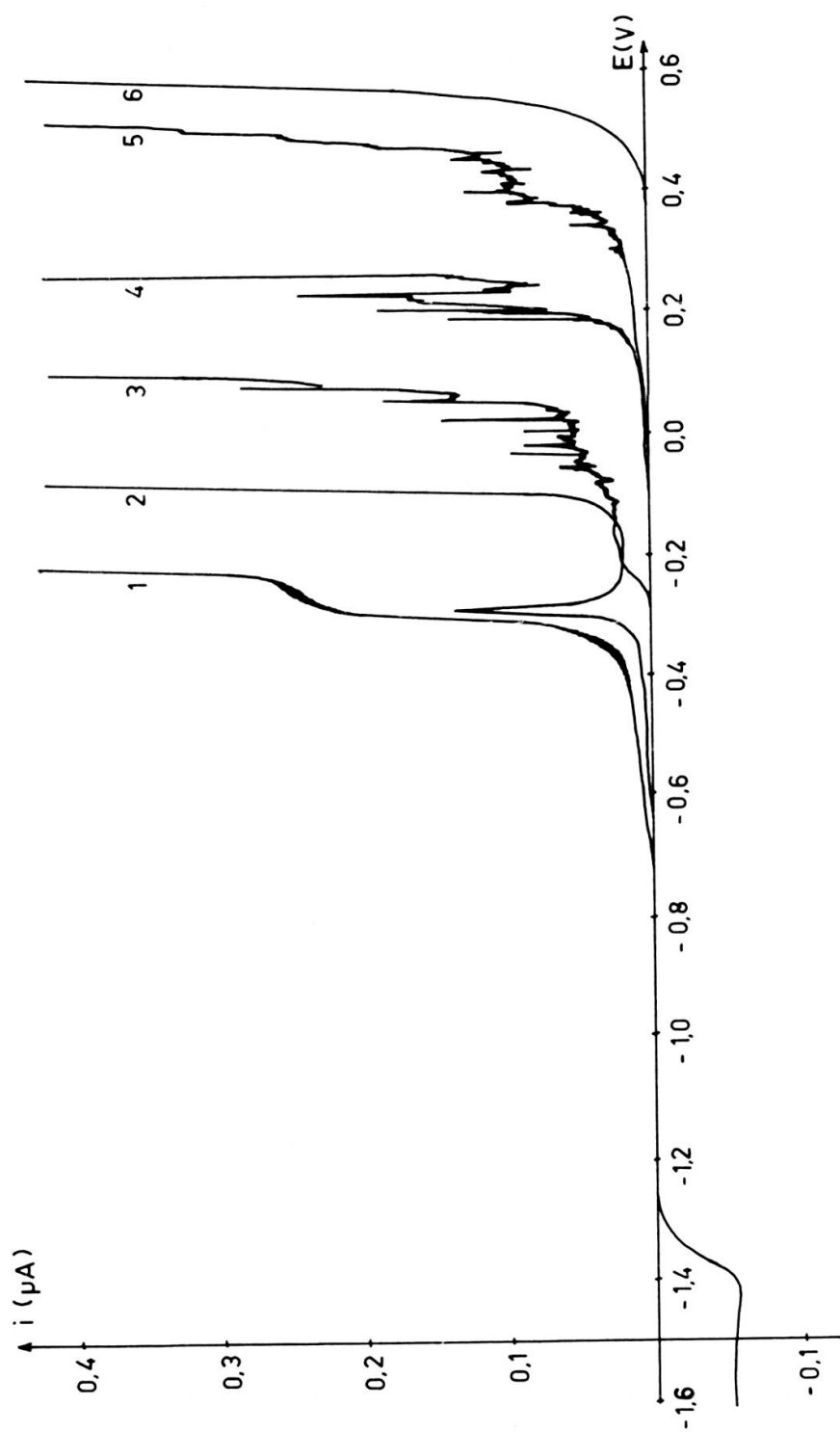


FIG. 11. — Allure des courbes de dissolution de Fe^{2+} préélectrolysé à partir de solutions diluées de $\text{Fe}(\text{II})$.

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

1.3. 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 complexants, et sur des solutions de Fe (II) obtenues par dilution de solutions concentrées, de $\text{pH} = 2$ 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 utilisons 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

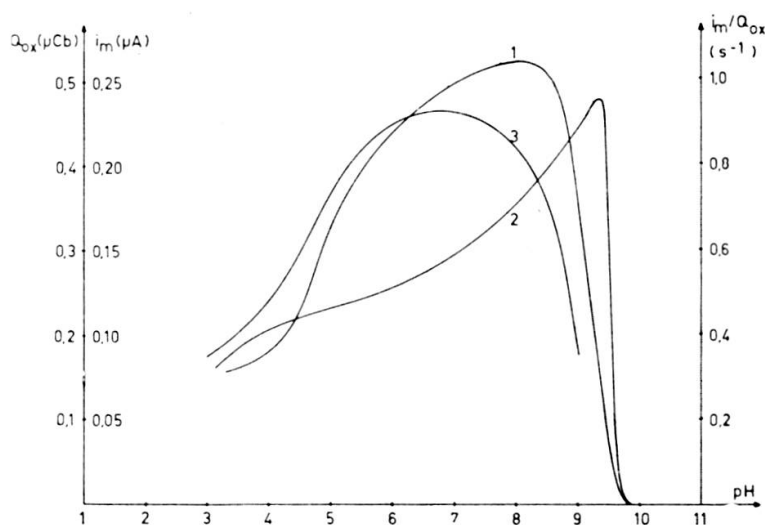


FIG. 12. — Influence du pH sur

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°C
Surface de l'électrode:	$0,86 \text{ mm}^2$.

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 $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

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

Pour une concentration de Fe (II) de $1,8 \cdot 10^{-6}$ M, la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 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:

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

(L^{-2} = 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:

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

(K_{ab} = 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

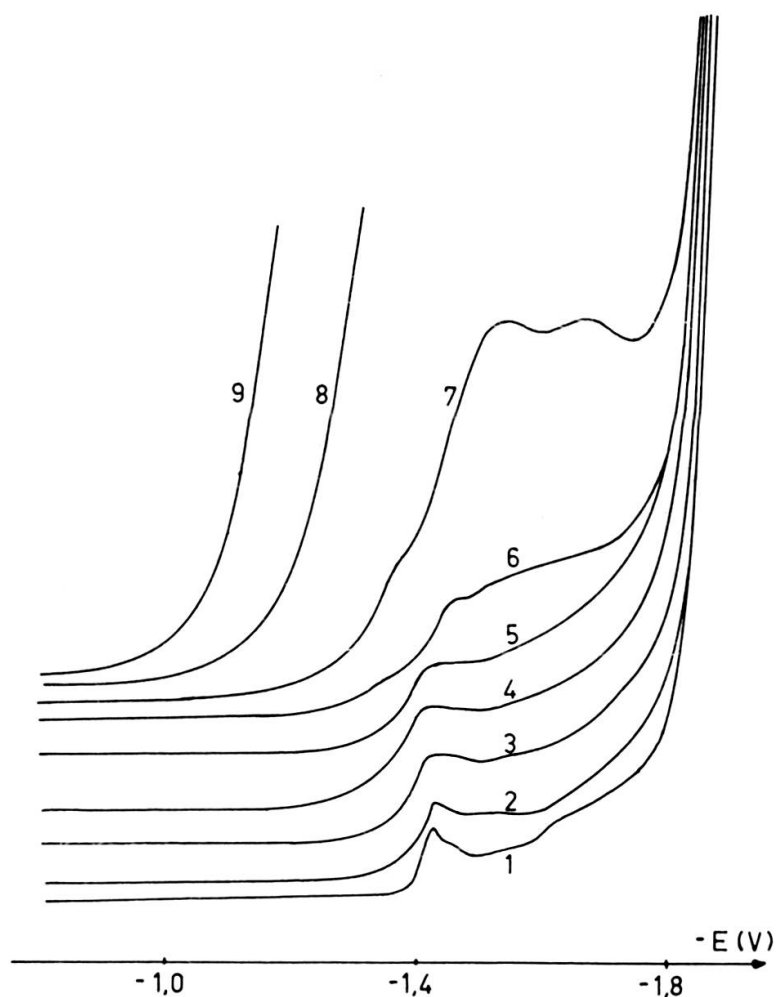


FIG. 13. — Influence du pH sur la réduction de Fe (II)
(courbes de polarisation sur goutte pendue)

Electrolyte: KSCN 2 M
Vitesse de balayage: 20 mV/s
(Fe²⁺): 1,8 · 10⁻⁵ M
Sensibilité: 2,75 · 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.

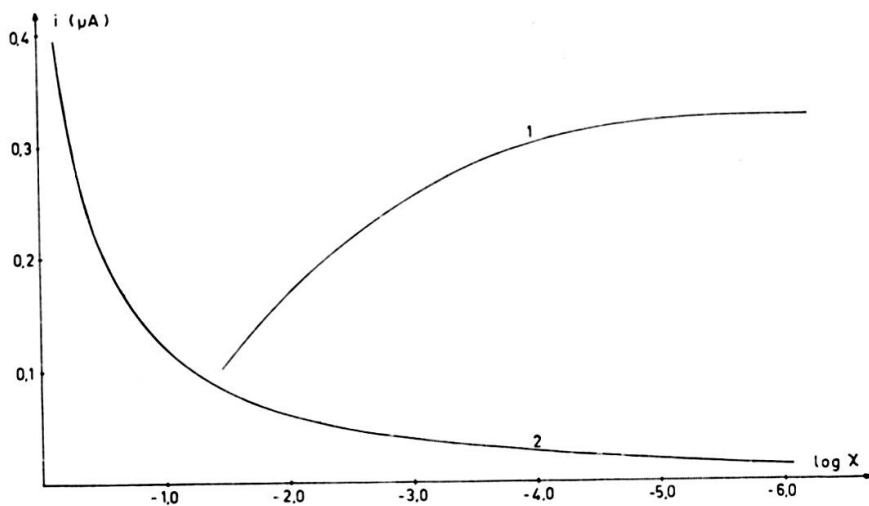


FIG. 14. — Influence de la capacité tampon de la solution sur:

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:	$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{-2}/\text{CH}_2(\text{COO})_2 \text{H}^-$
Vitesse de balayage:	20 mV/s
Température:	20 °C
Surface de l'électrode:	0,86 mm ²

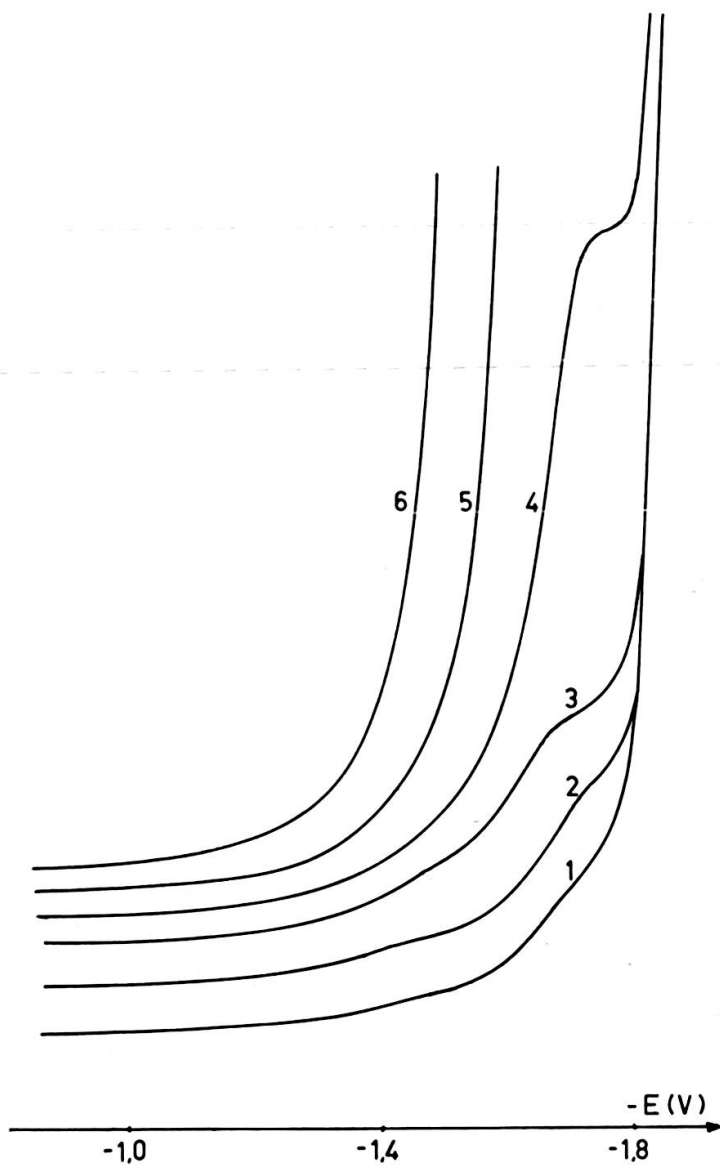


FIG. 15. — Influence de la capacité tampon de la solution sur les courbes de polarisation du solvant.

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.

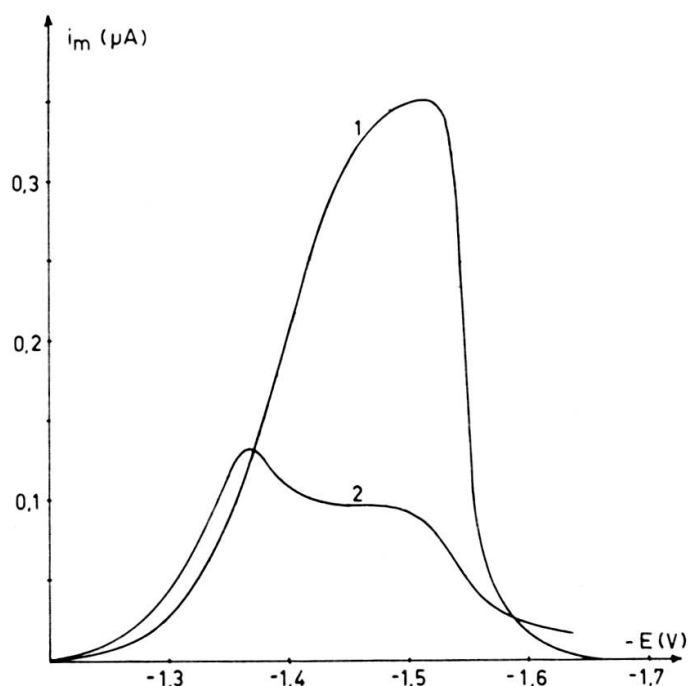


FIG. 16. — Influence du potentiel de préélectrolyse sur le courant maximum du pic de dissolution obtenu avec un balayage rapide (1 : 20 mV/s) et un balayage lent (2 : 2,6 mV/s).

Conditions opératoires :

Electrolyte :	KSCN 2 M
Préélectrolyse :	3 mn
(Fe ⁺²) :	$8,9 \cdot 10^{-6}$ 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^0

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.

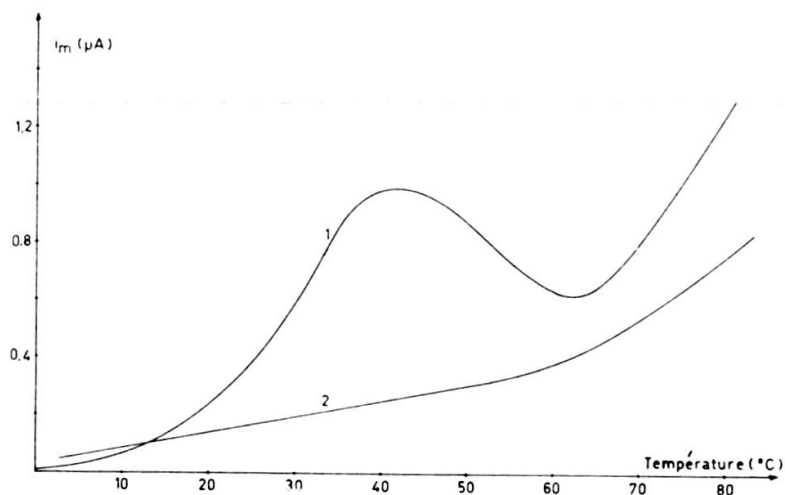


FIG. 17. — Influence de la température sur le courant de dissolution i_m du Fe^0 (1) et du Zn^0 (2).

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: $0,86$ 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.

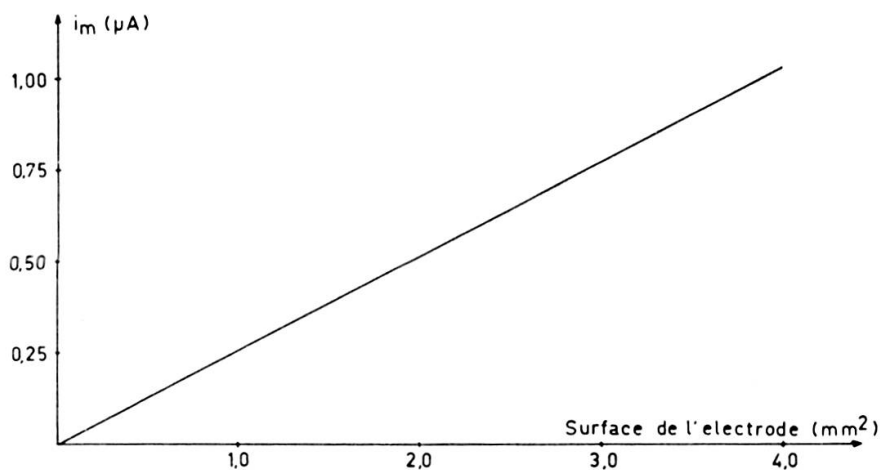


FIG. 18. — Influence de la surface de l'électrode sur le pic de dissolution du Fe^0 .

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M	Température: 20 °C
(Fe^{+2}): $5,35 \cdot 10^{-6}$ 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 $E_m = -0,3$ V, et la concentration de Fe (II) en solution apparaît comme linéaire pour des teneurs en Fe (II) comprises entre $3 \cdot 10^{-6}$ 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 $-0,2$ 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.

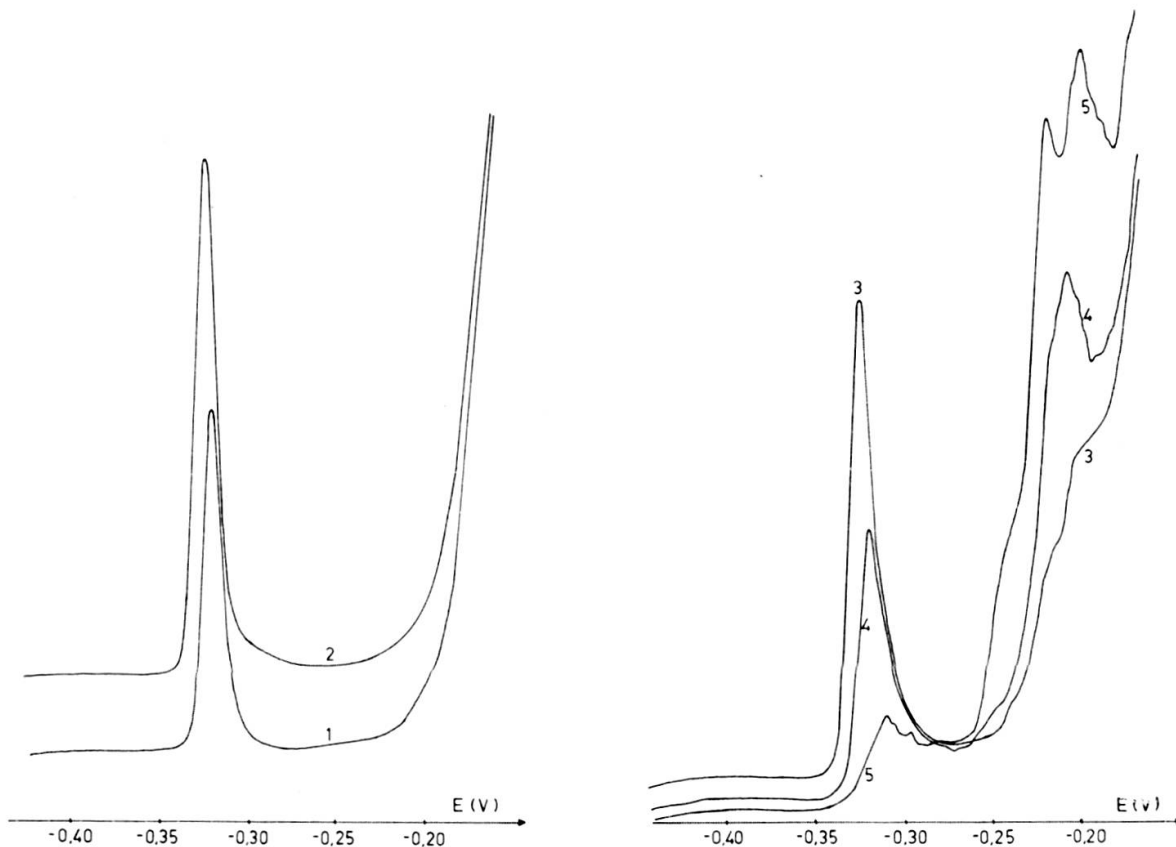


FIG. 19. — Influence de la concentration de Fe (II) sur le courant maximum i_m .

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: $0,86$ mm²
 Vitesse de balayage: 25 mV/s
 Température: 20°C
 pH: 6,8
 Sensibilité: $1,1 \cdot 10^{-8}$ A/mm.

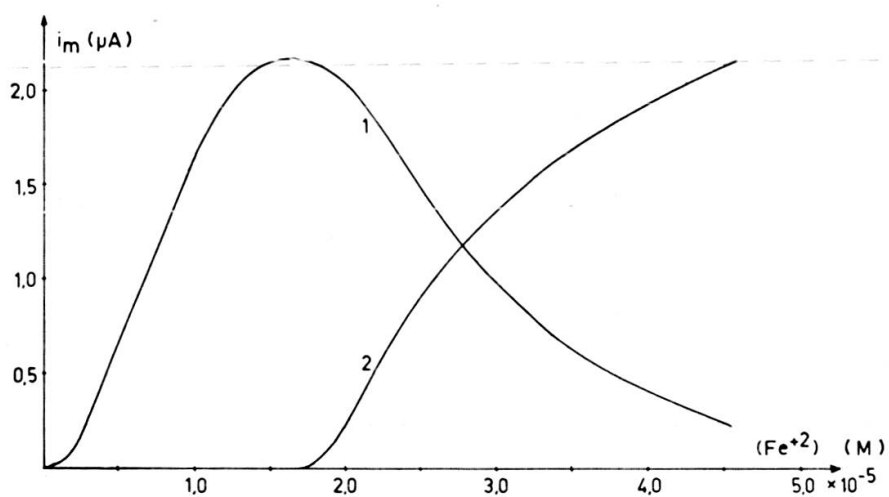


FIG. 20. — Influence de la concentration de Fe (II) sur les pics d'oxydation de potentiels $E_m = -0,3$ V (1) et $E_m = -0,2$ V (2).

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M
 pH: 6,8
 Préélectrolyse: 3 mn à $-1,5$ V
 Surface de l'électrode: $0,86$ mm²
 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.

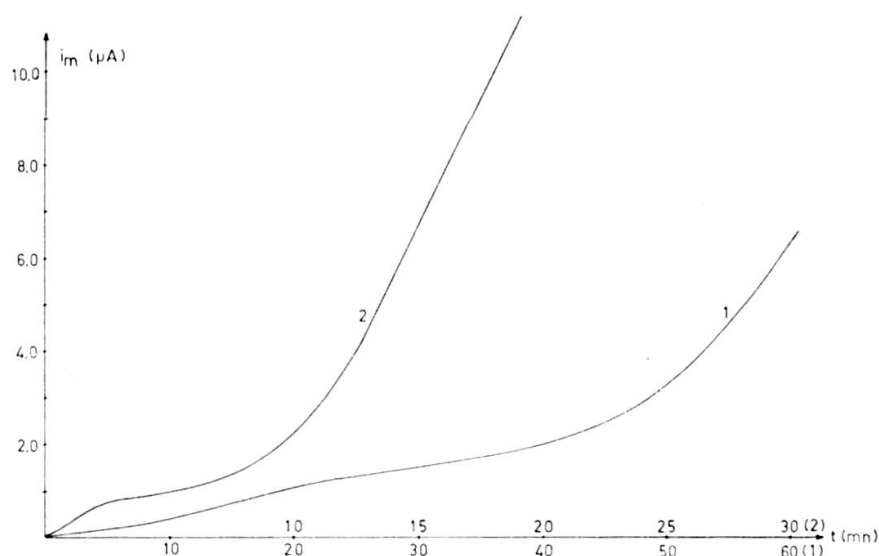


FIG. 21. — Influence de la durée de préélectrolyse sur le courant i_m .

Conditions opératoires:

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

1. $(\text{Fe}^{+2}) = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	2. $(\text{Fe}^{+2}) = 8,94 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
pH = 8,4	pH = 7,5
$v = 20 \text{ mV/s}$	$v = 20 \text{ mV/s}$

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 KCl 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.

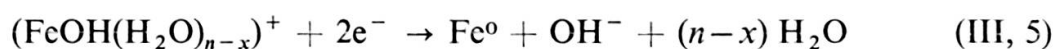
l'influence de la durée de préélectrolyse, pour sa part, permet de penser qu'il se superpose à la réduction un phénomène physique ou chimique qui semble d'ailleurs être influencé par le potentiel de préélectrolyse.

enfin, l'influence considérable de la température fait aussi penser (pour $T < 40^\circ$ C) à une réaction chimique pouvant d'ailleurs être différente de la précédente, par exemple un phénomène semblable à celui décrit par Ivanof 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.