

OK
CHIN

THÈSE

présentée à

L'Université de Paris VI
(Pierre et Marie CURIE)

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Annick BOUTRY

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME FEROTRIOXALATE /
FERRITRIOXALATE SUR ELECTRODE D'OR POLYCRISTALLINE.

Soutenu le 16 Novembre 1976 devant la Commission composée de :

M. CHEMLA

Président

M^{me} BADOZ

M. BONNEMAY

Examineurs

M. COSTA

M. EPELBOIN

M. SCHAAL

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S. dirigé par Monsieur le Professeur BONNEMAY. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir donné toutes possibilités de réaliser ce travail dans son laboratoire.

Monsieur Max Costa, Maître de Recherche au C.N.R.S., après m'avoir proposé le sujet de cette thèse, en a suivie chaque étape et en a orienté le développement. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude.

Monsieur Pierre Vennereau, Chargé de Recherche au C.N.R.S., m'a beaucoup guidée et encouragée. Je le remercie très vivement de son aide amicale et permanente.

Enfin, je remercie tous les collègues du Laboratoire d'Electrolyse qui par leur aide et leur sympathie m'ont permis de mener à bien ce travail.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages.
LISTE DES NOTATIONS UTILISEES	1
INTRODUCTION	5
CHAPITRE .I.	
PRINCIPE DES METHODES ELECTRIQUES UTILISEES.....	9
-I- Définition des paramètres cinétiques du transfert de charges.....	10
I.1.- Grandeurs électrochimiques caractéristiques du transfert de charges.....	10
I.2.- Modèle électrique associé au transfert de charges.....	13
-II- Méthode de la double impulsion galvanostatique	14
II.1.- Principe de la méthode.....	14
II.2.- Détermination du courant d'échange apparent.....	15
II.3.- Cas où il y a adsorption des espèces réagissantes.....	17
-III- Méthode de l'impédance faradique.....	21
III.1.- Principe de la méthode.....	21
III.2.- Expression de l'impédance faradique.....	23
III.2.A. Impédance correspondant à une réaction comportant transfert de charges et diffusion.....	23
III.2.B. Impédance correspondant à une réaction comportant transfert de charges, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.....	27
III.3.- Etude, dans le plan complexe, du vecteur \vec{Z}_F en fonction de la fréquence.....	34

	Pages
III.3.A. Réaction ne comportant que les étapes de transfert de charges et de diffusion.....	36
III.3.B. Réaction comportant les étapes de transfert de charges, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.....	36
III.3.B.a. Réaction contrôlée exclusivement par l'adsorption des espèces réagissantes..	37
III.3.B.b. Influence du transfert de charges : réaction contrôlée par le transfert de charges et l'adsorption des espèces réagissantes.....	40
III.4.- Calcul des paramètres cinétiques des processus partiels d'une réaction faradique à partir du vecteur \vec{Z}_F	40
III.4.A. Réaction ne comportant que les étapes de transfert de charges et de diffusion.....	41
III.4.A.a. Détermination de la résistance de transfert de charges R_t	41
III.4.A.b. Détermination des paramètres de diffusion σ_{ox} et σ_{red} , ainsi que des coefficients de diffusion D_{ox} et D_{red}	41
III.4.B. Réaction comportant les étapes de transfert de charges, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.....	42
III.4.B.a. Détermination de la résistance de transfert de charges R_t	42
III.4.B.b. Détermination des paramètres de diffusion σ_{ox} et σ_{red} , ainsi que des coefficients de diffusion D_{ox} et D_{red}	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I.....	48
 CHAPITRE .II. 	
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	50
-I- Technique physico-chimique	51

	Pages
I.1.- Les solutions.....	51
I.2.- Les électrodes.....	51
I.3.- Cellule de mesure.....	53
-II- Dispositifs électroniques.....	54
II.1.- Mesure des potentiels d'équilibre.....	54
II.2.- Activation de l'électrode de mesure.....	54
II.3.- Mesure par la méthode de double impulsion galvanostatique..	54
II.3.A. Principe du montage.....	54
II.3.B. Le pont de compensation de chute ohmique.....	55
II.3.C. Appareillage.....	56
II.4.- Mesure des impédances d'interface en régime dynamique de polarisation	56
II.4.A. Principe de la mesure.....	56
II.4.B. Appareillage.....	59
II.5.- Mesure des impédances d'interface en courant sinusoïdal à l'aide d'un pont alternatif.....	57
II.5.A. Les éléments du pont proprement dit.....	58
II.5.B. Le circuit d'alimentation du pont.....	58
II.5.C. Circuit de détection de l'équilibre du pont.....	59
II.5.D. Le circuit de polarisation en tension continue de l'électrode.....	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II.....	60
CHAPITRE .III.	
APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE.....	61
-I- Conditions de formation et de stabilité des complexes	
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	62

I.1.-	Conditions de formation des complexes trioxaliques du Fe..	62
I.2.-	Effet photochimique.....	63
-II-	Conditions expérimentales.....	65
II.1.-	Les solutions.....	65
II.2.-	Les électrodes.....	65
-III-	Etude préliminaire du comportement de l'électrode d'or en milieu électrolyte support $K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05 M	66
-IV-	Mesures de cinétique électrochimique par la méthode de double impulsion galvanostatique.....	68
IV.1.-	Déroulement de l'expérimentation.....	68
IV.2.-	Montage électrique.....	69
IV.3.-	Résultats et discussions.....	70
-V-	Mise en évidence de l'adsorption des ions ferrotrioxalates et ferritrixalates.....	71
V.1.-	Méthode expérimentale.....	72
V.2.-	Mise en évidence de l'adsorption des ions ferrotrioxalates.	73
V.3.-	Mise en évidence de l'adsorption des ions ferritrixalates.	74
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III.....	77

CHAPITRE .IV.

	ROLE DE L'ADSORPTION DANS LE PROCESSUS FARADIQUE.....	78
-I-	Introduction.....	78
-II-	Déroulement de l'étude.....	79
II.1.-	Technique expérimentale.....	79
II.2.-	Condititions expérimentales.....	80
II.3.-	Exploitation des résultats expérimentaux.....	81

	Pages
II.3.A. Etude de l'impédance globale.....	81
II.3.B. Etude de l'impédance faradique.....	81
-III- Interprétation et discussion des résultats.....	84
II.1.- Interprétation des résultats.....	84
II.1.A. Rôle de l'impédance de diffusion.....	85
II.1.B. Détermination de la résistance de transfert de charges R_t et du courant d'échange i_a^0	85
II.1.C. Etude du flux d'adsorption et de la concentration superficielle des espèces réagissantes à l'électrode	86
II.1.C.a. Adsorption des ions ferotrioxalates.....	86
II.1.C.b. Adsorption des ions ferritrioxalates.....	90
II.1.C.c. Comparaison des deux adsorptions entre elles.	95
II.2.- Discussion des résultats.....	96
-IV- Conclusions.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV.....	99
CONCLUSION.....	100

LISTE DES NOTATIONS UTILISEES

- C_{ai} : Capacité d'adsorption due à l'adsorption spécifique de l'espèce i .
- C_{di} : Composante capacitive de l'impédance de diffusion de l'espèce i .
- C_E : Capacité de la couche double.
- C_i : Concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode.
- C_i° : Concentration de l'espèce i dans le sein de la solution.
- C_i^* : Concentration de l'espèce i dans le plan d'approche maximum de l'électrode.
- C_r : Composante capacitive de l'impédance faradique Z_F .
- C_S : Composante capacitive de l'impédance globale de la cellule, mesurée en présence de réaction.
- D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i .
- E : Potentiel d'une électrode lu par rapport à une référence.
- E_{eq} : Potentiel d'équilibre d'une électrode.
- E° : Potentiel normal du système oxydo-réducteur.
- F : Le Faraday.
- g : Terme qui tient compte de l'interaction des particules entre elles.
- I : Courant traversant l'électrode.
- I_1 : Intensité du premier signal de la double impulsion galvanostatique.
- I_2 : Intensité du second signal de la double impulsion galvanostatique.
- i : "En indice", indique l'une des espèces réagissantes (ox ou red).
- \bar{i} : Densité de courant traversant l'électrode.

- i_a^0 : Densité de courant d'échange apparent.
- i_c : Densité de courant de charge de la couche double.
- i_F : Densité de courant faradique.
- i_m : Amplitude maximum du courant alternatif traversant l'électrode.
- i_T : Densité de courant total traversant l'électrode.
- j : $\sqrt{-1}$.
- K_{ox}^0 : Constante de vitesse d'adsorption de l'espèce ox.
- K_{ox}^1 : Constante de vitesse d'adsorption de l'espèce ox ralentie par l'adsorption de l'électrolyte support.
- K_{red}^0 : Constante de vitesse d'adsorption de l'espèce red.
- K_{red} : Constante de vitesse d'adsorption de l'espèce red ralentie par les interactions des ions entre eux.
- k^0 : Constante de vitesse standard de la réaction redox.
- k_a^0 : Constante de vitesse apparente de la réaction redox.
- k_f et k_b : Constantes de vitesse de la réaction redox $ox + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} red$.
- n : Nombre d'électrons échangés dans une réaction de transfert.
- ox : Espèce active sous la forme oxydée.
- q : Charge de l'électrode.
- R : Constante de gaz parfaits.
- R_{ai} : Résistance d'adsorption due à l'adsorption spécifique de l'espèce i.
- R_{di} : Composante résistive de l'impédance de diffusion de l'espèce i.
- R_E : Résistance de l'électrolyte.
- R_T : Composante résistive de l'impédance faradique Z_F .

- R_s : Composante résistive de l'impédance globale de la cellule, mesurée en présence de réaction.
- R_t : Résistance de transfert de charge à l'électrode.
- red : Espèce active sous la forme réduite.
- s : Surface de l'électrode.
- T : Température absolue.
- t : Temps.
- t_1 : Durée du premier signal de la double impulsion galvanostatique.
- t_2 : Durée du second signal de la double impulsion galvanostatique.
- V : Tension appliquée à l'électrode.
- v : Vitesse apparente de la réaction redox.
- v_a : Vitesse d'adsorption de l'espèce adsorbée à l'électrode.
- v_d : Vitesse de désorption de l'espèce adsorbée à l'électrode.
- v_{eq} : Vitesse d'adsorption d'échange à l'équilibre.
- Z : Impédance globale de la cellule.
- Z_{ai} : Impédance d'adsorption.
- Z_{di} : Impédance de diffusion de WARBURG.
- $Z_{di,ai}$: Impédance rendant compte des cinétiques de diffusion et d'adsorption, définie par l'équation (I-58).
- Z_E : Impédance de couche double.
- Z_F : Impédance faradique.
- \vec{Z}_F : Vecteur représentatif de l'impédance faradique dans le plan complexe.
- $|\vec{Z}_F|$: Module du vecteur \vec{Z}_F

- Z_i : Charge de l'espèce réagissante i .
- α : Coefficient de transfert de charge.
- η : Surtension $E-E_{eq}$ appliquée à l'électrode.
- θ : Déphasage tension-courant dans la branche faradique.
- θ_d : Déphasage tension-courant apporté par la diffusion.
- θ_{ai} : Déphasage tension-courant dans Z_{ai} .
- $\vec{\rho}$: Rayon vecteur joignant, dans le plan complexe, le point d'abscisse $R_t + \Sigma \frac{R_{ai}}{2}$ de l'axe réel aux différents points de la courbe expérimentale.
- $|\vec{\rho}|$: Module du vecteur $\vec{\rho}$
- $|\rho_m|$: Minimum de $|\vec{\rho}|$.
- σ_i : Paramètre de diffusion de l'espèce i , défini par l'équation (I-45).
- ω : Pulsation du signal sinusoïdal appliqué à l'électrode.
- ω_m : Valeur de ω correspondant à un minimum.
- $\Delta\phi_E$: Différence de potentiel à travers la couche diffuse, au potentiel d'équilibre.
- $\Delta\phi_p$: Différence de potentiel à travers la couche diffuse.
- Γ_i : Concentration superficielle de l'espèce i .
- Γ_S : Concentration superficielle limite.
- ϕ_{ai} : Flux d'adsorption de l'espèce i .
- ϕ_{ox}° : Flux d'adsorption de l'espèce ox .
- ϕ_{ox}^i : Flux d'adsorption de l'espèce ox ralenti par l'adsorption de l'électrolyte support.

I N T R O D U C T I O N

De nombreuses études sur les complexes ont été entreprises dans notre laboratoire, et elles ont été suscitées par diverses motivations :

- rôle des réactions chimiques de complexation associées, dans le processus de décharge. C'est le cas des travaux effectués sur les complexes cyanurés du cuivre [1].
- intérêt biologique du système oxydo-réducteur hème-hème [2].
- réactivité d'ions métalliques, coordonnés par un ion central, formant un édifice hétéropolyanionique (anion dodécaturungstosilicique) [3] .

Il nous a paru intéressant d'étudier, par opposition au troisième cas, un système pour lequel l'ion coordonnant change de degré d'oxydation dans la réaction redox, tout en conservant la même formule brute et le rôle de la charge de l'électrode dans les réactions hétérogènes. Tout ceci nous imposait pour le choix du système :

- que l'on puisse s'affranchir des réactions chimiques associées, de manière à pouvoir isoler les étapes hétérogènes. Le choix est limité, car souvent les hétérocomplexes sont très sensibles à la constitution chimique du milieu dans lequel ils sont formés et donnent lieu à des réactions diverses.
- que le complexe ait une charge élevée pour que l'influence de la charge de l'électrode soit sensible.
- que la réaction d'oxydo-réduction se situe dans un domaine d'idéal polarisabilité de l'électrode pour éviter les réactions parasites à l'électrode.
- enfin, que l'électrolyte support ne donne pas lieu à des phénomènes d'adsorption-désorption à l'électrode.

Il est difficile de trouver un système répondant à tous ces critères et le choix effectué constitue un compromis.

Pour l'électrode, le choix a été, à priori, fixé sur l'or car ce métal a été abondamment étudié dans notre laboratoire et son comportement commence à être relativement bien connu dans des milieux simples.

Le choix du système redox a été beaucoup plus délicat et nous l'avons fait à partir d'études bibliographiques : le système ferritrioxalate/ferrotrioxalate est un de ceux qui répondait le mieux aux impératifs que nous nous étions fixés.

Un certain nombre d'études chimiques, citées dans la suite de ce travail, ont montré qu'il était possible d'obtenir, en milieu oxalate de potassium et acide oxalique, les complexes ferritrioxalates et ferrotrioxalates stables qui ne font pas l'objet de réactions chimiques associées sensibles. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de diffusion de ces espèces sont connues. De plus, certains auteurs [4/5] ont montré que la réaction à l'électrode présentait certaines anomalies dans sa phase hétérogène. Enfin, pour ces complexes de charge élevée ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$), le potentiel normal de la réaction redox ($E^0 = -0,010 \text{ V/E.N.H.}$) est situé dans un domaine où l'or est considéré comme idéalement polarisable.

Ces éléments ont conduit à penser que ce système permettait d'isoler les réactions hétérogènes elles-mêmes pour en faire une étude quantitative.

Mais nous n'avions pas, à priori, d'information sur l'adsorbabilité de l'électrolyte support. Des études faites antérieurement ont surtout porté sur l'électrode de platine et de mercure [4/5/6/7] avec toutefois une exploration très ancienne sur électrode d'or [4].

L'ensemble de ces considérations nous a amené à faire, dans le milieu chimique convenable, une exploration des propriétés du système de la manière suivante : des mesures de capacités différentielles ont montré que des constituants de l'électrolyte support s'adsorbent. Par ailleurs, une étude qua-

litative du processus hétérogène, par double impulsion galvanostatique, nous a permis de mettre en évidence que la vitesse apparente était indépendante des concentrations des espèces actives. L'explication la plus plausible nous a semblé être, alors l'adsorption des deux espèces réagissantes. Cette adsorption a été confirmée, dans un domaine plus large de potentiel, par des mesures d'impédance d'interface.

Il fallait ensuite montrer quelle part ces adsorptions prenaient dans la cinétique du processus hétérogène global. Une étude, par mesure d'impédance faradique, en considérant le modèle de SENDA et DELAHAY, nous a permis de montrer que les étapes d'adsorption des complexes constituent les étapes déterminantes de la réaction hétérogène globale. Ces adsorptions sont sensibles à l'état de charge de l'électrode et entrent en compétition avec l'adsorption de l'électrolyte support.

Ainsi, ce mémoire est présentée de la manière suivante .

Dans le chapitre I, nous rappelons les principes fondamentaux des méthodes transitoires utilisées, lorsqu'elles s'adressent à l'étude du transfert de charge, de l'adsorption et de la diffusion des espèces réagissantes.

Dans le chapitre II, nous exposons les techniques expérimentales qui ont permis de conduire cette étude.

Le chapitre III comprend une étude phénoménologique du système ferritrioxalate/ferrotrioxalate qui a constitué la phase exploratoire de ce travail.

Enfin, le chapitre IV rend compte de l'étude quantitative de l'étape déterminante de la réaction hétérogène à l'électrode et permet de conclure à un mécanisme réactionnel.

Les chapitres III et IV sont le texte intégral de deux articles envoyés au Journal de Chimie Physique. Ceci explique leur présentation un peu particulière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION.

1. M.COSTA, J. Recherches C.N.R.S., 64, (1963), 5.
2. G.MEYER, Thèse C.N.A.M., Paris 1974.
3. A.M.BATICLE, F.PERDU et P.VENNEREAU, J. Electroanal.Chem., 25, (1970),27.
4. J.E.B. RANGLES et K.W. SOMERTON, Trans.of Far.Soc., 76, (1954), 5868.
5. J. LLOPIS et R.POSADO, Electrochim.Acta, 13, (1968), 1131.
6. R.de LEEUWE, M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, Electrochim.Acta, 14, (1969), 1183.
7. T. ROHKO, M. KOGOMA et S.AOYGUI, J. Electroanal.Chem., 38, (1972), 45.

C H A P I T R E . I .

PRINCIPE DES METHODES ELECTRIQUES UTILISEES.

L'élément fondamental de la description cinétique des réactions électrochimiques est la caractéristique courant-tension du système . En fonction de leur vitesse propre, les différentes étapes du processus global peuvent très bien ne pas apparaître clairement au travers de la description d'une telle caractéristique, si elle est considérée dans un état stationnaire. Il devient alors nécessaire d'introduire la variable temps, afin de pouvoir séparer les différentes étapes de la réaction globale en fonction de leur constante de temps. Ce sont ces considérations qui ont conduit au développement des nombreuses méthodes électriques transitoires dont on peut dire qu'elles se séparent d'une manière générale en deux grandes catégories :

- les méthodes de grande perturbation permettant l'exploration de grand domaine de potentiel (ou de courant) ;

- les méthodes de faible perturbation qui offrent la possibilité de linéariser la caractéristique I-V . Seul, ce dernier type de perturbation sera pris en considération dans cette étude bibliographique.

Si nous considérons, par exemple, une réaction électrochimique comportant uniquement les étapes de transfert de charge et de diffusion des espèces réagissantes entre l'électrode et le sein de la solution, le flux moyen de diffusion, considérée comme plane et semi-infinie, est inversement proportionnel à la racine carrée du temps (t). Si le transfert de charge est rapide, seules des perturbations,

de faible amplitude et de très courte durée, correspondront à un flux de diffusion de valeur suffisamment élevée, pour qu'il ne constitue plus l'étape déterminante du processus global. D'une manière formelle, il sera ainsi possible d'isoler l'étape de transfert de charge.

Le raisonnement simple, que nous venons de tenir peut se généraliser aux diverses étapes réactionnelles associées au transfert de charge, en particulier au cas de l'adsorption des espèces réagissantes qui nous intéresse plus particulièrement ici.

Dans la suite de ce chapitre, nous rappellerons :

- les équations fondamentales relatives au transfert de charge. Cette étape, ne présentant pas de constante de temps, peut être développée simplement sans tenir compte de la forme des perturbations électriques appliquées.
- les relations décrivant les étapes d'adsorption et de diffusion des espèces réagissantes dans le cas de la méthode de la double impulsion galvanostatique.
- et enfin, ces mêmes relations pour la méthode de l'impédance faradique.

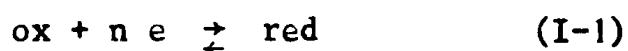
Nous nous efforcerons de tirer les conclusions pratiques, de ces relations, permettant d'atteindre les paramètres cinétiques de la réaction électrochimique globale.

Dans un dernier paragraphe, le caractère complémentaire de ces deux méthodes, dans notre démarche, sera mis en évidence.

-I- DEFINITION DES PARAMETRES CINETIQUES DU TRANSFERT DE CHARGE.

1.- Grandeurs électrochimiques caractéristiques du transfert de charge.

Considérons la réaction entre deux espèces, oxydée (ox) et réduite, (red) se produisant à une électrode :



Des travaux déjà anciens de BUTLER [1], AUDUBERT [2], ERDEY-GRUZ et VOLMER [3] et FROUMKINE [4] ont permis d'établir une loi générale liant le courant et le potentiel de l'électrode :

$$i = nF \left\{ k_f C_{\text{red}}^* \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - \Delta\phi_p) \right] - k_b C_{\text{ox}}^* \exp \left[-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} (E - \Delta\phi_p) \right] \right\} \quad (\text{I-2})$$

dans laquelle :

i est la densité de courant traversant l'électrode,

F le Faraday,

n le nombre d'électrons échangés dans la réaction (I-1),

T la température absolue,

R la constante des gaz parfaits,

α le coefficient de transfert de charge,

k_f et k_b sont les constantes de vitesse des deux sens de la réaction (I-1),

C_{ox}^* et C_{red}^* sont les concentrations des espèces ox et red dans le plan d'approche maximum de la double couche (plan extérieur de la couche d'Helmutz),

E est le potentiel de l'électrode, lu par rapport à une électrode de référence,

$\Delta\phi_p$ est la différence de potentiel à travers la couche diffuse.

En réalité, l'expression (I-2) devrait s'écrire avec la différence de potentiel entre le plan d'approche maximum et le sein de la solution, mais en présence d'un large excès d'électrolyte support, cette différence peut être assimilée à la différence de potentiel au travers de la couche diffuse $\Delta\phi_p$.

Au potentiel d'équilibre $E = E_{\text{eq}}$, $i = 0$ et l'expression (I-2) conduit à l'expression du courant d'échange i_a^0 :

$$i_a^0 = nF k_f C_{\text{red}}^* \exp \left[\alpha \frac{n F}{RT} (E_{\text{eq}} - \Delta\phi_E) \right] = nF k_b C_{\text{ox}}^* \exp \left[-(1-\alpha) \frac{n F}{RT} (E_{\text{eq}} - \Delta\phi_E) \right] \quad (\text{I-3})$$

avec $\Delta\phi_E = \Delta\phi_p$ pour $E = E_{eq}$ et E_{eq} défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (I-4)$$

où E^0 est le potentiel normal du système oxydo-réducteur, C_{ox} et C_{red} les concentrations de ox et red à l'extérieur de la couche diffuse et non au sein de la solution dans le cas d'une polarisation de concentration. Notons qu'à l'équilibre $C_{ox} = C_{ox}^0$ et $C_{red} = C_{red}^0$.

En l'absence d'adsorption spécifique, la théorie de FROUMKINE [4] nous permet d'écrire la relation :

$$C_i^* = C_i \exp \left[-\frac{Z_i F}{RT} \Delta\phi_E \right] \quad (I-5)$$

Z_i étant la charge de l'espèce réagissante.

Les équations (I-3), (I-4) et (I-5) permettent alors d'écrire l'expression suivante du courant d'échange apparent :

$$i_a^0 = nF k^0 C_{ox}^\alpha C_{red}^{1-\alpha} \exp(-Z_{red} + \alpha n) \frac{F}{RT} \Delta\phi_E \quad (I-6)$$

où k^0 , la constante de vitesse formelle du système est donnée par :

$$k^0 = k_f \exp\left[\alpha \frac{nF}{RT} E^0\right] = k_b \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} E^0\right] \quad (I-7)$$

Si le domaine de potentiel exploré permet de supposer $\Delta\phi_E$ constant, il est possible de définir k_a^0 constante de vitesse apparente du système.

$$k_a^0 = k^0 \exp(-Z_{red} + \alpha n) \frac{F}{RT} \Delta\phi_E \quad (I-8)$$

et l'expression (I-6) conduit à :

$$i_a^0 = nF k_a^0 C_{ox}^\alpha C_{red}^{1-\alpha} \quad (I-9)$$

Toutes ces définitions ont été rappelées pour bien mettre, en évidence les paramètres physiques qu'il faudrait déterminer pour atteindre la vitesse de transfert de charge.

2.- Modèle électrique associé au transfert de charge.

Pour un potentiel $E \neq E_{eq}$ tel que $E - E_{eq} = \eta$, les expressions (I-2) et (I-3) permettent d'écrire la relation suivante reliant i à η :

$$i = i_a^0 \left\{ \left[\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (I-10)$$

Rappelons que pour des grandes surtensions et dans un état stationnaire, cette expression conduit à la représentation bien connue de TAFEL 757 .

Dans le cas des surtensions faibles par rapport à $\frac{\alpha nF}{RT}$ ($\eta \ll \frac{\alpha nF}{RT}$) , l'expression (I-10) peut s'écrire, en développant en série les exponentielles et en ne prenant que les deux premiers termes de ce développement :

$$i_{\eta \rightarrow 0} = i_a^0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (I-11)$$

Le courant varie linéairement avec la surtension. En d'autres mots la caractéristique $i - \eta$ suit la loi d'Ohm. On peut ainsi définir la résistance de transfert de charge 767 :

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_a^0} = R_t \quad (I-12)$$

On voit que la participation du transfert de charge à la cinétique globale se traduit par un terme ne présentant pas de constante de temps.

-II- METHODE DE LA DOUBLE IMPULSION GALVANOSTATIQUE.

1.- Principe de la méthode.

Une des principales difficultés d'exploitation des méthodes transitoires simples réside dans le fait que, pour les perturbations très rapides, la charge de la capacité de couche double masque bien souvent le phénomène faradique. BERZINS et DELAHAY [77] ont tenu compte de cette difficulté mais leur calcul conduit à des expressions relativement complexes.

Dans le cas du montage potentiostatique, le temps de charge de la couche double peut être théoriquement rendu très court. Cependant, en pratique, l'utilisation d'un potentiostat qui établit très rapidement et de façon excellente, le potentiel désiré, est lié à de très grandes difficultés de sorte que cette méthode s'arrête à peu près à la même limite que les autres.

Pour vaincre cette difficulté GERISCHER et KRAUSE [8] ont développé la méthode suivante. Ils ont imaginé de séparer dans le temps les deux phénomènes :

- . charge de la capacité de couche double,
- . réactions électrochimiques.

Ceci suppose que l'on peut séparer à priori le courant de charge de la couche double, du courant faradique proprement dit. Ainsi, on négligera les théories développées par DELAHAY, HOLUB et TESSARI [9] relatives à la participation de la réaction faradique à la charge de la couche double. Cette dernière théorie n'a d'ailleurs reçu que peu d'applications pratiques pour les électrodes solides.

La méthode de la double impulsion galvanostatique consiste à envoyer à travers le système électrode-solution deux impulsions consécutives. La première d'intensité I_1 , très élevée mais de très courte durée t_1 , est destinée à charger la capacité de couche double. La seconde, d'intensité I_2 , beaucoup plus faible, et de durée t_2 est l'impulsion d'électrolyse.

Le rapport I_1/I_2 , pour un temps t_1 déterminé, doit être choisi de telle sorte, qu'en fin de charge, la capacité de couche double ait subi une variation de potentiel égale à la surtension correspondant à l'intensité I_2 .

Si nous appelons ΔE_{t_1} la variation de potentiel, à partir de l'équilibre aux bornes de la capacité de la couche double et η_h la surtension de transfert correspondant à l'intensité I_2 , le rapport I_1/I_2 est correctement choisi lorsqu'on a :

$$\Delta E_{t_1} = \eta_h$$

Dans ces conditions la courbe $\eta = g(t)$ comprendra deux parties. Pour $0 < t < t_1$, elle représentera la charge de la capacité et pour $t_1 < t < t_2$, elle représentera la polarisation (sans effet de capacité) de l'électrode sous l'action d'un courant constant I_2 .

La condition précédente permet de régler expérimentalement le rapport I_1/I_2 . En effet, si cette condition est réalisée, la deuxième partie de la courbe $\eta = g(t)$ ($t > t_1$) admet une tangente horizontale pour $t = t_1$.

Nous avons montré (fig.1) les différences d'allures que peuvent présenter les courbes $\eta = g(t)$ pour différentes valeurs du rapport I_1/I_2 .

2.- Détermination du courant d'échange apparent dans le cas d'une réaction ne comportant que transfert de charge et diffusion.

D'une manière pratique, nous nous fixons I_2 et t_1 et I_1 est réglée expérimentalement pour que la condition $\Delta E_{t_1} = \eta_h$ soit satisfaite. Dans ce cas la surtension de transfert correspondant à l'intensité I_2 est représentée par l'ordonnée η_h de la partie horizontale de la courbe $\eta = g(t)$.

GERISCHER et KRAUSE [8], négligeant la polarisation de concentration ont calculé i_a^0 directement à partir de la caractéristique $i - \eta$ linéarisée; c'est-à-dire :

$$i_2 = i_a^0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta_h \quad (I-13)$$

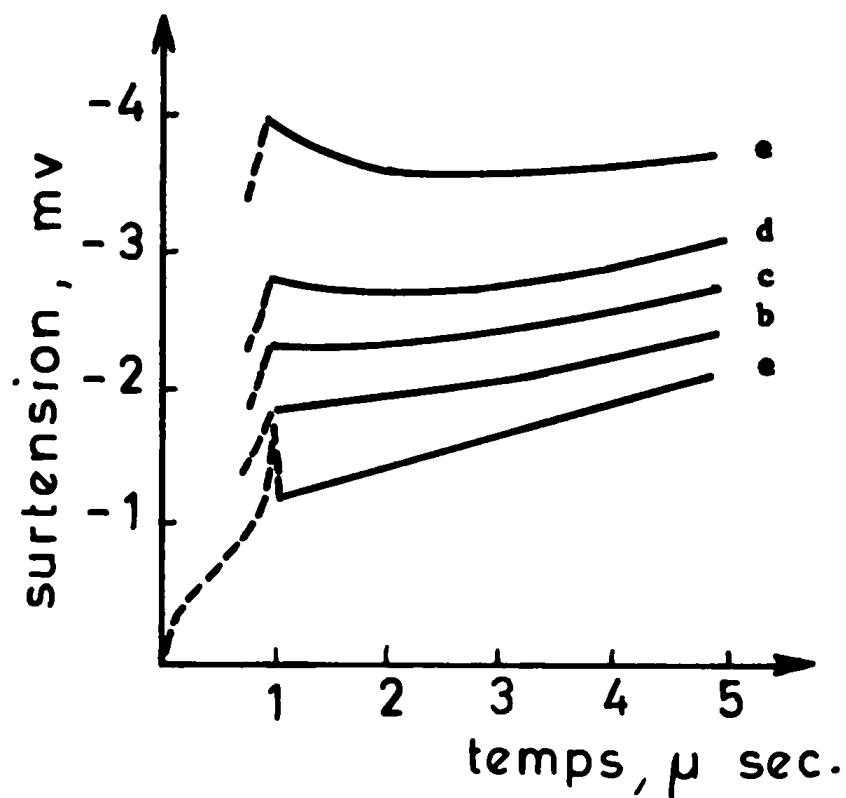


Figure - 1 -

- Influence du rapport I_1/I_2 sur le forme des courbes $\eta = f(t)$ obtenues par la méthode D.I.G. [Matsuda, Oka, Delahay 10]. Système Hg/Hg₂ en milieu HClO₄ 0,98M]. Pour une même valeur de I_2 :
 - Courbes e et b - la valeur de I_1 est trop faible.
 - Courbe c - la valeur de I_1 est correcte.
 - Courbes d et a - la valeur de I_1 est trop forte.

L'effet de polarisation de concentration a été étudié par MATSUDA, OKA et DELAHAY /10/ . Si la diffusion des espèces réagissantes entraîne une polarisation de concentration, l'écart des concentrations entre le sein de la solution et le voisinage de l'électrode introduira une variation de potentiel :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \text{Log} \left[\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right] / \left[\frac{C_{\text{ox}}^0}{C_{\text{red}}^0} \right] \quad (\text{I-14})$$

où les C_i^0 représentent les concentrations en sein de solution, les C_i les concentrations à la surface de l'électrode.

L'introduction de la polarisation de concentration dans l'expression (I-10) donne :

$$i = i_a^0 \left\{ \frac{C_{\text{red}}}{C_{\text{red}}^0} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (\text{I-15})$$

où i_a^0 est exprimé pour les concentrations en sein de solution.

Pour de faibles surtensions, on obtiendra :

$$i_{\eta \rightarrow 0} = i_a^0 \left[\left(\frac{C_{\text{red}}}{C_{\text{red}}^0} \right) - \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} \right) + \frac{nF}{RT} \eta \right] \quad (\text{I-16})$$

DELAHAY et coll. /10/ introduisent, dans cette fonction reliant i et η , la variable temps par l'intermédiaire des équations de FICK, pour une diffusion linéaire, avec les conditions initiales et limites suivantes :

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{ox}}^0 \quad \text{et} \quad C_{\text{red}} = C_{\text{red}}^0 \quad \text{pour} \quad x > 0 \quad \text{et} \quad t = 0$$

$$C_{\text{ox}} \rightarrow C_{\text{ox}}^0 \quad \text{et} \quad C_{\text{red}} \rightarrow C_{\text{red}}^0 \quad \text{pour} \quad x \rightarrow \infty \quad \text{et} \quad t \geq 0 .$$

Ils considèrent également, qu'à chaque instant, à la surface de l'électrode le flux de diffusion de ox est égale et de signe opposé au flux de diffusion de red.

En prenant pour origine des temps la fin de la première impulsion, ces auteurs obtiennent l'expression suivante de la surtension :

$$\eta_h = \frac{RT}{nF} \frac{i_2}{i_a^0} \left\{ 1 + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{i_a^0}{nF} \left[\frac{1}{C_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} \right] t_1^{\frac{1}{2}} \right. \\ \left. + \left[1 - \frac{9\pi}{32} \right] \left[\frac{4}{35\pi} \frac{i_a^0}{nF} \left(\frac{1}{C_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} \right) \right]^2 t_1 \right\}$$

qui tient compte de la polarisation de concentration.

La représentation de η_h en fonction de $t_1^{\frac{1}{2}}$ est linéaire pour des valeurs suffisamment petites de t_1 , et i_a^0 est directement calculé à partir de la valeur extrapolée de η_h à $t_1 = 0$.

KOOJMANN et SLUYTERS [11] ont montré que cette conception du problème est d'un faible intérêt pratique pour les systèmes électrochimiques à transfert de charge très rapide.

3.- Cas où il y a adsorption des espèces réagissantes.

Nous considérons ici le cas où, d'une part l'espèce oxydée s'adsorbe, d'autre part le transfert de charge s'effectue par l'intermédiaire de l'espèce adsorbée et où enfin la polarisation de concentration, due à la diffusion, concerne les deux espèces ox et red. Ces hypothèses sont celles de MATSUDA et DELAHAY [12] dont le raisonnement suivant conduit à une expression de la surtension. Considérer le cas de deux adsorptions compliquerait inutilement l'exposé de ce problème.

D'une manière générale, la vitesse d'adsorption peut s'écrire :

$$\frac{d\Gamma_{ox}}{dt} = v_a [E, C_{ox}, \Gamma_{ox}] - v_d [E, \Gamma_{ox}] \quad (I-17)$$

où Γ_{ox} représente la concentration superficielle de l'espèce oxydée, v_a et

v_d les vitesses d'adsorption et de désorption, E le potentiel de l'électrode, les autres notations ayant déjà été définies.

A l'équilibre, on considère une vitesse d'échange d'adsorption v_{eq} pour laquelle on écrit, dans l'expression (I-17) $d\Gamma_{ox}/dt = 0$.

Pour de petites perturbations au voisinage de l'équilibre, on peut écrire que $\Delta\Gamma_{ox} = \Gamma_{ox} - \Gamma_{ox_{eq}}$ et $\eta = E - E_{eq}$. On obtient ainsi :

$$\frac{d\Delta\Gamma_{ox}}{dt} = v_{eq} \left[-a \frac{nF}{RT} \eta + b \frac{\Delta C_{ox}}{C_{ox}^0} - B \frac{\Delta\Gamma_{ox}}{\Gamma_{ox_{eq}}} \right] \quad (I-18)$$

avec
$$a = - \frac{RT}{nF} \frac{\partial \text{Log } v_a/v_d}{\partial E} \quad (I-19)$$

$$b = \left(\frac{\partial v_a}{\partial C_{ox_{eq}}} \right) \quad (I-20)$$

$$B = - \Gamma_{ox_{eq}} \left(\frac{\partial \text{Log } v_a/v_d}{\partial \Gamma} \right)_{eq} \quad (I-21)$$

On considère, comme LAITINEN et RANGLES [13], que, lorsque le transfert de charge s'effectue par une espèce adsorbée, c'est la concentration superficielle qui figurera dans l'expression du courant. On écrira alors, dans les conditions de linéarité autour de l'équilibre, le courant faradique sous la forme :

$$i_F = i_a^0 \left[\frac{\Delta C_{red}}{C_{red}^0} - \frac{\Delta\Gamma_{ox}}{\Gamma_{ox_{eq}}} + \frac{nF}{RT} \eta \right] \quad (I-22)$$

Le courant total traversant l'électrode sera la somme du courant faradique et du courant de charge de la couche double.

$$i_T = i_F + i_c \quad (I-23)$$

dans lequel :

$$i_c = + C_1 \frac{d\eta}{dt} - 1 \frac{d(\Delta\Gamma_{ox})}{dt} \quad (I-24)$$

où

$$C_1 = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) \Gamma_{ox} \quad (I-25)$$

$$1 = - \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_{ox}} \right) E \quad (I-26)$$

Les valeurs de ΔC_{ox} et ΔC_{red} sont calculées en introduisant les équations de diffusion de FICK, les conditions aux limites étant les mêmes que précédemment. La quantité $\Delta\Gamma_{ox}$ est alors solution de l'équation (I-18). Dans le cas de la double impulsion galvanostatique l'origine des temps sera la valeur t_1 , correspondant à la fin de la charge de la couche double, et pour des temps t_1 suffisamment courts la valeur de la surtension η_h sera donnée par :

$$\eta_h = \frac{RT}{nF} i_2 \left\{ + \frac{4}{3\pi} + \frac{b}{a} \left[\frac{i_a^0}{(i_a^0 + a l v_{eq})^2} \frac{1}{nFC_{red}^0 \sqrt{D_{red}}} + \frac{i_a^0 a l v_{eq}}{(i_a^0 + a l v_{eq})^2} \frac{1}{nFC_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} + \frac{b}{aB} \frac{(a l v_{eq})^2}{(i_a^0 + a l v_{eq})^2} \frac{1}{C_{ox}^0 \sqrt{D_{ox}}} \right] \right\} t_1^{\frac{1}{2}}$$

Ce résultat conduit à une exploitation identique à celle signalée au paragraphe précédent mais la valeur de η_h obtenue pour $t_1 = 0$ ne décrira pas seulement le transfert de charge mais dépendra aussi des paramètres d'adsorption :

$$\eta_{h,t_1=0} = \frac{RT}{nF} i_2 \left[\frac{1}{i_a^0 + \frac{RT}{nF} \frac{\partial \log(v_a/v_d)}{\partial E} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma} \right)_{ox E} v_{eq}} \right] \quad (I-28)$$

Remarquons que, suivant les ordres de grandeur relatifs du courant d'échange et des paramètres d'adsorption, le courant d'échange peut être entièrement masqué par l'adsorption elle-même.

En tout état de cause, même si le terme de transfert de charge et le terme caractéristique de l'adsorption sont du même ordre de grandeur, une action sur les seuls paramètres électriques de cette méthode ne permettra pas une séparation de ces étapes, car elles apparaissent sous la forme d'une somme de termes. Une action sur les paramètres physico-chimiques ne peut non plus constituer une solution quantitative à ce problème car il n'est pas possible de donner, à priori, une forme de variation de l'adsorption avec ces paramètres physico-chimiques. Enfin, le cas de deux adsorptions conduirait à une solution pratiquement inexploitable.

Cependant, d'un point de vue qualitatif, l'obtention d'une pente de $\eta_h = f(t^{\frac{1}{2}})$ anormalement grande et une variation de η_h non conforme aux lois du transfert peuvent orienter les recherches dans le sens de l'étude d'un mécanisme réactionnel bien particulier. La rapidité et la facilité de mise en oeuvre de cette méthode offre de grandes possibilités dans l'exploration des paramètres physico-chimiques.

-III- METHODE DE L'IMPEDANCE FARADIQUE

Cette méthode est la plus ancienne des méthodes de relaxation; elle a été proposée pour la première fois par DOLIN et ERSHLER [14] en 1940 pour la détermination de la vitesse d'ionisation de l'hydrogène sur électrode de platine. Plus tard, cette méthode a été développée par RANGLES [15], [16], GERISCHER [17] et GRAHAME [18], et utilisée par de nombreux auteurs [19]/[20]/[22] [24]/[29]/[35]/[39].

1.-Principe de la méthode.

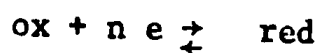
La méthode de l'impédance faradique consiste à appliquer à l'électrode, se trouvant à son potentiel d'équilibre, une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques millivolts). On peut alors négliger la non linéarité de la caractéristique de polarisation et le courant qui en résulte a une forme sinusoïdale de même fréquence que la tension appliquée. La relation entre les amplitudes de la tension alternative et du courant peut être caractérisée par une impédance Z dont la mesure s'effectue à l'aide d'un pont à courant alternatif. Cette impédance est l'impédance globale de la cellule, dont on pourra extraire l'impédance faradique.

Lorsqu'une électrode plongée dans un milieu électrolytique peut être considérée comme idéalement polarisable, il est bien connu que son état de charge varie avec le potentiel qui lui est appliqué. Si autour d'un état de polarisation donné, on applique une tension de faible amplitude variant sinusoïdalement avec le temps, on peut décrire une capacité d'interface :

$$C_E = \left(\frac{dq}{dE} \right)_{T,P,\Gamma_i} \quad (I-29)$$

La quantité C_E est appelée capacité différentielle de la couche double. C'est toujours cette grandeur différentielle qui apparaîtra, dans les mesures sinusoïdales de faible amplitude, sous la forme d'une impédance que l'on pourra appeler en première approximation impédance de couche double.

Si cette électrode est le siège d'une réaction faradique du type :



elle prend un potentiel d'équilibre défini par l'équation de NERNST. Dans ce cas, à la perturbation sinusoïdale citée plus haut correspondra un courant faradique et la cinétique de cette réaction pourra être représentée par une impédance, appelée impédance faradique.

Si l'on considère que la réaction faradique et la charge de la couche double sont des phénomènes indépendants, on pourra écrire que le courant global i_T , traversant l'électrode, est de la forme :

$$i_T = i_F + i_C \quad (\text{I -30})$$

Cette notion d'indépendance conduit à représenter l'impédance globale de l'électrode par deux branches parallèles, l'une correspondant à la réaction faradique Z_F , l'autre à la couche double Z_E . Cette conception sera discutée plus loin.

Dans la pratique, la cellule d'électrolyse comportera une électrode d'étude et une contre - électrode. On devra associer un modèle électrique à chacune d'elles, séparées par la résistance R_E de l'électrolyte. Le choix d'une contre - électrode de grande surface permettra expérimentalement d'identifier l'impédance globale de la cellule à un modèle électrique d'un interface associé à la résistance de l'électrolyte. Ceci correspond à la figure 2.

Un des principaux avantages de la méthode de l'impédance faradique réside dans la possibilité de décrire l'évolution de Z_F en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal appliqué. On peut donc espérer séparer les différentes étapes réactionnelles, que nous allons étudier, en fonction de leur cinétique propre.

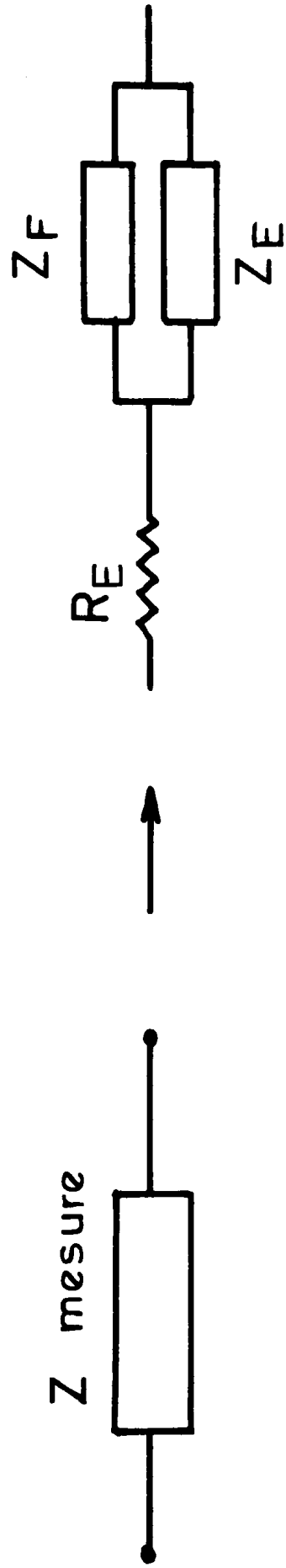


Figure - 2 -

Impédance globale d'une cellule électrochimique.

2.- Expression de l'impédance faradique.

Dans la suite de cet exposé nous représenterons l'impédance faradique mesurée par un circuit composé d'une résistance R_r et d'une capacité C_r en série. Ces deux composants ont été introduits pour des raisons expérimentales, les impédances étant généralement déterminées par un pont en courant alternatif dont les éléments ajustables sont des résistances et capacités variables.

A.- Impédance correspondant à une réaction comportant transfert de charge et diffusion.

Le transfert de charge à l'interface électrode - solution modifie localement les concentrations des espèces actives, alors que ces concentrations au sein de la solution ne varient pas. Si l'on élimine les phénomènes de convection en travaillant en milieu non agité, et ceux de migration par la présence d'un excès d'électrolyte support, ces écarts de concentration seront compensés par diffusion. Si le transfert des substances actives n'est pas très rapide devant la vitesse de variation des concentrations due au transfert, le phénomène de diffusion constituera un frein supplémentaire de la vitesse de la réaction (I-1) et cette dernière sera contrôlée par les deux phénomènes simultanément.

Le raisonnement suivant est inspiré des travaux de GRAHAME [18] repris par DELAHAY [12].

Puisque la résistance R_r et la capacité C_r sont en série, la différence de potentiel E à travers l'impédance faradique est telle que :

$$E = E_{eq} + R_r i + \frac{1}{C_r} \int i dt \quad (I-31)$$

En différentiant cette équation et en tenant compte de l'expression du courant alternatif :

$$i = i_m \sin \omega t \quad (\text{I-32})$$

nous obtenons :

$$\frac{dE}{dt} = \omega i_m R_r \cos \omega t + \frac{i_m}{C_r} \sin \omega t \quad (\text{I-33})$$

Afin d'évaluer R_r et C_r , nous calculerons dE/dt en tenant compte des propriétés de l'impédance faradique.

Le courant alternatif est une fonction du potentiel de l'électrode et des concentrations C_{ox} et C_{red} à la surface de l'électrode. Il pourra s'écrire sous la forme très générale :

$$i = f [E, C_{ox}(o,t), C_{red}(o,t)] \quad (\text{I-34})$$

ou

$$E = g [i, C_{ox}(o,t), C_{red}(o,t)] \quad (\text{I-35})$$

où f et g sont des fonctions à déterminer, $C_{ox}(o,t)$ la valeur de $C_{ox}(x,t)$ à $x = o$, x étant la distance depuis l'électrode.

D'une manière également très générale, il est possible d'écrire l'expression :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial i} \frac{di}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_{ox}(o,t)} \frac{dC_{ox}(o,t)}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_{red}(o,t)} \frac{dC_{red}(o,t)}{dt} \quad (\text{I-36})$$

dans laquelle $\partial E/\partial i$ n'est autre que la résistance de transfert de charge R_t définie par (I-12).

En introduisant la valeur de di/dt calculée à partir de (I-32), la relation précédente peut s'écrire :

$$\frac{dE}{dt} = R_t \omega i_m \cos \omega t + \frac{\partial E}{\partial C_{ox}(o,t)} \frac{dC_{ox}(o,t)}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_{red}(o,t)} \frac{dC_{red}(o,t)}{dt}$$

(I-37)

Explicitons maintenant les deux derniers termes de cette équation :

- Au potentiel d'équilibre, la variation de concentration au voisinage de l'électrode est déterminée à partir de la loi de NERNST et :

$$\frac{\partial E}{\partial C_{ox}(o,t)} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{C_{ox}^o} \quad (I-38)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_{red}(o,t)} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{C_{red}^o} \quad (I-39)$$

- Enfin les concentrations des substances ox et red sont des fonctions de x et t, obeissant à la seconde loi de FICK. Pour un courant sinusoïdal nous pouvons écrire l'équation:

$$nF D_{ox} \left[\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = i_m \sin \omega t \quad (I-40)$$

correspondant à un régime de diffusion plane, linéaire semi-infinie dont la solution proposée par CARSLAW et JAEGER [43] peut être mise sous la forme générale :

$$C_{ox}(x,t) = \frac{i_m}{nF(2\omega D)^{\frac{1}{2}}} \exp[-x(\frac{\omega}{2D})^{\frac{1}{2}}] \{ \sin[\omega t - x(\frac{\omega}{2D})^{\frac{1}{2}}] - \cos[\omega t - x(\frac{\omega}{2D})^{\frac{1}{2}}] \} \quad (I-41)$$

la dérivée de $C_{ox}(x,t)$ par rapport au temps pour $x = 0$, s'écrit :

$$\frac{dC_{ox}(o,t)}{dt} = \frac{i_m}{nF} \left(\frac{\omega}{2D_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (I-43)$$

un calcul analogue conduit à :

$$\frac{dC_{red}(o,t)}{dt} = \frac{i_m}{nF} \left(\frac{\omega}{2D_{red}} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (I-43)$$

Les équations (I-38), (I-39), (I-42) et (I-43) remplacées dans l'équation (I-37) conduisent à l'expression suivante de dE/dt :

$$\frac{dE}{dt} = \omega i_m R_t \cos \omega t + i_m \sigma \omega^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (I-44)$$

avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2} \left[\frac{1}{C_{ox}^{\circ} D_{ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_{red}^{\circ} D_{red}^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (I-45)$$

En comparant cette valeur de dE/dt à celle calculée, en (I-33), à partir du schéma électrique de l'impédance faradique, et en égalant les coefficients des termes en $\sin \omega t$ et $\cos \omega t$, nous obtenons les expressions de R_r et

C_r .

$$R_r = R_t + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (I-46)$$

$$\frac{1}{\omega C_r} = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (I-47)$$

Au phénomène de diffusion plane linéaire semi-infinie correspond donc un modèle électrique constitué d'un terme résistif R_D et d'un terme capacitif

C_D tels que :

$$R_D = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (I-48)$$

$$\frac{1}{\omega C_D} = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad \text{5} \uparrow \text{)} \text{ } \text{L}$$

Ces deux dernières expressions montrent que le déphasage courant-tension provoqué par le phénomène de diffusion est de 45° .

L'impédance du circuit R_D, C_D , en séries, est appelée impédance de WARBURG [21] .

L'exposé précédent montre qu'une réaction faradique, ne comportant que les étapes de transfert et de diffusion peut être décrite à l'aide d'un circuit électrique constitué par un terme résistif appelé "résistance de transfert" en série avec l'impédance de WARBURG, elle même constituée d'une terme résistif, variable avec la fréquence, noté résistance de diffusion, en série avec un terme capacitif, noté capacité de diffusion. Le schéma électrique est représenté en figure 3 a.

N.B. L'équation (I-40) est écrite pour un régime de diffusion plane linéaire semi-infinie. Elle peut être utilisée pour des électrodes sphériques lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est suffisamment petite devant le rayon de l'électrode. D'après GERISCHER [22] [23], cette approximation n'est plus justifiée pour des électrodes sphériques dont le rayon est inférieur à $2D/\sqrt{\omega}$.

B.- Impédance correspondant à une réaction comportant transfert de charge, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.

Lorsqu'une espèce réagissante est adsorbée à la surface de l'électrode, le passage de l'état d'ion en solution à l'état d'ion adsorbé, et inversement, représente une étape cinétique supplémentaire de la réaction. La réponse de l'électrode à une faible variation sinusoïdale de potentiel est, dans ce cas, très complexe.

L'effet de l'adsorption spécifique des espèces réagissantes sur le processus faradique a été considéré par plusieurs auteurs.

La théorie la plus connue, et c'est celle que nous exploiterons, a été

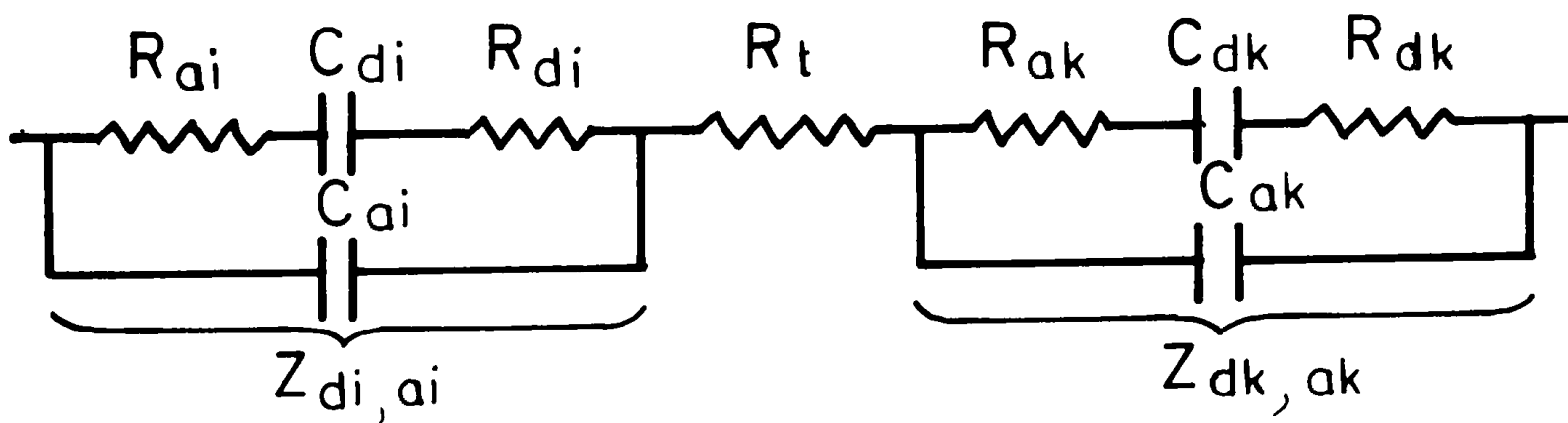
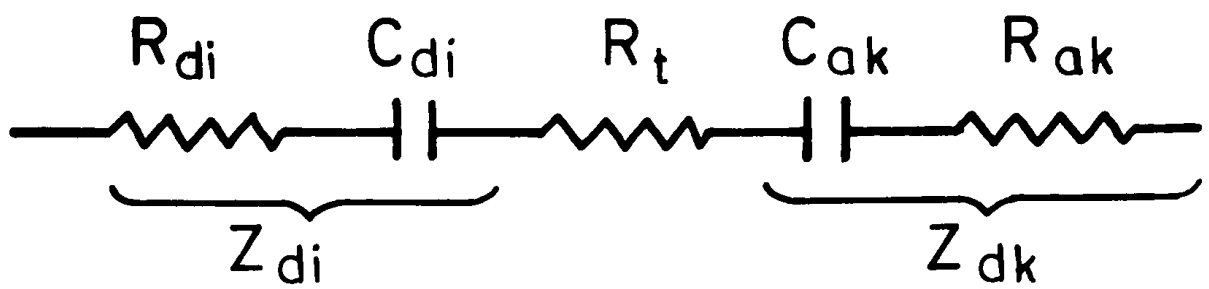


Figure - 3 -

- Schémas électriques représentatifs de l'impédance faradique, lorsqu'interviennent dans une réaction faradique, les étapes suivantes :

- a - Transfert de charges et diffusion des deux espèces réagissantes i et k.
- b - Transfert de charges, adsorption spécifique et diffusion des deux espèces réagissantes i et k.

établie par SENDA et DELAHAY [24] qui admettent les trois hypothèses suivantes :

- 1)- le transfert de charge se fait uniquement par l'intermédiaire des espèces adsorbées.
- 2)- les processus d'adsorption des espèces ox et red sont indépendants.
- 3)- toute variation de potentiel influe beaucoup moins sur le processus d'adsorption que sur le processus de transfert de charge.

Avant de faire une étude plus détaillée de cette théorie, nous nous proposons de passer en revue les études les plus importantes faites jusqu'à maintenant.

LORENZ et SALIE [25] ont proposé une étude théorique plus générale ne posant pas les hypothèses préalables N°1 et N°3, seule l'hypothèse N°2 étant admise. Le transfert de charge ne s'effectue pas alors uniquement entre espèces adsorbées, mais chaque chemin réactionnel apporte au courant global une contribution partielle définie par un coefficient de transfert. Comme de plus, le potentiel n'exerce plus une influence négligeable sur chaque étape d'adsorption, il faut introduire des coefficients rendant compte de cette dépendance.

La complexité du schéma réactionnel et le grand nombre de paramètres cinétiques intervenant dans la réaction s'expriment dans l'impédance faradique; les conditions d'exploitation mathématique de cette dernière deviennent alors peu compatibles avec les possibilités expérimentales.

Antérieurement à LORENZ et SALIE, LAITINEN et RANGLES [26], en constatant le comportement anormal de l'impédance de la réaction électrochimique entre ions cobalteux et ions cobaltiques, avaient eux aussi admis que le transfert d'électrons pouvait s'effectuer simultanément à partir des espèces réagissantes en solution et à partir de ces mêmes espèces à l'état adsorbé. Le schéma électrique représentatif d'un tel mécanisme comprend donc deux branches en parallèle. Moyennant certaines hypothèses simplificatrices concernant les étapes d'adsorption, LAITINEN et RANGLES ont montré que l'impédance de la

branche d'adsorption pouvait être représentée par une capacité et une résistance disposées en série, toutes deux indépendantes de la fréquence. Ce schéma représentatif de l'impédance faradique ne paraît pas cependant satisfaire expérimentalement à l'interprétation de tous les processus d'adsorption.

La plupart des autres auteurs [27]/[28]/[29] [23]/[30] qui ont étudié l'influence de l'adsorption des espèces réagissantes sur la réaction électrochimique ont posé des hypothèses supplémentaires : nature de l'isotherme d'adsorption, égalité des coefficients de diffusion des deux espèces, loi de variation de la vitesse d'adsorption avec la concentration, valeurs relatives des paramètres cinétiques d'adsorption.

BARKER [27] admet une isotherme d'adsorption linéaire et tient compte de la présence éventuelle d'une adsorption non spécifique des espèces. Bien que ne formulant pas ses hypothèses préalables, il aboutit à un schéma représentatif apériodique analogue à celui de SENDA et DELAHAY [24]. L'adsorption non spécifique d'une espèce se manifeste par une capacité en parallèle sur son impédance de diffusion.

KASTENING, GARTMANN et HOLLECK [28] avec les mêmes hypothèses simplificatrices que SENDA et DELAHAY aboutissent au même schéma représentatif. Néanmoins, ils introduisent dans leurs calculs un coefficient d'adsorption constant, liant le flux d'adsorption et l'excès superficiel de la substance adsorbée à sa concentration à la surface de l'électrode. L'isotherme d'adsorption est ainsi considérée comme linéaire.

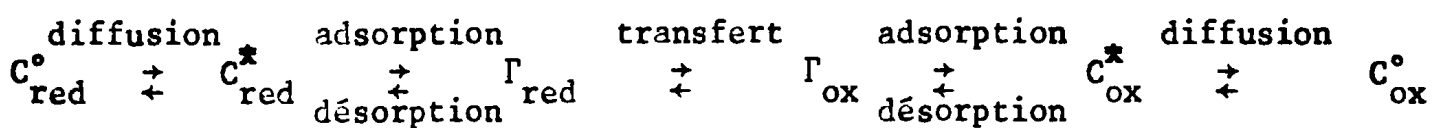
LLOPIS et ses collaborateurs [29] supposent, outre les hypothèses de SENDA et DELAHAY [24], une isotherme d'adsorption de LANGMUIR et pour les deux espèces, l'égalité des coefficients de diffusion et des constantes de vitesse dans le processus d'adsorption. Ils aboutissent ainsi à un type particulier d'impédance faradique qui ne permet pas de distinguer l'adsorption de l'une ou des deux espèces.

GERISCHER [23] étudie le processus d'adsorption comme type particulier de réaction chimique hétérogène. Il admet que la loi de variation de la vitesse d'adsorption avec la concentration de l'espèce active correspondante, à l'équilibre, à la même expression que celle d'une réaction chimique. De plus, il suppose que le processus d'adsorption suit une isotherme de LANGMUIR.

Enfin SLUYTERS et ses collaborateurs [30], ayant observé un comportement anormal de l'impédance d'une cellule électrochimique en présence des ions Tl^+ , ont tenu compte de l'adsorption de ces ions en introduisant, en parallèle sur la couche double, une capacité indépendante de la fréquence, mais fonction du potentiel. Dans ce cas particulier de réaction électrochimique, les résistances de transfert et d'adsorption sont très faibles. L'impédance due à l'adsorption peut se ramener pratiquement à une simple capacité disposée en parallèle sur l'impédance de couche double.

De toutes ces études, il semble que le modèle d'impédance faradique proposé par SENDA et DELAHAY [24] soit le plus général, car aucune hypothèse sur une isotherme d'adsorption n'a été admise et l'adsorption simultanée des deux espèces actives a été examinée. Nous nous référons donc à cette représentation qui nous permettra de déterminer les paramètres cinétiques correspondant à un processus d'adsorption.

Ayant posé l'hypothèse n°1, SENDA et DELAHAY, [24] ont montré que, dans ce cas, l'impédance faradique, à l'interface électrode-solution peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



(I-50)

C° et C^* sont les concentrations, au sein des phases et à la surface de l'électrode.

Γ est la concentration superficielle de l'espèce adsorbée.

On désigne de même par ϕ_a le flux de substance adsorbée et par ϕ_d le flux de substance apportée à l'électrode par diffusion, ces deux flux étant comptés positivement dans le sens de la réaction d'oxydation.

Les trois hypothèses fondamentales étant admises, la densité de courant i à l'électrode n'est fonction que du potentiel E et des concentrations superficielles Γ_{ox} et Γ_{red} des substances ox et red. La variation de Δi correspondant à une faible variation sinusoïdale ΔE du potentiel à partir de l'équilibre est donc :

$$\Delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right) \Delta E + \left(\frac{\partial i}{\partial \Gamma_{ox}}\right) \Delta \Gamma_{ox} + \left(\frac{\partial i}{\partial \Gamma_{red}}\right) \Delta \Gamma_{red} \quad (I-51)$$

tous ces termes ayant leur valeur prise au voisinage du potentiel d'équilibre. Pour étudier l'expression de l'impédance faradique $Z_F = \frac{\Delta E}{\Delta i}$, il convient de relier $\Delta \Gamma_{ox}$, $\Delta \Gamma_{red}$ à Δi et ΔE par la cinétique des différents processus partiels intervenant dans la réaction globale.

Les variations de $\Delta \Gamma_i$ sont liées aux variations du potentiel, du courant et du flux d'adsorption de l'espèce i . D'où :

$$\frac{d\Delta \Gamma_i}{dt} = + \frac{\Delta i}{nF} - \Delta \phi_{ai} \quad (I-52)$$

dans le cas de l'espèce ox. Les signes sont inversés pour l'espèce red.

Le flux d'adsorption de l'espèce i est indépendant des paramètres cinétiques de l'autre espèce (hypothèse n°2) et sa variation avec le potentiel peut être tenue pour négligeable (hypothèse n°3). La variation de ϕ_{ai} est donc liée uniquement à celle de Γ_i et C_i^* .

$$\Delta \phi_{ai} = \left(\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial \Gamma_i}\right) \Delta \Gamma_i + \left(\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial C_i^*}\right) \Delta C_i^* \quad (I-53)$$

D'autre part, l'enchaînement des équilibres réactionnels impose que le flux d'adsorption de toute substance i soit compensé par un flux égal de diffusion ($\phi_{ai} = \phi_{di}$).

L'apport de substance i à l'électrode, par diffusion, ayant été étudié dans le cas d'une variation sinusoïdale de potentiel $\sqrt{2I}/\sqrt{22}$, il est possible de relier la variation de C_i^* à celle de ϕ_{di} et donc de ϕ_{ai} :

$$\Delta C_i^* = \frac{+}{-} (j\omega D_i)^{-\frac{1}{2}} \Delta \phi_{ai} \quad (I-54)$$

Les équations (I-52), (I-53) et (I-54) permettent de relier linéairement $\Delta \Gamma_i$ à Δi et donc de tirer de l'équation (I-51) l'expression de l'impédance faradique :

$$Z_F = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{(\partial i / \partial E)} - \frac{(\frac{\partial i}{\partial \Gamma_{ox}} / \frac{\partial i}{\partial E})}{nF [j\omega + \frac{\partial \phi_{a ox} / \partial \Gamma_{ox}}{1 - (\partial \phi_{a ox} / \partial C_{ox}^*) (j\omega D_{ox})^{-\frac{1}{2}}}] } + \frac{(\frac{\partial i}{\partial \Gamma_{red}} / \frac{\partial i}{\partial E})}{nF [j\omega + \frac{\partial \phi_{a red} / \partial \Gamma_{red}}{(1 - \partial \phi_{a red} / \partial C_{red}^*) (j\omega D_{red})^{-\frac{1}{2}}}] } \quad (I-55)$$

celle-ci est la somme de trois impédances :

$$Z_F = R_t + Z_{dox, aox} + Z_{dred, ared} \quad (I-56)$$

l'une est une résistance pure, résistance de transfert de charge entre les espèces ox et red à l'état adsorbé :

$$R_t = \frac{1}{(\partial i / \partial E)_{\eta \rightarrow 0}} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_a^o} \quad (I-57)$$

Les deux autres sont des impédances complexes rendant compte des cinétiques

d'adsorption et de diffusion intervenant séparément pour les espèces ox et red dans le processus global :

$$Z_{di,ai} = \bar{+} \frac{\partial i / \partial \Gamma_i}{nF(\partial i / \partial E) \left[j\omega \bar{+} \frac{\partial \phi_{ai} / \partial \Gamma_i}{1 \bar{+} (\partial \phi_{ai} / \partial C_i^*) (j\omega D_i)^{-1/2}} \right]} \quad (I-58)$$

En tenant compte alors , d'une part de toutes les hypothèses admises, d'autre part du fait que toute variation du potentiel de l'électrode est liée à la variation de la concentration de l'espèce i à la surface de l'électrode par la loi de Nernst :

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} = \bar{+} \frac{RT}{nFC_i^*} \quad (I-59)$$

l'équation (I-58) devient alors l'expression de l'impédance $Z_{di,ai}$ en fonction des concentrations C_i^0 et des paramètres propres à l'étape d'adsorption Γ_i et ϕ_{ai} :

$$Z_{di,ai} = \frac{RT}{n^2 F^2 C_i^0} \cdot \frac{1}{j\omega \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^0} \right) + \frac{1}{(j\omega D_i)^{-1/2} \bar{+} 1 / \partial \phi_{ai} / \partial C_i^0}} \quad (I-60)$$

Dans cette expression, on reconnaît l'influence de la diffusion de l'espèce i sous la forme de l'impédance de diffusion de WARBURG . Soit :

$$Z_{di} = \frac{RT}{n^2 F^2 C_i^0} (j\omega D_i)^{-1/2} \quad (I-61)$$

On fait alors apparaître les termes de l'impédance d'adsorption :

$$R_{ai} = \frac{RT}{n^2 F^2 C_i^0} \cdot \frac{1}{\partial \phi_{ai} / \partial C_i^0} \quad (\text{I-62})$$

$$C_{ai} = \frac{n^2 F^2 C_i^0}{RT} \cdot \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^0} \quad (\text{I-63})$$

qui conduisent à l'expression suivante de l'impédance globale:

$$Z_{di,ai} = \frac{1}{j\omega C_{ai} + \frac{1}{Z_{di} + R_{ai}}} \quad (\text{I-64})$$

Le circuit équivalent à l'impédance faradique dans le cas où les deux espèces sont adsorbées peut donc être représenté par le schéma de la figure 3b.

En résumé, nous venons d'envisager le cas d'une réaction électrochimique pouvant comporter un certain nombre d'étapes intermédiaires : transfert, diffusion, adsorption des espèces réagissantes. A chacune de ces étapes intermédiaires, correspond une impédance partielle qui présente une variation spécifique en fonction de la fréquence. La présence ou l'absence de ces différentes impédances partielles peut être mise en évidence dans l'impédance faradique Z_F dont nous allons maintenant étudier la représentation en fonction de la fréquence de la tension sinusoïdale imposée.

3.- Etude, dans le plan complexe, du vecteur Z_F en fonction de la fréquence. i

La représentation d'une impédance en coordonnées complexes est très utilisée en électricité et son application a déjà contribué à l'étude de certain cas particuliers de réactions d'électrode /31, 32, 33/ .

L'impédance faradique peut être représentée par un vecteur :

$$\vec{Z}_F = \vec{R}_r - j / \omega \vec{C}_r \quad (\text{I-65})$$

admettant dans le plan complexe * les composantes \vec{R}_r sur l'axe réel et $1/\omega C_r$ sur l'axe imaginaire.

Le vecteur \vec{Z}_F peut également être défini par son module

$$|\vec{Z}_F| = \sqrt{R_r^2 + (1/\omega C_r)^2} \quad (\text{I-66})$$

et l'angle θ liant son orientation à celle de l'axe réel. L'angle θ constitue le déphasage entre le courant faradique et la tension aux bornes de Z_F .

L'origine de \vec{Z}_F coïncide avec l'origine des axes de coordonnées, son extrémité décrit, en fonction de la fréquence, une courbe dont la forme permet de caractériser les différents processus partiels intervenant dans la réaction.

On groupe ainsi, dans une même représentation, l'étude paramétrique en fonction de la fréquence de R_r et $1/\omega C_r$ le long de chaque axe de coordonnée, et le déphasage tension-courant faradique par l'orientation de \vec{Z}_F dans le plan complexe.

* Pour des raisons d'antériorité, on a pris le demi-axe négatif orienté vers le haut dans la figure en plan complexe.

Figure - 4 -

- Etude de l'extrémité du vecteur impédance faradique Z'_F en fonction de la fréquence, dans le plan complexe des impédances, lorsqu'interviennent dans une réaction électrochimique les étapes suivantes :

- a - Diffusion des deux espèces réagissantes i et k, transfert de charges infiniment rapide.
- b - Transfert de charges et diffusion des deux espèces réagissantes.
- c - Transfert de charges, adsorption spécifique d'une seule espèce réagissante i, diffusion des deux espèces réagissantes négligeable.
- d - Transfert de charges , adsorption spécifique d'une seule espèce réagissante et diffusion des deux espèces réagissantes .
- e - Transfert de charges, adsorption spécifique des deux espèces réagissantes i et k, diffusion de ces espèces négligeable.
- f - Transfert de charges, adsorption spécifique et diffusion des deux espèces réagissantes.

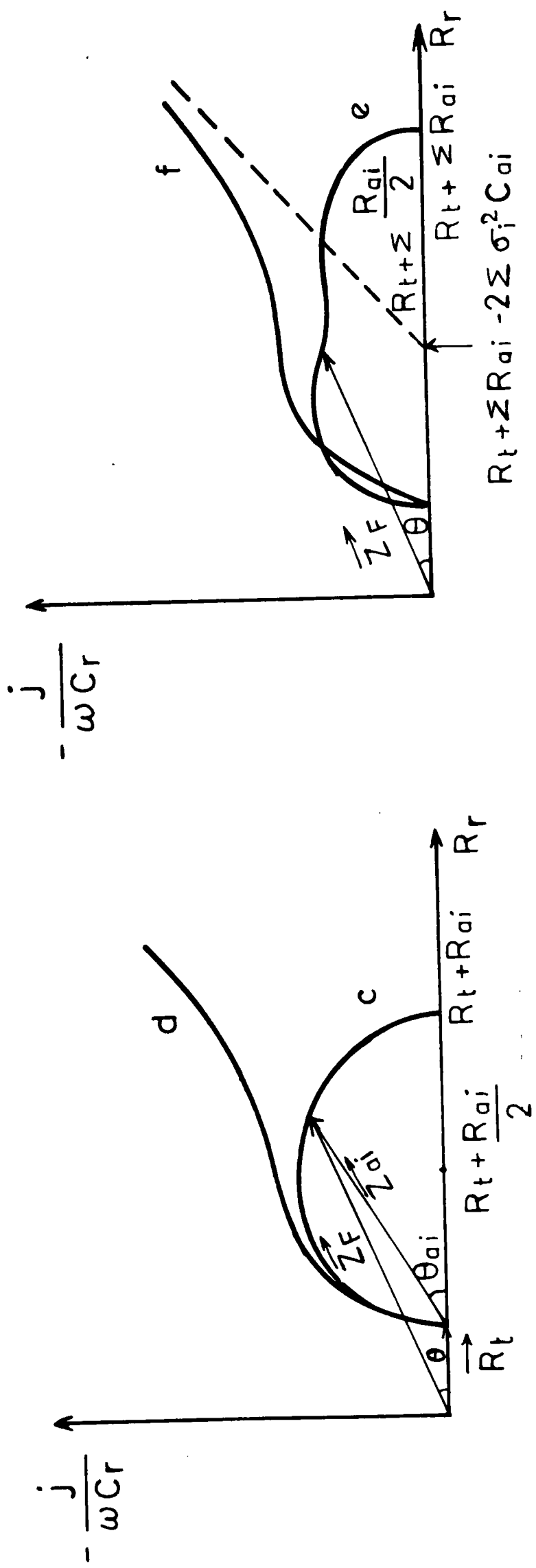
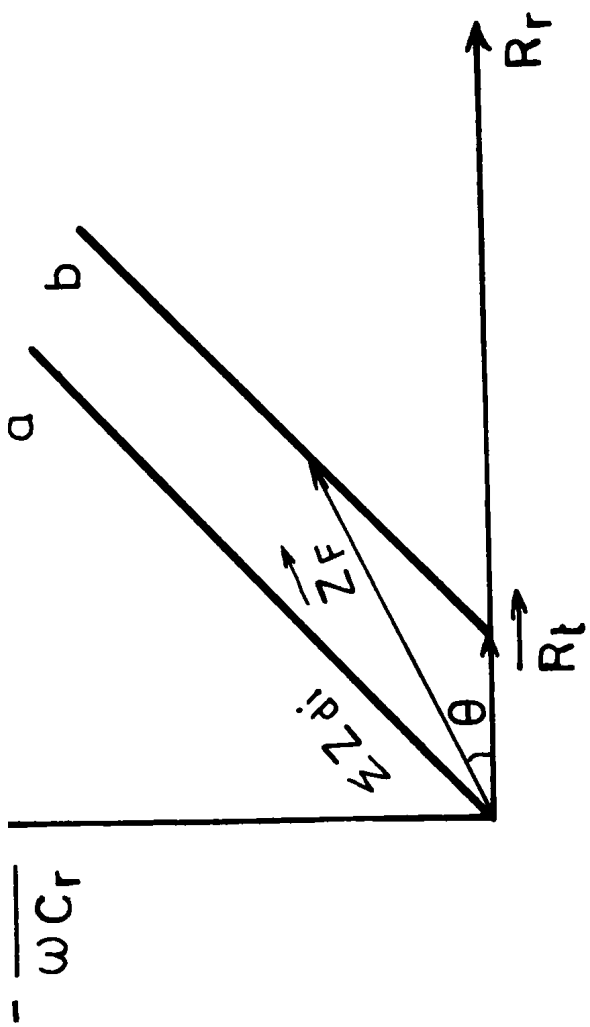


Figure - 4 -

A.- Réaction ne comportant que les étapes de transfert de charge et de diffusion.

Dans le plan complexe :

$$\vec{Z}_F = \vec{R}_t + \Sigma \vec{Z}_{di} \quad (I-67)$$

Le déphasage θ_d apporté par les étapes de diffusion est constant : $\theta_d = \pi/4$. L'extrémité de $\Sigma \vec{Z}_{di}$ décrit donc une droite inclinée de $\pi/4$ sur l'axe réel (fig.4a) et celle de \vec{Z}_F une droite parallèle déduite par la translation de \vec{R}_t sur cet axe réel (fig.4b).

\vec{Z}_F et θ étant des fonctions décroissantes de la fréquence :

- pour $\omega \rightarrow \infty$ $\vec{Z}_F \rightarrow \vec{R}_t$ et $\theta \rightarrow 0$

pour $\omega \rightarrow 0$ $\vec{Z}_F \rightarrow \infty$ et $\theta \rightarrow \pi/4$

ce qui exprime que la réaction est contrôlée, pour les très hautes fréquences pour le transfert de charge et pour les très basses fréquences par la diffusion. La présence d'une portion linéaire inclinée de $\pi/4$ dans le domaine des basses fréquences permet d'affirmer, d'une manière évidente, un contrôle exclusif par la diffusion.

B.- Réaction comportant les étapes de transfert de charge, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.

Etant donné, la complexité du modèle, il n'existe pas de représentation graphique simple. En effet le lieu géométrique de l'extrémité du vecteur \vec{Z}_F

varie en fonction des ordres de grandeur relatifs des paramètres cinétiques des différentes étapes. Cependant, un certain nombre de cas particuliers peuvent conduire à des représentations caractéristiques de la fonction $Z_F(\omega)$ dans le plan complexe. Nous développerons tout spécialement ici l'étude faite par BATICLE, PERDU et VENNEREAU /34/ qui ont négligé la diffusion des espèces réagissantes. Dans un premier temps, nous ne tiendrons pas compte du transfert de charge et nous traiterons le cas d'une réaction contrôlée uniquement par l'adsorption des espèces réagissantes. Nous considérerons, ensuite, les modifications successives apportées par la présence du transfert de charge et de la diffusion.

- a). Réaction contrôlée exclusivement par l'adsorption des espèces réagissantes.

Lorsqu'une seule espèce i est adsorbée, le vecteur impédance faradique $\vec{Z}_F = Z_{ai}$ est, d'après l'expression (I-64), défini dans le plan complexe par son module.

$$| \vec{Z}_F | = \frac{R_{ai}}{\sqrt{1 + R_{ai}^2 C_{ai}^2 \omega^2}} \quad (I-68)$$

et son déphasage θ donné par

$$\text{tg } \theta = R_{ai} C_{ai} \omega \quad (I-69)$$

En éliminant ω entre les composantes réelles R_r et imaginaire $1/\omega C_r$ on obtient :

$$\left(R_r - \frac{R_{ai}}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_r} \right)^2 = \frac{R_{ai}^2}{4} \quad (I-70)$$

L'extrémité du vecteur \vec{Z}_F décrit donc dans le plan complexe, un cercle centré

sur l'axe réel en un point 0 d'abscisse $R_{ai}/2$ et de diamètre $|\vec{Z}_F|_{(\omega \rightarrow 0)}$ -
 $|\vec{Z}_F|_{(\omega \rightarrow \infty)} = R_{ai}$ (fig.4c).

Lorsque les deux espèces actives i et k sont adsorbées dans la couche double le vecteur impédance décrit $\vec{Z}_F = \Sigma \vec{Z}_{ai}$. L'extrémité de chaque vecteur \vec{Z}_{ai} pris individuellement décrit un cercle lorsque la fréquence varie et le vecteur impédance faradique \vec{Z}_F est défini par son module :

$$|\vec{Z}_F| = \sqrt{|\vec{Z}_{ai}|^2 + |\vec{Z}_{ak}|^2 + 2 |\vec{Z}_{ai}| \cdot |\vec{Z}_{ak}| \cdot \cos(\theta_{ai} - \theta_{ak})} \quad (I-71)$$

et son déphasage

$$\text{tg } \theta = \frac{|\vec{Z}_{ai}| \sin \theta_{ai} + |\vec{Z}_{ak}| \sin \theta_{ak}}{|\vec{Z}_{ai}| \cos \theta_{ai} + |\vec{Z}_{ak}| \cos \theta_{ak}} \quad (I-72)$$

- lorsque $\omega \rightarrow \infty$ $\theta \rightarrow \pi/2$ et $|\vec{Z}_F| \rightarrow 0$ comme $|\vec{Z}_{ai}|$ et $|\vec{Z}_{ak}|$

- lorsque $\omega \rightarrow 0$ $\theta \rightarrow 0$ et

$$|\vec{Z}_F| \rightarrow |\vec{Z}_{ai}|_{\omega \rightarrow 0} + |\vec{Z}_{ak}|_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow R_{ai} + R_{ak}$$

L'extrapolation de la courbe expérimentale à fréquence nulle donne
 $|\vec{Z}_F| = |R_{ai}| + |R_{ak}|$ sur l'axe réel.

La courbe expérimentale peut présenter des formes variées selon le rapport des constantes de temps des réactions d'adsorption, les deux cas extrêmes étant les suivants :

- si $R_{ai} C_{ai} = R_{ak} C_{ak}$, l'extrémité de $|\vec{Z}_F|$ décrit un cercle de diamètre $R_{ai} + R_{ak}$ comme s'il n'y avait adsorption que d'une seule espèce ;

- si R_{ai} et R_{ak} sont très différents, chacun des processus exerce plus spécifiquement son influence suivant le domaine de fréquence (fig.4e) ;
 . si $1/R_{ai}$ est très petit à la fois vis à vis de $1/R_{ak}$ et de ω
 $\theta_{ai} \approx \pi/2$ et $|Z_{ai}^{\rightarrow}| \approx 0$. Dans le domaine des hautes fréquences
 $|Z_F^{\rightarrow}| \approx |Z_{ak}^{\rightarrow}|$ et $\theta \approx \theta_{ak}$: l'adsorption de l'espèce, k masque celle de l'espèce i . La courbe expérimentale décrit une portion de cercle ;
 . si $1/R_{ak}$ est très grand à la fois vis à vis de $1/R_{ai}$ et de ω
 θ_{ak} est très petit et dans le domaine des basses fréquences $|Z_F^{\rightarrow}| \approx |Z_{ai}^{\rightarrow}|$
 et $\theta \approx \theta_{ai}$: l'adsorption de l'espèce i masque celle de l'espèce k et la courbe expérimentale à également une forme circulaire.

b). Influence du transfert de charge : réaction contrôlée par le

 transfert de charge et l'adsorption des espèces réagissantes.

Le transfert de charge intervient dans l'expression de l'impédance faradique sous forme d'une résistance pure : la résistance de transfert R_t portée par l'axe réel . Il vient :

$$|Z_F^{\rightarrow}| = R_t + \sum |Z_{ai}^{\rightarrow}| \quad (I-73)$$

L'influence du transfert de charge sur la réaction se manifeste donc par une simple translation de R_t le long de l'axe réel des courbes expérimentales étudiées précédemment, sans pour cela que leur forme soit modifiée (fig. 4c et 4e) . Chaque processus partiel garde donc, en présence d'un transfert, même lent, les caractéristiques qui lui sont propres.

- c). Influence de la diffusion des espèces réagissantes : réaction
 contrôlée par le transfert de charge, la diffusion et l'adsorption.

Les vecteurs "impédance de diffusion" des espèces i et k , \vec{Z}_{di} et \vec{Z}_{dk} , sont également inclinés sur l'axe réel; leurs arguments indépendants de la fréquence sont égaux à $\pi/4$; leurs modules respectifs $\sigma_i \omega^{-\frac{1}{2}} \sqrt{2}$ et $\sigma_k \omega^{-\frac{1}{2}} \sqrt{2}$ varient linéairement avec $\omega^{-\frac{1}{2}}$.

La prise en considération de \vec{Z}_{di} et \vec{Z}_{dk} modifie l'expression du vecteur impédance faradique \vec{Z}_F . La courbe représentative en fonction de la fréquence de l'extrémité de ce vecteur se trouve déformée et cela d'autant plus que l'on se rapproche des fréquences les plus basses (fig.4d et 4f). En effet dans ce domaine, la diffusion devient prépondérante. La courbe expérimentale présente alors une pente de $\pi/4$ et la droite asymptote correspondante coupe cet axe au point d'abscisse $R_t + \sum R_{ai} - 2 \sum \sigma_i^2 C_{ai}$. Par contre dans le domaine des hautes fréquences, la diffusion joue un rôle très discret.

4.- Calcul des paramètres cinétiques des processus partiels d'une réaction faradique à partir du vecteur \vec{Z}_F .

Les représentations précédentes permettent d'une part, de connaître les nombre des étapes intermédiaires intervenant dans une réaction, d'autre part de déterminer les paramètres cinétiques de différents processus partiels. C'est dans le domaine de fréquences où l'un des processus partiels se révèle prépondérant, qu'il est plus facile d'en calculer les paramètres cinétiques correspondants. En outre, guidé par la forme des courbes expérimentales, on peut être amené à ignorer, dans un certain domaine de fréquences l'influence d'un des processus qualitativement mis en évidence, mais dont l'expression quantitative rentre dans le domaine des erreurs commises sur les mesures. Cette approximation, sans nuire à la détermination des paramètres cinétiques liés aux autres processus amène une simplification notable.

L'importance relative des différents éléments de l'impédance faradique conditionnera donc la précision des résultats obtenus.

A.- Réaction ne comportant que les étapes de transfert de charge et de diffusion.

a). Détermination de la résistance de transfert de charge R_t .

La résistance de transfert de charge se détermine graphiquement .Elle constitue la valeur vers laquelle tend Z_F lorsque $\omega \rightarrow \infty$. (Fig.4b).

Si le transfert de charge est rapide (R_t petit) , l'erreur relative commise dans la détermination graphique de R_t peut être importante.

On peut également calculer R_t à partir de la représentation des courbes R_r et $1/\omega C_r$ en fonction de $\omega^{-1/2}$. Ce sont des droites parallèles de pente $\Sigma \sigma_i$ et la différence d'abscisses à l'origine est égale à R_t .

b). Détermination des paramètres de diffusion σ_{ox} et σ_{red} , ainsi que des coefficients de diffusion D_{ox} et D_{red} .

Nous avons montré précédemment que dans le domaine des basses fréquences, la diffusion exerce toujours une influence prédominante sur tout autre processus. La courbe décrite alors par l'extrémité du vecteur \vec{Z}_F (fig.4b), dans le plan complexe, est une droite inclinée à $\pi/4$ sur l'axe réel. Ces conditions définissent un domaine de fréquences exploitable pour le calcul des paramètres de diffusion. Dans ce domaine, les courbes R_r et $1/\omega C_r$ en fonction de $\omega^{-1/2}$ présentent des parties linéaires de pente σ telle que :

$$\sigma = \Sigma \sigma_i = \frac{RT}{2n^2 F^2} \left(\frac{1}{C_{ox}^0 D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red}^0 D_{red}^{1/2}} \right) \quad (I-45)$$

Parfois, on ne peut descendre assez en fréquence et une méthode a été donnée par d'autres auteurs /41/ .

Pour déterminer, à partir de $\Sigma\sigma_i$, la contribution propre de chacune des espèces on peut étudier les variations de $\Sigma\sigma_i$ en fonction de l'une des concentrations des espèces réagissantes, l'autre étant maintenue constante.

Ainsi C_{red}° étant constante, la courbe représentative de $\Sigma\sigma_i$ en fonction de $1/C_{ox}^\circ$ est une droite dont la pente $\frac{RT}{2n^2 F^2 D_{ox}} \frac{1}{2}$ permet de calculer D_{ox} .

B.- Réaction comportant les étapes de transfert de charge, diffusion et adsorption des espèces réagissantes.

a). Détermination de la résistance de transfert de charge R_t .

Lorsque les deux espèces ox et red sont adsorbées à l'électrode, la résistance R_t de transfert de charge entre les espèces réagissantes à l'état adsorbé se détermine, là encore, par extrapolation de Z_F à fréquence infinie (fig.4e ou 4f). Dans le plan complexe , la courbe expérimentale de l'extrémité de \vec{Z}_F se raccorde verticalement sur l'axe réel lorsque $\omega \rightarrow \infty$. L'obtention de R_t peut donc être assez précise.

b). Détermination des paramètres de diffusion σ_{ox} et σ_{red} , ainsi que des coefficients de diffusion D_{ox} et D_{red} .

Tout le raisonnement fait précédemment dans le paragraphe A.a. est valable lorsqu'il y a adsorption des espèces réagissantes. Mais, en fait, en basses fréquences, les courbes expérimentales, R_r et $1/\omega C_r$ en fonction de $\omega^{-1/2}$, tendent vers une droite de manière progressive et le domaine linéaire est difficile à établir. Il peut même ne pas être atteint expérimentalement, lorsque l'influence de l'adsorption repousse vers les très basses fréquences le contrôle exclusif de la réaction par la diffusion. Malgré

tout, le calcul des paramètres de diffusion peut rester encore précis dans des cas tout à fait particuliers où l'on suppose négligeables certains paramètres cinétiques tels que les résistances ou capacité d'adsorption.

c). Détermination des paramètres d'adsorption.

Il s'agit de calculer les paramètres R_{ai} , C_{ai} , R_{ak} , C_{ak} des impédances d'adsorption.

Dans le cas général, tous les processus partiels intervenant d'une manière équivalente dans la réaction, il n'est pas possible de négliger certains paramètres devant les autres. La diffusion, en particulier, exerce son influence dans tout le domaine des fréquences expérimentales. Il n'existe pas alors d'exploitation simple. Toutefois, BATICLE et PERDU [35] ont proposé une méthode numérique de résolution, nécessitant la prise en compte de cinq équations exploitables dans des domaines de fréquence différents et conduisant à la résolution d'une équation du huitième degré. Malgré son caractère très générale, l'exploitation de cette technique peut se heurter à de très grosses difficultés, suivant les ordres de grandeur relatifs des éléments du modèle électrique [36].

Ceci nous amène à envisager le cas particulier où la diffusion des espèces réagissantes est négligeable, cette condition étant réalisée dans le domaine des plus hautes fréquences si les adsorptions sont relativement lentes. On peut alors calculer les valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption par construction graphique [34].

Dans ces conditions et lorsque les constantes de temps des réactions d'adsorption sont suffisamment différentes, le vecteur \vec{Z}_F décrit la courbe expérimentale décrite sur la figure 5. On définit alors un vecteur $\vec{\rho}$ ayant pour origine le point O de l'axe réel d'abscisse $R_t + \Sigma (R_{ai})/2$ et dont

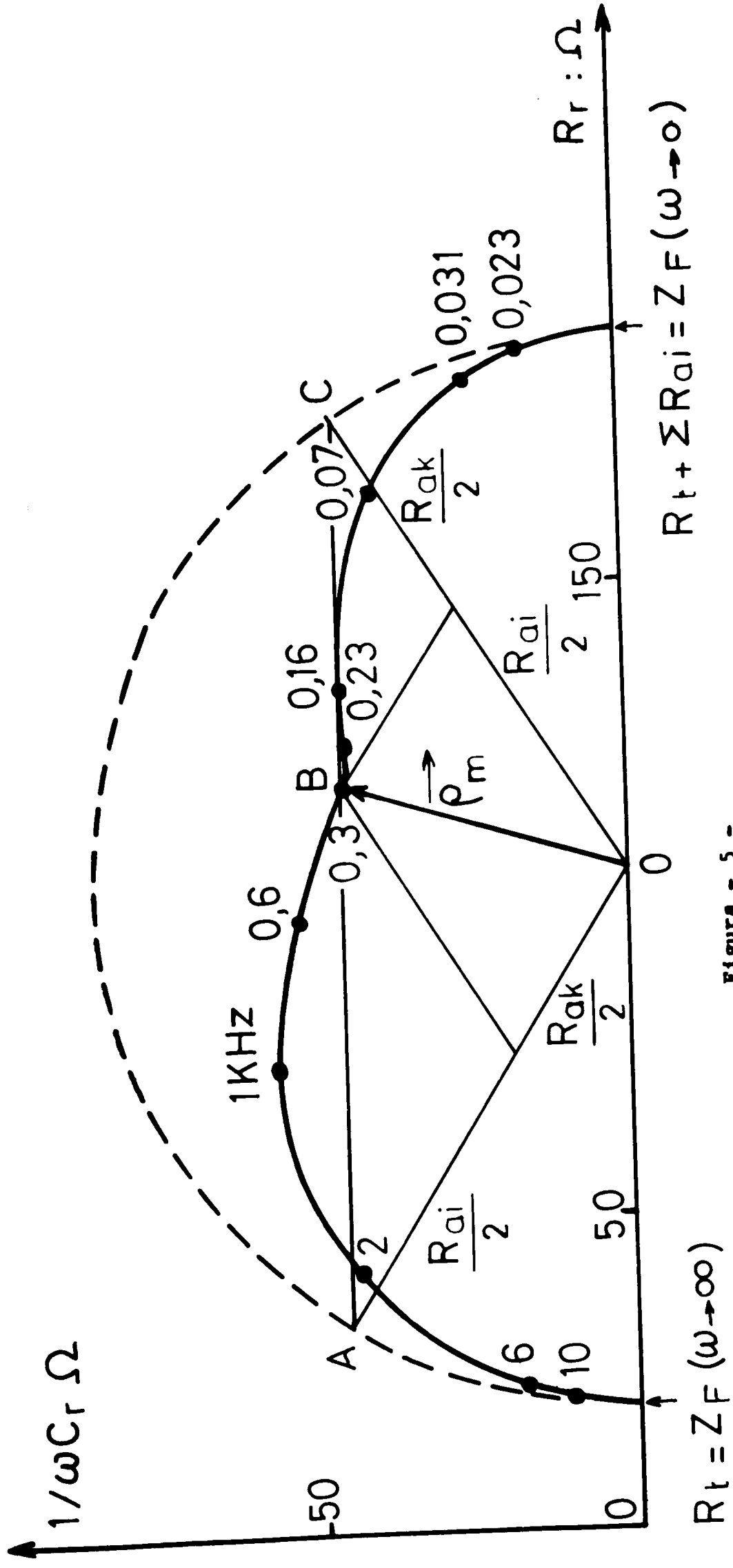


Figura - 5 -

- Construction graphique permettant, dans le plan complexe des impédances, de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption, lorsqu'il y a adsorption spécifique des deux espèces réagissantes à l'électrode et diffusion infiniment rapide de ces espèces [D'après la référence [34]].

l'extrémité décrit la courbe expérimentale. Le module $|\vec{\rho}|$ de ce vecteur varie avec la fréquence et passe par un minimum $|\vec{\rho}_m|$ pour $\omega = \omega_m = 1 / \sqrt{R_{ai} C_{ai} R_{ak} C_{ak}}$. Pour cette fréquence les angles θ_{ai} et θ_{ak} sont complémentaires. Cette propriété permet d'obtenir graphiquement dans le plan complexe, les valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption.

L'extrapolation sur l'axe réel de la courbe expérimentale aux basses et aux hautes fréquences donne la valeur de ΣR_{ai} :

$$\Sigma R_{ai} = Z_{F(\omega \rightarrow 0)} - Z_{F(\omega \rightarrow \infty)}$$

et la construction graphique de la figure 5, permet d'obtenir R_{ai} et R_{ak} . Les capacités d'adsorption C_{ai} et C_{ak} sont alors calculées à partir des expressions suivantes :

$$C_{ai} = \frac{1}{\omega_m R_{ai} \operatorname{tg} \theta_{ai}} \quad C_{ak} = \frac{1}{\omega_m R_{ai} \operatorname{tg} \theta_{ak}} \quad (I-74)$$

θ_{ai} et θ_{ak} étant complémentaires pour $\omega = \omega_m$ sont facilement accessibles.

En déformant la courbe Z_F dans le plan complexe, la présence de la diffusion n'intervient pas seulement dans l'estimation de ΣR_{ai} , elle modifie également la position du point B sur la courbe expérimentale, ceci d'autant plus que le point B se situe dans le domaine des basses fréquences.

Nous venons d'exposer un certain nombre de traitements pratiques permettant de déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction plus ou moins complexe en courant sinusoïdal et à partir des représentations de la branche faradique proprement dite. Or, nous avons vu que l'impédance globale mesurée comprend également les termes de couche double. La présence de cette impédance de couche double en parallèle à la branche faradique pose un problème fondamental dans la manière de traiter les résultats expérimentaux. La méthode la plus satisfaisante consiste, bien entendu, à pouvoir calculer directement

à partir, des résultats expérimentaux, tous les éléments constitutifs du modèle électrique, dont les termes de couche double. Dans certains cas, il existe des méthodes d'exploitation :

a.- La réaction ne comprend que transfert de charge et diffusion et la couche double n'est qu'une capacité pure. Ceci correspond aux représentations bien connues de COLE et COLE [37] développées par SLUYTERS [33] .

b.- Le mécanisme réactionnel est identique au précédent mais la couche double est décrite par une impédance complexe (c'est souvent le cas pour les électrodes solides). Dans ce cas, il n'existe pas de représentation graphique simple, mais une méthode numérique a été développée par BATICLE, PERDU et VENNEREAU [38] .

c.- Il y a adsorption des espèces réagissantes. Sans hypothèse, faite à priori, il n'existe ni représentations graphiques, ni calculs généraux, résolvant ce problème. Signalons un cas particulier important pour les systèmes amalgame-ion traité par SLUYTERS [39] . Cet auteur considère qu'il n'y a, dans ce cas qu'une seule adsorption et que la couche double reste une capacité pure.

Dans les cas complexes, les solutions, généralement utilisées, consistent à séparer, à priori, l'impédance de couche double, de l'impédance faradique. On rencontre alors deux manières fondamentalement différentes de considérer le problème :

a. On mesure l'impédance de couche double en milieu électrolyte support qui sera généralement une impédance complexe pour une électrode solide. On retranche ensuite, pour chaque fréquence, cette impédance de l'impédance globale pour isoler la branche faradique. Ceci revient à supposer que, même en présence d'adsorption spécifique des espèces réagissantes, l'impédance

de couche double n'est pas modifiée, ce qui rend délicat la prise en considération des compétitions d'adsorption qui peuvent exister entre les ions de l'électrolyte support et les espèces réagissantes. En d'autres termes, cette compétition d'adsorption ne peut plus apparaître sous la forme d'un effet de fréquence sur la couche double différent de celui observé en électrolyte support.

b. On mesure en présence des espèces réagissantes l'impédance globale et on extrapole, à fréquence infinie, les valeurs de capacité, considérant que l'on obtient ainsi la capacité de couche double. Cette capacité reflètera un état de peuplement de la couche double sans tenir compte des cinétiques d'adsorption - désorption des ions quels qu'ils soient. Ces derniers phénomènes, qui provoquent des effets de fréquence particuliers seront alors entièrement reportés dans la branche faradique et interprétés à ce niveau. Cette manière de procéder, que nous avons choisie, suppose que l'on puisse faire des mesures dans un domaine de fréquences suffisamment élevées pour que l'extrapolation soit possible. En outre cela sera d'autant plus justifié que l'effet de fréquence propre à l'électrode solide sera faible. Le cas de l'or est ici très favorable. Cette méthode présentera l'avantage de pouvoir interpréter librement les compétitions d'adsorption entre l'électrolyte support et les espèces réagissantes.

Signalons enfin que si l'on veut tenir compte des interactions entre l'impédance faradique et la couche double, certains auteurs comme GRAFOV 740/ ont établi, avec rigueur, des modèles fort complexes, dont, malheureusement peu d'exploitations pratiques ont été développées.

De toute cette étude bibliographique on peut déduire que les méthodes de double impulsion galvanostatique et de l'impédance faradique sont complémentaires :

- la méthode de la double impulsion galvanostatique est rapide et simple et permet de faire varier aisément un grand nombre de paramètres physiques, ce qui conduit à une exploration qualitative efficace du mécanisme d'une réaction d'électrode. Lorsque le système est simple, elle permet la détermination des constantes de vitesse de la réaction. Par contre, sa faible précision et le caractère pratiquement muet de la fonction $\eta = f(t)$ ne permet pas une étude quantitative directe dans les cas complexes.

- la méthode de l'impédance faradique ne procède en pratique que par identification de l'impédance globale à des modèles électriques associés à l'électrode. Ceci lié à la très grande sensibilité des mesures effectuées au pont d'impédance permet une étude quantitative du mécanisme. Il est clair que ces méthodes d'identification sont à la fois lourdes et complexes et ne peuvent être raisonnablement utilisées que si l'on a auparavant une idée du mécanisme réactionnel qui pourra être donnée par exemple, par la méthode de la double impulsion galvanostatique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE .I.

=====

1. J.A.V. BUTLER, *Trans.Faraday Soc*, 19, (1924), 734.
2. R. AUDUBERT, *J. Chim.Phys.*, 21, (1924), 351.
3. T.ERDEY-GRUZ et M.Z. VOLMER, *Z.Physik.Chem.*, 150A, (1930), 203.
4. A.N. FROUMKINE, *Z.Physik.Chem.*, 164A, (1933), 121.
5. J.TAFEL, *Z.Phys.Chem.*, 50, (1905), 641.
6. J.K. VETTER, *Electrochemical Kinetics theoretical and experimental aspects*. Academic Press. N.Y. -London 1967.
7. T. BERZINS et P.DELAHAY, *J. Am.Chem.Soc.*, 77, (1955), 6448.
8. H.GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. Phys.Chem.,N.F.*, 10, (1957), 264.
9. P.DELAHAY, HOLUB et TESSARI, *J. Phys.Chem.*, U.S.A., 71, (1967), 779.
10. H.MATSUDA, S.OKA, P.DELAHAY, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, (1959), 5077.
11. KOOLJMAN et J.H. SLUYTERS, *J.of Electroanal.Chem.*, 13, (1967), 152.
12. H. MATSUDA et P.DELAHAY, *Collection Czechoslov.Chem.Comm.*, 25, (1960), 2977.
13. H.A. LAITINEN et J.E.B. RANGLES, *Trans.Faraday Soc.*, 51, (1955), 54.
14. P.I. DOLIN, B.V.ERSHLER, *Zh.Fiz.Khim.SSSR*, 14 (1940), 386.
15. J.E.B. RANGLES, *Disc.Far.Soc.*, 1, (1947), 11.
16. J.E.B. RANGLES, K.W. SOMERTON, *Trans.Far.Soc.*, 48, (1952), 937.
17. H. GERISCHER, *Z.Physik.Chem. (N.F.)*, 1, (1954), 278.
18. D.C. GRAHAME, *J. Electrochem.Soc.*, 99, (1952), C.370.
19. I.EPELBOIN, *Bull.de la Soc.Franc.des Elec.*, 5, 58, (1955), 1.
20. I.EPELBOIN, M.KEDDAM, *J.of Electrochem.Soc.*, 117, 8, (1970), 1052.
21. E. WARBURG, *Ann.Physik.*, 67, (1899), 493; 6, (1901), 125.
22. H.GERISCHER, *Z. Physik.Chem.*, 198, (1951), 286.
23. H.GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 55, (1951), 98.
24. M.SENDA et P.DELAHAY, *J.Phys.Chem.*, 65, (1961), 1580.
25. W.LORENZ et G. SALIE, *Z. Physik.Chem. (Leipzig)*, 218, (1961), 259.
26. H.A.LAITINEN et J.E.B. RANGLES, *Trans.Far.Soc.*, 51, (1955), 54.
27. G.C. BARKER, *Transactions of the symposium on electrode processes, Philadelphia 1959, édité par E. Yeager, John Wiley and Sons, New York 1961, p.325.*
28. B. KASTENING, H. GARTMANN et L. HOLLECK, *Electrochim.Acta*, 9, (1964), 741.
29. J.LLOPIS, J. FERNANDEZ BIARGE et M.PEREZ FERNANDEZ, *Electrochim.Acta*, 1, (1959), 130.

30. M.SLUYTERS-REHBACH, B. TIMMER et J.H. SLUYTERS, Rec.Trav.Chim., Pays-Bas, 82, (1963), 553.
31. R. DE LEVIE, Electrochim.Acta, 10, (1965), 113.
32. D. SCHUHMAN, Service de documentation scientifique et technique de l'Armement, Paris (1965).
33. J.H. SLUYTERS, Rec. Trav.Chim., Pays-Bas, 79, (1960), 1092 et articles suivants.
34. A.M. BATICLE, F.PERDU et P.VENNEREAU, C.R.Acad.Sc., Paris, 264. (1967), 269.
35. A.M.BATICLE et F.PERDU, J.Electroanal.Chem., 12, (1966), 15.
36. A.M. BATICLE et F.PERDU, J. Electroanal.Chem., 13, (1967), 364.
37. K.S. COLE et R.H. COLE, J. Chem.Phys., 9, (1941), 341.
38. A.M. BATICLE, F.PERDU et P.VENNEREAU, J. Electroanal.Chem. 24, (1970), 305.
39. M.SLUYTERS-REHBACH, B.TIMMER et J.H. SLUYTERS, J. Electroanal.Chem. 15, (1967), 151.
40. B.M. GRAFOV et E.A. UKSHE, Modèles Electrochimiques en courant alternatif. Izdat. Nauk- Moscou, 1973.
41. A.M. BATICLE, F.PERDU et P. VENNEREAU, Electrochim.Acta, 16, (1971), 901.
42. P.DELAHAY, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Intersciences, New York, (1954).
43. H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, Conduction of heat in solids, Oxford University Press, London, (1947), 259.

CHAPITRE. II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour pouvoir étudier la cinétique d'une réaction électrochimique, il est nécessaire d'isoler cette réaction des nombreux phénomènes qui peuvent la masquer. Pour cela, il convient de prendre les précautions suivantes :

- d'une part, des précautions d'ordre physico-chimiques :

. une grande pureté du milieu réactionnel, de manière à minimiser l'effet de réactions chimiques et électrochimiques secondaires (oxydo-réduction parasites, adsorption des impuretés aux électrodes, réactions chimiques en solution pouvant affecter la concentration des réactifs).

. une préparation rigoureuse des électrodes, de manière à obtenir des états de sa surface reproductibles et contrôlés.

- d'autre part, des précautions d'ordre électronique qui prendront toute leur importance pour les méthodes de faible perturbation. Il faut, en effet, être sûr que la réponse mesurée est due à la perturbation volontairement appliquée à l'électrode et non pas aux parasites électriques. Pour cela, une grande valeur du rapport signal/bruit doit être respectée sur le signal de perturbation lui-même et non pas seulement par filtrage de la réponse mesurée.

L'ensemble de ces considérations nous a conduit à utiliser les dispositifs expérimentaux que nous présenterons dans ce chapitre.

-I- TECHNIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.

1. Les solutions.

Afin de respecter certaines exigences chimiques, que nous exposerons plus loin (chapitre III), l'électrolyte support choisi est une solution contenant $K_2C_2O_4$ 1,1 M + $H_2C_2O_4$ 0,05M . Le courant de polarisation de l'électrode en présence de l'électrolyte support seul se révèle faible à l'intérieur du domaine de potentiel exploité dans les mesures. On procède à une préadsorption, sur grille d'or, des solutions d'électrolyte support pendant 24 heures.

La préparation des solutions contenant les espèces réagissantes a nécessité certaines précautions. En effet, le complexe étudié n'existe que par préparation in situ et sa forme réduite est très sensible à la présence de l'oxygène. Nous avons donc été amené à concevoir une chaîne de trois cellules (fig.1) et à opérer de la manière suivante : l'électrolyte support stocké et désaéré, par barbottage d'azote U, dans une cellule A est réparti entre les deux cellules B et C préalablement désaérées. Ces deux dernières cellules sont munies de fioles jaugées permettant l'introduction de quantités connues d'électrolyte support. B contenant des sulfates ferreux et ferriques permet la préparation d'une solution concentrée en réactifs. Dans la cellule de mesure C, on fait subir, à l'électrode de travail, un prétraitement électrochimique en milieu électrolyte support seul.

On ajoute ensuite une quantité connue de la solution préparée en B de manière à obtenir la concentration désirée en espèces actives pour effectuer les mesures.

L'eau de préparation des solutions est purifiée en quatre étapes et présente une résistivité supérieure à 18 M Ω .cm à 25°. Elle est obtenue par purification à travers un système super Q Millipore, elle contient moins de 0,1p.p.m. d'espèces organiques.

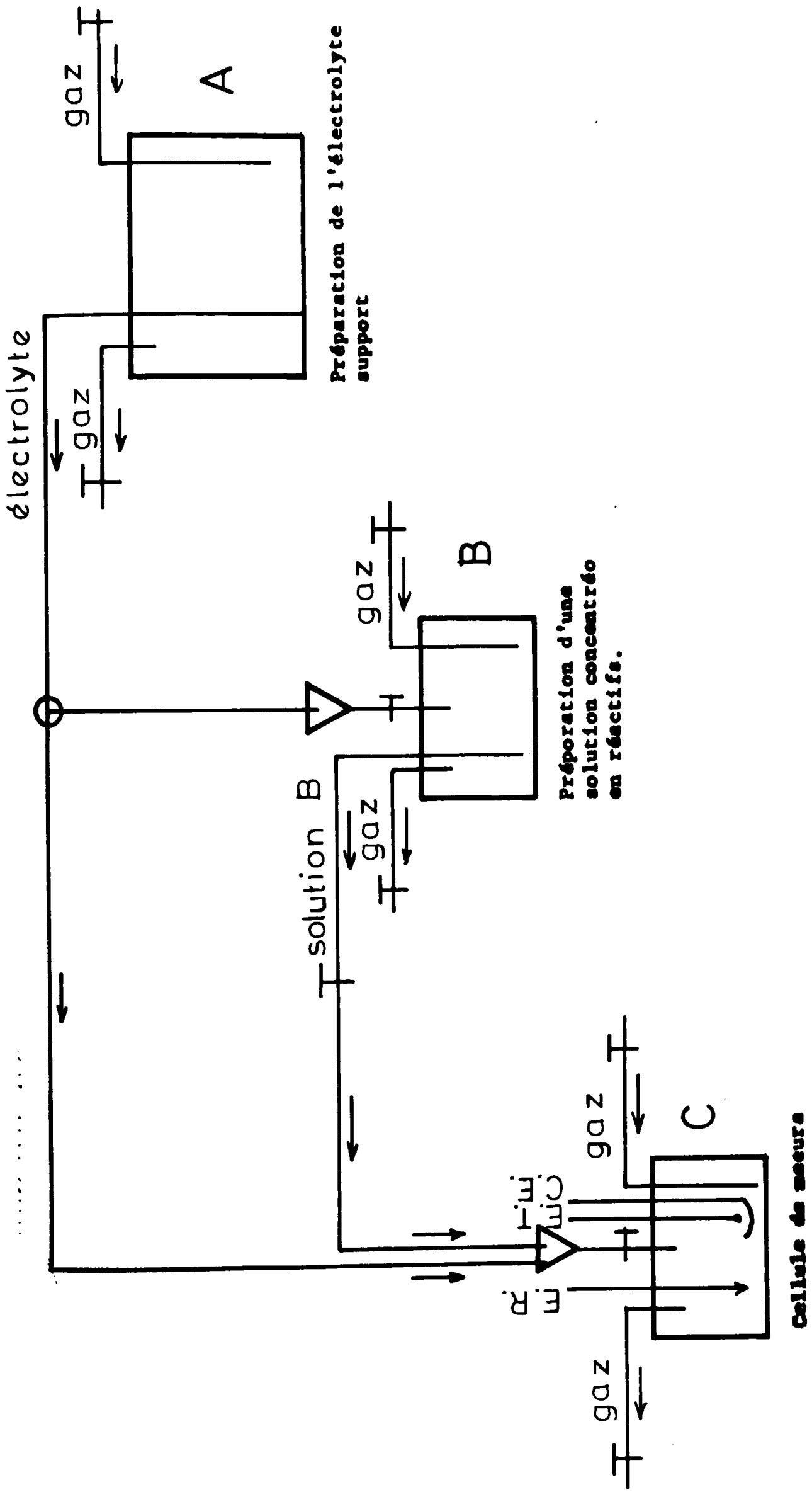


Figure -1-

Schéma du montage nécessaire à la préparation des solutions.

Tous les produits utilisés sont des produits Riedel de Haën supra pur.

2. Les électrodes.

Les différentes opérations expérimentales nécessitent la présence de 3 électrodes dans la cellule.

L'électrode de travail est une sphère obtenue par fusion de l'extrémité d'un fil d'or de pureté 5N et de 0,5 mm de diamètre. Cette préparation inspirée de celle utilisée par GERISCHER [1] a été améliorée par CLAVILIER [2]. Pour la réaliser, nous employons une ampoule en verre étanche qui permet de faire le vide. L'extrémité inférieure, contenant le fil d'or, est introduite dans la bobine d'un four à induction, la fusion est effectuée en plusieurs étapes pour éviter l'échauffement des parois en verre ; lorsqu'elle est terminée, l'ampoule est remplie d'argon à la pression atmosphérique.

Au préalable, le fil support de l'électrode a été introduit dans une sonde capillaire en verre terminée par un embout téflon (fig.2). Une fois la fusion terminée, l'électrode sphérique est appliquée sur l'embout téflon. Ce dernier présente, aux abords de l'électrode, une forme conique pour éviter de modifier, par sa présence, la répartition des lignes de courant dans la cellule. Pour assurer l'étanchéité de l'ensemble, un dispositif approprié assure la tension du fil d'or, le diamètre du fil d'or étant supérieure à celui de l'orifice ménagé dans la pièce en téflon. Ce porte-électrode s'adapte aussi bien sur l'ampoule de fusion que sur la cellule de mesure électrochimique.

La surface de l'électrode de travail est mesurée, avec une précision de 3%, à l'aide d'un projecteur de profil, à la fin de l'utilisation expérimentale de l'électrode.

La contre-électrode, de grande surface, est une feuille cylindrique du même métal que l'électrode de travail. Sa forme est telle que les lignes de champ sont symétriques.

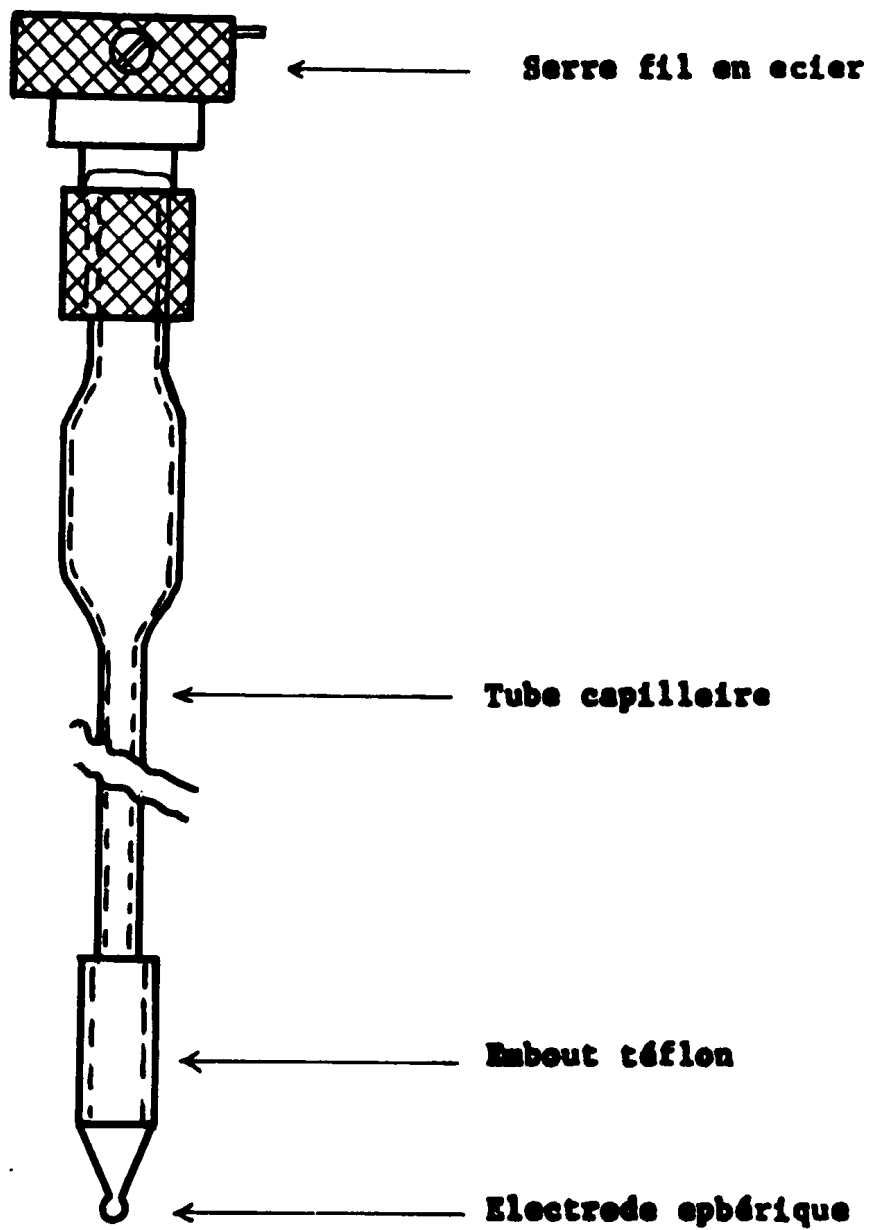


Figure -2-
Schéma du porte-électrode

Enfin, l'électrode de référence, est une électrode au calomel saturé. Sa mise en communication avec la cellule s'effectue par l'intermédiaire d'un pont liquide, ce qui présente l'inconvénient d'introduire, dans la mesure des potentiels, un potentiel de jonction liquide. En fait, cet inconvénient est relatif, puisque la concentration en électrolyte support est élevée, et le potentiel de jonction liquide reste le même quelle que soit la concentration des réactifs.

3. Cellule de mesure.

Nous utilisons une cellule en verre, standardisée, d'un modèle commercial "METROHM", comprenant un corps de cellule de contenance 100 ml environ. Elle comporte une jacquette d'eau permettant la régulation de température. Elle est surmontée d'un couvercle à cinq tubulures, à rodages normalisés, dans lesquelles s'adaptent, de manière étanche, toutes les pièces nécessaires à l'étude (fig.3) :

- entrée de barbotage ou léchage d'azote U .
- sortie de gaz sur laquelle s'adapte la contre-électrode.
- porte-électrode de travail.
- sonde de l'électrode de référence.
- fiole jaugée permettant l'introduction des solutions.

L'étanchéité entre la contre-électrode et le couvercle de la cellule est assurée par un joint Quickfit ST 8/2T serré autour d'un manchon en téflon. L'emmanchement a lieu à chaud et l'étanchéité est obtenue par rétraction du manchon lors du refroidissement.

La cellule contient, en outre, un barreau magnétique servant à agiter la solution pendant la préparation de cette dernière et pendant l'activation de l'électrode de mesure.

Tout le dispositif, que nous venons de décrire, est utilisé pour toutes les expériences, mais nous lui associons des montages différents suivant le mode de mesure que nous voulons réaliser.

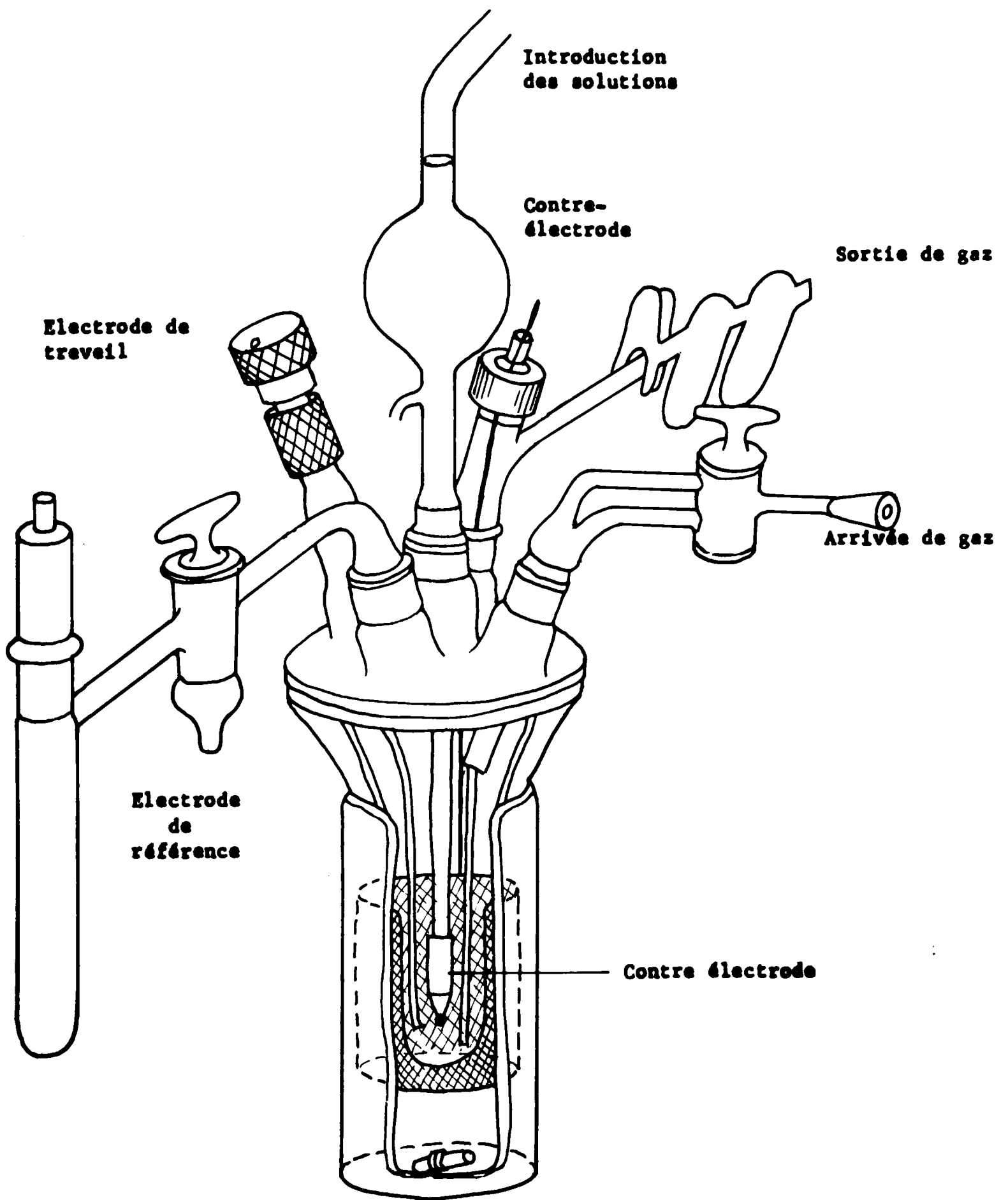


Figura -3-

Schéma de la cellula de masura

-II- DISPOSITIFS DE MESURES.

Nous avons utilisé quatre dispositifs différents.

1.- Mesure des potentiels d'équilibre.

Les potentiels d'équilibre de l'électrode, définis par la loi Nernst, ont été mesurés à l'aide d'un millivoltmètre KNICK munis d'un décaleur d'entrée série permettant d'augmenter sa définition. La très haute impédance d'entrée de ce voltmètre ($10^{13} \Omega$) permet d'assimiler les grandeurs mesurées à des potentiels dits " en circuit ouvert" , correspondant vraiment à l'état d'équilibre thermodynamique du système.

2.- Activation de l'électrode de mesure.

Il s'agit d'un montage très classique de polarisation dynamique de l'électrode avec enregistrement simultané du courant. Pour cela, un potentiostat WENKING type FR 05 est associé à un générateur électromécanique de fonction triangulaire, utilisé comme pilote. Ce dernier a été réalisé dans notre laboratoire. Le courant est mesuré à l'aide d'un enregistreur CIMATIC, à entrée flottante, par prélèvement d'une tension aux bornes d'une résistance de charge placée dans le circuit de la contre-électrode.

3.- Mesure par la méthode de double impulsion galvanostatique.

A.- Principe du montage.

Un générateur G_1 , d'impulsions en dents de scie, déclenche simultanément deux générateurs d'impulsions rectangulaires G_2 et G_3 qui fournissent ainsi deux impulsions de durée différente (fig.4). Ces deux impulsions sont injectées dans un amplificateur de puissance. A la sortie du mélangeur la double impulsion ainsi réalisée va alimenter la cellule d'électrolyse placée dans un pont de compensation de chute ohmique [3].

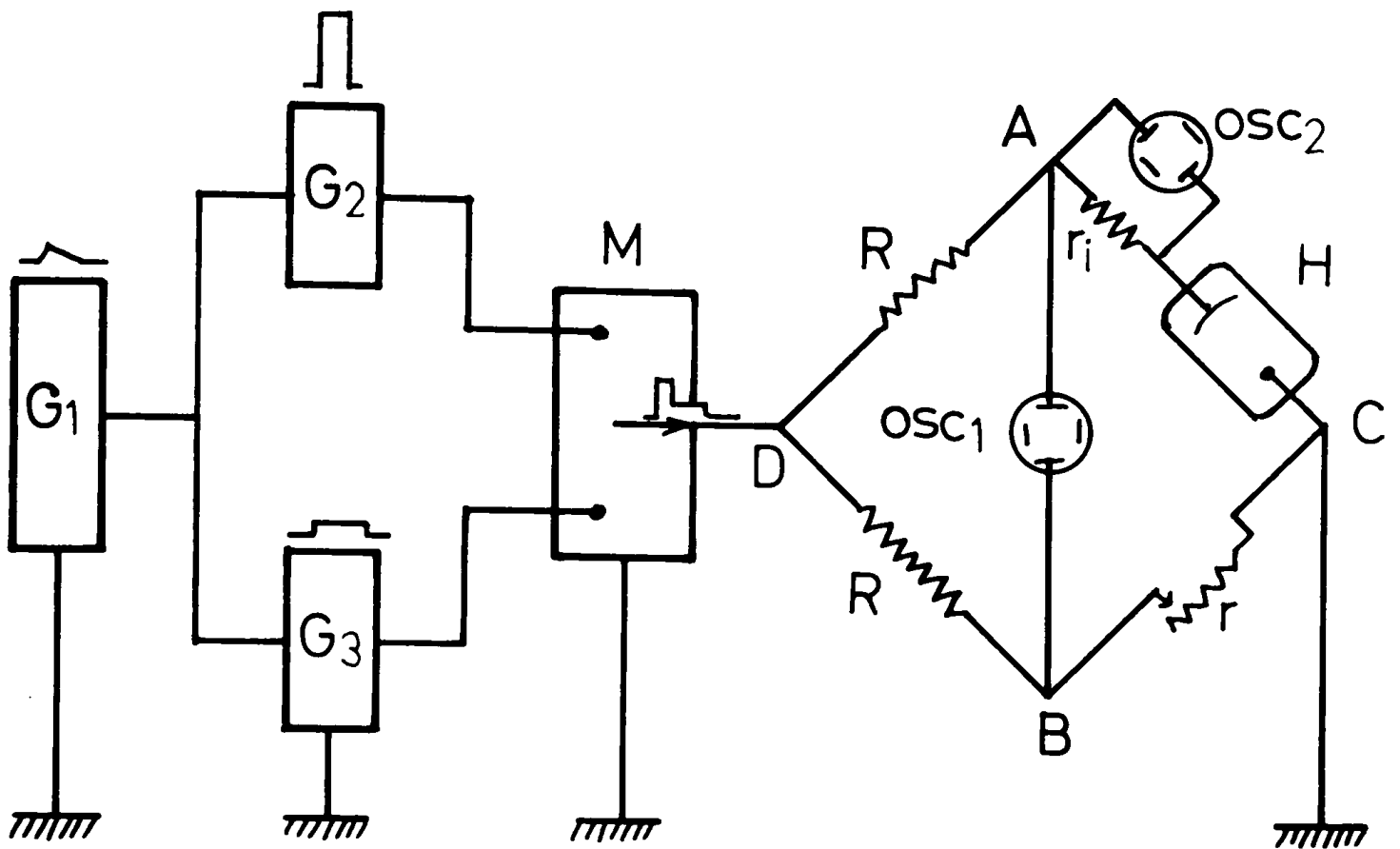


Figure -4-

Montage de double impulsion galvanostatique

G_1 générateur d'impulsions triangulaires

G_2 et G_3 générateurs d'impulsions rectangulaires

M amplificateur-mélangeur

R résistance de tête de pont

Γ résistance variable

Γ_1 résistance de charge

H cellule d'électrolyse

OSC₁ et OSC₂ faisceaux de l'oscilloscope

L'enregistrement de la courbe $\eta=g(t)$ se fait en photographiant l'écran d'un oscilloscope OSC₁ placé suivant la diagonale AB du pont de compensation de chute ohmique.

Le courant est mesuré à partir de la photographie de l'écran de l'oscilloscope OSC₂ mesurant la différence de potentiel aux bornes d'une résistance placée en série avec la cellule d'électrolyse.

B.- Le pont de compensation de chute ohmique.

Les branches DA et DB du pont sont constituées par deux résistances R identiques dont la valeur est grande (1000 Ω) par rapport à celle de la résistance de la cellule (5 à 10 Ω). Dans la branche AC, nous avons mis en série une résistance r_i de 20 Ω et la cellule. La résistance r_i permet de mesurer les intensités des impulsions. La branche BC est constituée d'une résistance variable r.

En l'absence de tout phénomène capacitif ou faradique dans la cellule, et si la résistance r est égale à la somme des résistance $r_i + R_E$ (R_E résistance de la cellule), le pont est équilibré et la différence de potentiel entre A et B est toujours nulle. Inversement le pont étant équilibré, lorsque nous envoyons dans celui-ci la double impulsion issue du mélangeur, l'oscilloscope branché entre A et B nous permet de mesurer la courbe $\eta=g(t)$.

Lorsque le pont est déséquilibré, la courbe $\eta=g(t)$ montre une discontinuité, à la fin de la deuxième impulsion, due à la différence de chute ohmique dans les branches BC et AC dans le pont. Pour équilibrer le pont, il suffit de faire coïncider la fin de la courbe de polarisation de l'électrode avec le début de celle représentant la dépolarisation de l'électrode après le passage de deuxième impulsion.

C.- Appareillage.

Nous avons utilisé un appareil SALIES type 3000 comprenant les deux générateurs d'impulsions avec leur dispositif de retard respectif, l'amplificateur-mélangeur et de puissance à gain variable, ainsi que la tête du pont de compensation de chute ohmique. La résistance variable de compensation est une boîte GENERAL RADIO 1432 de précision : 0,025%. Les intensités sont mesurées aux bornes d'une résistance de 20Ω à mieux que 1%. L'ensemble d'enregistrement est constitué d'un oscilloscope TEKTRONIX de type 555 à 2 faisceaux séparés. Les amplificateurs d'entrée sont des tiroirs W à entrée différentielle, à large bande passante et à décaleur de tension incorporé. L'oscilloscope est muni d'un dispositif photographique EXAKTA.

4.- Mesure des impédances d'interface en régime dynamique de polarisation.

A.- Principe de la mesure.

Le principe de cette mesure consiste à surimposer à une tension variant lentement et linéairement, une tension alternative de faible amplitude (2,5mV efficace) et de fréquence variable. La réponse en courant est mesurée à l'aide d'un amplificateur synchrone. Cette amplificateur, verouillé soit en phase, soit en quadrature de phase avec la tension sinusoïdale appliquée, permet de mesurer séparément les composantes en phase et en quadrature de phase du vecteur courant représentant la réponse globale de la cellule d'électrolyse. Un système de correction de chute ohmique, par contre-réaction positive $\overline{74}$, permet d'isoler l'impédance d'interface, de l'impédance globale.

B.- Appareillage.

La figure 5 représente le schéma du montage. Un potentiostat muni d'un correcteur de chute ohmique FABELLE type CCO1 est connecté à la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire d'une résistance de charge située dans le circuit

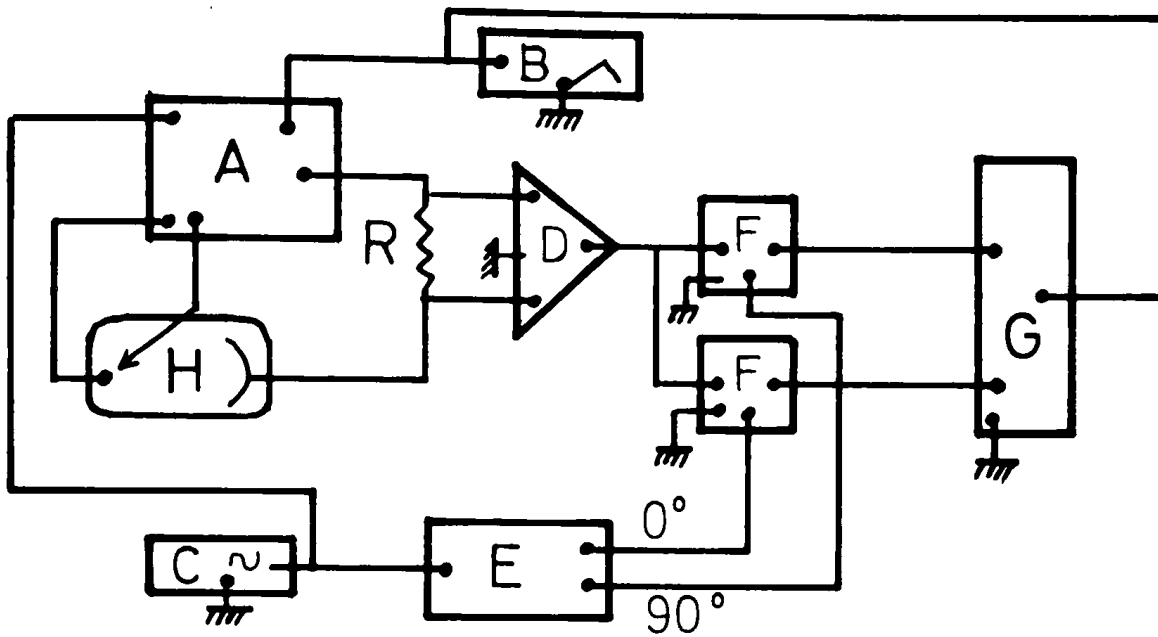


Figure -5-

Mesure de l'impédance d'interface en régime dynamique de polarisation.

- A Potentiostat et correcteur de chute ohmique
- B Générateur triangulaire de tension
- C Générateur sinusoïdal de tension
- D Amplificateur différentiel
- E Unité de référence
- F Détecteur en phase
- G Table traçante $Y_1, Y_2 - X$
- H Cellule d'électrolyse
- R Résistance de charge.

de la contre-électrode. Un générateur de signaux triangulaires FABELLE type ST 200 fournit la polarisation lentement variable. Un générateur HEWLETT PACKARD type 3.300A fournit une tension sinusoïdale dont la fréquence est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre HEWLETT PACKARD. Les deux générateurs pilotent le potentiostat par l'intermédiaire d'un amplificateur-mélangeur. Le courant est mesuré, aux bornes d'une résistance de charge GENERAL RADIO type 1432 T, à l'aide d'un ensemble de détection synchrone comprenant deux détecteurs en phase BROOK-DEAL 411 pilotés par une unité de référence BROOKDEAL 422. La tension aux bornes de la résistance de charge est injectée dans les détecteurs en phase par l'intermédiaire d'un amplificateur différentiel BROOKDEAL type 542 dont on peut faire varier indépendamment le gain et la bande passante. Les sorties analogiques des deux détecteurs en phase sont enregistrées sur un enregistreur Y_1 , Y_2 , X HEWLETT PACKARD type 2 FA. Ainsi on obtient, par simple enregistrement, des tensions directement proportionnelles à ωC_p et $1/R_p$ où C_p et R_p représentent les éléments parallèles de l'impédance associée à l'interface électrode-solution. Ce dispositif permet de faire des mesures entre 2kHz et 10 Hz. Les valeurs de résistance de l'électrolyte étaient mesurées préalablement et obtenues par extrapolation à fréquence infinie dans le diagramme complexe $R_s = f(1/\omega C_s)$. Le taux de correction de chute ohmique couramment utilisé était de l'ordre de 90%. Etant donné les faibles résistances des milieux électrolytiques utilisés (de l'ordre de 10 Ω), ce taux de correction de chute ohmique n'introduisait qu'une erreur négligeable sur les impédances interfaciales mesurées.

5.- Mesure des impédances en courant sinusoïdal à l'aide d'un pont alternatif 75/.

L'impédance de la cellule est mesurée à l'aide d'un pont dont le schéma d'ensemble est représenté figure 6. Le montage électrique comprend :

A.- Les éléments du pont proprement dit .

La cellule est connectée dans la branche de mesure du pont par l'intermédiaire de la contre-électrode et de l'électrode de travail, cette dernière étant reliée à la masse.

Les autres branches du pont sont réalisées à l'aide de composants GENERAL RADIO. Les résistances R sont du type 510 D et permettent de faire varier le rapport des deux ; quand elles sont égales les valeurs R_s et C_s expriment directement l'impédance de la cellule.

R_s est une résistance variable de type 1432 T pour les faibles valeurs de résistance ($10^{-2} \Omega$ à $1111,1 \Omega$) et de type 1432 N pour les fortes valeurs ($10^{-1} \Omega$ à $11111,1 \Omega$). La précision de ces boîtes varie avec les décades : 2% pour la plus faible à 0,025 % pour la plus forte. C_s est un condensateur variable type 1423 A. Il permet de mesurer des valeurs comprises entre $10^{-4} \mu\text{F}$ et $1,1111 \mu\text{F}$ avec une précision de 0,5%. L'étalonnage du pont montre que sa précision n'est limitée que par celle des boîtes de mesure.

B.- Le circuit d'alimentation du pont.

Le pont est alimenté, suivant sa diagonale symétrique par rapport à la masse, à l'aide d'un analyseur HEWLETT PACKARD 302 A à générateur incorporé. Cet appareil permet de faire varier la fréquence, de manière continue, de 50 kHz à 10 Hz. La fréquence a été mesurée à l'aide d'un fréquencemètre HEWLETT PACKARD type 5223 L. Le niveau du signal alternatif est réglé à l'aide d'un atténuateur MUIRHEAD type D 239 C. Le signal est enfin connecté au pont par l'intermédiaire d'un transformateur, à triple écran à la masse (GENERAL RADIO 5785), permettant de symétriser ce signal par rapport à la masse. L'amplitude du signal alternatif est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre HEWLETT PACKARD d'impédance d'entrée $10 \text{ M}\Omega, 40 \text{ pF}$. Ce voltmètre ne déséquilibre donc pas le pont.

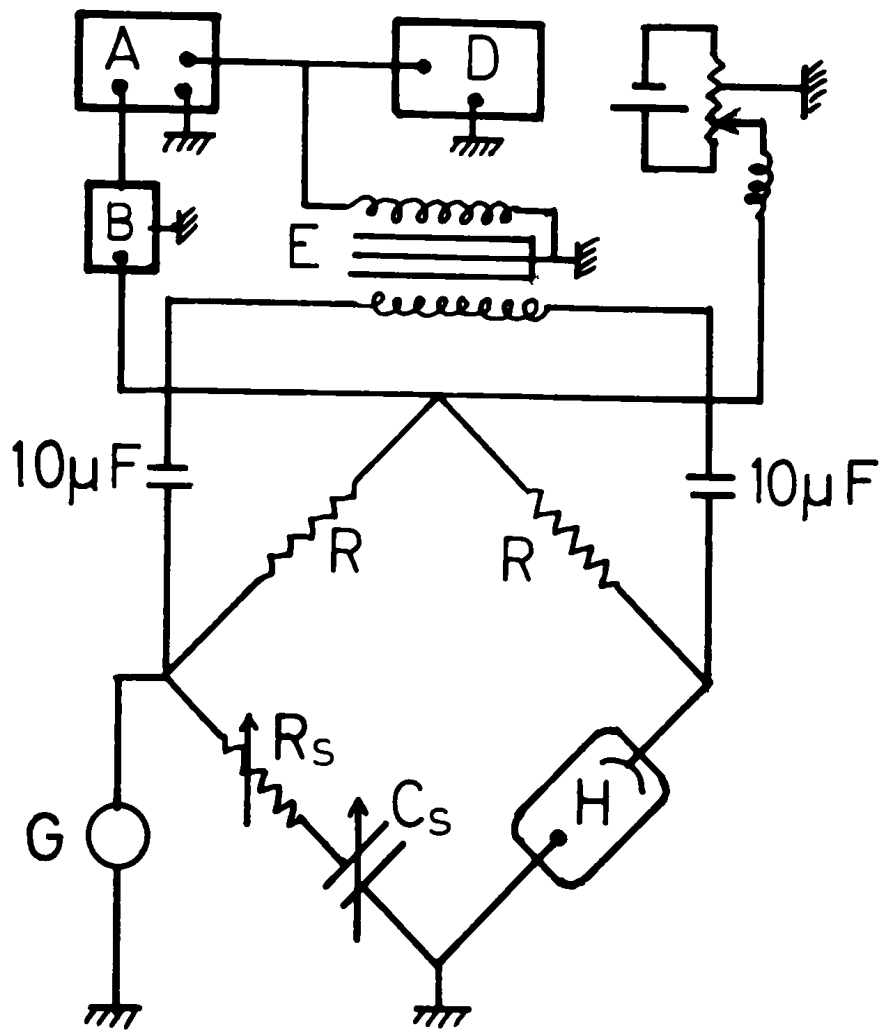


Figure -6-

Pont alternatif de mesure d'impédance

- A Analyseur d'onde et générateur sinusoïdal
- B Atténuateur
- D Fréquencemètre
- E Transformateur à écrans
- G Voltmètre alternatif
- H Cellule d'électrolyse
- R Résistance de tête de pont
- R_s Résistance variable
- C_s Capacité variable

C.- Circuit de détection de l'équilibre du pont.

L'équilibre du pont est détecté suivant la diagonale ayant un point à la masse et à l'aide de l'analyseur d'ondes HEWLETT PACKARD 302A, qui est automatiquement accordé sur la fréquence émise par son générateur interne servant à l'alimentation du pont. La sensibilité de détection atteint 0,03 μV pour un coefficient de qualité Q de détection de l'ordre de 100. Ceci est suffisant pour les mesures faites en électrochimie. La précision intrinsèque de ce pont est de $1/1000^e$ dans tout le domaine de fréquences exploré.

D.- Le circuit de polarisation en tension continue de l'électrode.

Une source de tension continue variable de -2V à + 2V permet de polariser l'électrode de travail à l'aide de surtensions aussi bien positives que négatives. Ce circuit de polarisation est branché en parallèle sur la diagonale de détection du pont par l'intermédiaire d'une self de 720 H et 5.700 Ω assurant une impédance suffisante à ce circuit pour ne pas nuire à la sensibilité de la mesure.

L'ensemble des dispositifs, que nous venons de présenter, montre la complexité des techniques utilisées pour respecter des conditions expérimentales rigoureuses conduisant à une définition convenable du système électrochimique étudié. Les méthodes électroniques présentées nous ont fait rencontrer de nombreuses difficultés étant donné leur variété. Cependant c'est souvent à l'aide de méthodes diversifiées qu'une étude d'un système électrochimique complexe peut être exploitée de manière quantitative.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE .II.



1. H.GERISCHER, German Electrochem.Soc., 110, (1963), 350.
2. J.CLAVILIER et C.NGUYEN VAN HUONG, J. Electroanal.Chem.,41,(1973),193.
3. T.BERZINS et P.DELAHAY, J. Am.Chem.Soc., 77, (1955),6448.
4. C.LAMY et P.MALATERRE, J.Electronal.Chem., 32, (1971), 137.
5. A.M.BATICLE, Electrochim.Acta, 8 , (1963), 595.

CHAPITRE. III.

APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE*

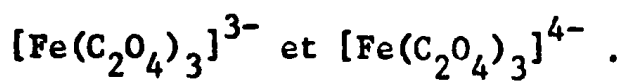
L'étude de l'adsorption, dans les mécanismes des réactions électrochimiques d'oxydoréduction présente un intérêt fondamental car ce phénomène se rencontre très fréquemment dans les systèmes anioniques et constitue dans de nombreux cas les étapes déterminantes des processus électrocatalytiques. Certains hétéro-complexes anioniques se prêtent bien à ce type d'étude car ils présentent une charge élevée. Dans ces conditions on pourra, en faisant varier suffisamment l'état de charge de l'électrode, mettre en évidence les compétitions qui peuvent exister entre les interactions inter-ioniques et les interactions métal-ion. Or, ce sont précisément ces éléments qui conditionneront l'adsorption de ces complexes à la surface de l'électrode étant bien entendu qu'il faudra tenir compte de toutes les espèces présentes y compris celles constituant l'électrolyte support. En raison de leur charge élevée les ions ferrotrioxalate et ferritrioxalate répondent bien aux conditions définies précédemment. Par ailleurs, parmi les métaux inattaquables l'or présente un domaine de potentiel relativement important où les interactions avec l'oxygène et l'hydrogène peuvent être négligées [17]. Ce n'est pas le cas du platine par exemple.

Ainsi, dans la suite de cet article, nous allons :

- préciser les conditions de stabilité des complexes oxaliques du fer.
- montrer que l'électrolyte support s'adsorbe sur l'électrode d'or.
- montrer aussi que les complexes oxaliques du fer s'adsorbent également sur cette électrode.

* . Ce chapitre est le contenu d'un article publié au Journal de Chimie Physique ,73 (3) (1976),249.

-I- CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITE DES COMPLEXES.



La multiplicité des complexes oxaliques des ions ferreux et ferriques nécessite de préciser les conditions de leur formation et de leur stabilité : domaine de pH et concentrations des divers constituants.

Par ailleurs, la sensibilité photo-chimique de certains de ces complexes impose une connaissance des conditions de leur stabilité en présence de lumière.

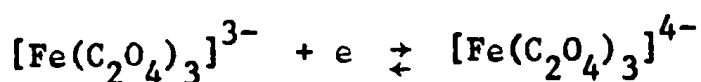
1°). Conditions de formation des complexes trioxaliques du Fe.

Au cours d'une étude des complexes oxaliques du fer ferrique J. LAMBLING [2] a montré que le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est le complexe stable le plus riche en oxalate qui puisse exister en solution. Il se forme lorsque le rapport en molarité est :

$$\frac{\text{oxalate total}}{\text{Fe total}} \geq 9 \quad (\text{constante de stabilité } K \approx 10^{21}).$$

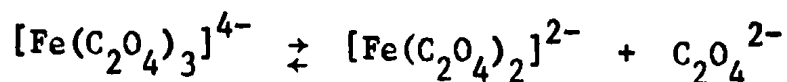
KOLTHOFF et LINGANE [3] puis LAITINEN et coll. [4], étudiant le comportement polarographique des complexes ferrotrioxalate et ferritrioxalate, ont montré que :

- dans un électrolyte contenant un excès d'ions oxalate libres (> 0,2M) la réaction ayant lieu à l'électrode est :

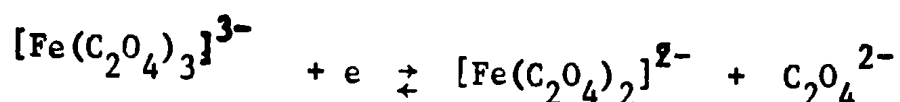


l'excès d'ions oxalate étant calculé en soustrayant de la quantité totale d'oxalate ajoutée, la quantité complexée et la quantité présente sous forme d'acide incomplètement dissocié.

- Pour un excès d'oxalate plus faible ($< 0,1M$) le complexe ferotrioxalate ($K \approx 10^6$) se dissocie de la manière suivante :



la réaction globale de l'électrode est alors donnée par :



Ces résultats ont été confirmés par RANGLES et SOMERTON [57] qui ont calculé les constantes de vitesse par des mesures d'impédance.

Enfin les ions ferreux et ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à partir de $\text{pH} \geq 7,5$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à partir de $\text{pH} \geq 2$.

Lorsque les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont sous forme de complexes oxaliques la valeur du pH de précipitation des hydroxydes est modifiée. LAMBLING [72] a montré que cette précipitation a lieu à des pH plus élevés et que l'ion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ reste stable jusqu'à $\text{pH} = 6,6$.

En résumé, la composition de l'électrolyte doit déjà satisfaire aux deux conditions suivantes : excès de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > 0,2M$, $\text{pH} \geq 6,6$.

2°). Effet photochimique.

Certains auteurs [27/47] signalent qu'ils travaillent à l'abri de la lumière à cause de la réduction photochimique du Fe(III) en solutions oxalate. Afin de suivre la variation de la concentration du Fe(III) en fonction du temps sous l'action de la lumière, nous avons observé l'évolution du potentiel d'une électrode d'or correspondant à l'équilibre du système Fe(II), Fe(III) en milieu oxalate ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1,1M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05M) dans une cellule exposée à un éclairage. L'électrode d'or est immergée dans des

solutions désaérées dont on fait varier le rapport Fe(III)/Fe(II) en conservant la somme $\text{Fe(III)} + \text{Fe(II)} = 5.10^{-3}\text{M}$ et le même électrolyte support. Nous avons porté (fig.1) le potentiel redox de l'électrode en fonction de ce rapport et nous avons représenté en pointillé ce potentiel aussitôt après son immersion et en trait plein sa valeur atteinte au bout de 24h. Le tracé des courbes $E = f(\log \frac{\text{Fe(III)}}{\text{Fe(II)}})$ nous a permis de déterminer trois domaines :

- si $0,1 < \text{Fe(III)/Fe(II)} < 5$ les deux courbes se recouvrent ce qui indique que le potentiel reste stable en fonction du temps et que le rapport des concentrations des ions complexés ne varie pas. Ces courbes se confondent en une droite dont la pente de 0,06V est celle de la droite de Nernst théorique, ce qui prouve que les concentrations des ions complexés correspondent aux concentrations de Fe(III) et Fe(II) .

- si $\text{Fe(III)/Fe(II)} < 0,1$, la concentration de Fe(II) est prédominante et son oxydation par les traces d'oxygène résiduel entraîne une variation relative importante de la concentration en Fe(III) d'où une variation appréciable vers les valeurs positives du potentiel.

- enfin si $\text{Fe(III)/Fe(II)} > 5$, la concentration de Fe(III) est prédominante et sa réduction photochimique entraîne une variation relative importante de la concentration en Fe(II) d'où une variation appréciable vers les valeurs négatives du potentiel d'équilibre.

En conclusion, afin d'éviter une évolution des concentrations des ions complexés en fonction du temps nous travaillerons avec $0,1 < \text{Fe(III)/Fe(II)} < 5$. C'est à partir de ces différentes données qu'il a été possible de définir les conditions expérimentales.

Figure -1-

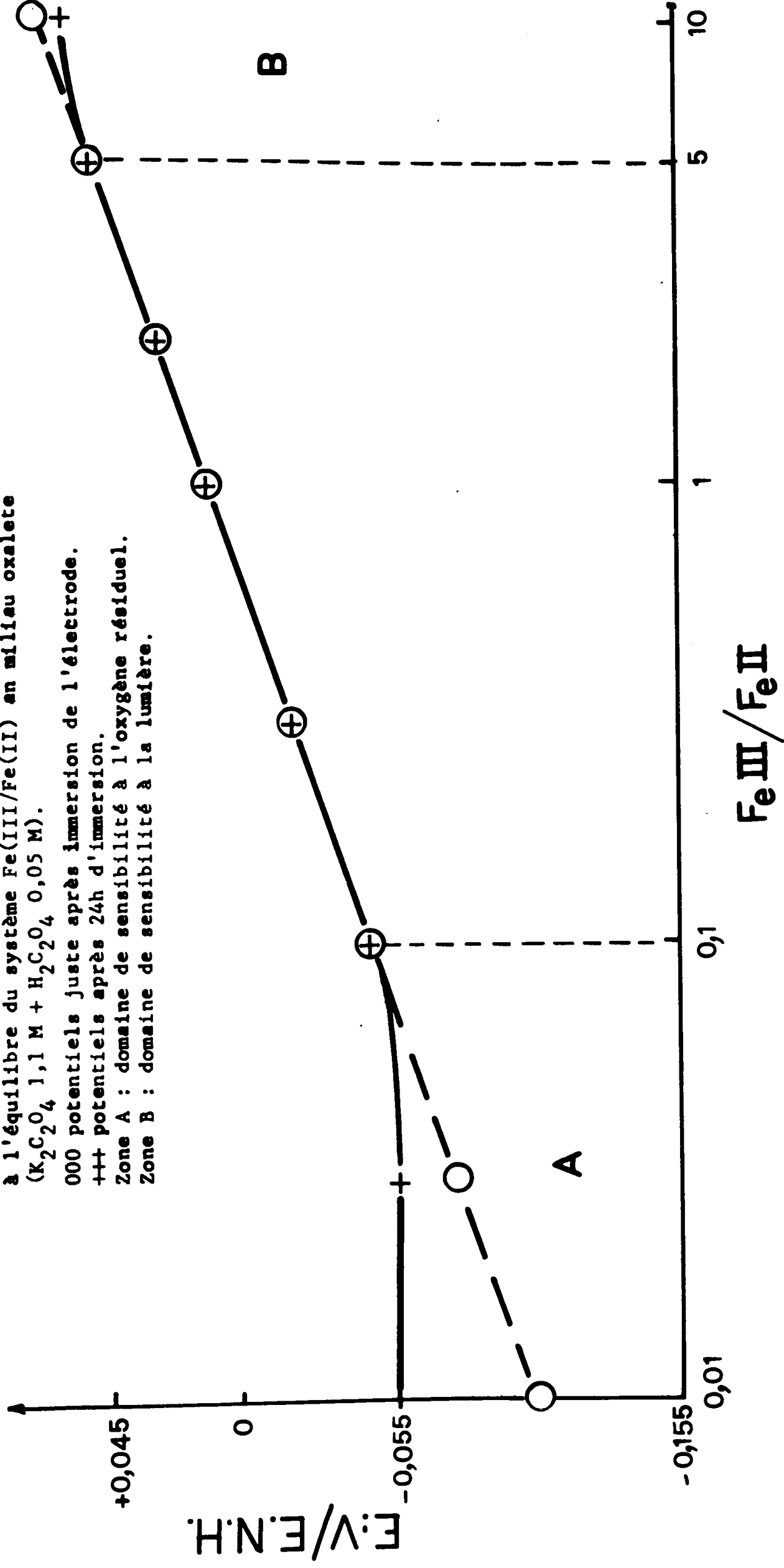
Evolution du potentiel d'une électrode d'or correspondant à l'équilibre du système Fe(III)/Fe(II) en milieu oxalate ($K_2C_2O_4$ 1,1 M + $H_2C_2O_4$ 0,05 M).

000 potentiels juste après immersion de l'électrode.

+++ potentiels après 24h d'immersion.

Zone A : domaine de sensibilité à l'oxygène résiduel.

Zone B : domaine de sensibilité à la lumière.



-II- CONDITIONS EXPERIMENTALES.

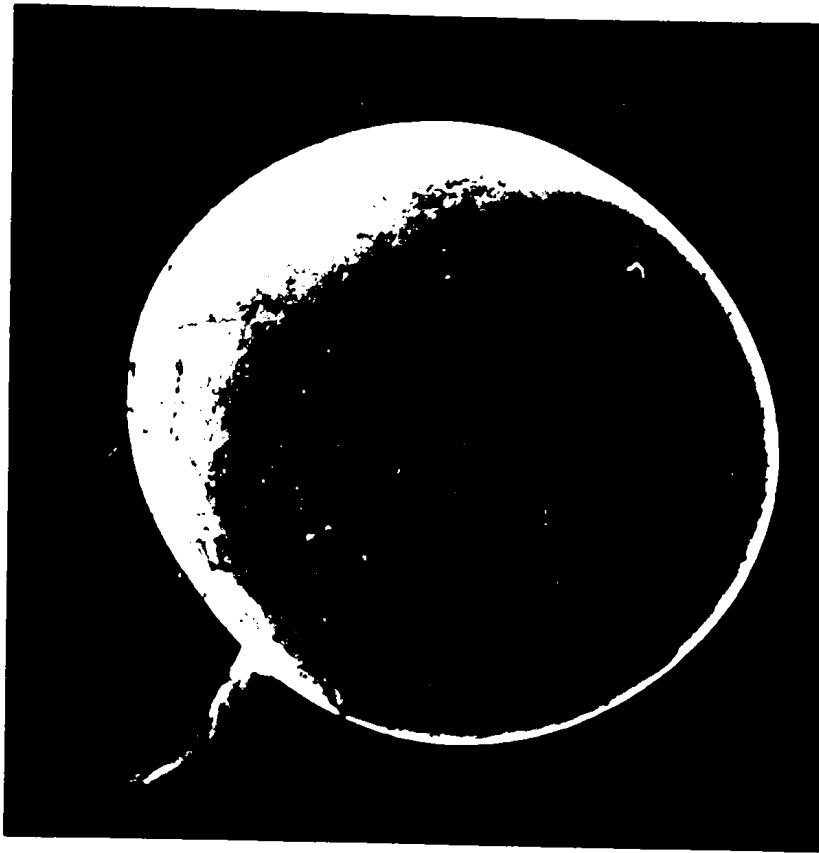
Les solutions. L'électrolyte support est une solution $K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05M . Les concentrations en réactifs varient entre $0,625 \cdot 10^{-3} M$ et $10^{-2} M$. Nous avons fait varier le rapport Fe(III)/Fe(II) de 0,25 à 4. Du fait de la forte concentration de l'électrolyte support, dont le pouvoir tampon permet de fixer le pH (4,5) , la variation de la force ionique en fonction de la concentration du réactif est considérée comme négligeable.

L'acide oxalique et l'oxalate de potassium ainsi que les sulfates ferreux et ferrique sont des produits Riedel de Haën supra pur. L'eau ayant servi à la préparation des solutions est purifiée en quatre étapes et présente une résistivité supérieure à $18 M\Omega cm$ à 25° . Elle est obtenue par purification à travers un système super Q Millipore, elle contient moins de 0,1p.p.m d'espèces organiques.

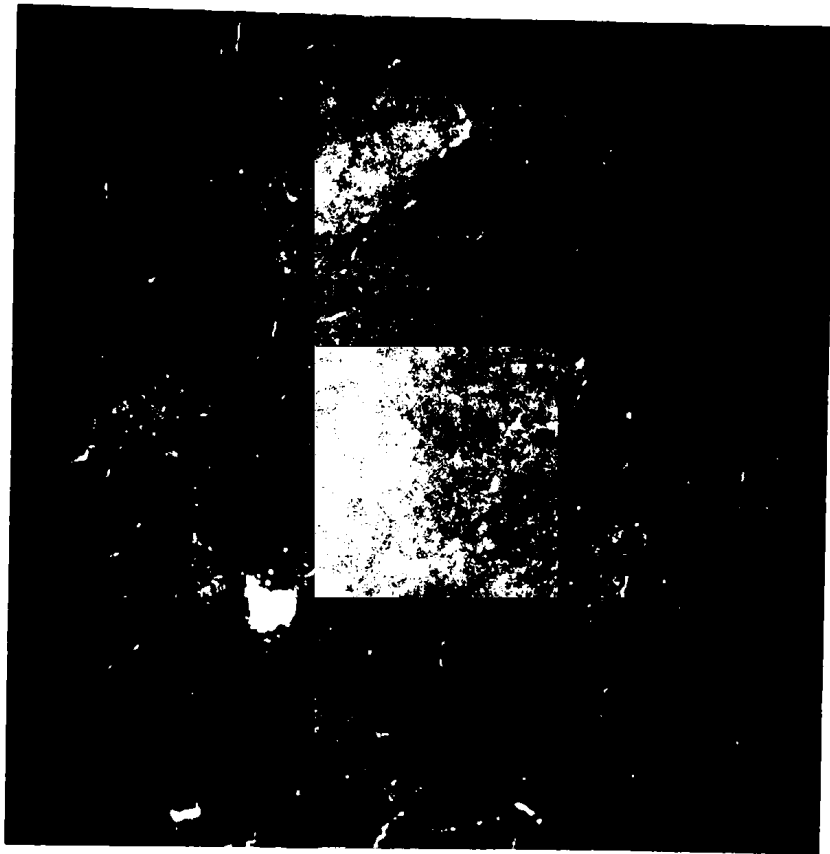
Les électrodes. Les électrodes de travail sont des sphères obtenues par fusion de l'extrémité d'un fil d'or de pureté 5N et de 0,5mm de diamètre. Cette préparation inspirée de celle utilisée par GERISCHER 76 conduit à des surfaces d'électrode très proches d'un état d'équilibre au sens métallurgique du terme. Ce mode de préparation conduit à un taux de rugosité minimum, et nous pouvons alors, avec une bonne approximation, assimiler la surface réactionnelle, à l'aire géométrique de cette électrode. Les clichés représentés en fig.2* font apparaître, en dehors de joints de grains (cliché 2a), des microburrelets (cliché 2b), qui se sont formés lors du refroidissement un peu rapide de la sphère.

La fusion a lieu sous vide dans un four à induction 77 . Ainsi préparées, les électrodes sont fixées à l'extrémité d'un support en téflon, l'étanchéité étant assurée par tension du fil d'or au moyen d'un tendeur mécanique à vis 78.

* - G.PESLERBE, Service de Métallurgie du Laboratoire d'Electrolyse du CNRS.



(a)



(b)

Figure -2-

Clichés topographiques, obtenus au microscope électronique à balayage, d'une sphère d'or préparée par fusion au four haute fréquence.

- a : Grossissement 40 .
- b : Grossissement 2000.

La contre électrode de grande surface est une feuille cylindrique du même métal que l'électrode de travail.

Enfin, l'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé. Dans la suite de cet article, les potentiels seront exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

-III- ETUDE PRELIMINAIRE DU COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE D'OR EN MILIEU

ELECTROLYTE SUPPORT $K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05M .

Le milieu support étant susceptible de s'adsorber, nous avons estimé nécessaire de faire une étude préliminaire sur le comportement propre à l'électrode dans ce milieu. Etant donné que les mesures de cinétique électrochimique seront faites avec le couple redox ferrottrioxalate/ferrittrioxalate, nous nous sommes spécialement intéressés aux phénomènes ayant lieu dans le domaine de potentiel (+ 0,045 V/E.N.H. à - 0,025 V/E.N.H.) correspondant aux potentiels redox obtenus en présence des réactifs.

Une étude simultanée des courbes intensité-potentiel $i(E)$, obtenues par la méthode chronoampérométrique à variation linéaire de potentiel (C.A.V.L.P.) et des capacités différentielles-potentiel $C(E)$, obtenues avec surimposition de courant alternatif $\overline{I_9}$ en milieu $K_2C_2O_4$ 1M a montré :

- l'absence de réaction faradique appréciable à l'électrode entre + 0,045 V/E.N.H. et - 0,025 V/E.N.H. . En milieu électrolyte support, l'oxydation des ions $C_2O_4^{2-}$, dans ces conditions, n'a lieu que vers + 0,545 V/E.N.H. avec dégagement de CO_2 (fig.3).

- que dans ce domaine de potentiel et dans les mêmes conditions (c'est-à-dire en régime dynamique de polarisation) les faibles valeurs de la capacité différentielle, (12 à 15 μFcm^{-2}) indiquent une adsorption d'un des constituants de l'électrolyte support. Sur le métal, en absence d'adsorption spécifique, la valeur de la capacité est de l'ordre de 25 μFcm^{-2} $\overline{I_{10}}$.

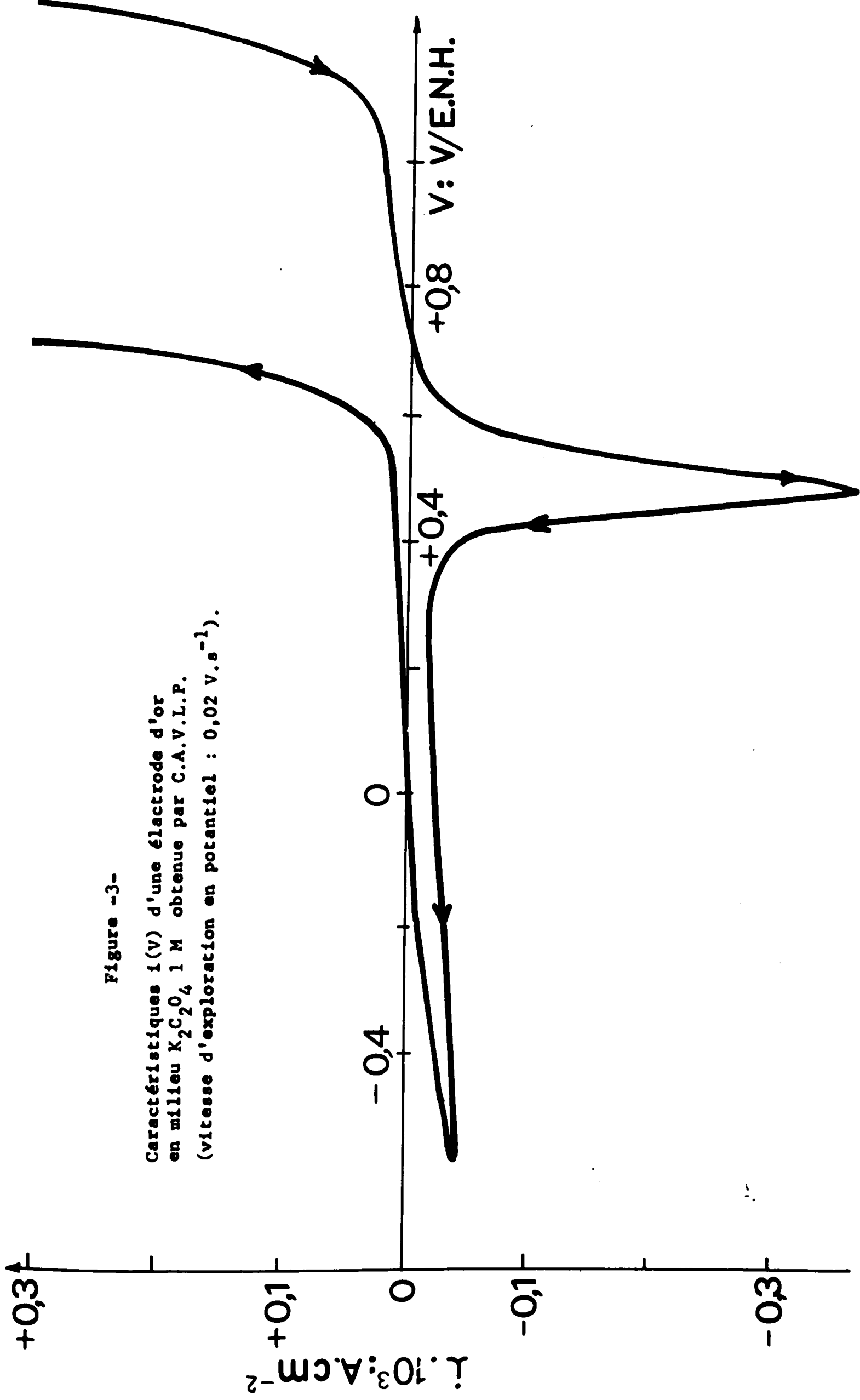


Figure -3-

Caractéristiques $i(V)$ d'une électrode d'or
 en milieu $K_2C_2O_4$ 1 M obtenue par C.A.V.L.P.
 (vitesse d'exploration en potentiel : $0,02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$).

Si l'adsorption de certains constituants de l'électrolyte support est lente, la mesure de la capacité de couche double en fonction du temps et à potentiel constant, doit nous permettre de préciser les conditions d'utilisation de l'électrode pour la mesure des paramètres cinétiques de la réaction électrochimique. Nous avons mesuré cette évolution à l'aide d'un pont d'impédance en polarisant l'électrode au potentiel de + 0,245 V/ E.N.H. aussitôt après immersion de cette dernière. Nous avons alors observé qu'en solutions agitées, pendant la première demi-heure d'immersion et de polarisation de l'électrode à + 0,245 V/E.N.H., la valeur de la capacité varie environ de 10% puis de 1% seulement dans la deuxième demi-heure. Cette deuxième variation est suffisamment faible pour nous permettre de considérer que 30 mn après le début de polarisation l'électrode a pratiquement atteint son équilibre d'adsorption et la mesure des paramètres cinétiques pourrait être entreprise.

Mais ces valeurs de capacité mesurées après 30 mn de polarisation à l'état stationnaire sont très faibles et irreproductibles (2 à 6 $\mu\text{F}/\text{cm}^{-2}$). Ceci est certainement dû à une contamination de la surface de l'électrode avant son immersion. Nous avons alors effectué des cycles de polarisation répétés, à une vitesse de $0,02 \text{ Vs}^{-1}$, entre + 1,45 V/E.N.H. et - 0,6 V/E.N.H. . Ces deux bornes correspondent l'une à l'oxydation superficielle de l'électrode, l'autre au début du dégagement de l'hydrogène. Nous obtenons ainsi, après traitement, des valeurs de capacité (toujours mesurées après 30 mn d'immersion et de polarisation à + 0,245 V/E.N.H.) reproductibles de l'ordre de $9 \mu\text{F cm}^{-2}$. Ces valeurs restent inférieures à celles obtenues en régime dynamique de polarisation car la cinétique d'adsorption étant lente, le recouvrement en oxalate de l'électrode est moins important dans ce cas (12 à 15 $\mu\text{F cm}^{-2}$) qu'à l'équilibre ($9 \mu\text{F cm}^{-2}$).

- enfin les mesures de capacité faites toujours dans le même domaine de potentiel conduisent à des résultats identiques quant à la reproductibilité. L'état d'équilibre de l'électrode est toujours atteint après 30 mn de polarisation.

En conclusion, cette étude nous a permis de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir un comportement reproductible de l'électrode d'or en milieu $K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05M .

-IV- MESURES DE CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE PAR LA METHODE DE DOUBLE IMPULSION GALVANOSTATIQUE .

La méthode de double impulsion galvanostatique proposée par GERISCHER et KRAUSE [111] est considérée comme une des méthodes les mieux adaptées à la mesure de la vitesse du transfert électronique lorsque celui-ci est rapide par rapport aux autres étapes de la réaction. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour l'étude des constantes cinétiques du système ferrioxalate/ferritrioxalate sur une électrode d'or.

1). Déroulement de l'expérimentation.

Dans une première phase, seul l'électrolyte support désaéré ($K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05M) est introduit dans la cellule de travail pour permettre pendant 15 mn le prétraitement électrochimique, décrit précédemment.

Ensuite, la solution contenant les ions réagissants Fe(III) et Fe(II) complexés, préparée dans une cellule annexe, est ajoutée sous atmosphère contrôlée d'azote U.

On applique alors une double impulsion galvanostatique à l'électrode de mesure. La méthode d'évaluation des densités de courant d'échange est la suivante : la surtension η_h à laquelle les courbes surtension-temps ont une tangente horizontale et pour laquelle on considère qu'il y a seulement transfert de charge, est liée à la densité de courant i_2 par la relation :

$$i_2 = i_a^0 \left[\exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta_h - \exp \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_h \right] \quad (III-1)$$

où i_2 est la densité de courant de la seconde impulsion ,

i_a^0 la densité de courant d'échange , α le coefficient de transfert de charge et R, T, F, n , ont leur signification habituelle.

Dans le cas des surtensions faibles par rapport à RT/F l'expression (III-1) peut être linéarisée sous la forme :

$$i_2 = i_a^0 \frac{nF}{RT} \eta_h \quad (\text{III-2})$$

i_a^0 peut donc être calculé à partir de la pente de la droite représentant la variation , dans ces conditions, de i_2 en fonction de η_h . De plus, l'expression du courant d'échange en fonction des concentrations de réactifs permet de déterminer les coefficients de transfert de charge et la constante de vitesse de la réaction, à condition de pouvoir tenir compte des termes de couche double.

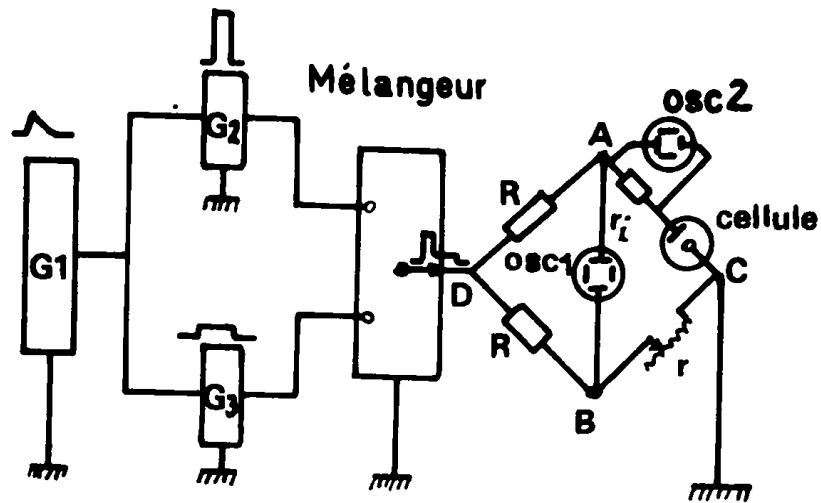
2). Montage électrique.

Le schéma de principe de ce montage 78 est représenté fig.4a.

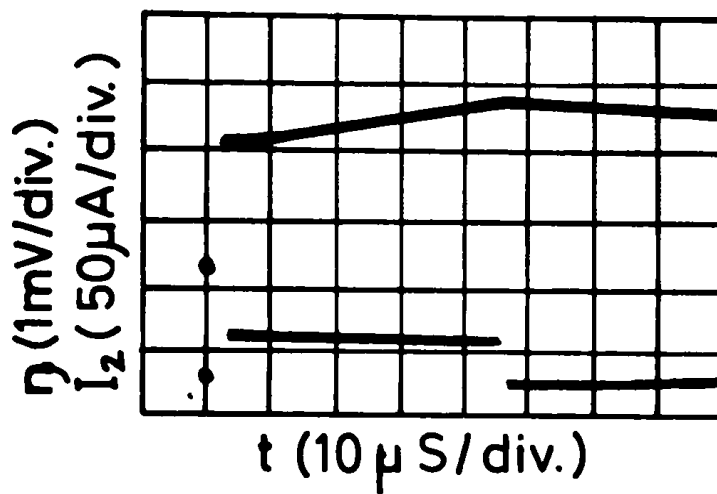
Un générateur G_1 déclenche simultanément deux générateurs G_2 et G_3 devant fournir l'un, l'impulsion de charge de la couche double, l'autre, l'impulsion d'électrolyse. Les deux impulsions attaquent en même temps la tête d'un pont de compensation de chute ohmique 712 .

L'ensemble G_1, G_2, G_3 ainsi que le pont de compensation de chute ohmique a été réalisé par les Etablissements SALIES.

La mesure est effectuée à l'aide d'un oscilloscope TEKTRONIX (type 555) à deux voies permettant d'enregistrer simultanément la variation de potentiel de l'électrode de travail et le courant qui traverse la cellule.



(a)



(b)

Figure -4-

- a : Schéma de principe de l'ensemble électronique de la méthode de double impulsion galvanostatique avec correction de chute ohmique.
- b : Enregistrement oscillographique d'une mesure en double impulsion galvanostatique.
- courbe supérieure : $\eta = f(t)$
 - courbe inférieure : $I_2 = G(t)$ - (La première impulsion n'est pas visible).

3). Résultats et discussions.

La figure (4b) montre un tracé type sur l'oscilloscope des courbes intensité-temps et surtension-temps pour une solution contenant $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ M Fe(II)} + 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ M Fe(III)}$ dans $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1,1 \text{ M} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,05 \text{ M}$, la durée de la première impulsion est égal à $2 \mu\text{s}$.

La figure (5) montre la variation de i_2 en fonction de η_h . Nous mesurons, des valeurs de surtensions faibles $-5 \text{ mV} < \eta_h < +5 \text{ mV}$ donc très inférieures en valeur absolue à RT/F . D'après l'équation (III-2) la pente de la droite nous permet de calculer i_a^0 pour chaque valeur de la concentration de C_{ox} , en maintenant C_{red} constante et inversement.

Enfin les droites $\log i_a^0 = f \log (C_{\text{ox}})_{C_{\text{red}}}$ et $\log i_a^0 = f \log (C_{\text{red}})_{C_{\text{ox}}}$

tracées sur la figure (6) ne montrent aucune variation appréciable de i_a^0 en fonction de la concentration. Les deux droites se confondent et à la précision des mesures près, elles ont une pente nulle, ce qui montre que le système étudié ne correspond pas à une réaction de transfert pur et que par conséquent ces expériences ne permettent pas de déterminer les valeurs de coefficients de transfert de charge à partir de la relation exprimant i_a^0 en fonction des concentrations de réactifs. L'expression simple de correction des concentrations, proposée par FROUMKINE [13], ne peut expliquer ces résultats.

La quasi invariance de i_a^0 en fonction de la concentration peut s'expliquer par une quasi invariance de la concentration du réactif à la surface de l'électrode quelle que soit sa concentration au sein de la solution. Dès les plus faibles valeurs de concentration utilisées, il y aurait adsorption des espèces réagissantes $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ et on se situerait près des limites supérieures de recouvrement de l'électrode dû à ces adsorptions. Le transfert étant fonction des concentrations superficielles Γ_{ox} et Γ_{red} , si la variation de ces quantités en fonction des concentrations C_{ox} et C_{red} au sein de la solution est si faible, il s'ensuit que la variation de i_a^0 correspondante est si faible qu'elle reste du domaine de l'erreur expérimentale.

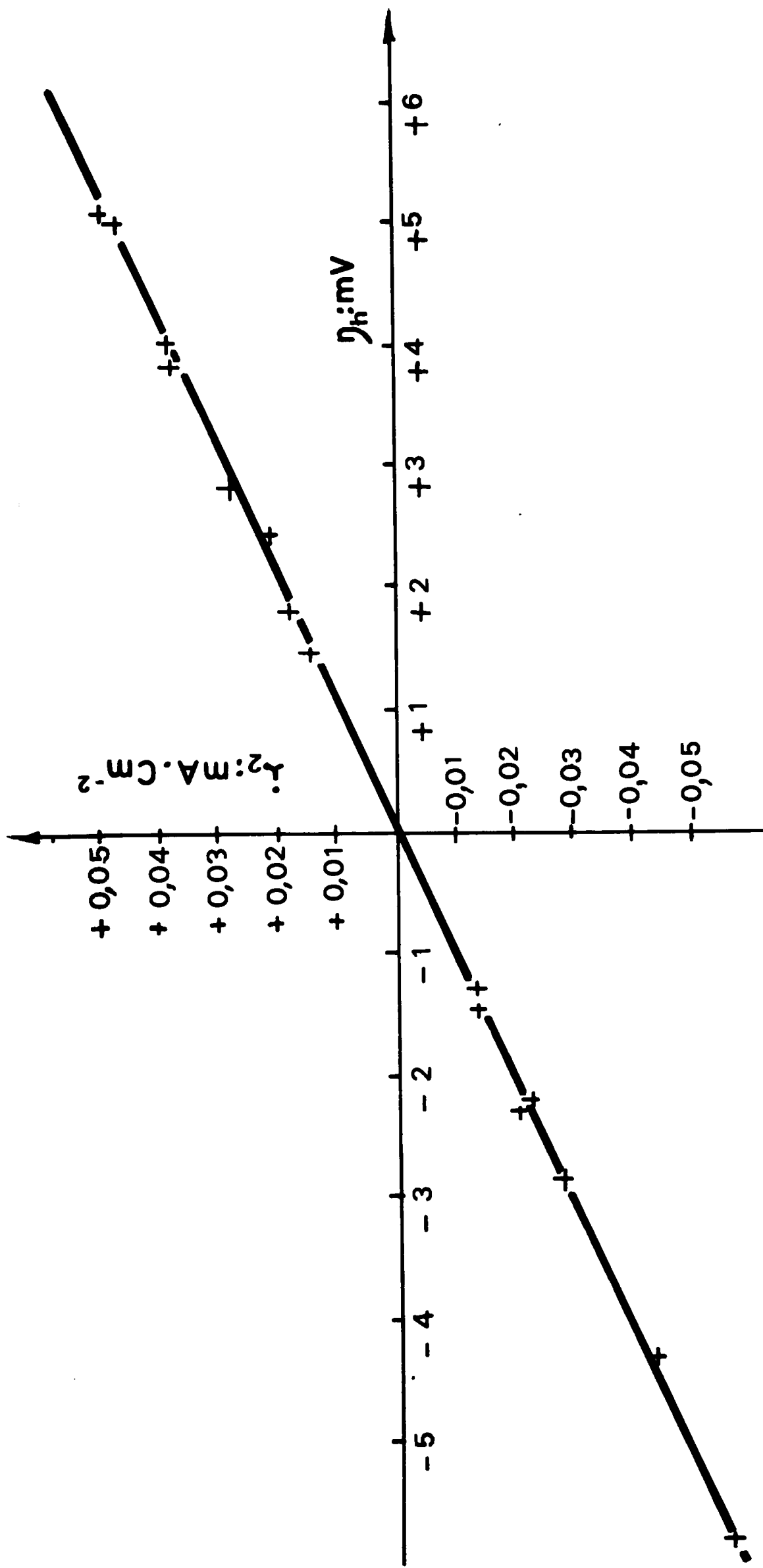
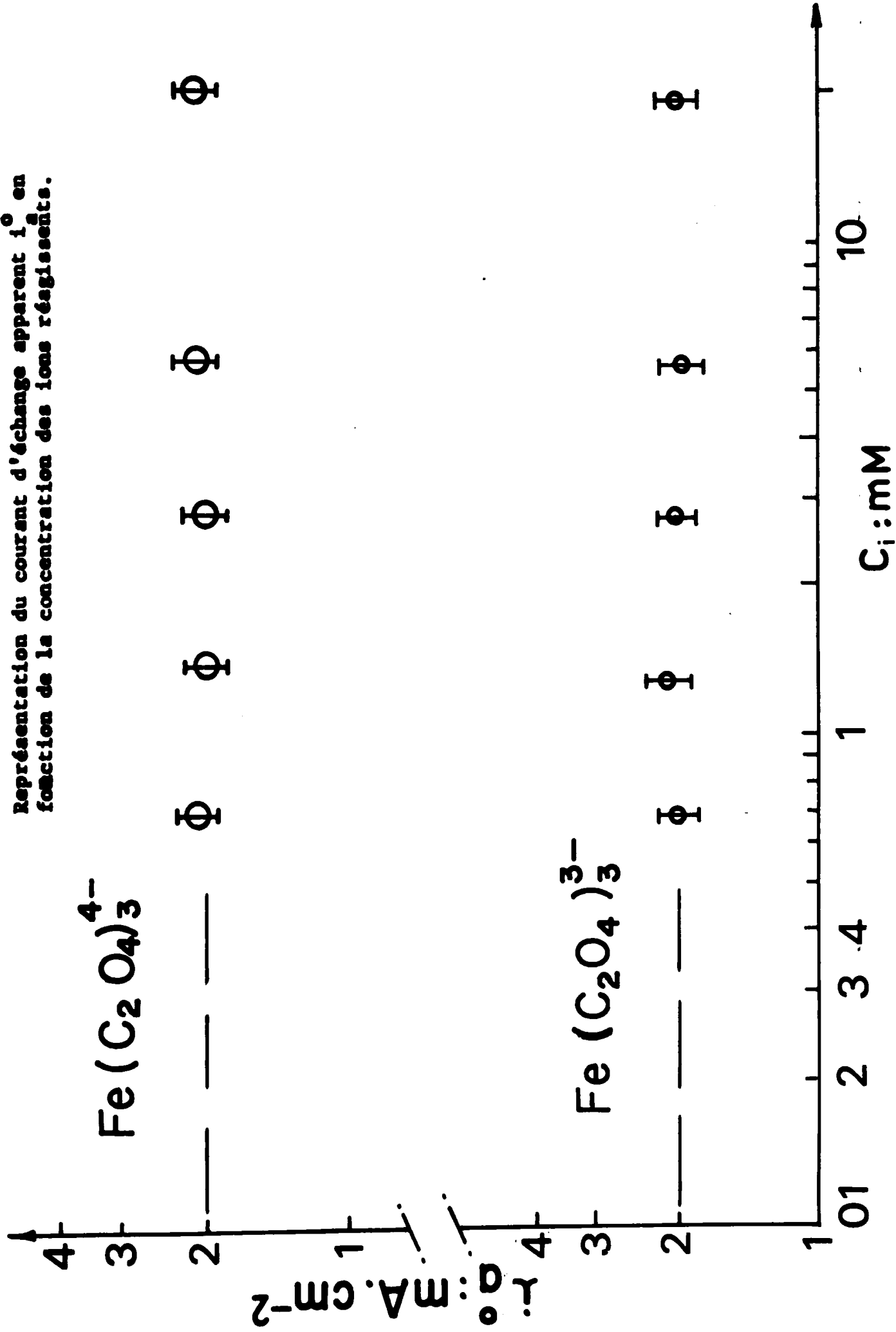


Figure -5-

Tracé type d'une courbe intensité de la deuxième impulsion (i_2) en fonction de la surtension (η_h).

Figura -6-

Représentation du courant d'échange apparent i_a^0 en fonction de la concentration des ions réagissants.



Cette interprétation serait en accord avec les observations faites par LLOPIS [14], qui, considérant le système ferrotrioxalate/ferritrioxalate sur l'électrode de mercure et de platine, estimait qu'un processus d'adsorption (ou un processus de réaction de surface) jouait un rôle décisif dans le mécanisme de réaction à l'électrode.

Compte tenu de l'impossibilité de calculer α , nous avons déterminé la vitesse de la réaction v à partir de la relation suivante : $v = i_a^0 / nF$. Cette vitesse de réaction $v = 2.10^{-8}$ moles $cm^{-2}s^{-1}$ constante quelle que soit la concentration des ions réagissants, est une grandeur indicative dont nous pouvons comparer la valeur à celles calculées à partir de la constante de vitesse k_a^0 obtenue par RANGLES et SOMERTON [3]. En effet, ces derniers auteurs ont trouvé $k_a^0 = 5.10^{-3} cm.s^{-1}$, ce qui, pour les concentrations utilisées dans nos expériences ($0,625.10^{-6}$ à 10^{-5} ions cm^{-3}), correspond à des vitesses de réaction $0,3.10^{-8} < v < 5.10^{-8}$ moles $cm^{-2}s^{-1}$, valeurs qui encadrent nos résultats.

Cet ensemble de résultats complète ceux déjà obtenus sur électrode de mercure soit à l'aide de mesures d'impédance [5] [15], soit à l'aide de la méthode de la double impulsion galvanostatique [16] [17] ($0,16 < \alpha < 0,22$ et $1,15 < k_a^0 < 1,44 cm.s^{-1}$).

En conclusion, l'adsorption éventuelle des ions ferrotrioxalate et ferritrioxalate peut être retenue comme une hypothèse plausible.

-V- MISE EN EVIDENCE DE L'ADSORPTION DES IONS FERROTTRIOXALATE ET FERRITTRIOXALATE .

Dans la suite de cet article, nous allons montrer l'adsorption des complexes ferrotrioxalate et ferritrioxalate en nous efforçant de séparer le rôle des interactions électrode-ions des interactions des ions entre eux. L'adsorption de ces ions sera mise en évidence par mesure de la capacité différentielle de l'interface électrode-solution, en fonction du potentiel, pour différentes valeurs de concentrations en ions complexes et dans un

domaine de fréquences compris entre 2 kHz et 26 Hz. Afin de simplifier le modèle électrique associé à l'interface, seuls les domaines de potentiel où il ne se produit pas de réaction faradique seront considérés. Le milieu électrolyte support utilisé est le même que précédemment, sa concentration élevée permettant d'assimiler les capacités mesurées à la capacité de Helmutz de l'électrode.

1). Méthode expérimentale.

Deux séries d'expériences distinctes ont été effectuées :

- Dans le milieu électrolyte support, seules des concentrations variables d'ions ferrioxalates ont été introduites et seul le domaine des potentiels plus cathodiques que ceux correspondant à l'oxydation de ce complexe est considéré dans la première série d'expériences. C'est donc un domaine où il n'y a pas de réaction faradique.

- Pour la deuxième série d'expériences, seules des concentrations variables d'ions ferrioxalates ont été introduites dans le même milieu support et d'une manière symétrique la zone de potentiel plus anodique que celle de leur réduction est alors explorée. C'est à nouveau un domaine où il n'y a pas de réaction faradique.

La technique de mesure consiste à superposer, à l'aide d'un potentiostat une tension sinusoïdale de faible amplitude (2 à 5 mV) à la polarisation proprement dite de l'électrode, qui varie elle-même lentement et linéairement en fonction du temps. La vitesse d'exploration en potentiel est choisie de telle manière que pour chaque valeur de celui-ci les processus interfaciaux soient dans un état d'équilibre. La tension sinusoïdale surimposée ne provoque qu'une modification de ces processus autour de leur état d'équilibre. Pour cela on vérifie que les grandeurs mesurées sont invariantes si l'on fait varier la vitesse d'exploration en potentiel autour de la valeur choisie. L'intensité du courant sinusoïdal traversant l'électrode en quadrature de phase par rap-

port à la tension imposée conduit simplement aux valeurs de la capacité interfaciale. Elle est mesurée à l'aide d'un ensemble de détection synchrone. La chute ohmique dans la cellule d'électrolyse est corrigée suivant un principe de contre réaction positive sur le potentiostat [18] .

Nous allons présenter séparément les résultats obtenus pour les ions ferrioxalate et pour les ions ferrioxalate.

2). Mise en évidence de l'adsorption des ions ferrioxalates.

Les mesures de capacité différentielle ont été effectuées entre - 0,35 V/E.N.H. et - 0,05 V/E.N.H. , cette dernière valeur se situant à la limite de l'oxydation de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$.

Sur la figure 7 nous avons représenté l'évolution de ces capacités , mesurées à 440 Hz, en fonction de la concentration en ions ferrioxalate(à 440 Hz la variation des capacités en fonction de la fréquence est nulle). Il apparait que les valeurs des capacités décroissent nettement lorsque l'on ajoute les ions complexes dans la solution et atteignent une valeur constante dès les très faibles concentrations (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$). Cette concentration ne dépend pratiquement pas du potentiel de l'électrode.

La figure 8 montre l'influence de la présence des ions $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ sur les variations des capacités mesurées en fonction de la fréquence de la tension sinusoïdale appliquée. A titre d'exemple, nous avons représenté ces courbes pour le potentiel de - 0,35 V/E.N.H. . En milieu électrolyte support seul, la variation des capacités est linéaire (courbe s) alors qu'en présence d'ion ferrioxalate $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ces capacités sont constantes depuis 2 KHz jusque vers 400 Hz et croissent ensuite vers les basses fréquences. La courbe d relevée à - 0,15 V/E.N.H. , pour une même concentration de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ montre que le potentiel de l'électrode est pratiquement sans influence sur l'effet de fréquence.

Figure -7-

Variation des capacités mesurées à 440 Hz en fonction de la concentration en ions ferrotrioxalates.

- courbe a : $V = - 0,35 \text{ V/E.N.H.}$
- courbe b : $V = - 0,050 \text{ V/E.N.H.}$

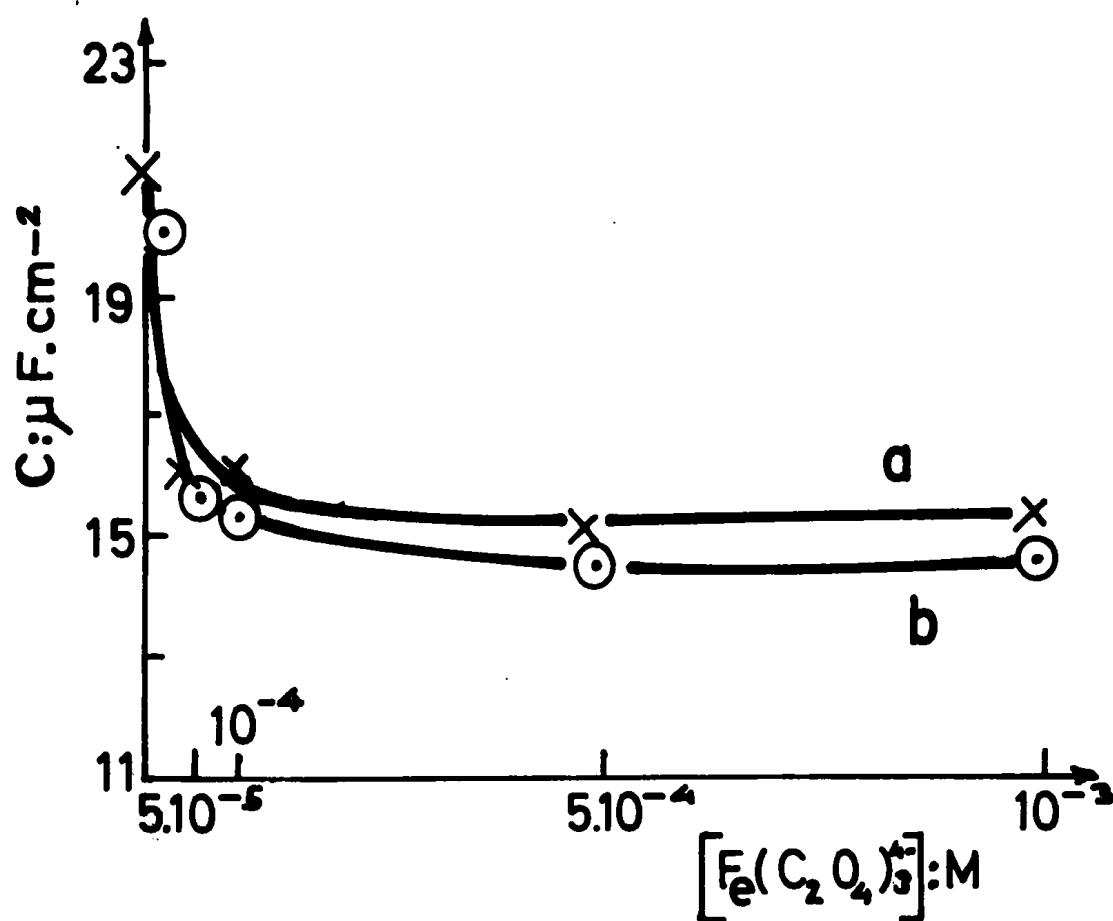
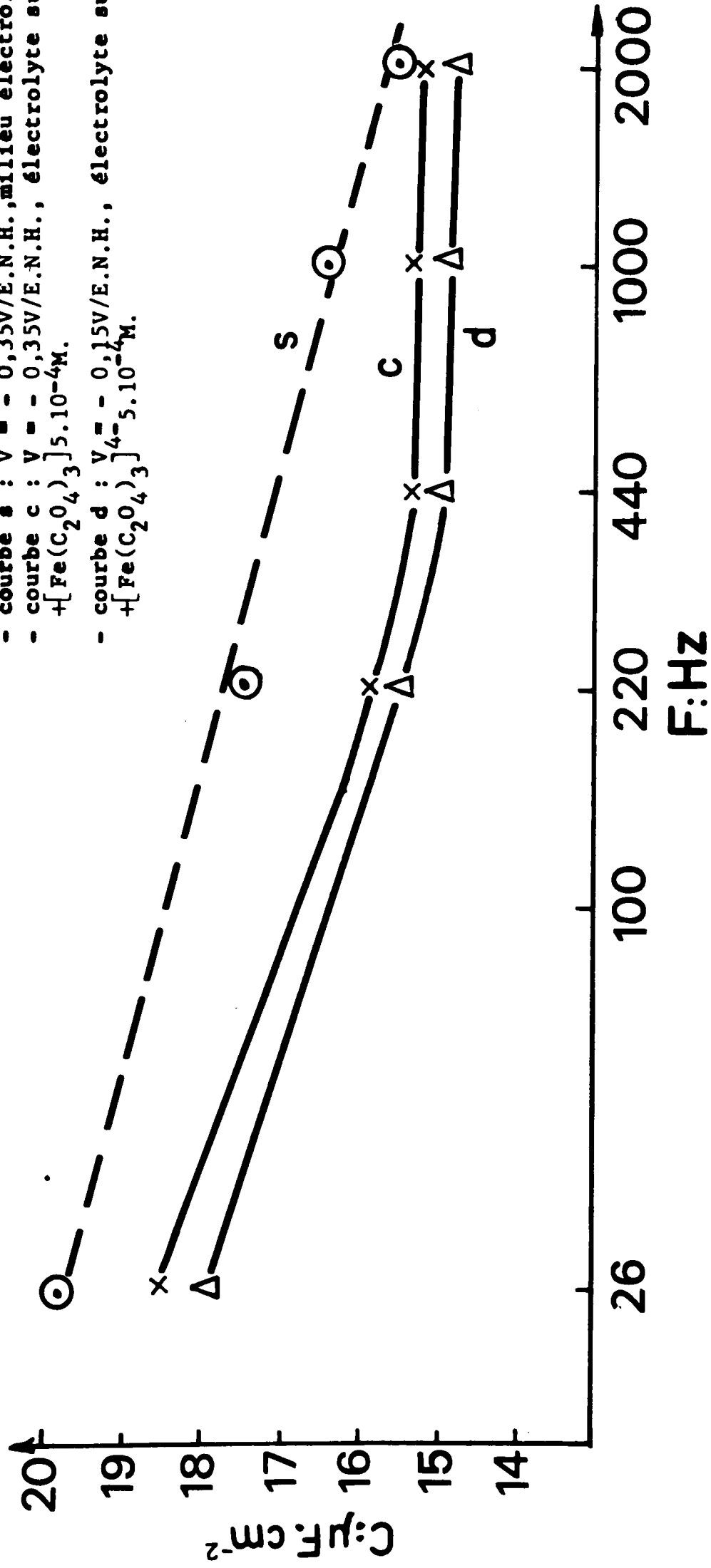


Figure -8-
Evolution des capacités mesurées en fonction
de la fréquence.

- courbe s : $V = 0,35V/E.N.H.$, milieu électrolyte support seul.
- courbe c : $V = 0,35V/E.N.H.$, électrolyte support
+ $[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 5 \cdot 10^{-4}M.$
- courbe d : $V = 0,15V/E.N.H.$, électrolyte support
+ $[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 5 \cdot 10^{-4}M.$



L'ensemble des résultats conduit à admettre l'adsorption des ions ferrotrioxalate sur électrode d'or dans le domaine de potentiel que nous avons considéré, cette adsorption ne dépendant pratiquement pas du potentiel de l'électrode. Ceci est à relier au fait que dès les faibles concentrations en $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ les capacités deviennent indépendantes de la concentration, montrant que le recouvrement maximum de l'électrode est atteint dès ces faibles concentrations. Le domaine de potentiel considéré correspond à des états relativement peu chargés de la surface de l'électrode. Au contraire, la charge des ions adsorbés est élevée. Ceci conduit à penser que le recouvrement en adsorbat est limité par les interactions des ions entre eux; ces interactions ne dépendent effectivement pas du potentiel de l'électrode.

La présence de la réaction d'oxydation des ions ferrotrioxalate ne nous permet pas d'élargir le domaine de potentiel pour mettre en évidence une compétition entre les interactions électrode-ions et ions entre eux. Enfin, le domaine de fréquences correspondant à la variation des capacités mesurées permet de situer la vitesse d'adsorption $\overline{19/20}$ de ce complexe que nous comparerons à celle des ions ferritrioxalate.

3). Mise en évidence de l'adsorption des ions ferritrioxalate.

Dans ce cas, le domaine de potentiel compris entre + 0,35 V/E.N.H. et + 0,65 V/E.N.H. peut être exploré. Sa limite anodique est donnée par le début de l'oxydation des ions oxalates de l'électrolyte support.

La figure 9 représente la variation des capacités mesurées à 440 Hz en fonction de la concentration en ions ferritrioxalate, pour des valeurs de + 0,35 V/E.N.H. et de + 0,55 V/E.N.H. du potentiel de l'électrode. Les valeurs de capacités décroissent en fonction de la concentration en $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ mais contrairement au cas précédent cette décroissance se poursuit même pour

Figure -9-

Variation des capacités mesurées à 440 Hz en fonction de la concentration en ions ferritrioxalates

- courbe a : $V = + 0,35V/E.N.H.$

- courbe b : $V = + 0,55V/E.N.H.$

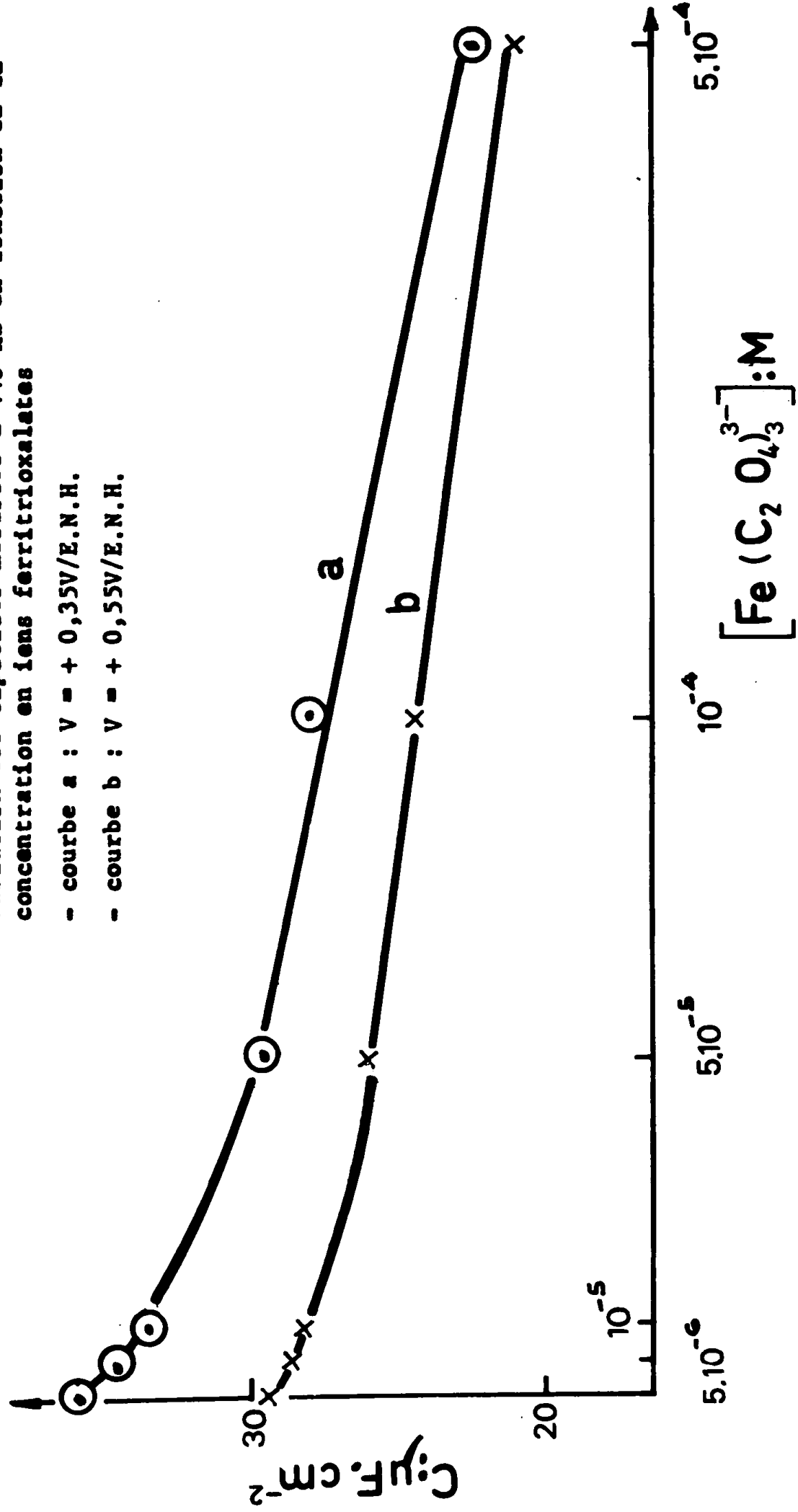


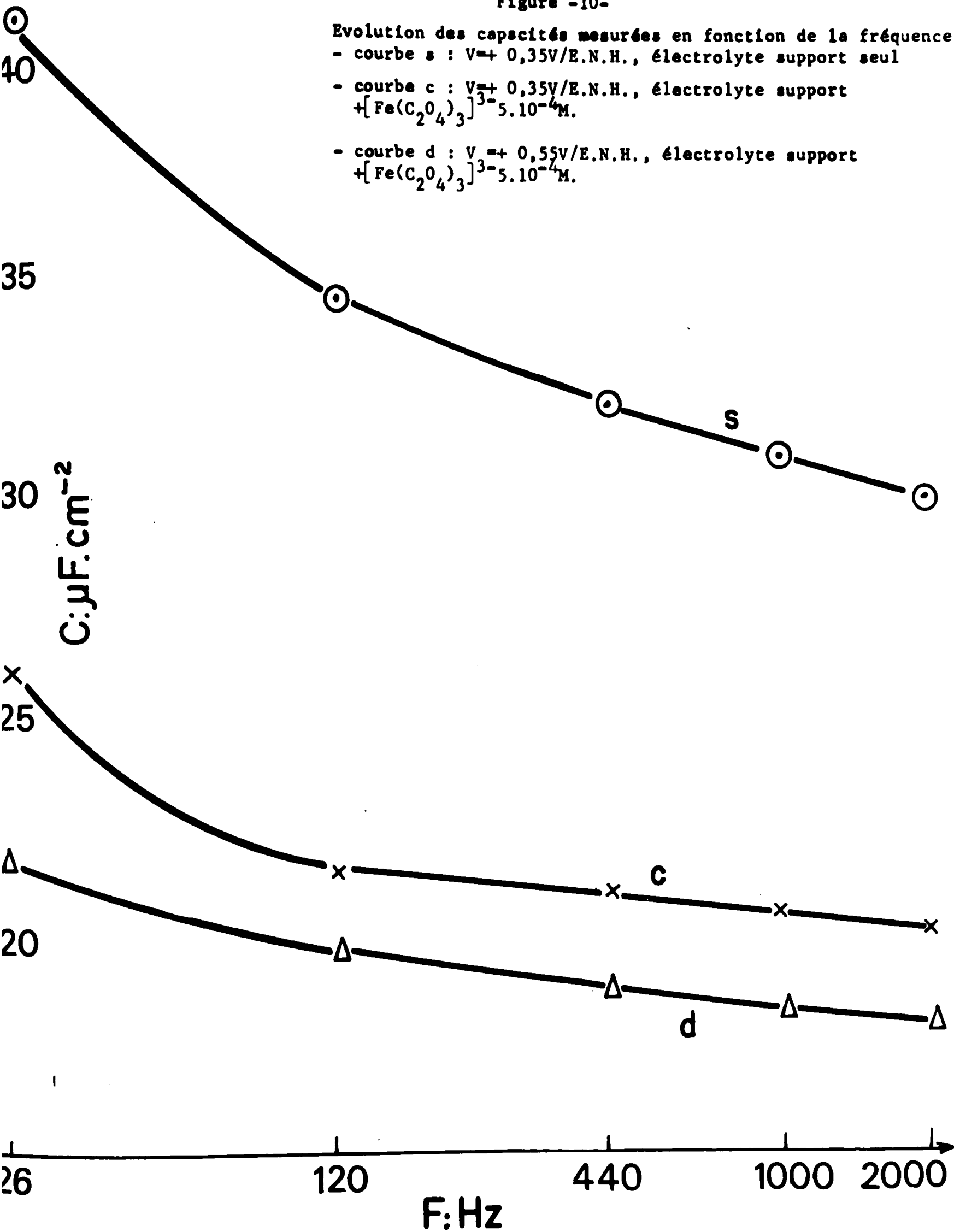
Figure -10-

Evolution des capacités mesurées en fonction de la fréquence

- courbe s : $V = + 0,35V/E.N.H.$, électrolyte support seul

- courbe c : $V = + 0,35V/E.N.H.$, électrolyte support
+ $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} 5.10^{-4}M.$

- courbe d : $V = + 0,55V/E.N.H.$, électrolyte support
+ $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} 5.10^{-4}M.$



des valeurs relativement élevées de la concentration et la variation relative de ces capacités est d'autant plus faible que le potentiel est positif.

Les variations des capacités mesurées en fonction de la fréquence de la tension sinusoïdale appliquée sont représentées sur la figure 10. La courbe s obtenue en milieu électrolyte support seul présente la même allure décroissante que la courbe c correspondant à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M en ions ferri-trioxalate.

On n'observe pas ici dans le domaine des hautes fréquences de véritable constance des capacités comme dans le cas précédent. La courbe d montre que l'effet de fréquence est beaucoup plus faible à + 0,55 V/E.N.H. qu'à + 0,35V/E.N.H.

Remarquons que dans ce domaine de potentiel, les capacités mesurées sont toutes plus élevées que celles observées dans le domaine précédemment exploré. Le raccordement entre ces deux domaines, en milieu électrolyte support, présente un maximum de capacité témoignant de la cinétique d'adsorption de certains constituants du support et dans le domaine compris entre + 0,35V/E.N.H. et + 0,65V/E.N.H. les valeurs élevées de capacité rendent également compte de cette cinétique d'adsorption /19/20/. Le modèle d'interface est ici fort complexe surtout si l'on tient compte du fait que des interactions entre l'or et l'eau peuvent déjà apparaître /21/22/23/.

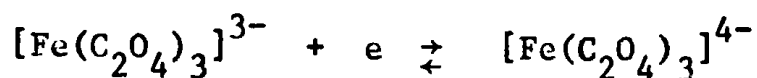
La présence de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ provoque une décroissance des capacités montrant ainsi que ce complexe s'adsorbe préférentiellement aux anions de l'électrolyte support. Cependant, l'évolution en fonction de la fréquence des capacités mesurées en présence ou en absence du complexe montre que ces adsorptions sont compétitives les unes par rapport aux autres. Ici l'effet du potentiel de l'électrode est sensible car les ions $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ sont moins chargés que leur forme réduite alors que la charge de l'électrode est nettement positive. Il est alors normal de voir les interactions électrode-ion prendre le pas sur les interactions des ions entre eux.

Remarquons enfin sur la courbe c fig.10 que la variation plus importante de la capacité se produit pour une fréquence beaucoup plus faible que dans le cas de l'adsorption de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. Ceci semble indiquer que l'adsorption de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est apparemment plus lente que celle de sa forme réduite, ce qui serait en accord avec les hypothèses relatives aux compétitions d'adsorption évoquées précédemment. Pour un potentiel plus positif (courbe d) ce ralentissement paraît plus marqué peut être à cause des interactions or-oxygène.

Il est bien évident que la grande complexité de la structure de l'interface limite beaucoup nos conclusions relatives à ce dernier domaine de potentiel

Conclusion.

Nous avons mesuré, à l'aide de la méthode de double impulsion galvanostatique, les courants d'échange apparents de la réaction à l'électrode :



en se plaçant dans des conditions expérimentales permettant de considérer que les ions Fe(II) et Fe(III) sont totalement complexés sous les formes ferritrioxalate $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et ferotrioxalate $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. Ces courants d'échange ne varient pas en fonction de la concentration des réactifs. Ce phénomène a été expliqué par une adsorption de ces complexes qui a été mise en évidence par des mesures, en courant sinusoïdal, des valeurs de capacité de l'interface électrode-solution. Ces mesures effectuées dans le domaine de polarisation de l'électrode, où il n'y a pas de réaction faradique, montrent que si le potentiel n'a pas d'influence sur l'adsorption des ions ferotrioxalates, il conditionne en partie l'adsorption des ions ferritrioxalates. Cette deuxième adsorption est également influencée par celle des constituants de l'électrolyte support. Il conviendra d'élargir les domaines de potentiel que nous avons considérés de manière à compléter d'une part, nos conclusions, relatives au rôle de la polarisation sur l'adsorption et de montrer, d'autre part, comment ces adsorptions interviennent dans la cinétique de la réaction globale à l'électrode. La suite de cette étude relève d'un traitement différent dont les résultats feront l'objet d'un prochain article

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE .III.

=====

1. M.PETIT et J.CLAVILIER, C.R.Acad.Sc.,série C, 265, (1967), 145.
2. J. LAMBLING, Bull.Soc.Chim., 16, (1949), 495.
3. I. KOLTHOFF et J.J. LINGANE, "Polarography" Interscience Publishers, Inc.New York, N.Y. , 1946.
4. WARD B.SCHAAP, H.A. LAITINEN et J.C. BAILAR, J. Am.Chem.Soc., 76,(1954),5868.
5. J.E.B. RANGLES et K.W. SOMERTON, Trans.of Far.Soc., 48,10, (1952),937.
6. H. GERISCHER., German Electrochem.Soc., 110, (1963), 350.
7. J. CLAVILIER et C. NGUYEN VAN HUONG, J.Electroanal.Chem.41,(1973), 193.
8. M.COSTA, J.Recherches C.N.R.S. ,64, (1963).
9. J. CLAVILIER, C.R. Acad.Sc., 263, (1966), 191.
10. J. CLAVILIER, C.R.Acad.Sc., 267, (1968), 207.
11. H. GERISCHER et M. KRAUSE, Z.Phys.Chem.,N.F.,10 (1957),264.
12. BERZINS et P.DELAHAY, J.Am.Chem.Soc.,77,(1955), 6448.
13. A.N. FROUMKINE, Z. Physik.Chem.,164 A, (1933), 121.
14. J.LLOPIS et R. POEADO, Electrochim.Acta.,13, (1968), 1131.
15. R.de LEEUWE, H.SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, Electrochim. Acta, 14, (1969), 1183.
16. T.ROHKO, M.KOGOMA et S. AOYGUI, J. Electroanal.Chem.,38, (1972) ,45 .
17. H. MIZOTA, H. MATSUDA, Y. KANZAKI et S.AOYAOUI, J. Electroanal.Chem., 45, (1973) , 385.
18. C.LAMY et P. MALATERRE, J. Electroanal.Chem.,32, (1971), 137.
19. W.LORENZ, Z.Electrochem.,67, (1958), 192.
20. R.PARSONS, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering., P.Delahay Editor, Interscience Pub.New York - London, Vol.1 ,p.1.
21. Yu.Ya. VINNIKOV, V.A. SHEPELIN et V.I. VESELOVSKKI, Elektrokimiya , 8, 8 , (1972), 1229.
22. J.CLAVILIER, C.NGUYEN VAN HUONG, M.PETIT, J. VASQUEZ PICO, en cours de publication.
23. A.M.BATICLE, J.L. SCULFORT et P. VENNEREAU (A paraître).

CHAPITRE .IV.

ROLE DE L'ADSORPTION DANS LE PROCESSUS FARADIQUE*

-I- INTRODUCTION

Dans un article précédent [1] nous avons mis en évidence l'adsorption des complexes ferritrioxalate $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et ferrotrioxalate $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ sur une électrode d'or, dans un domaine de polarisation où ces complexes ne donnent pas lieu à une réaction faradique. Nous avons montré que le potentiel n'a pas d'influence sur l'adsorption des ions ferrotrioxalates, alors qu'il conditionne l'adsorption des ions ferritrioxalates. Cette dernière adsorption est elle-même influencée par l'adsorption des constituants de l'électrolyte support. Il convient maintenant d'étendre cette étude au domaine de polarisation où il y a réaction faradique afin, d'une part de compléter nos conclusions relatives au rôle du potentiel sur l'adsorption, et d'autre part de montrer comment l'adsorption des ions réagissants intervient dans la cinétique de la réaction globale à l'électrode.

Dans la suite de cet article, nous utiliserons le circuit équivalent de l'impédance faradique établi par SENDA et DELAHAY [2] et nous déterminerons à l'aide de la méthode graphique proposée par A.M.BATICLE, F.PERDU et P. VENNEREAU [3], les éléments R_{ai} et C_{ai} constituant les impédances d'adsorption

* Ce chapitre est le contenu d'un article accepté au Journal de Chimie Physique 73 (6) (1976), 679.

des espèces complexées ox et red étudiées. La résistance R_{ai} dépend de la cinétique d'adsorption et permettra de calculer ϕ_{ai} le flux de substance adsorbée. La capacité C_{ai} dépend de l'équilibre d'adsorption et permettra de calculer Γ_i , la concentration superficielle de l'espèce adsorbée.

Nous nous efforcerons ensuite, dans l'interprétation des résultats de bien séparer le rôle du potentiel de celui de la concentration des espèces adsorbées, de manière à pouvoir décrire séparément leur influence sur le mécanisme d'adsorption.

-II- DEROULEMENT DE L'ETUDE

1.- Technique expérimentale

Les électrodes et les solutions sont les mêmes que celles décrites précédemment [17]. L'électrode de travail est une sphère obtenue par fusion de l'extrémité d'un fil d'or de pureté 5N et de 0,5mm de diamètre. Elle est recuite avant chaque utilisation. La contre-électrode est une feuille cylindrique du même métal. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel à KCl saturé, mais exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.). Les solutions, préparées avec des produits Riedel de Haën supra pur, sont des solutions contenant l'électrolyte support ($K_2C_2O_4$ 1,1M + $H_2C_2O_4$ 0,05M) et les réactifs ferreux et ferriques en concentrations telles que les conditions de stabilité des complexes formés répondent aux critères définis précédemment [17].

Les mesures d'impédance sont effectuées à l'aide d'un pont de type SAUTY, fonctionnant en courant alternatif, et réalisé à l'aide d'éléments

GENERAL RADIO 74*. Le domaine de fréquence exploré s'étend de 50 kHz à 20 Hz. La précision brute des mesures est de l'ordre de 0,1%. La sensibilité de détection de l'équilibre du pont permet d'imposer à l'électrode un signal alternatif de 2,5 mV efficace.

2.- Conditions expérimentales

Le prétraitement électrochimique d'activation, assurant la reproductibilité de l'électrode a déjà été décrit 717.

On laisse à cette électrode, après activation, le temps d'atteindre son équilibre d'adsorption. Ceci permet de disposer d'un temps suffisant pour effectuer les mesures d'impédance, tout en conservant une activité constante et élevée, ainsi qu'en témoignent les valeurs de capacité mesurées en électrolyte support seul. Ce point a été décrit en détail dans le précédent article 717.

Toutes les expériences ont été effectuées à différentes valeurs de potentiel d'équilibre de l'électrode, définies par le système redox. Nous avons fait varier les concentrations des espèces actives $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-4}$ indépendamment l'une de l'autre entre $0,625 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et 10^{-2} M , ce qui fait que le potentiel d'équilibre de l'électrode, pour ces expériences, est compris entre + 0,045 V/E.N.H et - 0,025V/E.N.H. Remarquons que ce domaine de potentiel exploré reste très limité par les valeurs relatives des concentrations des espèces actives qui doivent répondre à des exigences chimiques.

* Les auteurs tiennent à remercier Madame A.M.BATICLE d'avoir mis à leur disposition l'ensemble expérimental nécessaire à cette étude.

3.- Exploitation des résultats expérimentaux

A - Etude de l'impédance globale .

Nous avons mesuré, en présence des réactifs, l'impédance globale de la cellule $R_s - j/\omega C_s$. La résistance R_E de la solution et des connexions et C_E la capacité de couche double sont retranchées de cette impédance pour obtenir l'impédance série $R_r - j/\omega C_r$. Cette impédance est représentative pour chaque fréquence, de l'ensemble des impédances d'adsorption (indice a), de transfert (indice t) et de diffusion (indice d). Les schémas intermédiaires de cette démarche sont représentés sur la figure 1. Nous avons pris pour effectuer nos calculs les valeurs de R_E et $C_E/\sqrt{\omega}$ lorsque $\omega \rightarrow \infty$. Les valeurs extrapolées de R_E et C_E à fréquence infinie sont comparables à celles mesurées en milieu électrolyte support seul. En partant de cette constatation, nous avons considéré que la totalité de la variation de R_r et C_r en fonction de la fréquence était due aux cinétiques des réactions à l'électrode.

Nous pouvons donc maintenant aborder l'étude proprement dite de la branche faradique.

B - Etude de l'impédance faradique .

SENDA et DELAHAY [2] ont montré que, lorsque la réaction faradique comprend les trois processus : diffusion, adsorption et transfert, l'impédance faradique, à l'interface électrode-solution, peut être représentée par le schéma (b) de la figure 1. Rappelons que l'établissement de ce schéma suppose trois hypothèses fondamentales :

a). les adsorptions des deux espèces réagissantes sont indépendantes l'une de l'autre.

b). la variation du potentiel de l'électrode influe plus sur le processus de transfert de charge que sur le processus d'adsorption.

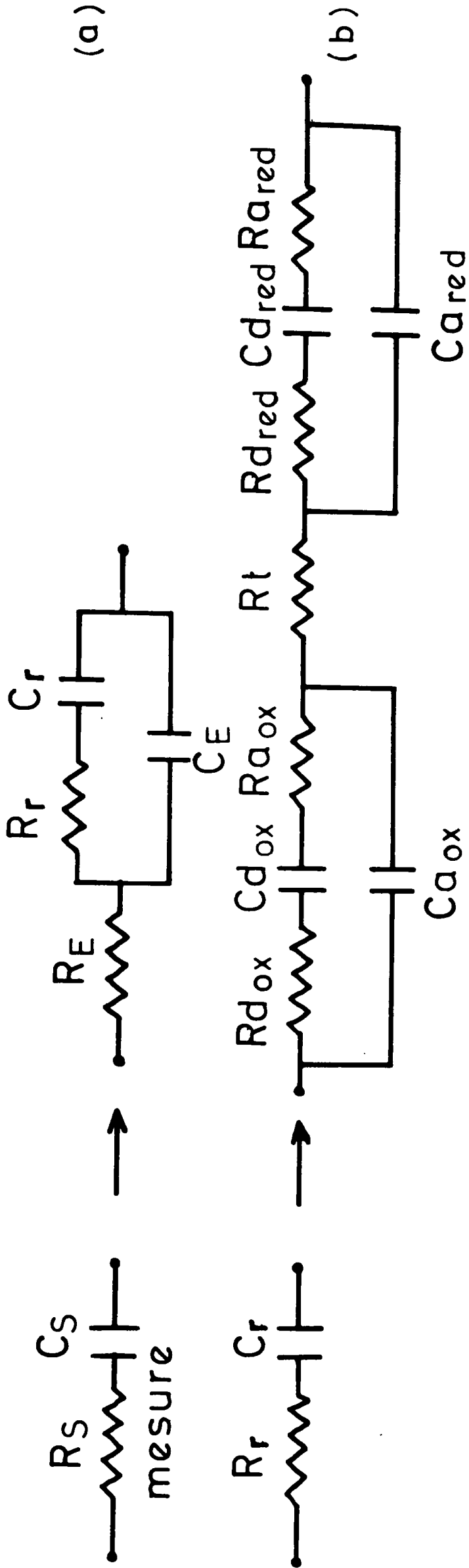


Figure -1-

- (a) Impédance globale mesurée.
- (b) Schéma représentatif de l'impédance faradique d'une réaction comprenant diffusion, adsorption des deux espèces ox et red, et transfert de charge.

c) - Le transfert de charge ne se fait que par l'intermédiaire des espèces adsorbées.

Notons que dans ce schéma, on ne pose pas, à priori, un modèle d'isotherme. Une exploitation numérique très générale de ce modèle a été développée [6].

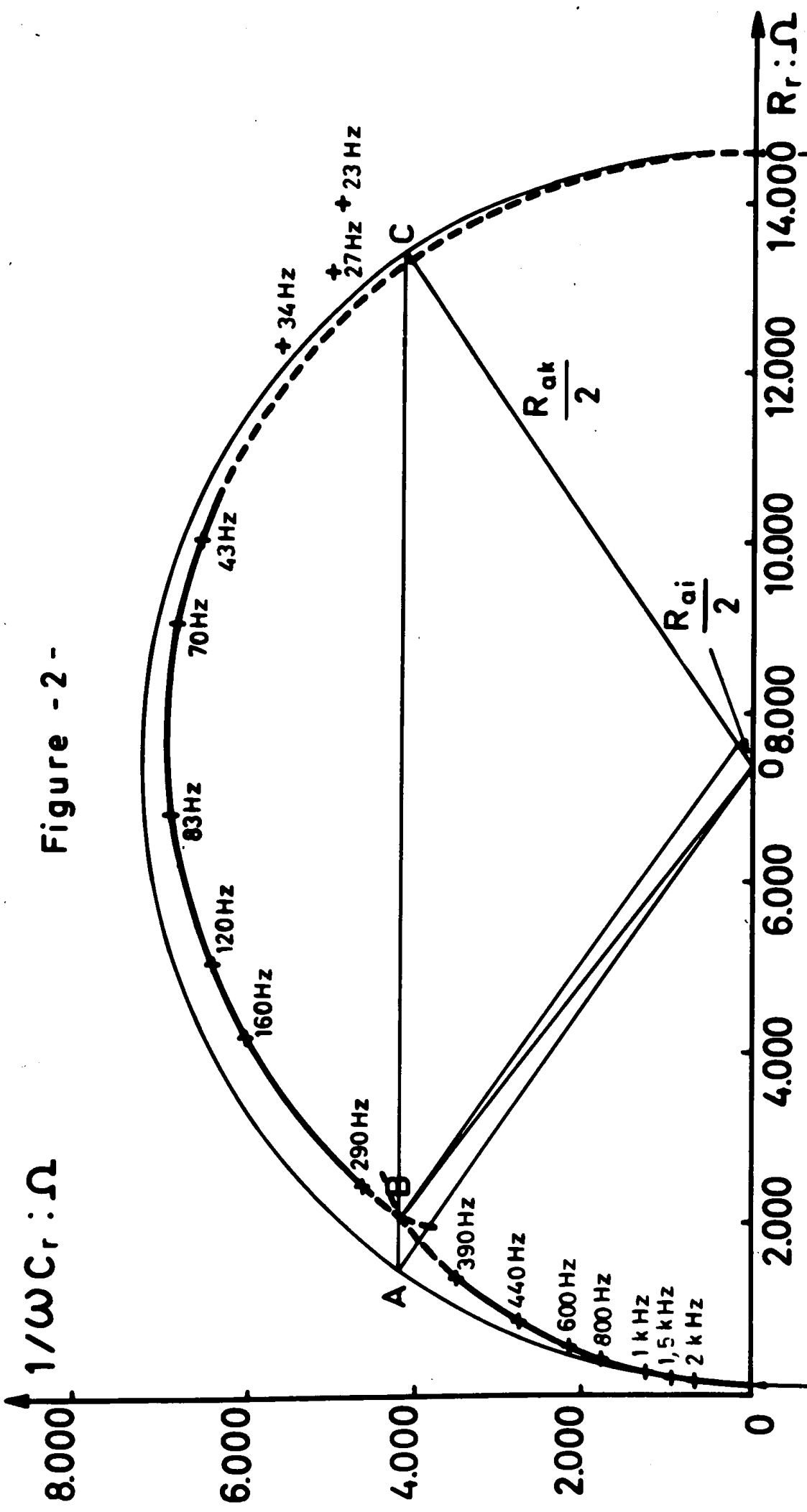
Dans notre cas, nous avons évalué les éléments de l'impédance, ainsi représentée, à l'aide de la détermination graphique proposée par A.M.BATICLE, F.PERDU et P.VENNEREAU [3]. Ce mode de détermination n'est possible que si, d'une part, la diffusion est négligeable, et d'autre part les constantes de temps $1/R_{ai} C_{ai}$ des deux réactions d'adsorption envisagées sont très différentes. Dans ces conditions, en utilisant une représentation de l'impédance $R_r - j/\omega C_r$ dans le plan complexe, la courbe expérimentale décrit deux portions de cercles. Ils sont centrés sur l'axe des réels et sont reliés par une courbe de raccordement présentant un minimum dont les propriétés permettent de déterminer graphiquement les valeurs des paramètres cinétiques R_{ai} , C_{ai} , R_{ak} et C_{ak} . Par ailleurs, l'extrapolation de cette même courbe à fréquence infinie donne la résistance de transfert R_t .

La figure 2 montre un exemple de la construction graphique, proposée dans la référence [3], construction permettant le calcul des paramètres cinétiques R_{ai} , C_{ai} et R_{ak} , C_{ak} , en négligeant les impédances de diffusion. Cette approximation sera justifiée dans la suite du texte. Sur cette courbe, on observe des valeurs très différentes de R_{ai} et R_{ak} , ce qui montre que les deux adsorptions sont très différentes. Ce phénomène est observé pour toutes les concentrations étudiées. L'adsorption correspondant à R_{ai} sera donc déterminée avec moins de précision que celle correspondant à R_{ak} .

Par ailleurs, les éléments R_{ai} et C_{ai} sont caractérisés par les équations :

$$R_{ai} = \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial C_i^0}} \cdot \frac{1}{C_i^0} \quad (IV-1)$$

Figure - 2 -



$R_t = Z_r(\omega \rightarrow \infty)$

$R_t + \Sigma R_{ai} = Z_r(\omega \rightarrow 0)$

Construction graphique permettant, dans le plan complexe des impédances, la détermination des paramètres cinétiques d'adsorption ($C_{ox}^0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $C_{red}^0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $s = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2$).

$$\frac{1}{\omega C_{ai}} = \frac{1}{\omega} \frac{RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^{\circ}}} \cdot \frac{1}{C_i^{\circ}} \quad (\text{IV-2})$$

pour lesquelles l'indice i représente une espèce active ox ou red, ϕ_{ai} le flux de substance adsorbée, C_i° la concentration de l'espèce i au sein de solution, Γ_i la concentration superficielle de l'espèce i adsorbée. Les expressions (IV-1) et (IV-2) nous permettent de calculer les grandeurs $\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial C_i^{\circ}}$ et $\frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^{\circ}}$.

La variable concentration étant liée au potentiel par la loi de NERNST, nous avons exploité ces dernières données en utilisant une représentation qui nous permettra de bien séparer le rôle du potentiel du rôle de la concentration des espèces réagissantes sur l'adsorption de ces mêmes espèces. Ainsi, nous avons étudié :

- d'une part, la variation des paramètres cinétiques d'adsorption d'un des réactifs en fonction de la concentration de ce réactif, celle de l'autre restant constante . Soient :

$$\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial C_i^{\circ}} = f(C_i^{\circ}) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^{\circ}} = f(C_i^{\circ})$$

Le rapport C_{ox}/C_{red} variant , le potentiel varie ;

- d'autre part, la variation , à concentration constante du réactif, de ces mêmes grandeurs en fonction du potentiel. La variation de ce dernier est obtenue par la variation de la concentration du 2ème réactif . Soient :

$$\left(\frac{\partial \phi_{ai}}{\partial C_i^{\circ}} \right) C_i^{\circ} = f(C_k^{\circ}) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_i^{\circ}} \right) C_i^{\circ} = f(C_k^{\circ})$$

relations qui font apparaitre le rôle du potentiel. En effet, les deux

adsorptions étant considérées comme indépendantes, la variation de la concentration de l'espèce k n'influe sur les paramètres caractéristiques de l'espèce i que par variation du potentiel.

L'inconvénient de la méthode graphique réside dans le fait qu'elle ne permet pas d'affecter à priori l'indice i ou k à l'une ou l'autre des espèces. Cette affectation ne peut être effectuée que si l'on a par ailleurs d'autres données expérimentales propres aux adsorptions. Dans la publication précédente [1], nous avons montré que pour des domaines de potentiel s'étendant jusqu'à la limite de la zone de la réaction faradique, l'adsorption des ions ferrioxalates ne dépendait pas du potentiel et atteignait une valeur limite dès les très faibles concentrations en sein de solution. Par contre, l'adsorption des ions ferritrioxalates dépendait, à la fois, du potentiel et de la concentration. La comparaison de courbes a et b sur la figure 12 montre que la variation de l'une des concentrations superficielles Γ en fonction des concentrations est très inférieure à l'autre, ce qui permet d'identifier, sans ambiguïté les indices. Les critères de variation en fonction du potentiel sont en plein accord avec cette identification.

La première partie de cette étude nous a conduit à une première série de résultats que nous allons maintenant interpréter.

-III- INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

1.- Interprétation des résultats

Puisqu'interviennent dans la réaction, la diffusion des espèces réagissantes, deux étapes d'adsorption ainsi que le transfert de charge, il convient donc de déterminer les paramètres cinétiques des différents processus partiels c'est-à-dire, le rôle de la diffusion, la résistance de transfert R_t , ainsi que les paramètres d'adsorption.

A - Rôle de l'impédance de diffusion

Nous observons sur la figure 2 qu'une déformation du deuxième cercle apparaît dans le domaine des basses fréquences. Cette déformation correspond au fait que l'impédance de diffusion ne peut plus être négligée devant celle due à l'adsorption. Cependant, la part due à la diffusion n'est jamais suffisante pour que l'on puisse à partir de nos mesures, isoler cette impédance par une représentation simple. En partant des valeurs de coefficients de diffusion des espèces complexées [77], les éléments de l'impédance de WARBURG ont été calculés en considérant que la surface réactionnelle de l'électrode est équivalente à sa surface géométrique. On a alors limité le domaine de fréquence lors de la construction graphique, de manière à pouvoir négliger cette impédance de diffusion. Ceci correspond à la fréquence la plus basse pour laquelle la courbe expérimentale s'écarte de la forme circulaire.

B - Détermination de la résistance de transfert R_t et du courant

d'échange I_a^0 de la réaction.

La résistance de transfert est déterminée par extrapolation à fréquence infinie de $|Z_F|$ que l'on peut réaliser sur la représentation graphique (figure 2). Deux causes d'erreurs rendent cette détermination très imprécise: d'une part, les ordres de grandeurs relatifs de l'impédance de la branche faradique et de celle de la branche de couche double, et d'autre part, la valeur de R_t par rapport à l'ensemble des résistances de la branche faradique. Dans le cas présent, $|Z_F|$ étant plus grand que $|Z_E|$ quand la fréquence croît, la valeur de $|Z_F|$ sera très affectée par les erreurs commises sur la détermination de R_E et C_E à fréquence infinie. La figure 2 montre que le terme R_t ne peut être que petit devant les valeurs de $|Z_F|$ à partir desquelles les extrapolations de $|Z_F|$ à fréquence infinie peuvent être raisonnablement envisagées; il sera donc du même ordre de grandeur que l'imprécision obtenue

sur $|Z_F|$. De plus, l'extrapolation à fréquence nulle nous conduit à une valeur $R_t + R_{ai} + R_{ak}$ très grande devant laquelle R_t est à peu près négligeable. Les valeurs de R_t que nous avons, malgré tout, tenté de déterminer pour l'électrode d'étude, sont dispersées de manière aléatoire entre 100 Ω et 500 Ω . Si on relie ces valeurs à la surface géométrique apparente de l'électrode, la densité de courant d'échange apparent possède des valeurs comprises entre 5 mA.cm^{-2} et 1 mA.cm^{-2} , grandeurs qui encadrent celle trouvée à l'aide de la méthode de la double impulsion galvanostatique [11]. Notons toutefois, que les valeurs de i_a° obtenues par cette dernière méthode ne correspondent plus, directement lorsqu'il y a adsorption d'une espèce réagissante [12], à la cinétique de transfert de charge. Tout ceci ne nous permet pas de tirer de conclusion relative au transfert de charge, si ce n'est d'exprimer un ordre de grandeur des paramètres du transfert vis-à-vis des autres paramètres cinétiques de la réaction.

Le transfert de charge est ici l'étape la plus rapide.

C - Etude du flux d'adsorption et de la concentration superficielle des espèces réagissantes à l'électrode.

a). Adsorption des ions ferrotrioxalate.

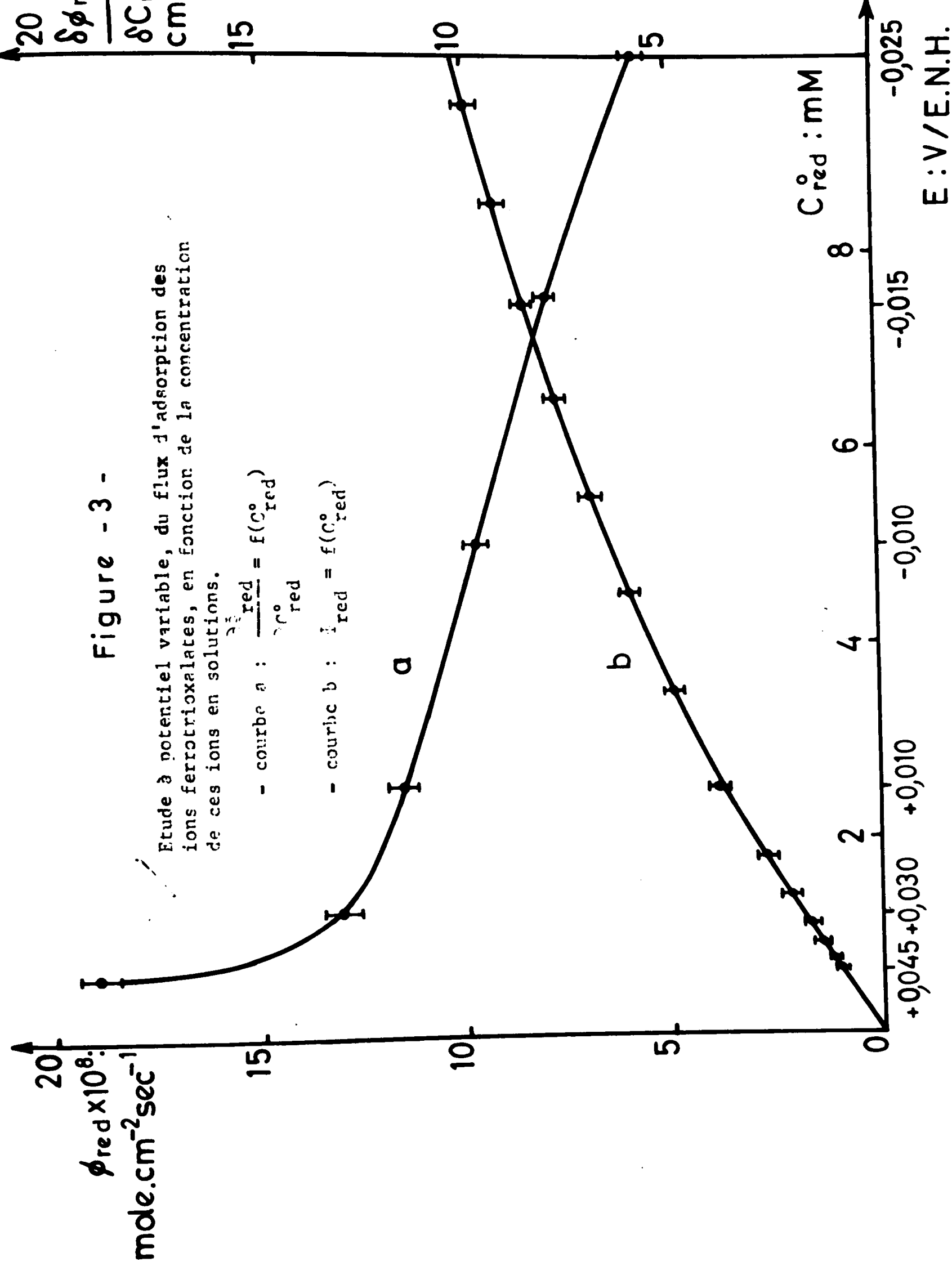
A partir des représentations graphiques dans le plan complexe, présentées ci-dessus, la détermination des R_{ak} nous conduit aux valeurs de $\frac{\partial \phi_{\text{red}}}{\partial C_{\text{red}}^\circ}$ dont la variation en fonction de la concentration des espèces réduites en sein de solution est représentée sur la courbe (a) de la figure 3. Sur cette même figure, nous avons représenté sur la courbe (b) la variation du flux d'adsorption des ions ferrotrioxalates en fonction de la concentration C_{red}° de ces mêmes ions en sein de solution, obtenue par intégration de la courbe (a). Nous avons posé comme condition limite qu'à concentration nulle ($C_{\text{red}}^\circ = 0$) de l'espèce adsorbée, le flux d'adsorption est nul. Cette condition est obtenue graphiquement par extrapolation à concentration nulle de la courbe (b).

Figure - 3 -

Etude à potentiel variable, du flux d'adsorption des ions ferrioxalates, en fonction de la concentration de ces ions en solutions.

- courbe a : $\frac{\delta \phi_{red}}{\delta C_{red}^0} = f(C_{red}^0)$

- courbe b : $\frac{\phi_{red}}{C_{red}^0} = f(C_{red}^0)$



On remarque que le flux d'adsorption ne varie pas linéairement avec la concentration dans tout le domaine exploré, ce qui montre que la cinétique de cette adsorption n'est pas simple. La prise en considération de l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à la concentration de l'adsorbat doit nous renseigner sur le mécanisme d'adsorption, à condition qu'on puisse considérer à la fois le rôle du potentiel et celui de la concentration. Ces deux grandeurs sont liées expérimentalement par la loi de NERNST. La figure 4 montre les variations de $\left(\frac{\partial \phi_{\text{red}}}{\partial C_{\text{red}}^{\circ}} \right)_{C_{\text{red}}^{\circ}}$, en fonction du potentiel. Les adsorptions étant considérées comme indépendantes dans le modèle de SENDA et DELAHAY, les variations de $\left(\frac{\partial \phi_{\text{red}}}{\partial C_{\text{red}}^{\circ}} \right)_{C_{\text{red}}^{\circ}}$ sont indépendantes de C_{ox}° . Ainsi, on peut voir que dans le domaine des potentiels les plus négatifs, $\left(\frac{\partial \phi_{\text{red}}}{\partial C_{\text{red}}^{\circ}} \right)_{C_{\text{red}}^{\circ}}$ est peu influencée par ce potentiel et présente une valeur relativement faible. Par contre, dans le domaine des potentiels les plus positifs, les valeurs de $\left(\frac{\partial \phi_{\text{red}}}{\partial C_{\text{red}}^{\circ}} \right)_{C_{\text{red}}^{\circ}}$ sont plus grandes et augmentent avec le potentiel. Ceci semblerait indiquer que, pour les potentiels les plus négatifs de l'électrode, les interactions métal-ion sont faibles, ce qui est normal étant donné la charge négative du complexe. Par contre, ces interactions métal-ion sont beaucoup plus marquées dans le domaine plus positif. Notons que ces constatations sont faites pour une concentration donnée C_{red}° ($C_{\text{red}}^{\circ} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Mais nous verrons par la suite qu'elles demeurent valables pour toutes les concentrations étudiées.

En effet, la représentation $\log \phi_{\text{red}} = f [\log(C_{\text{red}}^{\circ})]$ (figure 5) fait apparaître deux ordres de réaction distincts suivant le domaine de concentration considéré. A faible concentration, jusqu'à environ $1,8 \text{ à } 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le potentiel de l'électrode est relativement positif et l'ordre de la cinétique d'adsorption par rapport à la concentration de l'adsorbat est voisin de 1. Ceci indique que lorsque la charge de l'électrode est suffisamment positive, les interactions des ions entre eux sont faibles par rapport aux interactions

$\frac{\delta \phi_{red}}{\delta C_{red}^{\circ}} \times 10^5$
cm · sec⁻¹

Figure -4-
Variations des valeurs $\left(\frac{\delta \phi_{red}}{\delta C_{red}^{\circ}} \right) C_{red}^{\circ}$ en fonction
du potentiel ($C_{red}^{\circ} = 2,5 \cdot 10^{-3} M$).

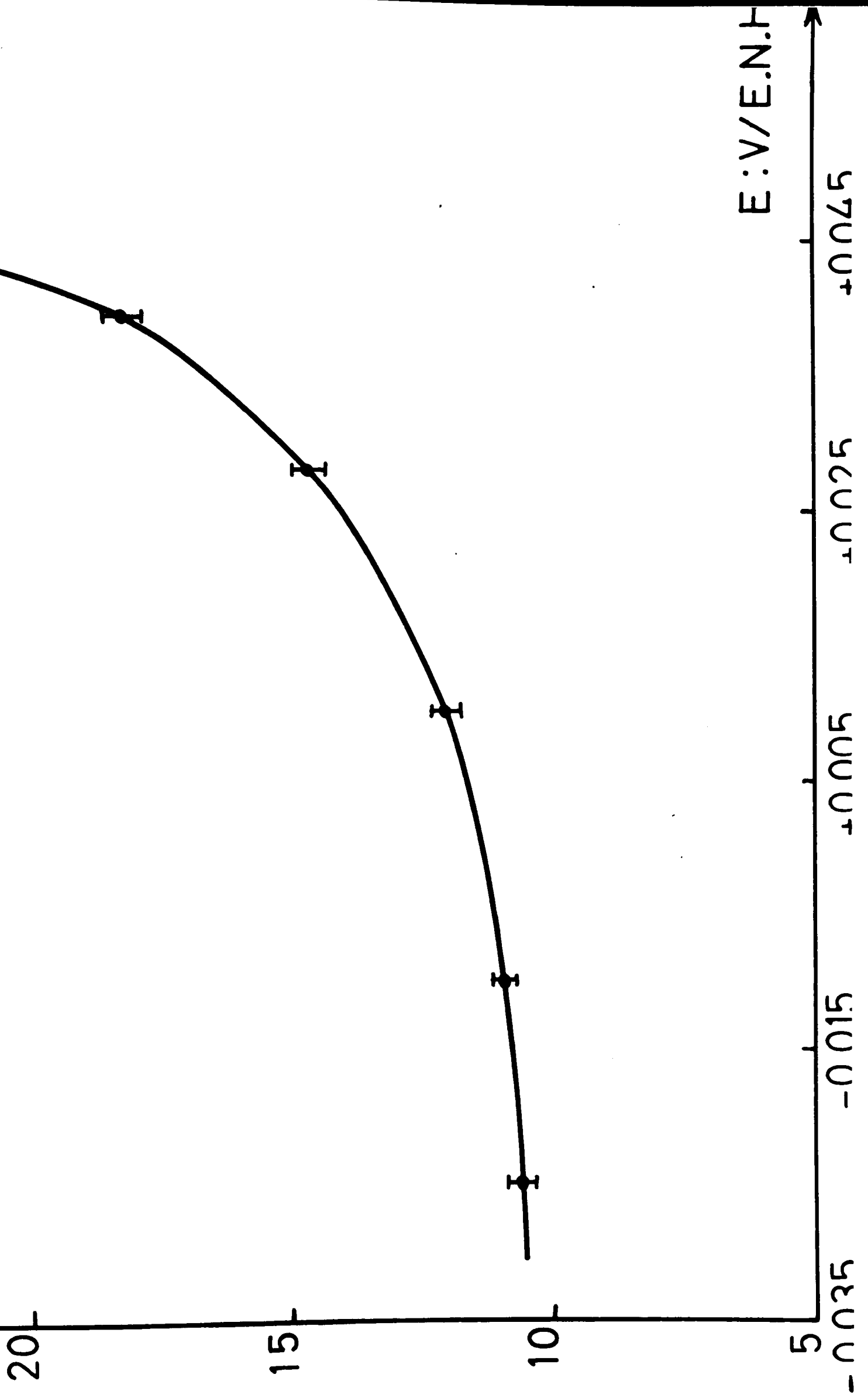
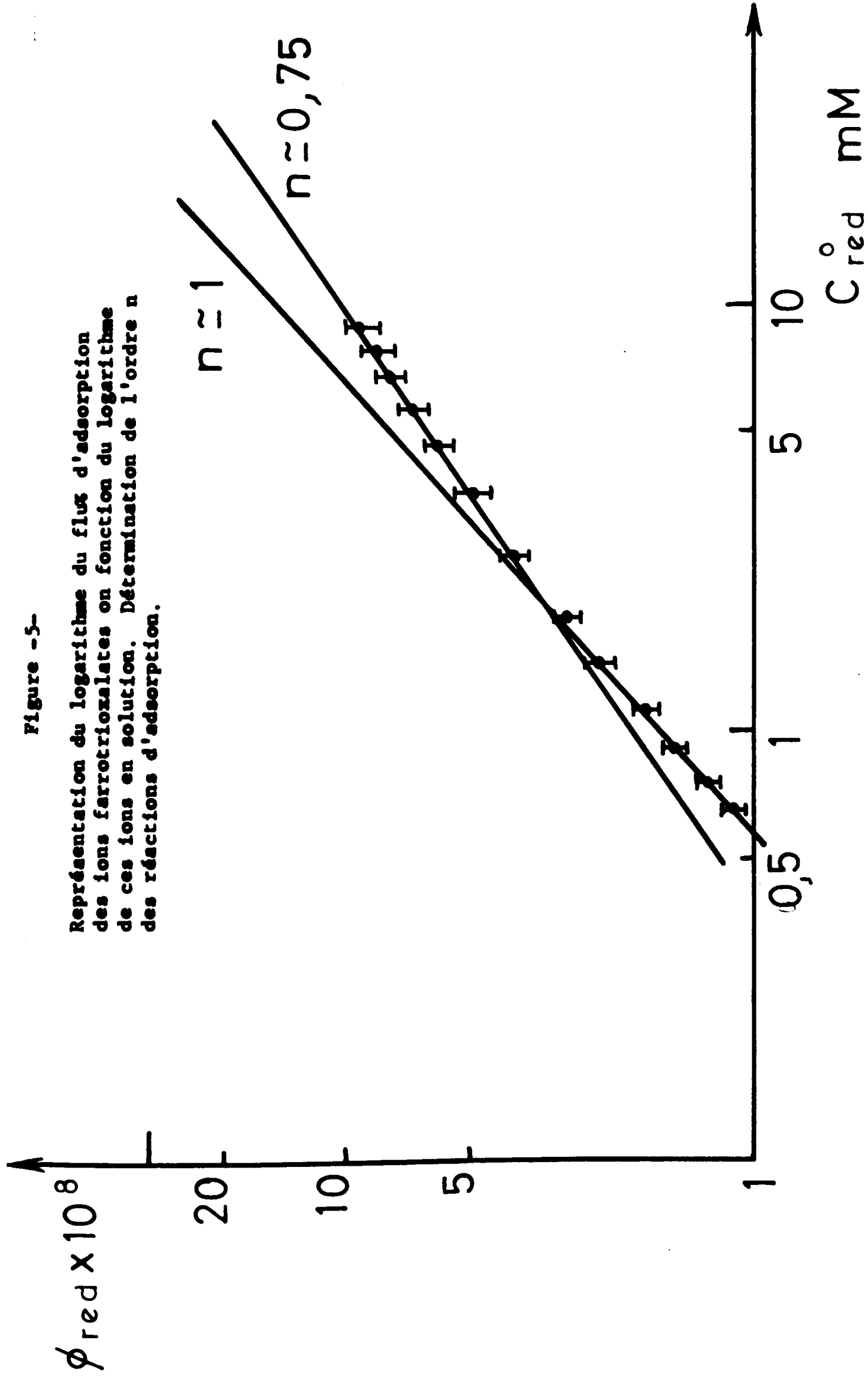


Figure -5-

Représentation du logarithme du flux d'adsorption des ions ferrioxalates en fonction du logarithme de ces ions en solution. Détermination de l'ordre n des réactions d'adsorption.



métal-ion; la réaction d'adsorption admet alors une constante de vitesse K_{red}° égale à $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. Par contre, pour les concentrations plus élevées, l'ordre de la cinétique d'adsorption est voisin de $3/4$, valeur inférieure à l'ordre précédent. Si l'on associe cette observation au fait que ces concentrations correspondent au domaine des potentiels les plus négatifs de l'électrode, cela indiquerait que la cinétique de cette adsorption, dont la constante de vitesse $K_{red} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, est ralentie par les interactions des ions complexes entre eux. Cette conclusion est en accord avec le fait que nous observons une faible variation de $\left(\frac{\partial \phi_{red}}{\partial C_{red}^{\circ}}\right)_{C_{red}^{\circ}}$ en fonction du potentiel, dans ce domaine, ce qui est normal, puisque les interactions des ions entre eux sont indépendantes du potentiel.

Cette compétition des interactions métal-ion et des interactions des ions entre eux doit se retrouver au niveau de l'isotherme décrivant cette adsorption. La courbe 6a représente la variation de $\frac{\partial \Gamma_{red}}{\partial C_{red}^{\circ}} = f(C_{red}^{\circ})$ obtenue à partir de l'exploitation graphique du modèle de SENDA et DELAHAY. L'intégration de cette courbe conduit à la représentation en figure 6b, de la concentration superficielle de l'espèce adsorbée (red) en fonction de la concentration en sein de solution. On considère, qu'à $C_{red}^{\circ} = 0$, $\Gamma_{red} = 0$. Pour pouvoir considérer l'isotherme * régissant cette adsorption, il faut ici aussi pouvoir tenir compte de l'influence du potentiel sur la concentration superficielle. La figure 7 montre que $\left(\frac{\partial \Gamma_{red}}{\partial C_{red}^{\circ}}\right)_{C_{red}^{\circ}}$ ne dépend pratiquement pas du potentiel de l'électrode, ce qui signifie, si l'on admet que cette invariance est conservée

* Notons qu'en toute rigueur, les concentrations superficielles mesurées ici ne correspondent pas exactement à un état d'équilibre. En effet, bien que la perturbation sinusoïdale appliquée autour du potentiel d'équilibre soit très petite, il existe une réaction de transfert de charge associée aux adsorptions.

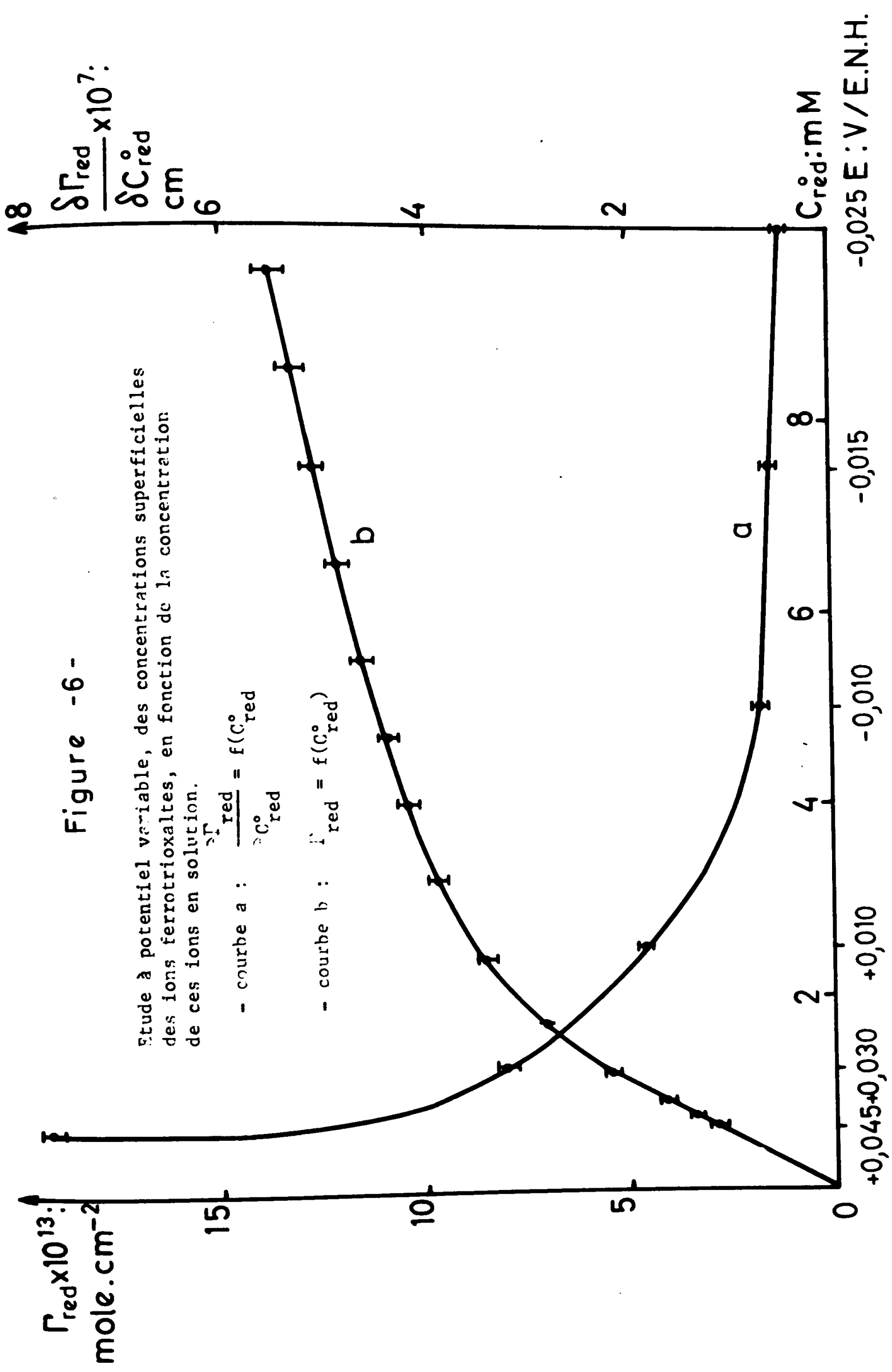


Figure -6-

Etude à potentiel variable, des concentrations superficielles des ions ferrioxaltes, en fonction de la concentration de ces ions en solution.

- courbe a : $\frac{\Gamma_{red}}{C_{red}^0} = f(C_{red}^0)$

- courbe b : $\Gamma_{red} = f(C_{red}^0)$

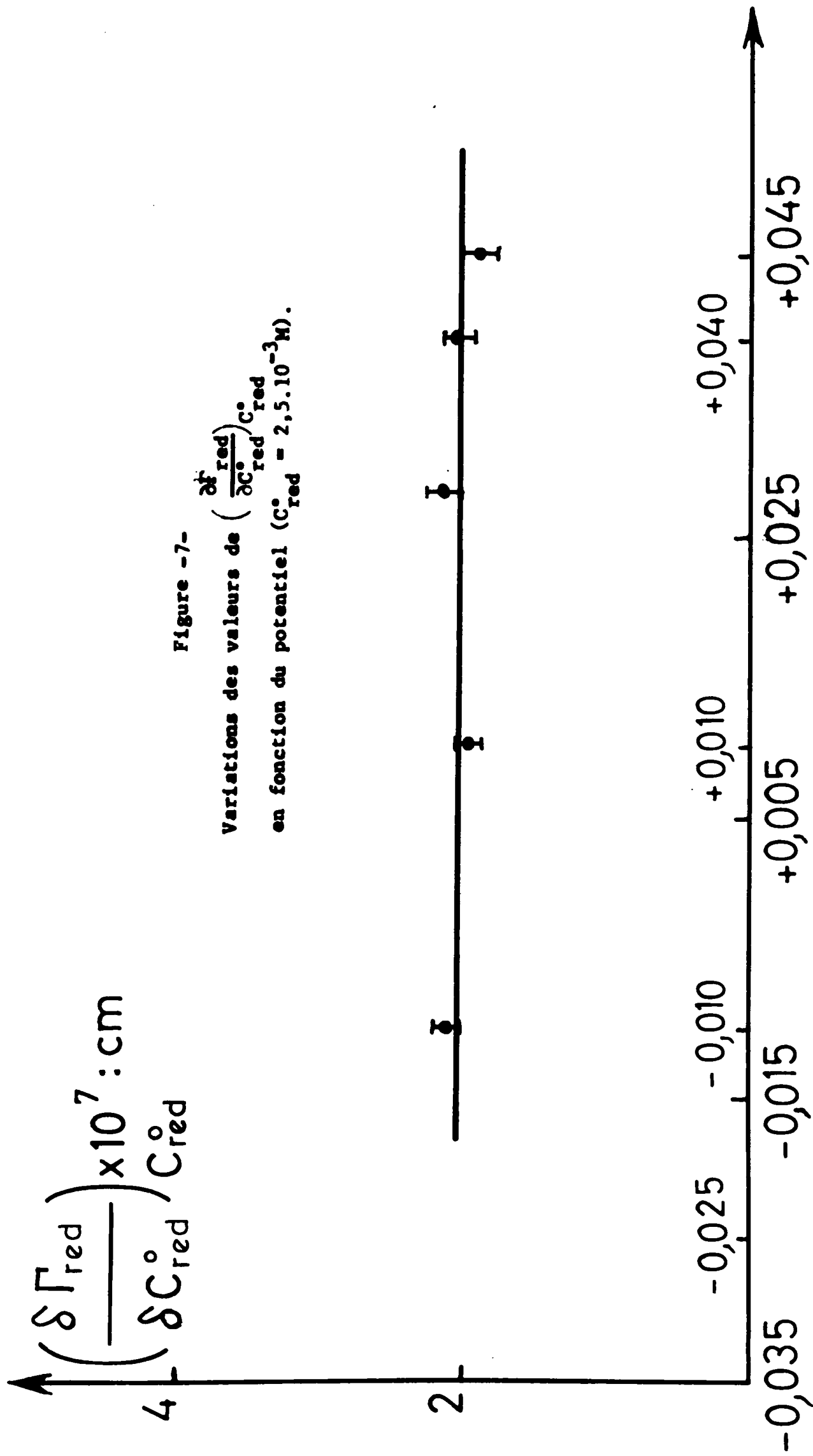


Figure -7-

Variations des valeurs de $\left(\frac{\delta \Gamma_{\text{red}}}{\delta C_{\text{red}}^{\circ}}\right) C_{\text{red}}^{\circ}$
 en fonction du potentiel ($C_{\text{red}}^{\circ} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$).

E : V / E.N.H.

pour toutes les concentrations considérées, que la courbe 4b est bien représentative de la variation de $\Gamma_{\text{red}} = f(C_{\text{red}}^{\circ})$.

Nous allons essayer d'identifier l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de LANGMUIR [8/9] est donné par l'expression :

$$\beta C_i^{\circ} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i}$$

avec

$$\beta = \exp - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

et où Γ_s représente la concentration superficielle limite quand tous les sites sont occupés. La représentation $1/\Gamma_i = f(1/C_i^{\circ})$ doit conduire à une fonction linéaire. Dans le cas des espèces (red), la valeur de Γ_s a été déterminée par extrapolation à C_{red}° infinie des valeurs Γ_{red} trouvées expérimentalement.

La figure 8 montre que pour le domaine des faibles concentrations jusqu'à environ $1,8$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, là où la cinétique d'adsorption est d'ordre 1, l'isotherme peut être identifié à une isotherme de LANGMUIR, à la précision de nos mesures près. Ceci confirme le fait que les interactions des ions entre eux sont négligeables dans ce domaine de concentrations. Par contre, pour les concentrations en sein de solutions plus élevées, les concentrations superficielles mesurées sont plus faibles que celles qui correspondraient à cette isotherme de LANGMUIR. Ceci semblerait indiquer que des interactions interioniques apparaissent. L'isotherme de FROUMKINE [10] :

$$\beta C_i^{\circ} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} e^{2g\Gamma/RT}$$

tient compte des interactions entre particules par l'intermédiaire du terme g.

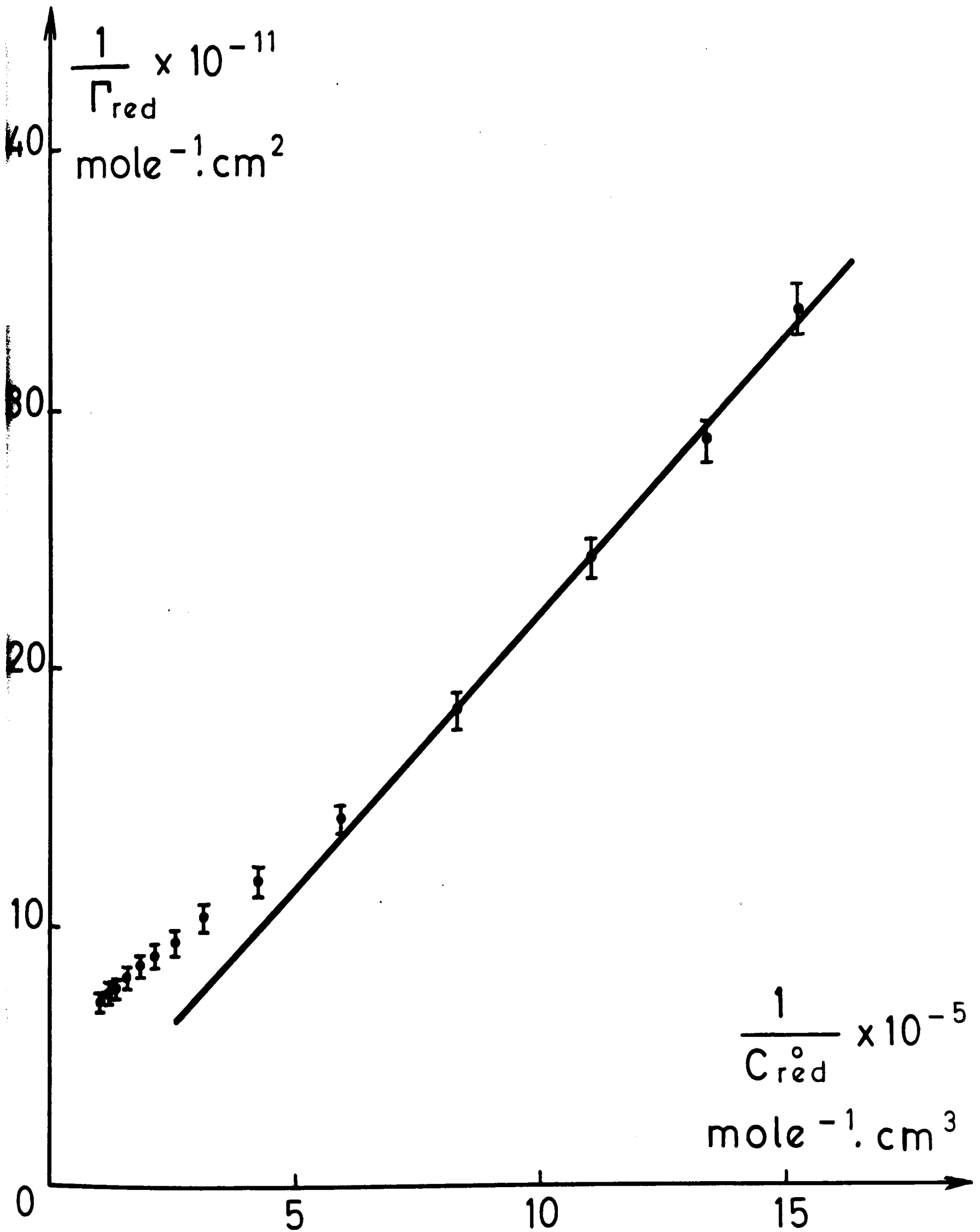


Figure -8-

Identification de l'isotherme d'adsorption des ions ferrioxalates à l'isotherme de Langmuir.

La représentation :

$$\log \frac{\Gamma_{red}}{C_{red}^{\circ} (\Gamma_s - \Gamma_{red})} = \log \beta \frac{2g}{RT} \Gamma_{red}$$

devrait conduire dans ce cas à une droite , que nous n'avons pas mise en évidence.

Toutefois, vers les plus fortes concentrations, on peut observer l'amorce d'une droite. Les conditions chimiques que nous avons décrites dans le précédent article [1] ne permettent pas d'augmenter ces concentrations. Il faut enfin admettre que dans ce domaine des fortes concentrations, l'adsorption des ions ferrioxalates pourrait mettre en jeu un modèle plus complexe que celui de FROUMKINE , mais que la précision de nos mesures ne nous permettent pas d'identifier . C'est très souvent le cas en cinétique électrochimique.

b). Adsorption des ions ferritrioxalates .

Comme pour les espèces réduites la figure 9 représente (courbe a) les variations de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}}$ en fonction de la concentration C_{ox}° . En posant comme condition limite qu'à $C_{ox}^{\circ} = 0, \phi_{ox} = 0$, l'intégration de cette courbe conduit à la représentation du flux d'adsorption en fonction de la concentration C_{ox}° . La variation observée n'est pas linéaire, ce qui suppose là encore, un mécanisme d'adsorption complexe. Ici aussi, concentration et potentiel ne peuvent être traités indépendamment l'un de l'autre. Dans le cas présent, l'effet du potentiel sur la variation du flux d'adsorption est très différent de ce que nous avons observé précédemment. La figure 10 montre que la variation du flux d'adsorption $(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}})_{C_{ox}^{\circ}}$ décroît lorsque le potentiel devient plus positif et l'on observe deux zones d'invariances, l'une de valeur élevée pour les potentiels les plus négatifs, l'autre de faible valeur pour les potentiels les plus positifs. Les ions ferri-trioxalates étant chargés négativement, ce phénomène ne peut être relié, à la charge de l'électrode, mais est dû à un processus, qui, lié à la charge de l'électrode, dépend du potentiel et même l'adsorption de l'ion complexé.

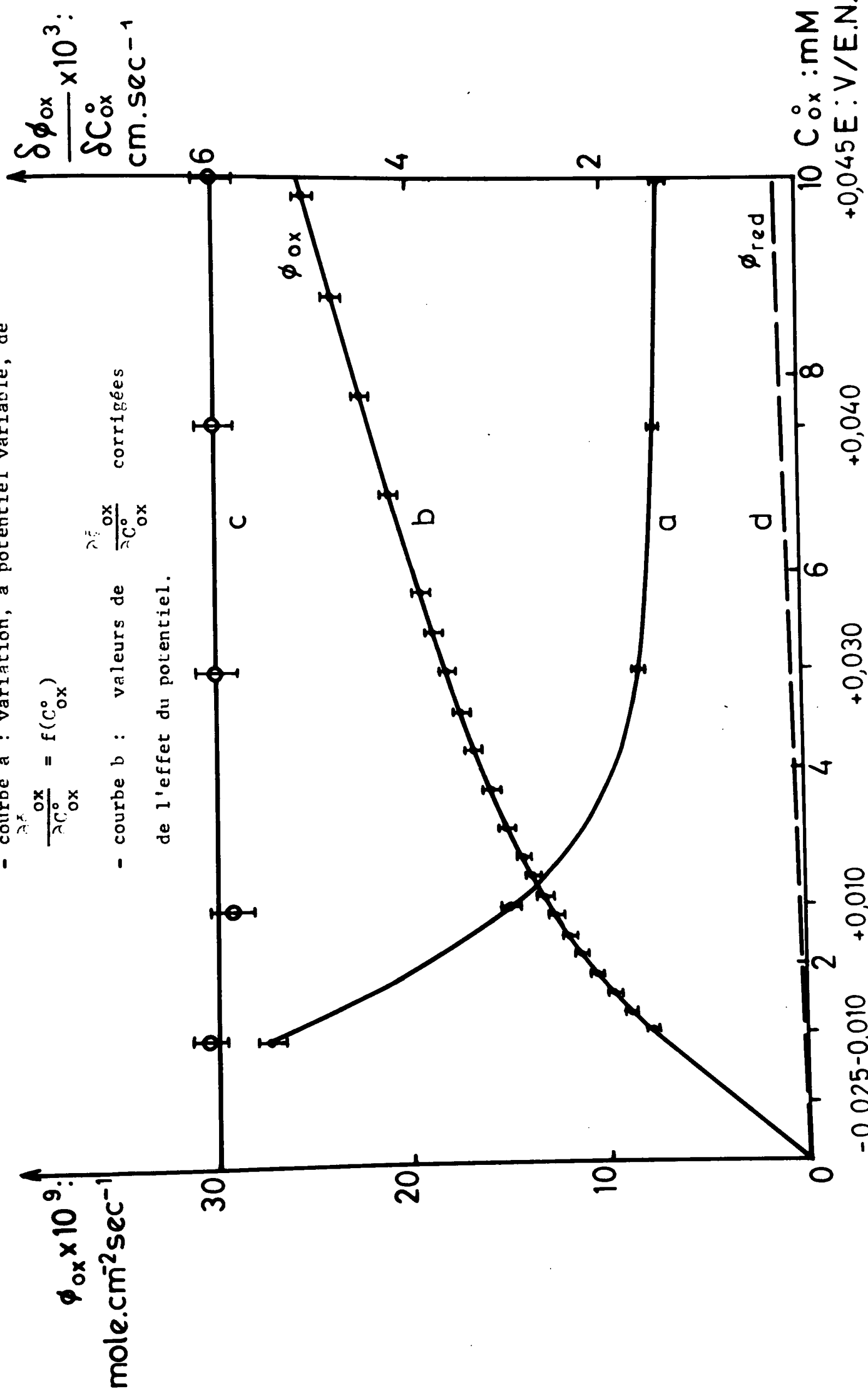
Figure -9-

Etude du flux d'adsorption des ions ferritrioxalates, en fonction de la concentration de ces ions en solution.

- courbe a : variation, à potentiel variable, de

$$\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0} = f(C_{ox}^0)$$

- courbe b : valeurs de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ corrigées de l'effet du potentiel.



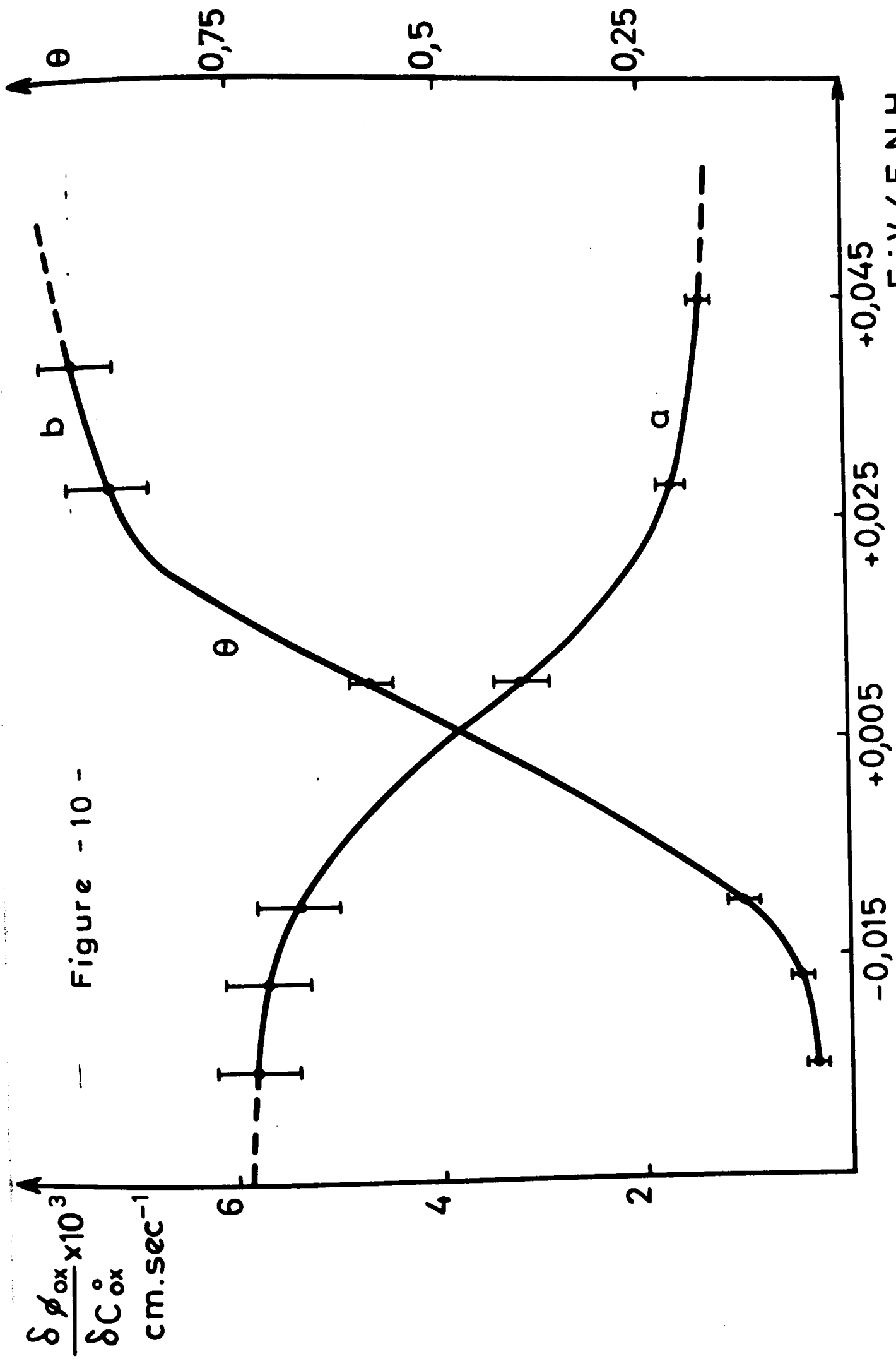


Figure - 10 -

Variation, à concentration constante des ions ferritrioxalates ($C_{ox}^0 = 2,5 \cdot 10^{-3} M$), en fonction du potentiel,

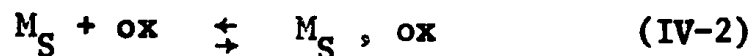
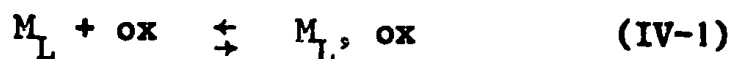
- courbe a : des valeurs de $\left(\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^0}\right)_{C_{ox}^0}$

- courbe b : du recouvrement θ en électrolyte support.

Supposons que l'effet du potentiel observé est le même pour toutes les concentrations en espèces oxydées, ce que nous justifierons par la suite. Nous avons corrigé la fonction $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$, pour chaque valeur de concentration, de l'effet du potentiel. Pour cela nous avons pris comme état de référence la valeur de $(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0})_{C_{ox}^0}$ correspondant au palier le plus cathodique, et égale à $6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, et nous avons affecté chaque valeur de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ du coefficient de ralentissement calculé sur la courbe $(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0})_{C_{ox}^0} = f(E)$. La figure 9c montre que cette correction conduit à une valeur K_{ox}^0 de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ indépendante de la concentration et égale à $6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$ ce qui indique que pour les potentiels les plus négatifs, la cinétique d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la concentration du complexe et que la totalité de l'effet observé est dû uniquement à l'effet indirect du potentiel. De la même façon, en prenant comme état de référence la valeur $(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0})_{C_{ox}^0}$ correspondant au palier le plus anodique de la courbe et égale à $1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, la même correction conduit à une valeur $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ indépendante de la concentration ($K_{ox}^1 = 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$), ce qui indique que pour les potentiels les plus positifs la cinétique d'adsorption est encore d'ordre 1 par rapport à la concentration du complexe, mais avec une constante de vitesse inférieure au cas précédent.

Par ailleurs, les mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel montrent que, dans le domaine que nous venons de considérer, les éléments de l'électrolyte support s'adsorbent et que cette adsorption est d'autant plus importante que le potentiel est plus positif. On peut donc supposer que le ralentissement de la cinétique d'adsorption de l'ion ferritrioxalate est dû à l'adsorption de l'électrolyte support.

Pour illustrer cette hypothèse, nous avons considéré que l'adsorption des ions ferritrioxalates se produit sur des sites (M_S) occupés par les espèces adsorbées de l'électrolyte support, à un potentiel donné et également sur des sites libres (M_L) où l'électrolyte support ne s'est pas encore adsorbé à ce potentiel. Les réactions d'adsorption pourraient alors s'écrire :



En tenant compte des résultats obtenus après correction de l'influence du potentiel, nous pouvons considérer que ces deux réactions sont toutes les deux du premier ordre et se produisent à des vitesses différentes soient :

$$\phi_{ox}^{\circ} = K_{ox}^{\circ} C_{ox}^{\circ} \quad (IV-3) \quad \text{sur les sites libres}$$

$$\phi_{ox}^1 = K_{ox}^1 C_{ox}^{\circ} \quad (IV-4) \quad \text{sur les sites occupés.}$$

En appelant θ le taux de recouvrement en électrolyte support, à un potentiel donné (soit $\theta = \frac{M_S}{M_S + M_L}$), on écrira le flux total d'adsorption sous la forme :

$$\phi_{ox} = \phi_{ox}^{\circ} (1-\theta) + \phi_{ox}^1 \theta \quad (IV-5)$$

par analogie avec les lois d'adsorption de FROUMKINE 711/.

La dérivée de l'expression (5) par rapport à la concentration, et pour une concentration donnée, conduit à l'expression simple de θ :

$$\theta = \frac{\left(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right) C_{ox}^{\circ} - \left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right) C_{ox}^{\circ}}{\left(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right) C_{ox}^{\circ} - \left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right) C_{ox}^{\circ}} \quad (IV-6)$$

dans laquelle on suppose θ est indépendant de la concentration en espèce oxydée. Les valeurs de $(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}})_{C_{ox}^{\circ}}$ sont relevées en fonction du potentiel sur la courbe a de la figure 10. D'autre part, considérant que, sur le palier le plus cathodique de cette même courbe le recouvrement en électrolyte support est nul ($\theta = 0$) et que sur le palier le plus anodique $\theta = 1$, nous pouvons déterminer :

$$\left(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right)_{C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^{\circ} = 6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1} \quad (\text{IV-7})$$

$$\left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right)_{C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^1 = 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1} \quad (\text{IV-8})$$

Ceci nous conduit à une fonction $\theta(E)$ représentée sur la figure 10 courbe b pour $C_{ox}^{\circ} = 2,5.10^{-3} \text{ M.}$

Si le modèle proposé est applicable à toutes les valeurs de concentrations les expressions (3), (4) et (5) conduisent à la forme dérivée suivante :

$$\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^{\circ} - \theta (K_{ox}^{\circ} - K_{ox}^1) \quad (\text{IV-9})$$

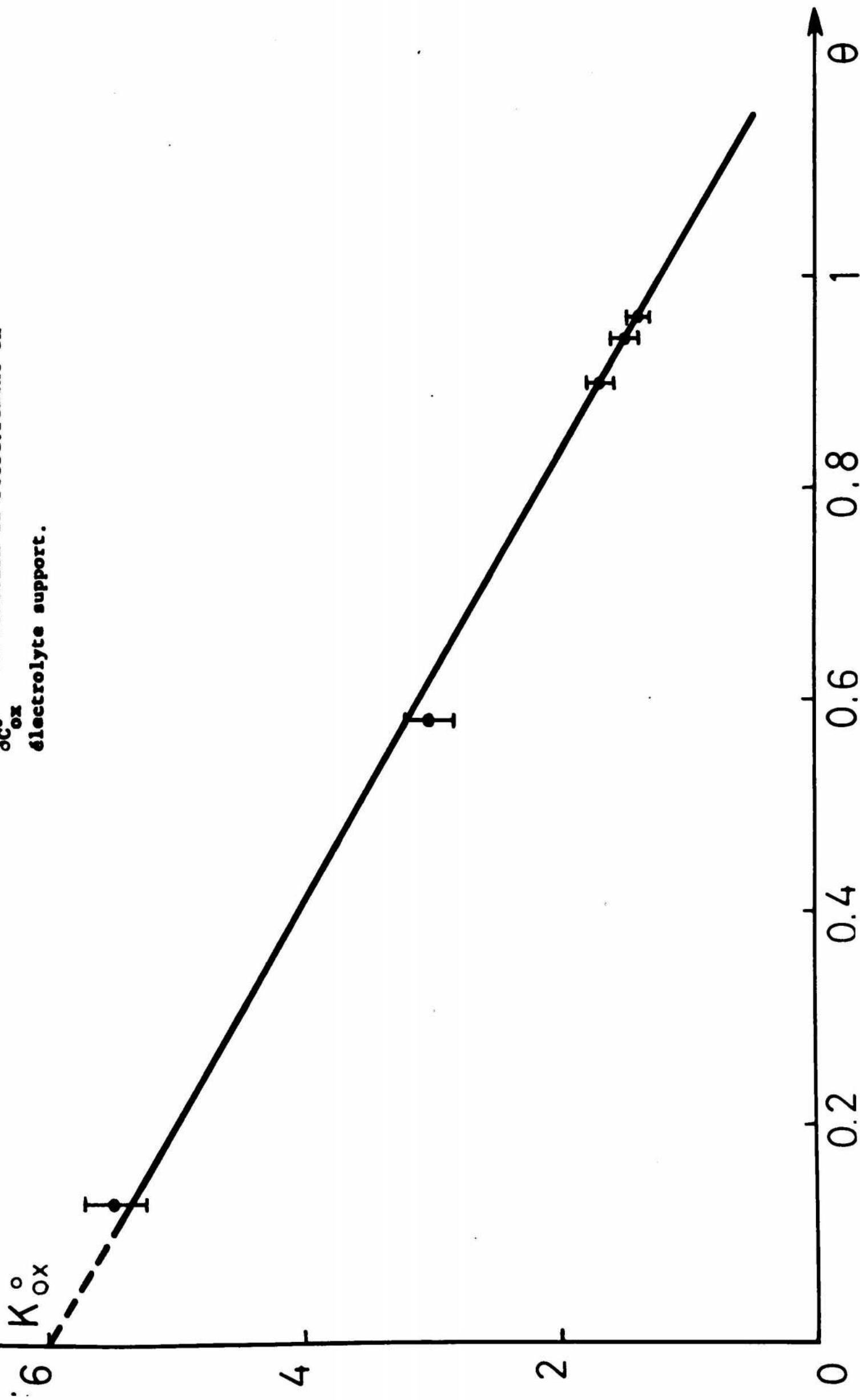
reliant les valeurs de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}}$, obtenues pour différentes concentrations, au recouvrement θ . Cette fonction est linéaire et permet de calculer K_{ox}° et K_{ox}^1 . La figure 11 montre que nos valeurs expérimentales, dans tout le domaine de concentration exploré, conduisent bien à une représentation linéaire pour laquelle $K_{ox}^{\circ} \approx 6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$ et $K_{ox}^1 \approx 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, grandeurs qui sont en bon accord avec celles calculées pour la concentration particulière $C_{ox}^{\circ} = 2,5.10^{-3} \text{ M.}$ Ceci justifie que l'effet est bien le même pour toutes les concentrations.

L'ensemble des considérations précédentes montre que l'adsorption des ions ferritrioxalates se produit sur les mêmes sites que l'adsorption de l'électrolyte support avec des réactions toujours d'ordre 1 suivant que ces sites sont occupés ou libres, mais avec des vitesses différentes.

$\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^0} \times 10^3 : \text{cm. sec.}^{-1}$

Figure -11-

Variation des valeurs expérimentales de $\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^0}$ en fonction du recouvrement en électrolyte support.



Il convient d'étudier maintenant comment ce mécanisme d'adsorption va se traduire au niveau de l'isotherme. Comme dans le cas de l'adsorption des ions ferotrioxalates, la figure 12a montre les variations de $\frac{\partial \Gamma_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ en fonction de la concentration des ions ferritrioxalates en sein de solution. L'intégration de cette courbe avec la condition limite $C_{ox}^0 = 0 \rightarrow \Gamma = 0$ montre les variations de Γ_{ox} avec cette concentration. Cette courbe (fig.12b), comme précédemment, devrait être corrigée de l'effet du potentiel pour conduire à la représentation d'une isotherme. La figure 13 montre que $\left(\frac{\partial \Gamma_{ox}}{\partial C_{ox}^0} \right)_{C_{ox}^0}$ est indépendant du potentiel, bien que l'on doive remarquer que les marges d'erreur sur les points expérimentaux obtenus soient ici assez importantes. Ceci est dû essentiellement aux ordres de grandeurs relatifs des éléments des impédances d'adsorption déterminés graphiquement. La correction de l'effet de potentiel n'étant pas nécessaire, la représentation suivant le modèle de LANGMUIR [8], montre (fig.14) que dans le domaine des concentrations les plus faibles s'étendant jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$ M cette isotherme s'applique. Pour les plus fortes concentrations le modèle de LANGMUIR n'est plus applicable. Cependant, comme pour l'adsorption des espèces réduites, le domaine de concentrations exploré ne permet pas d'identifier un modèle d'adsorption de FROUMKINE [10]. Il convient de souligner que, dans ce dernier cas, la charge de l'électrode devient plus positive, lorsque la concentrations d'adsorbat augmente. De ce fait l'augmentation des interactions des ions entre eux peut être masquer par l'accroissement des interactions métal-ion. Remarquons enfin, que le domaine de LANGMUIR est très étendu et que l'écart par rapport à ce modèle est faible. Ceci peut expliquer que, bien que des interactions entre les espèces adsorbées commencent à apparaître, elles ne sont pas suffisantes pour affecter de manière sensible l'ordre de la cinétique d'adsorption. Enfin, le modèle de LANGMUIR s'applique dans un domaine de concentrations, donc de potentiel, où le ralentissement de l'adsorption du complexe, dû à celle de l'électrolyte support, est très sensible. Ceci signifie que l'adsorption de l'électrolyte n'a qu'une influence négligeable sur les concentrations superficielles du complexe

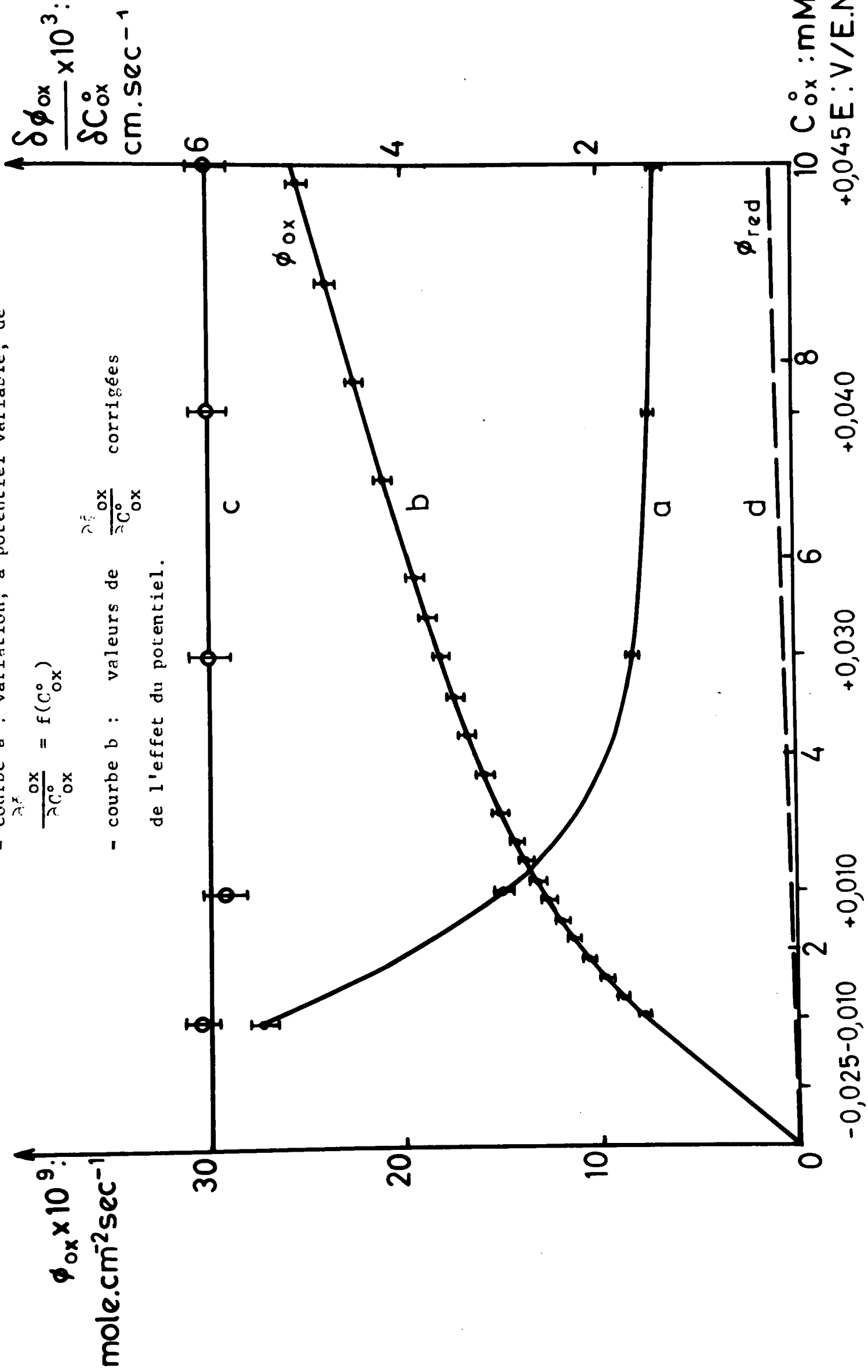
Figure -9-

Etude du flux d'adsorption des ions ferritrioxalates, en fonction de la concentration de ces ions en solution.

- courbe a : variation, à potentiel variable, de

$$\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0} = f(C_{ox}^0)$$

- courbe b : valeurs de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ corrigées de l'effet du potentiel.



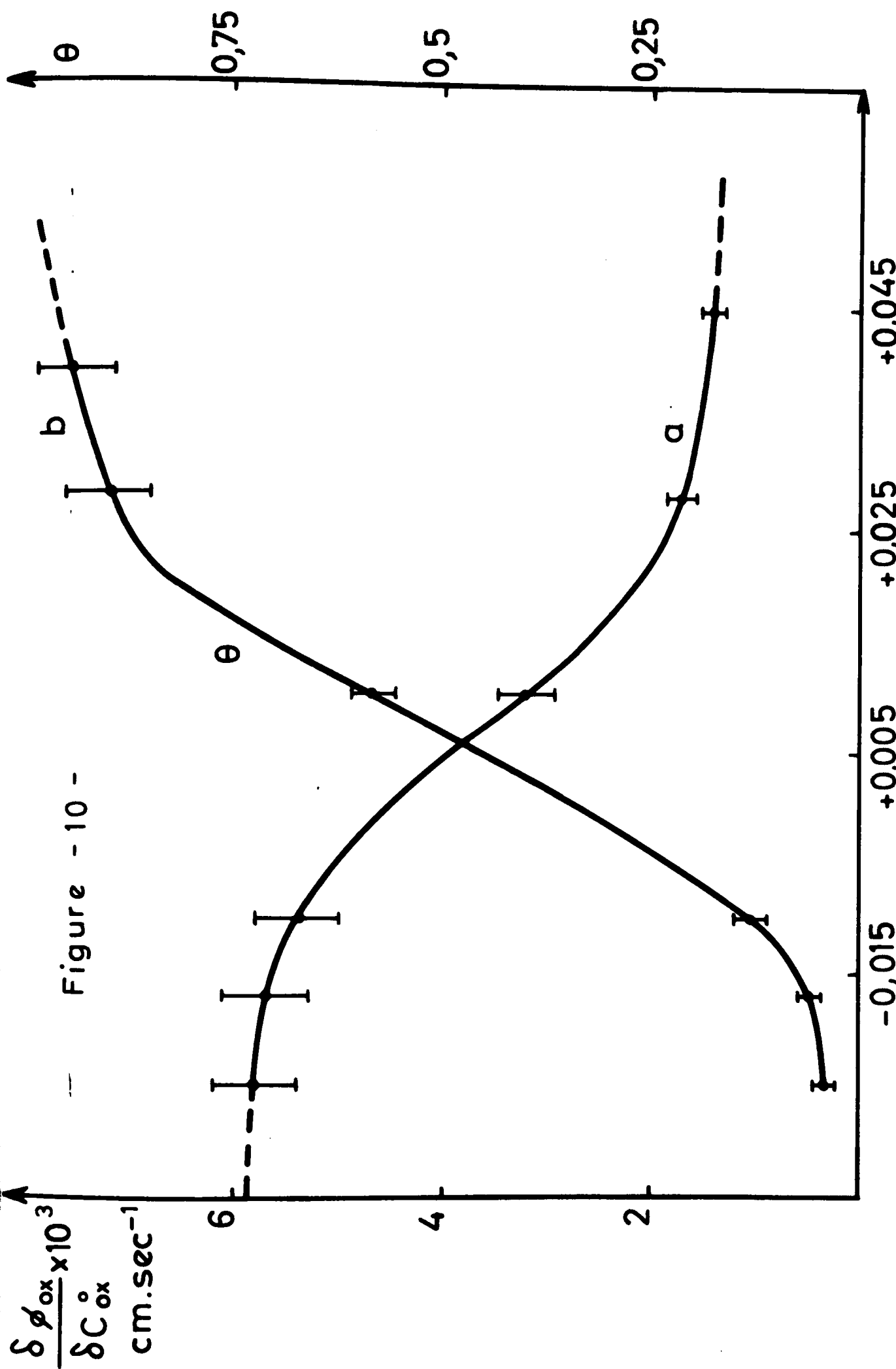


Figure - 10 -

Variation, à concentration constante des ions ferritrioxalates ($C_{ox}^0 = 2,5 \cdot 10^{-3} M$), en fonction du potentiel, $E: V / E.N.H.$

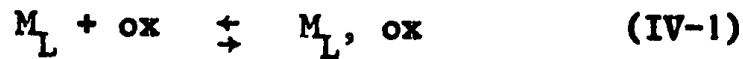
- courbe a : des valeurs de $\left(\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^0}\right)_{C_{ox}^0}$.

- courbe b : du recouvrement θ en électrolyte support.

Supposons que l'effet du potentiel observé est le même pour toutes les concentrations en espèces oxydées, ce que nous justifierons par la suite. Nous avons corrigé la fonction $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}$, pour chaque valeur de concentration, de l'effet du potentiel. Pour cela nous avons pris comme état de référence la valeur de $\left(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}\right)_{C_{ox}^o}$ correspondant au palier le plus cathodique, et égale à $6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, et nous avons affecté chaque valeur de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}$ du coefficient de ralentissement calculé sur la courbe $\left(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}\right)_{C_{ox}^o} = f(E)$. La figure 9c montre que cette correction conduit à une valeur K_{ox}^o de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}$ indépendante de la concentration et égale à $6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$ ce qui indique que pour les potentiels les plus négatifs, la cinétique d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la concentration du complexe et que la totalité de l'effet observé est dû uniquement à l'effet indirect du potentiel. De la même façon, en prenant comme état de référence la valeur $\left(\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}\right)_{C_{ox}^o}$ correspondant au palier le plus anodique de la courbe et égale à $1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, la même correction conduit à une valeur $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^o}$ indépendante de la concentration ($K_{ox}^1 = 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$), ce qui indique que pour les potentiels les plus positifs la cinétique d'adsorption est encore d'ordre 1 par rapport à la concentration du complexe, mais avec une constante de vitesse inférieure au cas précédent.

Par ailleurs, les mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel montrent que, dans le domaine que nous venons de considérer, les éléments de l'électrolyte support s'adsorbent et que cette adsorption est d'autant plus importante que le potentiel est plus positif. On peut donc supposer que le ralentissement de la cinétique d'adsorption de l'ion ferritrioxalate est dû à l'adsorption de l'électrolyte support.

Pour illustrer cette hypothèse, nous avons considéré que l'adsorption des ions ferritrioxalates se produit sur des sites (M_S) occupés par les espèces adsorbées de l'électrolyte support, à un potentiel donné et également sur des sites libres (M_L) où l'électrolyte support ne s'est pas encore adsorbé à ce potentiel. Les réactions d'adsorption pourraient alors s'écrire :



En tenant compte des résultats obtenus après correction de l'influence du potentiel, nous pouvons considérer que ces deux réactions sont toutes les deux du premier ordre et se produisent à des vitesses différentes soient :

$$\phi_{ox}^o = K_{ox}^o C_{ox}^o \quad (IV-3) \quad \text{sur les sites libres}$$

$$\phi_{ox}^1 = K_{ox}^1 C_{ox}^o \quad (IV-4) \quad \text{sur les sites occupés.}$$

En appelant θ le taux de recouvrement en électrolyte support, à un potentiel donné (soit $\theta = \frac{M_S}{M_S + M_L}$), on écrira le flux total d'adsorption sous la forme :

$$\phi_{ox} = \phi_{ox}^o (1-\theta) + \phi_{ox}^1 \theta \quad (IV-5)$$

par analogie avec les lois d'adsorption de FROUMKINE [11].

La dérivée de l'expression (5) par rapport à la concentration, et pour une concentration donnée, conduit à l'expression simple de θ :

$$\theta = \frac{\left(\frac{\partial \phi_{ox}^o}{\partial C_{ox}^o}\right) C_{ox}^o - \left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^o}\right) C_{ox}^o}{\left(\frac{\partial \phi_{ox}^o}{\partial C_{ox}^o}\right) C_{ox}^o - \left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^o}\right) C_{ox}^o} \quad (IV-6)$$

dans laquelle on suppose θ est indépendant de la concentration en espèce oxydée. Les valeurs de $(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}})_{C_{ox}^{\circ}}$ sont relevées en fonction du potentiel sur la courbe a de la figure 10. D'autre part, considérant que, sur le palier le plus cathodique de cette même courbe le recouvrement en électrolyte support est nul ($\theta = 0$) et que sur le palier le plus anodique $\theta = 1$, nous pouvons déterminer :

$$\left(\frac{\partial \phi_{ox}^{\circ}}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right)_{C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^{\circ} = 6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1} \quad (\text{IV-7})$$

$$\left(\frac{\partial \phi_{ox}^1}{\partial C_{ox}^{\circ}}\right)_{C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^1 = 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1} \quad (\text{IV-8})$$

Ceci nous conduit à une fonction $\theta(E)$ représentée sur la figure 10 courbe b pour $C_{ox}^{\circ} = 2,5.10^{-3} \text{ M.}$

Si le modèle proposé est applicable à toutes les valeurs de concentrations les expressions (3), (4) et (5) conduisent à la forme dérivée suivante :

$$\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}} = K_{ox}^{\circ} - \theta (K_{ox}^{\circ} - K_{ox}^1) \quad (\text{IV-9})$$

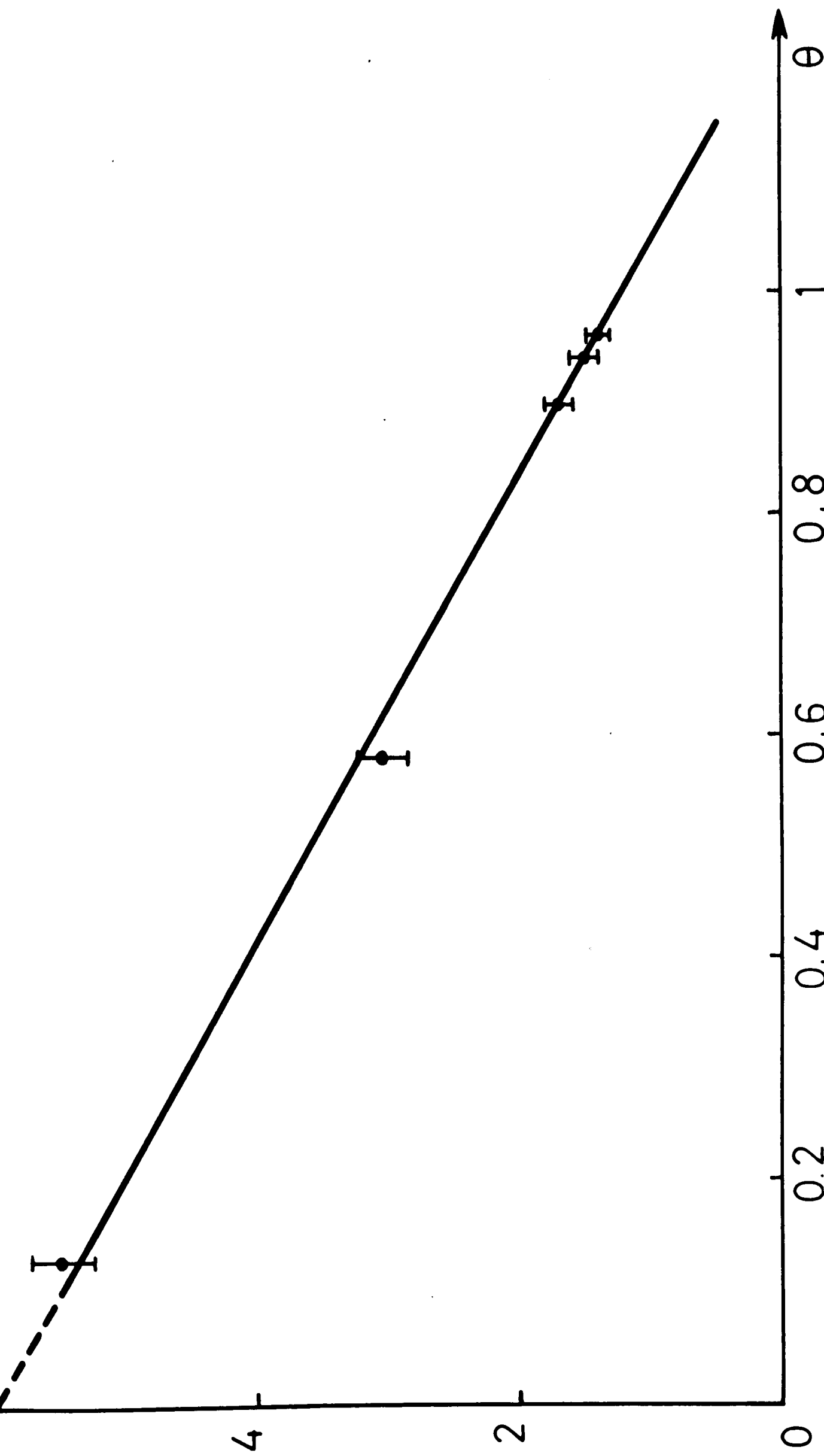
reliant les valeurs de $\frac{\partial \phi_{ox}}{\partial C_{ox}^{\circ}}$, obtenues pour différentes concentrations, au recouvrement θ . Cette fonction est linéaire et permet de calculer K_{ox}° et K_{ox}^1 . La figure 11 montre que nos valeurs expérimentales, dans tout le domaine de concentration exploré, conduisent bien à une représentation linéaire pour laquelle $K_{ox}^{\circ} \approx 6.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$ et $K_{ox}^1 \approx 1,2.10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$, grandeurs qui sont en bon accord avec celles calculées pour la concentration particulière $C_{ox}^{\circ} = 2,5.10^{-3} \text{ M.}$ Ceci justifie que l'effet est bien le même pour toutes les concentrations.

L'ensemble des considérations précédentes montre que l'adsorption des ions ferritrioxalates se produit sur les mêmes sites que l'adsorption de l'électrolyte support avec des réactions toujours d'ordre 1 suivant que ces sites sont occupés ou libres, mais avec des vitesses différentes.

$\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^{\circ}} \times 10^3 : \text{cm. sec.}^{-1}$

6
 K_{ox}°

Figure -11-
Variation des valeurs experimentales de
 $\frac{\delta \phi_{ox}}{\delta C_{ox}^{\circ}}$ en fonction du recouvrement en
electrolyte support.



Il convient d'étudier maintenant comment ce mécanisme d'adsorption va se traduire au niveau de l'isotherme. Comme dans le cas de l'adsorption des ions ferotrioxalates, la figure 12a montre les variations de $\frac{\partial \Gamma_{ox}}{\partial C_{ox}^0}$ en fonction de la concentration des ions ferritrioxalates en sein de solution. L'intégration de cette courbe avec la condition limite $C_{ox}^0 = 0 \rightarrow \Gamma = 0$ montre les variations de Γ_{ox} avec cette concentration. Cette courbe (fig.12b), comme précédemment, devrait être corrigée de l'effet du potentiel pour conduire à la représentation d'une isotherme. La figure 13 montre que $\left(\frac{\partial \Gamma_{ox}}{\partial C_{ox}^0} \right)_{C_{ox}^0}$ est indépendant du potentiel, bien que l'on doit remarquer que les marges d'erreur sur les points expérimentaux obtenus soient ici assez importantes. Ceci est dû essentiellement aux ordres de grandeurs relatifs des éléments des impédances d'adsorption déterminés graphiquement. La correction de l'effet de potentiel n'étant pas nécessaire, la représentation suivant le modèle de LANGMUIR [8], montre (fig.14) que dans le domaine des concentrations les plus faibles s'étendant jusqu'à 5.10^{-3} M cette isotherme s'applique. Pour les plus fortes concentrations le modèle de LANGMUIR n'est plus applicable. Cependant, comme pour l'adsorption des espèces réduites, le domaine de concentrations exploré ne permet pas d'identifier un modèle d'adsorption de FROUMKINE [10]. Il convient de souligner que, dans ce dernier cas, la charge de l'électrode devient plus positive, lorsque la concentrations d'adsorbat augmente. De ce fait l'augmentation des interactions des ions entre eux peut être masquer par l'accroissement des interactions métal-ion. Remarquons enfin, que le domaine de LANGMUIR est très étendu et que l'écart par rapport à ce modèle est faible. Ceci peut expliquer que, bien que des interactions entre les espèces adsorbées commencent à apparaître, elles ne sont pas suffisantes pour affecter de manière sensible l'ordre de la cinétique d'adsorption. Enfin, le modèle de LANGMUIR s'applique dans un domaine de concentrations, donc de potentiel, où le ralentissement de l'adsorption du complexe, dû à celle de l'électrolyte support, est très sensible. Ceci signifie que l'adsorption de l'électrolyte n'a qu'une influence négligeable sur les concentrations superficielles du complexe

Figure - 12 -

Etude, à potentiel variable, des concentrations superficielles des ions ferritrioxalates, en fonction de la concentration de ces ions en solution.

$\Gamma_{ox} \times 10^{11}$
mole . cm⁻²

- courbe a : $\frac{\delta \Gamma_{ox}}{\delta C_{ox}^0} = f(C_{ox}^0)$

- courbe b : $\Gamma_{ox} = f(C_{ox}^0)$

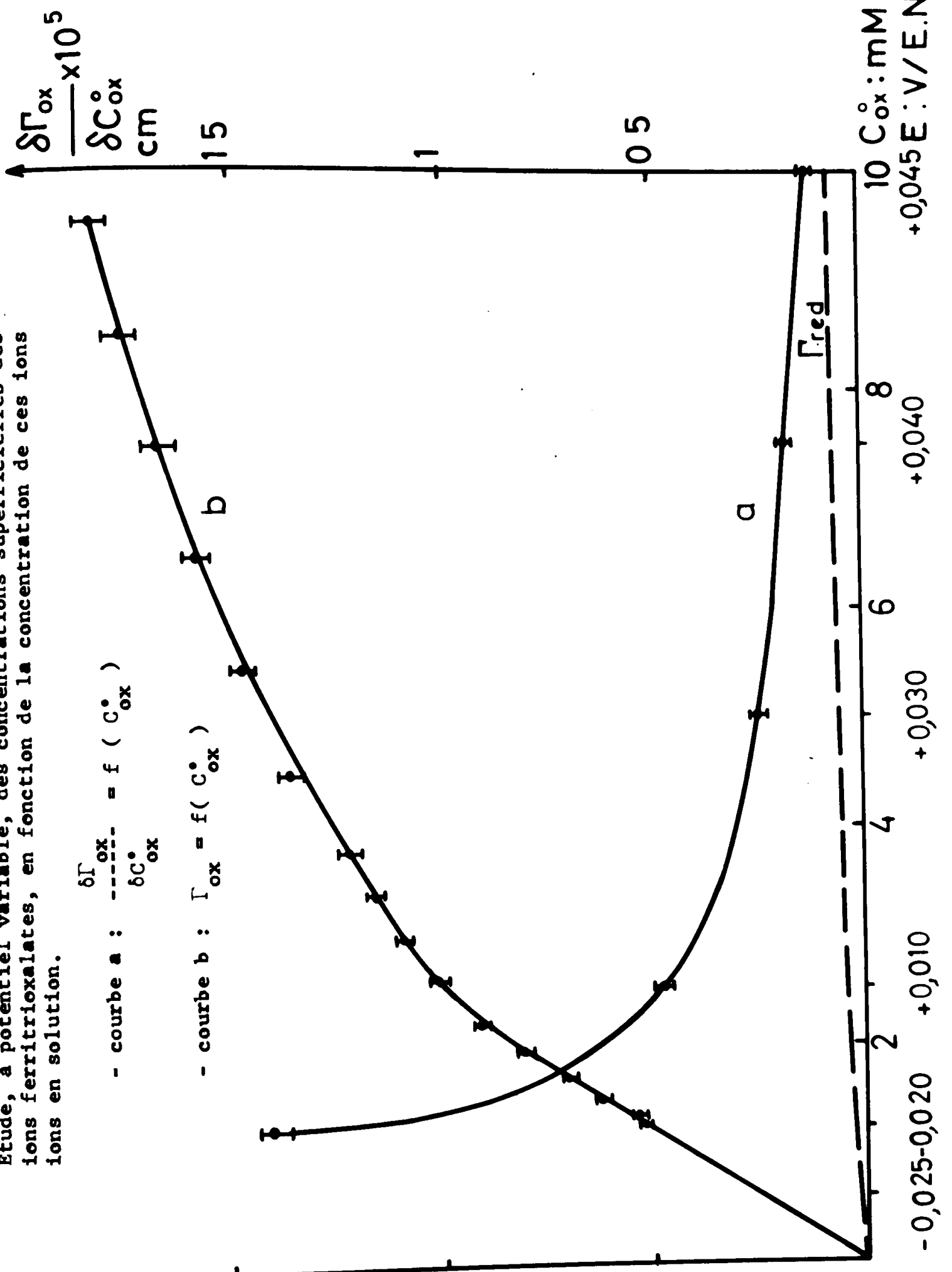
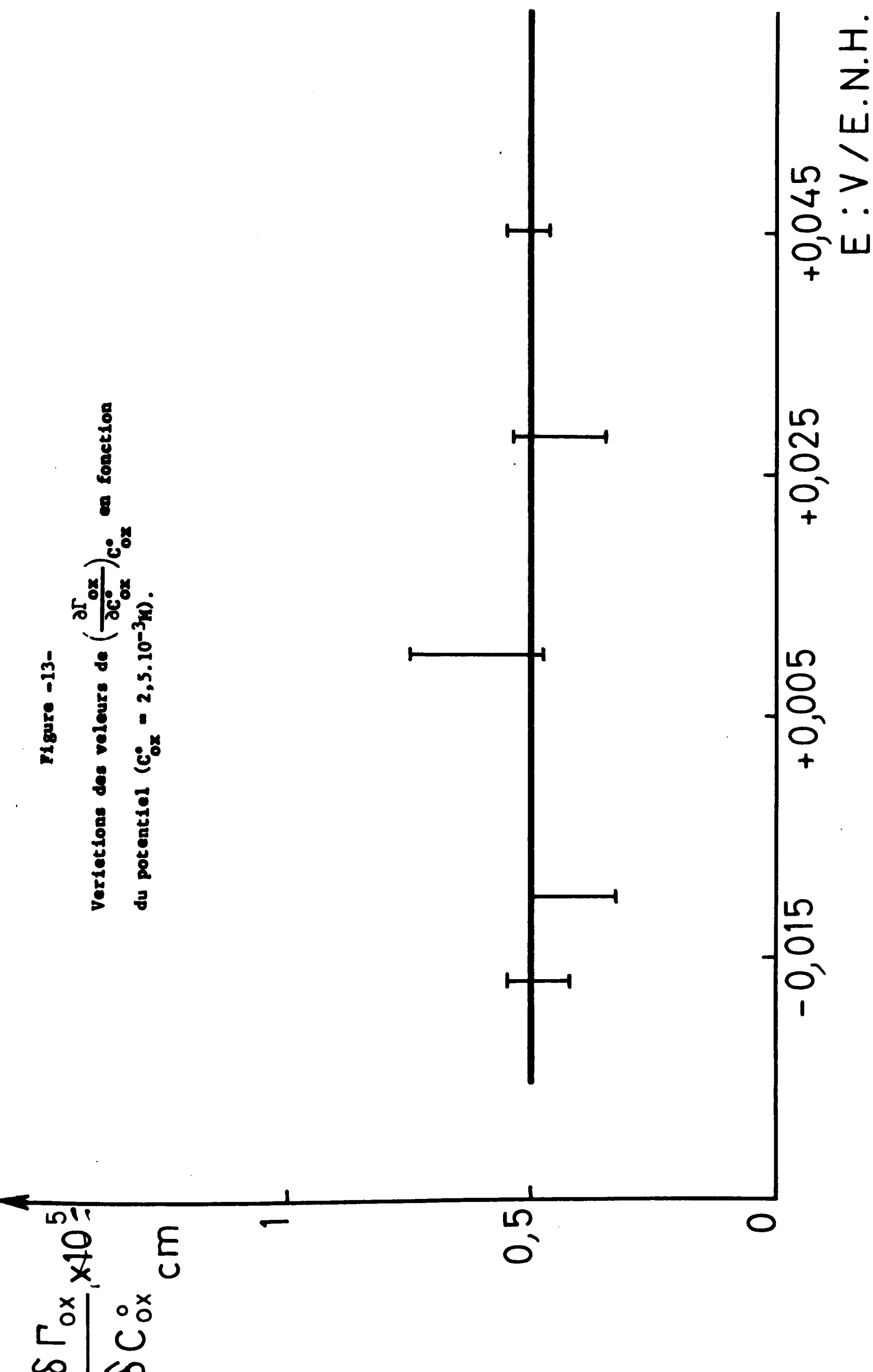


Figure -13-

Variations des valeurs de $\left(\frac{\partial \Gamma_{ox}}{\partial C_{ox}^0}\right) C_{ox}^0$ en fonction
du potentiel ($C_{ox}^0 = 2,5 \cdot 10^{-3} M$).



E : V / E.N.H.

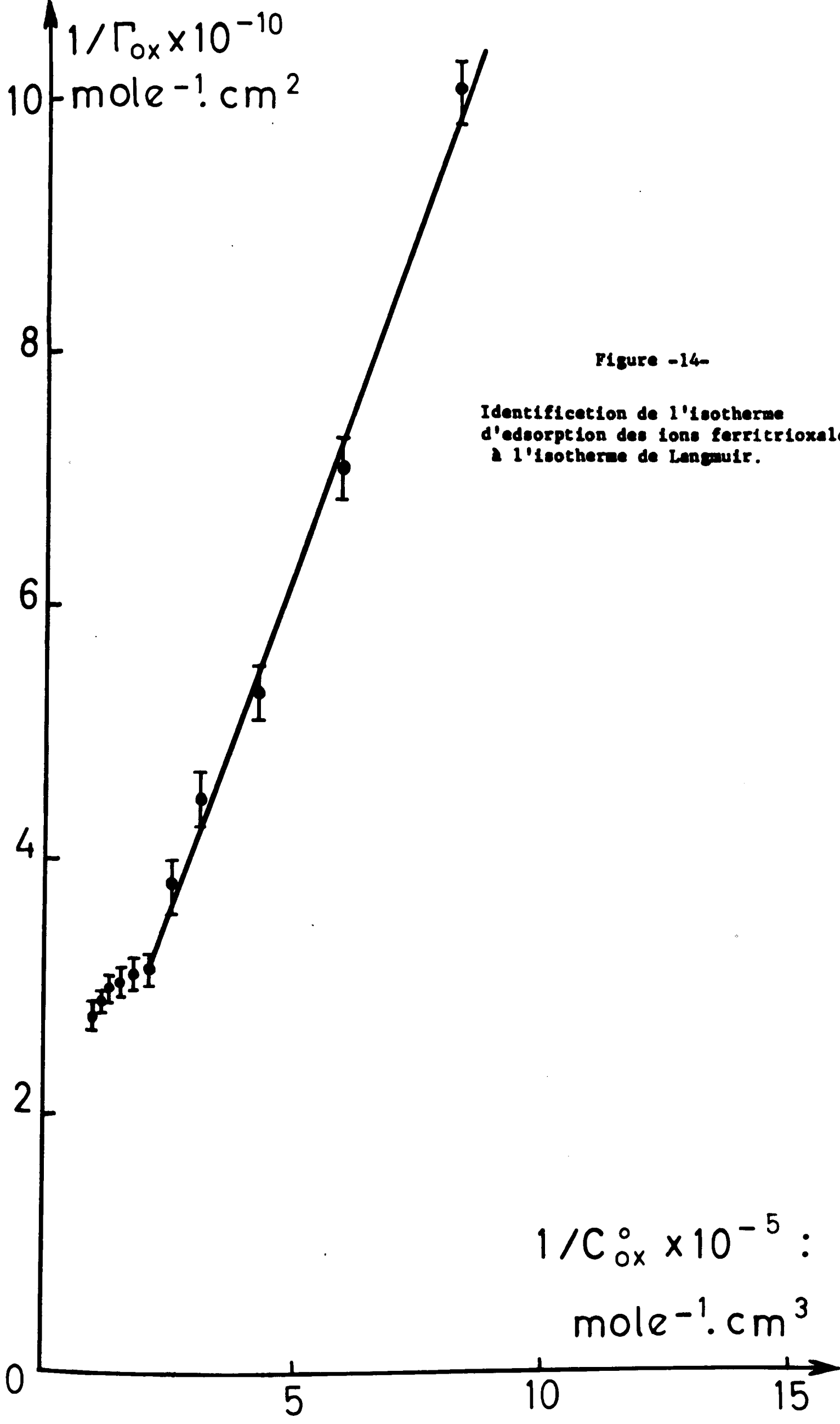


Figure -14-

Identification de l'isotherme d'adsorption des ions ferritrioxalates à l'isotherme de Langmuir.

$1/C_{ox} \times 10^{-5} :$
 $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3$

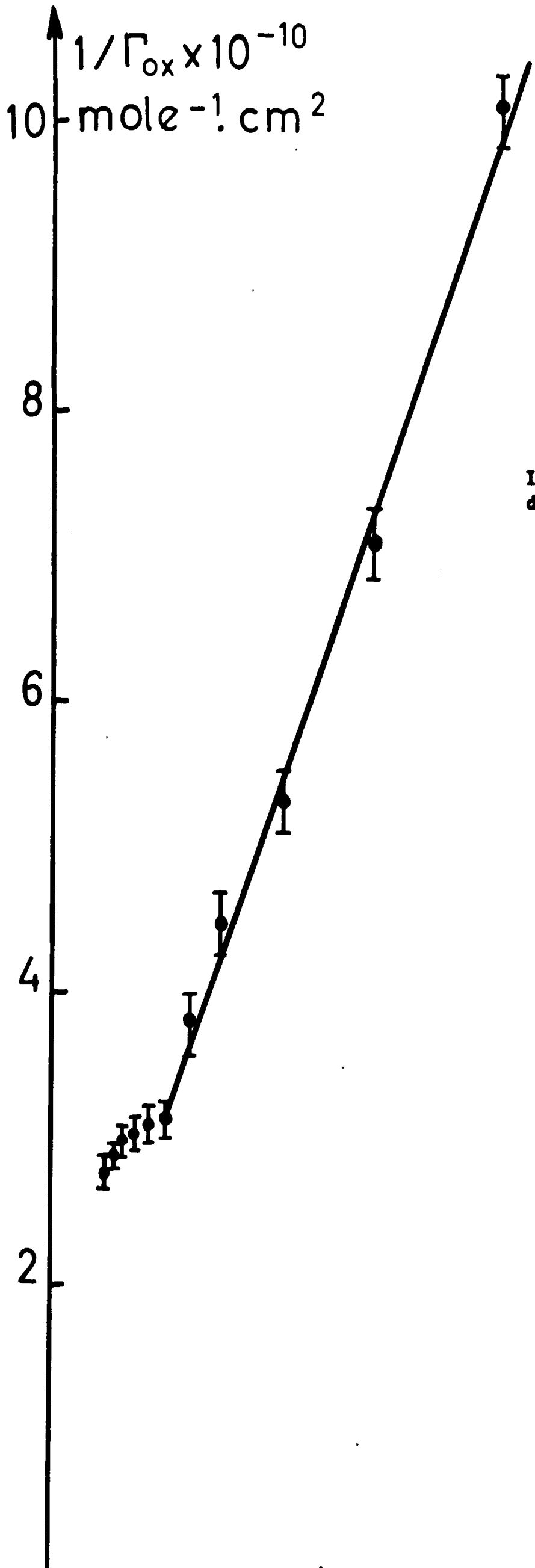


Figure -14-

Identification de l'isotherme
 d'adsorption des ions ferritrioxalates
 à l'isotherme de Langmuir.

$1/C_{ox}^o \times 10^{-5}$:
 $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3$

à une constante de vitesse de transfert k_3^0 relativement élevée vis-à-vis de celles des réactions d'adsorption. La réaction hétérogène est essentiellement contrôlée par la cinétique des étapes d'adsorption des espèces réagissantes.

2.- Discussion des résultats.

Avant de conclure, il convient de justifier certaines hypothèses posées dans cette étude, expliquer certaines anomalies et enfin confronter les résultats avec ceux obtenus antérieurement.

Les hypothèses émises par SENDA et DELAHAY et présentées en début de cet article se trouvent justifiées par le bon accord entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales et par les explications que nous donnons des phénomènes observés. En particulier :

- les deux adsorptions mises en évidence, se produisant sur des sites différents à l'électrode, sont bien indépendantes ;
- les variations des concentrations superficielles sont pratiquement indépendantes du potentiel en tant que tel.
- bien que nous n'ayons pas pu donner une explication satisfaisante du transfert de charge, il est clair que celui-ci s'effectue par l'intermédiaire des espèces adsorbées, les adsorptions constituant les étapes déterminantes du processus global.

Un deuxième point à expliquer dans cette étude, concerne une particularité apparemment anormale observée dans les résultats expérimentaux. En effet, dans la première partie de ce travail [11], la méthode de la double impulsion galvanostatique permettait d'atteindre aisément une densité de courant d'échange apparent qui peut être différente de celle du transfert de charge car il y a adsorption des réactifs [12]. Ce courant restait constant quelle que soit la concentration des espèces actives en sein de solution. Mais il n'était pas possible de décrire

l'adsorption. Par la méthode de l'impédance faradique, nous avons mis en évidence l'adsorption au détriment du transfert de charge. Les résultats obtenus montrent qu'on atteint jamais, dans le domaine des concentrations explorées, une valeur limite de la concentration superficielle en adsorbat. L'invariance du courant d'échange en fonction de la concentration en sein de solution ne peut donc s'expliquer par le fait que les adsorptions auraient atteint un état de saturation, bien que les variations des concentrations superficielles ne varient que de 1 à 5 pour les espèces oxydées et de 1 à 4 pour les espèces réduites, alors que les concentrations en sein de solution varient d'un facteur 20. Il faudrait admettre alors qu'un effet particulier de variation de potentiel dans la couche double viendrait s'ajouter à l'adsorption, pour provoquer cette invariance du courant d'échange. Cet effet de potentiel est très certainement influencé lui-même par l'adsorption des espèces réagissantes. Il faudrait tenir compte également du fait que l'électrolyte support est lui-même adsorbé à l'électrode. La structure de la double couche atteindrait alors un degré de complexité tel, qu'il ne nous parait pas possible d'appliquer expérimentalement une analyse plus rigoureuse de ces phénomènes [13]/[14], pour extraire des courants d'échange observés, les vrais valeurs du courant de transfert de charge.

Enfin, rappelons que dans le premier article [11], nous avons établi que hors de la zone de potentiel où il y a réaction faradique, l'adsorption des ions ferrottrioxalates était relativement lente et essentiellement limitée par les interactions des ions entre eux. Nous avons montré que ces conclusions peuvent être étendues au domaine de la réaction faradique. L'adsorption des ions ferrittrioxalates, hors de la zone de réaction à l'électrode, semblait sensiblement affectée par l'adsorption l'électrolyte support et encore plus lente que celle de leur forme réduite. Ce dernier point parait en contradiction avec les résultats que nous venons d'obtenir.

En fait, l'adsorption des espèces oxydées est très ralentie lorsqu'elle s'effectue sur des sites où l'électrolyte support est déjà adsorbée. Or dans le domaine des potentiels, que nous avons exploré II (plus anodique que la réduction des ions), le taux de recouvrement de l'électrode par l'électrolyte support est plus grand (la valeur de $\theta = 1$ donné dans ce texte n'ayant qu'un sens relatif). Ceci explique que, dans la première série d'expériences que nous avons effectuée, l'adsorption des ions ferritrioxalates était apparue comme plus lente que celle de leur forme réduite.

-IV- CONCLUSIONS .

Nous venons de montrer que la vitesse de la réaction

$$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{4-}$$

sur électrode d'or est essentiellement limitée par l'adsorption des espèces réagissantes. L'adsorption de l'espèce oxydée se produit sur les mêmes sites que celle des constituants de l'électrolyte support, alors que l'adsorption des espèces réduites se produit sur des sites différents. Ces deux adsorptions sont indépendantes l'une de l'autre, mais la cinétique d'adsorption des ions ferritrioxalates est sensiblement ralentie par l'adsorption de l'électrolyte support. Pour les faibles concentrations, les isothermes d'adsorption sont du type LANGMUIR. Pour les fortes concentrations, les interactions des ions de même espèce entre eux apparaissent plus nettement pour les ions ferotrioxalates que pour leur forme oxydée. Le potentiel de l'électrode n'agit sur l'adsorption des ions ferritrioxalates que par l'intermédiaire de l'adsorption des constituants de l'électrolyte support. Par contre, son action est directe sur l'adsorption de la forme réduite et fait apparaître une compétition entre les interactions métal-ion et celle des ions entre eux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE .IV.



1. A.BOUTRY, M.COSTA, P.ELKAIM, P.VENNEREAU., J.Chim.Phys. à paraître.
2. M.SENDA et P. DELAHAY., J. Phys.Chem., 65, (1961), 1580.
3. A.M. BATICLE, F.PERDU et P. VENNEREAU., C.R.Acad.Sc.Paris, 264, (1964), 269.
4. A.M. BATICLE, Electrochim.Acta, 8, (1963), 595.
5. R.DE LEVIE, Electrochim.Acta , 10, (1965), 395.
6. A.M. BATICLE et F. PERDU, J.Electroanal.Chem., 12, (1966) 15.
7. R. DE LEEUWE, H. SLUYTERS-REHBACH et J. SLUYTERS., Electrochim.Acta, 14, (1969), 1183.
8. I.LANGMUIR., J. Am. Chem.Soc., 39, (1917), 1183.
9. I.LANGMUIR, J.An.Chem.Soc., 40, (1918), 1369.
10. A.N. FROUMKINE, Z.Phys.Chem., 116, (1925), 466.
11. A.N. FROUMKINE, B.B. DAMASKIN, V.M. GEROVICH et S.I. KAGANOVICH., Dokl. Ak.Nauk., 158, (1964), 706.
12. H. MATSUDA et P.DELAHAY, Collection Czechoskov.Chem.Comm., 25, (1960), 2977.
13. P.DELAHAY, Double layer and electrode kinetics, Interscience Publishers, John Wiley and Sons Inc., New York 1965.
14. R.DURAND, B. NGUYEN et M.J. BARBIER, J. Chim.Phys., 72,9, (1975), 1065.

CONCLUSION

=====

Dans l'exposé de cette étude, nous avons voulu mettre en évidence une succession logique d'investigations, nous ayant conduit à proposer un mécanisme réactionnel pour l'oxydo-réduction du système ferrottrioxalate/ferrittrioxalate, sur électrode d'or.

Plusieurs méthodes d'étude ont été utilisées : la méthode de double impulsion galvanostatique, des méthodes en courant sinusoïdal avec courant continu surimposé, et enfin la méthode de l'impédance faradique appliquée au potentiel d'équilibre du système. Ces méthodes ont été choisies en raison de leur caractère complémentaire et nous avons souligné la rigueur technique avec laquelle les expériences doivent être conduites, pour que les résultats expérimentaux puissent être exploités.

Des études chimiques faites par certains auteurs ont permis de choisir des conditions expérimentales nous permettant d'isoler les réactions électrochimiques hétérogènes qui constituent l'élément essentiel de notre étude. Nous n'avons pas mesuré les coefficients de diffusion des complexes étudiés, car ils ont déjà été donnés par d'autres auteurs; ils font néanmoins partie des constantes électrochimiques indispensables à la description des étapes réactionnelles du système.

La partie exploratoire de cette étude a été conduite à l'aide de la méthode de double impulsion galvanostatique, qui, par sa simplicité d'exploitation, a permis d'explorer un certain nombre de paramètres physico-chimiques: nous avons ainsi observé que la vitesse apparente de l'étape hétérogène, immédiatement plus rapide que la diffusion ne dépendait ni de la concentration des réactifs, ni du potentiel de l'électrode. Il était alors possible

de rejeter l'éventualité de termes d'attraction-répulsion dans le mécanisme de la réaction, pour ne retenir que l'éventualité de l'adsorption des espèces réagissantes.

Des études effectuées, dans un large domaine de potentiel, en régime sinusoïdal, nous ont permis de montrer que les constituants de l'électrolyte support s'adsorbent sur l'électrode. D'autre part, l'adsorption des ions ferrioxalates n'est pas influencée par la charge de l'électrode lorsque celle-ci est faiblement positive, alors que, l'adsorption des ions ferritrioxalates dépend de cet état de charge lorsqu'il est très positif. Pour des raisons de simplicité d'interprétation, le domaine de potentiel, où se situe la réaction faradique n'a pas été exploré lors de cette étude phénoménologique.

La place prise par ces adsorptions dans la cinétique globale de la réaction à l'électrode a été étudiée par la méthode de l'impédance faradique. Lorsque le mécanisme de la réaction a déjà été appréhendé, cette méthode s'avère efficace pour un traitement quantitatif. A ce niveau, nous avons fait une hypothèse fondamentalement importante : nous avons considéré que la valeur de capacité, obtenue par extrapolation, à fréquence infinie des mesures faites en présence des espèces réagissantes, représente une capacité due au peuplement ionique de la couche double, en dehors de toute considération cinétique d'adsorption-désorption. Nous avons alors considéré que la totalité des effets de fréquence observés décrivaient la réaction faradique dans toute sa complexité. Nous avons alors choisi la représentation de SENDA et DELAHAY admettant que l'étape du transfert de charge se fait uniquement par l'intermédiaire des espèces adsorbées. Nous avons ainsi pu montrer :

a). que le transfert de charge est une étape rapide, donc non déterminante du processus à l'électrode.

b). que les étapes déterminantes sont constituées par les cinétiques

d'adsorption des complexes ferritrioxalates et ferrotrioxalates.

c). que ces adsorptions ont lieu sur des sites réactionnels différents.

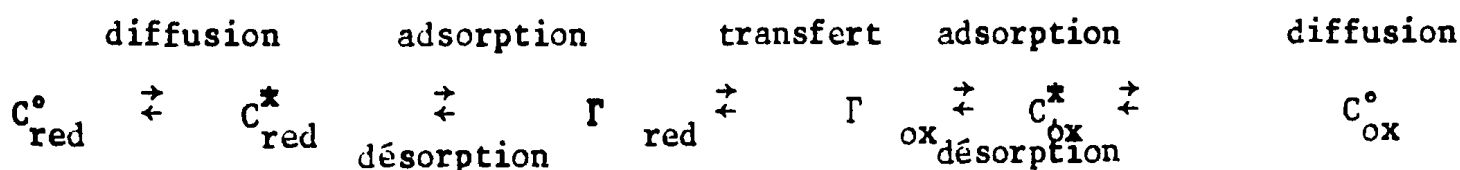
d). que pour ces deux espèces, les isothermes d'adsorption sont du type LANGMUIR dans un domaine assez large de faible concentration.

e). que les cinétiques d'adsorption sont complexes et fort différentes pour les deux espèces.

α.- pour les ions ferrotrioxalates, il existe une compétition entre les interactions métal-ion et ions- ions, apparaissant en fonction de la charge de l'électrode et de la concentration de l'ion réagissant.

β.- l'adsorption des ions ferritrioxalates se produit sur les mêmes sites que l'adsorption de l'électrolyte support. Elle est essentiellement conditionnée par la compétition entre ces deux adsorptions.

Toutes ces conclusions nous conduisent à confirmer le mécanisme réactionnel suivant :



pour lequel, seules les étapes hétérogènes comprises entre C_{red}^* et C_{ox}^* ont fait l'objet de cette étude particulière.