

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 22 (1969)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Contribution à l'étude du dosage de submicrotrace de fer par polarographie inverse  
**Autor:** Buffle, Jacques  
**Kapitel:** V: Réactivité chimique du fer métallique déposé sur l'électrode  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739154>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 19.07.2025

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

## CHAPITRE V

### RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DU FER MÉTALLIQUE DÉPOSÉ SUR L'ÉLECTRODE

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

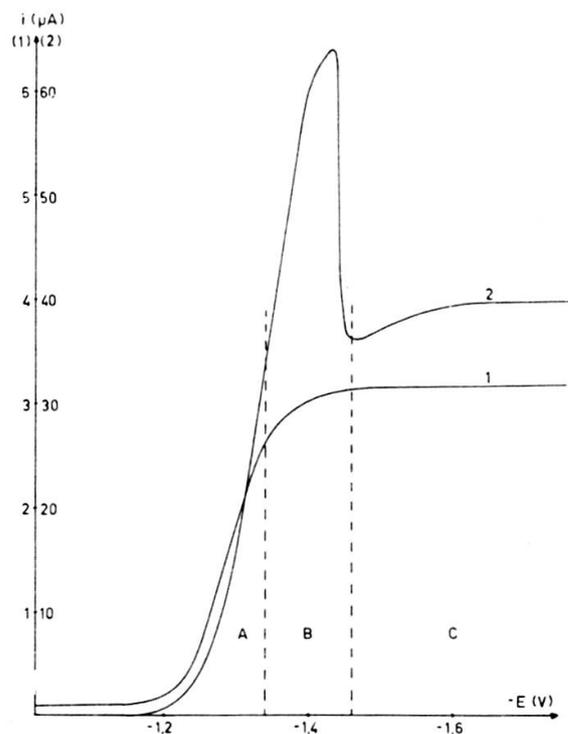


FIG. 29. — Courbes de réduction de Fe (II) par polarographie à gouttes tombantes.

Electrolyte: KSCN 2 M  
Hauteur de Hg: 40,5 cm  
Damping: 0  
pH: 6,0  
Temps de goutte: 10 s  
Température: 20 °C  
Vitesse de balayage: 1 mV/s  
1.  $(\text{Fe}^{+2}) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
2.  $(\text{Fe}^{+2}) = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Supposant une relation entre la formation d'un dépôt de  $\text{Fe}^0$  sur l'électrode et la présence du maximum polarographique nous avons cherché à expliquer ce phénomène en étudiant la cinétique de la réduction tout au long de la vague.

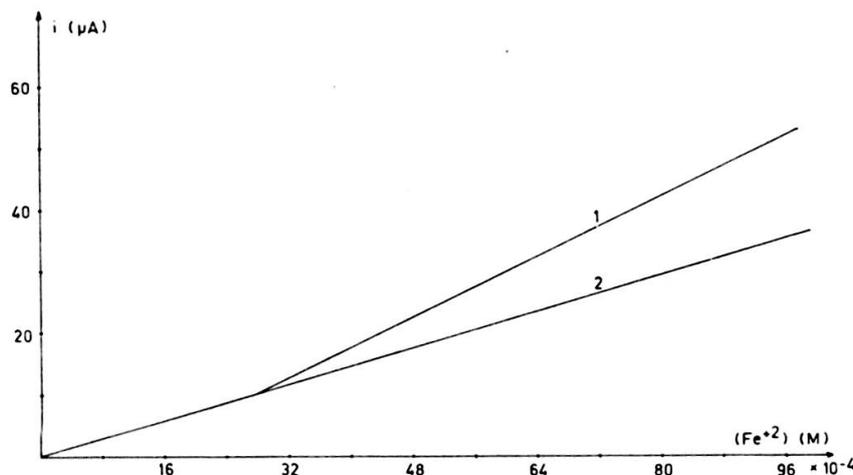


FIG. 30. — Relation entre le courant maximum de réduction (1), et le courant du palier de diffusion (2) avec la concentration de Fe (II).

Conditions opératoires:

Electrolyte:	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M
Hauteur de Hg:	40,5 cm
pH:	6,0
Temps de goutte:	10 s
Température:	20 °C
Vitesse de balayage:	1 mV/s.

Concentration correspondant à l'intersection des droites 1 et 2 =  $C_1$

## I. INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LA COURBE DE RÉDUCTION DE $\text{Fe}^{+2}$ EN POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

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

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

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

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

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

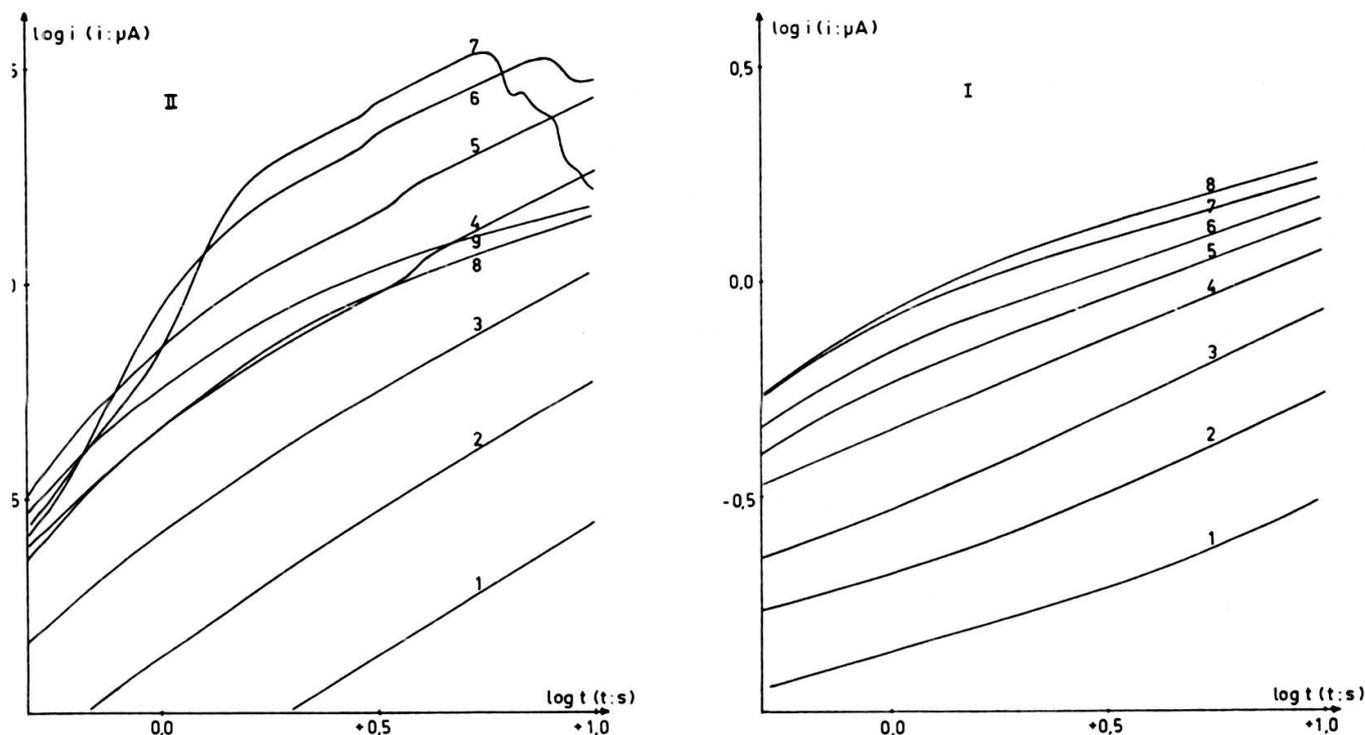


FIG. 31. — Allure des courbes  $\log i = f(\log t)$  dans le cas de la réduction du Fe (II).

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

Conditions opératoires:

Electrolyte:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M  
 Hauteur de Hg: 40,5 cm  
 pH: 5,2  
 Température: 20 °C.

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

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

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

### 1.2. Influence de la température

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

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

qui peut aussi s'écrire :

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

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

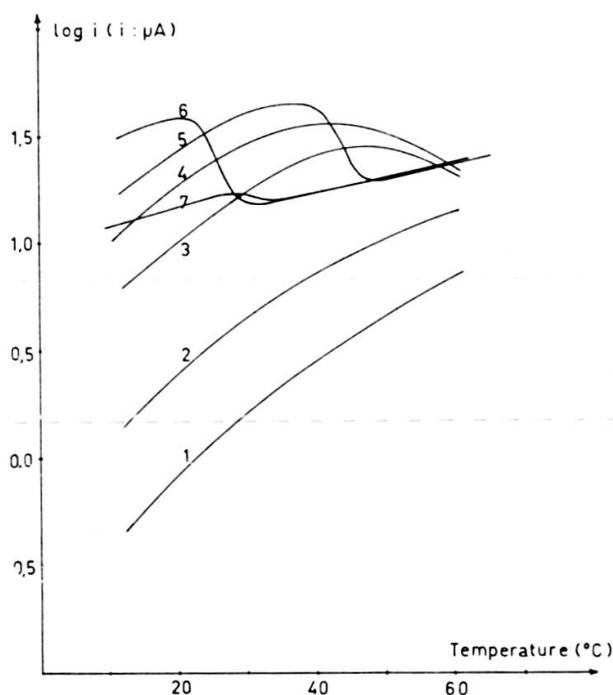


FIG. 32. — Influence de la température sur le courant de réduction de Fe (II), à différents potentiels.

Conditions opératoires :

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 0,1 M  
 $(\text{Fe}^{+2})$ :  $3,8 \cdot 10^{-3}$  M  
 Hauteur de Hg: 40,5 cm  
 Température: 20 °C.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

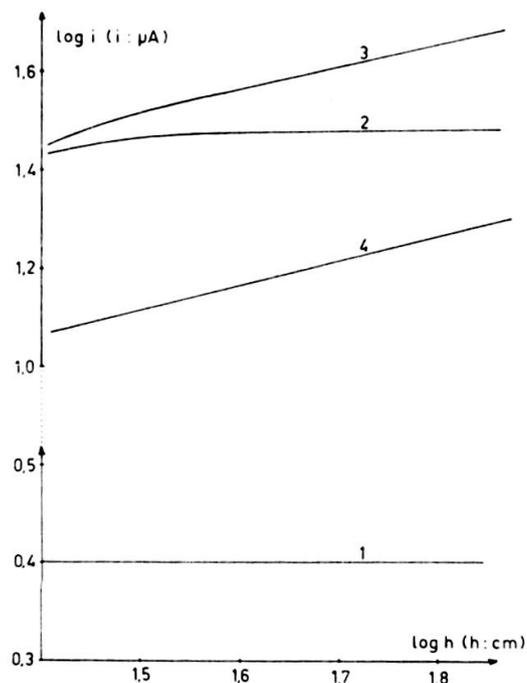


FIG. 33. — Influence de la hauteur de la colonne de mercure sur le courant de réduction du Fe (II).

Conditions opératoires:

Electrolyte:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M

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

pH: 5,2

Température:  $20^\circ\text{C}$ .

1.  $E = -1,25$  V

2.  $E = -1,36$  V

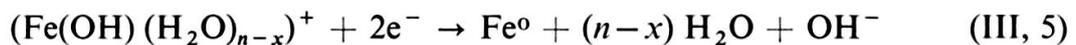
3.  $E = -1,4$  V

4.  $E = -1,5$  V

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



précédant la réaction électrochimique de réduction proprement dite:



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

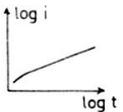
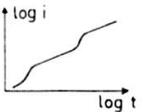
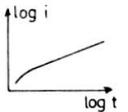
	Influence de différents facteurs sur le courant $i$ de réduction de $Fe^{+2}$ ( $i \propto$ proportionnel à)			
	Domaine A ( $i = i_n$ )	Domaine B ( $i = i_n + i_a$ )		Domaine C ( $i = i_n$ )
Allure des courbes $\log i = f(\log t)$				
Concentration de $Fe^{+2}$ ( $= c$ )	$i \propto c$	$i_n \propto c$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

TABLEAU III

Influence de différents facteurs sur le courant de réduction du  $Fe(II)$  à différents potentiels

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

Trois faits contribuent à confirmer cette hypothèse:

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

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

nous avons vu (ch. IV.III) que le potentiel d'« amalgamation » du fer dépend de la constitution du milieu. Or on peut constater en effectuant les polarogrammes du fer dans différents milieux, que si le domaine C commence à  $-1,45$  V dans  $Na_2SO_4$  0,1 M, il débute par contre à  $-1,6$  V dans  $KSCN$  2 M, c'est-à-dire le potentiel à partir duquel il n'est plus possible d'observer de pic de dissolution en polarographie inverse (fig. 16).

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

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



Nous avons étudié l'influence de chacune de ces trois particules sur le maximum polarographique, conscients du fait que, dans nos conditions, il n'est pas possible de préparer des solutions sans aucune trace de  $\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

II.1. Influence du pH

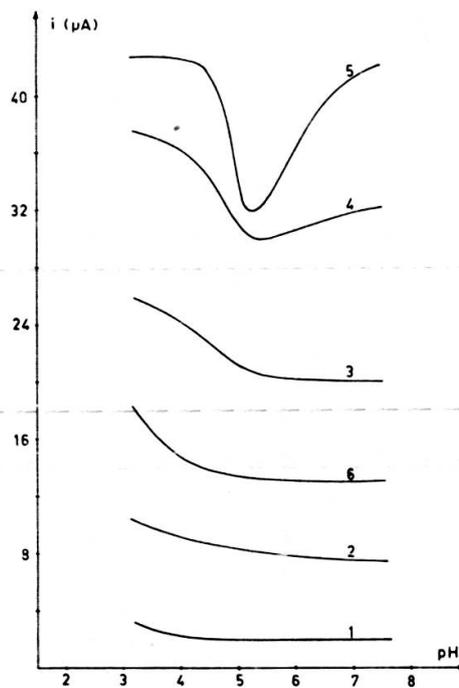


FIG. 34. — Influence du pH sur le courant de réduction du Fe (II) à différents potentiels.

Conditions opératoires:

Electrolyte:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M

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

Hauteur de Hg: 40,5 cm

Temps de goutte: 10 s/g

Température: 20 °C

Vitesse de balayage: 1 mV/s.

1.  $E = -1,25$  V

2.  $E = -1,3$  V

3.  $E = -1,35$  V

4.  $E = -1,38$  V

5.  $E = -1,4$  V

6.  $E = -1,6$  V.

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

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

d'autre part aux pH voisins de la neutralité ( $> 5$ ) on observe un phénomène inverse qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que  $\text{Fe}^0$  entre dans une réaction facilitée par les ions  $\text{OH}^-$ .

## II.2. Influence de la concentration d' $\text{O}_2$ dissous

Le proton semblant avoir une influence prépondérante aux pH inférieurs à 5, nous avons effectué ces essais au pH 5,5. La concentration d'oxygène dissous dans la solution après barbotage d'azote pur pendant 15 min étant inférieure à la limite de sensibilité de la polarographie classique elle-même, il ne nous était pas possible d'obtenir des solutions titrées en  $\text{O}_2$ , dans ce domaine de concentration. Nous avons donc procédé de la manière suivante: après avoir dégazé la solution par un barbotage d'azote pur pendant 1 h, nous avons laissé l'oxygène pénétrer peu à peu dans la solution en arrêtant le courant d'azote. Nous avons déjà pu observer, en effet, que,

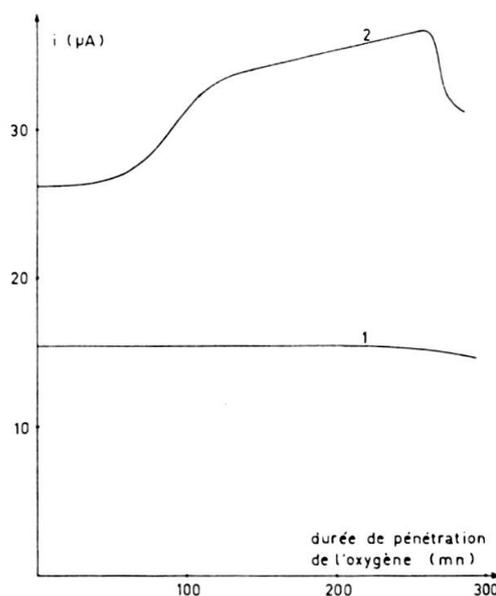


FIG. 35. — Influence de la concentration de  $\text{O}_2$  sur le courant de réduction de Fe (II).

Conditions opératoires:

Electrolyte:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M  
 $(\text{Fe}^{+2})$ :  $3,7 \cdot 10^{-3}$  M  
 Hauteur de Hg: 40,5 cm  
 Temps de goutte: 10 s/g  
 Température:  $20^\circ\text{C}$   
 Vitesse de balayage: 1 mV/s.

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

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

Cette façon de faire ne peut évidemment pas donner des résultats quantitatifs précis. Par contre elle nous a permis de constater (fig. 35) que la présence en solution de quantités d'oxygène pourtant insuffisantes pour modifier la hauteur du palier de diffusion du Fe (II) est tout de même susceptible d'augmenter sensiblement le maximum polarographique. Lorsque la concentration de O<sub>2</sub> en solution devient suffisante pour oxyder une partie du Fe (II), et abaisser ainsi le courant de diffusion de cet ion, le maximum polarographique diminue lui aussi brusquement, ce qui est en accord avec l'observation faite plus haut concernant la diminution du maximum en présence d'hydroxyde ferrique.

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

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

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

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

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

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

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

pour ces essais contiennent toujours du Fe (III) à une concentration comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$  M. On peut néanmoins affirmer que la présence en solution de traces d'oxydants tels que  $O_2$  ou Fe (III) provoque une augmentation du maximum polarographique.

II.4. *Interprétation des résultats*

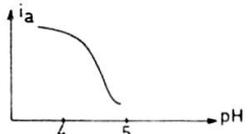
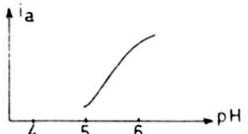
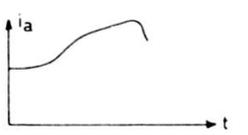
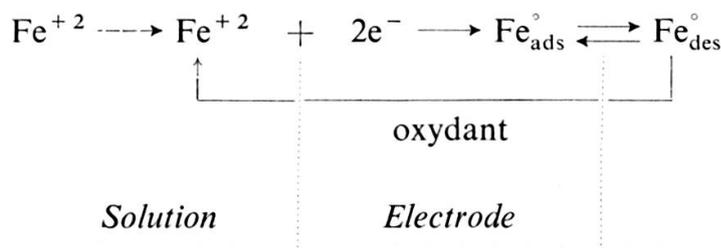
Oxydant	Influence sur le courant d'addition $i_a$ de réduction de Fe(II)	
	pH < 5	pH > 5
$H^+$		
$O_2$	Influence masquée par $H^+$	
$Fe^{+3}$	Influence masquée par $H^+$	$i_a$ croît avec $(Fe^{+3})$ si $(Fe^{+3}) < 2 \cdot 10^{-5}$ M

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

Le tableau IV résume l'influence des oxydants sur le maximum polarographique, c'est-à-dire, plus précisément, sur le courant d'addition  $i_a$ . On voit que, d'une manière générale, ce courant croît avec l'augmentation de la concentration des oxydants en solution. Cette constatation jointe au fait que  $i_a$  est proportionnel à la concentration de Fe (II) d'une part, et qu'il est influencé par un phénomène d'adsorption d'autre part, (tableau III), confirme l'hypothèse que nous avons faite ci-dessus selon laquelle, lorsque l'électrode est portée à un potentiel compris dans le domaine B, le  $Fe^0$  qui y est déposé rentre dans le cycle suivant:

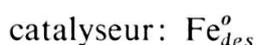
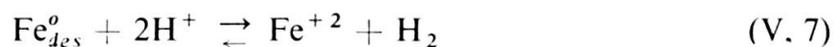


Selon ce schéma,  $i_a$  est proportionnel à la concentration de surface du fer métallique déposé à l'électrode. Celle-ci étant elle-même proportionnelle à la concentration de Fe (II) en solution, il en résulte que  $i_a$  est proportionnel à la concentration de fer

ferreux en solution. On se trouve donc en présence d'une réaction catalysée par le  $\text{Fe}^0$  se trouvant à l'électrode, le corps réduit par cette réaction catalytique étant l'un des oxydants que nous avons étudié.

En pH acide ( $\text{pH} < 5$ ):

le tableau récapitulatif montre que le seul oxydant actif est le proton ce qui est compréhensible, puisque sa concentration est alors bien supérieure à celle des autres particules oxydantes. De plus la figure 34 montre clairement que l'oxydation de  $\text{Fe}^0$  par  $\text{H}^+$  tend asymptotiquement vers une intensité maximum lorsque la concentration en protons croît. Ce comportement correspond à celui d'un corps subissant une réduction catalysée, lorsque ce corps est en grand excès par rapport au catalyseur. Les réactions sont alors les suivantes:



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

En pH voisin de la neutralité ( $\text{pH} > 5$ ):

dans ce milieu, le proton n'intervient plus directement comme oxydant, puisque le courant d'addition  $i_a$  est d'autant plus élevé que le pH est plus grand. D'autre part, l'action oxydante de  $\text{O}_2$  et de Fe (III) est beaucoup moins nette que celle du proton, par le simple fait qu'elle est beaucoup plus difficile à étudier. Toutefois, les expériences que nous avons effectuées, ainsi que le fait que les ions  $\text{OH}^-$ , Fe (II), et Fe (III), et l'oxygène sont dépendants les uns des autres, nous ont conduit à l'hypothèse suivante:

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

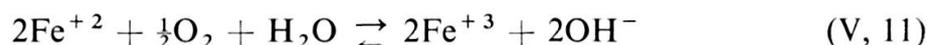


déjà mise en évidence par Jangg [10].

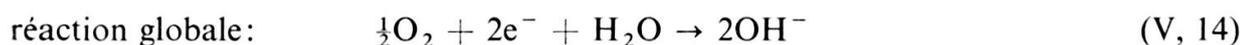
Les réactions sont alors:



et



puis



catalyseur:  $\text{Fe}_{des}^0$ .

Nous n'essayerons pas de démontrer de manière plus approfondie la validité de cette hypothèse. En effet, il nous suffit, pour le but analytique que nous recherchons, de savoir s'il existe ou non une oxydation du  $\text{Fe}^0$  à l'électrode et il semble bien que ce soit le cas.

### III. INFLUENCE DES OXYDANTS CHIMIQUES DE LA SOLUTION SUR LE PIC D'OXYDATION DU $\text{Fe}^0$ EN POLAROGRAPHIE INVERSE

#### III.1. *Mise en évidence de l'oxydation du $\text{Fe}^0$ déposé à l'électrode*

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

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

Pour l'étude de l'action de ce corps, nous avons procédé comme au chapitre V.II.2, c'est-à-dire que l'oxygène a été chassé aussi complètement que possible par un barbotage prolongé d'azote, puis nous avons laissé pénétrer l'oxygène lentement, en maintenant un faible courant d'azote au-dessus de la solution. Nous avons constaté qu'en opérant de cette manière, l' $\text{O}_2$  atmosphérique pouvait encore pénétrer dans la cellule de mesure, mais de manière très lente. L'allure des pics d'oxydation enregistrés après différentes durées de pénétration de l'oxygène sont donnés à la figure 36 qui montre une forte diminution du pic pouvant aller jusqu'à 50% de la hauteur initiale. Une polarographie inverse effectuée après avoir fait barboter un courant d'azote pour éliminer l'oxygène ayant pénétré dans la cellule durant les trois heures de l'expérience, a fait apparaître un pic dont la hauteur représente 84% de la hauteur du pic initial. Ceci prouve que la diminution du pic de dissolution, c'est-à-dire l'oxydation effectuée par l'oxygène dissous, a porté, en définitive, en

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

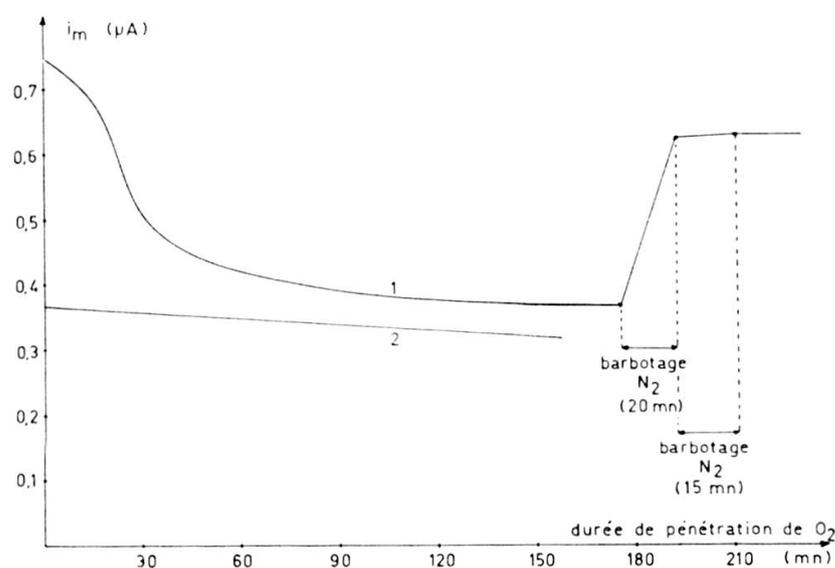


FIG. 36. — Influence de l'oxygène dissous sur la hauteur des pics de dissolution du Fe (1) et du Zn (2).

Conditions opératoires :

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

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

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

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

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

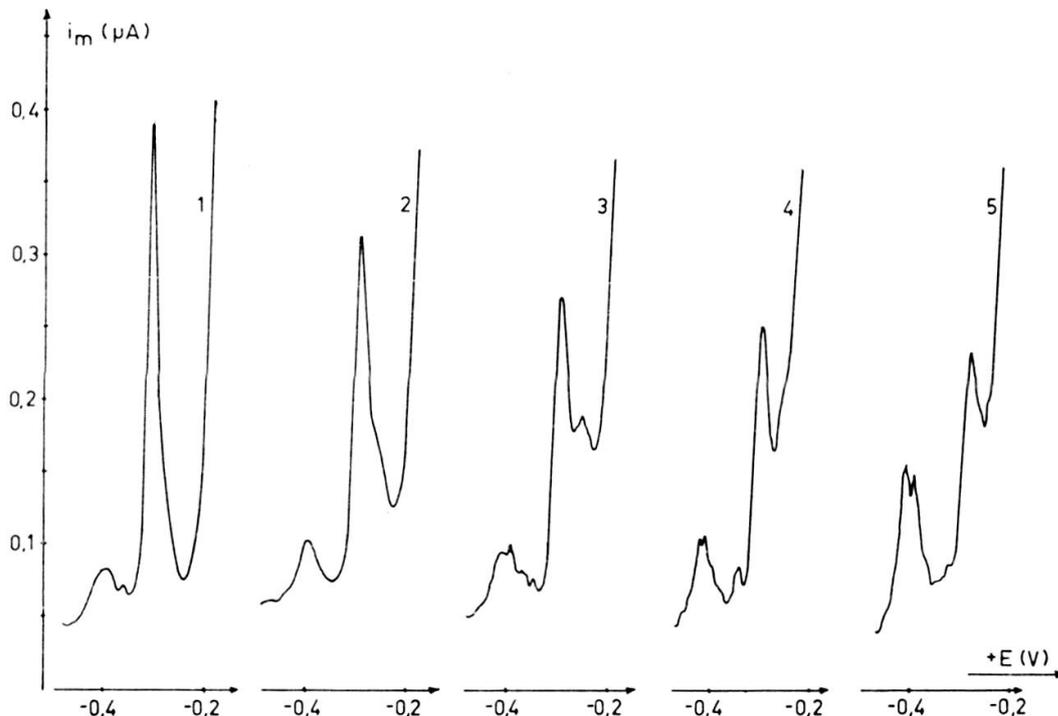


FIG. 37. — Influence de la durée d'attente entre la préélectrolyse et la dissolution.

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

Electrolyte: KSCN 2 M	1. 0 mn
pH: 6,0	2. 1 mn
(Fe <sup>+2</sup> ): $3,6 \cdot 10^{-6}$ M	3. 2 mn
Préélectrolyse: 5 mn à $-1,5$ V	4. 5 mn
	5. 10 mn

### III.1.3. Influence d'impuretés métalliques

Nous avons étudié l'effet de traces de métaux, de pouvoirs oxydants différents, vis-à-vis du Fe<sup>0</sup>. Plusieurs des éléments choisis étant complexés en milieu KSCN 2 M, nous avons calculé leur potentiel normal apparent,  $E'_0$ , par la formule [21]:

$$E'_0 = E_0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \log \alpha_{SCN}^{Me}$$

$\alpha_{SCN}^{Me}$  représente le rapport des concentrations de Me<sup>+n</sup> complexé et de Me<sup>+n</sup> non complexé et s'exprime dans ce cas par la relation [21]:

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

Le tableau V qui résume les résultats de ces calculs montre que les éléments étudiés peuvent se scinder en deux groupes, les éléments dont le potentiel normal apparent est plus faible que celui du couple  $\text{Fe}^0/\text{Fe}(\text{II})$ , et ceux pour qui ce potentiel est plus élevé.

TABLEAU V

*Pouvoir oxydant de différents ions métalliques vis-à-vis du fer*

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

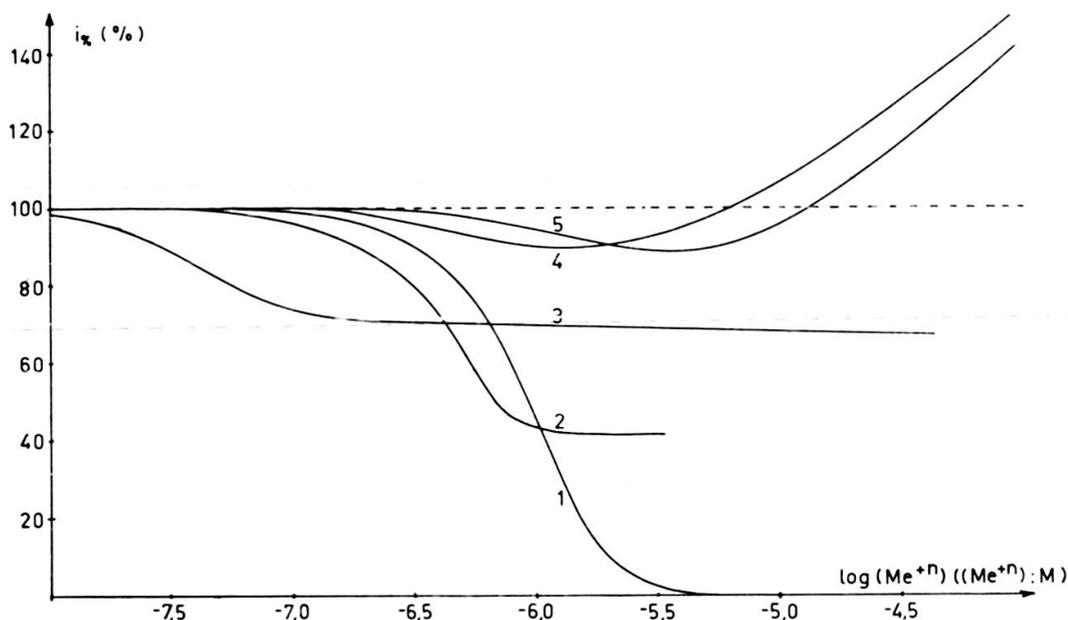


FIG. 38. — Influence de divers ions métalliques sur la hauteur du pic de dissolution du fer.

Conditions opératoires:

Electrolyte:  $\text{KSCN } 2 \text{ M}$

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

$v$ :  $20 \text{ mV/s}$

Température:  $20^\circ\text{C}$ .

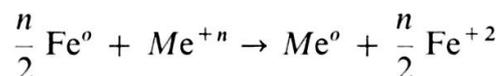
$$i_{\%}^0 = \frac{i_m \text{ en présence de } \text{Me}^{+n}}{i_m \text{ en l'absence de } \text{Me}^{+n}} \times 100.$$

1.  $\text{Cu}^{+2}$   
2.  $\text{Pb}^{+2}$

3.  $\text{Tl}^+$   
4.  $\text{Zn}^{+2}$

5.  $\text{Mn}^{+2}$

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



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

Par contre, les métaux moins nobles que le fer, tels que Mn et Zn, produisent un accroissement de la hauteur du pic d'oxydation ce qui peut s'expliquer par une sorte de protection anodique. En l'absence de métaux moins nobles, un certain pourcentage de  $\text{Fe}^0$  est réoxydé en  $\text{Fe}^{+2}$ . En présence de Zn ou de Mn, par contre, ce pourcentage diminue, ces deux métaux ayant plus d'affinité que le fer pour les oxydants de la solution. Mais le fer, situé en surface de l'électrode, se trouve sous une forme qui lui permet de réagir beaucoup plus facilement avec les oxydants que ce n'est le cas pour Zn ou Mn qui eux sont amalgamés. Aussi faut-il que ceux-ci dépassent une certaine concentration limite, dans l'électrode, pour que leur oxydation devienne prépondérante.

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

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

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

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

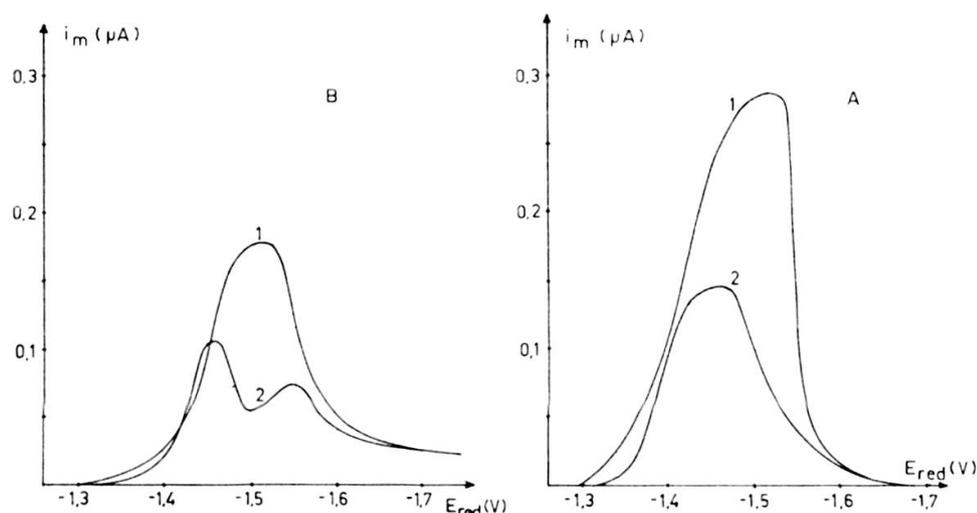


FIG. 39. — Influence de la désoxygénation de la solution sur la courbe  $i^m = f(E_{red})$ .

Conditions opératoires:

Electrolyte: KSCN 2 M  
 pH: 7,5  
 Surface de l'électrode:  $0,86 \text{ mm}^2$   
 Température:  $20^\circ\text{C}$   
 Préélectrolyse: 2 mn  
 ( $\text{Fe}^{+2}$ ):  $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

A:  $v = 25 \text{ mV/s}$

A, 1: barbotage  $\text{N}_2 = 3 \text{ h}$

A, 2: barbotage  $\text{N}_2 = 20 \text{ mn}$

B:  $v = 2,5 \text{ mV/s}$

B, 1: barbotage  $\text{N}_2 = 3 \text{ h}$

B, 2: barbotage  $\text{N}_2 = 20 \text{ mn}$

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