

INFLUENCE DE L'ADSORPTION ET DE L'ORIENTATION  
DES MOLECULES DE DEPOLARISANT  
SUR LES CARACTERISTIQUES CINETIQUES  
OU THERMODYNAMIQUES DE LA REACTION  
ELECTROCHIMIQUE

E. LAVIRON

*Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S.,  
Faculté des Sciences, 21 Dijon, France*

Manuscript reçu le 18 juin 1970

On présente un traitement mathématique, en polarographie classique, des courants d'adsorption de Brdička (réaction électrochimique réversible), dans le cas où les formes Ox et Red sont toutes deux fortement adsorbées. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les données théoriques. Lorsque la réaction est irréversible, une forte adsorption du dépolarisant pourrait conduire à une postvague, bien que l'on n'ait pu jusqu'ici observer ce cas expérimentalement à cause de phénomènes d'autoinhibition.

En voltammétrie à variation linéaire de tension, les expressions théoriques obtenues dans le cas de Brdička permettent de rendre compte des résultats expérimentaux: symétrie du pic, variation linéaire du courant de pic  $i_p$  avec la vitesse de balayage  $v$ , égalité du potentiel de pic des pics anodique et cathodique.

Pour une réaction totalement irréversible, avec forte adsorption du dépolarisant, et lorsque le film du dépolarisant n'est pas compact, les expressions obtenues rendent parfaitement compte des résultats expérimentaux: asymétrie du pic, variation linéaire de  $i_p$  et logarithmique de  $E_p$  en fonction de  $v$ . Lorsque le film est compact, le pic est anormal: il est très aigu et étroit, et  $E_p$  devient plus négatif (dans le cas d'une réduction). Cette plus grande difficulté de réduction est sans doute provoquée par des interactions entre les molécules.

Dans une série d'articles fondamentaux, Brdička<sup>1,2</sup> a, dès 1942, ouvert la voie à une étude des phénomènes d'adsorption intervenant en polarographie, en présentant l'interprétation des prévalgues et des postvalgues obtenues dans le cas de réactions électrochimiques réversibles (type réduction du bleu de méthylène ou de la riboflavine).

Des résultats de Brdička et de l'ensemble de divers travaux effectués depuis cette date<sup>3-11,19,20,22</sup>, il ressort que l'influence de l'adsorption du dépolarisant ou d'un produit de la réaction peut se manifester principalement de trois manières: a) L'adsorption peut avoir pour conséquence de favoriser ou de défavoriser la réaction électrochimique. Dans le cas d'une réaction réversible, Brdička a montré<sup>1,2</sup> que si le produit de la réaction est seul adsorbé ou plus fortement adsorbé que le dépolarisant, la réaction devient plus facile: on observe une prévalgue; dans le cas contraire, la réaction devient plus difficile, on obtient une postvalgue. Si la réaction est totalement irréversible, seule l'adsorption du dépolarisant peut jouer un rôle. b) L'adsorption du dépolarisant peut s'accompagner d'une protonation en surface (courants cinétiques de sur-

face). Ce type de courants a été étudié en détail, théoriquement et expérimentalement, par Mairanovskii<sup>3</sup>. c) La présence d'un film constitué soit par le dépolarisant, soit par le produit final de la réaction électrochimique, soit par un produit intermédiaire peut diminuer ou augmenter la vitesse de la réaction électrochimique: on parle alors de phénomènes d'autoinhibition ou d'autocatalyse<sup>4-11</sup>; ils sont analogues aux phénomènes provoqués par un film de substance étrangère adsorbable non électroactive sur la réaction de décharge d'un dépolarisant<sup>12</sup>.

Le travail exposé dans cet article se limite à l'étude du cas *a*, c'est-à-dire à l'étude de l'influence de l'adsorption de la molécule de dépolarisant ou du produit de la réaction sur la réduction ou l'oxydation, en polarographie classique et en voltamétrie à variation linéaire de tension.

## POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

### *Processus Réversibles*

On peut obtenir l'équation du courant dans les conditions suivantes<sup>13</sup> (nous traiterons le cas d'une réduction, Ox étant seul en solution, le cas d'une oxydation pouvant facilement s'en déduire): a) Les formes Ox et Red sont toutes deux fortement adsorbables. b) La vitesse d'adsorption est assez grande pour ne pas être une cause de limitation du courant. c) Du fait de la grande adsorbabilité, les molécules de Ox s'adsorbent pratiquement toutes dès leur arrivée tant que la surface de l'électrode n'est pas totalement recouverte (film non compact). Cette condition est donc valable pour  $t < t_m$ ,  $t_m$  désignant le temps au bout duquel le film qui peut être un film de Red, un film de Ox, ou un film mixte de Red et Ox, devient compact. Il en résulte que la concentration en forme Ox en solution au voisinage de l'électrode  $C_O(0, t)$  reste voisine de zéro pour  $t < t_m$ ; le flux de Ox à la surface est donc maximal, et la diffusion des molécules se fait dans des conditions correspondant à celles de l'équation d'Ilkovič. d) Red étant très adsorbé, le flux de Red à la surface est pratiquement nul tant que  $t < t_m$ : la plupart des molécules restent adsorbées,  $C_R(0, t) \simeq 0$ . e) L'équation de Nernst est applicable à  $C_O(0, t)$  et  $C_R(0, t)$

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \theta = \exp \left[ \frac{(nF)}{RT} (E - E^0) \right].$$

Il résulte des conditions *c* et *d* qu'à chaque instant, pour  $t < t_m$ , la somme des concentrations superficielles  $\Gamma_O$  et  $\Gamma_R$  est donnée par l'équation de Koryta<sup>14</sup>:

$$\Gamma_O + \Gamma_R = 0,74CD^{1/2}t^{1/2};$$

à l'instant  $t_m$ , on a (voir la définition de  $\Gamma_m$  à la fin de l'article);

$$\Gamma_m = 0,74CD^{1/2}t_m^{1/2}. \quad (1)$$

On a d'autre part:

$$nFA\Gamma_R = \int_0^t i dt.$$

On suppose enfin que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir:

$$\Gamma_O = \Gamma_m \frac{b_O C_O(0, t)}{1 + b_O C_O(0, t) + b_R C_R(0, t)},$$

$$\Gamma_R = \Gamma_m \frac{b_R C_R(0, t)}{1 + b_O C_O(0, t) + b_R C_R(0, t)}.$$

Lorsque  $t > t_m$  (film compact), le courant est limité par la vitesse d'accroissement de la goutte<sup>1,2</sup> et par la valeur du potentiel appliqué. Il y a réhomogénéisation en Ox et Red au voisinage de l'électrode et les conditions deviennent plus complexes. Cependant, une discussion détaillée<sup>13</sup> permet de montrer que l'on peut encore calculer  $i$  en supposant  $\Gamma_O + \Gamma_R = \Gamma_m$ .  $\Gamma_O$  et  $\Gamma_R$  sont alors constants et  $i$  est donné par:

$$i = nFA\Gamma_R(dA/dt).$$

*Prévague.* Lorsque Red est plus fortement adsorbé que Ox,  $b_R \gg b_O$ ; la résolution des équations conduit aux expressions<sup>13</sup>: (avec  $b = b_O/b_R$ )

$$t < t_m \quad i = 7,08 \cdot 10^4 \frac{nm^{2/3} D^{1/2} C t^{1/6}}{1 + b\theta}, \quad (2)$$

$$t > t_m \quad i = 5,47 \cdot 10^4 \frac{nm^{2/3} \Gamma_m t^{-1/3}}{1 + b\theta}, \quad (3)$$

qui peuvent s'écrire, compte tenu de (1):

$$t < t_m \quad i = 5,47 \cdot 10^4 \frac{nm^{2/3} \Gamma_m}{t_m^{1/3}} \frac{1,75}{1 + b\theta} \left(\frac{t}{t_m}\right)^{1/6}, \quad (4)$$

$$t > t_m \quad i = 5,47 \cdot 10^4 \frac{nm^{2/3} \Gamma_m}{t_m^{1/3}} \frac{1}{1 + b\theta} \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1/3}. \quad (5)$$

La variation de  $i$  pour diverses valeurs du potentiel est donnée par la figure 1.

*Postvague.* Ce cas se produit si  $b_O \gg b_R$ ; on obtient alors l'expression de  $i$  le long de la postvague<sup>13</sup>. Pour  $t < t_m$ , le courant est encore donné par l'expression (2) ou (4). Pour  $t > t_m$ , on obtient:

$$i = 7,08 \cdot 10^4 nm^{2/3} D^{1/2} C t^{1/6} - 5,47 \cdot 10^4 nm^{2/3} \Gamma_m t^{-1/3} [b\theta / (1 + b\theta)] \quad (6)$$

ou

$$i = 5,47 \cdot 10^4 \frac{nm^{2/3} \Gamma_m}{t_m^{1/3}} \left[ 1,75(t/t_m)^{1/6} - \frac{b\theta}{1 + b\theta} (t/t_m)^{-1/3} \right]. \quad (7)$$

La figure 2 donne la variation théorique de  $i$ . Les courbes  $i = f(t)$  doivent présenter en ce cas une allure typique: en effet, tant que l'on reste sur le plateau de la vague „normale“, avant la postvague (ce qui correspond, dans les équations (6) et (7) à  $\theta \rightarrow \infty$  ou  $E \rightarrow \infty$ ),  $Ox$  s'adsorbe sans se réduire jusqu'au temps  $t_m$  où le film devient compact; puis un courant passe brusquement, qui est dû à la réduction à travers le film (courbe 1, fig. 2).

Sur la montée de la vague „normale“, il est difficile de calculer  $i$ , car après  $t_m$ ,  $C_O(0, t)$  et  $C_R(0, t)$  sont difficiles à évaluer à cause du phénomène de réhomogénéisation; cependant la réduction partielle des molécules parvenant à l'électrode doit conduire sensiblement aux courbes indiquées en pointillé sur la figure 2 (voir<sup>15</sup>).

Les exemples de prévagues sont assez nombreux et les courbes  $i = f(t)$  ont déjà été étudiées en détail dans un cas<sup>13</sup>. En revanche, les postvagues sont plus rares, et les courbes  $i = f(t)$  n'ont guère fait l'objet d'études expérimentales (voir cependant ref.<sup>16</sup>).

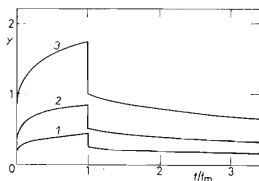


FIG. 1

Courbes Théoriques Courant-Temps le Long de la Prévague

Courbes  $y = 1,75 (t/t_m)^{1/6} / (1 + b\theta)$  pour  $t < t_m$  et  $y = (t/t_m)^{-1/3} / (1 + b\theta)$  pour  $t > t_m$ .  $1b\theta = 3$  (potentiel de quart de vague de la prévague);  $2b\theta = 1$  (potentiel de demi-vague de la prévague);  $3b\theta = 0$  (sommet de la prévague).

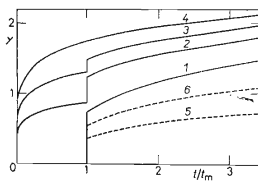


FIG. 2

Courbes Théoriques Courant-Temps dans le Cas d'une Postvague

Courbes  $y = 1,75 (t/t_m)^{1/6} / (1 + b\theta)$  pour  $t < t_m$  et  $y = 1,75 (t/t_m)^{1/6} - [b\theta / (1 + b\theta)] \cdot (t/t_m)^{-1/3}$  pour  $t > t_m$ . En trait plein: courant le long de la postvague.  $1b\theta \rightarrow +\infty$  (plateau de la vague normale, avant la postvague);  $2b\theta = 1$  (potentiel de demi-vague de la postvague);  $3b\theta = 1/3$  (potentiel de trois-quart de vague de la postvague);  $4b\theta = 0$  sommet de la postvague. En pointillé: courant approximatif le long de la vague normale. 5 potentiel de demi-vague de la vague normale; 6 potentiel de trois quart de vague.

La figure 3\* donne l'évolution des courbes  $i = f(t)$  obtenues pour le tétraméthylthiurame disulfure. L'évolution est conforme aux prévisions de la théorie: la valeur calculée pour  $t_m$  en particulier concorde bien avec la valeur expérimentale.

*Equation de la pré vague ou de la post vague.* En courant maximum, cette équation s'écrit<sup>13</sup>:

$$E = E^0 - 2,3(RT/nF) \log (b_O/b_R) + 2,3(RT/nF) \log [(i_a - i)/i],$$

$i_a$  étant le courant limite de la pré vague ou de la post vague. La pré vague a donc la même équation qu'une vague de réduction normale. On peut montrer qu'il en est de même en courant moyen, pour une valeur donnée de  $t_m$  et du temps de chute  $\tau$ <sup>13</sup>. Le potentiel de demi-vague est dans les deux cas:

$$E_{1/2,a} = E^0 - 2,3(RT/nF) \log (b_O/b_R)$$

ce qui permet de calculer le rapport  $b_O/b_R$ .

Le cas où une seule forme, soit Ox soit Red, est adsorbée n'a été résolu de façon rigoureuse que dans le cas d'un isotherme linéaire et de la diffusion linéaire semi-infinie; les résultats, qui seront publiés prochainement<sup>15</sup>, peuvent cependant être utilisés pour estimer semi-quantitativement les courbes obtenues pour l'électrode à goutte, et permettent également de légitimer le traitement mathématique présenté plus haut.

Rappelons enfin que les phénomènes d'autoinhibition par le produit final de la réaction électrochimique conduisent souvent à des vagues semblables aux pré vagues d'adsorption de Brdička<sup>4-7</sup>, bien que le mécanisme de leur formation soit différent. Dans le cas d'une réaction inhibée réversible, la forme des courbes  $i = f(t)$  peut être même identique à celles obtenues dans le cas d'une pré vague de Brdička<sup>18</sup>, ce qui peut poser le problème de la distinction entre les deux types de phénomènes.

### *Processus Totalement Irréversibles*

L'adsorption de la forme finale, si on exclut le cas où il y a autoinhibition, ne peut alors avoir aucune influence sur la réaction électrochimique.

L'adsorption du dépolarisant peut avoir plusieurs conséquences:

a) Si la réduction (ou l'oxydation) du dépolarisant devient plus difficile du fait de son adsorption, on peut théoriquement obtenir une post vague (fig.4). Il ne semble pas cependant que l'on connaisse d'exemple expérimental correspondant: on a pu mettre en évidence une plus grande difficulté de réduction due à l'adsorption du dépolarisant (voir par exemple réf.<sup>9</sup>, fig. 8 et 3\*), mais dans tous les cas examinés jusqu'ici, il y a en même temps apparition de phénomènes d'autoinhibition par le dé-

\* Voir annexe p. 368.

polarisant lui-même<sup>4,5,9,11</sup>, phénomènes qui ne permettent pas l'observation d'une postvague (*cf.* paragraphe *c* suivant).

*b)* On peut faire l'hypothèse que l'adsorption du dépolarisant peut faciliter la réduction<sup>17</sup> (ou l'oxydation); il ne semble pas cependant que les résultats expérimentaux obtenus permettent de vérifier de façon nette cette hypothèse.

*c)* On rencontre souvent des phénomènes d'autoinhibition, qui ont fait l'objet d'études détaillées<sup>4,5,9,11</sup>: la réduction devenue plus difficile des molécules adsorbées s'accompagne d'une inhibition par le film de dépolarisant, inhibition qui ne cesse que lors de la réduction du film (fig. 4).

*d)* En principe, les courbes  $i = f(t)$  devraient présenter, au pied de la vague, et en l'absence d'inhibition, une forme caractéristique<sup>15</sup>.



FIG. 4

Polarogrammes Schématiques dans le Cas d'une Réaction Irréversible avec Adsorption du Dépolarisant

1 Vague normale; 2 formation d'une postvague; 3 polarogramme résultant d'une inhibition par le dépolarisant.

### VOLTAMMETRIE A VARIATION LINEAIRE DE TENSION

Cette méthode est a priori avantageuse lorsqu'il y a adsorption du dépolarisant. En effet, pendant un certain temps (temps de retard  $t_1$ ), on applique un certain potentiel (potentiel initial  $E_i$ ) choisi de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction électrochimique. Si ce potentiel est choisi convenablement le dépolarisant s'adsorbe pendant tout le temps  $t_1$ . Lorsqu'on effectue ensuite le balayage de tension, la réaction électrochimique concerne les molécules adsorbées. Si la concentration en solution est faible et la vitesse du balayage de potentiel  $v$  assez rapide, le courant donné par la réduction ou l'oxydation des molécules qui atteignent la surface par diffusion durant le balayage peut être négligé vis à vis du courant qui est dû aux molécules adsorbées. En pratique, des vitesses de l'ordre de 0,1 V/s sont déjà suffisantes. On désignera le pic obtenu sous le nom de *pic d'adsorption*.

Lorsque la concentration en solution devient plus grande, le raisonnement précédent n'est plus applicable et on obtient, confondu ou non avec le pic d'adsorption, un nouveau pic dû aux molécules qui parviennent à la surface par diffusion. Ce pic, théoriquement différent d'un pic de diffusion normal, en présente toutefois pratiquement les caractéristiques<sup>19</sup>; nous le désignerons sous le nom de *pic de diffusion*.

FIG. 3

Courbes  $i = f(t)$  du Tétraméthylthiurame Disulfure

pH 6,8, éthanol 50%,  $C = 1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Première et deuxième goutte. Une division horizontale: une seconde; une division verticale: 0,1  $\mu$ A.  $m = 2,10$  mg/s. Potentiels (V), de bas en haut: -0,360; -0,405; -0,425; -0,450; -0,465; -0,515; -0,565.

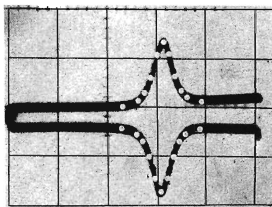
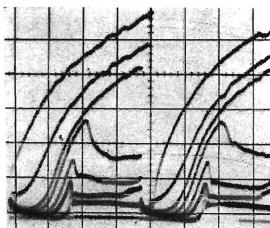


FIG. 5

Pic d'Adsorption de la Benzo(c)cinnoline

$C = 4,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l; pH 11; solution à 10% d'éthanol.  $v = 0,25$  V/s;  $t_1 = 8$  s;  $m = 0,219$  mg/s. Echelles, une division représente: courants 0,2  $\mu$ A; potentiels 0,1 V. Les points représentent les valeurs théoriques (équation (8)), calculées avec  $A = 1,36 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>;  $n = 2$ ;  $v = 0,25$  V/s;  $\Gamma_0(t_1) = 2,0 \cdot 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup> (cette valeur de  $\Gamma_0(t_1)$  a été obtenue par intégration graphique de la courbe expérimentale).

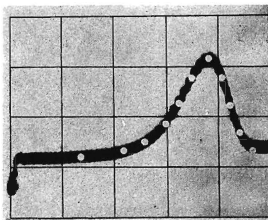


FIG. 6

Pic d'Adsorption du *trans*-Di(pyridyl-4',4'')-1,2-éthylène

$C = 0,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; solution aqueuse.  $v = 0,25$  V/s;  $t_1 = 8$  s;  $m = 0,219$  mg/s. Echelles, une division représente: courants 0,1  $\mu$ A; potentiels 0,05 V. Les points représentent les valeurs théoriques (équation (9)), calculées avec:  $A = 1,34 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>;  $n = 2$ ;  $\alpha n_2 = 1,20$ ;  $v = 0,25$  V/s;  $\Gamma(t_1) = 1,62 \cdot 10^{-11}$  (cette valeur a été obtenue par intégration graphique de la courbe expérimentale).

*Réaction Réversible*

Lorsque les deux formes sont fortement adsorbées, on obtient l'équation du pic d'adsorption à partir d'hypothèses analogues à celles faites en polarographie classique.

Si on désigne par  $\Gamma_0(t_1)$  la concentration superficielle en dépolarisant au temps  $t_1$  et si  $v$  est assez grand, il résulte de ce qui a été dit plus haut qu'à chaque instant au cours du balayage on a:  $\Gamma_O + \Gamma_R = \Gamma(t_1)$  (la somme des concentrations superficielles  $\Gamma_O$  et  $\Gamma_R$  est constante).

On a d'autre part:

$$nFA(\Gamma_0(t_1) - \Gamma_0) = \int_0^{t_1} i dt.$$

Si on suppose encore que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir, on obtient<sup>20</sup> (cas d'une réduction):

$$i = 3,76 \cdot 10^6 An^2 v \Gamma_0(t_1) [b\Theta/(1 + b\Theta)^2] \quad (8)$$

avec

$$b\Theta = \frac{b_O \Theta}{b_R} = \exp \frac{nF}{RT} \left( E - E^0 + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{b_O}{b_R} \right).$$

La fonction  $b\Theta/(1 + b\Theta)^2$  se déduit de la fonction

$$G = \exp \left( \frac{nF}{RT} E \right) / \left[ 1 + \exp \left( \frac{nF}{RT} E \right) \right]^2$$

par une translation d'amplitude  $E^0 - (RT/nF) \log_e (b_O/b_R)$ .

En cherchant le maximum de la fonction  $\Theta/(1 + \Theta)^2$ , on obtient aisément le potentiel de pic (pour  $b\Theta = 1$ ):

$$E_p = E^0 - 2,3(RT/nF) \log (b_O/b_R),$$

d'où le courant de pic (à 25°C):

$$i_p = 9,40 \cdot 10^5 An^2 v \Gamma_0(t_1).$$

On peut calculer de la même façon l'équation du pic d'oxydation; on obtient le même équation que pour le pic de réduction,  $\Gamma_O(t_1)$  étant remplacé par  $\Gamma_R(t_1)$ .

L'étude de la fonction  $G$  montre que le pic est symétrique par rapport à un axe vertical<sup>20</sup>. D'autre part, l'identité des expressions pour les pics de réduction et d'oxydation montre que le potentiel de pic de réduction et celui du pic d'oxydation sont



égaux, au contraire de ce que l'on observe pour les pics de diffusion<sup>21</sup>. La largeur  $\Delta$  du pic à mi-hauteur est égale à  $\Delta = 90,6/n$  (mV).

La figure 5\* donne le pic obtenu pour le cas de la benzo(c)cinnoline; la comparaison avec les données théoriques est très satisfaisante. La benzo(c)cinnoline ne donne ni pré vague ni post vague, Ox et Red étant à peu près également adsorbables.

Lorsque le film devient compact, on note souvent l'apparition d'anomalies<sup>20</sup> qui sont peut être liées à des changements d'orientation de molécules ou de compacité du film.

En conclusion, la méthode permet d'étudier plus facilement qu'en polarographie classique la réversibilité de la réaction; un autre avantage est la mise en évidence de l'adsorption dans les cas sans doute assez nombreux où il n'y a ni pré vague ni post vague à cause de l'adsorption à peu près égale de deux formes. La courbe  $i_p = f(C)$  possède d'ailleurs en ce cas une forme caractéristique<sup>19</sup> et se compose de deux segments de droite qui se joignent lorsque la concentration correspond à la formation d'un film compact.

### Réaction Irréversible

L'équation du pic peut se calculer, en tenant compte des remarques générales faites plus haut au sujet de la voltammétrie, et avec les mêmes hypothèses que précédemment: adsorbabilité très grande, vitesse d'adsorption très rapide.  $i$  est donné par (réduction):

$$i = nFAk\Gamma_0,$$

d'autre part:

$$nFA(\Gamma(t_1) - \Gamma_0) = \int_0^{t_1} i dt,$$

on obtient l'expression<sup>22</sup>:

$$i = 3,76 \cdot 10^6 n(\alpha n_a) Av\Gamma(t_1) \exp(-aE + b) \exp[-\exp(-aE + b)] \quad (9)$$

avec  $a = (\alpha n_a F/RT)$  et  $b = \log_e(k_0/av)$ .

$E$  est le potentiel mesuré par rapport au potentiel initial  $E_i$ .

Un changement de  $k_0/v$  ne provoque qu'une translation de la courbe, dont la forme est ainsi donnée par la fonction:

$$G = \exp\left(-\frac{\alpha n_a F}{RT} E\right) \exp\left[-\exp\left(-\frac{\alpha n_a F}{RT} E\right)\right].$$

\* Voir annexe p. 368.

La largeur  $\Delta$  du pic à mi-hauteur est égale à  $\Delta = 62,5\alpha n_{\alpha} \text{ (mV)}$ , et le pic est dissymétrique<sup>22</sup>.

Le potentiel de pic s'obtient facilement en recherchant le maximum de  $i$ :

$$E_p = 2,3(RT/\alpha n_{\alpha} F) \log (RT/\alpha n_{\alpha} F) (k_0/v),$$

d'où le courant de pic (à 25°C):

$$i_p = 1,38 \cdot 10^6 n (\alpha n_{\alpha}) A v \Gamma(t_1).$$

Lorsque le film de dépolarisant n'est pas compact, cette équation rend très bien compte des résultats expérimentaux. La figure 6\* permet de comparer la courbe expérimentale obtenue dans le cas du *trans*-di(pyridyl-4',4'')-1,2-éthylène avec la courbe théorique; la concordance est très satisfaisante. De même, la variation de  $i_p$  et de  $E_p$  avec  $v$  suivent bien les lois prédites<sup>22</sup>.

Lorsque le pic devient compact, on constate souvent que le pic d'adsorption prend une forme anormale: il est beaucoup plus haut et étroit que ne le voudrait la théorie.

Un exemple particulièrement typique est présenté par le *trans*-di(pyridyl-4',4'')-1,2-éthylène<sup>19</sup> pour lequel le pic d'adsorption  $C_1$  est toujours bien défini et séparé du pic de diffusion (fig. 7).  $A_1$  est un pic de réarrangement,  $B_1$  correspond à la réduction à travers le film de dépolarisant<sup>9</sup> (pic de diffusion). Par intégration graphique de la

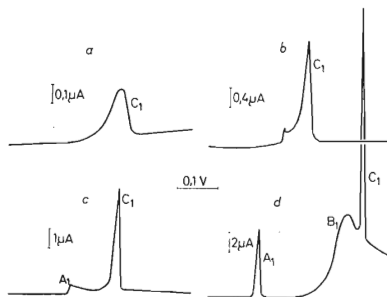


FIG. 7

Pics du *trans*-Di(pyridyl-4',4'')-1,2 éthylène en Voltammétrie à Balayage Linéaire de Tension

$E_1 = -0,55 \text{ V}$ ;  $t_1 = 8 \text{ s}$ ;  $v = 0,1 \text{ V/s}$ ;  $m = 0,257 \cdot 10^{-3} \text{ g/s}$ . pH 6,6 (tampon Britton-Robinson).  $a C = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $b C = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $c C = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $d C = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

\* Voir annexe p. 368.

surface du pic  $C_1$ , on peut calculer la valeur de  $\Gamma(t_1)$  (fig. 8). La figure 9 donne la variation du potentiel du pic  $C_1$ .

On peut, sur le graphique 8, distinguer trois zones de concentration: *zone 1*,  $C < 2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Le pic présente la forme normale prévue par la théorie; sa largeur  $\Delta$  à mi-hauteur est égale à 50 mV environ, ce qui correspond à une valeur raisonnable de 1,25 pour  $\alpha n_a (n_a = 2)$ . Dans cette zone de concentration, la valeur expérimentale de  $\Gamma(t_1)$  est égale à la valeur calculée à partir de la formule de Koryta<sup>14</sup>:

$$\Gamma(t_1) = 0,74D^{1/2}Ct_1^{1/2}, \quad (10)$$

qui a été établie dans l'hypothèse que toutes les molécules s'adsorbent au fur et à mesure de leur arrivée et que la diffusion seule limite le processus. La molécule, dont l'ensemble se trouve à peu près dans le même plan, peut être adsorbée à plat sur l'électrode par suite d'une interaction des électrons  $\pi$  avec le mercure<sup>23-24</sup>. Etant donné que la molécule doit se protoniser préalablement à la réduction, et passer à l'état de dication, ce type d'orientation peut s'observer dans un domaine de potentiel assez large<sup>24</sup>; il est cependant difficile de déterminer l'orientation exacte lors de la réduction. La concentration superficielle maximale calculée pour une orientation plane et pour une surface moléculaire de  $90 \text{ \AA}^2$  étant égale à  $\Gamma_{m,p} = 1,8 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>,  $\Gamma$  est donc de toute manière inférieur à sa valeur maximale dans la zone 1; le film n'est pas compact.

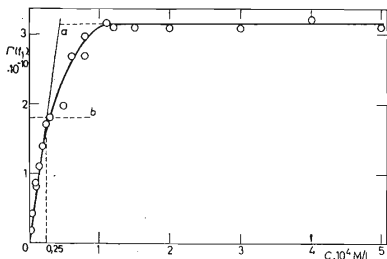


FIG. 8

Variation de  $\Gamma(t_1) = f(C)$

Conditions expérimentales de la figure 7. *a* Droite théorique calculée au moyen de la formule de Koryta avec  $D = 8,1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s et  $t_1 = 10,5$  s (8 s + 2,5 s nécessaires pour atteindre le potentiel de pic); *b* concentration superficielle maximale correspondant à une orientation plane des molécules.

*Zone 2.* Dans cette zone, pour  $2,5 \cdot 10^{-5} < C < 10^{-4}$  mol/l, la valeur de  $\Gamma(t_1)$  est inférieure à la valeur calculée par la formule de Koryta. Toutes les molécules qui parviennent à l'électrode ne s'adsorbent donc pas. Le fait que la divergence entre valeurs théoriques et expérimentales commence dès que  $\Gamma > \Gamma_{m,p}$  est d'ailleurs en faveur d'une adsorption plane dans la zone 1.

Dans la zone 2, l'orientation est donc nécessairement oblique et les molécules sont assez proches l'une de l'autre; le pic de réduction est anormal (fig. 7b et c); le potentiel de pic reste le même mais le pic est plus étroit et le courant de réduction (courant au pied du pic) apparaît donc à des potentiels plus négatifs. Dans cette zone, la réduction devient donc légèrement plus difficile, ce qui peut être provoqué par la nouvelle orientation des molécules, par l'encombrement de l'électrode ou par l'existence d'interactions entre les molécules (*cf.* plus loin).

*Zone 3.* Dans cette zone,  $\Gamma$  atteint une valeur constante maximale  $\Gamma_m = 3,16 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, qui correspond à une surface de 52 Å<sup>2</sup> pour une molécule, cette surface étant deux fois plus grande que pour la pyridine et ses dérivés méthylés<sup>25</sup> qui sont adsorbés perpendiculairement<sup>26</sup>. Ce résultat permet de conclure à une adsorption perpendiculaire, la molécule étant d'autre part disposée suivant sa longueur et non pas debout (une adsorption debout correspondrait à une surface occupée du même ordre que pour la pyridine et non pas deux fois plus grande; elle conduirait en outre à mettre un des azotes présents aux extrémités de la molécule en contact avec le mercure, ce qui est peu probable<sup>26</sup>); il permet également de conclure que le film est compact.

Dans cette zone, le pic présente des caractéristiques très particulières (fig. 7d): il est extrêmement aigu, très étroit, et le potentiel de pic  $E_p$  est devenu beaucoup plus négatif (fig. 9). Le déplacement soudain de  $E_p$  montre que la réduction devient brusquement plus difficile lorsque  $C$  excède  $10^{-4}$  mol/l: la plus grande difficulté de réduction due à l'adsorption des molécules de dépolarisant (*cf.* plus haut, polarographie

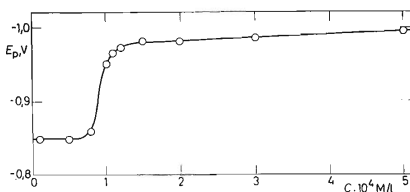


FIG. 9

Variation du Potentiel du Pic d'Adsorption  $C_1$

classique, paragraphe *a* et référence)<sup>9</sup> est donc encore accrue par le fait que le film devient compact.

Ce phénomène pourrait être dû au fait que l'orientation imposée aux molécules est défavorable à la réduction; cependant pour  $C = 8 \cdot 10^{-4}$  mol/l par exemple, l'orientation est déjà pratiquement perpendiculaire, mais le film n'est pas compact et le potentiel est encore normal. Il semble donc plutôt que la difficulté de réduction est liée à la compacité du film. Pour expliquer certains de ses résultats, Frumkin a émis l'hypothèse<sup>27</sup> que la compacité d'un film pourrait rendre la formation du complexe de transition plus difficile; le cas qu'il étudie est cependant assez différent du nôtre: le film n'est pas réduit et reste intact, les molécules servant seulement d'intermédiaire lors d'une décharge catalytique des ions hydrogène. Nous reviendrons plus loin sur ces problèmes.

La forme particulière du pic est due à un effet de déblocage: dès qu'une petite partie des molécules s'est réduite, le film de dépolarisant perd sa compacité; les conditions de la réduction sont alors analogues (*cf.* remarque à la fin de l'article) à celles existant pour  $\Gamma(t_1) < \Gamma_m$ . Au potentiel considéré, la vitesse de réduction est alors très grande et toutes les molécules se réduisent alors presque instantanément et simultanément d'où la forme du pic.

Le di(pyridyl-2',2'')-1,2 éthylène, le di(pyridyl-2',2'') acétylène ont un comportement analogue, mais moins net, car le pic  $C_1$  n'est pas distinct du pic de diffusion.

Un autre exemple est celui de l' $\alpha$ -nitrocamphre. A faible concentration, le nitrocamphre n'est pratiquement pas adsorbé et donne un pic de diffusion normal. Lorsque la concentration dépasse  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l en milieu acide, le nitrocamphre s'adsorbe et le pic  $C_1$  d'adsorption apparaît<sup>11</sup>. La figure 10 donne des exemples de pics obtenus pour une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Si le potentiel final du balayage n'est pas très négatif, le pic  $C_1$  apparaît au cours du balayage en retour (*fig. 10a*). Ce phénomène est lié à la formation d'un film mixte du nitrocamphre et de son produit de réduction<sup>11</sup>: au balayage aller quelques molécules de forme réduite obtenues

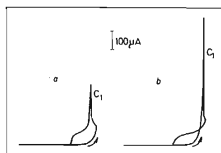


FIG. 10

Pics de 1'-Nitrocamphre

$E_i = -0,200$  V. Potentiel final: *a*  $-0,705$  V; *b*  $-0,745$  V; *C*:  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, 1N- $H_2SO_4$ .

s'adsorbent à l'électrode; ces molécules font que le film de nitrocamphre n'est plus compact, d'où apparition du pic quand la compacité du film a suffisamment diminué. Si le balayage est poursuivi plus loin, le pic  $C_1$  apparaît au cours du balayage aller. La forme du pic s'explique encore ici par un effet de déblocage.

Les résultats obtenus dans le cas de l' $\alpha$ -nitrocamphre et dans celui du *trans*-di(pyridyl-4',4'')-1,2 éthylène conduisent à la remarque suivante: dans les deux cas, le produit de la réduction est assez fortement adsorbable<sup>9,11</sup>. Lors de la réduction brutale du film compact de dépolarisant (pic  $C_1$  aigu), il y a donc formation d'un film mixte du dépolarisant et du produit de la réduction, film qui a certainement lui-même une structure assez compacte étant donné que le volume du dépolarisant et du produit de la réduction est voisin dans les deux cas. Les résultats obtenus montrent que le phénomène de déblocage a cependant lieu dans ces conditions: seule donc importe pour rendre la réduction plus difficile, la compacité du film de dépolarisant.

Ce résultat suggère l'explication suivante: la plus grande difficulté de la réduction lorsque le film de dépolarisant est compact ne proviendrait pas de la plus grande difficulté de formation du complexe de transition comme l'a envisagé Frumkin dans le cas qu'il a étudié<sup>27</sup>; elle serait due à l'existence d'interactions entre les molécules de dépolarisant lorsque celles-ci sont en contact très rapproché les unes avec les autres. L'énergie due à ces interactions augmenterait l'énergie totale à fournir lors de la réduction.

#### SYMBOLES ET UNITÉS UTILISÉS

Les indices O se rapportent à la forme Ox, les indices R à la forme Red.

Concentrations en solution (mol/cm<sup>3</sup>)

$C_O(0, t)$ ,  $C_R(0, t)$  concentration au voisinage de l'électrode

$C$  concentration au sein de la solution (concentration analytique)

Concentrations superficielles (mol/cm<sup>2</sup>)

$\Gamma_O$ ,  $\Gamma_R$  concentration à l'instant  $t$

$\Gamma_O(t_1)$ ,  $\Gamma_R(t_1)$  concentration en dépolarisant au temps  $t_1$

$\Gamma_m$  valeur maximale de  $\Gamma_O$ ,  $\Gamma_R$  ou  $\Gamma_O + \Gamma_R$  (on suppose la valeur maximale de  $\Gamma_O$  et  $\Gamma_R$  égale)

Potentiels (volt)

$E$  potentiel de l'électrode

$E^0$  potentiel standard du système réversible Red-Ox

$E_{1,2,a}$  potentiel de demi-vague de la pré vague ou de la post vague d'adsorption.

$E_p$  potentiel de pic

$E_i$  potentiel initial

$\Theta$   $\exp [(nF/RT)(E - E^0)]$

Temps (s)

$t$  temps écoulé depuis le début de l'électrolyse, ou depuis le début du balayage

$t_m$  temps au bout duquel le film devient compact

- $t_1$  temps de retard  
 $\tau$  temps de chute du capillaire

Courants (ampères)

- $i$  courant à l'instant  $t$  (polarographie) ou au potentiel  $E$  (voltammétrie)  
 $i_p$  courant de pic  
 $D$  coefficient de diffusion du dépolarisant ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $v$  vitesse de balayage ( $\text{V/s}$ )  
 $A$  aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )  
 $b_O, b_R$  coefficients d'adsorption ( $\text{cm}^3/\text{M}$ )  
 $k = k_0 \exp [(\alpha n_a FE)/RT]$  constante de vitesse de la réaction électrochimique en surface ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_0$  valeur de  $k$  au potentiel  $E_1$   
 $n, F, R, T$  on leur signification habituelle

BIBLIOGRAPHIE

1. Brdička R.: Z. Elektrochem. 48, 278 et 686 (1942).
2. Brdička R.: Ce journal 12, 522 (1947).
3. Mairanovskii S. G.: *Catalytic and Kinetic Waves in Polarography*. Plenum Press, New York 1968 (English translation).
4. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1962, 418.
5. Laviron E., Degrand C.: *Proc. IIIrd Int. Congress Polarography, Southampton 1964* (G. J. Hills, Ed.), Vol. 1, p. 337. Macmillan, Londres 1966.
6. Laviron E., Degrand C.: Bull. Soc. Chim. France 1966, 2194.
7. Degrand C., Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1968, 2233.
8. Person M., Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1968, 2669.
9. Laviron E., Riollot B.: Bull. Soc. Chim. France 1968, 5077.
10. Degrand C., Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1969, 4603.
11. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France, en cours d'impression.
12. Heyrovský J., Kůta J.: *Principles of Polarography*, p. 299. Academic Press, New-York 1966.
13. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1969, 1798.
14. Koryta J.: Ce journal 18, 206 (1953).
15. Laviron E.: Communications privées.
16. Nygård B.: Arkiv Kemi 27, 325 (1967).
17. Cisak A.: Roczniki Chem. 37, 1025 (1963).
18. Laviron E., Degrand C.: Bull. Soc. Chim. France, en cours d'impression.
19. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1970, 1637.
20. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1967 (3717).
21. Delahay P.: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, p. 120. Interscience, New York 1954.
22. Laviron E.: Bull. Soc. Chim. France 1968, 2256.
23. Gerovitch M. A.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 105, 1278 (1955).
24. Frumkin A. N., Damaskin B. B.: Pure Appl. Chem. 15, 263 (1967).
25. Nürnberg H. W., Wolff G.: Ce journal 30, 3997 (1965).
26. Gierst L.: *Thèse d'agrégation*, Bruxelles 1958; *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 294. Wiley, New York 1959.
27. Frumkin A. N.: Electrochim. Acta 9, 465 (1964).