

## DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES CINÉTIQUES DU SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ EN MILIEU HCl $10^{-2}M$ AU MOYEN D'UNE ÉLECTRODE À DISQUE TOURNANT

B. HAMROUNI\* et M. DACHRAOUI\*\*

\* Institut National de Recherche Scientifique et technique, Borj Cédria, B.P. 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie.

\*\* Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.

**RÉSUMÉ :** Les caractéristiques cinétiques d'un système électrochimique choisi  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (en milieu HCl  $10^{-2}M$ ) à savoir la constante de vitesse standard  $k_0$  et le coefficient de transfert  $\alpha$  ont été déterminés avec précision par un dispositif d'électrode à disque tournant. L'application de la théorie de Levich avec cette technique s'avère un moyen simple et pratique.

### 1. Introduction.

Dans les applications électrochimiques, l'analyste a besoin de connaître les caractéristiques cinétiques du système étudié, à savoir la constante de vitesse standard  $k_0$  et le coefficient de transfert  $\alpha$ . Ces caractéristiques sont obtenues en faisant une hypothèse sur le nombre d'électrons échangés à la surface de l'électrode. Ce nombre est, soit connu ou déterminé par les techniques appropriées comme la coulométrie. Pour accéder à  $k_0$  et  $\alpha$  par l'exploitation des courbes expérimentales intensité-potential, on fait des hypothèses cinétiques. En effet, en régime non stationnaire et avant Oldham [1], le traitement théorique n'existait que pour les deux cas limites de processus réversible ou irréversible. Le transformé d'Oldham [1] permet de s'affranchir des hypothèses cinétiques en voltampérométrie à balayage linéaire si les coefficients de diffusion des espèces électroactives sont connus. En polarographie, le travail de Koutecky [2] permet aussi d'atteindre  $\alpha$  et  $k_0$  sans faire d'hypothèse cinétique ; seulement l'exploitation de sa théorie reste lourde. Par contre, grâce à la théorie de Levich, un dispositif d'électrode à disque tournant s'avère un moyen pratique et simple pour la détermination des caractéristiques cinétiques du processus électrochimique étudié. Toutefois, des précautions mécaniques de ce dispositif [3] sont nécessaires pour avoir des résultats interprétables.

Dans la suite de ce travail, nous rappelons d'abord les notions théoriques sur lesquelles nous nous som-

mes basés et nous examinons les conditions du milieu liées au choix du système rédox étudié ; nous exposons ensuite les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

### 2. Rappels théoriques.

La théorie de la diffusion convective a connu, dans le cas d'une électrode à disque tournant, une solution particulière exacte [4]. Suivant l'approximation de Nernst, l'expression du courant d'électrolyse est donné par :

$$(1) \quad I = nFS \frac{D}{\delta} (C^\infty - C^0)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  le Faraday,  $S$  la surface de l'électrode,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst,  $C^\infty$  la concentration au sein de la solution et  $C^0$  la concentration à la surface de l'électrode. Levich a montré que cette relation (1) reste applicable au cas du disque tournant en régime laminaire à condition de remplacer  $\delta$  par l'expression approximative suivante :

$$(2) \quad \delta = 1,61 (Sc)^{-1/3} \nu^{1/2} \Omega^{-1/2}$$

où  $Sc = \frac{\nu}{D}$  désigne le nombre de Schmitt ;  $\nu = \frac{\mu}{d}$  est

la viscosité cinématique exprimée en stokes avec  $\mu$  la viscosité dynamique en moise et  $d$  la masse volumi-

que.  $\Omega = 2 \pi N$  est la vitesse angulaire de rotation de l'électrode,  $N$  étant le nombre de tours par seconde.

La relation (2) donnée par Levich est approximative. En effet des expressions plus rigoureuses sous forme de développement en série de  $(Sc)^{-1/3}$  ont été formulées successivement par Newman [5], Kassner [6], Liu et Stewart [7] et enfin par Levart et Schuhmann [8] :

$$(3) \quad \delta = (1,61173 + 0,48031 Sc^{-1/3} + 0,23393 Sc^{-1/3} + 0,11315 Sc^{-1} + 0,05666 Sc^{-4/3} + 0,02554 Sc^{-5/3} + \dots) Sc^{-1/2} \nu^{1/2} \Omega^{-1/2}$$

Cette relation (3) est applicable pour  $Sc > 1$  [8]. On constate que pour  $Sc = 1000$ , l'utilisation de la relation (2) conduit à une erreur de 3,2 % et que la relation (3) limitée au deuxième terme réduit cette erreur à 0,15 %.

Le traitement théorique de Levich [4] est relatif au cas particulier suivant :

- régime de diffusion stationnaire réalisé par la rotation elle-même ;
- régime hydrodynamique laminaire qui s'établit aux faibles vitesses d'écoulement où l'écoulement se fait par couches complètes, c'est-à-dire que chaque particule appartenant à une couche donnée suit la trajectoire des particules la précédant dans ce mouvement. Tandis que dans un régime turbulent les particules décrivent des trajectoires chaotiques indépendantes les unes des autres. La limite entre ces deux régimes hydrodynamiques est définie par un nombre sans dimensions  $Re$  dit nombre de Reynolds [9, 10] :

$$(4) \quad Re = \frac{\Omega r^2}{\nu}$$

où  $r$  est le rayon du disque tournant.

Les études de transition entre ces deux régimes ont montré que si  $Re$  ne dépasse pas une valeur critique de l'ordre de  $2 \cdot 10^5$ , le régime laminaire est réalisé.

- *Disque de rayon infini* : le rayon du disque peut être considéré comme infini s'il est très grand devant l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique dite couche de Prandtl  $\delta_{pr}$ . Levich a calculé cette épaisseur :

$$(5) \quad \delta_{pr} = 3,6 \left( \frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2}$$

La condition  $r \gg \delta_{pr}$  entraîne que le nombre de Reynolds doit être très supérieur à  $(3,6)^2$  [3]. Cette condition limite  $Re$  à des valeurs supérieures à 1000. Et ainsi on peut négliger l'effet de bord.

- *Volume de la solution infinie* : le volume de la solution peut être considéré comme infini si la surface de l'électrode est située assez loin des limites de la phase liquide des autres électrodes et des objets divers contenus dans la cellule.

Une fois ces conditions réalisées, une électrode à disque tournant permet d'atteindre les paramètres cinétiques d'un processus électrochimiques. En effet, d'après la relation (1) le courant limite de diffusion est :

$$(6) \quad I_{lim} = nFS \frac{D}{\delta} C^\infty$$

La combinaison de (6) et (2) fournit l'expression du coefficient de diffusion :

$$(7) \quad D^{2/3} = \frac{1,161 \nu^{1/6}}{nFS C^\infty} \frac{I_{lim}}{\Omega^{1/2}}$$

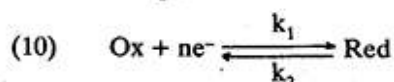
La constante de vitesse  $k_D = \frac{D}{\delta}$  devient :

$$(8) \quad k_D = \frac{D^{2/3}}{1,61 \nu^{1/6}}$$

D'autre part, pour une réaction électrochimique du premier ordre non couplé avec une réaction chimique, le courant prend la forme générale :

$$(9) \quad I = nFS [k_1 C_{Red}^* - k_2 C_{Ox}^*]$$

$k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse de la réaction électrochimique



$C_{Ox}^*$  et  $C_{Red}^*$  désignent les concentrations à l'électrode des deux partenaires du couple rédox.

La relation (1) s'écrit pour les deux espèces redox :

$$(11) \quad I = -nFS D_{Ox} \cdot \frac{C_{Ox}^\infty - C_{Ox}^*}{\delta_{Ox}} \quad [10]$$

$$I = nFS D_{Red} \cdot \frac{C_{Red}^\infty - C_{Red}^*}{\delta_{Red}} \quad [11]$$

En utilisant les relations (2) et (11) on obtient les expressions des concentrations à l'électrode :

$$(12) \quad C_{Ox}^* = C_{Ox}^\infty + I \cdot \frac{1,61 \nu^{1/6}}{nFS D_{Ox}^{2/3}} \Omega^{-1/2}$$

$$(13) \quad C_{Red}^* = C_{Red}^\infty - I \cdot \frac{1,61 \nu^{1/6}}{nFS D_{Ox}^{1/2}} \Omega^{-1/2}$$

L'équation (9) devient en posant :

$$A_{Ox} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{D_{Ox}^{2/3}} \text{ et } A_{Red} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{D_{Red}^{2/3}}$$

$$(14) \quad I = nFS \frac{(k_1 C_{\text{Red}}^{\infty} - C_{\text{Ox}}^{\infty})}{1 + (k_1 A_{\text{Red}} + k_2 A_{\text{Ox}}) \Omega^{1/2}}$$

ou encore :

$$(15) \quad \frac{1}{I} = \frac{1}{nFS (k_1 C_{\text{Red}}^{\infty} - k_2 C_{\text{Ox}}^{\infty})} + \frac{1}{nFS (k_1 C_{\text{Red}}^{\infty} - k_2 C_{\text{Ox}}^{\infty})} \cdot (k_1 A_{\text{Red}} + k_2 A_{\text{Ox}}) \cdot \Omega^{1/2}$$

Sous cette forme le tracé de  $\frac{1}{I} = f(\Omega^{1/2})$  fournit une

droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine fournissent un système de deux équations à deux inconnues  $k_1$  et  $k_2$ .

Le calcul de  $k_1$  et  $k_2$  par ce moyen permet d'accéder à la constante de vitesse standard  $k_0$  et au coefficient de transfert  $\alpha$  selon les équations :

$$(16) \quad k_1 = k_0 \exp \frac{\beta nF}{RT} (E - E_0)$$

$$(17) \quad k_2 = k_0 \exp - \frac{\alpha nF}{RT} (E - E_0)$$

$\beta = 1 - \alpha$  ;  $E_0$  est le potentiel normal apparent du système Ox/Red.

### 3. Choix du système électrochimique et conditions expérimentales.

La notion de réversibilité d'un système électrochimique est liée aux valeurs relatives de la vitesse de diffusion des espèces électroactives et de la vitesse d'échange d'électrons entre ces espèces et l'électrode. Quand cet échange est suffisamment rapide, le courant d'électrolyse se trouve limité par le transport de matière et le système est dit rapide ou réversible. Inversement, si l'échange d'électrons est suffisamment lent, sa vitesse limite le courant et le système est dit lent ou irréversible.

Ainsi la notion de réversibilité dépend à la fois de la vitesse de la réaction électrochimique caractérisée par sa constante de vitesse standard  $k_0$  et de la vitesse de diffusion caractérisée par sa constante de vitesse  $k_D$ .

Notre choix a porté sur un couple rédox de cinétique intermédiaire, vu l'intérêt de son étude comparée aux deux cas limites et afin de voir l'influence du régime d'agitation. C'est le cas du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Il a été étudié par Jahn et Vielstich [11] en milieu acide perchlorique et par Galus et Adams [12] en milieu KCl. Nous nous sommes proposés d'étudier ce système en milieu acide chlorhydrique. Étant donné le choix de l'électrolyte support les cations  $\text{Fe}^{2+}$

et  $\text{Fe}^{3+}$  sont préparés à partir de leurs chlorures :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ces cations ont un caractère acide donc susceptibles de former des complexes avec les ions hydroxydes et chlorures du milieu choisi. Il a donc fallu imposer les conditions opératoires permettant d'éviter la formation de ces complexes.

Après études des courbes expérimentales de stabilité des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  avec les ions chlorures et des tables de Ringbon [13], nous avons choisi de travailler à  $\text{pH} = 2$ , c'est-à-dire à une concentration de l'électrolyte support HCl de  $10^{-2}\text{M}$ . Cela nous amène à des concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  voisines de  $10^{-4}\text{M}$  pour pouvoir négliger le courant de migration de ces espèces.

Nous avons utilisé des produits Merck pour analyse purs à 99 %. Dans la préparation de la solution  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , nous constatons la présence d'un léger précipité sous forme de petits grains de couleur rouille. Cette coloration laisse penser à la présence d'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Mais en préparant une solution de  $\text{Fe}^{3+}$  seul nous ne constatons pas ce phénomène, donc ce précipité ne provient pas de la précipitation des cations  $\text{Fe}^{3+}$  en solution. D'autre part, une propriété de l'hydroxyde ferreux [14] est son oxydation rapide à l'air en vert ; puis en noir, hydroxyde ferro-ferrique ; puis en rouille, hydroxyde ferrique. Nous pensons alors que le précipité observé lors de la préparation provient pas de la présence en solution de  $\text{Fe}^{3+}$  ni de  $\text{Fe}^{2+}$ , mais d'une éventuelle présence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  dans le flacon ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) qui s'est oxydé en contact de l'air. Ceci nous a amené à filtrer la solution. En raison de la présence de ce précipité et vu que les sels utilisés sont connus en pureté et non en composition, il est nécessaire de déterminer les concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

Les concentrations exactes des deux espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont été déterminées par analyse coulométrique à potentiel constant :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,335 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,072 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

La solution est désoxygénée par un barbotage d'argon U, au moins quarante minutes avant le début des mesures. La température du milieu étudié est maintenue à  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  grâce à un thermostat à circulation d'eau. Le dispositif d'une électrode à disque tournant de platine, sur lequel nous avons travaillé, comprend des contacts mobiles de très faible résistance n'engendrant qu'un très faible taux de parasites [15]. Il permet d'assurer la stabilité de la vitesse de rotation à mieux que 0,1 % entre 4 et 350 tours/s. La

surface de cette électrode de travail ( $0,4013 \text{ cm}^2$ ) est traitée à l'eau régale pendant une trentaine de secondes, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée. Ce traitement a permis d'obtenir un état de surface de l'électrode très reproductible, comme l'ont prouvé les résultats des mesures étalées sur plusieurs mois.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé ; la contre-électrode est une plaque de platine de grande surface, de l'ordre de 400 fois celle de l'électrode de travail.

La résistance de l'électrolyte est de l'ordre de 100 ohms. Nous avons vérifié qu'elle ne varie pas avec la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Pour un courant maximum de l'ordre de  $50 \mu\text{A}$ , la chute ohmique entre l'électrode de travail et la référence est  $RI < 5 \text{ mV}$ . Étant donné que l'exploitation des courbes expérimentales  $I = f(E)$  concerne, dans notre cas, des courants correspondants à des faibles surtensions, nous estimons que la correction de la chute ohmique est négligeable.

On a constaté que les courbes se superposent pour toutes les vitesses de balayage inférieures à  $100 \text{ mV/s}$ , ce qui prouve l'établissement du régime stationnaire dans ce domaine. Les résultats décrits dans ce travail ont été obtenus avec une vitesse de balayage de  $3 \text{ mV/s}$ .

#### 4. Résultats et discussions.

Le courant résiduel, mesuré en l'absence de substance électroactive, est négligeable devant le courant faradique, même aux plus petites vitesses de rotation. Le domaine d'électroactivité obtenu s'étend de  $-0,400 \text{ V}$  à  $+1,600 \text{ V}$ .

La figure 1 représente les courbes intensité-potential, telles qu'elles ont été enregistrées à plusieurs vitesses de rotation. Nous remarquons qu'elles présentent des paliers horizontaux en réduction, tandis qu'en oxydation les paliers ne sont plus nets quand la vitesse de rotation augmente.

La vérification de la loi de Levich consiste à retrouver la proportionnalité entre le courant limite de diffusion et  $N^{1/2}$  selon les relations (2) et (6). Pour ce faire, nous avons relevé sur les courbes  $I = f(E)$ , les courants limite de diffusion cathodiques pour différentes vitesses de rotation du disque de platine. Le tracé de la courbe  $I_{\text{lim}} = f(N^{1/2})$  représenté sur la figure 2, donne une droite passant par l'origine. Ceci prouve que le régime hydrodynamique est bien laminaire et que la diffusion convective est le seul facteur déterminant dans le courant limite.

La figure 3, représentant la variation de l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst en fonction de  $\Omega^{-1/2}$  suivant la relation (3) limitée au deuxième terme, confirme cette constatation.

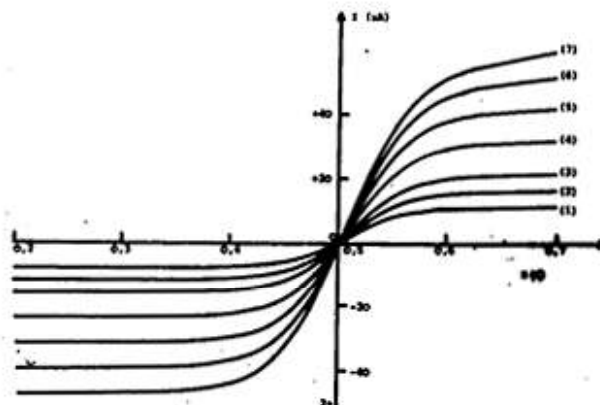


Fig. 1 : Courbes intensité-potential pour une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,335 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) et de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,072 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) dans  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  : (1) 4 tours/s, (2) 9 tours/s, (3) 16 tours/s, (4) 36 tours/s, (5) 64 tours/s, (6) 100 tours/s, (7) 144 tours/s.

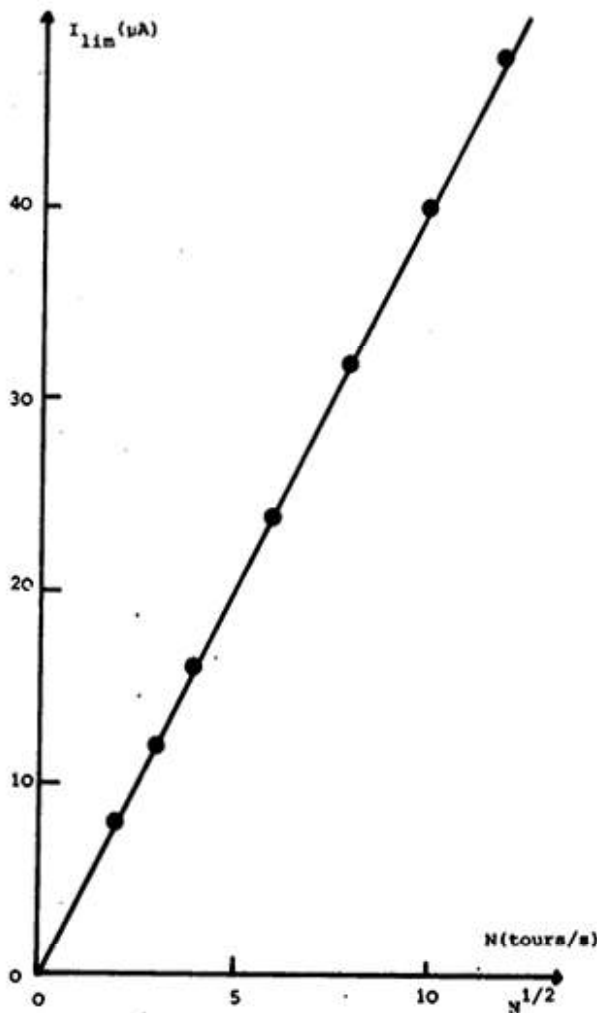


Fig. 2 : Variation du courant limite de diffusion de  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction de  $N^{1/2}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

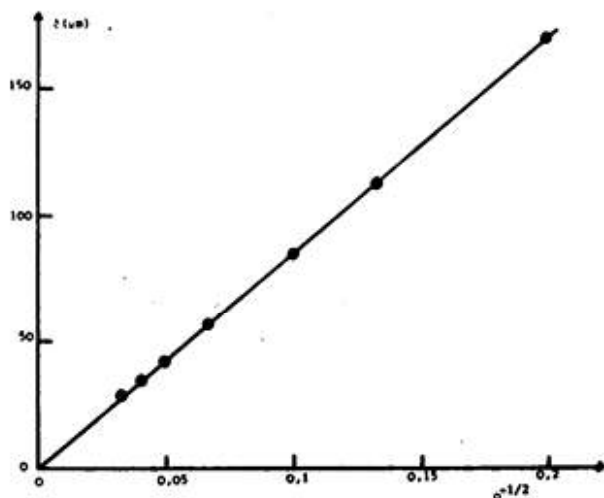


Fig. 3 : Variation de l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst en fonction de  $\Omega^{-1/2}$ .

Dans la relation (7) le calcul des coefficients de diffusion nécessite la connaissance de la viscosité cinématique ( $\nu$ ). Elle est déterminée à l'aide d'un viscosimètre Oswald à 25 °C :

$$\nu = 0,8937 \cdot 10^{-2} \text{ Stokes}$$

Pour une vitesse de rotation de 9 tours/s où les courants limites de diffusion de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont respectivement égaux à 16  $\mu\text{A}$  et 11,9  $\mu\text{A}$ , nous avons obtenus les valeurs suivantes :

$$D_{\text{Fe}^{3+}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Fe}^{2+}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

En utilisant la relation (8), nous calculons les valeurs de  $K_D$  pour différentes valeurs de vitesse de rotation :

N (tours/s)	4	9	16	36	64	100	144
$K_D^{\text{Fe}^{2+}} \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	1,9	2,9	3,9	5,6	7,6	9,6	11,4
$K_D^{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	2,0	3,1	4,2	6,0	8,1	1,0	12,2

L'équation (15) montre que le tracé de  $\frac{1}{I} = f(\Omega^{-1/2})$

nous donne une droite de pente b et d'ordonnée à l'origine a, pour une surtension donnée ( $E - E_{\text{eq}}$ ), avec :

$$(18) \quad a = \frac{1}{nFS [k_1 C_{\text{Red}}^\infty - k_2 C_{\text{Ox}}^\infty]}$$

$$(19) \quad b = \frac{k_1 A_{\text{Red}} + k_2 A_{\text{Ox}}}{nFS [k_1 C_{\text{Red}}^\infty - k_2 C_{\text{Ox}}^\infty]}$$

C'est un système de deux équations à deux inconnues dont la solution est :

$$(20) \quad k_1 = 4,40 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{b}{a} + \frac{1,03 \cdot 10^{-4}}{a}$$

$$(21) \quad k_2 = 5,49 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{b}{a} + \frac{1,10 \cdot 10^{-4}}{a}$$

La connaissance de a et b pour différentes surtensions permet d'avoir une série de valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  (fig. 4). On peut donc calculer  $k_0$  et  $\alpha$  selon les relations (16) et (17).

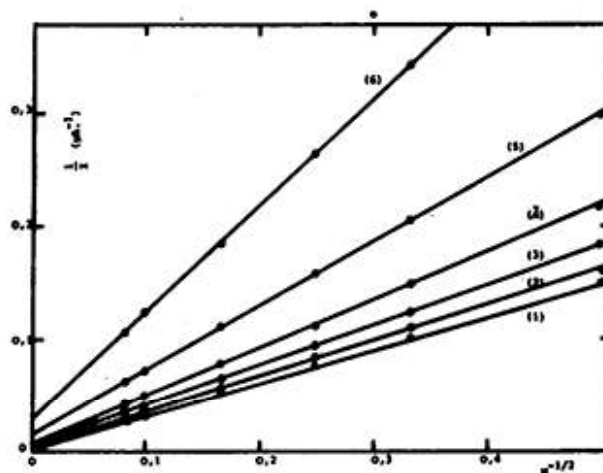


Fig. 4 : Variation de l'inverse du courant cathodique  $\frac{1}{I}$  avec  $\Omega^{-1/2}$  à différentes surtensions : (1) -60 mV, (2) -50 mV, (3) -40 mV, (4) -30 mV, (5) -20 mV, (6) -10 mV.

Le potentiel normal apparent  $E_0$  est obtenu en appliquant la loi de Nernst à l'équilibre.

$$(22) \quad E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]_s}{[\text{Red}]_s}$$

Ce qui conduit aux expressions suivantes :

$$(23) \quad \log k_1 = \log k_0 + \beta \log \frac{[\text{ox}]_s}{[\text{Red}]_s} + \frac{\beta nF}{RT} (E - E_{\text{eq}})$$

$$(24) \quad \log k_2 = \log k_0 - \beta \log \frac{[\text{ox}]_s}{[\text{Red}]_s} - \frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{\text{eq}})$$

La figure 5 représente les variations de  $\log k_1$  et  $\log k_2$  en fonction de la surtension, nous obtenons des droites de pentes.

$$p_1 = \frac{\beta nF}{RT} \text{ et } p_2 = - \frac{\alpha nF}{RT}$$

et d'ordonnées à l'origine

$$q_1 = \log k_0 + \beta \log \frac{[ox]_s}{[Red]_s}$$

$$q_2 = \log k_0 - \beta \log \frac{[ox]_s}{[Red]_s}$$

avec  $[ox]_s = 1,072 \cdot 10^{-4} M$

$[Red]_s = 1,335 \cdot 10^{-4} M$

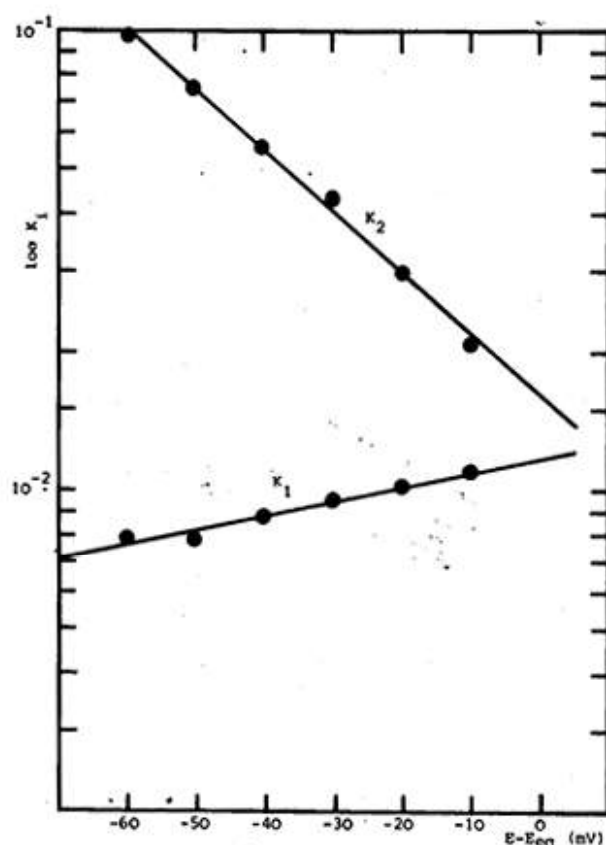


Fig. 5 : Variation du logarithme décimale des constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de la surtension  $E-E_{eq}$ .

Le coefficient de transfert  $\alpha$  et la constante de vitesse Standard  $k_0$  du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  en milieu  $HCl 10^{-2}M$  ont les valeurs suivantes :

$$\alpha = 0,81 \pm 0,07$$

$$\beta = 0,18 \pm 0,06$$

$$k_0 = (1,20 \pm 0,02) 10^{-2} \text{ cm/s}$$

Afin de pouvoir apprécier l'intérêt de nos résultats, il nous a paru nécessaire de les comparer avec les données bibliographiques concernant le même système

$Fe(III)/Fe(II)$  en milieu chlorure. Galus et Adams [12] ont trouvé pour le système  $Fe(III)/Fe(II)$  dans  $HCl 10^{-1}M$ , une constante de vitesse standard  $k_0$  égale à  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ . Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'électrode qu'ils ont utilisée est une électrode à pâte de carbone.

Jordan et Javick [16] ainsi que Regner et Baleij [17] ont trouvé, en utilisant une électrode à disque tournant de platine pour le système  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  en milieu  $KCl 1M$  une valeur de  $k_0$  respectivement égale à  $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$  et  $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ . La différence observée entre ces valeurs et celle que nous avons obtenue ( $1,10 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ ) peut être attribuée à la nature des espèces électroactives (ions complexés au lieu d'ions libres en solution) ainsi qu'à la viscosité dynamique du milieu dans lequel elles diffusent. La température du milieu a été fixée dans les trois cas à  $25^\circ C$ .

Nous avons essayé une seconde méthode de détermination du coefficient  $\alpha$ , méthode dite « d'exploitation logarithmique ». Elle consiste à relever sur la courbe intensité-potentiel de la figure 1 des couples de points (I, E) et tracer la courbe :

$$\log \frac{I - I_{ox}}{I_{Red} - I} = f(E - E_0)$$

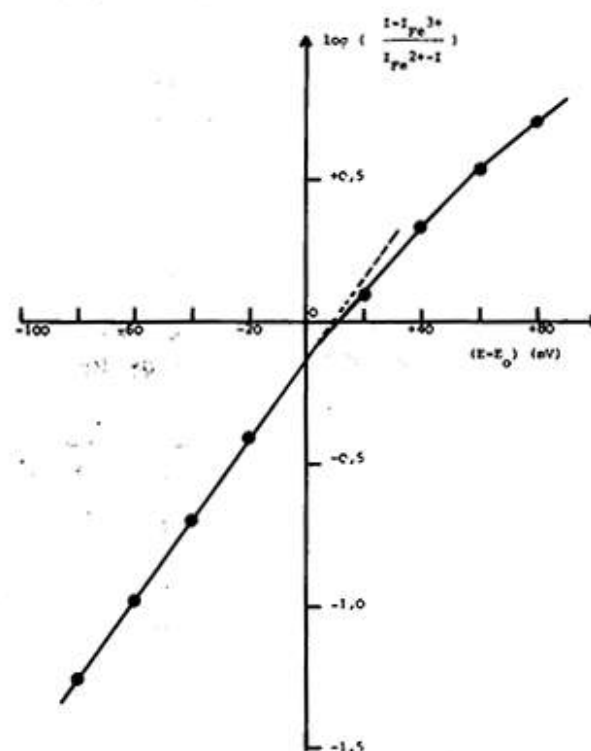


Fig. 6 : Variation de  $\log \left( \frac{I - I_{Fe^{3+}}}{I_{Fe^{2+}} - I} \right)$  en fonction de  $E-E_0$  pour une vitesse de rotation  $N$  égale à 144 tours/s.

L'exploitation logarithmique revient à tracer la partie rectiligne de cette courbe qui n'est pas une droite et la pente de la droite obtenue fournit une valeur du coefficient  $\alpha$ . La figure 6 représente le tracé

de la courbe  $\log \frac{I - I_{Fe^{3+}}}{I_{Fe^{2+}} - I}$  en fonction de  $E - E_0$  pour

une vitesse de rotation  $N = 144$  tours/s. Dans la région de réduction de l'ion  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  les points expérimentaux s'alignent et la pente de la droite obtenue donne une valeur de  $\alpha = 0,82$ . Nous remarquons que la détermination de  $\alpha$  par cette méthode reste limitée puisqu'on ne peut pas exploiter tous les points expérimentaux de la couche  $I = f(E)$ . D'autre part, on est limité dans la pratique à deux unités de logarithme.

### 5. Conclusion.

Les études effectuées sur le système électrochimique  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  en milieu  $HCl$   $10^{-2}M$ , ont montré, à l'aide d'une électrode à disque tournant de platine, que le régime hydrodynamique est bien laminaire et que la diffusion convective est le seul facteur déterminant dans le courant limite de diffusion.

À l'aide de ce moyen simple et pratique, nous avons déterminé la constante de vitesse standard  $k_0$  et le coefficient de transfert  $\alpha$ . L'exploitation logarithmique des courbes intensité-potential ne donne

pas une garantie de précision sur la détermination de ces constantes cinétiques.

soumis en mars 1987

accepté en juin 1987

### RÉFÉRENCES

1. K.B. Oldham : *Analytical Chemistry*, June 1972, **44**, 7.
2. Koutecky : *Chem. Listy*, 1953, 323.
3. Etman, Molina : *Analysis*, 1977, **5**, 1.
4. E. Levich : *Acta physicochim. URSS*, 1942, **17**, 257.
5. Newman (J.S) : *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Edited by P. Delahay and C.W. Tobias, Interscience, New York, 1967, **5**, 88.
6. T.F. Kassner : *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 689.
7. K.T. Liu, W.E. Stewart : *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1972, **15**, 187.
8. E. Levart, D. Schuhman : *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1974, **17**, 555.
9. A.C. Riddifor : *Adv. Electrochem. Eng.*, 1966, **4**, 47.
10. V. Yu. Filanovsky and Yu. V. Pleskov : *Prog. in Surf. Membrane Sci.*, 1976, **10**, 27.
11. D. Jahn, W. Vielstich : *J. Electroanal. Soc.*, 1962, **109**, 849.
12. Z. Galus, R.N. Adams : *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 866.
13. A. Ringbom : *Les complexes en Chimie Analytique*, Dunod éd., 1967.
14. G. Charlot : *Les réactions Chimiques en solution*, Masson éd., 1969.
15. M. Etman, R. Molina, D. Schuhmann, E. Levart, O. Contamin, G. Scarbeck : *Analysis*, 1977, **5**, 11-18.
16. J. Jordan, R.A. Javick : *Electrochim. Acta*, 1962, **6**, 23.
17. A. Regner, J. Baleij & coll. : *Czech. Chem. Comm.*, 1971, **26**, 237.