



**HAL**  
open science

# Cinétique électrochimique du système Ti(IV)/Ti(III) dans différents milieux acides - Electroanalyse de Ti(IV)

Nathalie Larabi

► **To cite this version:**

Nathalie Larabi. Cinétique électrochimique du système Ti(IV)/Ti(III) dans différents milieux acides - Electroanalyse de Ti(IV). Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00163139

**HAL Id: tel-00163139**

**<https://theses.hal.science/tel-00163139>**

Submitted on 16 Jul 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

**Spécialité: Electrochimie**

**Présentée**

**Par Madame LARABI Nathalie**

**Pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

**Sujet de la thèse:**

**Cinétique électrochimique du système Ti(IV)/Ti(III) dans différents milieux acides - Electroanalyse de Ti(IV)**

**Soutenue le 09 février 2005**

**Devant le jury composé de:**

**Mr C. CHEVROT                      rapporteur**

**Mr O. VITTORI                      rapporteur**

**Mr D. DEVILLIERS**

**Mr N. FATOUROS**

**Mr Ph. HAPIOT**

**Mme D. KRULIC**

Ce travail a été réalisé au laboratoire «Liquides ioniques et interfaces chargées» de l'université Pierre et Marie Curie dans le cadre d'une bourse MRT.

Je tiens à témoigner à Monsieur Nicolas FATOUROS, qui a dirigé la thèse, ma profonde gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour la sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Je remercie vivement Madame Denise KRULIC pour sa précieuse aide scientifique. Sa gentillesse et son intérêt constant pour ce travail m'ont extrêmement touché.

Je remercie sincèrement les rapporteurs Messieurs Claude CHEVROT et Olivier VITTORI ainsi que Messieurs Didier DEVILLIERS et Philippe HAPIOT d'avoir bien voulu porter leur attention à mon travail et participer au jury de thèse.

Je remercie tous les membres du laboratoire qui ont su rendre mon séjour agréable.

A ces remerciements j'associe mes parents qui m'ont toujours encouragée dans tout ce que j'ai entrepris.

Je remercie enfin mon mari Olivier pour avoir cru en moi et pour m'avoir soutenue tout au long de la préparation de cette thèse.

# SOMMAIRE

	Page
<b>Abréviations-Notations</b>	1
<b>I) Introduction</b>	3
<b>II) Méthodologie</b>	5
<b>1. Description générale</b>	5
1.1. <i>Polarographie impulsionnelle normale (NPP)</i>	5
1.2. <i>Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)</i>	7
1.3. <i>Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)</i>	7
1.4. <i>Balayages aller et retour en SWV et en DPV</i>	9
<b>2. Expressions du courant</b>	10
2.1. <i>Polarographie impulsionnelle normale (NPP)</i>	10
2.1.1. Réaction réversible	10
2.1.2. Réaction lente	11
2.2. <i>Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)</i>	12
2.2.1. Réaction réversible	12
2.2.2. Réaction lente	13
2.2.3. Détermination des paramètres électrochimiques	14
2.3. <i>Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)</i>	15
2.3.1. Réaction réversible	15
2.3.2. Réaction lente	16
<b>III) Mécanisme CE en NPP et en SWV</b>	19
<b>1. Formulation mathématique</b>	19
<b>2. Courant en NPP</b>	21
2.1. <i>Vagues réversibles</i>	21
2.1.1. Cas limites	22

2.1.2. Courant purement cinétique	23
<b>3. Courants en SWV</b>	23
3.1. <i>Balayages retour</i>	25
3.1.1. Système réversible	25
3.1.2. Système irréversible	28
<b>IV) Appareillage – Solutions de Ti(IV)</b>	31
1. Appareillage	31
2. Préparation et dosage des solutions de Ti(IV)	31
<b>V) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans HClO<sub>4</sub></b>	33
<b>VI) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	37
1. Introduction	37
2. Voltammogrammes de Ti(IV) dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de 0,4 M à 9 M	37
2.1. <i>Polarographie par échantillonnage du courant</i>	37
2.2. <i>SWV</i>	41
3. Mécanisme CE et mécanisme triangulaire	44
3.1. <i>Deux réactions électrochimiques lentes: 0,4 M &lt; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] &lt; 2 M</i>	44
3.2. <i>Une réaction électrochimique lente et une rapide: [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] &gt; 3,5 M</i>	46
4. Formulation du problème	46
5. Principales caractéristiques du mécanisme CE et du mécanisme triangulaire - Simulation des voltammogrammes	49
5.1. <i>Schéma réactionnel (I)-Polarographie et SWV</i>	49
5.2. <i>Schéma réactionnel (II)-SWV</i>	53

<b>6. Quelques considérations sur la nature des différentes espèces de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	56
6.1. <i>Forme A de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	57
6.2. <i>Forme B de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	61
6.3. <i>Forme C de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	64
<b>7. Conclusion</b>	66
<b>VII) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu oxalate acide</b>	67
1. <b>Introduction</b>	67
2. <b>Processus de réduction de Ti(IV) en milieu oxalate acide</b>	68
2.1. <i>Variation du potentiel de pic en fonction du pH</i>	73
2.2. <i>Détermination des constantes d'équilibre et des constantes de vitesse</i>	73
3. <b>Conclusion</b>	80
<b>VIII) Mécanisme de la réduction catalytique de Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate acide</b>	83
1. <b>Introduction</b>	83
2. <b>Résultats expérimentaux et discussion</b>	84
2.1. <i>Mécanisme réactionnel</i>	91
2.2. <i>Simulation des voltammogrammes</i>	97
3. <b>Conclusion</b>	97
<b>IX) Electroanalyse de Ti(IV)</b>	99
1. <b>Introduction</b>	99
2. <b>Milieu acide perchlorique</b>	99
3. <b>Milieu acide sulfurique</b>	101
4. <b>Milieu oxalate acide</b>	107
5. <b>Milieu oxalate-chlorate acide</b>	107

<b>6. Conclusion</b>	110
<b>X) Conclusion générale</b>	113
<b>Milieu acide perchlorique</b>	113
<b>Milieu acide sulfurique</b>	113
<b>Milieu oxalate acide</b>	115
<b>Milieu oxalate-chlorate acide</b>	116
<b>XI) Annexes</b>	117
<b>1. Variation du potentiel de pic en fonction de la concentration en ions oxalate</b>	117
<b>2. Vague catalytique: Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate</b>	118
<b>XII) Bibliographie</b>	121

## Abréviations

AC	pic cathodique en SWV ou en DPV (balayage de potentiel aller dans le sens négatif)
DPV	voltamétrie impulsionnelle différentielle ( <i>differential pulse voltammetry</i> )
DT	processus électrochimique contrôlé par la diffusion et par le transfert de charge
ECS	électrode au calomel-KCl saturé
NPP	polarographie impulsionnelle normale ( <i>normal pulse voltammetry</i> )
RA	pic anodique en SWV ou en DPV (balayage de potentiel retour dans le sens positif)
RC	pic cathodique en SWV ou en DPV (balayage de potentiel retour dans le sens positif)
SMDE	électrode à goutte de mercure statique ( <i>static mercury drop electrode</i> )
SWV	voltamétrie à signaux carrés de potentiel ( <i>square wave voltammetry</i> )

## Notations

$A$	surface de l'électrode
$\alpha_c, \alpha_a$	coefficients de transfert de charge cathodique et anodique
$c$	concentration en mol L <sup>-1</sup>
$c^*$	concentration analytique de Ti(IV)
$c_{Ox}^*$	concentration de l'espèce Ox au sein de la solution
$D$	coefficient de diffusion
$E^0$	potentiel standard apparent du couple rédox
$E_{1/2}$	potentiel de demi-vague polarographique



$E_1$	potentiel initial
$E_p$	potentiel de pic en SWV ou en DPV
$ \Delta E $	amplitude du saut de potentiel en SWV ou en DPV
$ \Delta E_s $	amplitude de la marche de l'escalier de potentiel en SWV ou en DPV
$F$	constante de Faraday
$I$	courant
$I_1, I_2$	courants individuels en SWV ou en DPV
$I_L$	courant limite polarographique
$\Delta I$	courant différentiel en SWV ou en DPV
$\Delta I_p$	courant de pic en SWV ou en DPV
$k^0$	constante de vitesse standard du couple redox
$k$	constante catalytique
$k_1, k_2$	constantes de vitesse de réaction chimique
$K$	constante d'équilibre chimique
$R$	constante des gaz parfaits
$R$	rapport de durées d'impulsions, $R = \Delta t / (\Delta t_1 + \Delta t)$
$r_0$	rayon de l'électrode à goutte de mercure
$T$	température absolue
$t$	temps
$t_1$	temps d'attente au potentiel $E_1$
$\Delta t$	durée des impulsions de potentiel en SWV
$\Delta t_1, \Delta t$	durée des impulsions en DPV ( $\Delta t_1 \geq \Delta t$ )
$\chi = k^0 \sqrt{\frac{\Delta t}{D}}$	paramètre adimensionnel
$\psi, \Delta \psi, \Delta \psi_p$	expressions adimensionnelles du courant

## I) Introduction

Sur la cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III), il y a très peu de données. Quant à l'électroanalyse directe du titane, les études existantes se limitent à la polarographie classique.

Ce travail concerne le comportement électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu acide et la détermination de faibles concentrations de Ti(IV) par voltamétrie différentielle sur l'électrode à goutte de mercure. L'emploi de cette l'électrode a été imposé par la recherche de résultats quantitatifs et par l'acidité élevée des solutions. Les acides utilisés sont HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En milieu fortement alcalin, l'ion titanate ne se réduit pas.

A faible concentration, les espèces de Ti(IV) en solution acide sont des monomères formés à partir de l'ion titanyle TiO<sup>2+</sup> et dont les structures sont en général mal connues. Les potentiels standard des couples TiO<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>2+</sup> sont respectivement -0,15/ECS et -0,62/ECS [1]. Néanmoins, la réduction de Ti<sup>3+</sup> sur l'électrode à goutte de mercure n'est pas observée avant celle du proton. Par conséquent, toute interprétation des résultats expérimentaux ne doit prendre en compte que le système Ti(IV)/Ti(III).

Des études polarographiques dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont montré l'existence de complications cinétiques. Toutefois, le courant limite polarographique est diffusionnel et permet le dosage de Ti(IV).

En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et en milieu oxalate acide, différents complexes électroactifs existent dont les réponses ne peuvent être observées que par des méthodes impulsionnelles différentielles qui ont un grand pouvoir de résolution et qui autorisent des temps d'observation suffisamment courts. Pour certaines espèces le transfert électronique est lent et pour d'autres rapide. Le processus électrochimique est en général compliqué à cause de l'intervention de réactions de complexation lentes, mais il se réduit parfois à un simple schéma CE.

L'instabilité des solutions de Ti(III) complique davantage l'étude du couple Ti(IV)/Ti(III). Cependant, dans le cas d'un transfert de charge lent, des

balayages du potentiel effectués en voltamétrie à signaux carrés dans le sens positif donnent accès aux paramètres de la réaction d'oxydation de Ti(III).

Le manuscrit est structuré de la façon suivante:

-Présentation des techniques impulsionnelles utilisées, en particulier, de la voltamétrie à signaux carrés effectuée avec des balayages du potentiel dans le sens négatif et dans le sens positif.

-Etude du mécanisme CE en voltamétrie à signaux carrés de potentiel.

-Etude de la cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu acide perchlorique, acide sulfurique, en milieu oxalate acide et en milieu oxalate-chlorate acide où le courant est catalytique.

-Applications analytiques.

Dans ce travail, des hypothèses ont été vérifiées et des conclusions ont été tirées par simulation numérique. La modélisation des schémas réactionnels et les programmes de calcul ont été réalisés par Nicolas Fatouros et Denise Krulic.

## II) Méthodologie

Dans ce travail, à part la polarographie par échantillonnage du courant et la chronoampérométrie, les techniques impulsionnelles suivantes ont été utilisées :

-la polarographie impulsionnelle normale (notée NPP, abréviation de *Normal Pulse Polarography*)

-la voltamétrie impulsionnelle différentielle (notée DPV, abréviation de *Differential Pulse Voltammetry*)

-la voltamétrie à signaux carrés de potentiel (notée SWV, abréviation de *Square Wave Voltammetry*).

Ces trois techniques impulsionnelles ont été mises en œuvre avec une électrode à goutte de mercure statique (SMDE, abréviation de *Static Mercury Drop Electrode*). Dans les conditions expérimentales habituelles (rayon de SMDE  $r_0 > 0,03$  cm, temps impulsionnel de quelques dizaines de ms), l'influence de la sphéricité de l'électrode sur le courant est inférieure à l'incertitude expérimentale et les expressions qui prennent en compte le modèle de l'électrode plane stationnaire peuvent être convenablement utilisées.

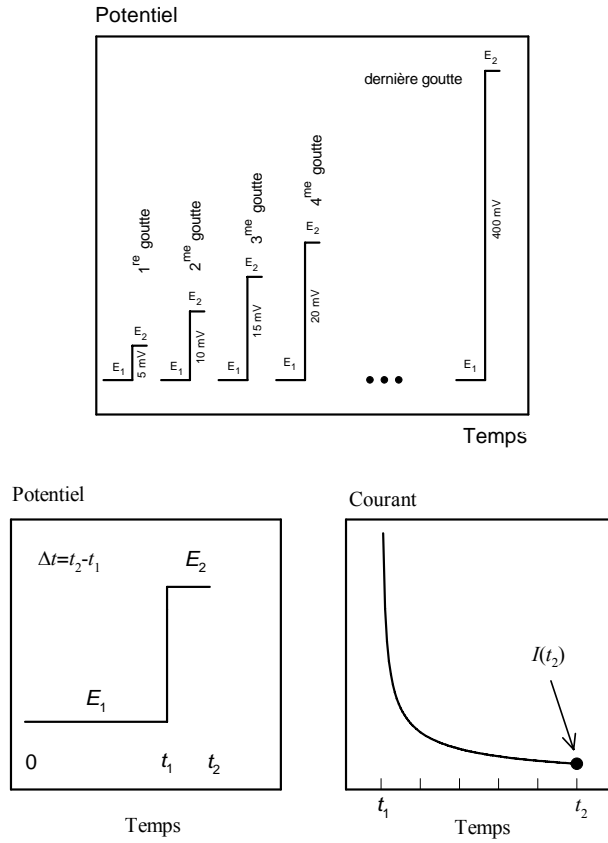
### 1. Description générale

#### 1.1. Polarographie impulsionnelle normale (NPP)

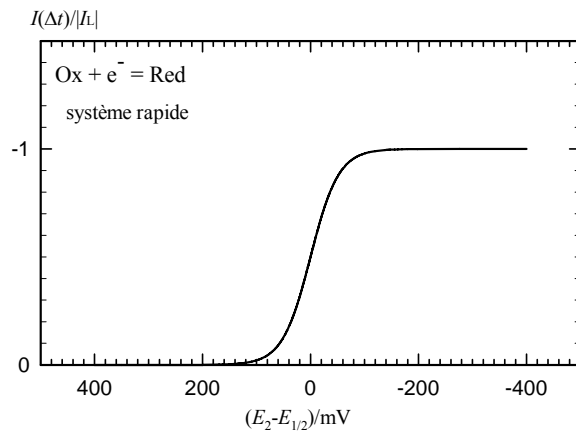
La polarographie impulsionnelle normale (NPP) est réalisée par une succession de sauts de potentiel d'amplitude croissante sur SMDE. La goutte de mercure est renouvelée après chaque saut de potentiel. Le motif de potentiel est présenté sur la figure 1. Le potentiel  $E_1$  est maintenu constant pendant un temps  $t_1$  (habituellement supérieur à 0,5 s), à une valeur où le courant faradique est pratiquement nul alors que le potentiel  $E_2$  est incrémenté à chaque saut.

**Figure 1**

Motif de potentiel appliqué à l'électrode en NPP :



Courbe intensité-potentiel obtenue en NPP:



Le courant  $I$  échantillonné au bout d'une durée  $\Delta t$  (de l'ordre de la dizaine de milliseconde) après chaque saut de potentiel est porté en fonction du potentiel  $E_2$ . La courbe  $I=f(E_2)$  qui en résulte a une allure sigmoïde.

### 1.2. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)

En voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV), le motif de potentiel (figure 2) peut être construit par la superposition d'une impulsion rectangulaire de potentiel d'amplitude constante et de durée  $\Delta t$  au début de chaque marche, de durée  $2\Delta t$ , d'un escalier de potentiel. La hauteur de l'impulsion est notée  $|\Delta E|$  et la hauteur de la marche de l'escalier de potentiel  $|\Delta E_s|$ .

Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion ( $I_1$ ) et à la fin de la marche de l'escalier de potentiel ( $I_2$ ) sur laquelle l'impulsion est superposée. La différence  $\Delta I = I_1 - I_2$  est portée en fonction de  $E + \Delta E/2$ , où  $E$  est le potentiel de la marche. Le voltammogramme est réalisé sur une même goutte de mercure et a l'allure d'une gaussienne.

Il est à signaler que dans le logiciel PAR M270, que nous avons utilisé pour mettre en œuvre la SWV, *Pulse height* correspond à  $|\Delta E|/2$ . D'autre part, dans ce travail, nous utiliserons pour les courbes voltampérométriques en SWV indifféremment le terme «vague» ou «pic», cette dernière appellation est plus familière aux analystes.

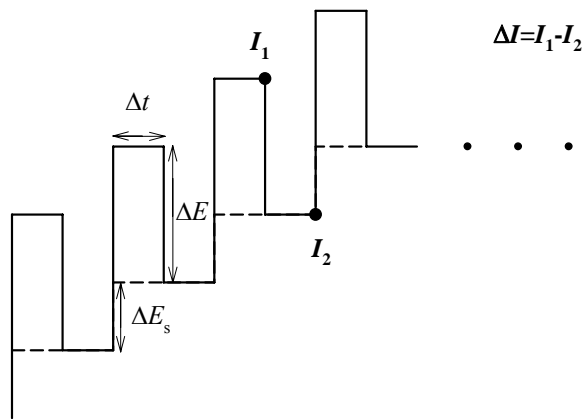
### 1.3. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

En voltamétrie impulsionnelle différentielle (figure 2), une impulsion rectangulaire d'amplitude  $|\Delta E|$  et de durée  $\Delta t$  est superposée sur chaque marche, de hauteur  $|\Delta E_s|$  et de durée  $\Delta t_1 + \Delta t$ , d'un escalier de potentiel. L'impulsion aboutit à la fin de la marche de l'escalier et  $\Delta t_1 > \Delta t$ .

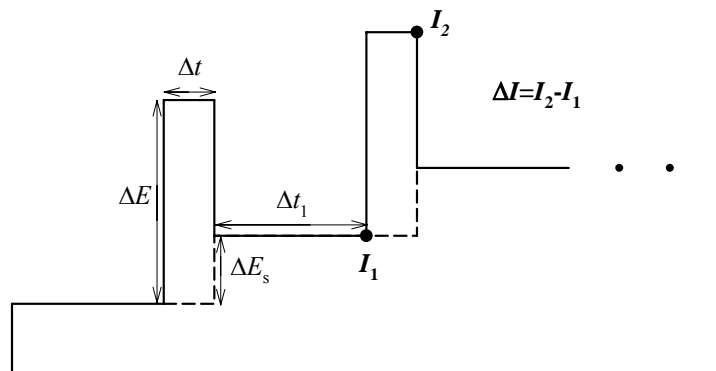
**Figure 2**

Motifs de potentiel:

**SWV**



**DPV**



Le voltammogramme est construit en portant la différence,  $\Delta I = I_2 - I_1$ , des courants échantillonnés à la fin de l'impulsion ( $I_2$ ) et juste avant l'impulsion ( $I_1$ ) en fonction du potentiel  $E$  de la marche de l'escalier de potentiel. Son allure est la même qu'en SWV.

#### *1.4. Balayages aller et retour en SWV et en DPV*

Le balayage du potentiel en SWV et en DPV peut être effectué dans le sens négatif ou dans le sens positif.

Pour des solutions où seule l'espèce Ox est initialement présente, un balayage dans le sens négatif, qui commence à un potentiel où le courant est pratiquement nul, sera appelé balayage «aller». Un balayage dans le sens positif, qui commence à un potentiel correspondant au palier polarographique, sera appelé balayage «retour».

Pour un système réversible, la vague «aller» et la vague «retour», en SWV ou en DPV, se situent de part et d'autre de l'axe des potentiels et sont superposables.

Pour un système irréversible, un pic de réduction apparaît avec un balayage aller noté «AC» (pic aller cathodique). Si de grandes surtensions positives sont expérimentalement accessibles, un pic de réduction et un pic d'oxydation apparaissent avec un balayage retour. Ces deux pics sont notés respectivement «RC» (pic retour cathodique) et «RA» (pic retour anodique). Les potentiels de pic des vagues RC et AC sont voisins.

Un exemple de pics AC, RC et RA est présenté sur la figure 9 à la page 34. Les voltammogrammes ont été obtenus avec une solution de Ti(IV) dans HClO<sub>4</sub> 0,2M.



## 2. Expressions du courant

Les expressions du courant sont données en NPP, en SWV et en DPV, dans le cas d'un système monoélectronique simple. Il est considéré que :

- le transport de masse s'effectue par diffusion
- seule l'espèce Ox est initialement présente en solution à la concentration  $c_{Ox}^*$
- les espèces Ox et Red sont solubles en solution, ce qui correspond au cas du couple Ti(IV)/Ti(III)
- les coefficients de diffusion des espèces Ox et Red sont égaux et
- le courant de réduction est négatif.

### 2.1. Polarographie impulsionnelle normale (NPP)

#### 2.1.1. Réaction réversible

L'expression du courant  $I$  pour une réaction réversible est la suivante :

$$I = -\frac{FAc_{Ox}^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \Delta t} (1 + \lambda)} \quad (1)$$

où

$$\lambda = \exp\left(\frac{F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (2)$$

$F$  est la constante de Faraday,  $A$  est la surface de la goutte de mercure,  $c_{Ox}^*$  est la concentration de l'espèce Ox au sein de la solution,  $D$  est le coefficient de diffusion des espèces Ox et Red et  $E^0$  est le potentiel standard apparent du couple redox.

Le courant limite  $I_L$  est obtenu pour  $\lambda=0$  et vaut:

$$I_L^{\text{plane}} = -\frac{F A c_{\text{Ox}}^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \Delta t}} \quad (3)$$

Au potentiel de demi-vague,  $\lambda=1$ , c'est-à-dire  $E_{1/2}=E^0$ .

Des coefficients de diffusion ont été déterminés à partir du courant limite en polarographie sur SMDE avec des temps de goutte,  $t$ , de l'ordre de la seconde, pour lesquels la sphéricité de l'électrode n'est plus négligeable. L'expression du courant limite qui tient compte de la sphéricité de l'électrode est :

$$I_L^{\text{sphérique}} = -\frac{F A c_{\text{Ox}}^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \left( 1 + \frac{\sqrt{\pi D t}}{r_0} \right) \quad (4)$$

où  $r_0$  est le rayon de la goutte de mercure.

### 2.1.2. Réaction lente

Dans le cas d'une réaction électrochimique lente, considérant que  $\alpha_a + \alpha_c = 1$ , l'expression du courant est la suivante [2]:

$$I = -F A c_{\text{Ox}}^* \sqrt{D} k^0 s F(\Delta t) \quad (5)$$

où

$$s = \frac{\lambda^{-\alpha_c}}{\sqrt{D}} (1 + \lambda) \quad (6)$$

et

$$F(\Delta t) = \exp[(k^0 s)^2 \Delta t] \operatorname{erfc}(k^0 s \sqrt{\Delta t}) \quad (7)$$

$k^0$  est la constante de vitesse standard.  $\lambda$  est défini par la relation (2) où  $E$  est le potentiel de l'électrode appliqué au bout du temps  $t_1$ .

Le courant limite comme dans le cas réversible est donnée par la relation (3).

## 2.2. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)

### 2.2.1. Réaction réversible

Une solution littérale sous forme de séries existe pour la SWV. Les séries convergent rapidement et peuvent être remplacées par leurs équivalents à l'infini. Ceci permet d'aboutir à une relation simple pour  $\Delta I_p$  valable à mieux que 1% [3,4]:

$$\frac{\Delta I_p \sqrt{\pi \Delta t}}{F A c_{Ox}^* \sqrt{D}} \equiv \Delta \psi_p = \varphi_p \left( 1,21 + \frac{|\Delta E_s|}{2|\Delta E|} \right) \quad (8)$$

La quantité adimensionnelle  $\Delta \psi_p$  est parfois utilisée dans ce manuscrit. Dans l'expression (8):

$$\varphi_p = \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1} \quad (9)$$

et

$$\xi = \exp\left(\frac{F \Delta E}{RT}\right) \quad (10)$$

Pour des rapports  $|\Delta E_s|/|\Delta E| < 0,13$ , qui correspondent aux conditions expérimentales habituelles, le potentiel de pic,  $E_p$ , et la largeur à mi-hauteur de la vague,  $L_{1/2}$ , sont donnés par les relations suivantes à mieux que 2 mV:

$$E_p = E^0 = E_{1/2} \quad (11)$$

$$L_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{b + \sqrt{b^2 - \xi}}{b - \sqrt{b^2 - \xi}} \quad (12)$$

avec  $b = \frac{\xi}{2} + 2\sqrt{\xi} + \frac{1}{2}$ .

La non réversibilité se traduit par un élargissement du pic.

### 2.2.2. Réaction lente

Pour un transfert électronique lent, le courant en SWV peut être calculé numériquement avec une très bonne précision. Toutefois, pour le courant de pic de la vague AC, obtenu avec un balayage du potentiel dans le sens négatif, l'expression empirique suivante donne le courant de pic avec une erreur inférieure à 2% [5]:

$$\Delta I_p = -0,79FAc_{Ox}^* \sqrt{\frac{D}{\pi\Delta t}} \left( \frac{\alpha_c F \Delta E_s}{RT} \right)^{0,41} \text{th} \left( \frac{0,47\alpha_c F \Delta E}{RT} \right) \quad (13)$$

### 2.2.3. Détermination des paramètres électrochimiques

Lorsque les deux vagues AC et RA sont accessibles par l'expérience, la largeur et la position de leurs pics permettent une détermination facile et suffisamment précise des paramètres électrochimiques du couple redox [6].

Soient  $L_{1/2}$  la largeur à mi-hauteur des courbes AC et RA, et  $d$  l'écart en millivolts entre les potentiels de pic de ces deux courbes.

Les coefficients de transfert de charge cathodique,  $\alpha_c$ , et anodique,  $\alpha_a$ , peuvent être calculés directement à partir de  $L_{1/2}$  des courbes AC et RA, à l'aide de la relation suivante:

$$L_{1/2} = 3,32 \frac{RT}{F\alpha} \quad (14)$$

Soit le paramètre adimensionnel

$$\chi = \frac{k^0 \sqrt{\Delta t}}{\sqrt{D}} \quad (15)$$

La valeur de  $\chi$  est obtenue à partir de la relation:

$$\chi = 10^{-4} \exp\left(\frac{F}{RT}(\alpha_c \eta - \sigma)\right) \quad (16)$$

où

$$\eta = -\frac{\alpha_a d}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (17)$$

et

$$\sigma/mV=1,3\Delta E_s-0,12\Delta E-202,4 \quad (18)$$

Dans cette dernière formule, les valeurs algébriques de  $\Delta E$  et de  $\Delta E_s$  doivent être prises en compte.

Ainsi le potentiel standard apparent,  $E^0$ , peut être déterminé par la relation suivante :

$$E^0 = E_p^c + \frac{\alpha_a d}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (19)$$

La détermination du coefficient de diffusion  $D$  à partir du courant limite en NPP ou en polarographie, permet de calculer la valeur de  $k^0$  à l'aide de la relation (15).

### 2.3. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

#### 2.3.1. Réaction réversible

Comme pour la SWV, le courant en DPV peut être exprimé sous forme de séries. Cependant, la relation suivante donne le courant de pic avec une erreur inférieure à 2% [3, 4]:

$$\Delta\psi_p = \frac{\Delta I_p \sqrt{\pi\Delta t}}{FAC_{Ox}^* \sqrt{D}} = \varphi_p \sqrt{R} \left( U_\infty - \frac{\Delta E_s (1-R)}{\Delta E \sqrt{R}} \right) \quad (20)$$

où  $R < 0,5$  est donné par:

$$R = \frac{\Delta t}{\Delta t + \Delta t_1} \quad (21)$$

$U_\infty$  est l'équivalent à l'infini d'une somme qui tient compte du nombre de sauts de potentiel. On rappelle que  $\Delta t$  est la durée de l'impulsion de potentiel et que  $\Delta t_1 > \Delta t$  est la durée entre deux impulsions de potentiel successives.

La courbe présentée sur la figure 3 permet de calculer  $\sqrt{R}U_\infty$  en fonction de  $R$ . Pour  $R < 0,2$ , la valeur de  $\sqrt{R}U_\infty$  peut être prise égale à 1.

Comme dans le cas de la SWV, pour  $|\Delta E_s|/|\Delta E| < 0,13$ , la largeur de la vague à mi-hauteur est donnée par la relation (12). Le potentiel de pic,  $E_p$ , est donné par:

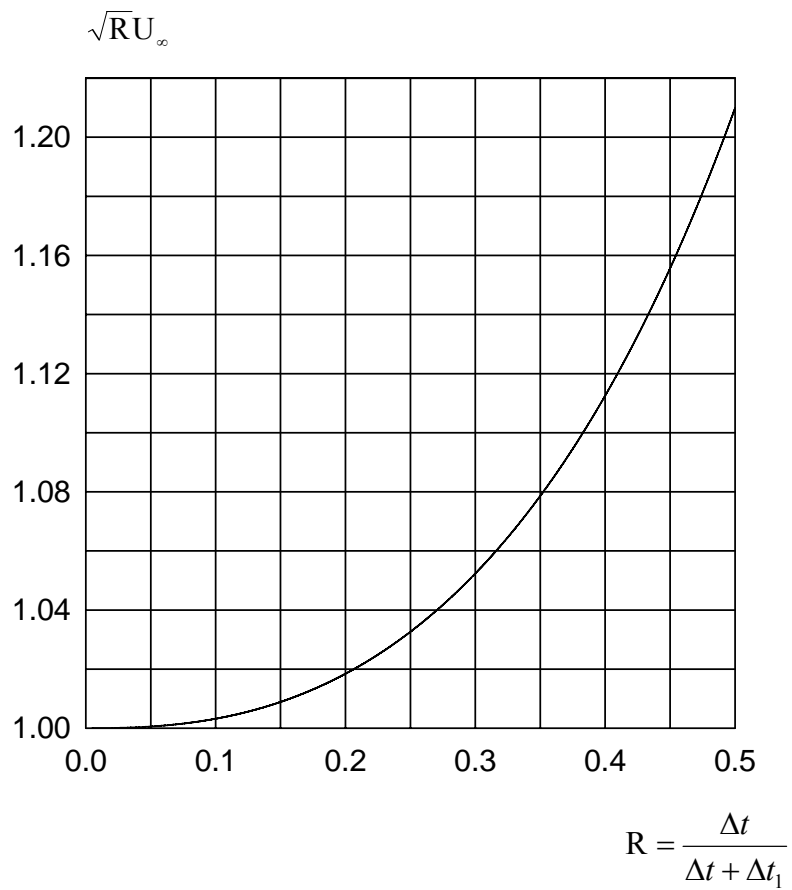
$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (22)$$

Ceci est dû au fait que le courant est porté en fonction du potentiel  $E$  de la marche de l'escalier et non en fonction de  $E + \Delta E/2$  comme en SWV.

### 2.3.2. Réaction lente

Sur les figures 4 et 5,  $\Delta \psi_p$  calculé numériquement, dans le cas du pic AC en DPV, est porté en fonction du rapport  $R = \Delta t / (\Delta t_1 + \Delta t)$ , pour deux valeurs de  $\Delta E$ , -40 mV et -80 mV et deux valeurs de  $\Delta E_s$ , -5 mV et -10 mV. Les triangles correspondent à  $\Delta \psi_p$  en SWV. Ces courbes ont été calculées pour  $\alpha_c = 0,50$  et elles sont indépendantes de la valeur de la constante de vitesse standard  $k^0$  à condition que  $\chi < 3,5 \cdot 10^{-5}$ .

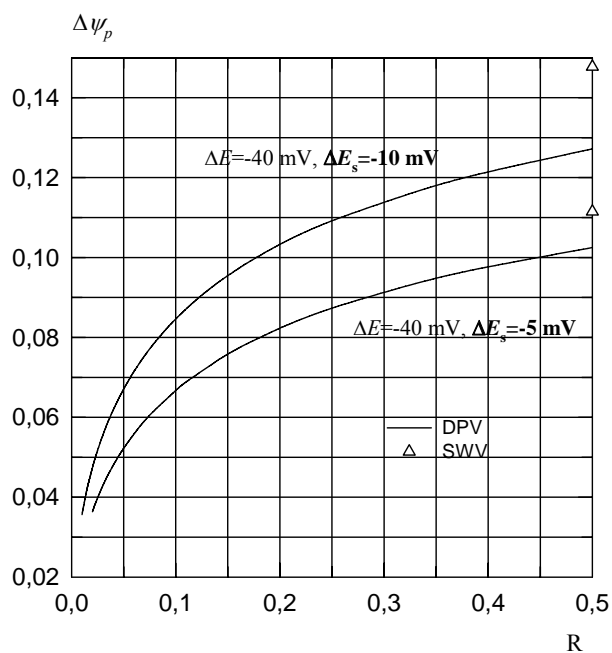
**Figure 3**



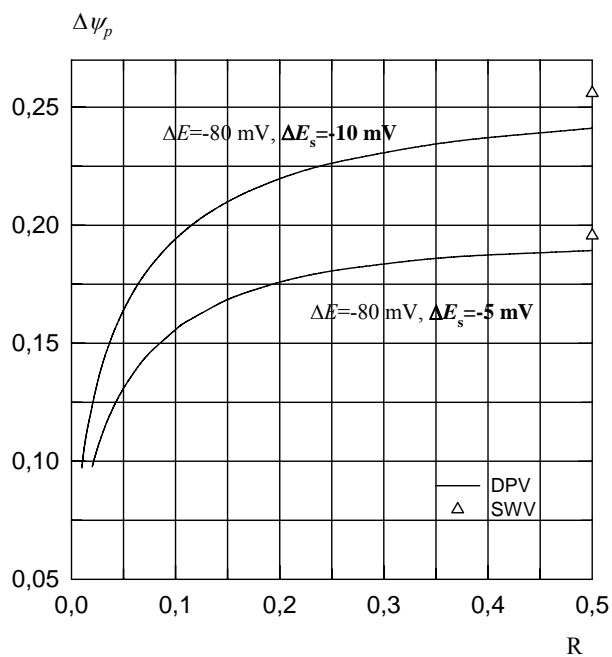
*Réaction réversible.  $\sqrt{R}U_{\infty}$  est porté en fonction de  $R$ .*



**Figure 4**



**Figure 5**



Réaction irréversible.  $\Delta\psi_p$  pour un balayage aller en DPV est porté en fonction de  $R$ . Les conditions du calcul sont indiquées sur les figures. Les points correspondants en SWV sont indiqués par des triangles.

### III) Mécanisme CE en NPP et en SWV

#### 1. Formulation mathématique

Le mécanisme CE correspond à l'association d'une réaction chimique du pseudo-premier ordre  $S \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} Ox$  avec la réaction électrochimique  $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$ . Il est considéré que l'espèce non-réductible S et l'espèce oxydée Ox sont initialement présentes aux concentrations d'équilibre  $\bar{c}_s$  et  $\bar{c}_{ox}$ , que le transport de masse s'effectue par diffusion semi-infinie et que toutes les espèces ont des coefficients de diffusion égaux,  $D$ .

Soient  $K = \bar{c}_s / \bar{c}_{ox} = k_2 / k_1$  la constante de dissociation de Ox,  $c^* = \bar{c}_s + \bar{c}_{ox}$  avec  $\bar{c}_{ox} = c^* / (1 + K)$  et  $\bar{c}_s = (Kc^*) / (1 + K)$ ,  $E^0$  le potentiel standard,  $k^0$  la constante de vitesse standard,  $\alpha_c$  le coefficient de transfert de charge cathodique et  $\psi$  la quantité adimensionnelle:

$$\psi = \frac{I \sqrt{\pi \Delta t}}{FAc^* \sqrt{D}} \quad (23)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $A$  la surface de l'électrode et  $\Delta t$  la durée de l'impulsion en NPP et en SWV.

En posant  $T = t / \Delta t$ ,  $L = x / \sqrt{D \Delta t}$ ,  $C_{ox} = c_{ox} / c^*$ ,  $C_{red} = c_{red} / c^*$  et en attribuant un signe négatif au courant de réduction,  $\psi$  est solution du système d'équations aux dérivées partielles suivant:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial T} = \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial L^2} + \frac{\nu(1 - C_{red})}{1 + K} - \nu C_{ox}$$

$$\frac{\partial C_{red}}{\partial T} = \frac{\partial^2 C_{red}}{\partial L^2}$$

$$C_{\text{ox}}(L,0) = C_{\text{ox}}(\infty,T) = 1/(1+K)$$

$$C_{\text{red}}(L,0) = C_{\text{red}}(\infty,T) = 0$$

$L=0, T>0 :$

$$\frac{\psi}{\sqrt{\pi}} = -\frac{\partial C_{\text{ox}}}{\partial L} = \frac{\partial C_{\text{red}}}{\partial L} = \chi \lambda^{-\alpha_c} (\lambda C_{\text{red}} - C_{\text{ox}}) \quad (24)$$

où  $\lambda$  et  $\chi$  sont donnés respectivement par les relations (2) et (15) qui sont:

$$\chi = k^0 \sqrt{\Delta t / D}$$

$$\lambda = \exp(F(E-E^0)/RT)$$

$$\nu = (k_1 + k_2) \Delta t \quad (25)$$

Le potentiel  $E$  est fonction du temps.

La formulation précédente montre que  $\psi$  dépend de  $\chi$ ,  $\alpha_c$ ,  $\nu$  et  $K$ .

Lorsque  $\nu \rightarrow 0$ , la quantité de Ox formée par la réaction chimique durant  $\Delta t$  est négligeable. Ainsi, le courant est contrôlé par la diffusion de Ox et le cas échéant, par la vitesse de transfert de charge. Un processus où seules la diffusion et la vitesse du transfert de charge interviennent sera noté DT.

## 2. Courant en NPP

Pour  $\nu \gg 1$ , une solution pour  $\psi$  en polarographie impulsionnelle normale (NPP) à l'électrode à goutte de mercure tombante a été donnée sous forme de séries [7]. Lorsqu'un potentiel constant est appliqué sur une électrode plane (ce qui couvre aussi le cas de la NPP sur l'électrode à goutte de mercure stationnaire effectuée avec des temps impulsionnels de quelques dizaines de ms au plus) l'expression de  $\psi$  se déduit de l'équation (19) de la référence [7] et peut se mettre sous la forme :

$$\psi = -\frac{\sqrt{\pi}zF(z)}{1+(1+K)\lambda} \quad (26)$$

où

$$F(z) = \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z) \quad (27)$$

avec

$$z = \frac{\sqrt{\nu/K} (1+(1+K)\lambda)}{1+(1+K)\sqrt{\nu}\lambda^{\alpha_c} / K\chi} \quad (28)$$

### 2.1. Vagues réversibles

Dans la pratique, l'équation (26) s'applique avec une bonne précision pour  $\nu > 5$ . L'expression de  $\psi$  en NPP dans le cas d'un système réversible est:

$$\psi = -(\sqrt{\pi\nu}/K)F(\sqrt{\nu}(1+(1+K)\lambda)/K) \quad (29)$$

et

$$\psi_L = -(\sqrt{\pi\nu}/K)F(\sqrt{\nu}/K) \quad (30)$$

Cette équation montre que la morphologie des voltammogrammes  $\psi=f(E)$  ne dépend que de  $\sqrt{\nu}/K$ .

### 2.1.1. Cas limites

$$K \rightarrow 0, \quad \psi = -\frac{1}{1+\lambda} \quad (31)$$

$$\nu \rightarrow \infty, \quad \psi = -\frac{1}{1+(1+K)\lambda} \quad (32)$$

et

$$(1+K)\lambda_{1/2} = 1 \quad (33)$$

$\lambda_{1/2}$  étant la valeur de  $\lambda$  au potentiel de demi-vague.

La formule (32) montre que lorsque  $\nu \rightarrow \infty$ , les vagues en NPP, en présence et en absence de réaction chimique, sont identiques mais elles apparaissent à des potentiels différents.

### 2.1.2. Courant purement cinétique

Pour de très grandes valeurs de  $\nu$  et de  $K$ , une distribution stationnaire des concentrations s'établit et l'expression du courant devient :

$$\psi = -(\sqrt{\pi\nu} / K)F(\lambda\sqrt{\nu}) \quad (34)$$

Le courant limite adimensionnel,  $\psi_L$ , est:

$$\psi_L = -\sqrt{\pi\nu} / K \quad (35)$$

Le courant limite,  $I_L$ , est:

$$I_L = -FAc^* \sqrt{Dk_1/K} \quad (36)$$

et

$$\lambda_{1/2}\sqrt{\nu} = 0,769 \quad (37)$$

### 3. Courants en SWV

Une étude systématique du mécanisme CE en SWV a été effectuée par notre groupe par résolution numérique des équations de diffusion [8]. A cause de la complexité mathématique, les travaux antérieurs concernant le mécanisme CE en SWV ont été limités à l'étude de cas particuliers [9-11].

Des diagrammes définissant les zones d'existence des différents types de courant en SWV ont été tracés en tenant compte d'une incertitude de 2,5% sur le courant de pic. Les frontières des diagrammes de zones représentent les couples de valeurs ( $\log \nu$ ,  $-\log K$ ) pour lesquels l'écart du courant de pic par rapport à un

courant de pic de référence est 2,5 %. Ces frontières sont pratiquement indépendantes de  $\Delta E$ ,  $\Delta E_s$  et  $\alpha_c$ .

Les différents courants de pic de référence qui correspondent aux cas limites du mécanisme CE et au courant cinétique stationnaire sont:

- a) Le courant de pic DT proportionnel à  $\bar{c}_{ox}$  obtenu pour  $\nu \rightarrow 0$  quel que soit  $\chi$ .
- b) Le courant de pic DT proportionnel à  $c^*$  obtenu pour  $K \rightarrow 0$  quel que soit  $\chi$ .
- c) Le courant cinétique stationnaire pour  $\nu$  et  $K$  très grands.

Dans le cas d'une réaction réversible,  $\Delta\psi_p$  peut être calculé par les séries (30) dans la référence [4]. Toutefois, sa valeur peut être obtenue avec une erreur inférieure à 1% à partir de l'expression (8) qui est:

$$\frac{\Delta I_p \sqrt{\pi \Delta t}}{F A c_{Ox}^* \sqrt{D}} \equiv \Delta\psi_p = \phi_p \left( 1,21 + \frac{|\Delta E_s|}{2|\Delta E|} \right)$$

Pour un transfert de charge lent,  $\Delta\psi_p$  doit être calculé numériquement. Toutefois, pour les réactions irréversibles,  $\Delta\psi_p$  est donné par l'expression empirique (13) avec une erreur inférieure à 2%. Cette expression est:

$$\Delta I_p = -0,79 F A c_{Ox}^* \sqrt{\frac{D}{\pi \Delta t}} \left( \frac{\alpha_c F \Delta E_s}{RT} \right)^{0,41} \text{th} \left( \frac{0,47 \alpha_c F \Delta E}{RT} \right)$$

Pour les voltammogrammes irréversibles purement cinétiques en SWV, des solutions littérales ont été données [8].

Pour les voltammogrammes réversibles purement cinétiques en SWV, le courant de pic a été tabulé par calcul numérique [8].

Les diagrammes de zones en SWV, pour un transfert de charge réversible ( $\chi > 33$ ) et un transfert de charge irréversible ( $\chi < 5 \cdot 10^{-3}$ ) sont présentés sur les figures 6 et 7.

Il est précisé que dans la zone b) du diagramme 6, où la réaction électrochimique est réversible, le potentiel de pic suit la même loi (33) que le potentiel de demi-vague en NPP qui devient:

$$(1+K)\lambda_p=1$$

$\lambda_p$  étant la valeur de  $\lambda$  au potentiel de pic.

La variation de  $\Delta t$  en SWV provoque un déplacement horizontal dans le diagramme de zones qui peut être de deux unités de logarithme. D'autre part, l'augmentation de la concentration du réactif dont dépend la constante apparente  $k_1$ , peut provoquer un déplacement ascendant. Les trajets dessinés sur le diagramme 6 montrent qu'il est parfois possible de passer de la zone cinétique vers la zone diffusionnelle.

### 3.1. Balayages retour

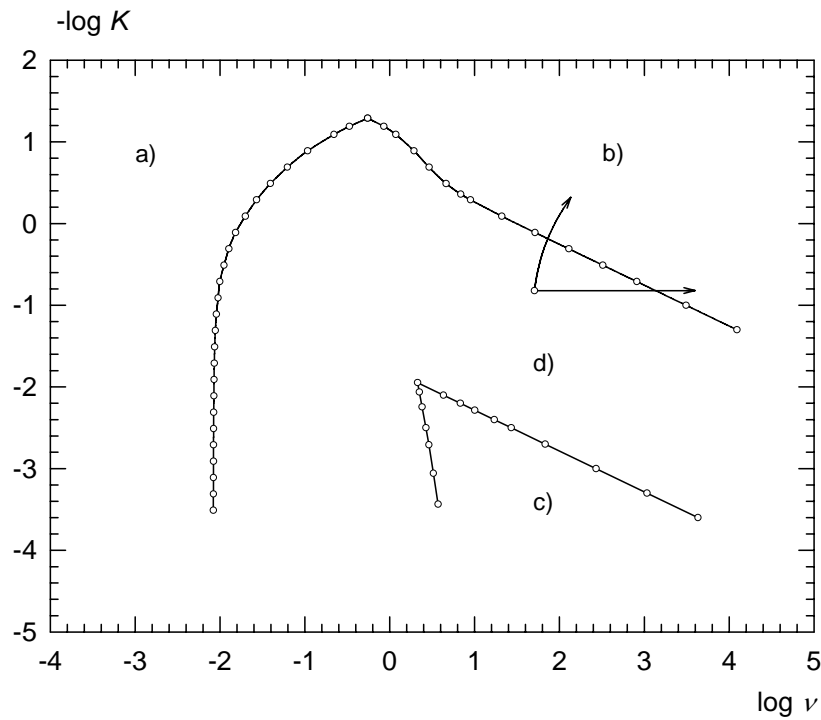
Dans cette partie, quelques propriétés des voltammogrammes réversibles et irréversibles obtenus en SWV avec des balayages retour sont exposées.

#### 3.1.1. Système réversible

Dans le cas d'une réaction réversible, le voltammogramme «retour» obtenu avec un balayage effectué dans le sens positif est plus fin et plus intense que le voltammogramme «aller» obtenu avec un balayage effectué dans le sens négatif. Pour les balayages retour, le courant dépend en général du temps d'attente  $t_1$  au potentiel de départ  $E_1$ , ce qui n'est pas le cas pour les balayages aller. Néanmoins, pour  $\nu > 5$ , un comportement limite est observé si le rapport  $t_1/\Delta t$  est suffisamment grand pour que le contrôle du courant à  $t_1$  devienne diffusionnel.

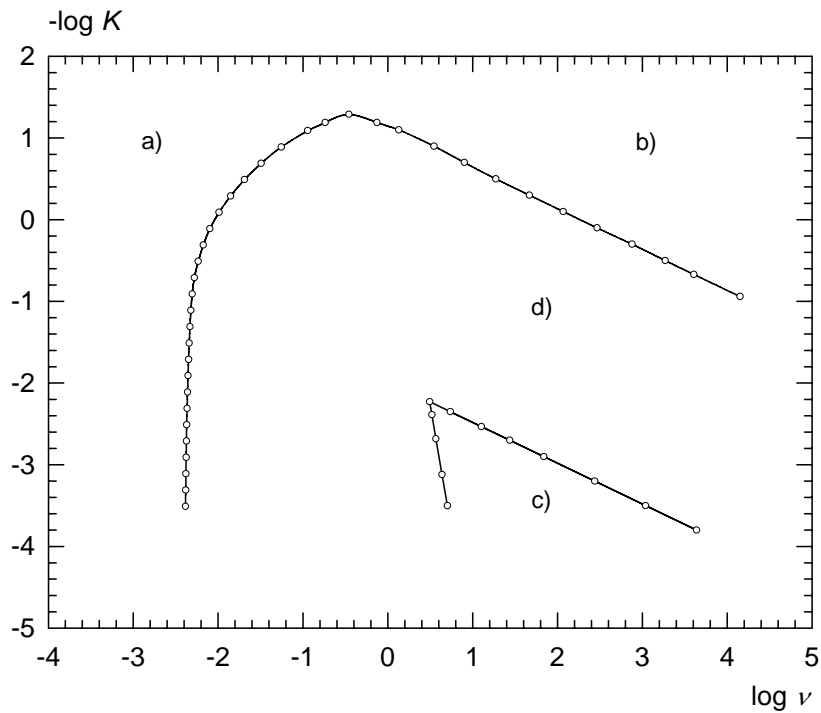


**Figure 6**



*Diagramme de zones en SWV dans le cas du mécanisme CE du premier ordre avec une réaction électrochimique réversible tracé pour une incertitude de 2,5% sur le courant de pic. Zone a) courants contrôlés par la diffusion proportionnels à la concentration à l'équilibre de l'espèce Ox ( $\bar{c}_{\text{Ox}}$ ). Zone b) courants contrôlés par la diffusion proportionnels à la somme des concentrations à l'équilibre de Ox et de l'espèce électroinactive impliquée dans la réaction chimique ( $c^*$ ). Zone c) courants à caractère essentiellement cinétique. Zone d) courants cinétiques.*

**Figure 7**



*Diagramme de zones en SWV dans le cas du mécanisme CE du premier ordre avec une réaction électrochimique irréversible tracé pour une incertitude de 2,5% sur le courant de pic. Zone a) courants contrôlés par la diffusion et par la vitesse du transfert de charge (courants DT) proportionnels à  $\bar{c}_{\text{ox}}$ . Zone b) courants DT proportionnels à  $c^*$ . Zone c) courants à caractère essentiellement cinétique. Zone d) courants cinétiques.*

Sur la figure 8, les courbes 2 et 3 représentent les points pour lesquels le rapport,  $\Delta I_p^r / \Delta I_p^a$ , du courant de pic retour sur le courant de pic aller vaut respectivement 1,05 et 2. Sur la même figure, la courbe 1, établie dans le cas d'un balayage aller pour un écart de 2,5% entre le courant de pic et le courant purement diffusionnel, est aussi présentée. La comparaison des courants de pic obtenus avec des balayages aller et retour peut mettre en évidence le mécanisme CE. Ceci est particulièrement intéressant dans la zone hachurée de la figure 8, où le courant est diffusionnel lors du balayage aller et son intensité n'est pas anormalement faible compte tenu de la concentration  $c^*$ .

Ce diagramme montre que lorsque  $K$  est connu, les valeurs des constantes de vitesse de la réaction chimique peuvent être ajustées à partir du rapport  $\Delta I_p^r / \Delta I_p^a$ .

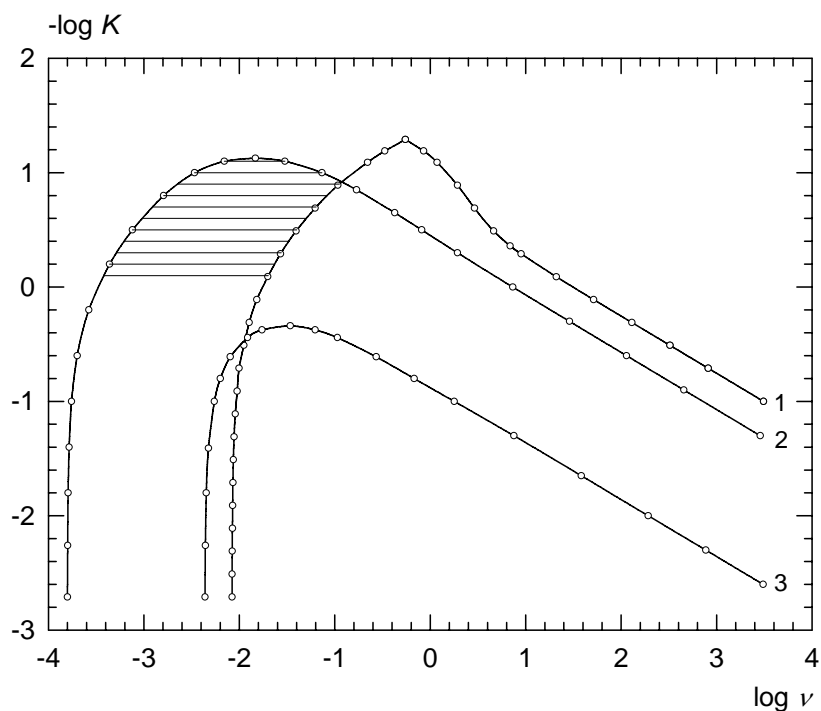
### 3.1.2. Système irréversible

Dans le cas d'une réaction électrochimique irréversible, un balayage retour conduit à un pic cathodique et à un pic anodique situés de part et d'autre du potentiel standard et du même côté de l'axe du potentiel. Il est à noter que quels que soient  $K$  et  $\nu$ , le pic anodique a les caractéristiques (position et morphologie) du pic anodique que l'on obtiendrait en l'absence de réaction chimique.

Le comportement en SWV effectuée avec un balayage retour dans le cas DT a été décrit dans la référence [6]. En particulier lorsque  $t_1$  augmente la hauteur du pic anodique augmente et celle du pic cathodique diminue.

Pour  $\nu > 5$ , avec l'augmentation de la valeur de  $K$ , l'influence de  $t_1$  sur le pic cathodique s'amenuise tandis qu'elle existe toujours pour le pic anodique. Le pic cathodique purement cinétique est indépendant de  $t_1$  et symétrique par rapport à l'axe des potentiels du pic cathodique aller.

**Figure 8**



*La courbe 1 délimite pour un transfert de charge réversible le domaine où pour un balayage aller, l'influence de la réaction chimique sur le courant de pic est supérieure à 2,5%. Les courbes 2 et 3 représentent les points pour lesquels le rapport des courants de pic aller et retour vaut 1,05 et 2 respectivement. Dans la zone hachurée, la réaction chimique n'est pas détectable avec un balayage aller. Pour les balayages retour: surtension de départ  $E_1 - E^0 = -400 \text{ mV}$  et  $t_1/\Delta t = 500$ .*



## **IV) Appareillage – Solutions de Ti(IV)**

### **1. Appareillage**

Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C avec un potentiostat 263A EG&G PAR piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel M270 PAR. Le potentiostat est relié à un dispositif à 3 électrodes (EG&G PAR 303A) constitué:

- d'une électrode à goutte de mercure statique de rayon 0,04 cm (SMDE)
- d'une contre électrode en platine
- d'une électrode de référence au calomel - KCl saturé.

L'électrode de référence au calomel - KCl saturé était reliée à la solution via un pont électrolytique. En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un pont au KCl saturé a été utilisé alors qu'en milieux HClO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, à cause de la faible solubilité de KClO<sub>4</sub> (0,15 M à 25°C) et de KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,05 M environ), KCl a été remplacé par NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 4 M. Les solubilités de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de NH<sub>4</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans l'eau sont respectivement 1,78 M, 0,36 M et 0,2 M à 25°C.

Les solutions ont été désaérées avec de l'argon (O<sub>2</sub><2 ppm).

### **2. Préparation et dosage des solutions de Ti(IV)**

Les solutions de Ti(IV) ont été préparées soit à partir de Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, de Sigma Aldrich de pureté 99,9%+, soit à partir du complexe Ti(IV) - oxysulfate - acide sulfurique, Sigma Aldrich de pureté 99,99%. D'après le certificat d'analyse de ce produit, on peut écrire la formule suivante: TiOSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>1,36</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,76</sub>, ce qui correspond à un pourcentage massique de 17% en Ti(IV). Le nitrate de Ti(IV) est facilement soluble dans les acides. Toutefois, il présente l'inconvénient d'être fortement hygroscopique. L'oxysulfate de Ti(IV) a été solubilisé en chauffant les solutions acides dans un bain-marie à une température comprise entre 40°C et 60°C. Sa dissolution est plus facile dans H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Pour chaque série d'expériences, une solution mère de Ti(IV) environ  $2 \cdot 10^{-2}$  M a été utilisée. La concentration en Ti(IV) a été déterminée par la méthode de comparaison directe à l'aide d'une solution de référence  $(2,09 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$  M en Ti(IV). Cette solution a été préparée à partir de l'étalon A.A.S. Standard Prolabo de  $\text{TiCl}_4$  dans  $\text{HClO}_4$  ou dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou dans  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , selon les expériences. La comparaison a été effectuée par SWV avec  $\Delta t = 50$  ms après dilution au  $20^{\text{ième}}$  des solutions en présence d'acide oxalique 0,3 M. Dans ces conditions, des voltammogrammes de Ti(IV) réversibles et bien définis sont obtenus.

Tous les autres réactifs utilisés étaient de qualité analytique. Les différents acides ont été dosés par NaOH.

## V) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans HClO<sub>4</sub><sup>(\*)</sup>

Dans HClO<sub>4</sub> de concentration inférieure à 2 M, des techniques d'échange d'ions ont montré que deux formes ioniques de Ti(IV) prédominent:  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{H}^+ = \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ . La constante apparente d'équilibre de cette réaction a été trouvée égale à 2 [13]. En ce qui concerne Ti(III), il serait présent sous forme de  $\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}$  [14, 15]. Pour des concentrations plus élevées en HClO<sub>4</sub>, une modification de la nature des cations présents a lieu. La formation de complexes de Ti(IV) avec les ions perchlorate n'est pas à exclure d'autant plus que des complexes d'autres ions polyvalents avec le perchlorate ont été mis en évidence [13].

Dans HClO<sub>4</sub>, la réaction de transfert de charge entre Ti(IV) et Ti(III) est irréversible et procède sans complication chimique apparente. En SWV effectuée avec des balayages aller, un seul pic de réduction de Ti(IV) est observé (pic AC). Avec les balayages retour, un pic d'oxydation de Ti(III) bien défini se développe à des potentiels proches de l'oxydation du mercure (pic RA). Le courant de pic,  $\Delta I_p$ , pour les courbes AC et RA varie en fonction de  $\Delta t$ ,  $\Delta E_s$  et  $\Delta E$  comme prévu par la relation (13) qui a été établie avec l'hypothèse d'un contrôle du courant par la diffusion et par la vitesse du transfert de charge et qui est:

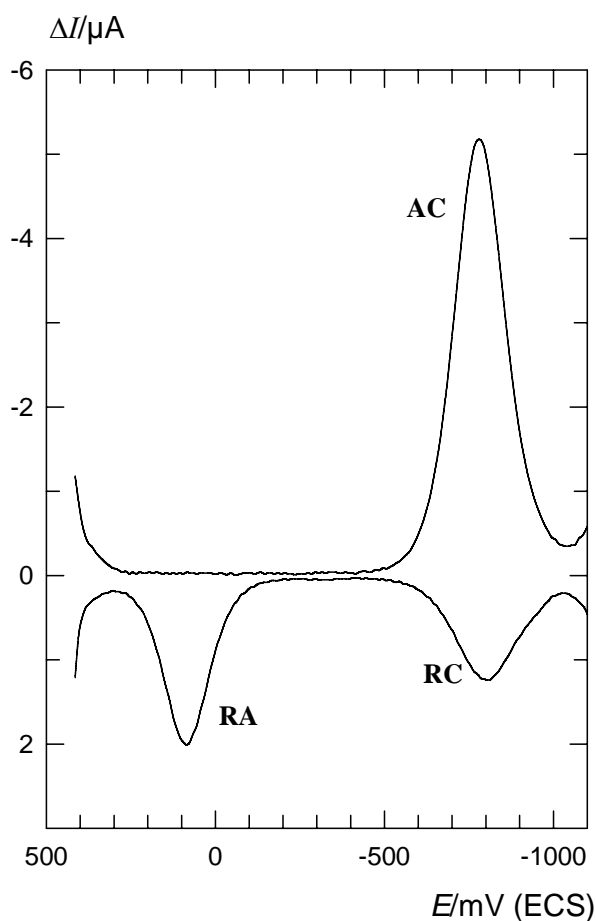
$$\Delta I_p = -0,79 F A c_{\text{Ox}}^* \sqrt{\frac{D}{\pi \Delta t}} \left( \frac{\alpha_c F \Delta E_s}{RT} \right)^{0,41} \text{th} \left( \frac{0,47 \alpha_c F \Delta E}{RT} \right)$$

---

<sup>(\*)</sup> Des résultats présentés dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre VI, ont été publiés dans «Journal of Electroanalytical Chemistry», référence: [12].



**Figure 9**



Voltammogrammes de  $\text{Ti(IV)} 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{HClO}_4 0,2 \text{ M}$  en SWV effectués avec des balayages aller et retour. Les conditions expérimentales sont :  $\Delta t=40 \text{ ms}$ ,  $|\Delta E_s|=10 \text{ mV}$ ,  $|\Delta E|=80 \text{ mV}$ , température= $25^\circ\text{C}$ . Pour le balayage retour: potentiel de départ  $E_1=-1125 \text{ mV/ECS}$ , temps d'attente  $t_1=4 \text{ s}$ . Les paramètres électrochimiques sont:  $D=4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_c=0,49$ ,  $\alpha_a=0,57$ ,  $E^0=-322 \text{ mV/ECS}$  et  $k^0=5 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ .

La position et la largeur des pics AC et RA permettent de déterminer les paramètres de la réaction électrochimique comme cela a été expliqué dans le chapitre II. Dans le cas des voltammogrammes présentés sur la figure 9, qui ont été obtenus dans  $\text{HClO}_4$  0,2 M, les paramètres électrochimiques sont indiqués dans la légende. Le coefficient de diffusion de Ti(IV) a été trouvé par polarographie.

Les pics AC en SWV ou en DPV obtenus avec des concentrations en  $\text{HClO}_4$  inférieures à 0,2 M, pour lesquelles l'interférence avec le proton est réduite, peuvent servir pour la détermination analytique de Ti(IV).

Pour des concentrations en  $\text{HClO}_4$  supérieures à 6 M, avec le balayage retour, un pic d'oxydation caractéristique d'une réaction de surface apparaît, dû probablement à la précipitation de  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_3$ .

Il est à remarquer que, même dans  $\text{HClO}_4$  6 M, aucun effet catalytique n'a été observé sur le courant de réduction de Ti(IV) qui pourrait provenir de l'oxydation de Ti(III) par  $\text{HClO}_4$  concentré [16].

Jusqu'à une concentration d'environ 2 M en  $\text{HClO}_4$ , la largeur du pic de réduction AC croît avec l'augmentation de la concentration en acide et sa position varie peu. Ce comportement est compatible avec la réduction dans un même domaine de potentiel de deux ou plusieurs espèces en équilibre, dont la proportion varie en fonction de l'acidité de la solution.

Pour des concentrations supérieures à 2 M, la largeur à mi-hauteur des pics AC se stabilise (225 mV pour  $\Delta E = -80$  mV) mais un net déplacement vers des potentiels plus positifs est observé. Ce comportement conforte l'hypothèse de la complexation de Ti(IV) par les ions perchlorate. En effet, il est compatible avec la formation d'une nouvelle espèce de Ti(IV) qui se réduit plus rapidement que les autres avec lesquelles elle est en équilibre et qui constitue de fait la seule forme électroactive de Ti(IV) [17, 18].



## **VI) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

### **1. Introduction**

En polarographie classique, les vagues de Ti(IV) en milieu acide contenant des ions complexants comme les ions oxalate, tartrate et citrate sont réversibles et bien développées [8, 19, 20]. Lorsque ces ions organiques sont indésirables, la détermination polarographique de Ti(IV) peut être effectuée dans l'acide sulfurique concentré où le palier polarographique est diffusionnel. Toutefois, il existe peu d'études sur la cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les premières études polarographiques [19, 21] ont montré, d'une part, que la réduction de Ti(IV) tend à devenir réversible avec l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'autre part, que le mécanisme de réduction de Ti(IV) est plus compliqué que celui de l'oxydation de Ti(III).

Plus récemment, pour de fortes concentrations en Ti(IV), 0,1 M, dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M, un mécanisme faisant intervenir dans le processus électrochimique un dimère électroactif Ti(IV)-Ti(III) a été proposé [22].

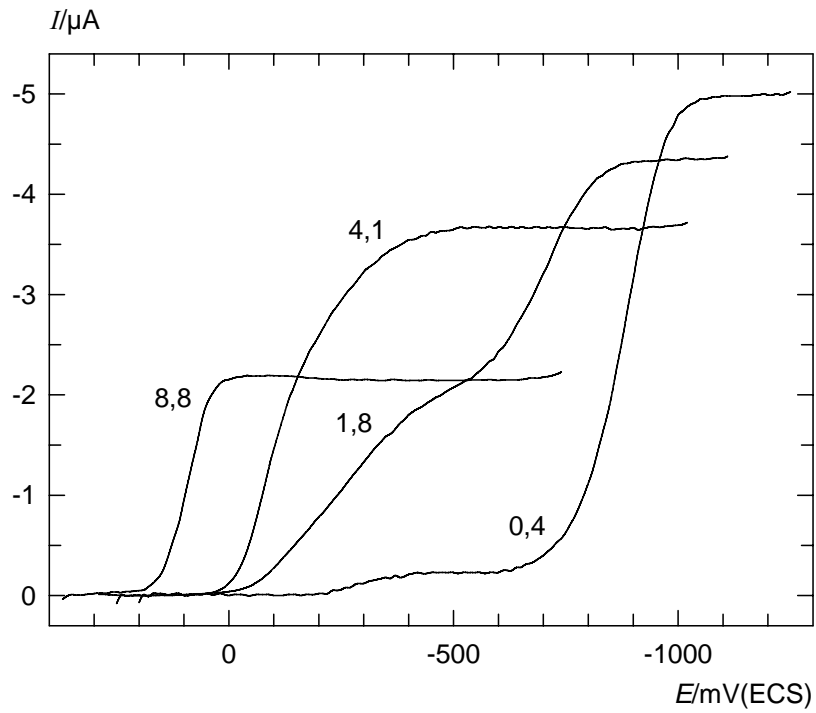
Dans cette partie, le comportement électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans un large domaine de concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été étudié par SWV sur SMDE. Pour cette étude, des balayages aller, dans le sens des potentiels négatifs et des balayages retour, dans le sens des potentiels positifs, ont été utilisés.

### **2. Voltammogrammes de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,4 M à 9 M**

#### *2.1. Polarographie par échantillonnage du courant*

Quelques courbes de Ti(IV) 2,1 10<sup>-3</sup> M caractéristiques en polarographie par échantillonnage du courant sur SMDE sont présentées sur la figure 10.

**Figure 10**



*Polarogrammes de  $\text{Ti}(\text{IV})$   $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La concentration molaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est indiquée à côté de chaque courbe. Temps de goutte=1s, rayon de l'électrode  $r_0=0,04 \text{ cm}$ , température= $25^\circ\text{C}$ .*

Elles ont été réalisées avec un temps de goutte de 1 s et avec des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comprises entre 0,4 et 8,8 M.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieures à 2 M, le polarogramme est constitué par deux vagues irréversibles. Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,4 M, la hauteur du premier palier est indépendante du temps.

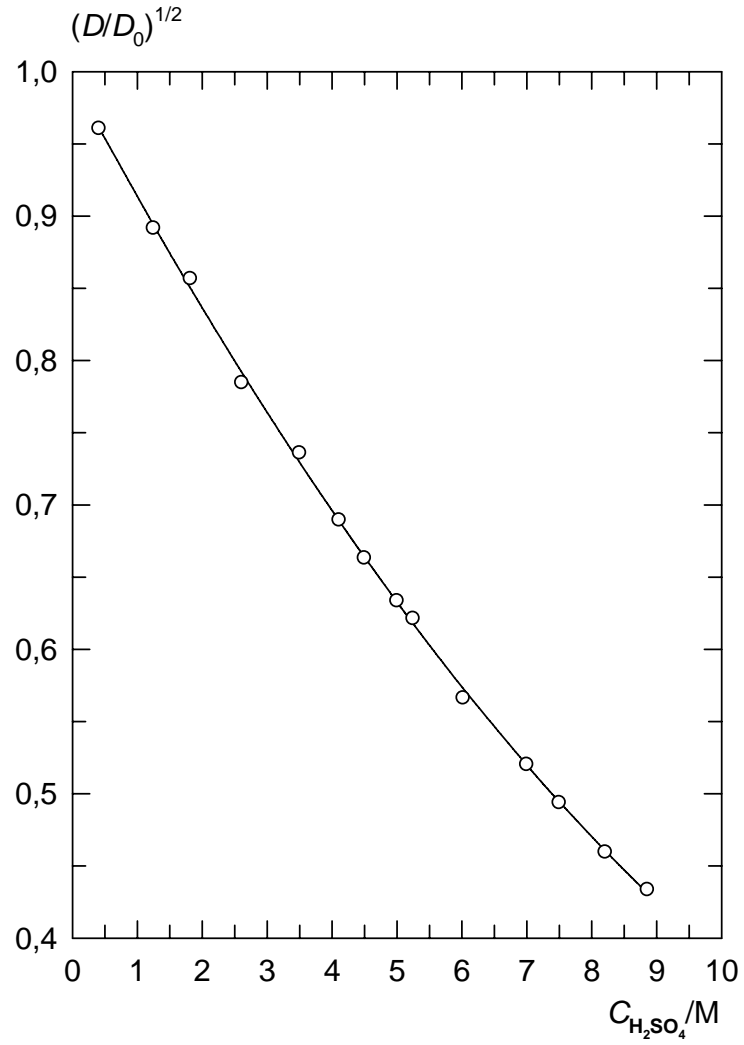
Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,1 M, la vague unique observée présente une allure inhabituellement arrondie.

Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8,8 M, la vague de réduction de Ti(IV) devient réversible comme il a déjà été mentionné [19, 21]. Quelle que soit la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , les courants limites polarographiques précédant immédiatement la décharge du proton sont contrôlés par la diffusion. D'autre part, les expériences effectuées par la méthode du saut potentiostatique à des potentiels correspondant au palier polarographique, montrent qu'un courant purement diffusionnel existe dès les premières millisecondes.

Le coefficient de diffusion de Ti(IV) a été déterminé pour chaque concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à partir du courant limite diffusionnel. Bien que la concentration en Ti(IV) soit toujours la même ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  M) pour les quatre polarogrammes tracés sur la figure 10, la hauteur des paliers limites est différente. Ceci est dû aux changements de viscosité de la solution. En effet, nous avons constaté que les coefficients de diffusion sont pratiquement inversement proportionnels à la viscosité relative de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\eta$ . Ainsi, nous avons  $D_0 = D\eta/\eta_0 = 4,210^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  où  $D_0$  et  $\eta_0$  sont respectivement le coefficient de diffusion de Ti(IV) à dilution infinie et la viscosité relative de l'eau à 25°C. Les valeurs des viscosités relatives de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 25°C ont été trouvées dans la référence [23].

Sur la figure 11, le rapport  $(D/D_0)^{1/2}$  a été porté en fonction de la concentration molaire en acide sulfurique. La courbe résultante peut être approchée par le polynôme suivant :

**Figure 11**



*Coefficients de diffusion de Ti(IV),  $D$ , dans  $H_2SO_4$  à  $25^\circ C$ . Le rapport  $(D/D_0)^{1/2}$  est tracé en fonction de la concentration molaire en  $H_2SO_4$ , où  $D_0=4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .*

$$(D/D_0)^{1/2}=1-8,4 \cdot 10^{-2}c+2,3 \cdot 10^{-3}c^2 \quad (38)$$

Les résultats expérimentaux montrent également que le changement du coefficient de diffusion de Ti(IV) dans HClO<sub>4</sub> n'est dû qu'au changement de la viscosité de l'acide.

## 2.2. SWV

Les voltammogrammes effectués en SWV avec des balayages aller et retour pour une concentration de  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M en Ti(IV) et pour différentes concentrations en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont présentés sur les figures 12 et 13. La concentration molaire en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est indiquée à côté des voltammogrammes. Les autres conditions expérimentales sont :  $\Delta E = \pm 80$  mV,  $\Delta E_s = \pm 2$  mV et  $\Delta t = 40$  ms.

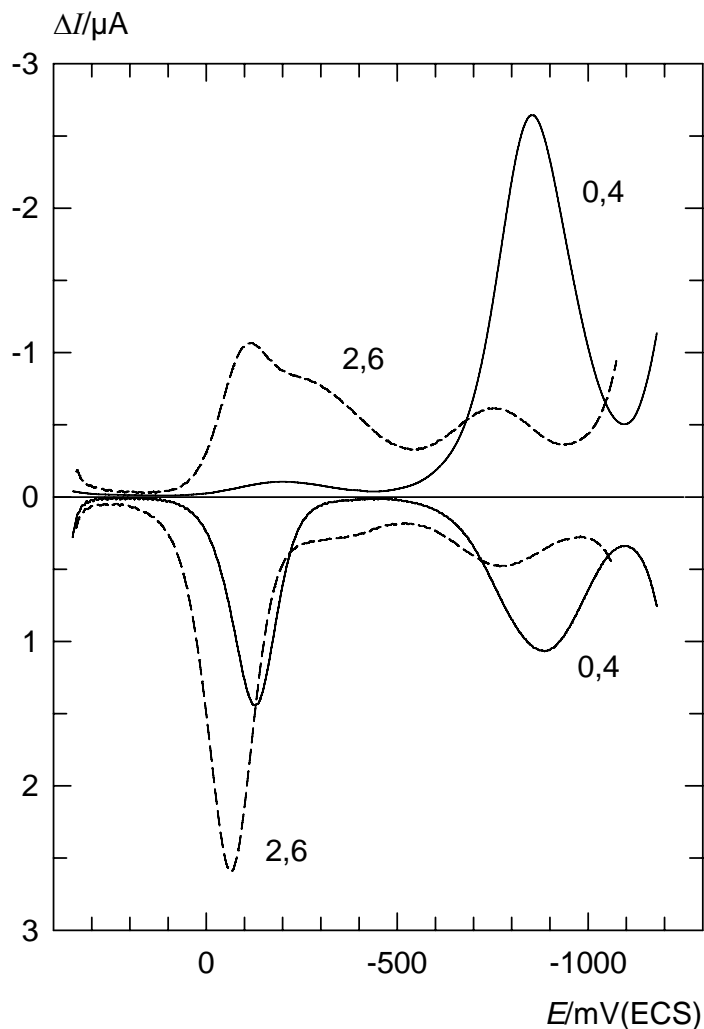
Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M, avec le balayage aller, un pic cinétique de faible intensité est observé suivi d'un pic cathodique irréversible composé exclusivement de courants individuels négatifs. Le deuxième pic principal est inversement proportionnel à  $\sqrt{\Delta t}$  et varie en fonction de  $\Delta E$  et de  $\Delta E_s$  comme prédit par la formule (13), valable pour un système irréversible simple, qui est :

$$\Delta I_p = -0,79FAc_{Ox}^* \sqrt{\frac{D}{\pi\Delta t}} \left( \frac{\alpha_c F \Delta E_s}{RT} \right)^{0,41} \text{th} \left( \frac{0,47\alpha_c F \Delta E}{RT} \right)$$

Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M, avec le balayage retour, un pic de réduction est observé dans le même domaine de potentiel que le second pic obtenu avec un balayage aller. Il est suivi d'un pic anodique composé exclusivement de courants individuels positifs. Les courants de pic obtenus avec des balayages retour dépendent du temps d'attente  $t_1$ . Lorsque  $t_1$  augmente, le premier pic cathodique diminue et le second pic anodique augmente.

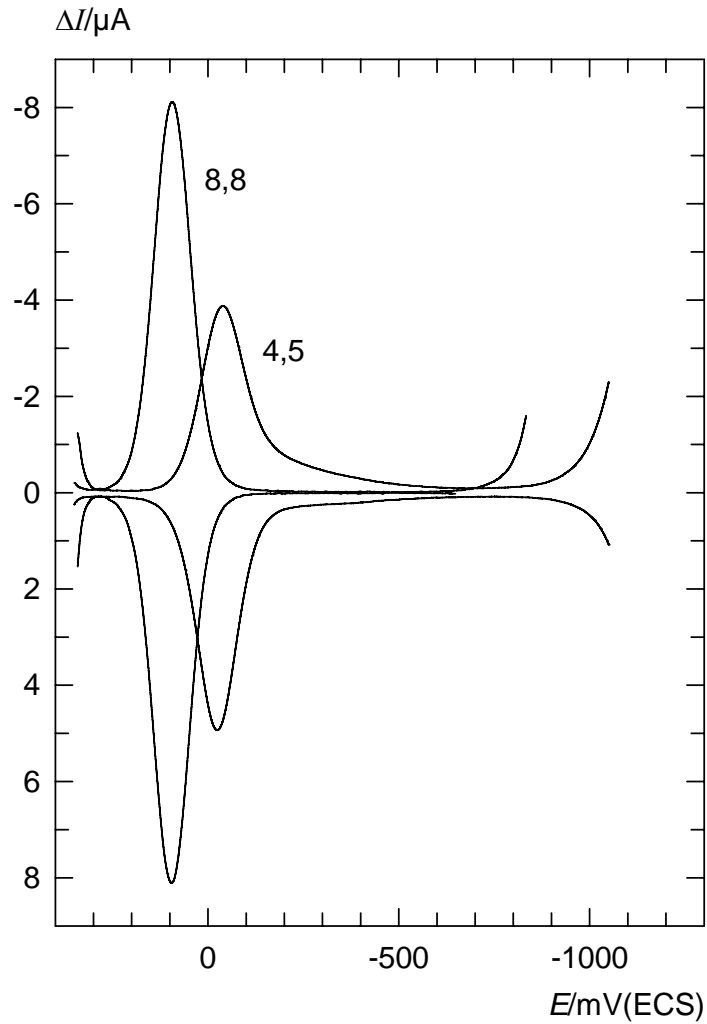


**Figure 12**



*Voltammogrammes de Ti(IV) en SWV effectués avec des balayages aller ( $\Delta I < 0$ ) et avec des balayages retour ( $\Delta I > 0$ ). La concentration molaire de  $H_2SO_4$  est indiquée à côté de chaque courbe. Les autres conditions sont: Concentration en Ti(IV)  $c^* = 2,1 \cdot 10^{-3} M$ ,  $\Delta t = 40 ms$ ,  $|\Delta E_s| = 2 mV$ ,  $|\Delta E| = 80 mV$ , température =  $25^\circ C$ . Pour le balayage retour: durée d'attente  $t_1 = 1s$ , potentiel initial  $E_1 = -1180 mV/ECS$  pour  $H_2SO_4$  0,4 M et  $E_1 = -1060 mV/ECS$  pour  $H_2SO_4$  2,6 M.*

**Figure 13**



*Voltammogrammes de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3} M$  dans  $H_2SO_4$  4,5 et 8,8 M en SWV effectués avec des balayages aller et retour. Pour le balayage retour: potentiel initial  $E_i = -1050 mV/ECS$  pour  $H_2SO_4$  4,5 M,  $E_i = -700 mV/ECS$  pour  $H_2SO_4$  8,8 M. Les autres conditions sont indiquées sur la figure 12.*

Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,6 M, avec un balayage aller, trois pics sont observés (courbe en tiretés sur la figure 12). Le premier est indépendant de  $\Delta t$ . Le second et le troisième sont irréversibles et dépendent du temps. Avec le balayage retour, deux pics cathodiques et un troisième pic anodique sont observés (courants individuels négatifs ou positifs selon le cas). Avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la hauteur du premier pic aller augmente considérablement, celle du deuxième décroît et le troisième pic disparaît.

Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,5 M, quel que soit le sens du balayage, un pic est observé qui interfère avec une vague très large et peu développée (voir figure 13). Le pic obtenu avec le balayage retour est plus fin et plus intense que celui obtenu avec le balayage aller. La largeur à mi-hauteur des pics aller et retour et l'allure de leurs courants individuels montrent l'existence d'un transfert électronique plutôt rapide.

Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8,8 M, deux pics réversibles symétriques par rapport à l'axe des potentiels sont obtenus avec des balayages aller et retour. Leurs largeurs à mi-hauteur sont très proches de la valeur théorique 113 mV pour  $|\Delta E|=80$  mV et  $|\Delta E_s|=5$  mV [4, 24].

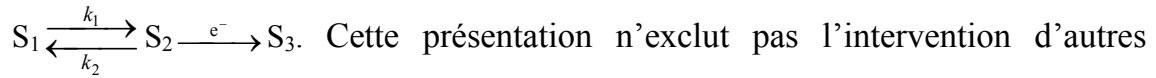
Quelle que soit la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tous les courants de pic en SWV sont proportionnels à la concentration analytique de Ti(IV).

### **3. Mécanisme CE et mécanisme triangulaire**

#### *3.1. Deux réactions électrochimiques lentes: $0,4 \text{ M} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 2 \text{ M}$*

Considérons le cas du Ti(IV) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,4 M, où en polarographie et en SWV effectuée avec un balayage aller, deux vagues de réduction irréversibles sont observées. Dans le domaine de potentiel où la première vague se développe, la séquence réactionnelle est constituée d'une réaction électrochimique lente précédée d'une réaction chimique homogène. Compte tenu du fait que les espèces de Ti(IV) à faible concentration sont des monomères [13] et que la

concentration de  $H_2SO_4$  est relativement élevée, le processus réactionnel peut être représenté par le mécanisme CE du pseudo-premier ordre:



espèces par le biais d'équilibres rapides.  $S_3$  représente Ti(III) complexé.

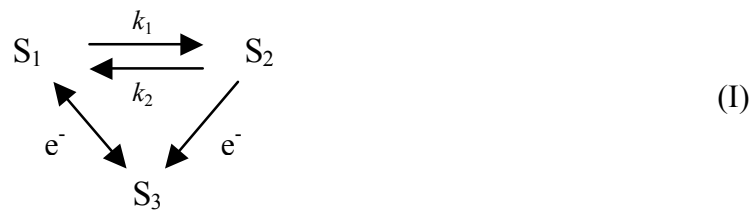
Dans le domaine de potentiel où la seconde vague se développe,  $S_1$  devient aussi électroactif. Ceci introduit un mécanisme triangulaire, où deux formes réductibles sont liées entre elles par une réaction chimique lente du pseudo premier ordre.

Au potentiel où les concentrations à l'interface électrode-solution de  $S_1$  et de  $S_2$  tendent vers zéro, la contribution de la réaction chimique sur la réponse obtenue disparaît. Ainsi, en polarographie, un courant limite contrôlé par la diffusion est observé.

L'existence d'une réaction chimique du pseudo premier ordre implique que tous les courants de pic en SWV soient proportionnels à la concentration analytique de Ti(IV).

Puisque, avec un balayage retour en SWV, la vague anodique de  $S_3$  se développe à des potentiels proches de ceux où la réduction irréversible de  $S_2$  a lieu (voir figure 12), l'oxydation de  $S_3$  devrait mener à l'espèce  $S_1$ .

Ceci introduit le schéma réactionnel suivant:



où la flèche à deux têtes indique le sens de la réaction électrochimique irréversible aux surtensions négatives et aux surtensions positives par rapport au potentiel standard du couple  $S_1/S_3$ .

Pour des concentrations en  $H_2SO_4$  supérieures à 1 M et inférieures à 3,5M, trois pics sont observés avec un balayage aller (voir figure 12). Cependant, le

schéma réactionnel précédent reste valable pour des concentrations en  $H_2SO_4$  jusqu'à 2 M à condition que de grands incréments de potentiel  $|\Delta E_s|$  et de faibles durées  $\Delta t$  soient utilisés. Dans ces conditions, l'influence de la première vague cinétique sur la réponse principale peut être négligée.

### 3.2. Une réaction électrochimique lente et une rapide: $[H_2SO_4] > 3,5 M$

Dans  $H_2SO_4$  4,5 M, deux pics interférents sont observés en SWV effectuée avec un balayage aller. Le premier pic correspond à un transfert de charge relativement rapide et le second est irréversible. En utilisant la même notation que précédemment, on a le schéma réactionnel (II) suivant:



Les schémas réactionnels (I) et (II) ont été modélisés comme suit.

## 4. Formulation du problème

Pour la formulation du problème, le modèle de l'électrode sphérique a été pris en compte. En effet, dans le cas des réactions électrochimiques irréversibles, la réponse obtenue en SWV effectuée avec un balayage retour dépend du profil de concentrations existant au potentiel correspondant au plateau polarographique. Par conséquent, l'influence de la sphéricité de l'électrode à goutte de mercure ne peut être négligée, surtout si le temps d'attente  $t_1$  est long.

En considérant pour toutes les espèces un coefficient de diffusion commun,  $D$ , et en utilisant l'opérateur:

$$M = \frac{\partial}{\partial t} - D \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (39)$$

où  $r$  est la distance radiale comptée à partir du centre de la sphère de rayon  $r_0$ , on

a:

$$M(c_1) = k_2 c_2 - k_1 c_1$$

$$M(c_2) = -M(c_1)$$

$$M(c_3) = 0 \quad (40)$$

Pour  $r \geq r_0$ ,  $t=0$  et pour  $r \rightarrow \infty$ ,  $t > 0$ :

$$c_1 = \frac{Kc^*}{1+K}, c_2 = \frac{c^*}{1+K}, c_3 = 0 \quad (41)$$

Pour  $r=r_0$ ,  $t > 0$ :

$$\sum \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \quad (42)$$

$$D \frac{\partial c_1}{\partial r} = k_1^0 (\lambda_1^{-\alpha_{c,1}} c_1 - W_1 \lambda_1^{\alpha_{a,1}} c_3)$$

$$D \frac{\partial c_2}{\partial r} = k_2^0 (\lambda_2^{-\alpha_{c,2}} c_2 - W_2 \lambda_2^{\alpha_{a,2}} c_3) \quad (43)$$

$$I = FAD \frac{\partial c_3}{\partial r} \quad (44)$$

où

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (45)$$

et

$$\lambda_i = \exp[F(E - E_i^0)/RT] \quad (46)$$

$c_i$  sont les concentrations des espèces  $S_i$ ,  $c^*$  est la concentration totale en Ti(IV),  $F$  est la constante de Faraday,  $A$  est la surface de l'électrode et  $E$  est le potentiel.  $E_i^0$  indique les potentiels standard,  $k_i^0$  les constantes de vitesse standard,  $\alpha_{c,i}$  et  $\alpha_{a,i}$  les coefficients de transfert de charge cathodique et anodique des couples  $S_1/S_3$  ( $i=1$ ) et  $S_2/S_3$  ( $i=2$ ). Dans l'équation (41),  $W_1=1$  et  $W_2=0$  dans le cas du schéma réactionnel (I) tandis que  $W_1=0$  et  $W_2=1$  dans le cas du schéma réactionnel (II).

Le système d'équations précédent a été résolu en utilisant la méthode explicite des différences finies. Des précisions sur la programmation sont données dans les références [5, 8].

En SWV, la quantité adimensionnelle  $\Delta\psi$ , définie dans le chapitre II par l'équation (8), c'est-à-dire:

$$\Delta\psi = \frac{\Delta I \sqrt{\pi \Delta t}}{F A c^* \sqrt{D}}$$

a été aussi utilisée.

L'influence de la réaction chimique sur la réponse totale dépend de  $K$  et de  $v=(k_1+k_2)\Delta t$  [8].

## 5. Principales caractéristiques du mécanisme CE et du mécanisme triangulaire - Simulation des voltammogrammes

### 5.1. Schéma réactionnel (I)-Polarographie et SWV

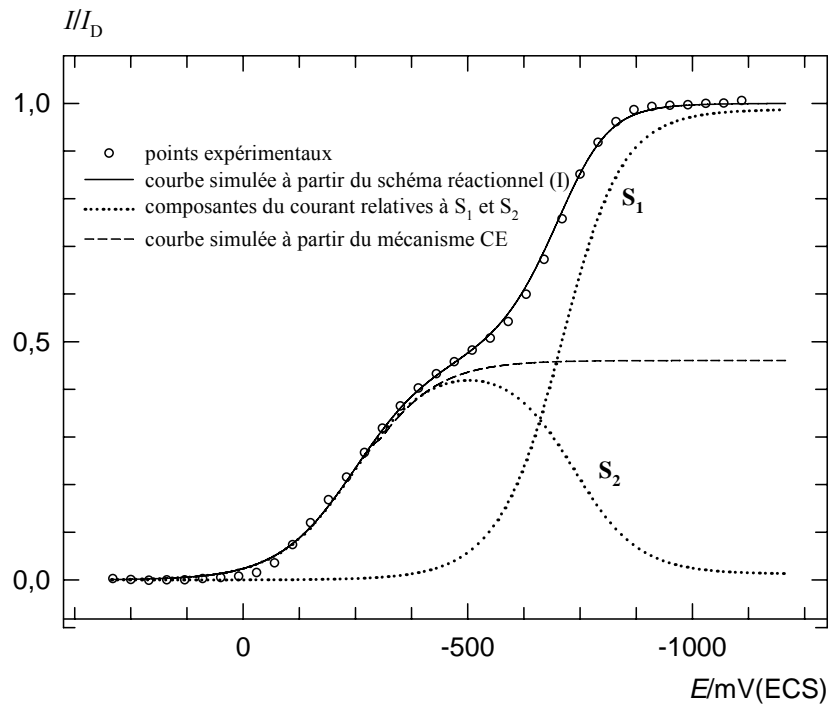
La morphologie des courbes irréversibles CE, pour des valeurs données des paramètres expérimentaux et  $\nu > 5$ , dépend de  $\sqrt{k_1(1+K)}/K$  et de  $\alpha_c$ . La même remarque est valable pour les courbes cathodiques qui répondent au mécanisme triangulaire.

Pour  $\Delta t = 5$  ms, qui est la durée d'impulsion la plus courte habituellement utilisée en SWV, les courbes CE de Ti(IV) dans  $H_2SO_4$  de concentrations inférieures à 1 M sont purement cinétiques. Ceci implique  $\nu > 5$  [8] et par conséquent  $k_1 + k_2 > 10^3$ .

Sur la figure 14, la double vague de réduction polarographique de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  1,8 M, a été simulée en considérant le schéma réactionnel (I) avec un jeu de paramètres obtenus comme expliqué plus loin. Les cercles représentent les points expérimentaux. La courbe en trait plein est la réponse globale calculée. La courbe en tirets correspond au simple mécanisme CE. Les courbes en pointillés représentent les composantes du courant relatives aux espèces  $S_1$  et  $S_2$ . Pour chacune de ces composantes, un plateau est observé qui est proportionnel à la concentration à l'équilibre de  $S_1$  ou de  $S_2$  (soit 98,8 et 1,2 % respectivement de la hauteur globale). La seconde vague qui se développe à des potentiels inférieurs à  $-500$  mV/ECS a pratiquement l'allure d'une vague irréversible simple, où le courant est contrôlé par la diffusion et par la vitesse de transfert de charge (DT). Toutefois, cette vague apparaît à des potentiels plus négatifs que la vague irréversible simple correspondante.



**Figure 14**

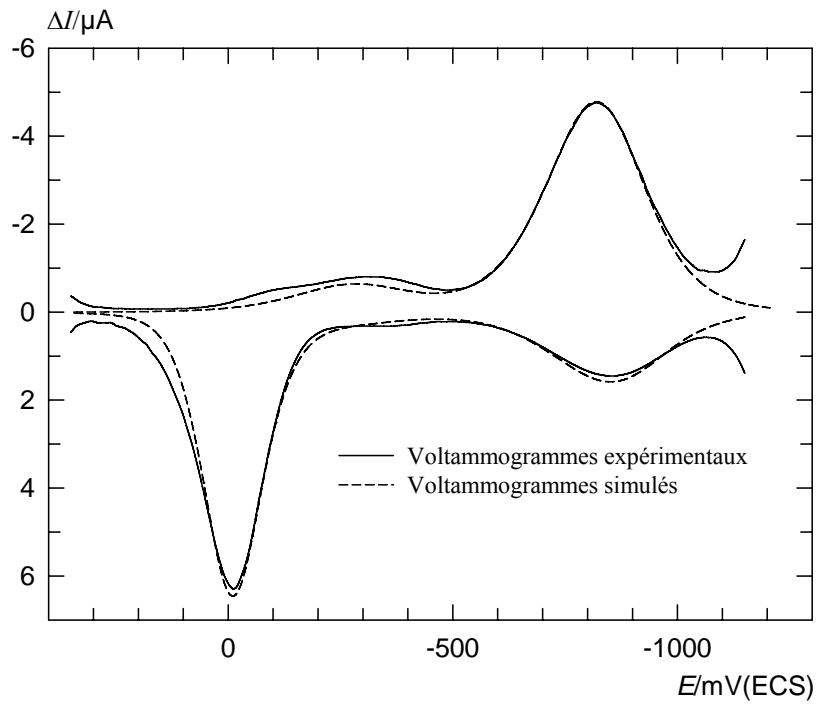


*Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3} M$  dans  $H_2SO_4$   $1,8 M$ . Les valeurs de  $I/I_D$  expérimentales et calculées sont portées en fonction du potentiel  $E$ . Temps de goutte= $1s$ ,  $r_0=0,04$  cm, température= $25^\circ C$ . Paramètres cinétiques:  $K=79$ ,  $k_1=14 s^{-1}$ ,  $D=3,1 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ ,  $E_1^0=-306$  mV/ECS,  $k_1^0=7,9 \cdot 10^{-6} cm s^{-1}$ ,  $\alpha_{a,1}=0,56$ ,  $\alpha_{c,1}=0,33$ ,  $E_2^0=474$  mV/ECS,  $k_2^0=7,9 \cdot 10^{-6} cm s^{-1}$ ,  $\alpha_{c,2}=0,30$ .*

Sur la figure 15, les courbes de Ti(IV) obtenues en SWV dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,8 M sont présentées. Les courbes en tiretés ont été obtenues par simulation numérique en utilisant le même jeu de paramètres que ceux utilisés pour tracer les polarogrammes sur la figure 14. Le second pic obtenu avec un balayage aller, a pratiquement la largeur et la position du pic irréversible simple correspondant, mais sa hauteur est bien plus faible. Le pic d'oxydation obtenu en SWV avec un balayage retour a la position et la largeur d'un pic irréversible simple. Ce comportement en SWV permet la détermination des paramètres électrochimiques du couple S<sub>1</sub>/S<sub>3</sub> à partir des largeurs à mi-hauteur et des potentiels de pic des courbes présentées sur la figure 15, comme expliqué dans le chapitre II. Ainsi, les paramètres  $E_1^0$ ,  $k_1^0$ ,  $\alpha_{a,1}$  et  $\alpha_{c,1}$  ont été déterminés à partir du second pic obtenu avec le balayage aller, correspondant à la réduction de S<sub>1</sub> en S<sub>3</sub>, et à partir du second pic obtenu avec le balayage retour, correspondant à l'oxydation de S<sub>3</sub> en S<sub>1</sub>.

En prenant  $K=79$ , les valeurs de  $k_1=14 \text{ s}^{-1}$  et  $\alpha_{c,2}=0,3$  ont été ajustées à partir de la première vague polarographique qui répond au mécanisme CE. Pour une durée impulsionnelle en SWV de 10 ms, ces valeurs de  $K$  et de  $k_1$  conduisent à  $\nu=11$ . La constante de vitesse standard  $k_2^0$  a été prise égale à  $k_1^0$ . En effet, pour un système irréversible la valeur de  $k_2^0$  n'affecte pas l'allure des courbes CE mais les déplace le long de l'axe des potentiels. Finalement, le potentiel standard  $E_2^0$  a été ajusté afin d'obtenir une bonne coïncidence entre les courbes théoriques et expérimentales. Les valeurs des différents paramètres utilisés pour la simulation sont données dans la légende de la figure 14.

**Figure 15**



*Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,8 M. Courbes expérimentales et simulées en SWV effectuées avec des balayages aller et retour. Conditions expérimentales:  $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ,  $|\Delta E_s| = 10 \text{ mV}$ ,  $|\Delta E| = 80 \text{ mV}$ . Pour le balayage retour : potentiel initial  $E_1 = -1150 \text{ mV/ECS}$ , temps d'attente  $t_1 = 1 \text{ s}$ . Les autres conditions sont indiquées en légende sur la figure 14.*

## 5.2. Schéma réactionnel (II)-SWV

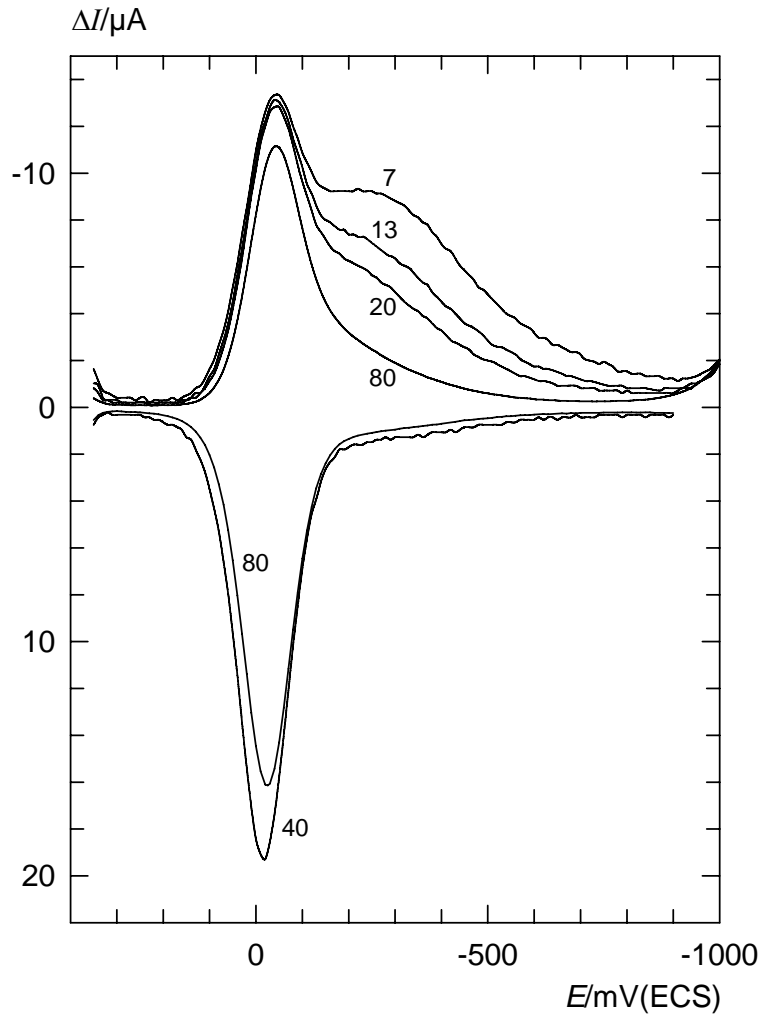
La réaction quasi-réversible:  $S_2 + e^- \rightleftharpoons S_3$  dans le schéma réactionnel (II) concerne en SWV le premier pic obtenu avec un balayage aller et le second pic obtenu avec un balayage retour. Lorsque  $\Delta t$  augmente ou lorsque la constante de dissociation de  $S_2$ ,  $K$ , diminue, l'influence de la réaction irréversible  $S_1 + e^- \rightarrow S_3$  sur le courant est faible. Ainsi, pour les balayages aller et les balayages retour, le schéma réactionnel (II) devient équivalent à un simple mécanisme CE.

Sur la figure 16a, les voltammogrammes effectués en SWV avec Ti(IV)  $6,8 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  4,5 M sont présentés pour différentes valeurs de  $\Delta t$ . Ces voltammogrammes ont été reproduits par le calcul sur la figure 16b avec un jeu de paramètres déterminé de la façon suivante.

Pour  $[H_2SO_4] > 8$  M et pour  $\Delta t > 5$  ms, deux pics symétriques sont observés en SWV effectuée avec des balayages aller et retour. Ceci montre que pour ces concentrations en  $H_2SO_4$ , à cause de la diminution de  $K$ , l'influence de la cinétique chimique est devenu négligeable et par conséquent le comportement DT est atteint. Il est à préciser que les pics réversibles simples obtenus avec des balayages aller et retour ont la même hauteur pour  $\chi_2 = (k_2^0 \sqrt{\Delta t}) / \sqrt{D} > 0,2$  [6] et que les pics aller et retour à caractère cinétique n'ont pas la même hauteur.

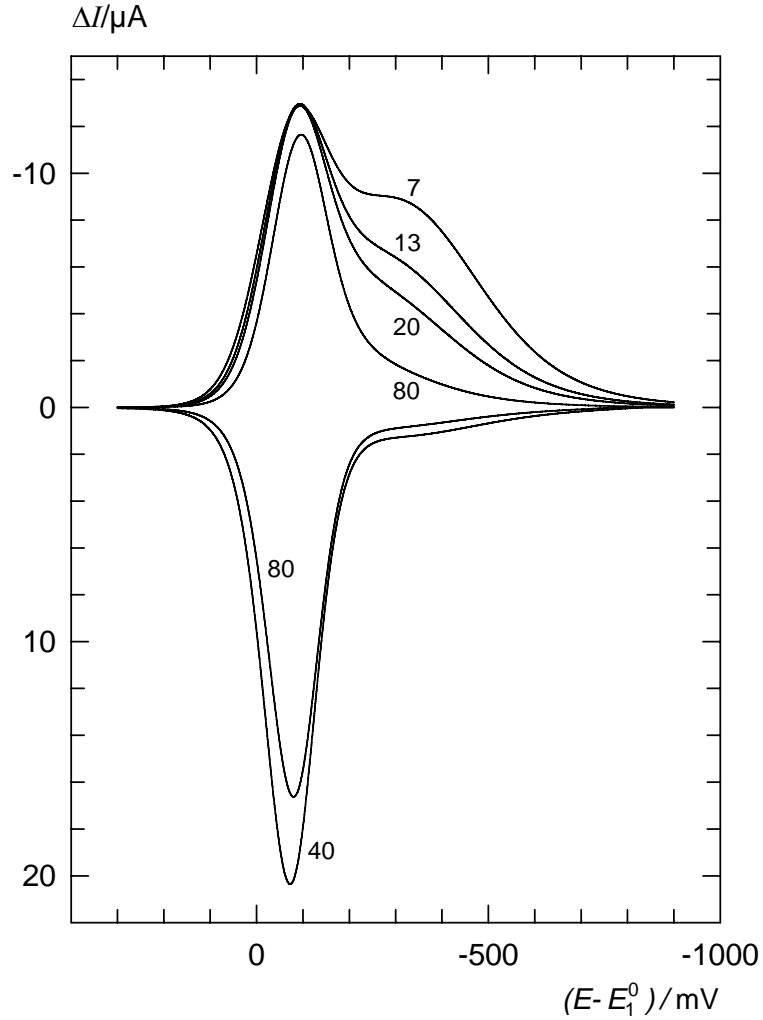
Le coefficient de diffusion de Ti(IV) diminue avec l'augmentation de la concentration en  $H_2SO_4$ . Ainsi, si l'on considère une valeur constante pour  $k_2^0$ , le paramètre  $\chi_2$ , qui détermine le degré d'irréversibilité du système  $S_2/S_3$ , augmente. Dans  $H_2SO_4$  8,8 M, la réversibilité de ce système est observée pour  $\Delta t > 40$  ms.

**Figure 16a**



*Ti(IV)  $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,5 M. Courbes en SWV obtenues avec des balayages aller et retour pour différents  $\Delta t$  en ms indiqués sur les courbes. Autres conditions :  $|\Delta E_s|=10 \text{ mV}$ ,  $|\Delta E|=80 \text{ mV}$ ,  $r_0=0,04 \text{ cm}$ , température= $25^\circ\text{C}$ . Pour le balayage retour: potentiel initial  $E_1=-900 \text{ mV/ECS}$ , temps d'attente  $t_1=1 \text{ s}$ .*

Figure 16b



*Courbes simulées en SWV correspondant aux courbes expérimentales présentées sur la figure 16a. Autres conditions pour le calcul:  $K=174$ ,  $k_1=44 s^{-1}$ ,  $D=1,9 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ ,  $k_2^0=1,4 \cdot 10^{-2} cm s^{-1}$ ,  $\alpha_{a,2}=\alpha_{c,2}=0,50$ ,  $k_1^0=10^{-5} cm s^{-1}$ ,  $\alpha_{c,1}=0,2$ ,  $E_1^0 - E_2^0=474 mV/ECS$ , surtension initiale  $E_1 - E_2^0=-900 mV$ .*

A partir de la variation de la hauteur des pics DT en fonction de  $\Delta t$  dans l'intervalle des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 M à 8,8 M,  $k_2^0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  a été calculé. En prenant  $\alpha_{c,2} = \alpha_{a,2} = 0,5$ ,  $K$  et  $k_1$  ont été ajustés à partir de la hauteur du pic aller et du pic retour obtenus dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4,5 M avec  $\Delta t = 80 \text{ ms}$ .

En ce qui concerne l'étape irréversible, les pics obtenus avec un balayage aller et  $\Delta t = 7 \text{ ms}$  ont été pris en compte: le coefficient de transfert de charge  $\alpha_{c,1}$  a été estimé à partir de la largeur à mi-hauteur du second pic,  $k_1^0$  a été pris arbitrairement égale à  $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  et  $E_2^0 - E_1^0$  a été ajusté afin d'obtenir l'écart expérimental entre le premier et le second pic. Comme il est visible sur la figure 16b, les autres courbes calculées avec les mêmes paramètres suivent très bien l'évolution des courbes expérimentales en fonction de  $\Delta t$ .

## **6. Quelques considérations sur la nature des différentes espèces de Ti(IV) dans $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Dans  $\text{HClO}_4$  de concentration inférieure à 2 M, Ti(IV) existe sous forme de  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  et de  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ . Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration inférieure à 2 M, chacun de ces ions accepte un ion  $\text{HSO}_4^-$  pour former  $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$  et  $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$  [13]. Leurs constantes apparentes de formation ont été trouvées égales à 11,3 et 0,64, respectivement [13]. Ainsi, pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieures à 2 M, l'espèce prédominante (environ 60% du titane total) doit être  $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ . La composition des solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et les coefficients d'activité moyen des différentes espèces ioniques peuvent être calculés à partir des données présentées dans les références [25-27]. Ainsi, la concentration du proton dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M a été trouvée égale à 2,6 M.

La formation possible d'un complexe Ti(IV)-Ti(III)-sulfate a été envisagée dans des solutions concentrées en Ti(IV) sur la base de données spectroscopiques [22].

Une bibliographie plus détaillée sur les complexes de Ti(IV) dans  $H_2SO_4$  est présentée dans un travail de thèse récent [28].

Nos expériences montrent objectivement l'existence de trois formes différentes de Ti(IV) dans  $H_2SO_4$  qui seront notées A, B et C. On considérera qu'une forme de Ti(IV) représente une ou plusieurs espèces qui donne une courbe distincte en SWV effectuée avec un balayage aller.

La forme A concerne le second pic observé dans  $H_2SO_4$  0,4 M ou le troisième pic dans  $H_2SO_4$  2,6 M. La forme B concerne le premier pic dans  $H_2SO_4$  0,4 M ou le deuxième pic dans  $H_2SO_4$  2,6 M et dans  $H_2SO_4$  4,5 M. La forme C concerne le premier pic dans  $H_2SO_4$  2,6 M et dans  $H_2SO_4$  4,5 M ou bien le pic unique qui existe à des plus fortes concentrations en  $H_2SO_4$ . Nous présentons de nouveau sur la figure 17, le voltammogramme de Ti(IV) en SWV dans  $H_2SO_4$  2,6 M obtenu avec un balayage aller et  $\Delta t=40$  ms. Sur cette figure, les trois pics attribués aux formes A, B et C sont visibles. Il est précisé que pour le mécanisme (I),  $S_1$  correspond formellement à A et  $S_2$  à B tandis que pour le mécanisme (II),  $S_1$  correspond à B et  $S_2$  à C.

### 6.1. Forme A de Ti(IV) dans $H_2SO_4$

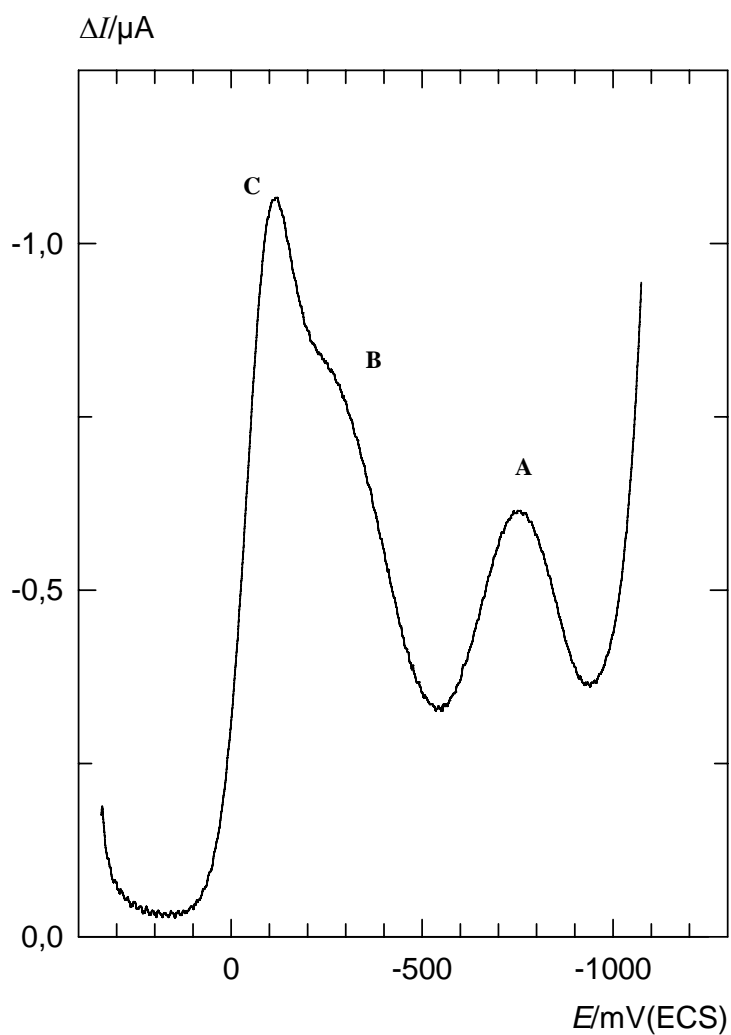
L'augmentation de la concentration en  $H_2SO_4$  provoque un élargissement du pic cathodique obtenu en SWV avec un balayage aller qui a été attribué à la forme A. Ce comportement est similaire à celui observé dans  $HClO_4$ .

Sur la figure 18, des voltammogrammes aller et retour de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,4 M sont présentés. Pour cette concentration en  $H_2SO_4$  les concentrations molaires de  $H^+$ , de  $HSO_4^-$  et de  $SO_4^{2-}$ , calculées à partir de la constante de dissociation de  $HSO_4^-$ , donnée dans la référence [25], sont respectivement 0,5 M, 0,3 M et 0,1 M. Ces valeurs conduisent à une force ionique de 0,6 M. Les voltammogrammes obtenus dans  $H_2SO_4$  0,4 M sont à



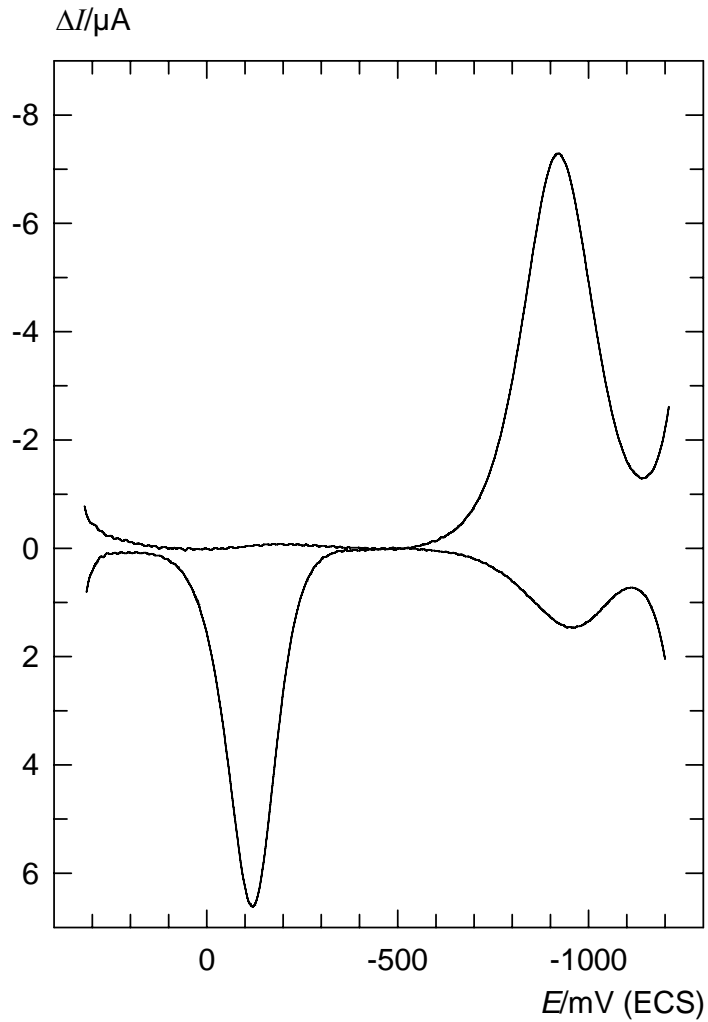
comparer avec ceux de la figure 19 obtenus dans un milieu  $\text{HClO}_4$  0,5 M -  $\text{NaClO}_4$  0,1 M de même acidité et de même force ionique.

**Figure 17**



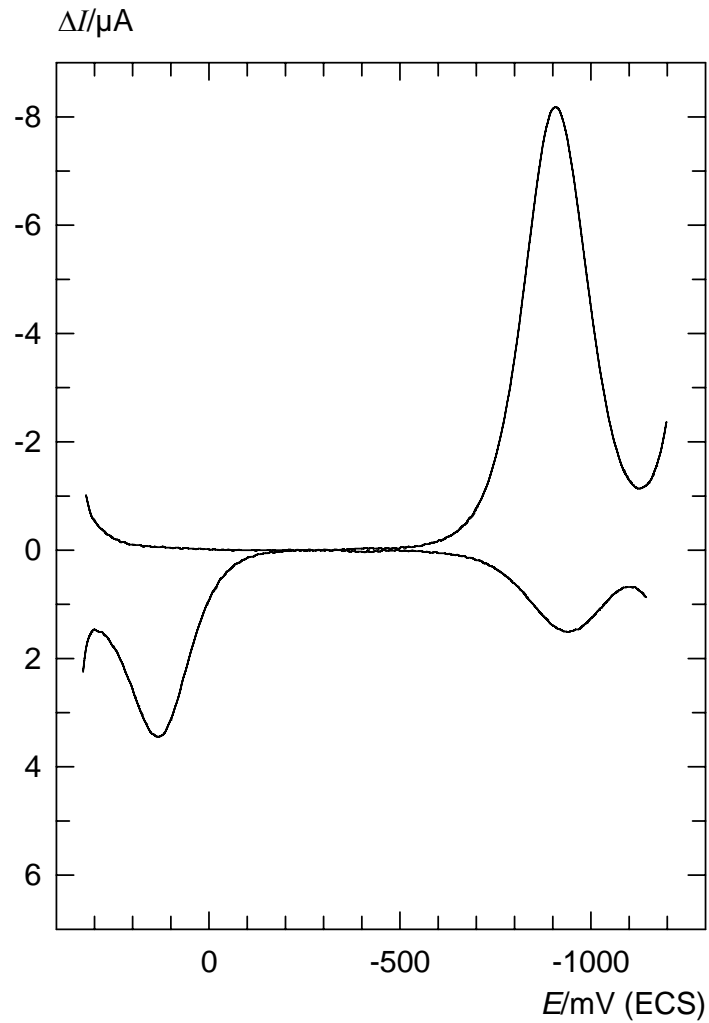
*Voltammogramme de  $\text{Ti}(\text{IV})$   $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,6 M en SWV effectué avec un balayage aller. Les conditions expérimentales sont données dans la légende de la figure 12. A, B et C indiquent les trois formes de  $\text{Ti}(\text{IV})$ .*

**Figure 18**



*Voltammogrammes de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  0,4 M obtenus en SWV avec des balayages aller et retour. Conditions:  $\Delta t=10$  ms,  $|\Delta E_s|=5$  mV,  $|\Delta E|=80$  mV, température= $25^\circ C$ . Pour le balayage retour: potentiel de départ  $E_1=-1145$  mV/ECS, temps d'attente  $t_1=5$  s.*

Figure 19



*Voltammogrammes de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3} M$  dans  $HClO_4$   $0,5 M$ - $NaClO_4$   $0,1 M$  obtenus en SWV avec des balayages aller et retour. . Conditions:  $\Delta t=10 ms$ ,  $|\Delta E_s|=5 mV$ ,  $|\Delta E|=80 mV$ , température= $25^\circ C$ . Pour le balayage retour: potentiel de départ  $E_i=-1145 mV/ECS$ , temps d'attente  $t_i=5 s$ .*

Dans chaque milieu, après avoir déterminé, le coefficient de diffusion de Ti(IV), les paramètres électrochimiques ont été calculés à partir des largeurs à mi-hauteur et des potentiels de pic de la courbe cathodique aller et de la courbe anodique retour. Ces paramètres sont:

a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 M:  $D=3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_1^0=-432 \text{ mV/ECS}$ ,  $k_1^0=2,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\alpha_{a,1}=0,62$ ,  $\alpha_{c,1}=0,40$ .

b) HClO<sub>4</sub> 0,5M-NaClO<sub>4</sub> 0,1M:  $D=4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_c=0,45$ ,  $\alpha_a=0,44$ ,  $E^0=-391\text{mV/ECS}$  et  $k^0=5 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ .

Les valeurs des paramètres électrochimiques dans les deux milieux ne sont pas identiques. Ceci ne peut être expliqué que par une complexation de Ti(IV) par des ions sulfate ou hydrogénosulfate.

## 6.2. Forme B de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Il a été mentionné [19] que l'addition de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jusqu'à une concentration de 4 M dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M ne contribue pas à l'apparition des pics de la forme B et C de Ti(IV). D'autre part, pour des concentrations en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comprises entre 1 et 3 M, où le pic de la forme B se développe, la concentration en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varie de 0,3 M à 1 M. En faisant l'hypothèse que le rapport des coefficients d'activité  $\gamma_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$  est proche de 1, à partir de la constante de dissociation dans l'échelle des molalités de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> [27], l'activité de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a été trouvée pratiquement constante et égale à  $6 \cdot 10^{-3}$ , ce qui est en accord avec les conclusions tirées dans la référence [26]. Les remarques précédentes suggèrent que l'intervention de l'anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans l'équilibre de complexation conduisant à la forme B, peut être raisonnablement exclue.

Sur la figure 20, des voltammogrammes de Ti(IV) obtenus en SWV avec un balayage aller dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,1 mol kg<sup>-1</sup> et dans des mélanges de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,3

mol kg<sup>-1</sup> avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,3 mol kg<sup>-1</sup> ou 2,6 mol kg<sup>-1</sup> sont montrés. Les courbes sont tracées en  $\Delta\psi$  afin de prendre en compte la variation du coefficient de diffusion de Ti(IV) avec la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les valeurs de  $\Delta\psi$  ont été obtenues à partir du courant  $\Delta I$  et du courant limite polarographique corrigé de la sphéricité de l'électrode.

On peut observer qu'avec l'augmentation de la concentration en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> les pics de la forme B et C se développent au détriment du pic de la forme A.

A partir des données présentées dans la référence [27], la concentration molale des différentes espèces en solution, le coefficient d'activité moyen de H<sup>+</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  $\gamma'_2$ , ainsi que l'activité de l'acide sulfurique définie comme  $a = (\gamma'_2)^2 m_{\text{H}^+} m_{\text{HSO}_4^-}$ , ont pu être calculés pour les différents mélanges H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les valeurs sont présentées dans le tableau I.

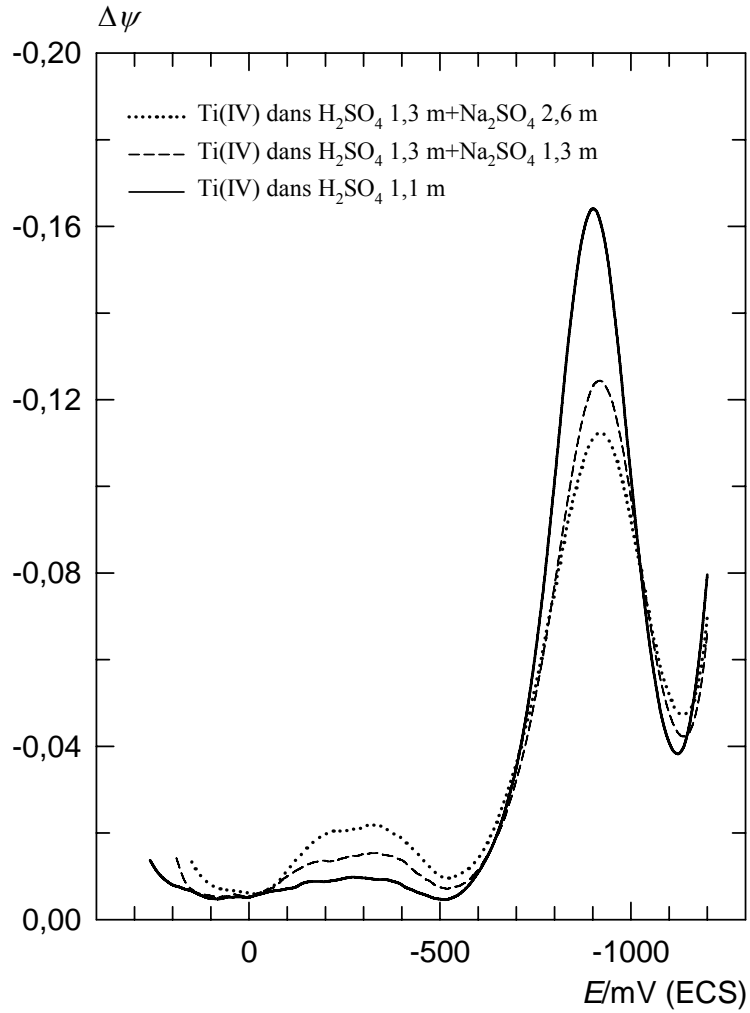
**Tableau I**

*Concentrations ioniques (mol kg<sup>-1</sup>) et activités de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans des mélanges H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/m	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/m	[H <sup>+</sup> ]/m	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]/m	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]/m	$\gamma'_2$	$a$
1,1	0	1,4	0,9	0,2	0,9	1,0
1,3	1,3	1,1	1,5	1,1	0,81	1,1
1,3	2,6	0,8	1,8	2,1	0,86	1,1

$\gamma'_2$  est le coefficient d'activité de H<sup>+</sup> et de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et  $a = (\gamma'_2)^2 m_{\text{H}^+} m_{\text{HSO}_4^-}$  est l'activité de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Figure 20**



*Courbes  $\Delta\psi$  de Ti(IV) en SWV obtenues avec un balayage aller.  
Paramètres expérimentaux:  $\Delta t = 10$  ms,  $|\Delta E_s| = 10$  mV,  $|\Delta E| = 80$  mV,  
température = 25°C.*

Dans tous les cas, l'activité de  $H_2SO_4$  est presque constante. La concentration de  $H^+$  décroît et celle de  $HSO_4^-$  augmente lorsque la concentration en  $Na_2SO_4$  augmente. Puisque la complexation avec  $SO_4^{2-}$  a été écartée, ce résultat indique que  $HSO_4^-$  est impliqué dans la forme B.

### 6.3. Forme C de Ti(IV) dans $H_2SO_4$

Pour des concentrations en  $H_2SO_4$  supérieures à 5 M et pour  $\Delta t > 5$  ms, les pics aller et retour en SWV correspondant à la forme C, sont bien définis. Dans le tableau II, quelques résultats obtenus avec des solutions de Ti(IV)  $2,1 \cdot 10^{-3}$  M dans  $H_2SO_4$  5,8 M, 6,5 M et dans un mélange  $H_2SO_4$  5,8 M- $HClO_4$  1 M sont présentés.

**Tableau II**

*Concentrations ioniques (M) et caractéristiques des pics de Ti(IV) dans des solutions de  $H_2SO_4$  et de  $H_2SO_4$ - $HClO_4$ .*

$H_2SO_4$	$HClO_4$	$H^+$	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	$I_c$	$\Delta\psi_p^a$	$L_{1/2}^a$	$\Delta\psi_p^r$	$L_{1/2}^r$
5,8	0	7,5	4,1	1,7	9,3	-0,33	139	0,42	129
5,8	1	8,4	4,2	1,6	10,0	-0,48	130	0,53	124
6,5	0	8,3	4,7	1,8	10,1	-0,48	130	0,53	124

$I_c$  est la force ionique de la solution.  $\Delta\psi_p^a$  et  $\Delta\psi_p^r$  sont les valeurs de  $\Delta\psi$  au potentiel de pic pour des balayages aller et retour.  $L_{1/2}^a$  et  $L_{1/2}^r$  sont les largeurs à mi-hauteur en mV des pics aller et retour. Paramètres expérimentaux:  $\Delta t = 10$  ms,  $|\Delta E_s| = 5$  mV,  $|\Delta E| = 80$  mV, température = 25°C.

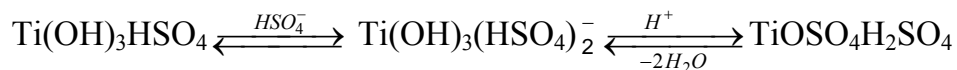
A la lecture du tableau II, il apparaît que:

- a) la hauteur et la largeur des courbes  $\Delta\psi$  dans  $H_2SO_4$  varient considérablement pour des concentrations comprises entre 5,8 et 6,5 M.
- b) Les vagues obtenues dans  $H_2SO_4$  6,5 M et dans le mélange  $H_2SO_4$  5,8 M- $HClO_4$  1 M ont les mêmes caractéristiques.

Les concentrations en  $H^+$ , en  $HSO_4^-$  et en  $SO_4^{2-}$  dans  $H_2SO_4$  ont été calculées à partir de la constante d'acidité apparente de  $HSO_4^-$  donnée dans l'échelle des molarités dans la référence [25]. Cette constante passe par un maximum de 3,3 au environ de 6 M et elle a la même valeur, 3,2, pour  $H_2SO_4$  5,8 M et 6,5 M [25]. Les concentrations dans le mélange ont été calculées en faisant l'hypothèse que l'addition de  $HClO_4$  n'affecte pas de façon significative la constante de dissociation de  $HSO_4^-$ . Dans ce mélange, la concentration en  $H^+$  est pratiquement identique à celle dans  $H_2SO_4$  6,5 M et la concentration en  $HSO_4^-$  est presque identique à celle dans  $H_2SO_4$  5,8 M.

La comparaison des résultats présentées dans le tableau II suggère l'existence d'une étape de protonation qui conduit à la forme électroactive C de Ti(IV).

Si l'on attribue à la forme A l'espèce  $Ti(OH)_3HSO_4$  [13], on peut écrire pour la séquence  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ :



Il est intéressant de noter que la formule attribuée à la forme C, n'est pas contradictoire avec la stoechiométrie du complexe solide Ti(IV)-oxysulfate de chez Sigma Aldrich utilisé pour la préparation des solutions c'est-à-dire,  $TiOSO_4.(H_2SO_4)_{1,36}(H_2O)_{1,76}$ .



## 7. Conclusion

Le schéma réactionnel triangulaire, où deux espèces électroactives de Ti(IV) liées par une réaction chimique lente se réduisent simultanément en Ti(III), rend compte de façon quantitative du comportement expérimental du couple Ti(IV)/Ti(III) pour des concentrations faibles et pour des concentrations fortes en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans un large intervalle de temps allant de la milliseconde à la seconde.

L'existence de deux espèces réductibles liées par une réaction chimique lente n'est pas rare. Un autre exemple est la réduction des acides  $\alpha$ -cétoniques comme l'acide pyruvique et l'acide phénylglyoxylique dont la forme neutre se réduit à des potentiels plus positifs que la forme anionique [29].

Ce travail a montré l'utilité des balayages retour en SWV dans l'étude des mécanismes réactionnels. Concernant Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, le pic retour est mieux développé que le pic aller. Nous montrerons que ce pic peut être utilisé pour la détermination analytique de Ti(IV) (chapitre IX).

Finalement, notre étude fournit quelques indications plausibles sur la nature des espèces de Ti(IV) présentes dans les solutions d'acide sulfurique.

## VII) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu oxalate acide

### 1. Introduction

A faible concentration, Ti(IV) forme avec les ions oxalate deux complexes 1:1 et 1:2, notés  $S_1$  et  $S_2$ . Les données bibliographiques concernant les constantes de stabilité de ces complexes ne sont pas cohérentes. Des mesures de masse molaire, d'électrodialyse et d'échange d'ions dans un intervalle de pH allant de 1 à 4, montrent que l'espèce  $S_2$  est présente en solution sous forme de  $Ti(OH)_2(C_2O_4)_2^{2-}$  plutôt que sous forme de  $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$  [30]. L'ion  $Ti^{3+}_{(aq)}$  forme avec les ions oxalate le complexe  $Ti(C_2O_4)_2^-$  [20], appelé dans la suite  $S_3$ .

Les vagues polarographiques de Ti(IV) en milieu oxalate de pH inférieur à 3 sont réversibles. Des variations du potentiel de demi-vague de -80 mV [20], -113 mV [30] et -120 mV [31] par unité de pH ont été observées. Dans la référence [20], l'effet du pH sur le potentiel de demi-vague est considéré pour une même concentration en  $H_2C_2O_4$  et par conséquent pour des concentrations en ions oxalate libres différentes. Dans les références [30] et [31], les conditions expérimentales n'ont pas été précisées. La variation du potentiel de demi-vague avec le carré de la concentration en proton est compatible avec l'existence dans l'espèce  $S_2$  du groupement  $Ti=O$ . Bien que les espèces oxydées et réduites comportent le même nombre de coordinats, il a été mentionné [20] que lorsque les potentiels de demi-vague avaient été ramenés à un même pH il subsistait un déplacement de 20 mV par unité de logarithme de la concentration de  $H_2C_2O_4$ . Ce phénomène n'a pas reçu d'explication convaincante.

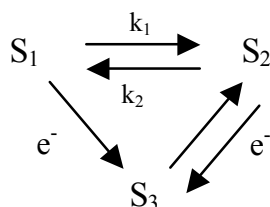
## 2. Processus de réduction de Ti(IV) en milieu oxalate acide

Une étude par SWV, du couple Ti(IV)/Ti(III) dans des solutions contenant HClO<sub>4</sub> à la concentration 1M et H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à des concentrations inférieures à 0,3 M a été réalisée. Les expériences ont été effectuées avec des balayages du potentiel dans le sens négatif (balayage aller) et avec des balayages du potentiel dans le sens positif (balayage retour).

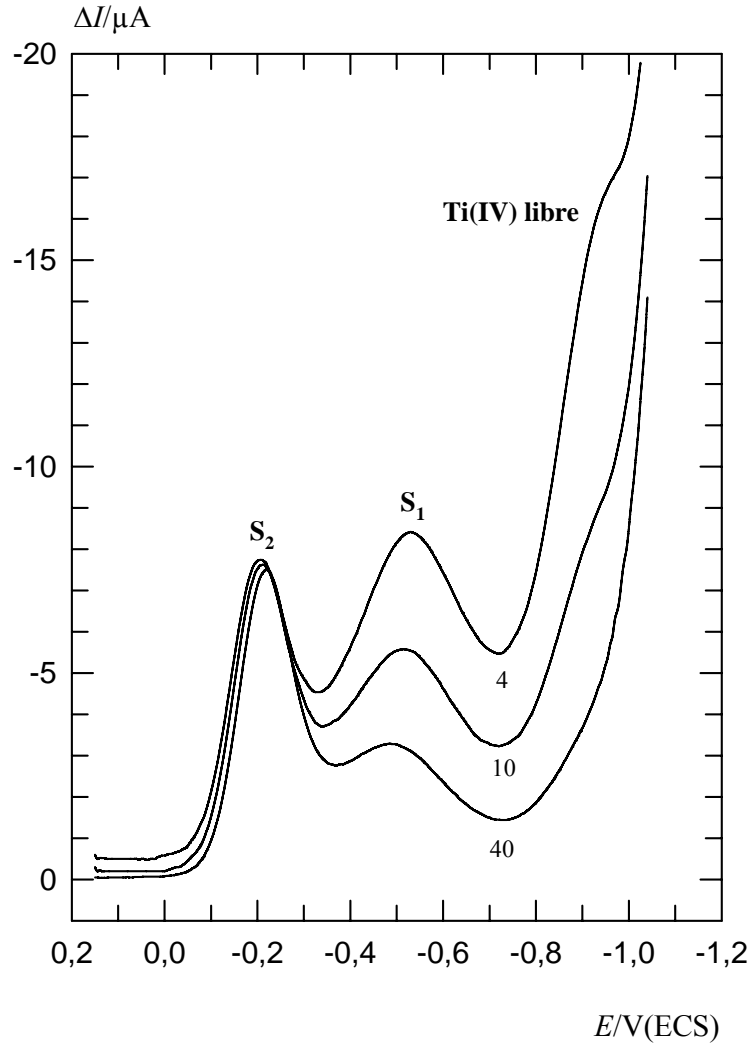
Dans HClO<sub>4</sub> 1 M, la réduction irréversible de Ti(IV) a lieu avant celle du proton. Le potentiel de pic, pour  $\Delta t=10$  ms, est environ -900 mV/ECS. Par addition de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, deux autres pics apparaissent à des potentiels plus positifs correspondant aux complexes S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>. La réaction électrochimique de S<sub>1</sub> est lente et celle de S<sub>2</sub> est rapide. Les pics de S<sub>2</sub>, de S<sub>1</sub> et de Ti(IV) libre montrés sur la figure 21 ont été obtenus avec une très faible concentration en ions oxalate pour trois  $\Delta t$  différents. Un courant stationnaire est observé dans le cas du complexe S<sub>2</sub>.

Avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le pic de Ti(IV) libre disparaît complètement et le pic de S<sub>2</sub> se développe au détriment de celui de S<sub>1</sub>. Pour  $\Delta t=5$  ms et pour des concentrations en H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supérieures à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, seul le pic de S<sub>2</sub> pratiquement persiste. Toutefois, le courant présente un caractère cinétique jusqu'à une concentration de 0,3 M en H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le mécanisme complet qui tient compte à la fois de la réduction lente de S<sub>1</sub> et de la réduction réversible de S<sub>2</sub> est identique à celui de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration supérieure à 3,5 M (schéma (II) page 46), c'est à dire:



**Figure 21**



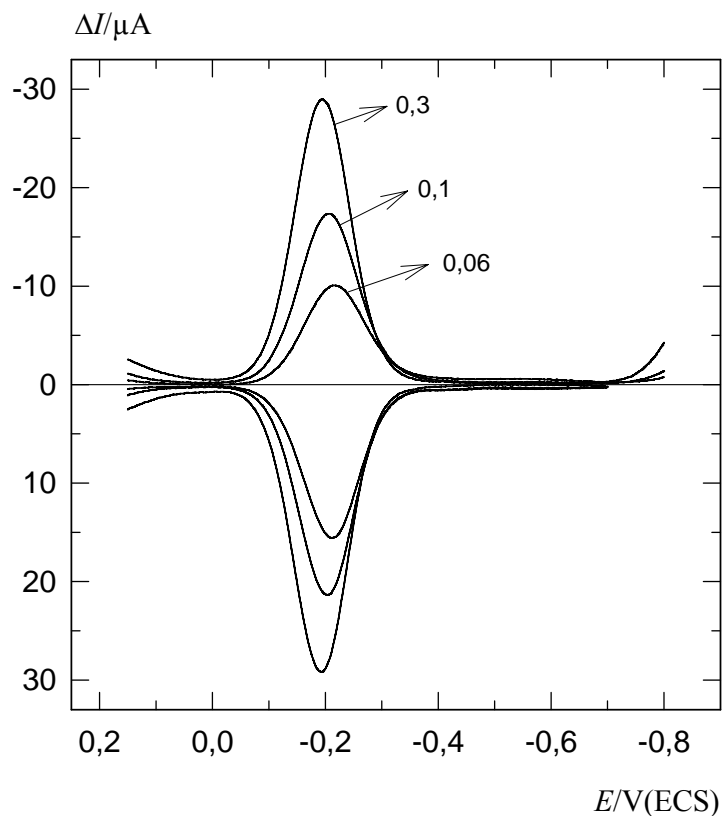
*Voltammogrammes obtenus en SWV avec Ti(IV)  $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  dans  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ M}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Les autres conditions sont:  $\Delta E = -80 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = -5 \text{ mV}$ .  $\Delta t$ , en ms, est indiqué à côté de chaque courbe.*

Dans les solutions où la concentration en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est supérieure à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, l'influence de la réaction  $\text{S}_1 \xrightarrow{e^-} \text{S}_3$  sur le courant devient négligeable et par conséquent elle peut être écartée dans l'analyse des voltammogrammes, c'est à dire un schéma CE du pseudo premier ordre peut être tout simplement considéré.

La diminution de l'influence de la réaction chimique avec l'augmentation de  $\Delta t$  et de la concentration en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  situe l'évolution du système dans la partie droite du diagramme de zone présenté sur la figure 6 page 25. Sur la figure 22, des voltammogrammes de Ti(IV)  $1,1 \cdot 10^{-3}$  M obtenus avec des concentrations 0,06, 0,1 et 0,3 M en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et avec  $\Delta t=4$  ms sont présentés après soustraction du courant résiduel qui était de l'ordre de  $0,5 \mu\text{A}$ . Conformément au mécanisme CE, les courbes obtenues avec des balayages aller sont plus larges et moins intenses que celles obtenues avec des balayages retour. Pour une concentration en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,3 M, les largeurs à mi-hauteur des vagues aller et retour sont proches de la valeur théorique (113 mV). D'autre part, des dilutions successives, avec le même électrolyte support montrent que le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de Ti(IV).

La constante apparente de dissociation de  $\text{S}_2$ ,  $K=k_2/k_1$  doit être inversement proportionnelle à la concentration des ions oxalate à force ionique et à pH constants. Nous rappelons que, pour le mécanisme CE, l'influence de la réaction chimique sur la réponse dépend de  $K$  et de  $v=(k_1+k_2)\Delta t$ . Le comportement observé en SWV pour le couple Ti(IV)/Ti(III) correspond à  $v>5$ . Dans un tel cas, le courant devient fonction d'une seule variable qui est  $\sqrt{v}/K$ . Ceci a été vérifié expérimentalement dans le cas de la réduction de Ti(IV). En effet, à partir de plusieurs valeurs de  $\Delta\psi_p$  et du rapport des courants de pic aller et retour déterminés à différents  $\Delta t$  pour une concentration 0,1 M en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , une valeur moyenne  $\sqrt{k_1+k_2}/K=(9,3\pm 0,5) \text{ s}^{-1/2}$ , a été ajustée numériquement à l'aide du modèle CE, ce qui prouve la validité de nos hypothèses.

**Figure 22**



*Voltammogrammes de  $\text{Ti}(\text{IV})$   $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  obtenus en SWV avec des balayages aller et retour à  $25^\circ\text{C}$  dans  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ M}$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,06 \text{ M}$ ,  $0,1 \text{ M}$  et  $0,3 \text{ M}$ . Les concentrations molaires en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sont indiquées à côté de chaque courbe. Autres conditions:  $\Delta E_s = \pm 5 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = \pm 80 \text{ mV}$ ,  $t_1 = 1 \text{ s}$ ,  $\Delta t = 4 \text{ ms}$ . Pour les balayages retour, potentiel de départ  $E_1 = -750 \text{ mV/ECS}$ .*

Les expériences effectuées dans  $\text{HClO}_4$  1 M ont montré que l'influence de la réaction chimique sur le courant peut être annulée en augmentant soit la concentration en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  soit la durée de l'impulsion  $\Delta t$ . Lorsque le contrôle diffusionnel est atteint, le potentiel de pic,  $E_p$ , varie en fonction de  $K$  selon la loi (33) dans le chapitre III, c'est à dire:

$$(1+K)\exp(F(E_p-E^0)/RT)=1$$

$E^0$  est le potentiel apparent du couple  $\text{S}_2/\text{S}_3$ .

L'influence de la réaction chimique sur la position des voltammogrammes obtenus sous contrôle diffusionnel du courant fournit un moyen original pour la détermination de la constante  $K$  à partir de la variation du potentiel de pic en SWV en fonction de la concentration en ions oxalate. La connaissance de  $K$  permet dans une seconde étape la détermination des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  d'une façon intrinsèque en utilisant les rapports de courants de pic aller et retour obtenus avec un même  $\Delta t$ .

Les expériences ont été réalisées dans l'intervalle  $0,03 \leq [\text{H}^+]/\text{M} \leq 1$  avec des solutions  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de force ionique 1 M ajustée par addition de  $\text{LiClO}_4$ . Il est à noter que la solubilité dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  de  $\text{LiHC}_2\text{O}_4$  est d'environ 0,7 M. Pour les différentes expériences, la concentration en  $\text{Ti(IV)}$  étaient de  $2 \cdot 10^{-4}$  M et la concentration totale en oxalate, qui sera notée  $c_T$ , était comprise entre 0,05 M et 0,24 M. Afin d'obtenir un contrôle du courant purement diffusionnel, des durées impulsions suffisamment longues ont été utilisées. Par exemple,  $\Delta t$  était de 0,2 s pour  $c_T=0,05$  M. Il est précisé que l'influence de la réaction chimique sur le courant est quasi indépendante du pH.

Dans les calculs,  $\text{p}K_1=1,20$  et  $\text{p}K_2=3,7$  ont été utilisés pour  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . En effet, les constantes d'acidité apparentes de cet acide  $K_1$  et  $K_2$  dans des solutions de forces ioniques 0,2 à 3 M varient peu [32]. En particulier, dans  $\text{NaClO}_4$  0,5 M,  $\text{p}K_1=1,20$ ,  $\text{p}K_2=3,67$  [33] et dans  $\text{NaClO}_4$  3 M [34],  $\text{p}K_1=1,20$ ,  $\text{p}K_2=3,82$  ont été

trouvées. Dans ce dernier travail, la concentration en ions oxalate était inférieure à 0,02 M afin d'éviter la précipitation de l'hydrogénooxalate de sodium.

### *2.1. Variation du potentiel de pic en fonction du pH*

La variation du potentiel de pic en fonction du pH a été étudiée dans des solutions de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de concentrations 0,05 M à 0,24 M de force ionique 1 M. Dans ces solutions la valeur de la concentration en ions oxalate est pratiquement égale à la constante  $K_2$  et  $-\log c_{\text{H}^+}$  varie entre 1,5 et 1,0.

Les variations du pH ont été déterminées à l'aide de l'électrode à quinhydrone en association avec l'électrode au calomel-KCl saturé et un pont  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  4 M [35]. Les mesures de potentiel de pile ont été effectuées avec une précision de 0,1 mV.

Nos résultats montrent sans ambiguïté une variation de  $(-120 \pm 1)$  mV du potentiel de pic par unité de pH ce qui indique que 2 protons exactement interviennent dans la réaction électrochimique globale. Par conséquent, ceci implique l'intervention d'une espèce unique et bien définie pour le complexe dioxalaté  $\text{S}_2$  dont la formule est probablement  $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ .

### *2.2. Détermination des constantes d'équilibre et des constantes de vitesse*

Les constantes d'équilibre apparentes ont été déterminées:

- a) Dans des mélanges  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-HClO}_4$ , de concentration en  $\text{H}^+$  supérieure ou égale à 0,5 M ( $-\log c_{\text{H}^+} < 0,3$ ). Dans ces solutions, la concentration à l'équilibre en ions oxalate est quasiment proportionnelle à la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- b) Dans des mélanges  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de concentration en  $\text{H}^+$  égale à 0,027 M ( $-\log c_{\text{H}^+} = 1,6$ ). Dans ces solutions, la concentration en ions oxalate est pratiquement proportionnelle à la somme des concentrations en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et en  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



Dans les tableaux III à VII qui suivent, la composition des différentes solutions, les potentiels de pic correspondants et la constante  $K$  sont indiqués.

**Tableau III**

*Potentiels de pic,  $E_p$ , de Ti(IV) par rapport à l'ECS et composition des électrolytes supports à 25°C.  $[HClO_4]=1 M$ , force ionique  $I_c=1 M$ .*

$[H_2C_2O_4]/M$	$-\log [H^+]$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$E_p/mV$	$E_p/mV$ corrigé	$K = \frac{4,710^{-6}}{[C_2O_4^{2-}]}$
0,06	-0,038	$7,06 \cdot 10^{-7}$	-240,7	-240,2	6,7
0,08	-0,038	$9,40 \cdot 10^{-7}$	-234,5	-234,0	5,0
0,10	-0,039	$1,17 \cdot 10^{-6}$	-229,7	-229,3	4,0
0,13	-0,040	$1,52 \cdot 10^{-6}$	-224,2	-224,0	3,1
0,18	-0,041	$2,09 \cdot 10^{-6}$	-218,5	-218,4	2,2
0,24	-0,042	$2,77 \cdot 10^{-6}$	-213,6	-213,6	1,7

**Tableau IV**

*Potentiels de pic,  $E_p$ , de Ti(IV) par rapport à l'ECS et composition des électrolytes supports à 25°C.  $[HClO_4]=0,7 M$ ,  $I_c=1 M$  (ajusté par ajout de  $LiClO_4$ ).*

$[H_2C_2O_4]/M$	$-\log [H^+]$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$E_p/mV$	$E_p/mV$ corrigé	$K = \frac{4,810^{-6}}{[C_2O_4^{2-}]}$
0,06	0,119	$1,41 \cdot 10^{-6}$	-242,9	-241,8	3,4
0,08	0,118	$1,87 \cdot 10^{-6}$	-237,4	-236,4	2,6
0,10	0,117	$2,33 \cdot 10^{-6}$	-233,0	-232,2	2,1
0,13	0,116	$3,01 \cdot 10^{-6}$	-228,7	-228,0	1,6
0,2	0,112	$4,56 \cdot 10^{-6}$	-222,8	-222,6	1,0
0,24	0,110	$5,43 \cdot 10^{-6}$	-219,8	-219,8	0,9

**Tableau V**

Potentiels de pic,  $E_p$ , de Ti(IV) par rapport à l'ECS et composition des électrolytes supports à 25°C.  $[HClO_4]=0,47 M$ ,  $I_c=1 M$  (ajusté par ajout de  $LiClO_4$ ).

$[H_2C_2O_4]/M$	$-\log [H^+]$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$E_p/mV$	$E_p/mV$ corrigé	$K = \frac{4,710^{-6}}{[C_2O_4^{2-}]}$
0,06	0,288	$2,94 \cdot 10^{-6}$	-245,7	-243,5	1,6
0,08	0,286	$3,88 \cdot 10^{-6}$	-240,2	-239,3	1,2
0,10	0,284	$4,81 \cdot 10^{-6}$	-238,1	-236,4	1,0
0,13	0,281	$6,16 \cdot 10^{-6}$	-234,7	-233,4	0,8
0,2	0,274	$9,21 \cdot 10^{-6}$	-229,8	-229,3	0,5
0,24	0,270	$1,09 \cdot 10^{-5}$	-228,3	-228,3	0,4

**Tableau VI**

Potentiels de pic,  $E_p$ , de Ti(IV) par rapport à l'ECS et composition des électrolytes supports à 25°C.  $[H^+]=0,027 M$  et  $I_c=1 M$  (ajusté par ajout de  $LiClO_4$ ).

$[H_2C_2O_4]/M$	$[Na_2C_2O_4]/M$	$[LiClO_4]/M$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$E_p/mV$	$K = \frac{1,210^{-3}}{[C_2O_4^{2-}]}$
0,052	0,008	0,957	$3,10 \cdot 10^{-4}$	-324,5	3,9
0,065	0,015	0,943	$4,13 \cdot 10^{-4}$	-318,9	2,9
0,078	0,022	0,929	$5,16 \cdot 10^{-4}$	-314,8	2,3
0,091	0,029	0,915	$6,19 \cdot 10^{-4}$	-311,7	1,9
0,104	0,036	0,900	$7,22 \cdot 10^{-4}$	-309,0	1,7
0,117	0,043	0,886	$8,25 \cdot 10^{-4}$	-307,1	1,5
0,143	0,057	0,858	$1,03 \cdot 10^{-3}$	-304,0	1,2
0,169	0,071	0,829	$1,24 \cdot 10^{-3}$	-301,0	1,0

**Tableau VII**

Potentiels de pic,  $E_p$ , de Ti(IV) par rapport à l'ECS et composition des électrolytes supports à 25°C.  $[H^+]=0,027$  M et  $I_c=0,2$  M (ajusté par ajout de  $LiClO_4$ ).

$[H_2C_2O_4]/M$	$[Na_2C_2O_4]/M$	$[LiClO_4]/M$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$E_p/mV$	$K = \frac{0,710^{-3}}{[C_2O_4^{2-}]}$
0,052	0,008	0,157	$3,10 \cdot 10^{-4}$	-344,6	2,3
0,065	0,015	0,143	$4,13 \cdot 10^{-4}$	-339,8	1,7
0,078	0,022	0,129	$5,16 \cdot 10^{-4}$	-336,5	1,4
0,091	0,029	0,115	$6,19 \cdot 10^{-4}$	-333,9	1,1
0,117	0,043	0,086	$8,25 \cdot 10^{-4}$	-330,3	0,8
0,143	0,057	0,058	$1,03 \cdot 10^{-3}$	-327,9	0,7
0,169	0,071	0,029	$1,24 \cdot 10^{-3}$	-326,2	0,6

En prenant en compte les écarts de  $E_p$  par rapport au potentiel de pic obtenu avec  $c_T=0,24$  M, noté  $E_{ref}$ , les droites présentées sur les figures 23 et 24 ont été tracées en portant  $\exp(F(E_{ref}-E_p)/RT)$  en fonction de l'inverse de la concentration calculée en ions oxalate. Ceci est expliqué dans l'annexe 2 page 118.

Les droites a), b), c) sur la figure 23 correspondent respectivement à une concentration en  $HClO_4$  de 1, 0,70 et 0,47 M. Dans chaque milieu, les valeurs de  $E_p$  ont été corrigées des faibles variations de pH par rapport au pH de la solution de référence de 0,24 M en  $H_2C_2O_4$ .

Soit  $K_d$  la constante de dissociation apparente de  $S_2$  lorsque la réaction chimique est écrite sous la forme  $S_1 + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons S_2$ , ceci implique que:

$$K_d = K[C_2O_4^{2-}] \quad (47)$$

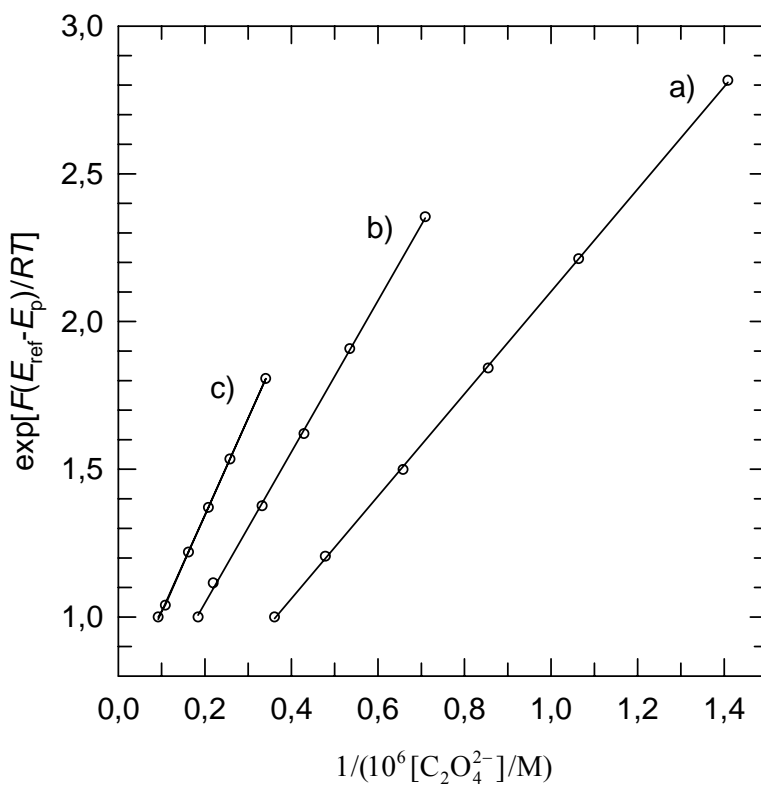
D'après les relations (33) et (47),  $K_d$  est égal au rapport de la pente de la droite sur son ordonnée à l'origine.

Dans ces trois milieux de forte acidité, la constante  $K_d=(4,7\pm 0,4)10^{-6}$  a été trouvée. Cette valeur est en accord avec le rapport des constantes de stabilité de  $S_1$  et de  $S_2$ ,  $\beta_1/\beta_2=(4,6\pm 1,0)10^{-6}$ , qui ont été déterminées par potentiométrie du proton dans des solutions de  $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2-HClO_4$  moyennant l'hypothèse que  $H^+$  ne participe pas aux équilibres de complexation [30].

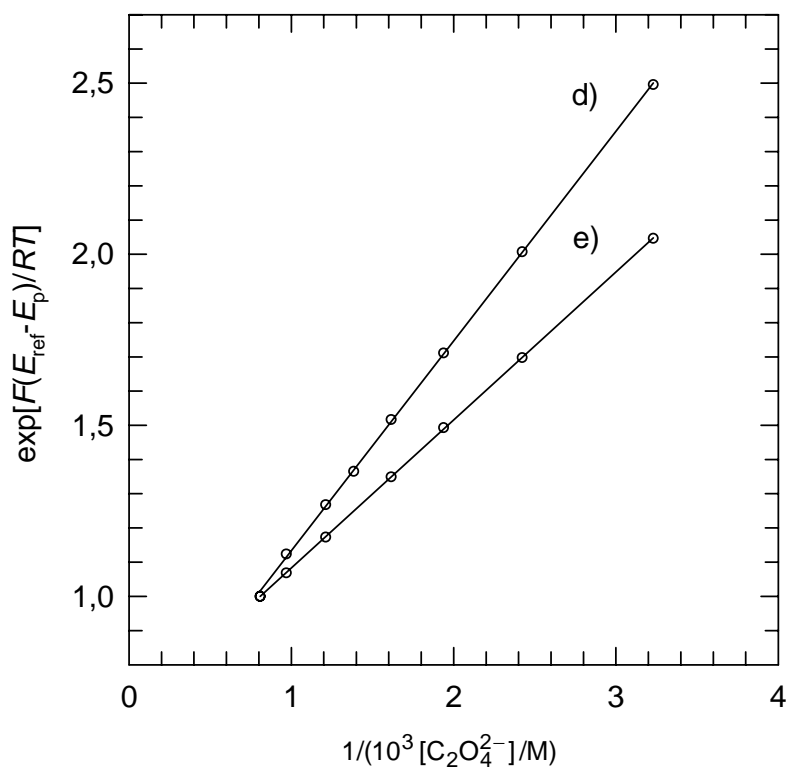
Les droites d) et e), sur la figure 24, ont été obtenues avec des mélanges de  $H_2C_2O_4-Na_2C_2O_4$  de force ionique 1 et 0,2 M, respectivement. Dans les deux cas, les quantités de  $H_2C_2O_4$  et de  $Na_2C_2O_4$  ont été calculées afin d'obtenir une concentration 0,027 M en  $H^+$ . La constance du pH a été vérifiée avec l'électrode à quinhydrone. Pour les solutions utilisées, les écarts de  $f_{em}$  étaient inférieurs à 0,3 mV.

A partir des droites d) et e), les valeurs  $K_d=(1,2\pm 0,1)10^{-3}$  et  $K_d=(0,7\pm 0,1)10^{-3}$  ont été trouvées respectivement. Dans une étape consécutive, à partir des valeurs de  $K$  correspondant à  $c_T\leq 0,1$  M et à partir du rapport des courants de pic cinétiques obtenus avec des balayages aller et retour, pour  $5<\Delta t/ms<20$ , une valeur presque constante de  $k_2=(1,1\pm 0,2)10^3 s^{-1}$  a été ajustée numériquement.

**Figure 23**



**Figure 24**



$\exp(F(E_{ref}-E_p)/RT)$  en fonction de l'inverse de la concentration en ions oxalate libres.  $Ti(IV) 2 \cdot 10^{-4} M$  dans des solutions  $H_2C_2O_4-Na_2C_2O_4-LiClO_4$  de concentration  $0,027 M$  en  $H^+$  à  $25^\circ C$ .  $E_{ref}$  est le potentiel de pic correspondant à la concentration  $0,24 M$  en oxalate total. Droite d): force ionique de la solution  $I_c=1 M$ ,  $E_{ref}=-301 mV/ECS$ . Droite e):  $I_c=0,2 M$ ,  $E_{ref}=-326,2 mV/ECS$ .

Les valeurs de  $K_d$ , de  $K$  pour  $c_T=0,1$  M et de  $k_2$  sont présentées dans le tableau VIII.

**Tableau VIII**

$K_d=[S_1][C_2O_4^{2-}]/[S_2]$  dans l'échelle des molarités,  $K=[S_1]/[S_2]$  pour une concentration totale en oxalates  $c_T=0,1$  M et constante de vitesse de disparition de  $S_2$ ,  $k_2$ , pour différentes concentrations en  $H^+$  à 25°C. La force ionique  $I_c$  est 1 M sauf pour le dernier milieu où elle est égale à 0,2 M. L'incertitude sur  $K_d$  et sur  $K$  est inférieure à 10% et celle sur  $k_2$  inférieure à 20%.

Milieu	$-\log [H^+]$	$[C_2O_4^{2-}]/M$	$K_d$	$K = \frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]}$	$k_2/s^{-1}$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> 1 M	0	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	4,0	$1,1 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> 0,7 M	0,1	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	2,1	$1,0 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> 0,47 M	0,3	$4,81 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	1,0	$1,1 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,6	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,3	$1,2 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $I_c=0,2$ M)	1,6	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	1,3	$1,1 \cdot 10^3$

### 3. Conclusion

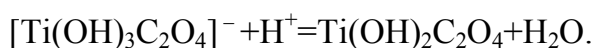
Pour les complexes Ti(IV)-oxalate dans des solutions où la concentration en  $H^+$  est comprise entre 0,03 et 1 M, les remarques suivantes peuvent être faites:

L'espèce oxydée majoritaire  $S_2$  est formée par une réaction chimique du premier ordre par rapport aux ions oxalate.

La réaction électrochimique globale de  $S_2$  implique exactement deux  $H^+$ . La constante de vitesse de disparition de  $S_2$  est indépendante de la concentration en  $H^+$ . Ces faits indiquent la présence d'un complexe dioxalaté du titanyle ( $S_2$ ) bien défini.

L'invariance de  $K_d = [S_1][C_2O_4^{2-}] / [S_2]$  pour  $[H^+] \geq 0,5$  M montre que dans les acides forts le proton n'intervient pas dans la réaction chimique.

La valeur très différente de  $K_d$  observée dans les solutions de  $pH \approx 1,6$  indique une modification du processus réactionnel et suggère l'intervention de  $H^+$  par le biais d'équilibres rapides comme:



La diminution de la valeur de  $K_d$  avec la diminution de la force ionique de la solution à  $pH \approx 1,6$ , pourrait correspondre à une modification de la distribution des complexes mono oxalates de Ti(IV) indiqués sous le nom générique  $S_1$  et aussi à un changement de l'influence des coefficients d'activité surtout si l'espèce  $S_1$  est chargée.

Finalement, comme il apparaît dans le tableau VIII, pour une même concentration totale en ions oxalate, la constante de dissociation du pseudo premier ordre  $K$  varie relativement peu avec le pH. Ce fait et la constance de  $k_2$ , explique la similitude du comportement expérimental du système Ti(IV)/Ti(III) dans les milieux utilisés.





## VIII) Mécanisme de la réduction catalytique de Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate acide

### 1. Introduction

La réaction électrochimique de Ti(IV) en milieu oxalate acide peut être catalysée par les ions chlorate ou bromate qui oxydent irréversiblement Ti(III) à l'interface électrode-solution [36-41]. La vitesse d'oxydation de Ti(III) est du premier ordre par rapport à la concentration en ions chlorate [41]. L'effet catalytique devient important pour des pH inférieurs à 2 et augmente quand le pH diminue. Néanmoins, nous avons observé que pour une concentration en  $H^+$  environ 0,5 M, les ions chlorate commencent à réagir avec les ions oxalate à température ambiante. En effet, la solution jaunit et sent le chlore.

L'oxydation en phase homogène de Ti(III) produit un ralentissement apparent de la cinétique de formation du complexe dioxalaté de Ti(IV),  $S_2$ , à partir du complexe mono oxalaté de Ti(IV),  $S_1$ . Ceci se traduit, même pour de fortes concentrations en ions oxalate, par une réapparition de la réponse électrochimique due à  $S_1$ . Pour des concentrations en ions chlorate supérieures à  $10^{-2}$  M et pour les valeurs de  $\Delta t$  habituellement utilisées en SWV, un courant stationnaire est observé. Le pic de  $S_1$  est en général peu développé et très étalé. Sa hauteur dépend essentiellement de la constante d'équilibre apparente  $K=S_1/S_2$ . Dans le chapitre VII, il a été montré que la valeur de  $K$ , à force ionique constante, est inversement proportionnelle à la concentration en ions oxalate et dépend de la concentration en  $H^+$  quand celle-ci est inférieure à 0,5 M.

Les études antérieures n'ont pas su tenir compte de la réaction entre les complexes de Ti(IV) dans le processus catalytique, ce qui peut conduire à une formulation erronée du courant catalytique.

## 2. Résultats expérimentaux et discussion

Les voltammogrammes obtenus en SWV ont été réalisés avec  $\Delta E_s = -4$  mV,  $\Delta E = -80$  mV et  $\Delta t = 10$  ms. Des solutions fraîches de Ti(IV)  $2 \cdot 10^{-4}$  M ont toujours été utilisées.

La figure 25 montre l'existence de deux pics de Ti(IV) dans le mélange  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $2 \cdot 10^{-2}$  M- $\text{HClO}_4$  1 M pour lequel la concentration en ions oxalate est très faible (environ  $2 \cdot 10^{-7}$  M).

Toutes les autres courbes présentées sur les figures suivantes ont été obtenues avec des mélanges  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de pH 1,6. Sauf indication contraire, la force ionique des solutions a été ajustée à 1 M par addition de  $\text{LiClO}_4$ . Dans ces solutions, les constantes de vitesse apparentes de la réaction chimique entre  $S_1$  et  $S_2$  ont été déterminées dans le chapitre VII.

Les courbes présentées sur la figure 26 correspondent à une concentration totale en espèces oxalatées de 0,16 M. Pour  $\Delta t = 10$  ms, un seul pic est visible (courbe 1), cependant, le courant est encore légèrement cinétique. Un contrôle purement diffusionnel du courant est pratiquement atteint pour  $\Delta t > 50$  ms. La largeur à mi-hauteur est de 113 mV comme prévu par la théorie [8].

En présence de  $\text{NaClO}_3$  0,1 M, deux pics assez bien séparés réapparaissent (courbe 2). Pour la première, la largeur à mi-hauteur est de 122 mV et pour la seconde elle est environ 300 mV. Le courant catalytique est indépendant du temps et les courbes individuelles «aller» et «retour» en SWV, présentées sur la figure 27, montrent l'existence de deux vagues stationnaires. Ces courbes se déduisent l'une de l'autre par une translation de  $|\Delta E|$  mV. Les cercles vides correspondent à des points calculés comme il sera expliqué plus loin dans le texte.

Les courants individuels en SWV, échantillonnés à la fin de l'impulsion, qui sont présentés sur la figure 28, ont été obtenus avec des solutions de concentrations totales en espèces oxalatées différentes: 0,08 M, 0,16 M et 0,24 M. Cette figure montre qu'avec la diminution de la concentration totale en

espèces oxalatées, la hauteur de la première vague diminue et la hauteur totale des deux courbes sigmoïdes augmente.

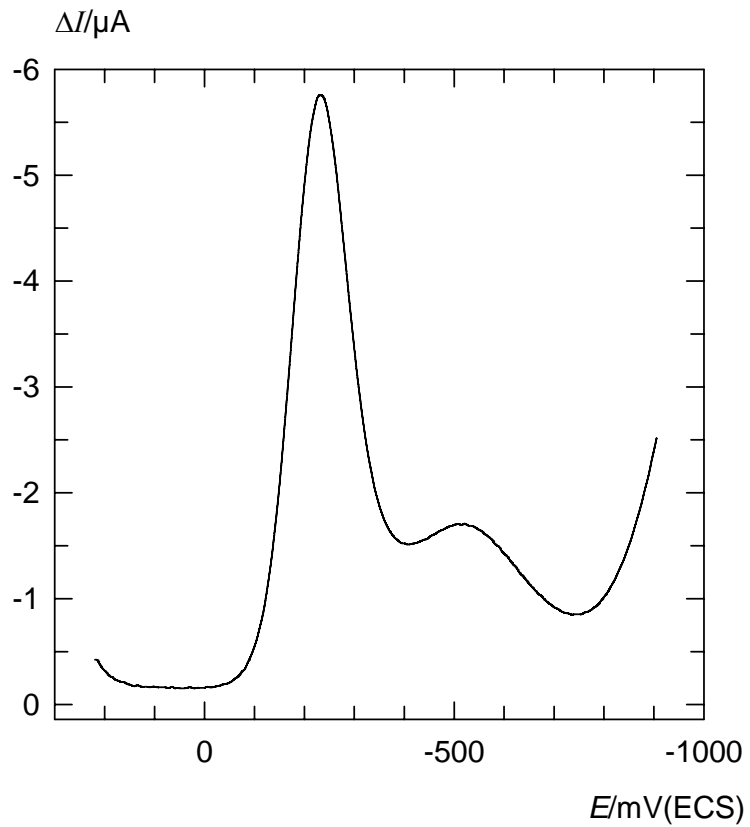
Les courbes présentées sur la figure 29 ont été obtenues avec une solution 0,16 M en espèces oxalatées, dont la force ionique est 0,21 M. Ces courbes sont à comparer avec celles présentées sur la figure 27.

Il a été constaté que le courant catalytique augmente quand le pH diminue. A force ionique constante le courant total varie approximativement de 10% pour une variation de 0,1 unité de pH autour de la valeur 1,6.

Finalement, à partir du courant limite obtenu en polarographie par échantillonnage du courant, une valeur moyenne pour le coefficient de diffusion de Ti(IV) dans les solutions de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $D=(3,8 \pm 0,3) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a été déterminée en utilisant la relation (4) qui est:

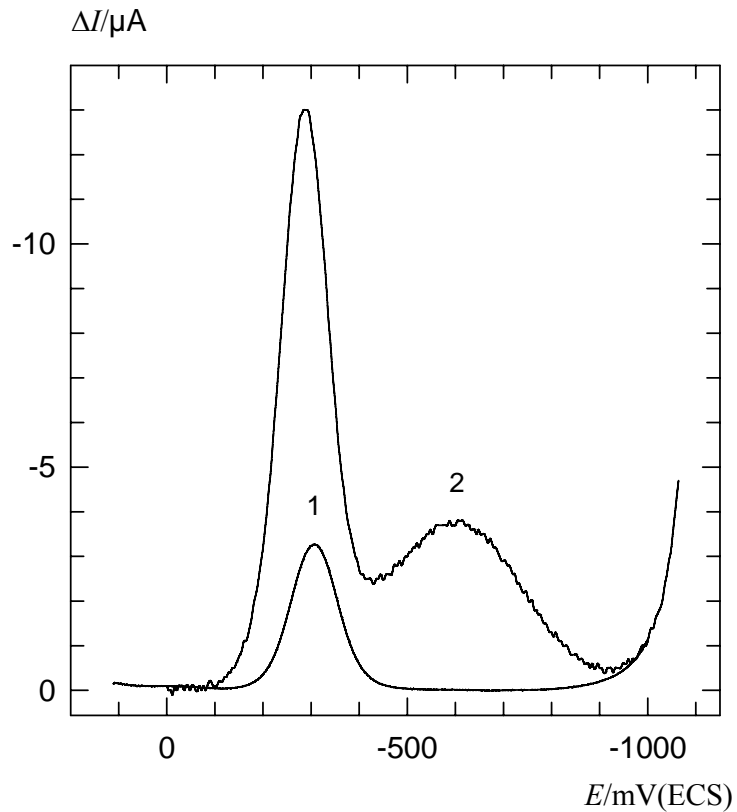
$$I_L^{\text{sphérique}} = -\frac{FAc_{\text{Ox}}^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \left( 1 + \frac{\sqrt{\pi D t}}{r_0} \right)$$

**Figure 25**



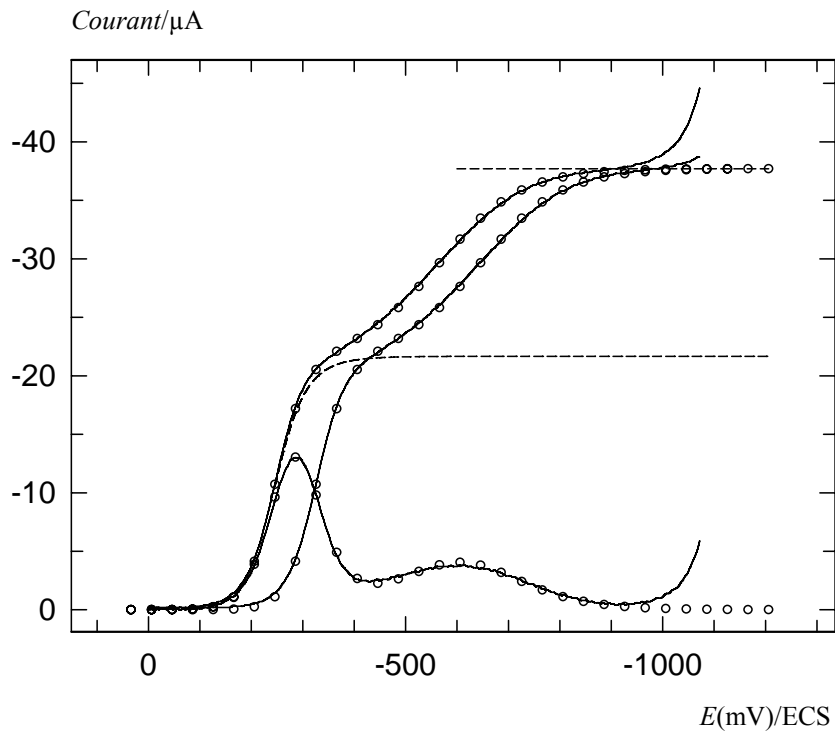
*Voltammogrammes en SWV de Ti(IV). Conditions expérimentales: concentration en Ti(IV)  $c^*=2 \cdot 10^{-3} M$ ,  $H_2C_2O_4$   $2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $HClO_4$   $1 M$ , température= $25^\circ C$ , rayon de l'électrode,  $r_0=0,04 cm$ ,  $\Delta E=-80 mV$ ,  $\Delta E_s=-4 mV$ ,  $\Delta t=10 ms$ .*

**Figure 26**



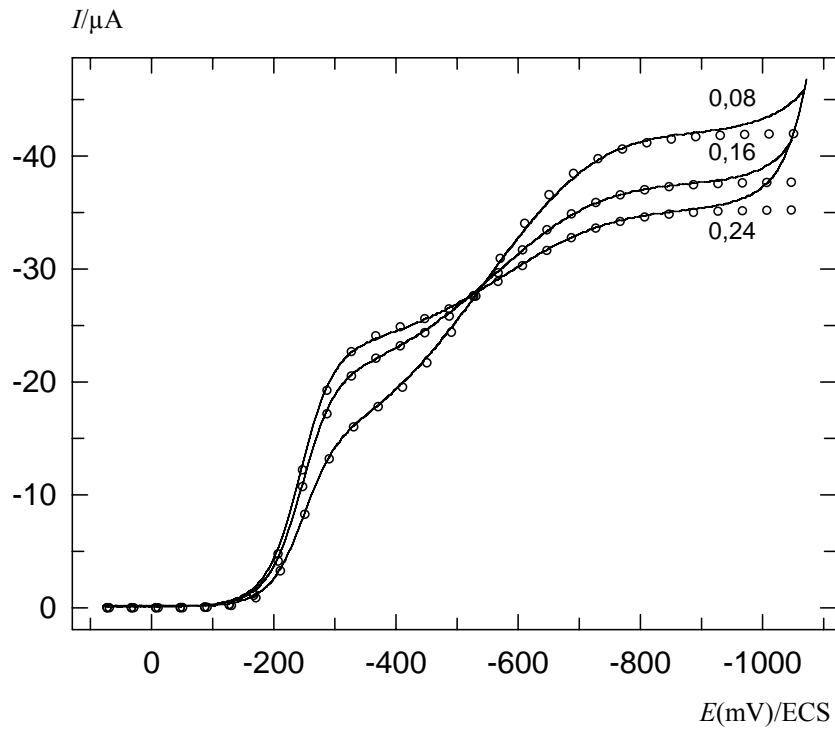
*Voltammogrammes en SWV de Ti(IV)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en présence (courbe 2) et en absence (courbe 1) de  $NaClO_3$ . Conditions expérimentales: concentration totale en espèces oxalatées = 0,16 M,  $[H^+] = 0,027$  M ( $pH \approx 1,6$ ), force ionique  $I_c = 1$  M ajustée par  $LiClO_4$ . Pour la courbe (2), la concentration de  $NaClO_3$  est 0,1 M. Les autres conditions sont les mêmes que dans la légende de la figure 25.*

**Figure 27**



*Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (cercles vides) de Ti(IV)  $2 \cdot 10^{-4}$  M en SWV. Les lignes en tiretés représentent les plateaux calculés pour les deux vagues sigmoïdes. Conditions expérimentales: concentration totale en espèces oxalatées  $c_T=0,16$  M,  $[NaClO_3]=0,1$  M,  $I_c=1$  M,  $[H^+]=0,027$  M.  $\Delta E=-80$  mV,  $\Delta t=40$  ms,  $r_0=0,04$  cm, température= $25^\circ\text{C}$ . Condition du calcul:  $D=3,8 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $K=1,4$ ,  $k_2=1200 \text{ s}^{-1}$ ,  $k=2450 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_2^0=-305$  mV/ECS,  $k_2^0=0,37 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\alpha_{c,2}=0,5$ ,  $E_1^0=-82$  mV/ECS,  $k_1^0=5 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\alpha_{c,1}=0,33$ .*

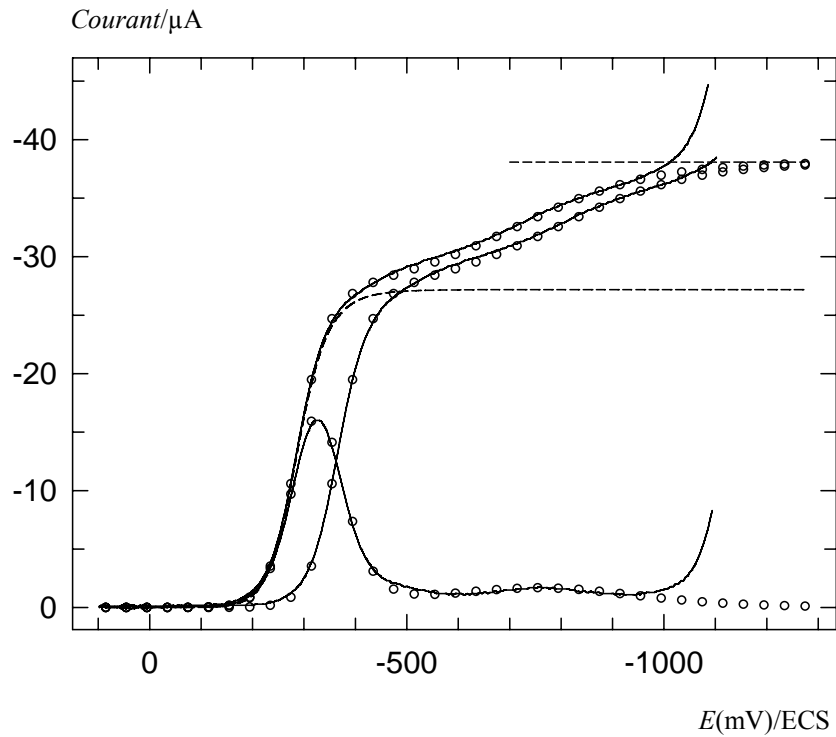
**Figure 28**



*Courbes expérimentales (trait plein) et simulées (cercles vides) de Ti(IV) en SWV effectuée avec un balayage aller obtenus avec différentes concentrations en oxalate,  $c_T$ , indiquée à côté de chaque courbe. Pour  $c_T=0,08$  M:  $K=2,9$ ,  $k=3040$   $\text{s}^{-1}$  et pour  $c_T=0,24$  M :  $K=0,96$ ,  $k=2140$   $\text{s}^{-1}$ . Les autres conditions sont les mêmes que celles dans la légende de la figure 27.*



**Figure 29**



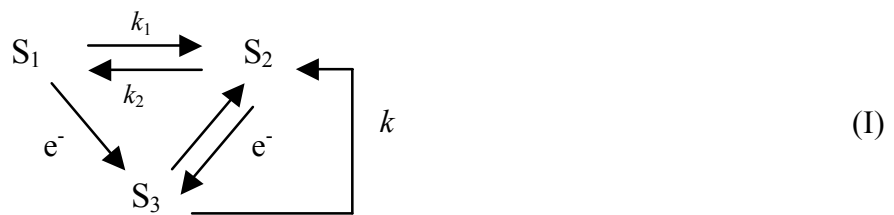
*Voltammogrammes expérimentaux (trait plein) et simulés (cercles vides) de Ti(IV) en SWV. Les lignes en tiretés représentent les plateaux calculés pour les deux vagues sigmoïdes. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles indiquées dans la légende de la figure 27 excepté pour la force ionique qui est de 0,21 M. Les conditions du calcul sont :  $K=0,80$ ,  $k=2500 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_2^0=-314 \text{ mV/SCE}$ ,  $E_1^0=183 \text{ mV/SCE}$ ,  $\alpha_{c,1}=0,20$ . Pour les autres conditions voir la légende de la figure 27.*

### 2.1. Mécanisme réactionnel

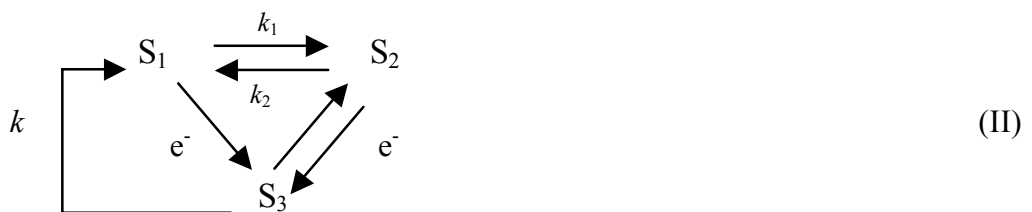
En milieu acide tamponné où la concentration totale en espèces oxalatées est supérieure à  $4 \cdot 10^{-2}$  M, la réaction chimique entre  $S_1$  et  $S_2$  est une réaction du pseudo-premier ordre dans les deux sens.

En l'absence de catalyseur, à des potentiels où le premier pic se développe, seul  $S_2$  réagit à l'électrode ce qui introduit un mécanisme CE du premier ordre. Aux potentiels plus négatifs, où les deux complexes de Ti(IV),  $S_2$  et  $S_1$ , se réduisent en Ti(III), un mécanisme triangulaire apparaît comme il a été expliqué dans le chapitre VII.

En présence d'un large excès de catalyseur, le courant observé peut être attribué à l'un ou à l'autre des schémas suivants. Dans le premier, l'étape d'oxydation chimique de Ti(III) est la réaction du pseudo-premier ordre  $S_3 \xrightarrow{k} S_2$  où  $S_3$  représente le complexe oxalaté de Ti(III):  $Ti(C_2O_4)_2^-$ .



Une seconde possibilité est que l'oxydation chimique de  $S_3$  soit la réaction  $S_3 \xrightarrow{k} S_1$ :



Des variantes similaires pour des processus catalytiques qui comportent des séquences additionnelles CE ou EC ont été formellement envisagées dans le passé [37].

En introduisant  $M = \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ , la formulation des mécanismes (I) et (II)

est la suivante:

Mécanisme (I)

$$M(c_1) = k_2 c_2 - k_1 c_1$$

$$M(c_2) = -k_2 c_2 + k_1 c_1 + k c_3$$

$$M(c_3) = -k c_3 \tag{48}$$

Mécanisme (II)

$$M(c_1) = k_2 c_2 - k_1 c_1 + k c_3$$

$$M(c_2) = -k_2 c_2 + k_1 c_1$$

$$M(c_3) = -k c_3 \tag{48'}$$

Dans les 2 cas:

$t=0, x \geq 0$  et  $t > 0, x = \infty$ :

$$c_1 = \frac{Kc^*}{1+K}, c_2 = \frac{c^*}{1+K}, c_3 = 0 \tag{49}$$

$t > 0, x = 0$ :

$$\sum \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, D \frac{\partial c_1}{\partial x} = k_1^0 \lambda_1^{-\alpha_{c,1}} c_1, D \frac{\partial c_2}{\partial x} = k_2^0 (\lambda_2^{-\alpha_{c,2}} c_2 - \lambda_2^{1-\alpha_{c,2}} c_3), I = FAD \frac{\partial c_3}{\partial x} \quad (50)$$

où

$$K = \frac{k_2}{k_1}, \lambda_i = \exp[F(E - E_i^0)/RT] \quad (51)$$

$D$  et  $c_i$  représentent respectivement le coefficient de diffusion et les concentrations des espèces  $S_i$ ,  $c^*$  est la concentration totale en Ti(IV),  $A$  est la surface de l'électrode,  $F$  est la constante de Faraday,  $E$  est le potentiel de l'électrode.  $E_i^0$ ,  $k_i^0$  et  $\alpha_{c,i}$  sont respectivement le potentiel standard apparent, la constante de vitesse standard et le coefficient de transfert cathodique pour les couples  $S_1/S_3$  ( $i=1$ ) et  $S_2/S_3$  ( $i=2$ ).

Les équations précédentes ont été résolues numériquement en utilisant la méthode explicite des différences finies [5,8].

Compte tenu des conditions expérimentales utilisées, la valeur de la constante  $K$  est inférieure à 3 et la valeur de  $k_2$  est pratiquement constante et vaut  $(1,1 \pm 0,2)10^3 \text{ s}^{-1}$ . Pour ces valeurs et pour  $\Delta t \geq 5 \text{ ms}$ , les calculs montrent que l'état stationnaire est atteint pour  $k\Delta t > 2$ . Ceci signifie qu'un courant stationnaire est toujours observé en SWV si la constante catalytique du pseudo-premier ordre est supérieure à  $400 \text{ s}^{-1}$ . L'allure des courbes stationnaires individuelles en SWV est indépendante de  $\Delta E$ , ce qui est en accord avec nos expériences. Il est à remarquer que ceci n'est pas le cas pour les courbes stationnaires en SWV dans le cadre du mécanisme CE non catalytique avec une réaction électrochimique réversible [8].

Les expressions suivantes pour le courant catalytique stationnaire aux potentiels où seule l'espèce  $S_2$  se réduit (première vague) ont été déterminées par une procédure classique qui est expliquée dans l'annexe 3 page 119:

$$I/FAc^* = - \frac{\sqrt{Dk}}{(1+K)(1+\lambda_2 + \sqrt{Dk}/k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{e,2}} + C_1)} \quad (52)$$

Pour le mécanisme (I),  $i=1$  et

$$C_1 = \frac{\sqrt{(k/k_2)/(1+1/K)} - 1}{1+1/K - k/k_2} \quad (53)$$

Pour le mécanisme (II),  $i=2$  et

$$C_2 = \sqrt{(k/k_2)/(1+1/K)} - C_1/K - 1 \quad (54)$$

Le courant limite,  $I_L$ , (premier plateau) est obtenu pour  $\lambda_2=0$ . Lorsque  $(c_1+c_2)$  tend vers zéro à  $x=0$ , on peut montrer facilement que le courant limite total,  $I_{L,T}$ , (second plateau) est le même que celui obtenu pour un simple processus catalytique sans complication chimique supplémentaire, c'est à dire:

$$\frac{I_{L,T}}{FAc^*} = -\sqrt{kD} \quad (55)$$

Dans l'équation (52), le terme contenant  $k_2^0$  s'annule dans le cas d'un transfert de charge infiniment rapide. En pratique, la valeur de  $k_2^0$  nécessaire pour que la réaction électrochimique soit considérée comme réversible, est bien plus importante que celle requise dans le cas d'un mécanisme CE non catalytique avec un temps d'observation de quelques millisecondes.

Lorsque le mécanisme catalytique simple, c'est à dire sans autre complication chimique, est considéré ( $K=0$ ), l'état stationnaire est aussi atteint pour  $k\Delta t > 2$  [42]. Dans ce cas, l'expression pour le courant est:

$$I/FAc^* = - \frac{\sqrt{Dk}}{1 + \lambda_2 + \sqrt{Dk} / k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{c,2}}} \quad (56)$$

Pour que le courant de pic différentiel,  $\Delta I$ , apparaisse réversible ( $k_2^0 = +\infty$ ) à 1% près, la condition suivante est nécessaire

$$\frac{k_2^0}{\sqrt{kD}} > 37 \quad (57)$$

Pour une réaction électrochimique simple, la condition correspondante en SWV, établie par le calcul numérique, est la suivante:

$$\frac{k_2^0 \sqrt{\Delta t}}{\sqrt{D}} > 2,5 \quad (58)$$

Compte tenu des relations (52) à (55),  $I_L$  dépend de  $K$  et de  $k/k_2$ , tandis que  $I_{L,T}$  ne dépend que de  $k$ . Toutefois, la diminution de la hauteur totale des courbes sigmoïdes observées à pH constant avec l'augmentation de la concentration totale en espèces oxalatées, doit être due à une inhibition de la réaction d'oxydation en phase homogène de Ti(III). D'autre part, les valeurs similaires de  $I_{L,T}$  observées sur les figures 27 et 29 semblent indiquer que la constante catalytique  $k$  n'est pas très sensible à la variation de la force ionique de la solution.

La comparaison directe de  $I_{L,T}$  avec le courant limite diffusionnel obtenu en remplaçant dans les solutions  $\text{NaClO}_3$  par  $\text{NaClO}_4$ , a permis, en utilisant les relations (3) et (55), le calcul des valeurs de  $k$  par la relation suivante :

$$k = \frac{1}{\pi \Delta t} \left( \frac{I_{L,T}}{I_L^{\text{plane}}} \right)^2 \quad (59)$$

Celles-ci sont regroupées dans le tableau IX. La composition des différentes solutions a été calculée en utilisant, pour  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , les valeurs apparentes  $\text{p}K_1=1,20$  et  $\text{p}K_2=3,7$  (voir le chapitre VII).

**Tableau IX**

*Constante de vitesse catalytique du pseudo-premier ordre  $k$  dans des solutions contenant  $\text{NaClO}_3$  0,1 M et  $\text{H}^+$  0,027 M ( $\text{pH} \approx 1,6$ ) à 25°C.  $I_c$  est la force ionique de la solution.*

$c_T/\text{M}$	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/\text{M}$	$[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]/\text{M}$	$[\text{LiClO}_4]/\text{M}$	$I_c/\text{M}$	$k/\text{s}^{-1}$
0,08	0,065	0,015	0,843	1,00	3040
0,16	0,117	0,043	0,786	1,00	2450
0,24	0,169	0,071	0,729	1,00	2140
0,16	0,117	0,043	0	0,21	2500

Dans le domaine de variation de  $K$  et de  $k/k_2$  qui correspond à nos expériences (voir les légendes des figures 27 à 29),  $I_L/I_{L,T}$  dépend essentiellement de  $K$ . La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de ce rapport, nous permet d'opter pour le mécanisme (I). En effet, pour les vagues présentées sur la figure 27, le rapport  $I_L/I_{L,T}$  coïncide avec la valeur théorique 0,58 trouvée pour le mécanisme (I) alors qu'elle est 0,33 si l'on considère le mécanisme (II).

La simulation numérique montre que le mécanisme (I) rend compte de manière quantitative de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

## 2.2. Simulation des voltammogrammes

La largeur à mi-hauteur de la vague catalytique stationnaire de  $S_2$  effectuée en SWV avec  $\Delta E = -80$  mV, est proche de 122 mV alors que pour un transfert de charge réversible elle devrait être de 112 mV. Il est à signaler que l'intensité des courants de pic est corrélée à  $L_{1/2}$ . En prenant pour la réaction réversible à l'électrode  $\alpha_{c,2} = 0,5$  et les valeurs de  $K$ ,  $k_2$  et  $k$  correspondant aux courbes présentées sur la figure 27, la valeur  $k_2^0 = 0,37$  cm s<sup>-1</sup> a été ajustée à partir de  $L_{1/2} = 122$  mV. La morphologie du second pic dépend uniquement de  $\alpha_{c,1}$ . Ainsi, à partir de la hauteur du second pic, en prenant arbitrairement  $k_1^0 = 5 \cdot 10^{-5}$  cm s<sup>-1</sup>, la valeur  $\alpha_{c,1} = 0,33$  a été trouvée. Les valeurs  $E_1^0$  et  $E_2^0$  ont été ajustées de telle sorte qu'elles coïncident avec les valeurs des potentiels de pic expérimentaux. Les points calculés sont représentés par les cercles vides. La simulation des différentes courbes présentées sur la figure 28 a été réalisée en prenant en compte les variations de  $K$  et de  $k$  avec la concentration en ions oxalate. Les autres paramètres n'ont pas été changés. Enfin, dans le cas des courbes présentées sur la figure 29 qui ont été obtenues avec une solution de force ionique plus faible, la valeur de  $\alpha_{c,1}$  est différente et égale à 0,20.

## 3. Conclusion

L'influence de la réaction chimique entre les complexes oxalatés de Ti(IV) sur le courant catalytique stationnaire est atténuée quand, pour autant que possible, la concentration en espèces oxalatées est grande et la force ionique de la solution est faible. Cependant, même si cette réaction n'est pas prise en



considération et malgré la valeur relativement grande de  $k_2^0=0,37 \text{ cm s}^{-1}$ , les voltammogrammes catalytiques ne peuvent pas être analysés en considérant un transfert de charge réversible. Pour la valeur précédente de  $k_2^0$ , la variation relative du courant de pic en SWV par rapport au cas réversible ( $k_2^0=+\infty$ ), est de 10,4%. Par conséquent, quand les courants de pic sont utilisés pour la détermination analytique de Ti(IV), la méthode de comparaison directe est indispensable.

Finalement, le changement du coefficient de transfert de charge cathodique de l'espèce mono oxalaté de Ti(IV) dans les solutions de force ionique différente corrobore l'hypothèse, qui a été émise dans le chapitre VII, que la structure de ce complexe est sujette à des modifications.

## IX) Electroanalyse de Ti(IV)

### 1. Introduction

La réduction de Ti(IV) sur goutte de mercure n'est possible qu'en milieu acide où elle conduit à la formation de Ti(III). Il a été constaté que dans HClO<sub>4</sub> ou dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, la stabilité de Ti(IV) est de quelques heures. Lorsque la concentration de ces acides est supérieure à 0,5 M, les solutions de Ti(IV) restent stables pendant plusieurs jours. En présence d'ions oxalate, les solutions de Ti(IV) sont particulièrement stables si le pH est inférieur à 3. Les solutions acides de Ti(III) s'oxydent rapidement par l'oxygène de l'air.

L'étude du comportement du couple Ti(IV)/Ti(III) dans HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nous a permis de choisir les conditions expérimentales en SWV et en DPV pour l'électroanalyse directe de Ti(IV).

Les limites de détermination des concentrations en Ti(IV) qui seront données, concernent des concentrations pour lesquelles l'incertitude sur la mesure du courant est inférieure à 20%. Les limites de détection sont, bien entendues, plus faibles.

### 2. Milieu acide perchlorique

Dans HClO<sub>4</sub>, la réduction de Ti(IV) est irréversible. Le courant de pic obtenu en SWV avec des balayages aller est décrit par l'équation (13) établie pour un transfert de charge lent sans complication chimique, c'est à dire:

$$\Delta I_p = -0,79FAc * \sqrt{\frac{D}{\pi\Delta t}} \left( \frac{\alpha_c F \Delta E_s}{RT} \right)^{0,41} \text{th} \left( \frac{0,47\alpha_c F \Delta E}{RT} \right)$$

Le courant de pic,  $\Delta I_p$ , est proportionnel à la concentration analytique  $c^*$  de Ti(IV) et inversement proportionnel à  $\sqrt{\Delta t}$ . Ce courant croît avec l'augmentation de  $|\Delta E|$  et de  $|\Delta E_s|$ . L'influence de  $|\Delta E_s|$  est particulièrement importante. Le potentiel de pic est relativement proche du potentiel où la décharge du proton apparaît. Ainsi, pour des concentrations en Ti(IV) inférieures à  $10^{-4}$  M,  $\Delta I_p$  ne peut être déterminé avec une assez bonne précision que pour des concentrations en  $\text{HClO}_4$  comprises entre 0,05 et 0,2 M. Pour ces concentrations,  $\alpha_c$  est égal à 0,50 et  $D$  est égal à  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le potentiel de pic pour  $\Delta t=50$  ms apparaît aux environs de -780 mV/ECS.

Pour des concentrations en Ti(IV) inférieures à  $5 \cdot 10^{-5}$  M, les meilleurs résultats (rapport signal sur bruit) sont obtenus en DPV avec une durée d'impulsion de l'ordre de 50 ms et une durée de marche d'escalier de potentiel quatre fois supérieure. Le courant de pic est bien défini pour  $|\Delta E_s| < 10$  mV.  $\Delta E$  peut être de l'ordre de -100 mV. Pour ces expériences, les concentrations doivent être déterminées par la méthode de comparaison directe à l'aide d'une solution standard. Toutefois, pour  $\Delta E$  égal à -40 mV ou -80 mV et pour  $\Delta E_s$  égal à -5 mV ou -10 mV, la concentration de Ti(IV) peut être déterminée dans l'absolu à l'aide des courbes présentées sur les figures 4 et 5. La limite de détermination, avec une incertitude inférieure à 20%, est  $10^{-5}$  M.

La réduction de Ti(IV) dans  $\text{HClO}_4$  est catalysée par  $\text{ClO}_3^-$ . Dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M, la constante de vitesse de l'étape catalytique est très élevée,  $1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ . Ceci conduit, malgré l'irréversibilité de la réaction électrochimique, à un courant de pic en SWV comparable à celui observé dans  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M où le transfert électronique est rapide et la constante catalytique vaut  $3,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ . Cependant, les courbes catalytiques différentielles dans  $\text{HClO}_4$  ne présentent pas un grand intérêt analytique à cause de leur interférence avec la vague du proton. En effet, le potentiel de pic obtenu dans  $\text{HClO}_4$  0,1 M et  $\text{NaClO}_3$  0,1 M est déplacé de -200 mV par rapport au pic obtenu sans catalyseur avec  $\Delta t=40$  ms. Cet écart est conforme avec celui prévu par nos modèles théoriques.

### 3. Milieu acide sulfurique

Pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de l'ordre de 0,1 M, la réduction du Ti(IV) est irréversible et l'influence des réactions de complexation avec les ions hydrogénosulfate est négligeable. Par conséquent, les mêmes remarques que celles faites pour les solutions de Ti(IV) dans  $\text{HClO}_4$  dilué sont valables. Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, la valeur du coefficient de transfert  $\alpha_c$  est 0,44 et le coefficient de diffusion de Ti(IV) est  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Pour des concentrations supérieures à 8 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le système Ti(IV)/Ti(III) devient réversible. Toutefois, à cause de la forte concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et des problèmes de reproductibilité de la goutte de mercure dans ce milieu très visqueux, la détermination analytique de Ti(IV) est peu commode.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comprises entre 0,5 M et 8 M, le courant est cinétique. Cependant, comme toutes les formes de Ti(IV) sont électroactives, le courant limite polarographique est diffusionnel. Le palier polarographique s'établit à des potentiels de plus en plus positifs au fur et à mesure que la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augmente. Les coefficients de diffusion à  $25^\circ\text{C}$  sont donnés par la relation (38), c'est à dire:

$$(D/D_0)^{1/2} = 1 - 8,410^{-2}c + 2,310^{-3}c^2$$

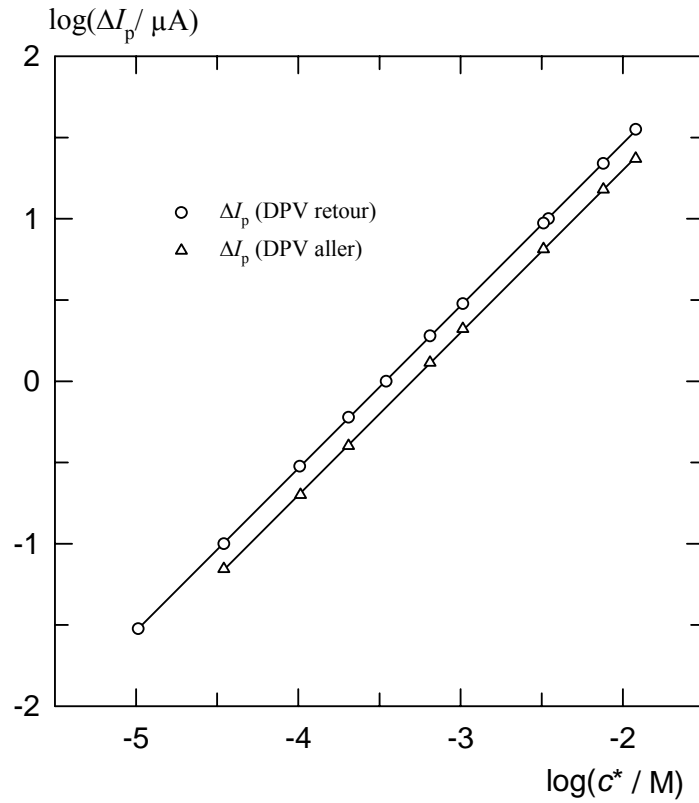
où  $c$  est la concentration ( $<9$  M) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $D_0$  est égal à  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . La connaissance des coefficients de diffusion de Ti(IV) permet la détermination directe de la concentration en titane à partir du courant limite obtenu en polarographie par échantillonnage du courant sur l'électrode à goutte de mercure statique. La limite de cette détermination est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$  M.

Le pic cinétique principal observé en SWV ou en DPV pour une concentration en acide sulfurique supérieure à 3,5 M peut être utilisé pour le dosage de Ti(IV). La figure 30 montre que  $\Delta I_p$ , obtenus en DPV avec des balayages «aller» dans le sens négatif (points représentés par des triangles) et

avec des balayages «retour» dans le sens positif (points représentés par des cercles), sont proportionnels à la concentration analytique de Ti(IV). En effet, les droites obtenues en portant le logarithme de  $\Delta I_p$  en fonction de  $c^*$  ont une pente de 1,0. Ces droites ont été tracées pour une concentration de 5 M en  $H_2SO_4$  et correspondent à un intervalle de concentration en Ti(IV) compris entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  M et  $3,5 \cdot 10^{-5}$  M pour le balayage aller et entre  $1,2 \cdot 10^{-2}$  M et  $10^{-5}$  M pour le balayage retour. Ce comportement est conforme avec l'intervention dans le processus réactionnel d'une réaction chimique du pseudo-premier ordre. Le pic retour est plus intense et mieux défini que le pic aller et se prête mieux à la détermination de Ti(IV).

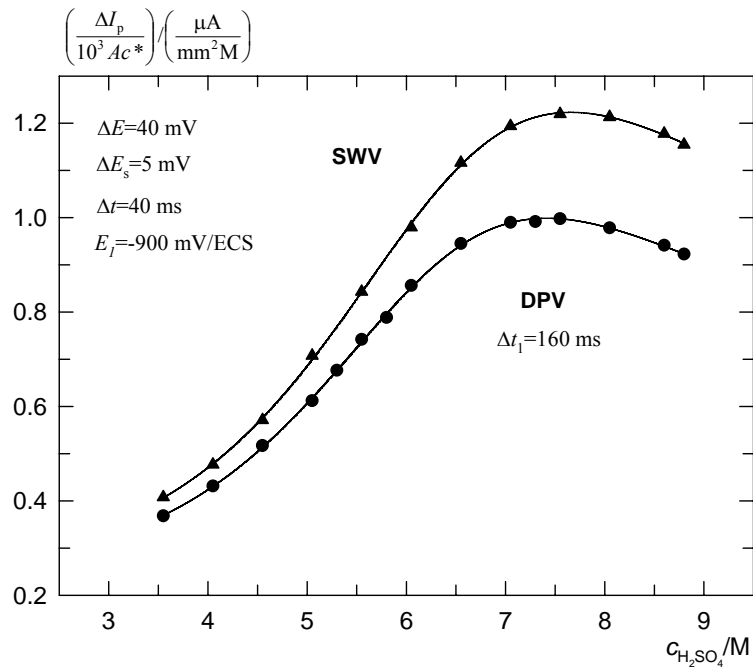
Pour le balayage retour, les résultats sont bien reproductibles lorsque le potentiel de polarisation initial est choisi proche du mur du proton où les courants individuels sont diffusionnels. Pour une concentration donnée en  $H_2SO_4$  et  $|\Delta E_s| < 10$  mV, le courant de pic ramené à une même concentration et à une même surface ne dépend que de  $|\Delta E|$  et de  $\Delta t$ . Sur les figures 31 et 32,  $\Delta I_p / (Ac^*)$  en unités hétéroclites,  $\mu A / (mm^2 M)$ , est porté en fonction de la concentration molaire en  $H_2SO_4$  dans le cas de la SWV (points représentés par des triangles) et dans le cas de la DPV (points représentés par des cercles). Le temps impulsional  $\Delta t$  est 40 ms et l'amplitude du saut de potentiel  $\Delta E$  est soit 40 soit 80 mV. Pour la DPV, la durée de la marche de l'escalier de potentiel est 200 ms.

**Figure 30**

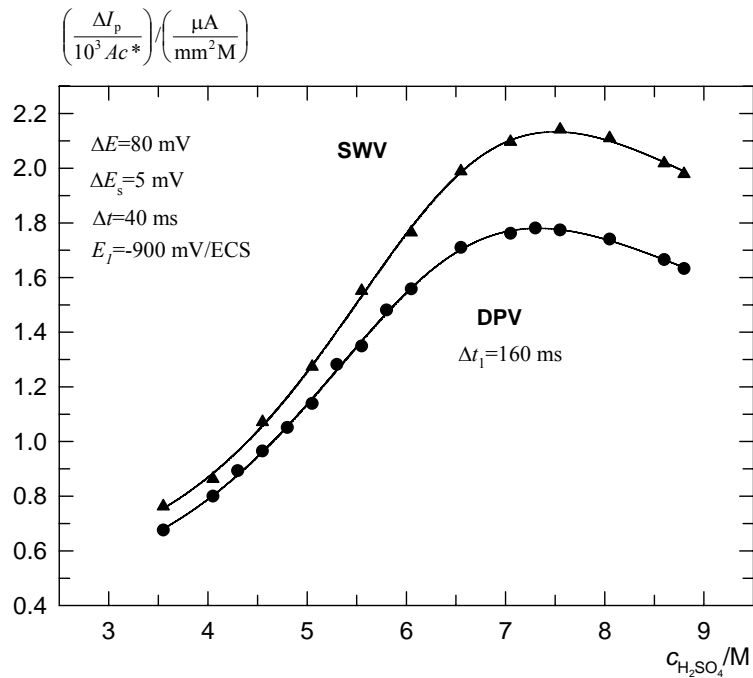


$\log(\Delta I_p / \mu A)$  en fonction de  $\log(c^* / M)$ .  $c^*$  est la concentration analytique de  $Ti(IV)$ . Les courants sont obtenus en DPV réalisée avec des balayages aller et retour dans  $H_2SO_4$  5 M. Les autres conditions sont:  $\Delta t = 40$  ms,  $|\Delta E_s| = 5$  mV,  $|\Delta E| = 80$  mV, température =  $25^\circ C$ . Pour les balayages retour, potentiel de départ  $E_1 = -600$  mV/ECS.

**Figure 31**



**Figure 32**



$\Delta I_p/(Ac^*)$  en SWV et en DPV réalisées avec des balayages retour est porté en fonction de  $c_{H_2SO_4}$ . Les conditions sont indiquées sur les figures 31 et 32

La relation expérimentale entre  $\Delta I_p/(Ac^*)$ , où  $c^*$  est la concentration de Ti(IV), et la concentration  $c$  en  $H_2SO_4$ , peut être approchée par la formule empirique:

$$\frac{\Delta I_p}{Ac^*} = \frac{a_1(D(c)/D_0)^{1/2}}{1 + \exp(a_2 - a_3c^{a_4})} \quad (60)$$

Les paramètres  $a_i$  ont été ajustés à partir des résultats expérimentaux à l'aide d'un programme de moindres carrés non linéaires. Pour  $\Delta t=40$  ms, leurs valeurs en SWV et en DPV sont données dans le tableau X suivant:

**Tableau X**

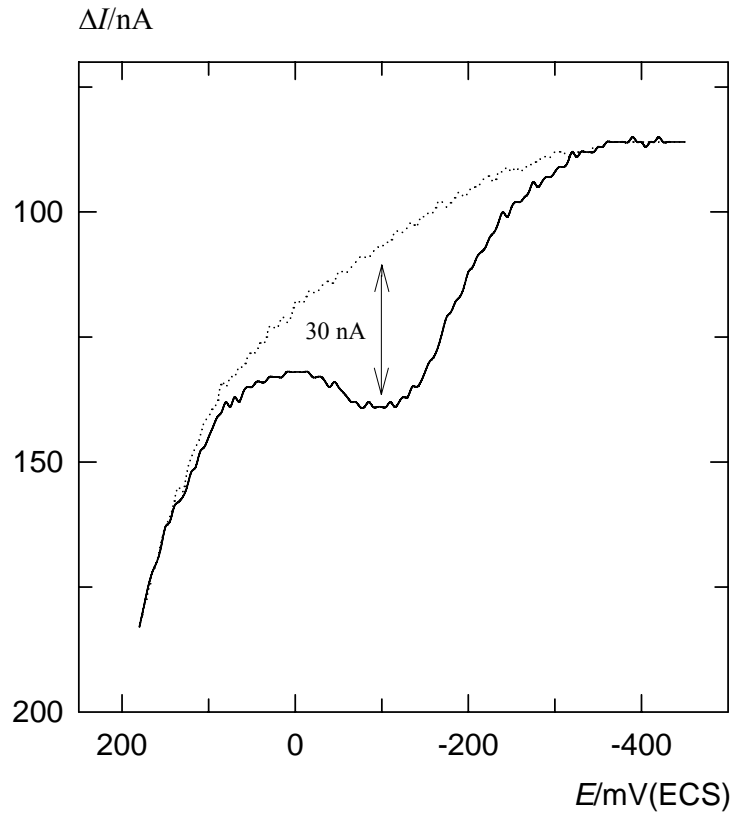
	$\Delta E/mV$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
SWV	40	2666	2,06	0,0335	2,428
	80	4560	1,91	0,0269	2,552
DPV	40	2114	1,82	0,0242	2,613
	80	3748	1,87	0,0340	2,457

L'utilisation de la relation (60) suppose un dosage préalable de la concentration de  $H_2SO_4$ .

Comme il apparaît sur la figure 33, la limite de détermination de Ti(IV) à partir du courant de pic de la vague cinétique retour est environ  $10^{-5}$  M.



**Figure 33**



*Pic de Ti(IV)  $1,5 \cdot 10^{-5} M$  en DPV effectué avec un balayage retour dans  $H_2SO_4$  4,7 M. Les conditions expérimentales sont :  $\Delta t=40 ms$ ,  $\Delta t_1=160 ms$ ,  $|\Delta E_s|=5 mV$ ,  $|\Delta E|=80 mV$ , température= $25^\circ C$ , potentiel de départ  $E_1=-700 mV/ECS$ . La ligne de base en pointillées est obtenue expérimentalement dans  $H_2SO_4$  seul.*

#### 4. Milieu oxalate acide

En milieu oxalate acide, le courant peut avoir un caractère cinétique à cause de l'existence d'une réaction chimique lente entre les complexes mono et dioxalates de Ti(IV). La réaction électrochimique du complexe dioxalate de Ti(IV) est rapide.

La détermination de Ti(IV) est possible à des pH inférieurs à 3. En présence de  $\text{HClO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l'acidité des solutions peut être élevée. Toutefois, les concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieures à 1 M sont à éviter à cause de l'intervention des complexes sulfatés qui déforment la réponse.

A pH inférieur à 1,6, le contrôle du courant devient diffusionnel pour  $\Delta t > 40$  ms et pour une concentration en oxalate total supérieure à 0,2 M. Le potentiel des pics diffusionnels en SWV dépend principalement du pH de la solution. A concentration constante en ions oxalate, il varie de -120 mV par unité de pH. Pour une concentration totale en oxalate de 0,2 M et une concentration en  $\text{H}^+$  de 1 M, le potentiel de pic mesuré par rapport à une électrode au calomel-KCl saturé reliée à la solution avec un pont  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  4 M, est -210 mV. Dans le domaine des faibles concentrations, le pic de Ti(IV) est suffisamment éloigné du potentiel d'oxydation du mercure à  $\text{pH} > 1$ . La limite de détermination de Ti(IV) à partir du courant de pic en DPV peut être inférieure à  $10^{-6}$  M.

#### 5. Milieu oxalate-chlorate acide

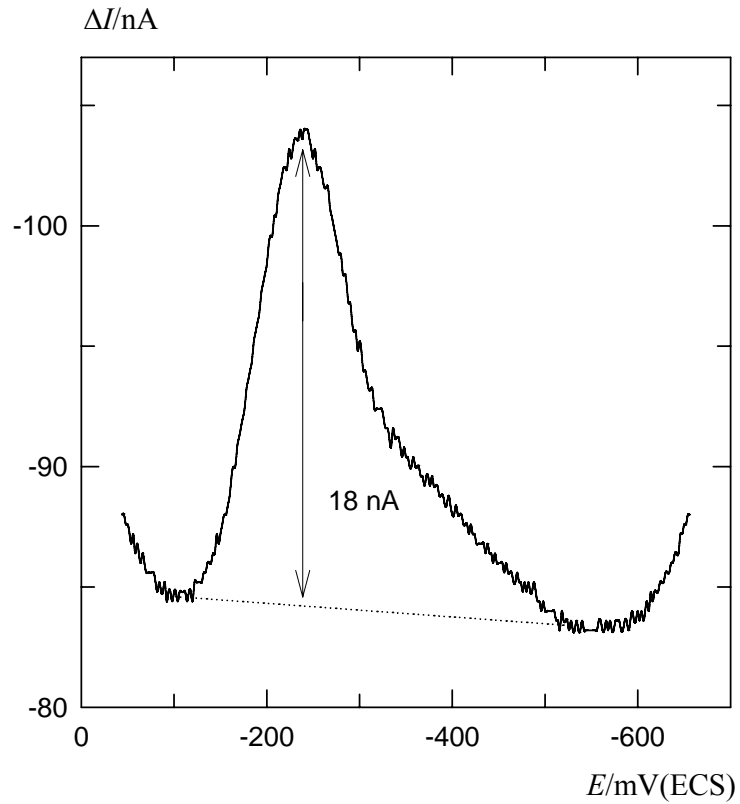
Le courant de réduction catalytique de Ti(IV) dans des solutions de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et de  $\text{NaClO}_3$  est affecté par la réaction chimique entre les complexes mono et dioxalates de Ti(IV).

Pour des concentrations en  $\text{ClO}_3^-$  supérieures à  $5 \cdot 10^{-2}$  M, pour lesquelles l'effet catalytique est appréciable, le courant est stationnaire même à l'échelle de la milliseconde. Le courant de pic dépend à la fois de la concentration en oxalate

et du pH. Pour la préparation des solutions de Ti(IV), il faut tenir compte de la faible solubilité de  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  (0,13 M dans l'eau à 15°C).

Le voltammogramme présenté sur la figure 34 montre que la limite de détermination de Ti(IV) est inférieure à  $10^{-7}$  M. Afin de minimiser l'influence des courants résiduels, cette expérience a été réalisée en DPV avec  $\Delta t=40$  ms et une durée de marche de l'escalier de potentiel de 200 ms.

**Figure 34**



*Voltammogramme de Ti(IV)  $1,4 \cdot 10^{-7} M$  en DPV effectué avec un balayage aller dans  $H_2C_2O_4$  0,2 M +  $NaClO_3$  0,1 M. Les conditions expérimentales sont :  $\Delta t = 40 ms$ ,  $\Delta t_1 = 160 ms$ ,  $|\Delta E_s| = 5 mV$ ,  $|\Delta E| = 80 mV$ , température =  $25^\circ C$ .*

## 6. Conclusion

Le dosage directe le plus sensible de Ti(IV) est de loin celui qui s'effectue par le pic catalytique obtenu par voltamétrie différentielle en milieu oxalate-chlorate. La limite de détection ( $1\mu\text{g l}^{-1}$  environ) est comparable avec celle de la spectrométrie électrothermique d'absorption atomique (EAAS) et de la spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage induit (ICP-AES) [43].

A cause des complications cinétiques et de la quasi-réversibilité de la réponse, ce dosage doit se faire par comparaison ou dans les conditions bien précises pour lesquelles une formule empirique a été établie.

Lorsque les ions oxalate sont indésirables, le dosage de Ti(IV) est possible par le pic irréversible obtenu en DPV avec des solutions fraîches dans  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M environ. Des concentrations en Ti(IV) de l'ordre de  $10^{-5}$  M peuvent être atteintes avec une assez bonne précision.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieures à 0,1 M, la polarographie par échantillonnage du courant sur SMDE donne des résultats satisfaisants jusqu'à une concentration en Ti(IV) de  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Le calcul des coefficients de diffusion de Ti(IV) à l'aide d'une formule simple pour toute concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieure à 9 M, permet un dosage dans l'absolu.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieures à 3,5 M, une détermination de la concentration de Ti(IV), suffisamment précise jusqu'à  $10^{-5}$  M, peut s'effectuer par le pic cinétique obtenu en DPV avec un balayage du potentiel dans le sens positif. Des formules empiriques permettent d'évaluer directement la concentration de Ti(IV). Cette méthode d'analyse a été appliquée dans notre laboratoire pour suivre la corrosion du titane utilisé comme structure de base des D.S.A. (*dimensionally stable anodes*) [44].

Dans ce travail nous avons utilisé la DPV et la SWV qui sont accessibles avec les appareils commerciaux. La sensibilité de l'électroanalyse directe peut considérablement augmenter par l'emploi des méthodes multi impulsionsnelles

[45-47]. En effet, en voltamétrie différentielle plusieurs créneaux de potentiel peuvent être superposés sur les marches de l'escalier de potentiel. Pour chaque marche de l'escalier, la somme des courants en valeur absolue échantillonnés vers la fin des paliers de potentiel, ou mieux, la somme des intégrales du courant en valeur absolue dans les intervalles de temps correspondant aux paliers de potentiel, est pris en compte. Ceci conduit, en général, à une nette amélioration du rapport signal sur bruit par un effet de moyennage des bruits aléatoires. Toutefois, pour le dosage précédent de Ti(IV) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, cette technique n'apporte pas l'amélioration de la sensibilité escomptée à cause de la proximité du mur de mercure.



## **X) Conclusion générale**

La cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) sur l'électrode à goutte de mercure a été étudiée en milieu acide perchlorique, acide sulfurique et en milieu oxalate acide.

Les résultats de l'étude, qui a été principalement menée par voltamétrie à signaux carrés (SWV), ont été mis à profit pour l'électroanalyse directe de Ti(IV).

Des indications sur la structure de différentes espèces de Ti(IV) dans les milieux utilisés ont été accessoirement apportées.

Les points originaux de ce travail se résument comme suit.

### **Milieu acide perchlorique**

Dans HClO<sub>4</sub>, la réaction de transfert de charge entre Ti(IV) et Ti(III) est irréversible et procède sans complication chimique apparente. L'augmentation de la concentration de HClO<sub>4</sub> au-delà de 2 M facilite la réduction de Ti(IV). Ceci peut être attribué à une complexation de Ti(IV) par les ions perchlorate.

Dans le domaine de faibles concentrations ( $[Ti(IV)] < 5 \cdot 10^{-5} M$ ), le rapport signal sur bruit en voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV) est meilleur que celui en SWV. Le dosage de Ti(IV) doit s'effectuer dans des solutions de concentration en HClO<sub>4</sub> inférieure à 0,2 M afin d'éviter l'interférence du courant de pic de Ti(IV) avec le courant de réduction du proton.

### **Milieu acide sulfurique**

Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, trois formes électroactives de Ti(IV), A, B, et C, dont les potentiels de réduction croissent dans l'ordre où elles sont énoncées, ont été mises en évidence. La forme A concerne des monomères de Ti(IV) contenant un ligand HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La forme B résulte de la forme A par addition supplémentaire



d'ions  $\text{HSO}_4^-$  et la forme C résulte de la forme B par protonation. La forme C est fortement minoritaire pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieures à 2 M et la forme A n'existe pratiquement plus pour des concentrations supérieures à 3,5 M.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieures à 2 M, le processus réactionnel peut être décrit par un schéma triangulaire où 2 espèces de Ti(IV) liées par une réaction chimique lente, se réduisent irréversiblement en Ti(III). Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieures à 3,5 M, le schéma réactionnel est similaire, mais la réduction de l'espèce dont la réponse est observée aux potentiels les plus positifs (forme C) est rapide. Avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'influence de l'étape de réduction lente devient négligeable et le processus réactionnel se réduit à un schéma CE. La vague diffusionnelle observée en polarographie pour une concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieure à 8 M constitue un cas limite du mécanisme CE.

Des coefficients de diffusion moyens, qui rendent compte de la réduction simultanée de toutes les espèces de Ti(IV), ont été déterminés à partir du courant limite polarographique. Une expression analytique permettant de calculer leurs valeurs pour toute concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  inférieure à 9 M a été établie. Ceci permet la détermination de Ti(IV) à partir du courant limite en polarographie par échantillonnage du courant effectuée sur une électrode à goutte de mercure statique.

Pour des concentrations en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supérieures à 3,5 M, un pic à caractère cinétique, bien défini, apparaît en SWV et en DPV avec des balayages du potentiel dans le sens positif. Le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de Ti(IV) et dépend de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour la variation du courant de pic en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  des expressions empiriques à usage analytique ont été établies dans l'intervalle 3,5 à 8 M.

## Milieu oxalate acide

Ti(IV), à faible concentration, forme avec les ions oxalate des complexes 1:1 et 1:2, notés  $S_1$  et  $S_2$ . La réduction de  $S_2$  est rapide et se produit à des potentiels plus élevés que celle de  $S_1$ . A  $\text{pH} < 1,6$  et pour des concentrations en oxalate total supérieures à 0,05 M, la réponse de  $S_1$  en SWV pratiquement disparaît. Cependant, comme la deuxième étape de complexation de Ti(IV) est lente, le courant observé présente un caractère cinétique. L'influence de la réaction chimique sur la position des voltammogrammes persiste même si un contrôle diffusionnel du courant apparaît avec l'augmentation de la concentration en oxalate ou avec l'allongement du temps d'observation. Le processus réactionnel peut être assimilé à un mécanisme CE du pseudo premier ordre où la réaction électrochimique est réversible.

A partir de la variation de la position des pics diffusionnels en fonction de la concentration en ion oxalate et du rapport des courants de pic cinétiques obtenus avec des balayages du potentiel dans le sens négatif et dans le sens positif, les constantes de vitesse de la réaction chimique entre les deux complexes  $S_1$  et  $S_2$  ont été déterminées à différents pH. Les résultats montrent que  $S_2$  est un complexe du titanyle bien défini tandis que  $S_1$  peut avoir différentes formes plus ou moins hydroxylées selon le pH de la solution.

A  $\text{pH} < 3$ , avec des durées impulsionnelles de 40 ms le contrôle diffusionnel est en général atteint pour une concentration en oxalate de 0,2 M. La position des pics dépend du pH. Dans le domaine de faibles concentrations, les pics sont suffisamment éloignés du potentiel d'oxydation du mercure à  $\text{pH} > 1$ .

## Milieu oxalate-chlorate acide

La réduction électrochimique de Ti(IV) en milieu oxalate acide peut être catalysée par les ions chlorate. Lorsque l'effet catalytique est appréciable ( $[\text{ClO}_3^-] > 0,05 \text{ M}$  et  $0,3 < \text{pH} < 2$ ), un courant de réduction stationnaire existe.

L'oxydation homogène de Ti(III) en Ti(IV) ralentit la cinétique de complexation de Ti(IV) et entraîne l'apparition en SWV des deux pics consécutifs des complexes  $S_2$  et  $S_1$ . Ceci se produit même dans le cas où en l'absence de catalyse seul le pic diffusionnel de  $S_2$  est observé.

La modélisation et la simulation du processus réactionnel a permis de préciser que l'étape responsable de l'effet catalytique est la réaction chimique  $\text{Ti(III)} \rightarrow S_2$ . L'ensemble des résultats expérimentaux ont été quantitativement interprétés.

Le courant catalytique stationnaire de  $S_2$  dépend à la fois de la vitesse de la réaction chimique et de la vitesse de transfert de charge, ce qui complique l'analyse des courbes différentielles. Cependant, une expression pour le courant de pic stationnaire de  $S_2$  valable en SWV et en DPV, a été établie dans le milieu propice pour l'électroanalyse constitué de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M et de  $\text{NaClO}_3$  0,1 M.

## XI) Annexes

### 1. Variation du potentiel de pic en fonction de la concentration en ions oxalate

Lorsque le contrôle diffusionnel est atteint, le potentiel de pic,  $E_p$ , varie en fonction de la constante du pseudo-premier ordre  $K$  selon la loi (33), c'est à dire:

$$(1+K)\exp(F(E_p-E^0)/RT)=1$$

En prenant en compte les écarts de  $E_p$  par rapport au potentiel de pic obtenu avec  $c_T=0,24$  M, noté  $E_{ref}$ , la loi (33) s'écrit alors:

$$\exp\left(\frac{F}{RT}(E_{ref} - E_p)\right) = (1 + K) \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{ref} - E^0)\right) \quad (61)$$

Compte tenu de la relation (47):

$$K_d = K[C_2O_4^{2-}]$$

la relation (61) se met sous la forme :

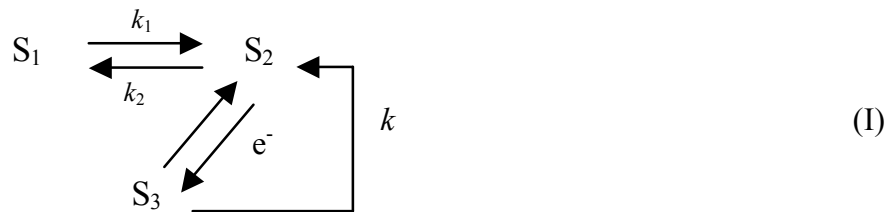
$$\exp\left(\frac{F}{RT}(E_{ref} - E_p)\right) = \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{ref} - E^0)\right) + \frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]} \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{ref} - E^0)\right)$$

Ainsi en portant  $\exp(F(E_{ref}-E_p)/RT)$  en fonction de l'inverse de la concentration en ions oxalate, les constantes  $K_d$  et  $K$  peuvent être calculées.

## 2. Vague catalytique: Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate

Le système considéré est stationnaire et seule l'espèce  $S_2$  se réduit.

**1<sup>ère</sup> possibilité:** l'oxydation chimique de  $S_3$  se fait via  $S_2$  suivant le mécanisme (I):



La formulation de ce premier mécanisme est:

$$D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = k_2 c_2 - k_1 c_1$$

$$D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = -k_2 c_2 + k_1 c_1 + k c_3$$

$$D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} = -k c_3$$

**2<sup>ème</sup> possibilité:** l'oxydation chimique de  $S_3$  se fait via  $S_1$  suivant le mécanisme (II):



La formulation de ce second mécanisme est:

$$D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = k_2 c_2 - k_1 c_1 + k c_3$$

$$D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = -k_2 c_2 + k_1 c_1$$

$$D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} = -k c_3$$

Dans les deux cas, la réaction électrochimique est quasiréversible. Les conditions aux limites pour ces deux mécanismes sont les suivantes:

Pour  $t=0, x \geq 0$  et  $t > 0, x = \infty$ :

$$c_1 = \frac{Kc^*}{1+K}, c_2 = \frac{c^*}{1+K}, c_3 = 0$$

Pour  $t > 0, x = 0$ :

$$\sum \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$$

$$D \frac{\partial c_2}{\partial x} = k_2^0 (\lambda_2^{-\alpha_{e,2}} c_2 - \lambda_2^{1-\alpha_{e,2}} c_3)$$

$$I = FAD \frac{\partial c_3}{\partial x}$$

où  $K = \frac{k_2}{k_1}$  et  $\lambda_i = \exp[F(E - E_i^0)/RT]$

La résolution des équations différentielles ordinaires par une procédure classique pour les espèces  $S_1, S_2$  et  $S_3$  conduit à :

$$D \left( \frac{\partial c_3}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sqrt{Dk} c_3(x=0)$$

D'où pour le premier mécanisme:

$$c_2(x=0) = -c_3(x=0)(C_1 + 1) + \frac{k_1 c^*}{k_1 + k_2}$$

$$c_3(x=0) = \frac{c^*}{(1+K)(1+\lambda_2 + \sqrt{Dk}/k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{c,2}} + C_1)}$$

et le courant catalytique stationnaire aux potentiels où seule l'espèce  $S_2$  se réduit s'écrit:

$$I/FAc^* = - \frac{\sqrt{Dk}}{(1+K)(1+\lambda_2 + \sqrt{Dk}/k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{c,2}} + C_1)}$$

$$\text{avec } C_1 = \frac{\sqrt{(k/k_2)/(1+1/K)} - 1}{1+1/K - k/k_2}$$

Pour le second mécanisme:

$$c_2(x=0) = -c_3(x=0)C_2 + \frac{k_1 c^*}{k_1 + k_2}$$

$$c_3(x=0) = \frac{c^*}{(1+K)(1+\lambda_2 + \sqrt{Dk}/k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{c,2}} + C_2)}$$

Le courant catalytique stationnaire aux potentiels où seule l'espèce  $S_2$  se réduit s'écrit:

$$I/FAc^* = - \frac{\sqrt{Dk}}{(1+K)(1+\lambda_2 + \sqrt{Dk}/k_2^0 \lambda_2^{-\alpha_{c,2}} + C_2)}$$

$$\text{avec } C_2 = \sqrt{(k/k_2)/(1+1/K)} - C_1/K - 1$$

## XII) Bibliographie

- [1] W. M. Latimer, Oxidations Potentials, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1952.
- [2] N. Fatouros, D. Krulic, J. Chevalet, J. Electroanal. Chem., 247(1988)37.
- [3] M. M. El Belamachi, «Voltamétries à échelons de potentiel sur électrode non-renouvelable, solide plane ou à goutte de mercure, dans le cas des réactions réversibles simples avec ou sans formation d'amalgame», thèse de doctorat de l'université Paris 6, 1996.
- [4] D. Krulic, N. Fatouros, M. M. El Belamachi, J. Electroanal. Chem., 385(1995)33.
- [5] N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 443(1998)262.
- [6] N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 520(2002)1.
- [7] J. Galvez, S. M. Park, J. Electroanal. Chem., 243(1988)263.
- [8] N. Fatouros, D. Krulic, N. Larabi, J. Electroanal. Chem., 549(2003)81.
- [9] J. J. O'Dea, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 53(1981)695.
- [10] M. Rudolph, J. Electroanal. Chem., 503(2001)15.
- [11] F. Garay, M. Lovrić, J. Electroanal. Chem., 518(2002)91.
- [12] N. Fatouros, D. Krulic, N. Larabi, J. Electroanal. Chem., 568(2004)775.
- [13] J. Beukenkamp, K. D. Herrington, J. Am. Chem. Soc., 82(1960)3025.
- [14] B. S. Brunshwig, N. Sutin, Inorg. Chem., 18(1979)1731.
- [15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th Ed., New York, Wiley, 1988, page 660.
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th Ed., New York, Wiley, 1988, page 558.
- [17] J. Koutecky, Collect. Czech. Chem. Commun., 18(1953)597.
- [18] R. Guidelli, "Chemical reactions in polarography", Electroanalytical Chemistry, Editeur A.J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New-York 1971, volume 5, page 149.
- [19] J. J. Lingane, J. H. Kennedy, Anal. Chim. Acta, 15(1956)294.



- [20] R. L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1951)1304.
- [21] G. M. Habashy, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 306(1960)312.
- [22] I. Cserevnyak, G. H. Kelsall, W. Wang, *Electrochim. Acta.*, 41(1996)573.
- [23] D. M. Brasher, F. R. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 42(1946)775.
- [24] N. Fatouros, D. Krulic, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 364(1994)135.
- [25] C. H. Brubaker, *J. Chem. Educ.*, 34(1957)325.
- [26] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworths, London, 1959, pages 381 et 477.
- [27] H. E. Wirst, *Electrochim. Acta*, 16(1971)1345.
- [28] F. Baillon, «Procédé de synthèse de TiO<sub>2</sub>: Analyse et modélisation des solutions titane-sulfate; influence des ultrasons sur la précipitation», thèse 2002 ENMP1046, école nationale des mines de Paris, 2002.
- [29] I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience publishers, New-York, London, 2<sup>nd</sup> Ed, 1952, page 269.
- [30] G. M. H. Van De Velde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39(1977)1357.
- [31] P. Viallet, 88<sup>ème</sup> congrès des sociétés savants I (1963)145.
- [32] L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability constants of metal-ion complexes*, special publication n°17, London, The chemical society, Burlington house, 1964.
- [33] R. F. Bauer, W. M. Smith, *Can. J. Chem.*, 43(1965)2755.
- [34] J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, *Talanta*, 30(1983)197.
- [35] D. J. G. Ives, G. J. Janz, *Reference electrodes theory and practice*, Academic Press, New-York and London, 1961.
- [36] J. Koryta et J. Tenygl, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 19(1954)839.
- [37] D. E. Smith, *Anal. Chem.*, 35(1963)610.
- [38] H. Kaneko, T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45(1972)140.
- [39] M. H. Kim, R. L. Birke, *Anal. Chem.*, 55(1983)522.
- [40] H. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, 169(1984)221.
- [41] J. Zeng, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 58(1986)2766.
- [42] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 456(1998)211.

- [43] Encyclopaedia of Analytical Science, A. Townshend editor, Academic Press, New York and London, 1995, vol. 9, page 5240.
- [44] M. T. Dinh Thi «Stabilité et performances de matériaux d'électrode à base de titane en milieu acide», thèse de doctorat de l'université Paris 6, 2003.
- [45] N. Fatouros, J. Chevalet, R. M. Reeves, J. Electroanal. Chem., 97(1986)516.
- [46] N. Fatouros, J. P. Simonin, J. Chevalet, R. M. Reeves, J. Electroanal. Chem., 213(1986)1.
- [47] D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, J. Electroanal. Chem., 287(1990)215.