



HAL
open science

Contribution à l'étude et à l'application des voltamétries à échelons de potentiel

Denise Krulic

► **To cite this version:**

Denise Krulic. Contribution à l'étude et à l'application des voltamétries à échelons de potentiel. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. tel-00162664

HAL Id: tel-00162664

<https://theses.hal.science/tel-00162664>

Submitted on 15 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.

Université Pierre et Marie Curie

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : Electrochimie

**Contribution à l'étude et à l'application des voltamétries
à échelons de potentiel**

Présentée par

Denise KRULIC

Le 18 novembre 2005 devant le jury composé de :

M. Ch. AMATORE	Président
M. Ch. COMNINELLIS	Rapporteur
M. L. NADJO	Rapporteur
M. O. VITTORI	Rapporteur
M. D. DEVILLIERS	
M. N. FATOUROS	
M. C. LAMY	

A Nicolas FATOUROS, qui est à l'origine de mon parcours scientifique et qui en soutenant constamment mes efforts m'a permis de persévérer dans ma démarche, j'exprime ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur Christian AMATORE, Monsieur Christos COMNINELLIS, Monsieur Didier DEVILLIERS, Monsieur Claude LAMY, Monsieur Louis NADJO, et Monsieur Olivier VITTORI qui ont bien voulu porter leur attention à mes activités de recherches et qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury.

1. NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

Denise KRULIC, née le 24 septembre 1963 à Château-Landon (Seine et Marne).

Maître de conférences à l'université Paris 6 depuis octobre 1990.

Université Paris 6, laboratoire «Liquides ioniques et interfaces chargées» (LI2C)-
pôle électrochimie, UMR 7612, BP 51, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05.

(Directrice: Valérie Cabuil).

01 44 27 25 90

krulic@ccr.jussieu.fr

Titres universitaires

- Maîtrise de chimie-physique (mention B), université Paris 6, juin 1985.
- DEA d'électrochimie (mention TB, reçue 1^{ère}), université Paris 6, juin 1986.
- Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité électrochimie (mention TH): «*Etude et mise en œuvre de nouvelles méthodes voltampérométriques à simple et à multiples sauts de potentiel*», Paris le 10 juillet 1989.

Jury: Marius Chemla, Jean Chevalet, Nicolas Fatouros, Roger Parsons,
Jean-Marie Savéant et Bernard Trémillon.

Stage post-doctoral

- Institut de Recherches d'Hydro-Québec, Montréal-Varenes (Canada):
«*Dosage du méthyl mercure par voltamétrie impulsionnelle*» (avril - juillet 1993).

SOMMAIRE

NOTATIONS, ABREVIATIONS, DEFINITIONS	VII
I) RESUME	1
II) INTRODUCTION	5
III) PRESENTATION DES METHODES	7
1. METHODES MONO-IMPULSIONNELLES	9
1.1. Polarographies à saut de potentiel d'amplitude variable : polarographie impulsionnelle normale (NPP), polarographie impulsionnelle inverse (RPP) et « modes intermédiaires »	9
1.2. Polarographie impulsionnelle différentielle (DPP)	12
2. VOLTAMETRIES MULTI-IMPULSIONNELLES	15
2.1. Motifs de polarisation	16
<i>2.1.1. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)</i>	18
<i>2.1.2. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)</i>	20
<i>2.1.3. Voltamétrie à escalier de potentiel différentielle (DSV) et voltamétrie à escalier de potentiel (SV)</i>	20
<i>2.1.4. Voltamétries impulsionnelle normale et inverse (NPV et RPV) différentielles - Voltamétries intermédiaires différentielles</i>	22
2.2. Dispositif expérimental	23
IV) CONTROLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION	25
1. REACTIONS REVERSIBLES SUR ELECTRODE PLANE	25

1.1. Expressions du courant	25
<i>1.1.1. Courant différentiel</i>	29
<i>1.1.2. Influence des sauts de potentiel sur le courant</i>	30
<i>1.1.3. Influence de l'escalier de potentiel sur le courant</i>	33
<i>1.1.4 Courant adimensionnel « ψ »</i>	34
1.2. Applications aux polarographies impulsionnelles	34
<i>1.2.1. DPP</i>	34
<i>1.2.2. Polarographies à saut de potentiel d'amplitude variable : NPP, RPP et « modes Intermédiaires »</i>	37
1.3. Application aux voltamétries à multiples sauts de potentiel	42
<i>1.3.1. Voltamétrie à escalier de potentiel différentiel (DSV)</i>	42
<i>1.3.2. Voltamétrie à escalier de potentiel (SV) et voltamétrie à balayage linéaire du potentiel (LSV) (Partie inédite)</i>	43
<i>1.3.3. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)</i>	44
<i>1.3.3.1. Cas limites</i>	44
<i>1.3.3.2. Expression approchée pour le courant de pic</i>	45
<i>1.3.4. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)</i>	46
<i>1.3.5. Courbes expérimentales en DPV, DSV et SWV</i>	47
<i>1.3.5.1. Application électroanalytique : dosage simultané de Fe(III) et de Ti(IV)</i>	51
1.4. Application aux voltamétries à sauts de potentiel d'amplitude variable : NPV et RPV différentielles - modes intermédiaires différentiels	53
<i>1.4.1. Effet de déplétion</i>	56
<i>1.4.2. Intérêt de la prise en compte du courant différentiel</i>	57
<i>1.4.3. Courbes expérimentales en NPV et RPV en mode différentiel</i>	57
1.5. Appendice : Traitement simplifié de la DPP destiné à l'enseignement	61
<i>1.5.1 Relations de base</i>	61
<i>1.5.2. Calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion</i>	62

<i>1.5.3. Calcul des concentrations à $x=0$</i>	63
<i>1.5.4. Expression du courant en DPP</i>	64
2. REACTIONS REVERSIBLES SUR ELECTRODE SPHERIQUE	67
2.1. Introduction	67
2.2. Formulation du problème	69
<i>2.2.1. Expressions de $c_O(r_0, t)$ et de $c_R(r_0, t)$</i>	70
<i>2.2.2. Volume fini de l'électrode</i>	71
<i>2.2.3. Effet de la sphéricité de la goutte de mercure</i>	74
2.3. Solutions exactes	75
<i>2.3.1. Courant limite en polarographie et en NPP</i>	75
<i>2.3.2. Expression générale du courant pour toute voltamétrie impulsionnelle dans le cas d'espèces redox solubles en solution ayant des coefficients de diffusion égaux</i>	75
<i>2.3.2.1. Courant stationnaire sur microélectrode</i>	77
2.4. Solutions approchées pour les polarographies impulsionnelles	77
<i>2.4.1. Paramètres expérimentaux de quelques couples redox utilisés pour illustrer l'effet de sphéricité de la goutte de mercure</i>	78
<i>2.4.2. Evaluation de la précision des solutions littérales approchées</i>	79
2.4.3 Polarographies impulsionnelles	81
2.4.4. Voltamétries multi-impulsionnelles	83
<i>2.4.4.1. SWV</i>	83
<i>2.4.4.2. Résultats expérimentaux (non publiés)</i>	85
<i>2.4.4.3. NPV différentielle</i>	86

V) CONTROLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION ET PAR LE TRANSFERT DE CHARGE	89
1. POLAROGRAPHIES MONO-IMPULSIONNELLES	89
1.1. Equation générale	89
<i>1.1.1. Calcul de la fonction F</i>	91
<i>1.1.2. Calcul des intégrales $a_i(t)$</i>	92
1.2. Voltammogrammes réversible, quasi-réversible et irréversible	94
1.3. NPP	96
1.4. RPP	97
1.5. DPP	98
<i>1.5.1. Influence de la sphéricité de la goutte de mercure sur les voltammogrammes irréversibles en DPP (Etude inédite)</i>	101
2. VOLTAMETRIES MULTI-IMPULSIONNELLES	105
2.1. SWV	105
2.1.1. Courbe « FC »	109
<i>2.1.1.1. Définition des domaines de réversibilité et d'irréversibilité</i>	109
<i>2.1.1.2. Courbe « FC » irréversible</i>	111
<i>2.1.1.3. Prise en compte de l'effet de sphéricité de la goutte de mercure (Etude inédite)</i>	116
<i>2.1.1.4. Comparaison entre le voltammogramme en DPP et le voltammogramme « FC » en SWV</i>	117
2.1.2. Courbes « RC » et « RA »	118
2.1.3. Détermination de E^0 et de k^0	119
2.2. DPV (Etude inédite)	122

VI) COMPARAISON DES VOLTAMETRIES SOUS REGIME DIFFUSIONNEL	125
VII) COURANT STATIONNAIRE SOUS CONVECTION FORCEE	131
1. SWV ET DPV SUR ELECTRODE A DISQUE TOURNANT SOUS REGIME STATIONNAIRE	131
1.1 Voltammogramme réversible	132
1.2. Voltammogramme irréversible	133
1.3. Voltammogramme quasi-réversible	137
1.4. Courbes expérimentales	137
VIII) REACTIONS ELECTROCHIMIQUES AVEC COMPLICATION CHIMIQUE OU DE SURFACE	141
1. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES COUPLEES AVEC REACTIONS CHIMIQUES	141
1.2. Mécanisme CE en NPP et en SWV avec des balayages aller et retour	142
1.3. Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu oxalate acide	143
1.4. Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans l'acide sulfurique	144
1.5. Traitement unifié du processus catalytique du pseudo-premier ordre pour toute méthode à saut de potentiel	145

1.6. Processus de la réduction catalytique de Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate acide	146
2. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES AVEC ADSORPTION DES REACTIFS	147
2.1. Solution formelle du saut potentiostatique avec une adsorption linéaire	147
2.2. Courant limite en NPP avec adsorption du réactif obéissant aux isothermes de Langmuir et de Frumkin	148
IX) RECHERCHE ACTUELLE ET PERSPECTIVES	149
X) ENSEIGNEMENT – ENCADREMENT – COOPERATIONS – TACHES D’INTERET COLLECTIF	155
XI) LISTE DES COMMUNICATIONS A DES CONGRES	159
XII) LISTE A : MES PUBLICATIONS	163
XIII) LISTE B : AUTRES REFERENCES	167

NOTATIONS

A	surface de l'électrode
c_O, c_R	concentrations des espèces Ox et Red à l'interface électrode-solution
c^*	concentration de l'espèce Ox ou de l'espèce Red au sein de la solution
c_O^*, c_R^*	concentrations des espèces Ox et Red au sein de la solution
D	coefficient de diffusion de l'espèce Ox ou de l'espèce Red
D_O, D_R	coefficients de diffusion des espèces Ox et Red
E^0	potentiel standard apparent du couple redox
$E_{1/2}$	potentiel de demi-vague polarographique
E_p	potentiel de pic (sommet d'une courbe différentielle)
$ \Delta E $	amplitude du saut de potentiel
$ \Delta E_s $	amplitude de la marche de l'escalier de potentiel
F	constante de Faraday
I	courant
I_f	courant aller (<i>forward</i>) en SWV
I_r	courant retour (<i>reverse</i>) en SWV
I_{DC}	courant polarographique
I_L	courant limite diffusionnel
ΔI	courant différentiel
ΔI_p	courant différentiel au potentiel de pic
k^0	constante de vitesse standard apparente
L_h	largeur à une fraction h de la hauteur du voltammogramme
n	nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique
\mathfrak{R}	constante des gaz parfaits
r_0	rayon de l'électrode à goutte de mercure statique

t_1	temps où le premier saut de potentiel a lieu
T	température absolue
t	temps
Δt	durée de la plus courte impulsion dans le motif de potentiel
u et v	durées impulsionnelles
α	coefficient de transfert de charge anodique ou cathodique
α_a	coefficient de transfert de charge anodique
α_c	coefficient de transfert de charge cathodique
ν	viscosité cinématique de la solution
τ	délai entre le moment de l'échantillonnage du courant et la fin de l'impulsion
ω	vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant

ABREVIATIONS

DPP	polarographie impulsionnelle différentielle (<i>differential pulse polarography</i>)
DPV	Voltamétrie impulsionnelle différentielle (<i>differential pulse voltammetry</i>)
DSV	Voltamétrie à escalier de potentiel différentielle (<i>differential staircase voltammetry</i>)
ESH	électrode standard à hydrogène
FC	courbe de réduction en SWV irréversible obtenue avec un balayage aller (négatif) lorsque Ox est initialement présent en solution
LSV	voltamétrie à balayage linéaire du potentiel (<i>linear sweep voltammetry</i>)
NPP	polarographie impulsionnelle normale (<i>normal pulse polarography</i>)
NPV	Voltamétrie impulsionnelle normale différentielle (<i>differential normal pulse voltammetry</i>)

RA	courbe d'oxydation en SWV irréversible obtenue avec un balayage retour (positif) lorsque Ox est initialement présent en solution
RC	courbe de réduction en SWV irréversible obtenue avec un balayage retour (positif) lorsque Ox est initialement présent en solution
RPP	polarographie impulsionnelle inverse (<i>reverse pulse polarography</i>)
RDE	électrode à disque tournant (<i>rotating disk electrode</i>)
RPV	voltamétrie impulsionnelle inverse différentielle (<i>differential reverse pulse voltammetry</i>)
SMDE	électrode à goutte de mercure statique (<i>Static mercury drop electrode</i>)
SV	voltamétrie à escalier de potentiel à simple échantillonnage du courant (<i>staircase voltammetry</i>)
SWV	Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (<i>square wave voltammetry</i>)

DEFINITIONS

$$a_1(t) = \int_{t_1}^t \frac{F_1(u) du}{\sqrt{t-u}}$$

$$a_2(t) = \int_0^{t-t_1} \frac{F_2(u) du}{\sqrt{t-u}}$$

$$C = nFA(\sqrt{D_O} c_O^* + \sqrt{D_R} c_R^*)$$

$$F(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy$$

$$H = 0,62 v^{-1/6} \omega^{1/2}$$

$$R_0 = \frac{t_1}{u+v}$$

$$R = \frac{v}{u+v}$$

$$P=R \quad R \leq 0,5$$

$$P=1-R \quad R \geq 0,5$$

$$\gamma = \sqrt{D_O/D_R}$$

$$\delta = |E_p(\text{FC}) - E_p(\text{RA})|$$

$$\eta_p = E_p - E^0$$

$$\xi = \exp \frac{nF\Delta E}{\mathfrak{RT}}$$

$$0 \leq t < t_1 \quad E=E_1$$

$$t_{i+1} < t < t_i \quad E=E_i \quad i \in [2, k]$$

$$t_k < t \quad E=E_{k+1}$$

$$\lambda_i = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right] \quad i \in [1, k]$$

$$m_i = \lambda_i^{-\alpha_c} (c_O^* - c_R^* \lambda_i) \quad i \in [1, k]$$

$$\mu_i = \frac{\lambda_i c_R^* - c_O^*}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_i} \quad i \in [1, k]$$

$$\varphi_i = \frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{c_O^* + \sqrt{D_R/D_O}} \quad i \in [1, [(k+1)/2]]$$

$$\varphi_0' = \varphi_1 = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_2 - \mu_1)}{\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_1} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_1 \xi}$$

$$\varphi_i' = \varphi_{2i} = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_{2i+1} - \mu_{2i})}{\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2i}} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2i+1}}$$

$$\varphi_i'' = \varphi_{2i+1} + \varphi_{2i-1} = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_{2i+1} - \mu_{2i-1})}{\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2i-1}} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2i+1}}$$

$$\varphi_p = \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1} = \text{th}\left(\frac{nF\Delta E}{4\mathfrak{R}T}\right)$$

$$s_i = \frac{\lambda_i^{-\alpha_c}}{\sqrt{D_O}} + \frac{\lambda_i^{1-\alpha_c}}{\sqrt{D_R}} \quad i \in [1, 2]$$

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

$$\psi = \frac{I\sqrt{\pi t}}{nFAc^* \sqrt{D}} \quad (\text{Courant adimensionnel})$$

$$\Delta\psi = \frac{\Delta I \sqrt{\pi \Delta t}}{nFAc^* \sqrt{D}} \quad (\text{Courant différentiel adimensionnel})$$

I) RESUME

Le travail présenté est le fruit de 15 ans de recherche, à compter de l'obtention de ma thèse, sur l'étude et la mise en œuvre de méthodes électrochimiques à échelons de potentiel destinées à l'électroanalyse et à la détermination de mécanismes réactionnels.

Dans le manuscrit, sont développés principalement, mes travaux relatifs aux réactions électrochimiques simples en régime transitoire ou stationnaire. Les points originaux et les applications de ces travaux se résument par catégorie comme suit.

CONTROLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION

Electrode plane

- Traitement unifié des méthodes mono et multi-impulsionnelles dans le cas des réactions électrochimiques réversibles. La recherche d'équivalents mathématiques à des solutions sous forme de séries conduit à des formules d'analyse simples. Ceci est particulièrement important pour la voltamétrie à signaux carrés (SWV) et la voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV) qui sont des techniques analytiques performantes.
- Etude de la voltamétrie à escalier de potentiel en mode différentiel. L'expression du courant s'adapte à la voltamétrie à balayage linéaire.
- Introduction de la voltamétrie impulsionnelle normale (NPV) en mode différentiel qui supprime l'effet de déplétion sur l'électrode non-renouvelée (goutte de mercure ou électrode solide) et permet l'emploi d'impulsions de courte durée.
- Présentation dans un but pédagogique d'un traitement simplifié de la polarographie impulsionnelle différentielle (DPP) basé sur le concept de la couche de diffusion.

Electrode sphérique

- Traitement des méthodes mono et multi-impulsionnelles sur l'électrode à goutte de mercure pour des réactions réversibles avec ou sans formation d'amalgame.
- Etablissement d'une solution pour toute voltamétrie en l'absence d'amalgamation.
- Présentation d'une solution avec une correction de sphéricité au deuxième ordre qui s'applique sans restriction à toutes les polarographies mono-impulsionnelles.
- Etude de la SWV et de la NPV en cas d'amalgamation.

Applications :

- Caractérisation de la réversibilité et du nombre d'électrons de la réaction électrochimique.
- Détermination des coefficients de diffusion.
- Optimisation des paramètres expérimentaux en électroanalyse.
- Séparation des réponses interférentes par le choix du motif de polarisation et utilisation des expressions littérales pour la déconvolution des réponses.
- Prise en compte de la sphéricité de l'électrode à goutte de mercure en électroanalyse.
- Description du courant stationnaire sur microélectrode.

CONTROLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION ET PAR LE TRANSFERT DE CHARGE

- Analyse des courbes irréversibles en DPP, SWV et DPV. L'expression du courant en DPP a été établie dans le cadre du modèle de l'électrode plane. L'effet de la sphéricité de la goutte de mercure est donné par une formule empirique.

- Introduction des balayages inverses en SWV.
- Analyse de la SWV effectuée avec des balayages dans le sens négatif et dans le sens positif. Pour le courant de pic obtenu avec un balayage négatif (Ox initialement présent en solution) des formules empiriques sont proposées à la fois pour l'électrode plane et sphérique.

Applications

- Détermination des paramètres cinétiques d'une réaction électrochimique irréversible à partir de la largeur et de la position des pics cathodique et anodique obtenus en SWV lors des balayages négatif et positif.
- Optimisation des paramètres expérimentaux en électroanalyse (amplitude des impulsions en DPP et en SWV, rapport des temps de polarisation en DPP et en DPV).

COURANT STATIONNAIRE SOUS CONVECTION FORCEE

- Analyse des voltammogrammes en SWV ou en DPV sur électrode à disque tournant quelle que soit la vitesse de transfert de charge.

Applications

- Détermination aisée du coefficient de transfert de charge à partir de la hauteur ou de la largeur des courbes différentielles irréversibles.
- Détermination de faibles concentrations (de l'ordre de 10^{-7} M) avec des électrodes solides.

Mes autres travaux, concernant des réactions électrochimiques avec des complications chimiques et de surface sont brièvement commentés dans le manuscrit.

II) INTRODUCTION

Mes activités scientifiques s'effectuent au laboratoire « Liquides ioniques et interfaces chargées » au sein d'une équipe constituée par Nicolas Fatouros, moi-même et des élèves en thèse ou en DEA.

Depuis l'obtention de ma thèse d'Université en 1989, j'ai développé une recherche cohérente portant sur l'étude des voltamétries impulsionnelles. Les résultats sont appliqués à l'élucidation de mécanismes réactionnels et à l'électroanalyse.

L'essor de l'électronique et l'extension de l'usage d'électrodes solides ont contribué au développement des méthodes électrochimiques multi-impulsionnelles où toutes les mesures du courant s'effectuent sur une même surface d'électrode. Dans la plupart des cas, les expressions analytiques du courant faisaient défaut.

Au bout de ces nombreuses années de recherches je pense avoir le recul nécessaire pour tenter une présentation unifiée des différentes voltamétries impulsionnelles. Dans cette présentation, j'ai fait le choix de me limiter aux travaux concernant les réactions électrochimiques simples en régime transitoire ou stationnaire.

L'analyse comporte des parties inédites et est étayée par des expériences. A côté de chaque titre figure les numéros de mes publications, relatives au sujet traité, précédés de la lettre A. Les références de ces publications sont données dans la partie **XII**. Les numéros des autres publications sont insérées dans le texte et sont précédés de la lettre B. Les références de ces publications sont données dans la partie **XIII**.

Mes autres travaux, qui traitent des réactions électrochimiques avec complication chimique ou de surface sont brièvement résumés et les publications correspondantes sont annexées à la fin du manuscrit.

III) PRESENTATION DES METHODES

Dans ce manuscrit, il sera question de voltamétries à échelons de potentiel réalisées sur une électrode de taille millimétrique solide plane ou sur une électrode à goutte de mercure stationnaire (SMDE=*static mercury drop electrode*). Les relations présentées pour les réactions réversibles prennent aussi en compte les réponses obtenues sur une microélectrode.

Pour les différentes voltamétries, l'application du potentiel initial E_1 est suivie d'un ou de plusieurs sauts de potentiel à des valeurs qui restent constantes dans des intervalles de temps bien définis. Pour désigner ces sauts de potentiel, les termes « saut de potentiel », « échelon de potentiel », « créneau de potentiel » ou « impulsion » seront indifféremment utilisés.

Les méthodes où l'application du potentiel initial à $t=0$ est suivie d'un seul saut de potentiel, seront désignées comme méthodes mono-impulsionnelles. Elles ne peuvent être réalisées que sur électrode à goutte de mercure renouvelée, de ce fait, elles seront aussi qualifiées comme des polarographies mono-impulsionnelles.

Les méthodes où l'application du potentiel initial à $t=0$ est suivie de multiples sauts de potentiel sur une même électrode seront toujours désignées comme des voltamétries multi-impulsionnelles.

1. METHODES MONO-IMPULSIONNELLES

Les méthodes mono-impulsionnelles sont réalisées sur l'électrode à goutte de mercure renouvelée par l'application répétée du motif de potentiel, E , suivant :

$$\begin{array}{ll} 0 \leq t < t_1 & E=E_1 \\ t > t_1 & E=E_2 \end{array} \quad (1)$$

Parmi ces méthodes, on compte :

- La polarographie impulsionnelle normale [B1-B5] et la polarographie impulsionnelle inverse [B6-B10] où E_1 reste constant pendant toute l'expérience et E_2 varie.
- La polarographie impulsionnelle différentielle [B11-B14, A6-A8, A10] qui est une méthode à saut de potentiel d'amplitude constante. E_1 et E_2 varient mais leur différence reste constante.

1.1. Polarographies à saut de potentiel d'amplitude variable : polarographie impulsionnelle normale (NPP), polarographie impulsionnelle inverse (RPP) et « modes intermédiaires »

Pour la polarographie impulsionnelle normale (NPP=*Normal Pulse Polarography*) et pour la polarographie impulsionnelle inverse (RPP=*Reverse Pulse Polarography*) E_1 est constant et E_2 varie (voir la **Figure 1**).

En NPP, le potentiel E_1 est choisi tel que le courant faradique soit nul (la concentration à l'interface électrode-solution $c(0,t)$ est égale à la concentration au sein de la solution c^*).

En RPP, le potentiel E_1 est choisi tel que le courant ait atteint sa valeur limite ($c(0,t)=0$).

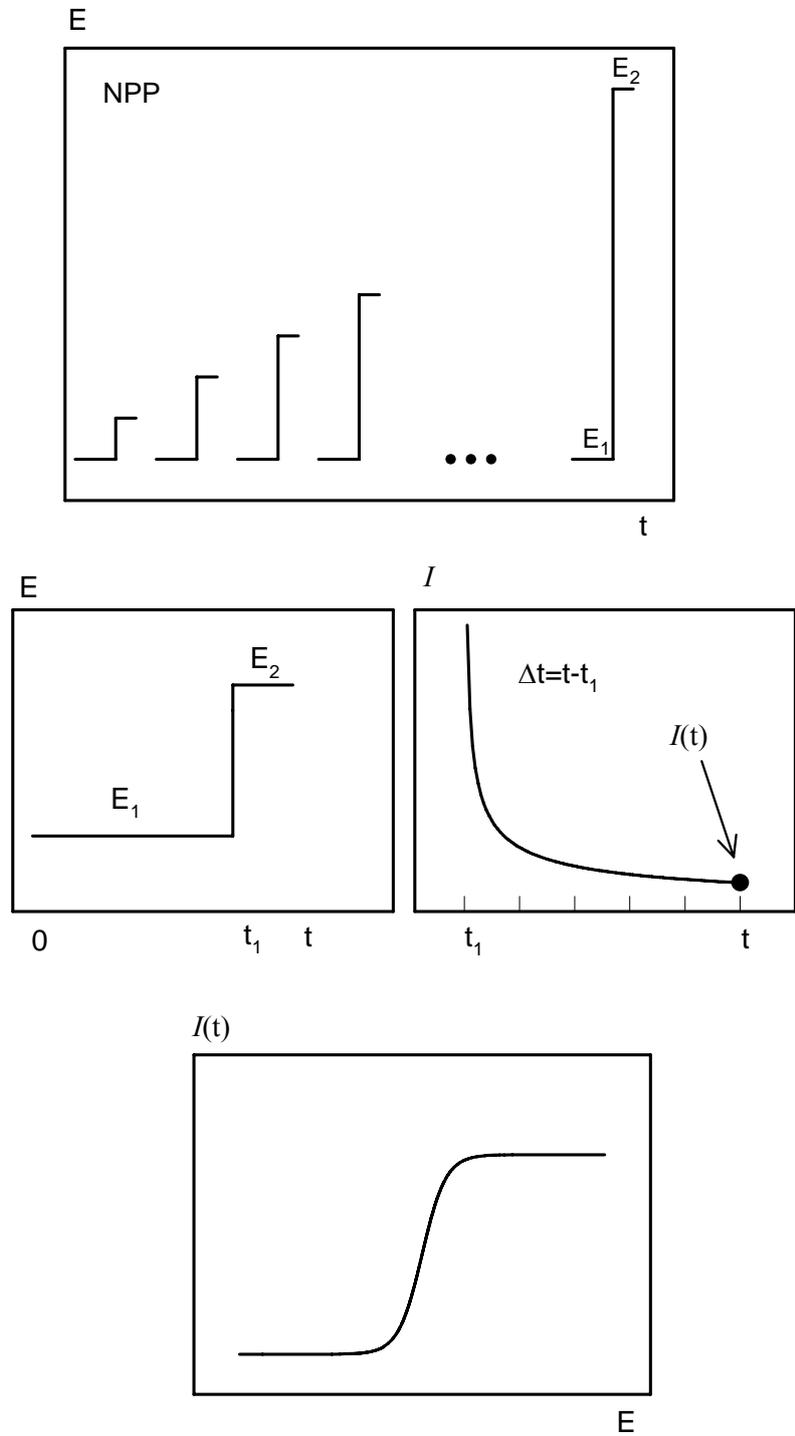
D'autres méthodes à sauts de potentiel d'amplitude variable existent qui sont des variantes de la NPP et de la RPP et seront appelées « modes intermédiaires » [A2, A3]. Pour ces variantes, soit E_1 soit E_2 est maintenu constant à une valeur où le courant n'est pas nul. L'analyse de ces méthodes pour les systèmes réversibles et irréversibles est présentée dans la publication [A2]. Les modes intermédiaires permettent de réduire l'amplitude maximum des sauts de potentiel utilisée. Néanmoins, ces modes imposent le contrôle de 3 potentiels différents : le potentiel de polarisation, le potentiel de départ et le potentiel final.

Le choix d'un mode de polarisation autre que celui de la NPP permet parfois la séparation de vagues qui interfèrent.

Pour toutes les polarographies à saut de potentiel d'amplitude variable les polarogrammes ont une allure sigmoïde.

Figure 1

Motif de potentiel en **NPP**



1.2. Polarographie impulsionnelle différentielle (DPP)

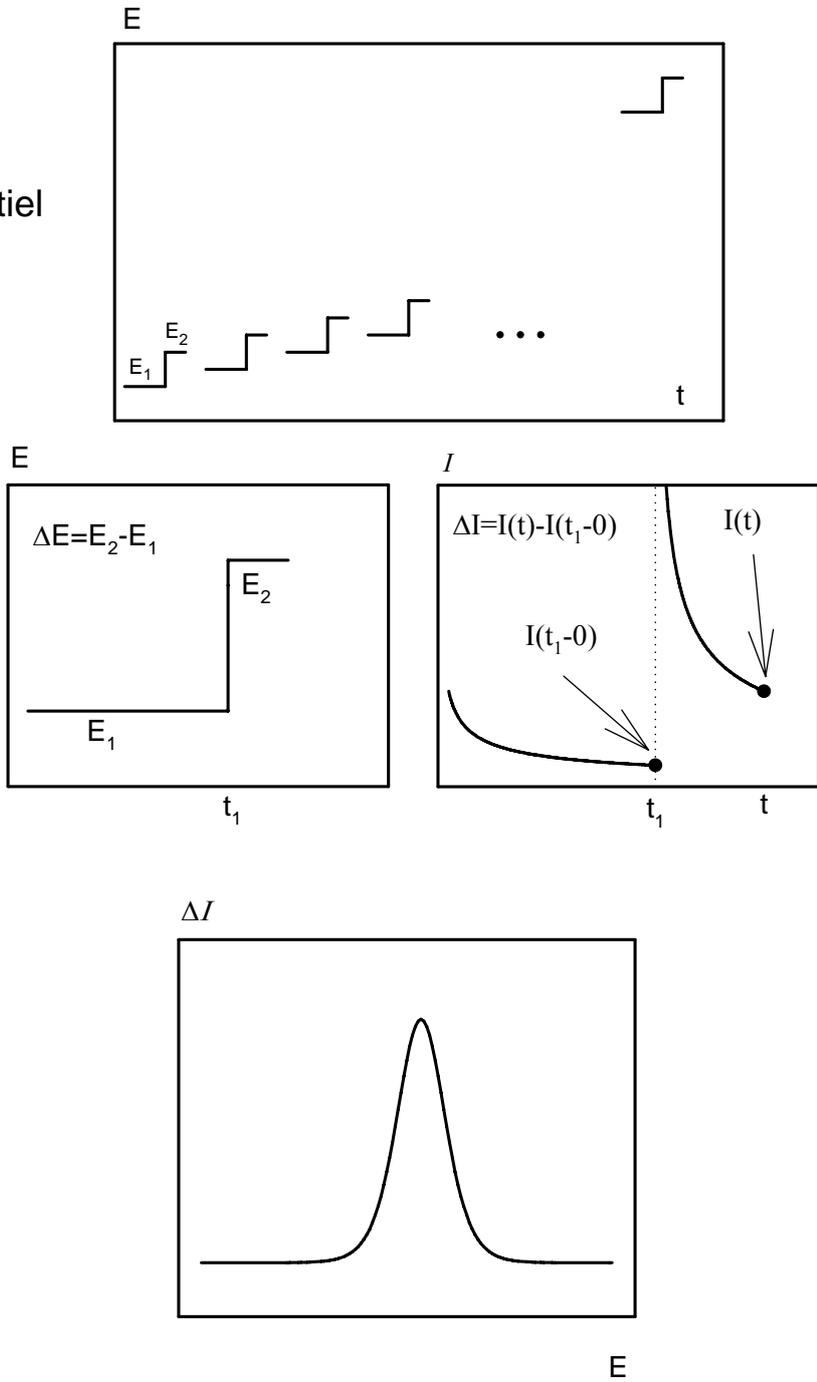
En polarographie impulsionnelle différentielle (DPP=*Differential Pulse Polarography*), E_1 et E_2 varient mais leur différence reste constante. La différence entre le courant « impulsionnel », I , à $t=t_1+\Delta t$ et le courant « continu », I_{DC} , à t_1-0 est porté en fonction de E_1 . Le polarogramme qui en résulte à l'allure d'une gaussienne (voir la **Figure 2**).

Compte tenu du fait qu'habituellement, $\Delta t=t-t_1 \ll t_1$, la formulation mathématique peut être simplifiée en considérant la différence ΔI , entre le courant impulsionnel au temps t et le courant continu qui existerait au même temps t si le saut de potentiel n'avait pas eu lieu à t_1 , c'est-à-dire :

$$\Delta I = I(t) - I_{DC}(t) \quad (2)$$

Figure 2

Motif de potentiel
en **DPP**



2. VOLTAMETRIES MULTI-IMPULSIONNELLES

Pour les voltamétries multi-impulsionnelles, les motifs de polarisation résultent en général de l'union des motifs utilisés dans les polarographies mono-impulsionnelles.

Les voltamétries multi-impulsionnelles se classent en deux catégories.

La première comporte des méthodes à sauts de potentiel d'amplitude variable superposés sur un potentiel constant.

Les méthodes concernées sont : la voltamétrie impulsionnelle normale (NPV=*Normal Pulse Voltametry*), la voltamétrie impulsionnelle inverse (RPV=*Reverse Pulse Voltametry*) et les voltamétries impulsionnelles « dites » intermédiaires par analogie aux modes intermédiaires polarographiques.

A cause du phénomène de déplétion (appauvrissement de la concentration au voisinage de l'électrode) la réponse sigmoïde peut présenter un maximum si un temps suffisamment long entre deux impulsions n'est pas respecté. Il a été montré que dans le cas des réactions réversibles, des mesures différentielles du courant permettent par la suppression de l'effet de déplétion d'obtenir un voltammogramme avec un courant limite bien défini quelle que soit la durée des impulsions [A11].

La seconde catégorie comporte des méthodes dont le motif de polarisation est constitué d'un escalier de potentiel sur les marches duquel des impulsions d'amplitude constante peuvent être superposées. Parmi ces méthodes, on compte la voltamétrie à escalier de potentiel à simple échantillonnage du courant (SV=*Staircase voltammetry*) [B11, B15-B20], la voltamétrie à escalier de potentiel en mode différentiel (DSV=*Differential staircase Voltammetry*) [A10], la voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV=*Differential Pulse Voltammetry*) [B11, B21, B22, A10] et la voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV=*Square Wave Voltammetry*) [B11, B23-B28, A10, A17, A22].

2.1. Motifs de polarisation

Les motifs de polarisation des voltamétries multi-impulsionnelles analysées dans ce manuscrit peuvent être construits à l'aide de paires d'impulsions de polarité opposée dont les durées sont alternativement égales à v et u . Les motifs de polarisation présentés sur les **Figures 3** et **4** résultent de la superposition d'une paire d'impulsions de polarité opposée et d'amplitude constante $|\Delta E|$ sur chaque marche d'un escalier de potentiel de hauteur $|\Delta E_s|$.

Si t_1 est le temps où le premier saut de potentiel a lieu, on a :

$$v = t_{2j} - t_{2j-1} \quad (3)$$

$$j \in [1, N]$$

$$u = t_{2j+1} - t_{2j} \quad (4)$$

et

$$\begin{aligned} 0 \leq t < t_1 & \quad E = E_1 \\ t_{2j-1} < t < t_{2j} & \quad E = E_{2j} \\ t_{2j} < t < t_{2j+1} & \quad E = E_{2j+1} \end{aligned} \quad j \in [1, N] \quad (5)$$

N représente le nombre de paires d'impulsions de durées v et u .

Pour les motifs présentés sur les **Figures 3** et **4**:

$$\Delta E = E_{2j} - E_{2j+1} \quad j > 0 \quad (6)$$

$$\Delta E_s = E_{2j+1} - E_{2j-1} \quad j > 0 \quad (7)$$

La figure 3 présente le cas où $\Delta E \Delta E_s > 0$ et la figure 4 le cas où $\Delta E \Delta E_s < 0$.

Figure 3

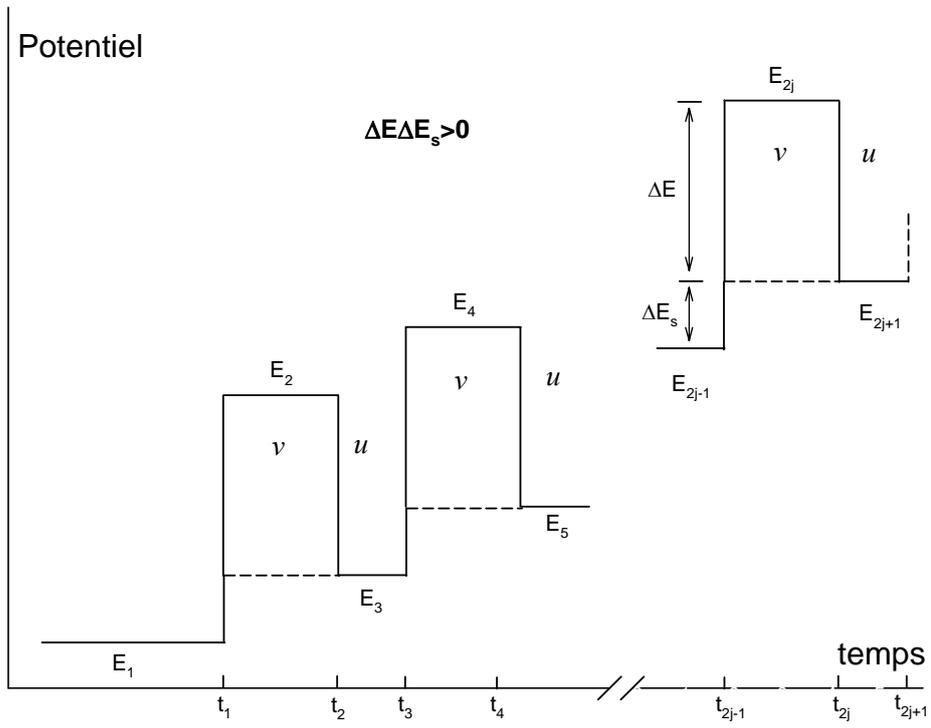
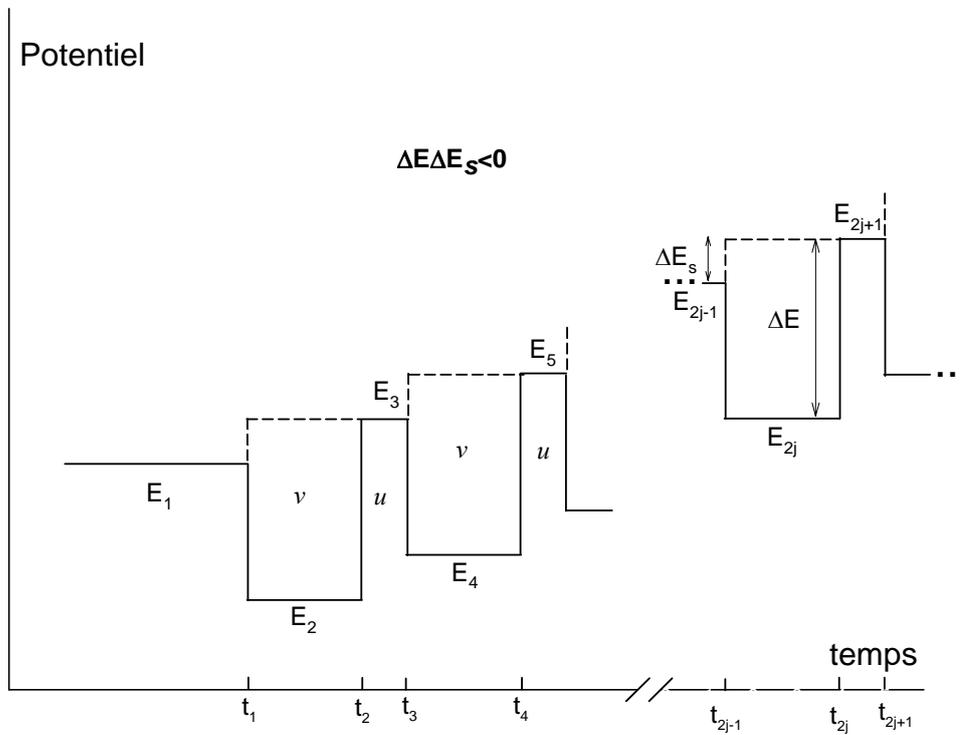


Figure 4



Le courant est mesuré après chaque saut de potentiel au bout d'une durée $v-\tau$ ou $u-\tau$. Le délai τ est techniquement nécessaire pour la synchronisation des signaux. Toutefois, ce délai est habituellement suffisamment court (de l'ordre de quelques dizaines de ms) pour que son effet sur la réponse du système soit négligeable (échantillonnage réalisé quasiment à la fin des impulsions). Dans les références [A10, A11], cette durée est prise en compte, néanmoins dans ce manuscrit par souci de simplicité elle ne figurera pas dans les expressions mathématiques.

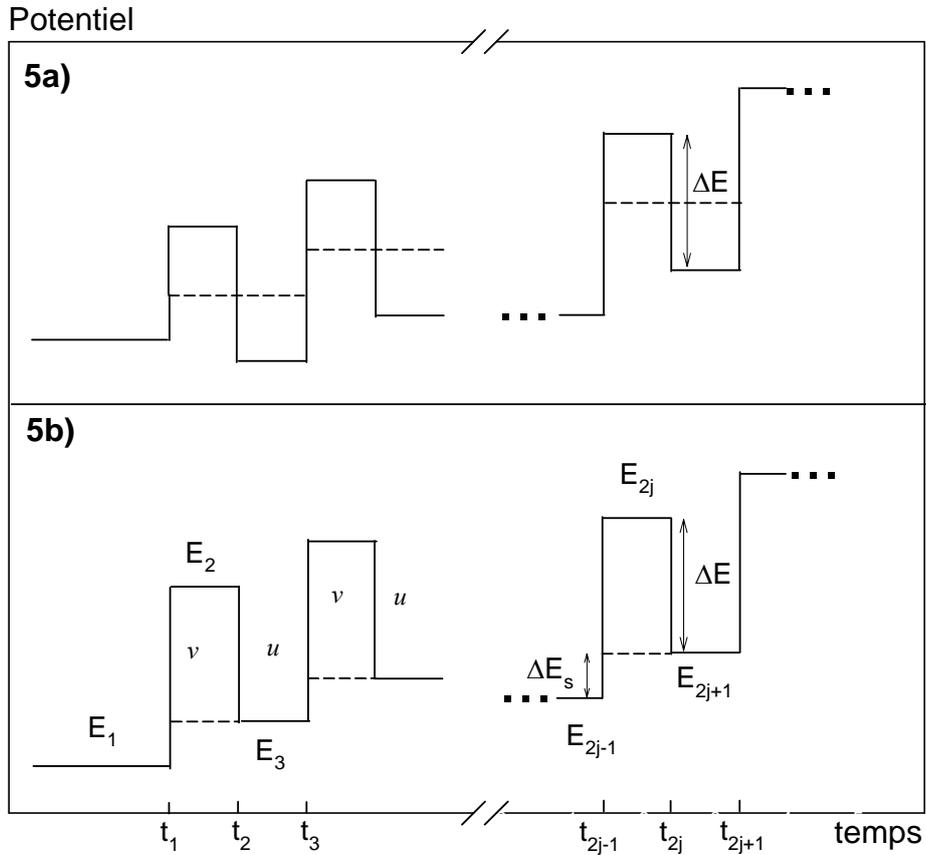
2.1.1. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV)

Initialement, le motif de polarisation de la voltamétrie à signaux carrés de potentiel a été décrit comme résultant de la superposition d'une paire d'impulsions de polarités opposées sur les marches d'un escalier de potentiel de hauteur $|\Delta E_s|$ comme indiqué sur la **Figure 5a**. Pour ce motif, ΔE est défini par la relation (6).

Toutefois, si l'escalier de potentiel est translaté verticalement de $|\Delta E|/2$ le signal qui en résulte (**Figure 5b**) est équivalent au précédent (**Figure 5a**), c'est-à-dire, il conduit au même résultat. En effet, les deux motifs de potentiel ne diffèrent que dans l'intervalle $[0, t_2[$ où le courant est soit nul soit constant. En d'autres termes, le profil de concentration dans cet intervalle est le même pour les deux motifs.

Le motif de la **Figure 5b** est celui adopté pour la description de la SWV dans ce manuscrit.

Figures 5a et 5b



Le courant différentiel ΔI pris en compte en SWV est :

$$\Delta I = I(t_{2j}-0) - I(t_{2j+1}-0) \quad j \in [1, N] \quad (8)$$

Pour la SWV, les courants $I(t_{2j}-0)$ et $I(t_{2j+1}-0)$ seront aussi désignés par les symboles I_F et I_R , respectivement (expressions consacrées I « forward » et I « reverse »).

Le voltammogramme, qui a l'allure d'une gaussienne, est défini comme $\Delta I = f(E_{2j+1} + \Delta E/2)$. Cette présentation a l'avantage de faire apparaître le potentiel de pic dans le cas d'un système réversible, à une valeur proche du potentiel de demi-vague polarographique, $E_{1/2}$, donné par la formule (42), et d'autant plus proche que $|\Delta E_s|$ est faible.

2.1.2. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

Le signal en voltamétrie impulsionnelle différentielle résulte de l'union des sauts de potentiel d'une DPP (voir la figure 1) où E_1 est régulièrement incrémenté de ΔE_s . Ce signal correspond à celui présenté sur la **Figure 4**.

Dans le logiciel PAR, qui pilote le potenstioestat que nous avons utilisé, la différence des courants ΔI prise en compte en DPV est :

$$\Delta I = I(t_{2j+1} - 0) - I(t_{2j} - 0) \quad j \in [1, N] \quad (9)$$

Le voltammogramme, $\Delta I = f(E_{2j})$, a comme en SWV ou en DPP l'allure d'une gaussienne.

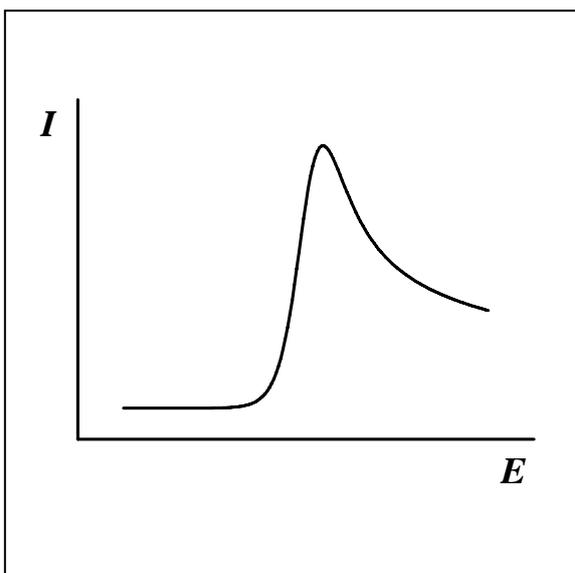
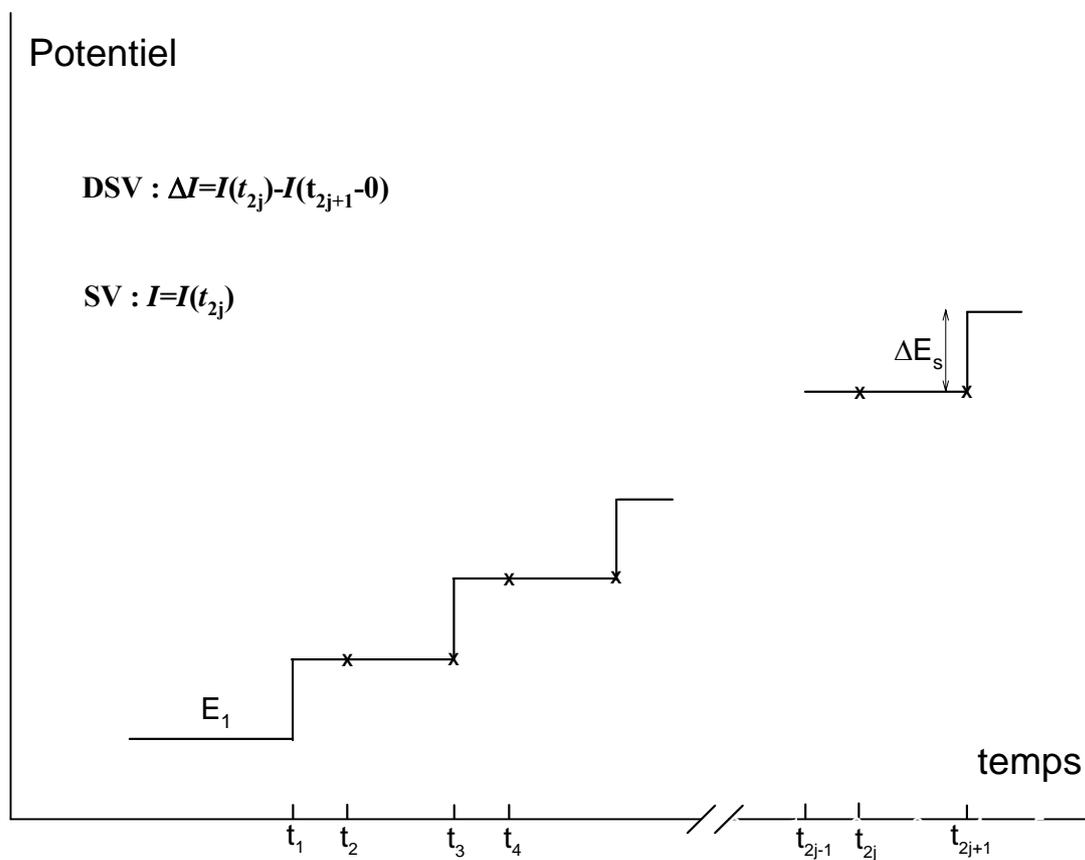
2.1.3. Voltamétrie à escalier de potentiel différentielle (DSV) et voltamétrie à escalier de potentiel (SV)

Pour les voltamétries à escalier de potentiel différentielle (DSV) et à escalier de potentiel (SV), le motif est un simple escalier de potentiel sans impulsions superposées (**Figure 6**). Ce qui distingue les deux méthodes est l'échantillonnage du courant.

En DSV, le courant est échantillonné deux fois sur chaque marche de l'escalier de potentiel. La différence définie par la relation (8), comme en SWV, est portée en fonction du potentiel de la marche. Le voltammogramme obtenu a l'allure d'une gaussienne.

En SV, le courant est échantillonné une seule fois sur chaque marche de l'escalier de potentiel. Ce courant est porté en fonction du potentiel de la marche. Le voltammogramme est une courbe à maximum sans palier (**Figure 6**).

Figure 6

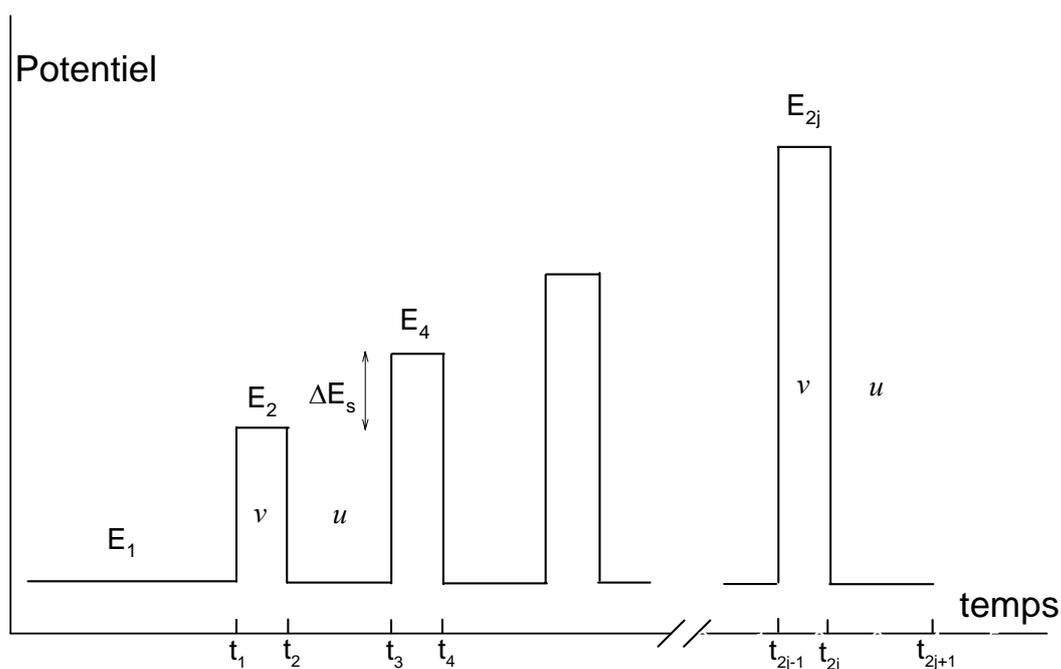


voltammogramme en SV

2.1.4. Voltamétries impulsionnelle normale et inverse (NPV et RPV) différentielles - Voltamétries intermédiaires différentielles

Pour la voltamétrie impulsionnelle normale (NPV), inverse (RPV) et pour les voltamétries intermédiaires différentielles, le motif de polarisation résulte de l'union des signaux utilisés dans les polarographies correspondantes. Ces motifs peuvent être aussi construits par la superposition de paires d'impulsions d'amplitude variable et de signe opposé sur une base de potentiel horizontale de valeur E_1 . La **Figure 7** présente le motif de potentiel d'une NPV ou d'une RPV.

Figure 7



La différence des courants d'oxydation et de réduction mesurés durant l'application de deux impulsions consécutives est prise en compte, ce qui conduit à des voltammogrammes sigmoïdes sans maximum.

2.2. Dispositif expérimental

Une cellule thermostatée à trois électrodes a été utilisée. La contre électrode était un fil de Pt et l'électrode de travail soit une goutte de mercure statique soit un disque de platine.

Le dispositif expérimental était constitué par du matériel EG&G PAR. Le potentiostat 263 A a été relié soit à la goutte 303 A SMDE, par l'intermédiaire de l'interface 507, soit directement au module 616 RDE.

IV) CONTRÔLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION

1. REACTIONS REVERSIBLES SUR ELECTRODE PLANE

Cette unité concerne les réactions électrochimiques réversibles simples c'est-à-dire sans complication chimique et sans adsorption des réactifs ayant lieu sur une électrode plane stationnaire.

Pour les méthodes effectuées sur l'électrode à goutte de mercure le modèle de l'électrode plane ne constitue qu'une approximation. L'effet de la sphéricité de l'électrode à goutte de mercure pour des réactions réversibles dans le cas où les espèces Ox et Red sont solubles en solution et dans le cas de la formation d'amalgame sera traité dans la deuxième partie de ce chapitre.

1.1. Expressions du courant [A10]

Pour toute voltamétrie, où le potentiel E_1 appliqué au temps $t=0$ est suivi par une séquence de k sauts de potentiel quelconques, aux temps t_j ($j=1, \dots, k$) l'expression du courant à $t > t_k$ est [B11, B13] :

$$I(t > t_k) = nFA\sqrt{D_O/\pi} \left(\frac{\mu_1}{\sqrt{t}} + \sum_{j=1}^k \frac{\mu_{j+1} - \mu_j}{\sqrt{t-t_j}} \right) \quad (10)$$

où :

$$\mu_j = \frac{\lambda_j c_R^* - c_O^*}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_j} \quad (11)$$

et

$$\lambda_j = \exp\left(\frac{nF(E_j - E^0)}{\mathfrak{RT}}\right) \quad (12)$$

Les autres symboles ont leur signification habituelle indiquée dans la partie notations. L'expression (10) implique la convention des courants de réduction négatifs.

Pour des impulsions de potentiel qui ont alternativement des durées v et u , on a :

$$t_{2j} = t_1 + j(u+v) - u \quad j \in [1, N] \quad (13)$$

$$t_{2j+1} = t_1 + j(u+v) \quad j \in [1, N] \quad (14)$$

Soient les paramètres adimensionnels suivants :

$$R_0 = \frac{t_1}{u+v} \quad (15)$$

$$R = \frac{v}{u+v} \quad (16)$$

$$\varphi_j' = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_{2j+1} - \mu_{2j})}{\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_{2j}} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_{2j+1}} \quad (17)$$

$$\varphi_j'' = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_{2j+1} - \mu_{2j-1})}{\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_{2j-1}} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_{2j+1}} \quad (18)$$

A partir des équations (10) et (13) à (18), l'expression du courant à $t = t_{k+1} - 0$, $k \geq 1$, s'écrit :

$k=1$

$$\frac{I(t_2 - 0)\sqrt{\pi}}{nFA(\sqrt{D_O c_O^*} + \sqrt{D_R c_R^*})} = \frac{1}{\sqrt{u+v}} \left(\frac{\mu_1}{(c_O^* + \sqrt{D_R/D_O} c_R^*)\sqrt{R_0 + R}} + \frac{\varphi_1'' - \varphi_1'}{\sqrt{R}} \right) \quad (19)$$

$k=2N-1, N > 1$ (k impair)

$$\frac{I(t_{2N} - 0)\sqrt{\pi}}{nFA(\sqrt{D_O c_O^*} + \sqrt{D_R c_R^*})} = \frac{1}{\sqrt{u+v}} \left(\frac{\mu_1}{(c_O^* + \sqrt{D_R/D_O} c_R^*)\sqrt{R_0 + N - 1 + R}} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\varphi_j'}{\sqrt{N-j}} + \sum_{j=1}^N \frac{\varphi_j'' - \varphi_j'}{\sqrt{N-j+R}} \right) \quad (20)$$

$k=2N, N \geq 1$ (k pair)

$$\frac{I(t_{2N+1} - 0)\sqrt{\pi}}{nFA(\sqrt{D_O c_O^*} + \sqrt{D_R c_R^*})} = \frac{1}{\sqrt{u+v}} \left(\frac{\mu_1}{(c_O^* + \sqrt{D_R/D_O} c_R^*)\sqrt{R_0 + N}} + \sum_{j=1}^N \frac{\varphi_j'' - \varphi_j'}{\sqrt{N-j+1}} + \frac{\varphi_j'}{\sqrt{N-j+1-R}} \right) \quad (21)$$

En faisant le changement de variable $j=N-i$ et en posant :

$$C = nFA(\sqrt{D_O c_O^*} + \sqrt{D_R c_R^*}) \quad (22)$$

le courant I , à $t=t_{k+1}-0$, peut se mettre sous la forme :

$$I(t_{k+1} - 0) = \frac{C(a_k + W_k + S_k)}{\sqrt{\pi(v+u)}} \quad (23)$$

avec

$$k=2N-1, N \geq 1$$

$$a_{2N-1} = \frac{\mu_1}{(c_O^* + \sqrt{D_R/D_O} c_R^*) \sqrt{R_0 + N - 1 + R}} \quad (24)$$

$$k=2N, N \geq 1$$

$$a_{2N} = \frac{\mu_1}{(c_O^* + \sqrt{D_R/D_O} c_R^*) \sqrt{R_0 + N}} \quad (25)$$

$$k=1$$

$$W_1 = \frac{-\dot{\varphi}_1}{\sqrt{R}} \quad (26)$$

$$k=2N-1, N > 1$$

$$W_{2N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\dot{\varphi}_{N-i}}{\sqrt{i}} - \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\dot{\varphi}_{N-i}}{\sqrt{i+R}} \quad (27)$$

$$k=2N-1, N \geq 1$$

$$S_{2N-1} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\ddot{\varphi}_{N-i}}{\sqrt{i+R}} \quad (28)$$

$k=2N, N \geq 1$

$$W_{2N} = \sum_{i=0}^{N-1} \phi'_{N-i} \left(\frac{1}{\sqrt{i+1-R}} - \frac{1}{\sqrt{i+1}} \right) \quad (29)$$

$$S_{2N} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\phi''_{N-i}}{\sqrt{i+1}} \quad (30)$$

Le terme a_k représente l'influence sur le courant du potentiel initial E_1 .

Les termes W_k et S_k représentent respectivement les contributions sur le courant des sauts de potentiel superposés sur chaque marche de l'escalier de potentiel et de l'escalier de potentiel lui-même.

Pour la NPV et les méthodes associées où les sauts de potentiels sont superposés sur une base horizontale S_k est nul.

L'étude des termes a_k , W_k et S_k permet d'obtenir, pour chaque méthode, des expressions simples qui évitent le calcul des sommes.

1.1.1. Courant différentiel

L'influence des termes a_{2N-1} et a_{2N} sur le courant différentiel ΔI est toujours négligeable. En effet, si l'on considère l'espèce Ox comme étant seule initialement présente en solution, pour $E_1 \gg E^0$, chacun de ces termes tend vers 0. Dans tous les autres cas, c'est leur différence qui devient rapidement négligeable, surtout lorsque le temps t_1 est grand.

Compte tenu de l'équation (23), le courant différentiel, ΔI , s'écrit :

$$\Delta I = I(t_{2N}-0) - I(t_{2N+1}-0) = \frac{C(W_{2N-1} - W_{2N} + S_{2N-1} - S_{2N})}{\sqrt{\pi(v+u)}} \quad (31)$$

Cette expression du courant différentiel s'applique à toutes les voltamétries différentielles traitées dans ce manuscrit exceptée la DPV où la valeur opposée de ΔI doit être considérée.

Le courant différentiel ΔI peut être exprimée en fonction d'une seule des durées v ou u et du rapport R .

Soient :

$$R \leq 0,5 : \quad \Delta t = v, \quad P = R \quad (32)$$

$$R \geq 0,5 : \quad \Delta t = u, \quad P = 1 - R \quad (33)$$

A partir des expressions (31) à (33), on obtient :

$$\Delta I = \frac{C\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N} + S_{2N-1} - S_{2N})}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (34)$$

Cette formulation facilite l'étude du problème parce que $\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})$ en fonction de R se comporte de la même manière pour $R \leq 0,5$ et $R \geq 0,5$.

1.1.2. Influence des sauts de potentiel sur le courant

L'étude de la somme $\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})$ permet de déterminer l'influence sur ΔI des sauts de potentiel superposés sur les marches d'un escalier de potentiel ou sur une base de potentiel horizontale.

Pour $R \rightarrow 0$ ou $R \rightarrow 1$, $\sqrt{P}W_{2N-1} \rightarrow -\phi'_N$ et $\sqrt{P}W_{2N} \rightarrow 0$. Par conséquent :

$$R \rightarrow 0 \text{ ou } R \rightarrow 1 \quad \sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N}) = -\phi'_N \quad (35)$$

Pour $0 < R < 1$, la somme $\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})$ converge très rapidement et peut être approximée en remplaçant ϕ'_{N-i} , $i \in [0, N-1]$, par ϕ'_N . Il s'ensuit que :

$$\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N}) \sim \sqrt{P}U_N\phi'_N \quad (36)$$

où

$$U_N = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{i}} + \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{i+1}} - \frac{1}{\sqrt{i+R}} - \frac{1}{\sqrt{i+1-R}} \quad (37)$$

La somme U_N peut être aussi remplacée par son équivalent à l'infini, U_∞ donné par :

$$U_\infty = U_N + \frac{R(1-R)}{2N^{3/2}} \quad N \gg 1 \quad (38)$$

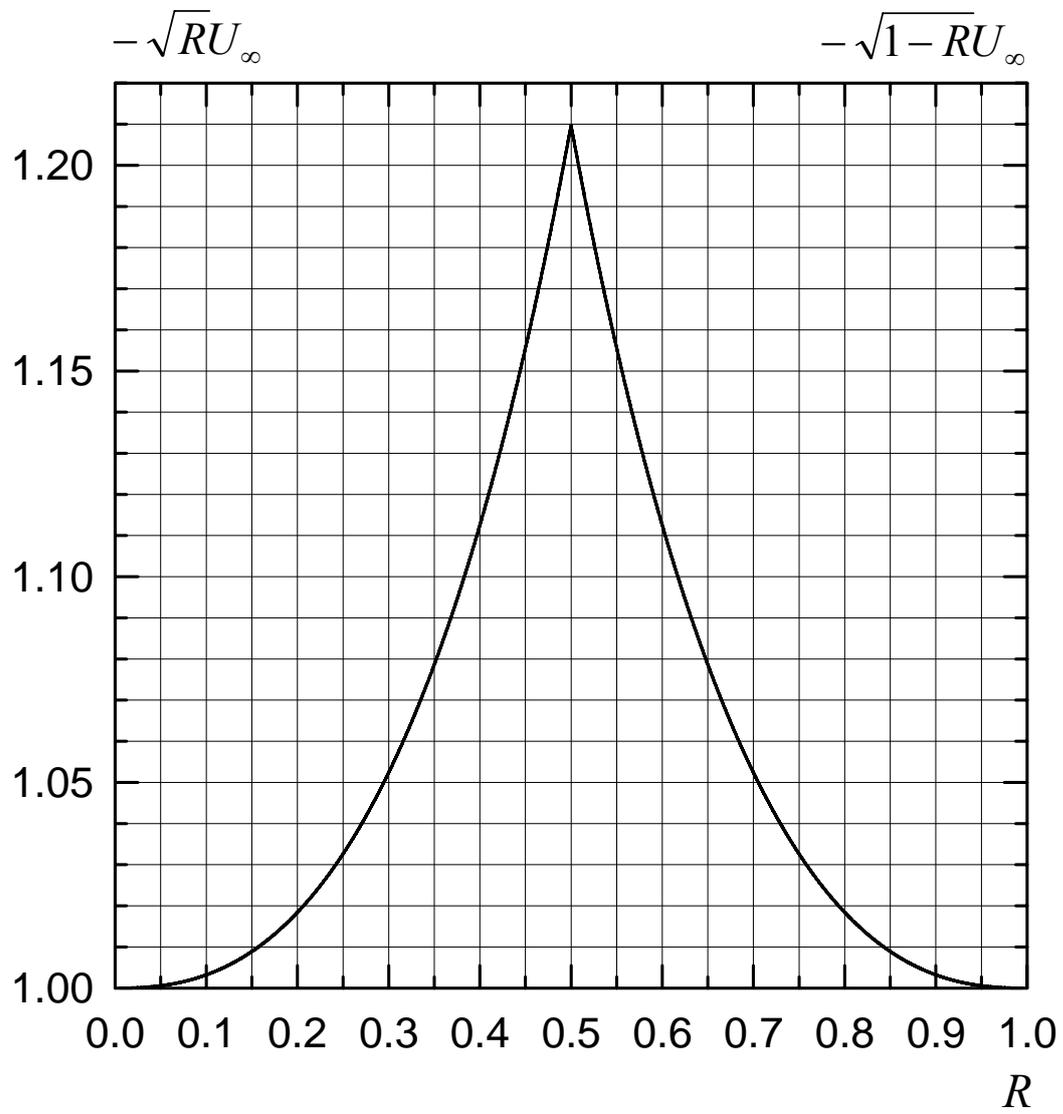
En effet pour $N > 1$, l'erreur relative entre U_N et U_∞ est inférieure à 2%. Ainsi on a :

$$\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N}) \approx \sqrt{P}U_\infty\phi'_N \quad (39)$$

Pour $n|\Delta E_s| = 5$ mV, l'erreur introduite par l'approximation (39) est inférieure à 0,3% au potentiel de pic de la courbe en DPV et inférieure à 1% au potentiel de demi-vague de la courbe en NPV.

Sur la **Figure 8**, la quantité $-\sqrt{P}U_\infty$ est présentée en fonction du rapport R . La valeur maximum, 1,21, de $-\sqrt{P}U_\infty$ est obtenue pour $R=0,5$. On peut remarquer que pour $R \leq 0,2$ et $R \geq 0,8$, la valeur de cette fonction peut être prise égale à 1.

Figure 8



$-\sqrt{R}U_\infty$ et $-\sqrt{1-R}U_\infty$ en fonction du rapport $R=v/(u+v)$

1.1.3. Influence de l'escalier de potentiel sur le courant

L'étude de la somme $\sqrt{P}(S_{2N-1} - S_{2N})$ permet de déterminer l'influence de l'escalier de potentiel sur le courant en DPV.

Compte tenu des expressions (28) et (30), $S_{2N-1} - S_{2N}$ peut s'écrire :

$$S_{2N-1} - S_{2N} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\varphi_{N-i}''}{\sqrt{i+R}} - \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\varphi_{N-i}''}{\sqrt{i+1}} + \frac{\varphi_N''}{\sqrt{R}} \quad (40)$$

Les limites de $\sqrt{P}(S_{2N-1} - S_{2N})$ pour $R \rightarrow 1$ et $R \rightarrow 0$ sont respectivement 0 et φ_N'' .

En remplaçant, dans la formule (40), φ_{N-i}'' , $i \in [0, N-1]$, par φ_N'' et en faisant un développement limité des racines, on trouve :

$$S_{2N-1} - S_{2N} \approx \frac{(1-R)\varphi_N''}{\sqrt{R}} \quad (41)$$

La courbe φ_N'' en fonction de E_{2N+1} a la forme d'une gaussienne et son sommet se situe à $E_{1/2} + \Delta E_s/2$ où $E_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague en polarographie dans le cadre du modèle de l'électrode plane :

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{\Re T}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O} \quad (42)$$

Pour $n|\Delta E_s| \leq 5$ mV, l'expression (41) introduit au potentiel de pic une erreur relative inférieure à 2 %. A partir de l'équation (18), on trouve que la valeur de φ_N'' au potentiel de pic, φ_p'' est donnée par :

$$\varphi_p'' = \text{th}\left(\frac{nF\Delta E_s}{4\mathfrak{R}T}\right) \approx \frac{nF\Delta E_s}{4\mathfrak{R}T} \quad (43)$$

1.1.4 Courant adimensionnel « ψ »

Dans la plupart des cas, les méthodes électrochimiques sont mises en œuvre avec des solutions où seule une des espèces Ox ou Red est initialement présente en solution. L'introduction de la quantité adimensionnelle suivante est commode dans la description unifiée des différentes voltamétries :

$$\psi = \frac{I\sqrt{\pi t}}{nFAc^*\sqrt{D}} \quad (44)$$

où c^* et D sont la concentration au sein de la solution et le coefficient de diffusion de l'espèce présente initialement en solution.

La quantité ψ est en fait le rapport du courant I sur la valeur absolue du courant limite diffusionnel au temps t sur l'électrode plane.

Dans le cas d'une voltamétrie différentielle où le temps caractéristique est Δt , on a :

$$\Delta\psi = \frac{\Delta I\sqrt{\pi\Delta t}}{nFAc^*\sqrt{D}} \quad (45)$$

1.2. Applications aux polarographies impulsionnelles

1.2.1. DPP [A6, A7, A10]

A partir des expressions (2), (10) et (11), on obtient l'expression du courant différentiel en DPP :

$$\Delta I = \frac{C\phi_0'}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (46)$$

où :

$$\phi_0' = \frac{\sqrt{D_O}(\mu_2 - \mu_1)}{\sqrt{D_O c_O^*} + \sqrt{D_R c_R^*}} = \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_1} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_1 \xi} \quad (47)$$

avec

$$\xi = \exp \frac{nF\Delta E}{\mathcal{R}T} \quad (48)$$

et

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (49)$$

La courbe $\phi_0' = f(E_1)$, et par conséquent la courbe en DPP, est symétrique par rapport à l'axe vertical passant par son sommet.

$|\phi_0'|$ est maximum lorsque :

$$\lambda_1 = \frac{\sqrt{D_R/D_O}}{\sqrt{\xi}} \quad (50)$$

La valeur de E_1 au potentiel de pic de la DPP, E_p , est alors :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (51)$$

et la valeur de φ_0' au potentiel de pic, φ_p , est :

$$\varphi_p = \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1} = \text{th}\left(\frac{nF\Delta E}{4\mathfrak{R}T}\right) \quad (52)$$

A partir des équations (46) et (52), le courant différentiel à E_p , ΔI_p , est donné par l'expression suivante :

$$\Delta I_p = \frac{C\varphi_p}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (53)$$

Lorsqu'une seule espèce est présente initialement en solution, on a :

$$\Delta\psi_p = \varphi_p \quad (54)$$

La largeur du pic en DPP fournit un critère de réversibilité immédiat. L'expression théorique de cette largeur, L_h , à n'importe quelle fraction h de la hauteur est facilement calculable. Il suffit de déterminer les deux potentiels pour lesquels $\Delta I = h\Delta I_p$. A partir des relations (47) et (52), il vient :

$$L_h = \frac{\mathfrak{R}T}{nF} \ln\left(\frac{b + \sqrt{b^2 - a}}{b - \sqrt{b^2 - a}}\right) \quad (55)$$

avec

$$a = 4h^2\xi \quad b = (1-h)(\xi+1) + 2\sqrt{\xi} \quad (56)$$

Dans le tableau suivant, la largeur à mi-hauteur ($h=1/2$) et la valeur de $|\varphi_p|$ sont calculées à 25°C pour différentes valeurs de $n|\Delta E|$.

Tableau 1

$n \Delta E /\text{mV}$	$L_{1/2}/\text{mV}$	$ \varphi_p $
10	90,8/n	0,097
20	91,8/n	0,192
30	93,6/n	0,284
40	95,9/n	0,371
50	99/n	0,452
60	102,7/n	0,526
70	107/n	0,593
80	111,9/n	0,652
90	117,4/n	0,705
100	123,4/n	0,750
110	129,9/n	0,790
120	136,8/n	0,824

1.2.2. Polarographies à saut de potentiel d'amplitude variable : NPP, RPP et « modes Intermédiaires » [A2, A3]

Pour les polarographies à sauts de potentiel d'amplitude variable (NPP, RPP et « modes intermédiaires »), le courant se déduit directement de l'équation (10) en posant $k=1$. Ainsi, on a :

$$I = nFA\sqrt{D_O/\pi} \left(\frac{\mu_1}{\sqrt{t}} + \frac{\mu_2 - \mu_1}{\sqrt{\Delta t}} \right) \quad (57)$$

Ces méthodes sont considérées dans le cas où une seule espèce est initialement présente en solution. En RPP, μ_1 tend respectivement vers $-c_O^*$ et $c_R^* \sqrt{D_R/D_O}$ selon que l'espèce Ox ou Red est initialement présente en solution. En NPP, quelle que soit l'espèce considérée, μ_1 tend vers zéro.

Deux vagues obtenues avec des valeurs de E_1 différentes se déduisent l'une de l'autre par une translation verticale et leur amplitude est égale à :

$$I(E_2 = +\infty) - I(E_2 = -\infty) = \frac{C}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (58)$$

En RPP et pour les polarographies intermédiaires la vague se développe de part et d'autre du zéro électrique. Le potentiel de demi-vague est le même qu'en polarographie et est donné par l'expression (42).

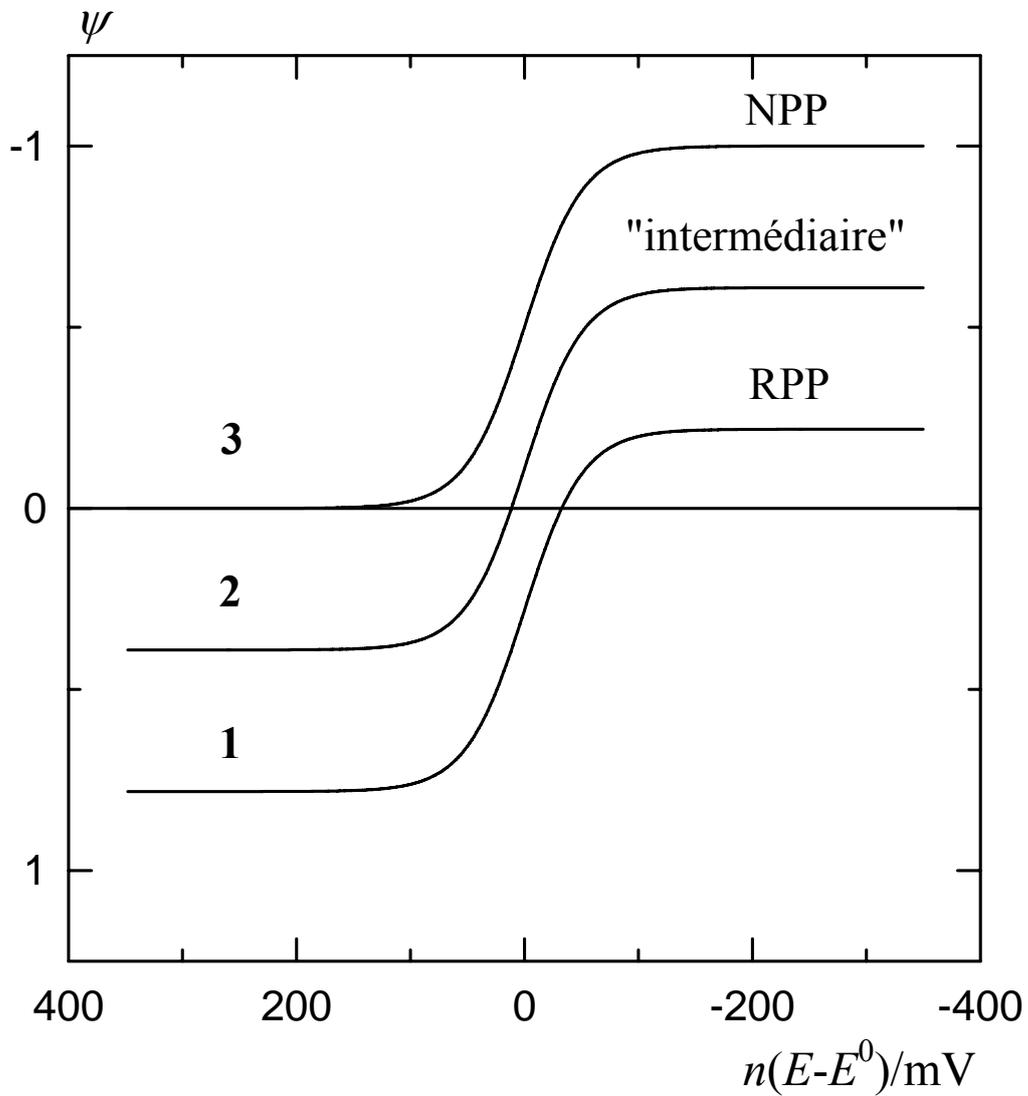
Sur la **Figure 9**, des voltammogrammes théoriques calculés à partir de l'équation (57) avec $c_R^* = 0$, $D_O = D_R$, $t_1 = 1$ s, $\Delta t = 50$ ms et une température $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ sont présentés. Le courant adimensionnel ψ est porté en fonction de $n(E-E^0)$. Les courbes 1 à 3 sont obtenues avec les valeurs suivantes de $E_1 - E^0$: -350 mV (RPP), 0 mV (« polarographie intermédiaire ») et 350 mV (NPP).

Les courbes présentées sur la **Figure 10** ont été obtenues sur une électrode à goutte de mercure tombante avec $t_1 = 4$ s, $\Delta t = 11$ ms et un débit massique du capillaire de mercure de $6,92 \cdot 10^{-7}$ kg s⁻¹ à 25°C [A3]. Ces expériences ont été effectuées avec un appareillage construit au laboratoire. La solution a été préparée avec Fe₂(SO₄)₃ $5,5 \cdot 10^{-3}$ M et Na₂C₂O₄ 0,2 M. Le pH de la solution a été ajusté à 3,5 par addition de HClO₄ dilué. Sur cette figure, les courbes 1, 2 et 3 ont été obtenues avec E_1 constant, indiqué à côté de chaque courbe. La courbe 1 correspond à la NPP, la courbe 2 à une polarographie intermédiaire et la courbe 3 à la RPP. Les courbes 4, 5 et 6 ont été obtenues avec E_2 constant, indiqué à côté de chaque courbe.

Pour chaque catégorie de courbes, la modification du potentiel qui reste constant entraîne une simple translation verticale des polarogrammes. La hauteur

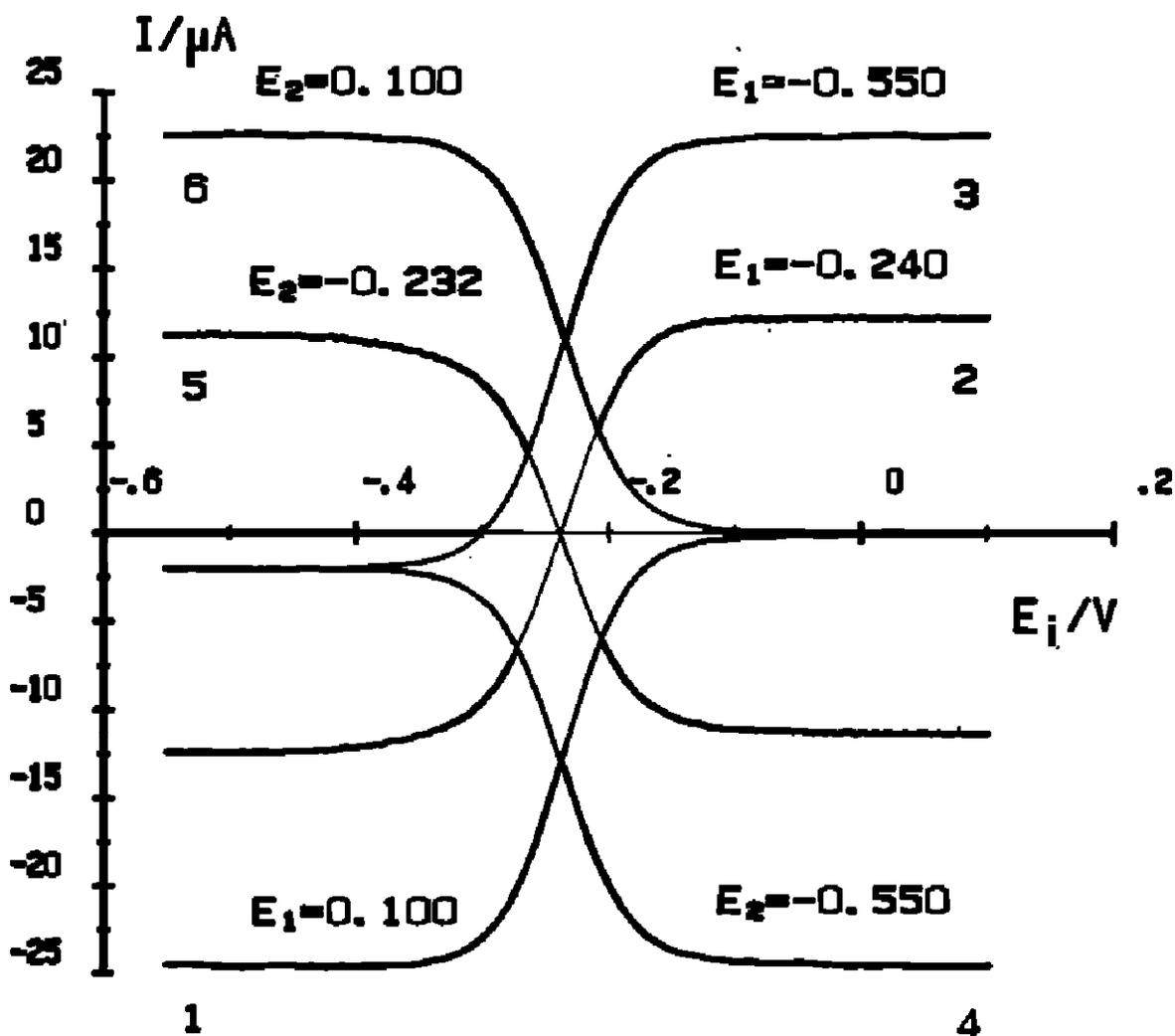
des vagues avec E_1 constant est supérieure à celle des vagues obtenues avec E_2 constant d'une quantité égale à la hauteur de la vague obtenue en polarographie avec $t=4,011$ s. Le potentiel de demi-vague est le même pour toutes les courbes et coïncide avec le potentiel de demi-vague polarographique.

Figure 9



Voltammogrammes théoriques calculés à partir de l'équation (57) avec $c_R^ = 0$, $D_O = D_R$, $t_1 = 1$ s, $\Delta t = 50$ ms et $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Le courant adimensionnel ψ est porté en fonction de $n(E-E^0)$. Les courbes 1 à 3 sont obtenues avec les valeurs suivantes de $E_1 - E^0$: -350 mV (RPP), 0 mV (mode intermédiaire) et 350 mV (NPP).*

Figure 10



Systeme $Fe(III)/Fe(II)$. Les courbes 1 (NPP), 2 (mode intermédiaire) et 3 (RPP) ont été obtenues avec E_1 constant indiqué à côté de chaque courbe. Les courbes 4, 5 et 6 ont été obtenues avec E_2 constant indiqué à côté de chaque courbe. Conditions expérimentales : $Fe_2(SO_4)_3$ $0,55 \cdot 10^{-3}$ M en milieu $C_2O_4^{2-}$ 0,2 M de $pH=3,5$, $t_1=4$ s, $\Delta t=11$ ms, débit massique du capillaire de mercure $6,92 \cdot 10^{-7}$ kg s^{-1} , $\theta=25^\circ C$.

1.3. Application aux voltamétries à multiples sauts de potentiel

1.3.1. Voltamétrie à escalier de potentiel différentiel (DSV) [A10]

Pour la voltamétrie à escalier de potentiel en mode différentiel, le courant ΔI correspond à la différence des courants échantillonnés sur une même marche de l'escalier de potentiel aux temps t_{2N} et $t_{2N+1}-0$ (voir la figure 6). Comme dans ce cas, $\varphi'_N = 0$, $W_{2N-1} - W_{2N}$ est nulle et l'équation (34) se réduit à :

$$\Delta I = \frac{C\sqrt{P}(S_{2N-1} - S_{2N})}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (59)$$

Pour $n|\Delta E_s| < 10$ mV et $R \leq 0,5$, à partir des relations (41), (43) et (59), on a l'approximation suivante pour le courant de pic :

$$\Delta I_p \approx \frac{nFC(1-R)\Delta E_s}{4\Re T\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (60)$$

ΔI_p peut être du même ordre de grandeur que le courant limite en polarographie à condition que $R \leq 0,5$. Cependant, cette technique présente un bon rapport signal sur bruit car les deux échantillonnages du courant s'effectuent à un même potentiel.

Lorsqu'une seule espèce est initialement présente en solution, on a :

$$\Delta \psi_p \approx \frac{nF(1-R)\Delta E_s}{4\Re T} \quad (61)$$

Une courbe expérimentale en DSV obtenue avec $v=u$ (échantillonnage au milieu et vers la fin de la marche de l'escalier de potentiel) est montrée sur la **Figure 11** à la page 49.

1.3.2. Voltamétrie à escalier de potentiel (SV) et voltamétrie à balayage linéaire du potentiel (LSV) (Partie inédite)

Pour la voltamétrie à escalier de potentiel, un seul échantillonnage du courant s'effectue sur chaque marche de l'escalier de potentiel à $t_{2N-1} < t < t_{2N+1}$ (voir la figure 6).

Lorsqu'une seule espèce est initialement présente en solution, le terme a_{2N-1} est négligeable ($E_1 \gg E^0$).

Si le courant I est échantillonné à $t_{2N+1}-0$, c'est-à-dire vers la fin de la marche de l'escalier de potentiel, son expression résulte de l'équation (59) en posant $S_{2N}=0$ et peut se mettre sous la forme :

$$I = \frac{nFA\sqrt{Dc}^*}{\sqrt{\pi v}} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\varphi_{N-i}''}{\sqrt{i+R}} \quad (62)$$

Si l'on définit la vitesse de balayage V :

$$V = \frac{|\Delta E_s|}{v+u} \quad (63)$$

La relation (62) se met sous la forme :

$$\frac{I}{nFA\sqrt{Dc}^*} \sqrt{\frac{\mathfrak{RT}}{nFV}} = \pm \sqrt{\frac{\mathfrak{RT}}{\pi|\Delta E_s|nFR}} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\varphi_{N-i}''}{\sqrt{i+R}} \quad (64)$$

Le signe + correspond à une réaction d'oxydation et le signe – à une réduction.

L'expression du courant pour la voltamétrie à balayage linéaire du potentiel (LSV) peut être approchée en faisant tendre, dans l'expression (64),

$|\Delta E_s|$ vers zéro et R vers 1. Pour $|\Delta E_s|$ tendant vers zéro, ϕ_{N-i}'' admet l'équivalent suivant :

$$\Delta E_s \rightarrow 0 \quad \phi_{N-i}'' \sim \frac{nF(\sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2(N-i)-1}) \Delta E_s}{\mathfrak{R}T(1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2(N-i)-1})^2} \quad (65)$$

ce qui conduit à l'expression suivante pour le courant de la voltamétrie à balayage linéaire du potentiel :

$$\frac{I\sqrt{\mathfrak{R}T}}{nFA\sqrt{D}c^*\sqrt{nFV}} = \pm \sqrt{\frac{nF|\Delta E_s|}{\pi\mathfrak{R}T} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2(N-i)-1}}{(1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2(N-i)-1})^2 \sqrt{i+1}}} \quad (66)$$

Cette expression est équivalente à celle donnée dans les références B26 et B27.

Pour $\Delta E_s = 10^{-2}$ mV, la relation (66) introduit au potentiel de pic un écart inférieur à 1% par rapport à la valeur, 0,4463, de la quantité $I\sqrt{\mathfrak{R}T}/nFA\sqrt{D}c^*\sqrt{nFV}$ obtenue par le calcul numérique.

1.3.3. Voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV) [A10]

1.3.3.1. Cas limites

- $R \rightarrow 1$

En voltamétrie impulsionnelle différentielle (DPV), lorsque R tend vers 1 ($v \gg u$), à partir de l'équation (34) et des limites des fonctions $\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})$ et $\sqrt{P}(S_{2N-1} - S_{2N})$ qui sont respectivement $-\phi_N'$ et 0, on trouve l'expression suivante pour le courant différentiel défini par l'équation (9) :

$$\Delta I = \frac{C\varphi'_N}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (67)$$

Pour une même valeur de ΔE , φ'_N en DPV et φ'_0 en DPP ont la même forme fonctionnelle. Ainsi, la comparaison des équations (67) et (46) montre que pour $R \rightarrow 1$ la courbe en DPV et la courbe en DPP coïncident.

- $R \rightarrow 0$

Lorsque R tend vers zéro ($u \gg v$), les limites des fonctions $\sqrt{R}(W_{2N-1} - W_{2N})$ et $\sqrt{R}(S_{2N-1} - S_{2N})$ sont respectivement $-\varphi'_N$ et φ''_N . Par conséquent l'expression (34) se réduit à :

$$\Delta I = \frac{C(\varphi''_N - \varphi'_N)}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (68)$$

Les équations (17), (18), (46), (47) et (68) montrent que pour $R \rightarrow 0$ la courbe en DPV correspond à une courbe en DPP effectuée avec des sauts de potentiel de valeur $\Delta E + \Delta E_s$.

1.3.3.2. Expression approchée pour le courant de pic

L'analyse mathématique a montré que la courbe en DPV résulte de l'addition des courbes qui correspondent à l'escalier de potentiel et aux sauts de potentiels superposés sur cet escalier. Le courant de pic de la courbe totale peut être considéré approximativement égal à la somme des courants de pic des courbes individuelles. Ainsi, à partir des expressions (34), (39), (41), (43) et (52) où la tangente hyperbolique a été prise égale à son argument, on trouve pour le rapport du courant de pic en DPV sur le courant de pic en DPP, l'expression suivante :

$$\frac{\Delta I_p(DPV)}{\Delta I_p(DPP)} \approx -\sqrt{P} \left(U_\infty - \frac{\Delta E_s(1-R)}{\Delta E \sqrt{R}} \right) \quad (69)$$

L'expression (69) montre que l'influence de l'escalier de potentiel sur le courant de pic peut être importante. Cette influence diminue lorsque à la fois $|\Delta E_s/\Delta E|$ et R augmentent. Pour des valeurs habituelles de ΔE et ΔE_s et pour $R > 0,8$, le courant de pic est pratiquement égal à celui de la DPP correspondante. En effet, dans ces conditions, d'une part $-\sqrt{P}U_\infty \approx 1$ et, d'autre part, la contribution de l'escalier de potentiel devient négligeable.

Lorsqu'une seule espèce est initialement présente en solution, on a :

$$\Delta \psi_p \approx -\sqrt{P} \left(U_\infty - \frac{\Delta E_s(1-R)}{\Delta E \sqrt{R}} \right) \varphi_p \quad (70)$$

où φ_p est donné par l'équation (52).

Avec le logiciel PAR, le courant est porté en fonction du potentiel E_{2j} (Figure 4) auquel cas, le potentiel de pic apparaît à $E_{1/2} + \Delta E/2$.

1.3.4. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV) [A10]

D'après l'analyse qui précède la SWV apparaît comme un cas particulier de la DPV avec $R=0,5$ ($v=u$) quel que soit le sens du balayage et la polarité de ΔE . Pour $R=0,5$, on a $-\sqrt{P}U_\infty = 1,21$ et les expressions (69) et (70) deviennent :

$$\frac{\Delta I_p(SWV)}{\Delta I_p(DPP)} \approx 1,21 + \frac{\Delta E_s}{2\Delta E} \quad (71)$$

et

$$\Delta\psi_p \approx \left(1,21 + \frac{\Delta E_s}{2\Delta E}\right)\varphi_p \quad (72)$$

Dans le **Tableau 2**, des valeurs du rapport du courant de pic en SWV sur celui en DPP calculées à partir des expressions exactes (34), (46), (53) (colonne 2) et à partir de l'expression approchée (71) (colonne 3) sont présentées en fonction de $n|\Delta E|$ pour $n|\Delta E_s|=5$ mV et $\Delta E_s\Delta E>0$. Ces résultats montrent que l'expression (71) introduit une erreur inférieure à 1%.

Tableau 2

$n \Delta E /\text{mV}$	$\Delta I_p(\text{SWV})/\Delta I_p(\text{DPP})$	
5	1,69	1,71
10	1,45	1,46
20	1,33	1,34
50	1,25	1,26
100	1,23	1,24

La courbe en SWV est légèrement dissymétrique par rapport à l'axe vertical passant par son sommet car les sommets des courbes correspondant à l'escalier de potentiel et aux impulsions superposées sur les marches de cet escalier n'ont pas exactement les mêmes abscisses. Cette dissymétrie augmente lorsque le rapport $\Delta E_s/\Delta E$ augmente. Cependant, pour $|\Delta E_s| \leq 5$ mV et $|\Delta E_s/\Delta E| < 0,1$, la largeur à mi-hauteur du voltammogramme en SWV est donnée par l'expression (55) établie pour la DPP, à mieux que 1 mV.

1.3.5. Courbes expérimentales en DPV, DSV et SWV

L'analyse théorique est illustrée par les figures expérimentales présentées ci-dessous.

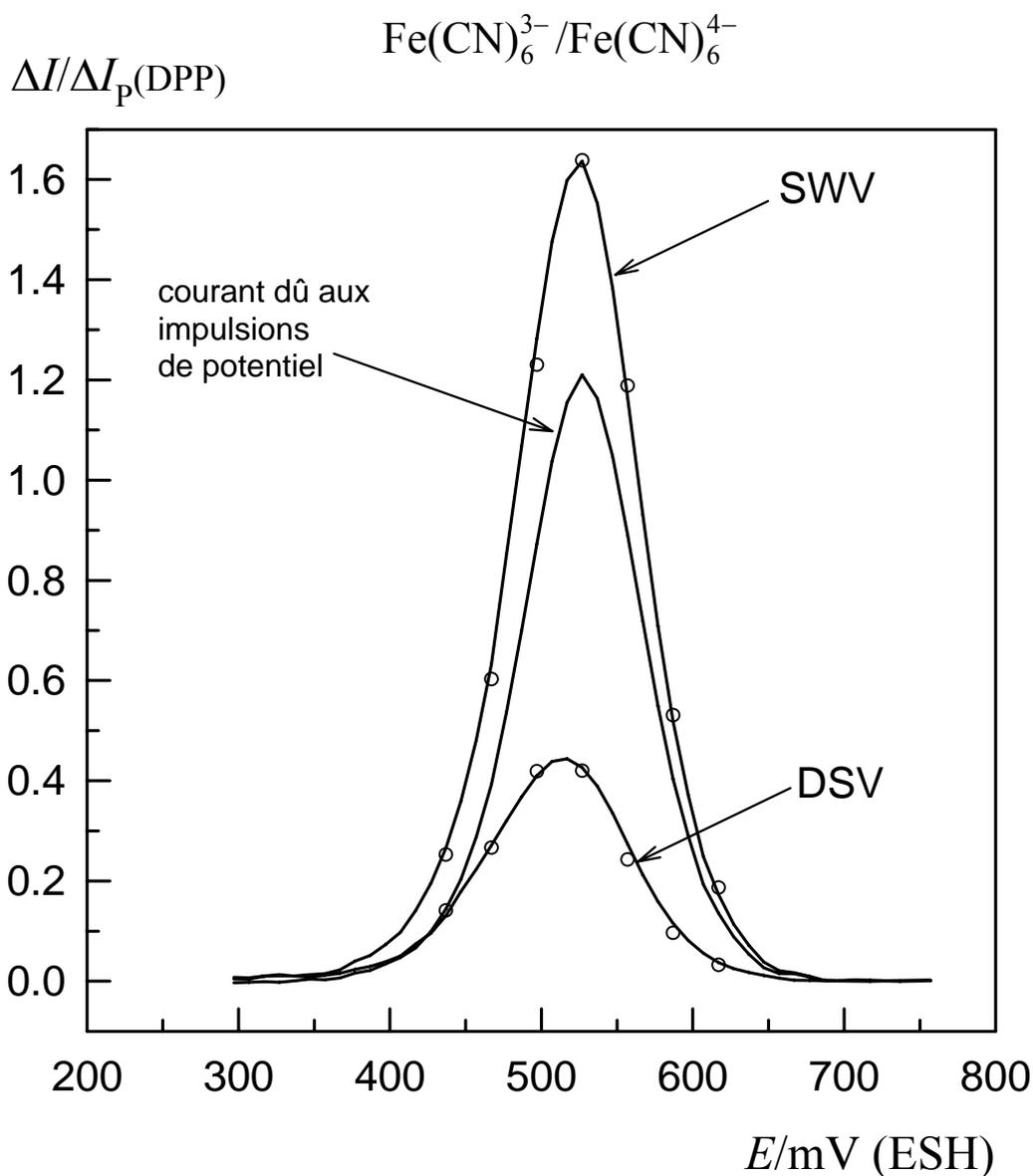
La **Figure 11** montre l'influence respective de l'escalier de potentiel et des impulsions sur le courant de la SWV dans le cas d'un système réversible. Les expériences en SWV et en DSV ont été réalisées sur une électrode plane à disque de platine de 1 mm de diamètre avec une solution de $K_3Fe(CN)_6$ $2 \cdot 10^{-3}$ M dans NH_4Cl 3 M à $(25 \pm 0,2)^\circ C$. Les paramètres expérimentaux sont $\Delta E = \Delta E_s = -10$ mV, $u = v = 10$ ms.

La courbe la plus haute correspond à la SWV, la plus basse à la DSV et l'intermédiaire à la différence des deux précédentes. Cette dernière représente donc l'influence des sauts de potentiel superposés sur l'escalier de potentiel.

Les points représentés par des cercles vides, qui ont été calculés à partir des équations (34) et (59), montrent l'excellente coïncidence entre l'expérience et la théorie. Finalement, il est à remarquer que la hauteur de la courbe intermédiaire est égale à 1,2 ce qui correspond à la constante numérique de l'équation (71).

La courbe en SWV et la courbe correspondante en DPP montrées sur la **Figure 12** concernent le couple réversible Yb(III)/Yb(II). Les expériences ont été effectuées sur une électrode à goutte de mercure de rayon 0,04 cm à $25^\circ C$ avec une solution 10^{-3} M en Yb(III) et 0,1 M en LiCl. Cette solution a été préparée à partir de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ ultra pur, conservé sous azote, de la société Janssen Chimica. Dans ce milieu, le coefficient de diffusion de Yb(III) déterminé à partir du courant limite en NPP est $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (résultats non publiés). Les deux courbes ont été normalisées par rapport au courant de pic en DPP ($-9,6 \mu A$). La courbe en DPP a été obtenue avec $\Delta t = 20$ ms, $\Delta E = -60$ mV et celle en SWV avec $u = v = 20$ ms, $\Delta E = -60$ mV, $\Delta E_s = -1$ mV, potentiel initial $E_1 = -800$ mV/ESH. Dans ces conditions, le rapport des courants de pic en SWV et en DPP est, comme prévu, 1,2. En effet, l'influence de la sphéricité sur ce rapport est négligeable (de l'ordre de 0,3%, compte tenu des formules (111) et (112) page 77) et d'autre part l'influence de l'escalier de potentiel sur le courant de pic en SWV est à peine de 0,8%.

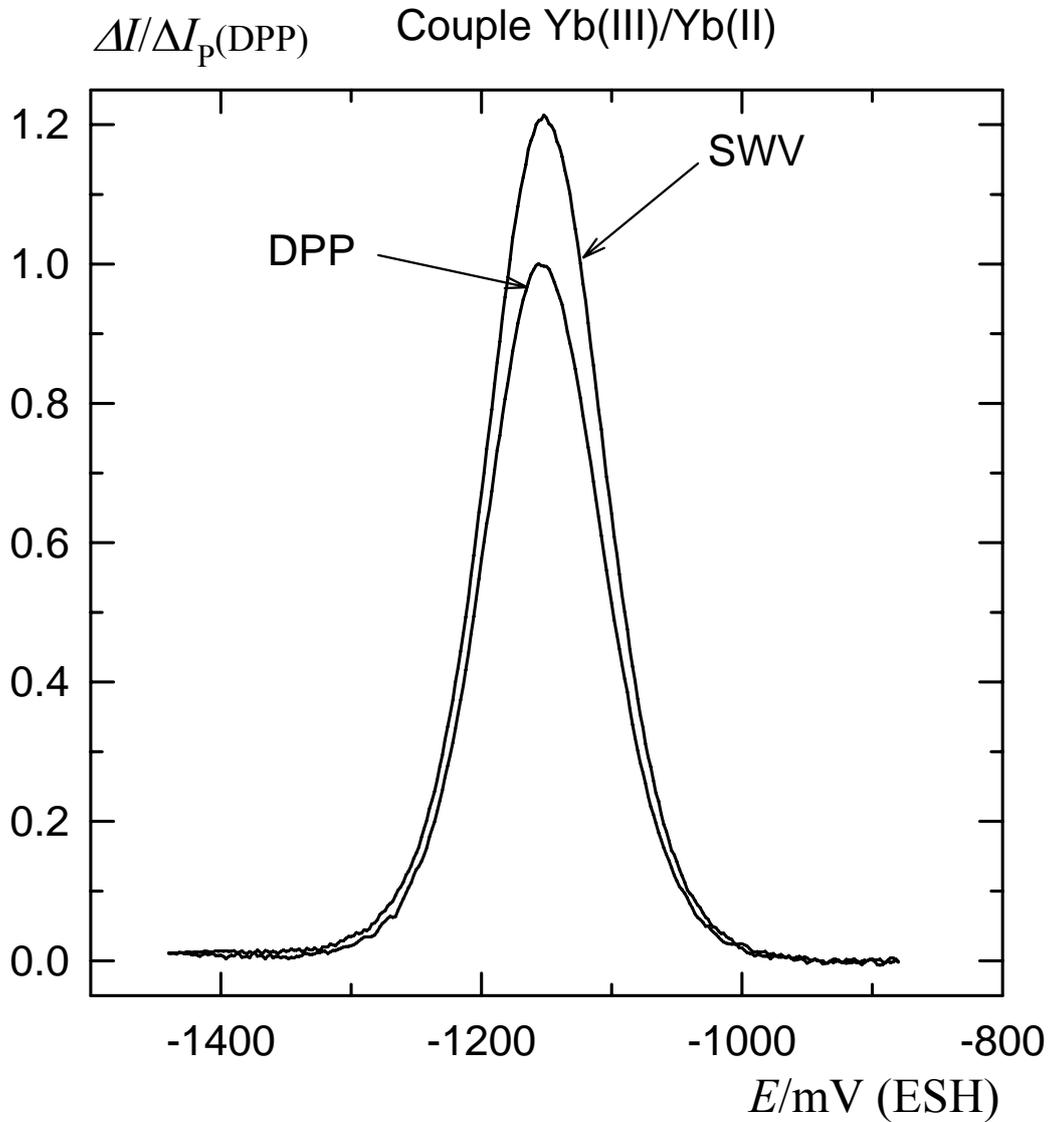
Figure 11



Voltammogrammes en SWV et en DSV de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $2 \cdot 10^{-3}$ M dans NH_4Cl 3 M à 25°C sur électrode plane de platine de surface 0,8 mm². Les points représentés par des cercles vides ont été calculés à partir des équations (34) et (59). La courbe intermédiaire est la différence des courbes en SWV et en DSV.

***SWV** : $\Delta E = \Delta E_s = -10$ mV, $u = v = 10$ ms. **DSV** : $\Delta E_s = -10$ mV, $u = v = 10$ ms.*

Figure 12



Voltammogrammes en SWV et en DPP de Yb(III) 10^{-3} M dans en LiCl 0,1 M à 25°C sur SMDE de rayon 0,4 mm.

SWV : $\Delta t=20$ ms, $\Delta E=-60$ mV, $\Delta E_s=-1$ mV, $E_1=-800$ mV/ESH. **DPP** : $\Delta t=20$ ms, $\Delta E=-60$ mV.

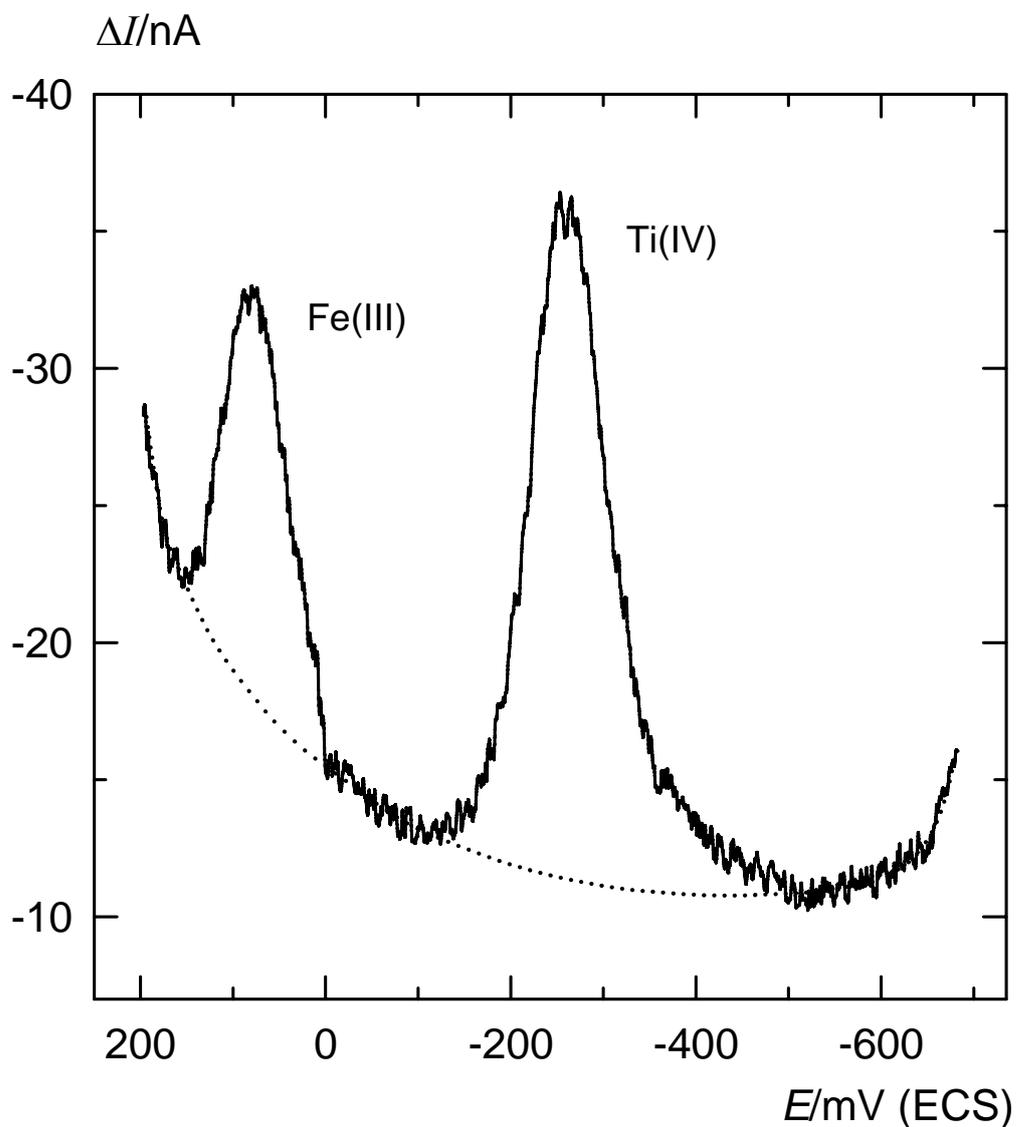
1.3.5.1. Application électroanalytique : dosage simultané de Fe(III) et de Ti(IV)

Il a été constaté que dans le domaine des faibles concentrations ($<5 \cdot 10^{-5}$ M) la DPV effectuée avec une durée u (soit Δt) de l'ordre de 50 ms et une durée v , 2 à 3 fois supérieure, présente un rapport signal sur bruit bien meilleur que la SWV effectuée avec la même durée impulsionnelle Δt . L'augmentation du rapport $R=v/(u+v)$ au-delà de la valeur $3/4$ n'a plus d'incidence tangible.

Sur la **Figure 13**, un dosage en DPV de Fe(III) et de Ti(IV) à faible concentration effectué à 25°C dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,23 M est présenté. Dans ce milieu, pour les 2 éléments les pics sont réversibles [A3]. Les coefficients de diffusion de Fe(III) et de Ti(IV), déterminés à partir du courant limite en NPP, sont respectivement $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [A3, A26].

Les expériences ont été réalisées sur SMDE de rayon $r_0=0,40$ mm avec $\Delta E_s=-1$ mV, $\Delta E=40$ mV, $\Delta t=40$ ms et $R=2/3$ ($v=80$ ms). Dans ces conditions, à partir de l'équation (69) et de la figure 8 on trouve $\psi=0,4$. L'influence de la sphéricité (de l'ordre de 2%) n'est pas significative compte tenu de l'incertitude expérimentale. La valeur de ψ permet de calculer les concentrations respectives de Fe(III) et de Ti(IV) $3 \cdot 10^{-6}$ M et $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Figure 13



Courbes en DPV, à 25°C, de Fe(III) $3 \cdot 10^{-6} M$ et Ti(IV) $5 \cdot 10^{-6} M$ dans $H_2C_2O_4$ 0,23 M sur SMDE de rayon 0,40 mm avec $\Delta E_s = -1 mV$, $\Delta E = 40 mV$, $\Delta t = 40 ms$ et $R=2/3$ ($\nu=80 ms$).

1.4. Application aux voltamétries à sauts de potentiel d'amplitude variable : NPV et RPV différentielles - modes intermédiaires différentiels [A11].

Pour les voltamétries à sauts de potentiel d'amplitude variable les expressions du courant recueilli aux temps $t_{2N}-0$ et $t_{2N+1}-0$ sont données par l'expression (23) en posant $S_k=0$.

En ce qui concerne le courant différentiel, ΔI , compte tenu de l'expression (34), on a :

$$\Delta I = I(t_{2N} - 0) - I(t_{2N+1} - 0) = \frac{C\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (73)$$

Lorsqu'une seule espèce est initialement présente en solution, on a :

$$\Delta\psi = \frac{\Delta I \sqrt{\pi\Delta t}}{nFA\sqrt{Dc^*}} = \sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N}) \quad (74)$$

Prenant en compte l'expression (39), pour toutes ces méthodes l'expression du courant (73) peut être approchée par la formule suivante :

$$\Delta I \approx \frac{C\sqrt{P}U_{\infty}\phi'_N}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (75)$$

Lorsqu'une seule espèce est initialement présente en solution, on a :

$$\Delta\psi = \frac{\Delta I \sqrt{\pi\Delta t}}{nFA\sqrt{Dc^*}} \approx \sqrt{P}U_{\infty}\phi'_N \quad (76)$$

Lorsque $E_{2N} \rightarrow \pm\infty$ ($N \rightarrow \infty$), la limite de ΔI est donnée par l'expression (75), ainsi l'amplitude des vagues est :

$$\Delta I(E_{2N} = +\infty) - \Delta I(E_{2N} = -\infty) = -\frac{C\sqrt{P}U_{\infty}}{\sqrt{\pi\Delta t}} \quad (77)$$

Sur la **Figure 14**, les sommes $\pm\sqrt{P}W_{2N-1}$, $\pm\sqrt{P}W_{2N}$ et $\pm\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N})$ sont présentées en fonction de $n(E-E^0)$. Ces courbes calculées avec $n(E_1-E^0)=350$ mV et $n\Delta E_s=-5$ mV correspondent soit à la NPV (signe -) soit à la RPV (signe +) selon que l'espèce Ox ou Red est initialement présente en solution.

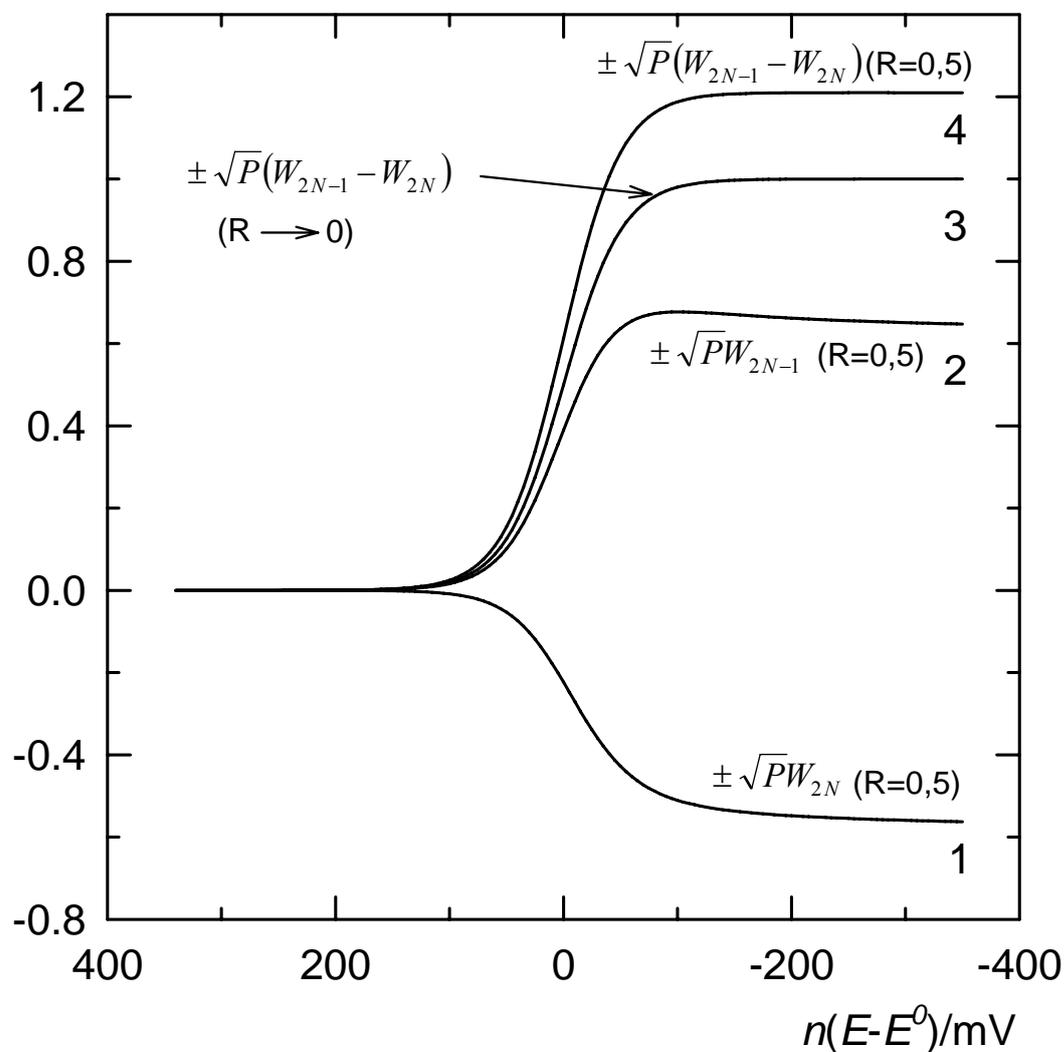
Les courbes 2 et 1, calculées pour $R=0,5$ correspondent respectivement aux courants mesurés à $t_{2N}-0$ et $t_{2N+1}-0$ et la courbe 4 à leur différence. Contrairement aux courbes 1 et 2 qui présentent un extremum avant d'atteindre une valeur limite dans le domaine des surtensions très négatives, la courbe 4 a l'allure sigmoïde du polarogramme obtenu en NPP sur électrode renouvelée.

La courbe 3 correspond au cas où $R \rightarrow 0$ et compte tenu de la relation (35) son équation est la suivante :

$$\Delta I(R \rightarrow 0) = \frac{-C}{\sqrt{\pi\Delta t}} \phi'_N = \frac{-C}{\sqrt{\pi\Delta t}} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_{2N}} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R} \lambda_1} \right) \quad (78)$$

Cette courbe est superposable par translation verticale à celle qu'on aurait en NPP ou en RPP.

Figure 14



Les sommes $\pm\sqrt{PW_{2N-1}}$, $\pm\sqrt{PW_{2N}}$ et $\pm\sqrt{P(W_{2N-1} - W_{2N})}$ sont présentées en fonction de $n(E-E^0)$. Les courbes calculées avec $n(E_1-E^0)=350$ mV et $n\Delta E_s=-5$ mV correspondent à la NPV ou à la RPV selon que Ox ou Red est initialement présent en solution. Les courbes 2 et 1, calculées pour $R=0,5$ correspondent respectivement aux courants mesurés à $t_{2N}-0$ et $t_{2N+1}-0$ et la courbe 4 à leur différence.

Le **Tableau 3** montre que l'erreur introduite par l'expression (75) est toujours inférieure à l'erreur expérimentale. L'erreur relative en pourcentage est calculée pour différentes valeurs de l'incrément de potentiel ΔE_s au quart, à la moitié, au trois-quarts de la hauteur d'une vague en NPV différentielle ainsi qu'au début du plateau de diffusion.

Tableau 3

$-n\Delta E_s/\text{mV}$	$n(E_{2N}-E^0)/\text{mV}$			
	30	0	-30	-150
10	2,6	2,2	1,4	0,0
5	1,5	1,2	0,7	0,0
2	0,6	0,5	0,0	0,0

Conditions du calcul : $c_R^* = 0$, $n(E_1 - E^0) = 250 \text{ mV}$, $D_O = D_R$ et $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

1.4.1. Effet de déplétion [A11]

Habituellement, pour les méthodes à sauts de potentiel d'amplitude variable, seul le courant mesuré au bout des impulsions v à $t_{2N}-0$ est pris en compte (courbe 2 sur la **Figure 14**).

Au point de vue pratique, il est intéressant de déterminer la valeur du rapport R pour lequel l'effet de déplétion sur le courant échantillonné à $t_{2N}-0$ devient du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale. Pour un nombre N de paires d'impulsions très grand, la limite de l'écart relatif entre le courant $I(t_{2N}-0)$ pour R quelconque et du courant pour $R \rightarrow 0$ (électrode renouvelée), $1 + \sqrt{PW}_{2N-1}$, est :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (1 + \sqrt{PW}_{2N-1}) = -\sqrt{P} \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{j+R}} - \frac{1}{\sqrt{j}} \right) \quad (79)$$

Pour $R \ll 0,5$, $P=R$ et par développement limité de $1/\sqrt{j+R}$, on obtient :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (1 + \sqrt{P} W_{2N-1}) \approx \frac{R^{3/2}}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{3/2}} = \frac{R^{3/2}}{2} \zeta(3/2) = 1,3R^{3/2} \quad (80)$$

D'après cette relation, la vague obtenue sur électrode non-renouvelée et celle correspondante sur l'électrode renouvelée sont pratiquement superposables (écart <1,4%) pour $R < 0,05$, c'est-à-dire, dès lors que la durée u est 20 fois supérieure à la durée v .

1.4.2. Intérêt de la prise en compte du courant différentiel

L'analyse de la NPV et des méthodes qui lui sont associées, a montré que, indépendamment du rapport des durées des créneaux de potentiel, la prise en compte du courant différentiel supprime l'effet de déplétion.

Le cas le plus intéressant est celui où les créneaux de potentiel ont des durées courtes et égales, comme en SWV. Ceci permet d'atteindre des vitesses de balayage supérieures à 1 V s^{-1} c'est-à-dire de réaliser un voltammogramme en moins d'une seconde. D'autre part, les mesures différentielles réduisent considérablement le courant résiduel.

1.4.3. Courbes expérimentales en NPV et RPV en mode différentiel

L'analyse théorique est illustrée par les figures expérimentales présentées ci-dessous.

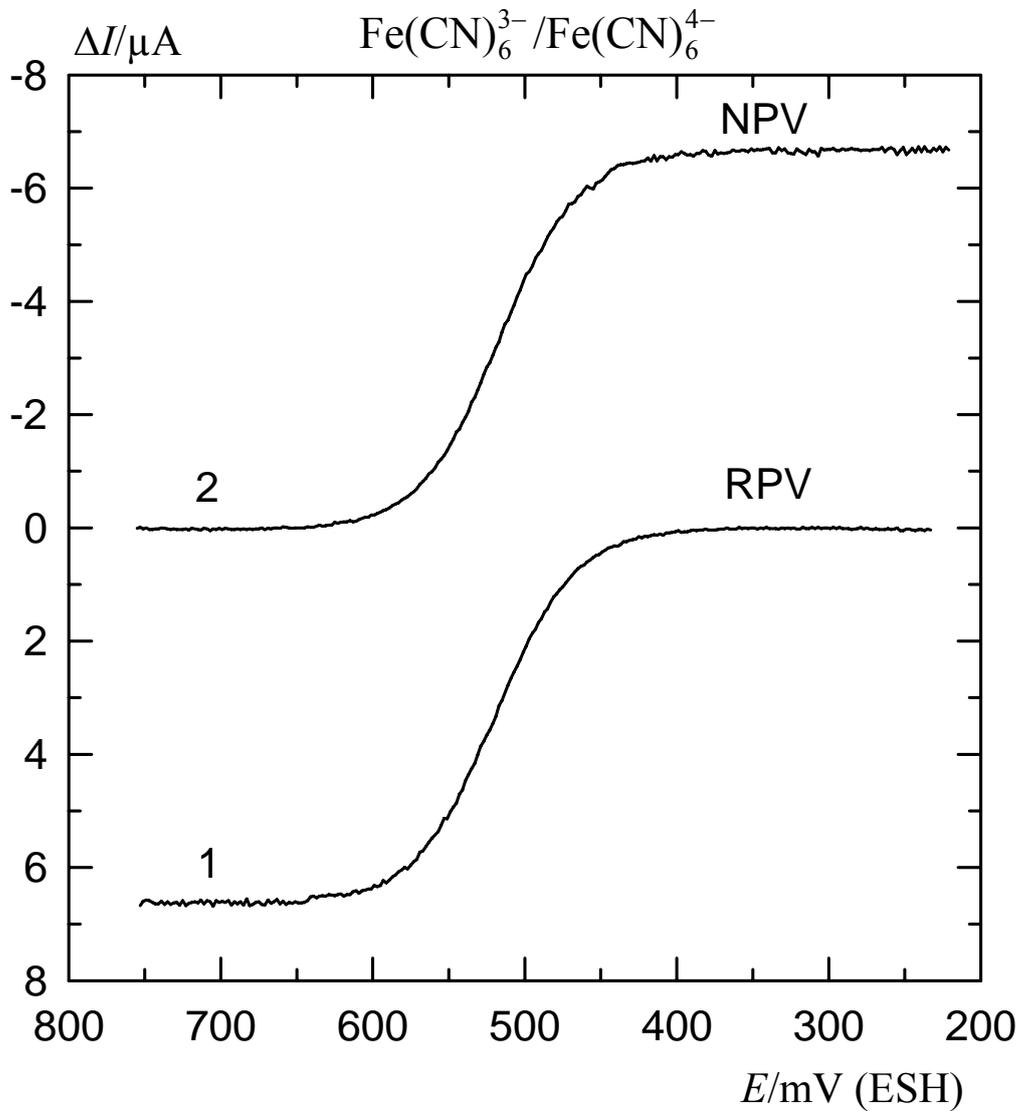
Les courbes expérimentales sur les **Figures 15 et 16** concernent des voltamétries différentielle à échelons de potentiel d'amplitude variable réalisées avec une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans NH_4Cl 3 M à 25°C sur une électrode à disque de platine de 1 mm de diamètre. Dans tous les cas,

l'incrémentation du potentiel est de 2 mV et $u=v=200$ ms ($R=0,5$). Ces durées relativement importantes ont été choisies à cause de contraintes expérimentales liées à notre appareillage.

La courbe 1 sur la **Figure 15** correspond à la RPV différentielle ($E_1=205$ mV/ESH) et la courbe 2 à la NPV différentielle ($E_1=755$ mV/ESH). Comme prévu, ces 2 courbes sont superposables par une translation verticale.

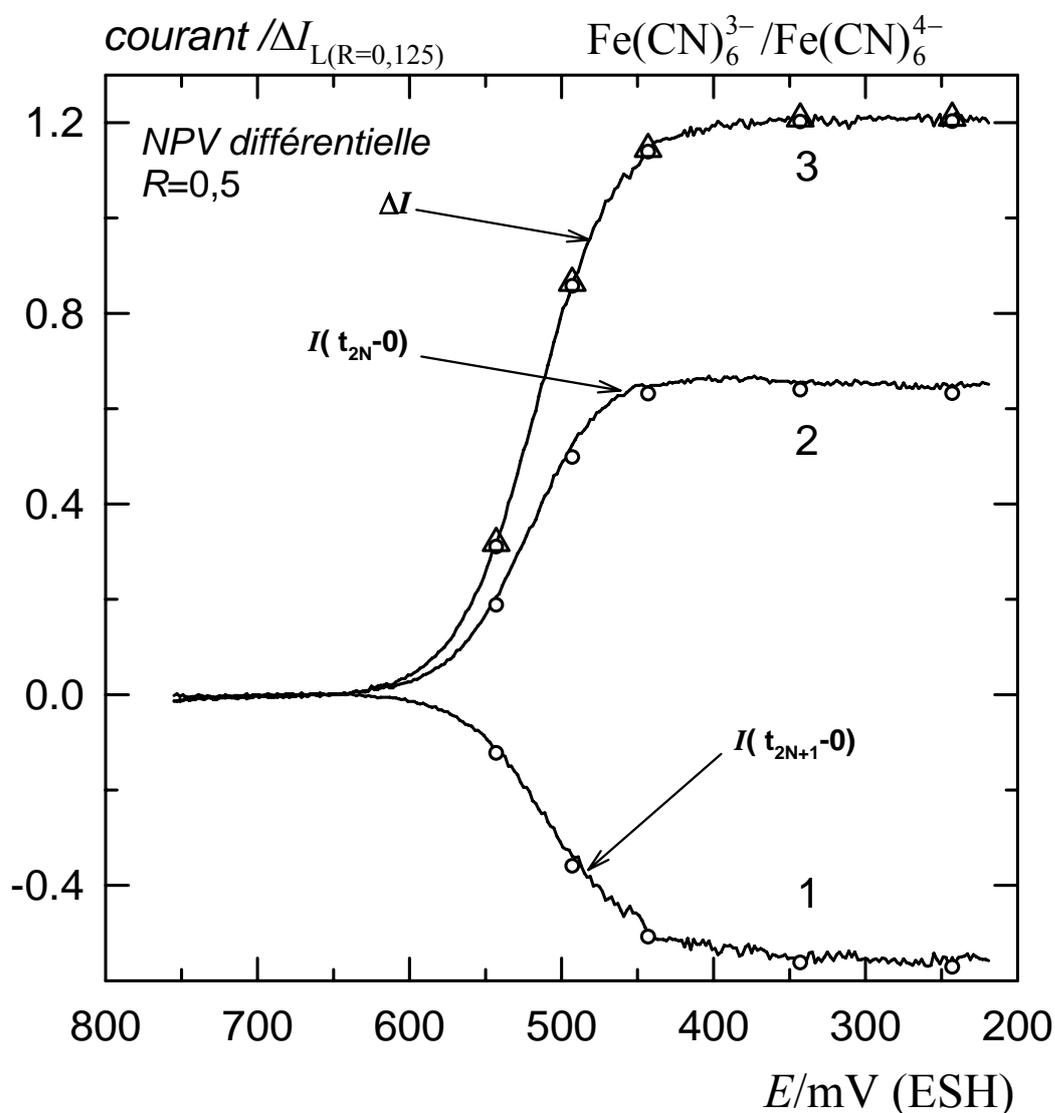
Les courbes présentées sur la **Figure 16** ont été obtenues en NPV différentielle avec $R=0,5$ et ont été normalisées par rapport au courant limite d'une NPV différentielle réalisée avec $R=0,125$ ($-5,5$ μ A). Pour ce rapport, le courant limite est pratiquement égal à celui de la NPP correspondante dans les mêmes conditions expérimentales. La courbe 1 correspond au courant recueilli pendant les impulsions de durée u (courant d'oxydation), la courbe 2 à celui recueilli pendant les impulsions de durée v (courant de réduction) et la courbe 3 au courant différentiel. Les cercles représentent les points calculés d'après l'équation exacte (34). Les points représentés par des triangles sur la courbe différentielle 3 ont été calculés à partir de la relation approchée (75). Ces résultats montrent l'excellente coïncidence du modèle théorique avec l'expérience et en particulier la validité de la formule approchée (75) où $-\sqrt{PU_\infty}$ est égal à 1,21.

Figure 15



Vagues de $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ $2 \cdot 10^{-3}$ M dans NH_4Cl 3 M à 25°C sur une électrode plane de platine de surface 0,8 mm². Vague 1=RPV différentielle ($E_1=205$ mV/ESH), vague 2=NPV différentielle ($E_1=755$ mV/ESH). Autres conditions : $|\Delta E_s|=2$ mV et $u=v=200$ ms.

Figure 16



Courbes en NPV($R=0,5$) de $K_3Fe(CN)_6$ $2 \cdot 10^{-3}$ M dans NH_4Cl 3 M à $25^\circ C$ sur une électrode plane de platine de surface $0,8 \text{ mm}^2$. Les courbes ont été normalisées par rapport au courant limite d'une NPV réalisée avec $R=0,125$ ($-5,5 \mu A$).
 Courbe 1 : $I(t_{2N+1}-0)$, courbe 2 : $I(t_{2N}-0)$, courbe 3 : $\Delta I = I(t_{2N}-0) - I(t_{2N+1}-0)$.
 Autres conditions : $\Delta E_s = -2 \text{ mV}$ et $u=v=200 \text{ ms}$, $E_l = 755 \text{ mV/ESH}$.

1.5. Appendice : Traitement simplifié de la DPP destiné à l'enseignement [A6]

Le concept de la couche de diffusion à l'interface électrode-solution fournit un moyen simple pour établir l'expression du courant en DPP sans résoudre les équations aux dérivées partielles de diffusion.

1.5.1 Relations de base

Le modèle de la couche de diffusion, où le profil de concentration près de l'électrode est linéarisé, n'est pas restreint aux seules méthodes stationnaires. Il peut être utilisé en régime transitoire afin d'établir l'expression du courant sous contrôle diffusionnel.

La variation de la concentration c_O en fonction de la distance x à partir de la surface d'une électrode plane est montrée sur la **Figure A1**. La tangente à cette courbe à $x=0$ coupe la droite $c_O=c_O^*$ à la distance $x=\delta_O$ qui représente l'épaisseur de la couche de diffusion de l'espèce Ox.

Si :

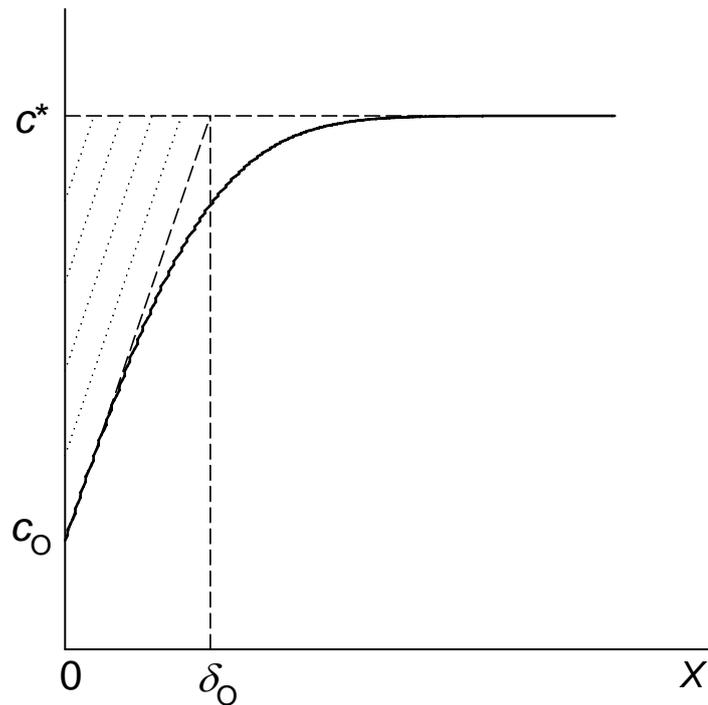
$$\Delta c = c_O^* - c(0,t) \quad (\text{A1})$$

le flux de Ox, J_O , à la surface de l'électrode, d'aire A , est donné par :

$$J_O = \frac{dN}{A dt} = -D \frac{\Delta c}{\delta_O} \quad (\text{A2})$$

où dN est le nombre de moles qui diffusent à travers l'aire A dans un intervalle de temps infinitésimal dt .

Figure A1



1.5.2. Calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion

La diminution du nombre de moles de Ox, N , contenues dans le volume $A\delta_0$ au temps t est égale au nombre de moles transformées à la surface de l'électrode, c'est-à-dire :

$$N = A \int_0^{\delta_0} \left(\Delta c - \frac{\Delta c}{\delta} x \right) dx = \frac{1}{2} A \Delta c \delta_0 \quad (\text{A3})$$

Par conséquent, N est proportionnel à l'aire du triangle hachuré sur la **Figure A1**
Par différentiation de l'expression (A3), on obtient :

$$dN = \frac{1}{2} A \Delta c d\delta_0 \quad (\text{A4})$$

A partir des équations (A2) et (A4), il vient :

$$D_o \int_0^t dt = \frac{1}{2} \int_0^{\delta_o} \delta_o d\delta_o \quad (\text{A5})$$

d'où :

$$\delta_o = \sqrt{4D_o t} \quad (\text{A6})$$

alors que la résolution des équations de diffusion conduit pour les épaisseurs de couches de diffusion de Ox et de Red à :

$$\delta_o = \sqrt{\pi D_o t} \quad (\text{A7})$$

et

$$\delta_R = \sqrt{\pi D_R t} \quad (\text{A8})$$

1.5.3. Calcul des concentrations à $x=0$

Dans le cas d'une réaction électrochimique réversible, les concentrations à l'interface électrode-solution obéissent à la loi de Nernst :

$$x = 0, \quad t > 0 \quad \frac{c_O}{c_R} = \lambda \quad (\text{A9})$$

où

$$\lambda = \exp\left(\frac{nF(E - E^0)}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{A10})$$

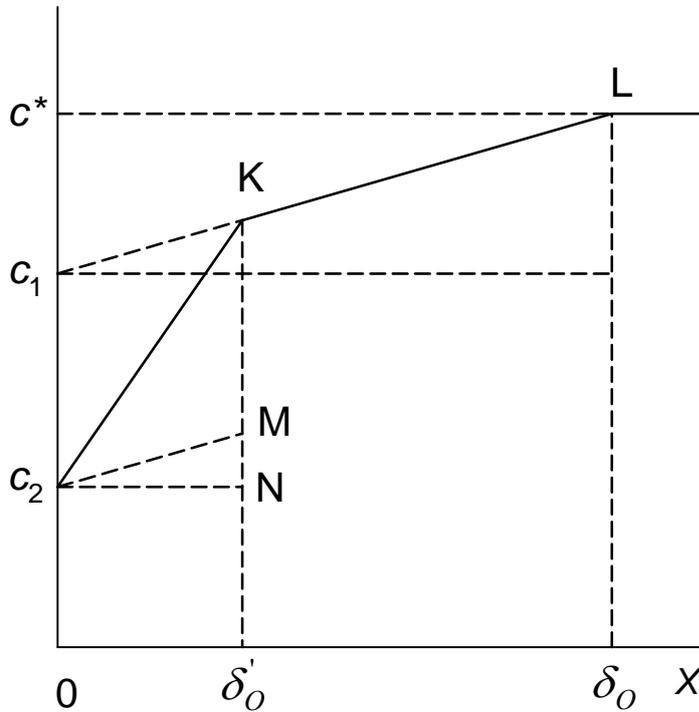
Compte tenu du fait que les flux de Ox et de Red sont opposés et à partir des expressions (A7) et (A8), on a :

$$\sqrt{D_O}c_O(0,t) + \sqrt{D_R}c_R(0,t) = \sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^* \quad (\text{A11})$$

Les expressions (A9) et (A11) permettent le calcul des concentrations $c_O(0,t)$ et $c_R(0,t)$.

1.5.4. Expression du courant en DPP

Figure A2



Au potentiel E_1 dans l'intervalle $[0, t_1[$ la concentration de Ox à $x=0$ est notée c_1 et au potentiel $E_1+\Delta E$ dans l'intervalle $]t_1, t]$, c_2 . Le saut de potentiel au temps t_1 n'affecte le profil de concentration de Ox, observé au temps t que sur une courte distance $\delta'_o < \delta_o$ où δ_o est l'épaisseur de la couche de diffusion. Au-delà de cette distance δ'_o , le profil de concentration est conditionné par la propagation de la perturbation initiale de la concentration dans l'intervalle $[0, t]$.

La pente du premier segment c_2K correspond au courant total I observé au temps t tandis que la pente du second segment KL correspond à la composante polarographique I_{DC} du courant I . Ce courant I_{DC} aurait pu être observé au temps t si le saut de potentiel n'avait pas eu lieu à t_1 .

Sur la **Figure A2**, la droite c_2M a été tracée parallèle à la droite c_1L . La construction graphique montre clairement que :

$$\frac{(NK)}{\delta'_o} = \frac{(NM)}{\delta'_o} + \frac{(MK)}{\delta'_o} = \frac{c_o^* - c_1}{\delta_o} + \frac{c_1 - c_2}{\delta'_o} \quad (\text{A12})$$

D'autre part, comme c_1 et c_2 ont des valeurs constantes, δ'_o correspond formellement à l'épaisseur d'une couche de diffusion qui varie en fonction de $\Delta t = t - t_1$ c'est-à-dire $\delta'_o = \sqrt{\pi D_o \Delta t}$. Par conséquent, le courant I au temps t est donné par :

$$I = -nFA\sqrt{D_o/\pi} \left(\frac{c_o^* - c_1}{\sqrt{t}} + \frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\Delta t}} \right) \quad (\text{A13})$$

Dans cette expression, le premier terme représente la composante polarographique I_{DC} au temps t et le second celui induit par le saut de potentiel. Par conséquent, le courant différentiel de la DPP, ΔI , lorsque $\Delta t \ll t_1$, est :

$$\Delta I = I(t) - I_{DC}(t) = -nFA\sqrt{D_O}/\pi \left(\frac{c_1 - c_2}{\sqrt{\Delta t}} \right) \quad (\text{A14})$$

Le calcul de c_1 et de c_2 à partir des équations (A9) et (A11) conduit à l'expression suivante pour ΔI :

$$\Delta I = \frac{nFA(\sqrt{D_O}c_O^* + \sqrt{D_R}c_R^*)}{\sqrt{\pi\Delta t}} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_1} - \frac{1}{1 + \sqrt{D_O/D_R}\lambda_1\xi} \right) \quad (\text{A15})$$

Cette expression obtenue par un raisonnement simple est identique à l'expression (46).

2. REACTIONS REVERSIBLES SUR ELECTRODE SPHERIQUE [A13]

2.1. Introduction

Les premières études concernant les voltamétries sur l'électrode sphérique [B29-B34] ont été développées pour tenir compte de l'électrode à goutte de mercure en expansion ou stationnaire. Au moment de la mesure, le rayon de cette électrode, r_0 , est habituellement compris entre 0,3 et 0,5 mm.

Comme l'électrode à goutte de mercure stationnaire (SMDE) est indispensable pour des mesures de précision, les études concernant les polarographies avec ou sans amalgamation restent d'actualité.

Pour des réactions électrochimiques réversibles simples, avec les deux espèces solubles en solution ayant les mêmes coefficients de diffusion, une solution générale applicable à toute voltamétrie a été proposée [A13]. Cette solution prend aussi en compte la réponse stationnaire obtenue sur microélectrode.

Dans cette partie, il sera question de l'électrode sphérique de rayon constant r_0 .

Soit c la concentration de l'espèce Ox ou Red et D son coefficient de diffusion supposé constant. En coordonnées sphériques avec comme pôle le centre de la sphère, l'équation de la diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (81)$$

Les remarques suivantes sont faites :

a) L'équation (81) peut être adimensionnalisée à l'aide des paramètres c/c^* , t/t_c , où t_c représente le temps caractéristique de la méthode, et $r/\sqrt{Dt_c}$. Etant donné

que le courant est proportionnel à valeur de la dérivée $\partial c/\partial r$ à $r=r_0$, l'influence de la sphéricité sur le courant se révèle par le paramètre $r_0/\sqrt{Dt_c}$.

b) Posant

$$u = cr \quad (82)$$

l'équation (81) devient :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \quad (83)$$

Cette équation a la même forme que celle de la diffusion unidimensionnelle. Par conséquent, la solution de nombreux problèmes dans le cas de la diffusion à symétrie sphérique peut se déduire facilement à partir de celle établie pour une diffusion à travers un plan stationnaire.

c) Si l'on considère le modèle de l'électrode plane et une diffusion semi-infinie des espèces Ox et red, à cause de la symétrie des couches de diffusion, l'expression du courant est la même que Red soit soluble ou non dans le mercure [B29].

d) Lorsque l'espèce Red est soluble dans le mercure, le courant pourrait être aussi affecté par le volume fini de la goutte de mercure (diffusion bornée pour l'espèce Red).

2.2. Formulation du problème

Avec la convention du courant de réduction négatif, on a :

$$r = r_0, t \geq 0 \quad \frac{I}{nFA} = -D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial r} \right) = \pm D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial r} \right) \quad (84)$$

Les flux de diffusion des espèces Ox et Red sont égaux quand Red est soluble dans le mercure. D'autre part, en prenant $c_R^* = 0$, on a

$$r \geq r_0, t = 0 \quad c_O = c_O^* \quad \text{soit} \quad u_O = c_O^* r \quad (85)$$

$$r \rightarrow +\infty, t \geq 0 \quad c_O = c_O^* \quad \text{soit} \quad u_O = c_O^* r \quad (86)$$

a) Red soluble en solution

$$r \geq r_0, t = 0 \quad c_R = 0 \quad \text{soit} \quad u_R = 0 \quad (87)$$

$$r \rightarrow +\infty, t \geq 0 \quad c_R = 0 \quad \text{soit} \quad u_R = 0 \quad (88)$$

b) Red soluble dans le mercure

Si Red est soluble dans le mercure, le domaine de définition de c_R est $[0, r_0[$ et la condition (87) devient :

$$0 \leq r < r_0, t = 0 \quad c_R = 0 \quad \text{soit} \quad u_R = 0 \quad (89)$$

La condition (88) doit être aussi remplacée par :

$$r = 0, \quad t \geq 0 \quad c_R \text{ fini soit } u_R = 0 \quad (90)$$

2.2.1. Expressions de $c_O(r_0, t)$ et de $c_R(r_0, t)$

Par transformation de Laplace de $c(r, t)$ par rapport à t :

$$L(c(t))(p) = \int_0^{\infty} c(t) \exp(-pt) dt \quad (91)$$

à partir de l'équation (83), de la relation (82) et des conditions (84)-(90), on trouve :

a) L'expression de $c_O(r_0, t)$:

$$c_O(r_0, t) = \frac{1}{nFA} \int_0^t I(u) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_O(t-u)}} - \frac{F(\sqrt{D_O(t-u)}/r_0)}{r_0} \right) du + c_O^* \quad (92)$$

avec

$$F(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \quad (93)$$

b) L'expression de $c_R(r_0, t)$ lorsque Red est soluble en solution

$$c_R(r_0, t) = -\frac{1}{nFA} \int_0^t I(u) \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\pi D_O(t-u)}} - \frac{F(\sqrt{D_O(t-u)}/r_0)}{r_0} \right) du \quad (94)$$

avec

$$\gamma = \sqrt{D_O/D_R} \quad (95)$$

c) L'expression de $c_R(r_0, t)$ lorsque Red est soluble dans le mercure

$$c_R(r_0, t) = -\frac{1}{nFAD_R} \int_0^t I(u)g(t-u)du \quad (96)$$

avec

$$L(g(t))(p) = \frac{r_0}{r_0\sqrt{p/D_R} \coth(r_0\sqrt{p/D_R}) - 1} \quad (97)$$

Pour un système réversible, c_O et c_R à $r=r_0$ sont liés par la loi de Nernst :

$$c_O/c_R = \lambda(t) \quad (98)$$

2.2.2. Volume fini de l'électrode

Dans l'hypothèse où les effets du volume fini et de la courbure de l'électrode peuvent être dissociés, en posant $r_0=+\infty$, l'expression (97) devient :

$$L(g(t))(p) = \frac{1}{\sqrt{p/D_R} \coth(l\sqrt{p/D_R})} \quad (99)$$

l représente l'épaisseur de l'électrode plane équivalente au rayon r_0 de l'électrode à goutte de mercure. Par développement en série de $(1 \pm x)^{-1}$ limité au deux premiers termes :

$$(1 \pm x)^{-1} \sim 1 \mp x + x^2 \mp \dots \quad |x| < 1 \quad (100)$$

on obtient :

$$L(g(t))(p) = \sqrt{D_R/p} \left(1 - 2 \exp\left(-2l\sqrt{p/D_R}\right) \right) \quad (101)$$

d'où

$$g(t) = \sqrt{D_R/\pi t} \left(1 - 2 \exp\left(-l^2 / D_R t\right) \right) \quad (102)$$

Lorsque la diffusion peut être considérée comme étant semi-infinie, le facteur entre parenthèses contenant le terme exponentiel devient égal à 1. Si l'on admet pour ce facteur un écart de 1%, l'influence du volume fini de l'électrode devient négligeable dès lors que [B30] :

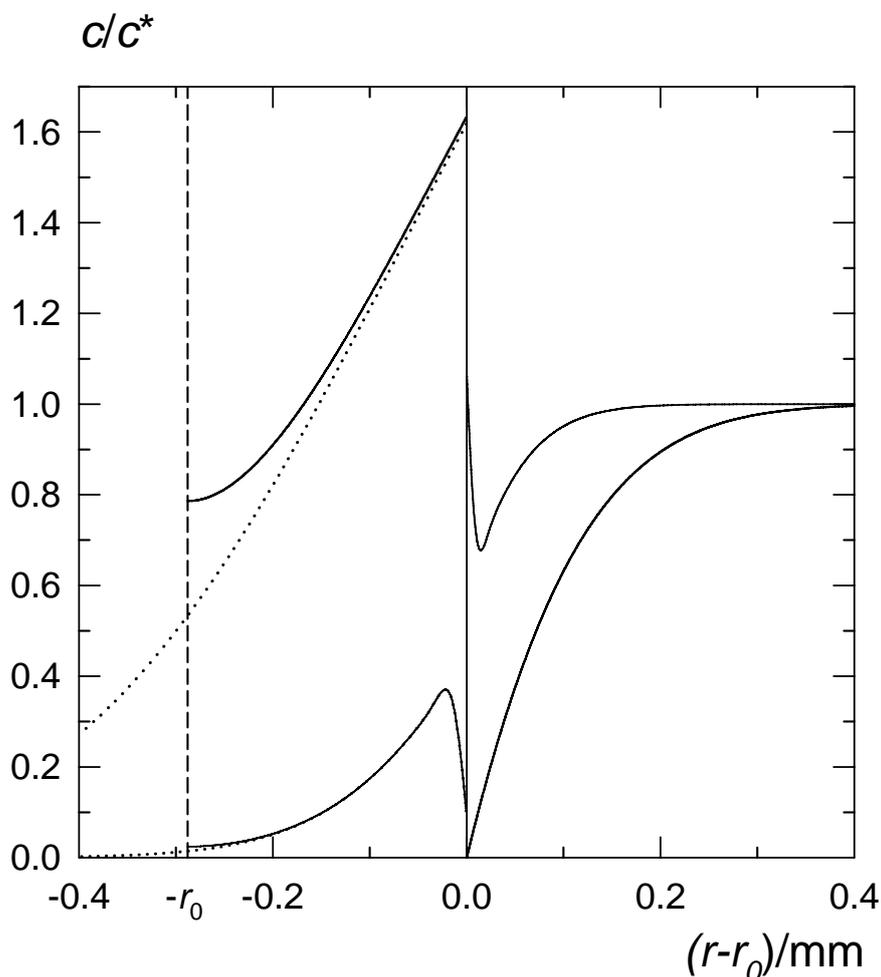
$$\frac{\sqrt{D_R t}}{r_0} < 0,44 \quad (103)$$

Dans la pratique ($r_0 > 0,25$ mm), cette condition est remplie pour des temps d'électrolyse inférieurs à 12 s. Par conséquent, le volume fini de l'électrode à goutte de mercure n'intervient pas en polarographie. D'autre part, il est à remarquer que pour des temps supérieurs à 12 s le transport de masse pourrait être globalement affecté à cause de la convection naturelle dans la solution de Ox.

Dans le cas des voltamétries multi-impulsionnelles sur goutte de mercure, les courants individuels correspondent à une couche de diffusion courte même si le temps d'électrolyse peut atteindre des valeurs relativement élevées (de l'ordre de 20 s au potentiel de pic de la SWV). Par conséquent, *a priori*, le volume fini de l'électrode ne doit pas influencer la réponse.

Ceci a été vérifié par simulation numérique. Les profils de concentrations de Ox et de Red présentés sur la **Figure 17** ont été calculés dans le cas de la

Figure 17



SWV en utilisant les coefficients de diffusion de Cd(II) dans KCl 0,1 M, $D_O=0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et de Cd dans le mercure $D_R=1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\gamma=0,67$) (voir page 78). Les conditions sont : $\Delta E_s=-1 \text{ mV}$, $\Delta E=-60 \text{ mV}$, $\Delta t=50 \text{ ms}$ et $r_0=0,029 \text{ cm}$ qui correspond au rayon de la plus petite goutte de l'électrode PAR A 303.

Les profils de Cd(II) ($r-r_0>0$) et de Cd ($r-r_0<0$) ont été calculés pour deux valeurs du potentiel E_{2N+1} (potentiel de la marche de l'escalier de potentiel) qui correspondent au pic de la courbe différentielle et au palier de diffusion polarographique (pied de la courbe différentielle) pour un échantillonnage effectué vers la fin de l'impulsion.

Les calculs ont été effectués pour une diffusion sphérique par la méthode explicite des différences finies avec l'hypothèse que la diffusion de l'espèce Ox est semi-infinie à tout temps et que la diffusion de l'espèce Red s'arrête au centre de la sphère, $(\partial c_R / \partial r)_{r=0} = 0$, (courbes en trait plein). Sur la même figure, des profils fictifs (courbe en pointillés) ont été tracés sans tenir compte de la condition $(\partial c_R / \partial r)_{r=0} = 0$ ce qui revient à considérer la courbure de l'électrode tout en négligeant son volume fini. Dans les deux cas, les profils de Ox dans la solution coïncident à la précision graphique, ce qui montre que le courant n'est pas affecté par le volume fini de l'électrode.

2.2.3. Effet de la sphéricité de la goutte de mercure

Lorsque l'espèce Red est soluble dans le mercure l'effet de sphéricité de la goutte de mercure peut être spectaculaire surtout lorsque la réaction électrochimique procède dans le sens de l'oxydation. En voltamétrie cyclique avec une goutte de 1 mm^2 ($r_0 = 0,28 \text{ mm}$) et une vitesse de balayage de 40 mV s^{-1} , le pic d'oxydation est environ 2 fois supérieur à celui de réduction. Bien entendu, l'effet de sphéricité de l'électrode s'atténue lorsque à la fois le temps d'observation diminue et le rayon de la goutte de mercure augmente. Dans les conditions de la diffusion semi-infinie, à partir des expressions (94), (96) et (97), où $\coth(r_0 \sqrt{p/D_R})$ devient égal à 1, $c_R(0,t)$ se met sous la forme :

$$c_R(r_0, t) = -\frac{1}{nFA} \int_0^t I(u) \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\pi D_O(t-u)}} \mp \frac{F(\pm \sqrt{D_O(t-u)}/r_0)}{r_0} \right) du \quad (104)$$

Dans le deuxième terme de cette expression le signe supérieur correspond au cas où Red est soluble en solution et le signe inférieur au cas où Red est soluble dans le mercure. Les expressions (92), (104) et (98) montrent que le courant I est solution de l'équation intégrale suivante :

$$\int_0^t I(u) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_o(t-u)}} - \frac{F(\sqrt{D_o(t-u)}/r_0)}{r_0} \right) du + \lambda \int_0^t I(u) \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\pi D_o(t-u)}} \mp \frac{F(\pm\sqrt{D_o(t-u)}/r_0)}{r_0} \right) du + nFAc_o^* = 0 \quad (105)$$

2.3. Solutions exactes

2.3.1. Courant limite en polarographie et en NPP

Dans le cas de la polarographie et de la NPP sur SMDE, la solution exacte de l'équation (105) lorsque $c_o(r_0, t)$ tend vers 0 au palier de diffusion est [B31] :

$$E \rightarrow -\infty \quad -\frac{I}{nFASc_o^*D_o} = \frac{1}{\sqrt{\pi D_o t}} + \frac{1}{r_0} \quad (106)$$

Cette expression peut être directement obtenue à partir des expressions (92) et (84).

2.3.2. Expression générale du courant pour toute voltamétrie impulsionnelle dans le cas d'espèces redox solubles en solution ayant des coefficients de diffusion égaux

Pour les voltamétries impulsionnelles, la solution exacte de l'équation (105) peut être établie seulement lorsque les espèces Ox et Red sont solubles en solution et possèdent des coefficients de diffusion égaux, ce qui dans la plupart des cas est la réalité physique. Si k est le nombre de sauts de potentiel qui ont lieu aux temps t_i+0 , $i=1, \dots, k$, en utilisant les mêmes notations et définitions que dans la partie IV) 1., l'expression du courant est [B14, A13] :

$t > t_k$

$$\frac{I}{nFA\sqrt{D}} = \frac{\mu_1}{\sqrt{\pi t}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^k \frac{\mu_{j+1} - \mu_j}{\sqrt{t - t_j}} + \frac{\sqrt{D}\mu_{k+1}}{r_0} \quad (107)$$

Lorsque l'espèce Ox est initialement seule présente en solution, l'expression précédente devient :

$t > t_k$

$$\frac{-I}{nFAc^*\sqrt{D}} = \frac{1}{(1 + \lambda_1)\sqrt{\pi t}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^k \left(\frac{1}{1 + \lambda_{j+1}} - \frac{1}{1 + \lambda_j} \right) \frac{1}{\sqrt{t - t_j}} + \frac{\sqrt{D}}{(1 + \lambda_{k+1})r_0} \quad (108)$$

où :

$$\begin{array}{llll} 0 \leq t < t_1 & E = E_1 & \lambda = \lambda_1 & \mu = \mu_1 \\ t_{i-1} \leq t < t_i & E = E_i & \lambda = \lambda_i & \mu = \mu_i \\ t_k < t & E = E_{k+1} & \lambda = \lambda_{k+1} & \mu = \mu_{k+1} \end{array} \quad (109)$$

La comparaison de la formule (107) avec la formule (10) montre que l'influence de la sphéricité intervient par un terme proportionnel à $1/r_0$ qui dépend du dernier potentiel appliqué à l'électrode.

Dans le cas des voltamétries impulsionnelles différentielles, le courant $\Delta I = I(t_{2N} - 0) - I(t_{2N+1} - 0)$ est donné par la formule générale suivante :

$$\Delta I = nFA\sqrt{D}(c_O^* + c_R^*) \left[\sqrt{P}(W_{2N-1} - W_{2N} + S_{2N-1} - S_{2N}) - \frac{\sqrt{D}\phi'_N}{r_0} \right] \quad (110)$$

Si l'on note d l'écart relatif du courant sur l'électrode à goutte de mercure stationnaire par rapport au courant sur l'électrode plane, compte tenu des équations (10), (107), (34) et (110), on trouve les expressions ci-dessous.

NPP, RPP, DPP et modes intermédiaires :

$$d = \sqrt{\pi D \Delta t} / r_0 \quad (111)$$

SWV, NPV différentiel et modes intermédiaires différentiels avec $R=0,5$:

$$d = \sqrt{\pi D \Delta t} / 1,2 r_0 \quad (112)$$

En **DSV** où la différence de deux courants à chaque marche d'un escalier de potentiel est considérée, la correction de sphéricité est nulle.

2.3.2.1. Courant stationnaire sur microélectrode

L'expression du courant stationnaire sur microélectrode est donnée par le terme en $1/r_0$ de l'expression (107). Le courant est par conséquent indépendant de la forme du signal appliqué à l'électrode. Pour les méthodes différentielles, le courant est donné par le terme $1/r_0$ de l'expression (110).

2.4. Solutions approchées pour les polarographies impulsionnelles

Des solutions approchées pour l'équation (105) qui introduisent des corrections du premier ou du second ordre par rapport au courant sur l'électrode plane ont été présentées pour la polarographie [B31, B32] et pour les polarographies mono-impulsionnelles [B33, B34]. Compte tenu du développement présenté dans ces publications, la solution suivante a pu être

établie pour toute polarographie mono-impulsionnelle avec ou sans formation d'amalgame :

$$t < t_1$$

$$-\frac{I}{nFAc_o^*D_o} = \frac{1}{(1+\gamma\lambda_1)\sqrt{\pi D_o t}} + \frac{1 \pm \lambda_1}{(1+\gamma\lambda_1)^2 r_0} - \frac{2\lambda_1(1 \mp \gamma)^2 \sqrt{D_o t}}{(1+\gamma\lambda_1)^3 r_0^2} \quad (113)$$

$$t > t_1$$

$$\begin{aligned} -\frac{I}{nFAc_o^*D_o} &= \frac{1}{(1+\gamma\lambda_1)\sqrt{\pi D_o t}} + \left(\frac{1}{1+\gamma\lambda_2} - \frac{1}{1+\gamma\lambda_1} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi D_o \Delta t}} \\ &+ \frac{1}{r_0} \left[\frac{1 \pm \lambda_2}{(1+\gamma\lambda_2)^2} + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)(\gamma \mp 1)}{(1+\gamma\lambda_1)^2(1+\gamma\lambda_2)} \left(1 - \frac{2}{\pi} \left(\arctan \sqrt{\Delta t/t_1} + \sqrt{t_1/\Delta t} \right) \right) \right] \\ &+ \frac{2\sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi}\gamma(1+\gamma\lambda_1)^2 r_0^2} \left\{ -\frac{\lambda_1(1 \mp \gamma)^2 \sqrt{t}}{1+\gamma\lambda_1} + (1 \mp \gamma)^2 \left(\frac{\lambda_1}{1+\gamma\lambda_1} - \frac{\lambda_2(1+\gamma\lambda_1)^2}{(1+\gamma\lambda_2)^3} \right) \sqrt{\Delta t} \right. \\ &\left. + \frac{(1 \mp \gamma)\gamma(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 \pm 1)}{(1+\gamma\lambda_2)^2} (\sqrt{\Delta t} - \sqrt{t}) + \left(\frac{(\pm\gamma - 1)(\lambda_2 \mp \gamma\lambda_1)}{1+\gamma\lambda_2} + \frac{\lambda_1(1 \mp \gamma)^2}{1+\gamma\lambda_1} \right) \frac{t_1}{2\sqrt{\Delta t}} \right\} \end{aligned} \quad (114)$$

2.4.1. Paramètres expérimentaux de quelques couples redox utilisés pour illustrer l'effet de sphéricité de la goutte de mercure

Dans les calculs, les paramètres expérimentaux à 25°C des couples redox réversibles suivants ont été utilisés :

- Cd(II)/Cd(Hg) dans KNO₃ 0,1 M, $n=2$, $D_o=7,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $\gamma=0,67$, [B31, B35].
- Tl(I)/Tl(Hg) dans KCl 0,1 M, $n=1$, $D_o=1,54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\gamma=1$.

Le coefficient de diffusion de Tl(I) a été calculé à partir des valeurs du courant limite de réduction sur une électrode à goutte de mercure tombante [B35] à l'aide de l'équation de Newman [B36]. Cette valeur est compatible avec les résultats de nos propres mesures en NPP. Pour le coefficient de diffusion du thallium métal dans le mercure, la valeur $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, donnée dans la référence [B37], a été utilisée.

- Eu(III)/Eu(II) dans KSCN 1 M, $n=1$, $D_0=5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\gamma=0,88$ [B38].

Dans les différents calculs, la valeur de $r_0=0,288 \text{ mm}$ a été utilisée. Ce rayon correspond à la goutte « small » générée par le dispositif SMDE PAR A303.

2.4.2. Evaluation de la précision des solutions littérales approchées

Dans le cas d'une réaction électrochimique simple, le courant pour toute voltamétrie peut être calculé numériquement avec une précision meilleure que 0,1%. En effet, par comparaison avec des solutions littérales exactes, il apparaît que dans certains cas il est possible d'atteindre 6 chiffres significatifs.

La solution numérique a été utilisée pour évaluer la précision des solutions approchées (113) et (114). Pour ce faire, les paramètres des systèmes Cd(II)/Cd(Hg) et Eu(III)/Eu(II), pour lequel les deux espèces sont solubles en solution et $\gamma \neq 1$, ont été utilisés. Tous les courants sont calculés à $t=t_1+\Delta t$ avec $t_1=1 \text{ s}$ et $\Delta t=0,05 \text{ s}$. Dans les tableaux, les valeurs entre parenthèses ne sont pas significatives car elles se situent dans la marge de l'erreur du calcul numérique.

Dans les **Tableaux 4 et 5a, 5b, 5c, 5d** l'écart relatif en pourcentage, d (%), entre les solutions formelles (équations (113) et (114)) et la solution numérique est présenté.

Dans le **Tableau 4**, la correction au 1^{er} ordre est prise en compte pour le calcul de d , tandis que dans les **Tableaux 5a, 5b, 5c, et 5d** la correction au second ordre est prise en compte. Il apparaît que la correction au premier ordre

introduit une erreur supérieure à l'incertitude expérimentale tandis que la correction au second ordre est tout à fait satisfaisante.

- **Correction au premier ordre, Tableau 4.**

Tableau 4
Système Cd(II)/Cd(Hg)

méthode	$2(E_1-E_{1/2})/mV$	d (%)	$2(E_2-E_{1/2})/mV$	d (%)
Polarographie	0	3,06	-	-
DPP	30	2,33	-30	0,35
RPP	-200	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0	-4,42

- **Correction au second ordre, Tableaux 5a, 5b, 5c et 5d.**

Tableau 5a

Polarographie impulsionnelle différentielle.			
Système Cd(II)/Cd(Hg)			
$2(E_1-E_{1/2})/mV$	d (%)	$2(E_2-E_{1/2})/mV$	d (%)
200	$-8,4 \cdot 10^{-2}$	140	$-1 \cdot 10^{-1}$
30	$-1,5 \cdot 10^{-1}$	-30	$(-2 \cdot 10^{-2})$
-200	$(1 \cdot 10^{-4})$	-260	$(-6 \cdot 10^{-4})$

Tableau 5b

Polarographie impulsionnelle différentielle.			
Système Eu(III)/Eu(II)			
$(E_1-E_{1/2})/mV$	d (%)	$(E_2-E_{1/2})/mV$	d (%)
200	$(2,5 \cdot 10^{-3})$	140	$(-5 \cdot 10^{-3})$
30	$(3,5 \cdot 10^{-3})$	-30	$(-8 \cdot 10^{-3})$
-200	$(-4 \cdot 10^{-4})$	-260	$(-4 \cdot 10^{-4})$

Tableau 5c

Polarographie impulsionnelle inverse			
Système Cd(II)/Cd(Hg)			
$2(E_1-E_{1/2})/mV$	d (%)	$2(E_2-E_{1/2})/mV$	d (%)
-200	$(1 \cdot 10^{-4})$	0	$-4 \cdot 10^{-1}$
-200	$(1 \cdot 10^{-4})$	200	$2,5 \cdot 10^{-1}$

Tableau 5d

Polarographie impulsionnelle inverse			
Système Eu(III)/Eu(II)			
$(E_1-E_{1/2})/mV$	d (%)	$(E_2-E_{1/2})/mV$	d (%)
-200	$(-4 \cdot 10^{-4})$	140	$-1,7 \cdot 10^{-2}$
-200	$(-4 \cdot 10^{-4})$	-260	$(9 \cdot 10^{-3})$

2.4.3 Polarographies impulsionnelles

En polarographie, l'écart relatif entre le courant obtenu sur l'électrode à goutte de mercure et le courant obtenu sur l'électrode plane dépend du potentiel ce qui implique une différence non négligeable entre le potentiel de demi-vague sur l'électrode à goutte de mercure et celui sur l'électrode plane notée, $\Delta E_{1/2}$.

Pour le rayon de la SMDE considéré ($r_0=0,288$ mm) et un temps de goutte de 3 s on a dans le cas du cadmium $d=28,6\%$ au palier de diffusion et $\Delta E_{1/2}=-8,7$ mV. Dans le cas du thallium, on trouve $d=41,8\%$ au palier de diffusion et $\Delta E_{1/2}=-19,2$ mV. D'autre part, l'analyse logarithmique du polarogramme sur l'électrode à goutte de mercure ($E=f(\log(I_L-I)/I)$) conduit, à cause de l'effet de sphéricité, à une droite de pente inférieure à $59,2/n$ mV à 25°C. Pour le thallium la pente est de 56,0 mV.

Pour le courant de la NPP, l'équation (113) s'applique en changeant λ_1 par λ_2 et t par Δt . En NPP, l'effet de sphéricité est relativement faible tandis

qu'en RPP il est très prononcé. Pour les deux méthodes, l'écart d varie très peu en fonction de la valeur du saut de potentiel. Il s'ensuit que $E_{1/2}$ n'est pratiquement pas affecté par la sphéricité de la goutte de mercure. Dans le cas du thallium, on a au palier de diffusion $d=3,4\%$ en NPP et $d=59,7\%$ en RPP. Pour les 2 méthodes $\Delta E_{1/2}=-1,7$ mV.

Pour le courant limite de la RPP, une expression compliquée a été proposée [B39]. L'expression de ce courant limite mesuré à partir du pied du polarogramme peut être obtenue en soustrayant l'équation (106) de l'équation (114) où $\lambda_1=0$ et $\lambda_2=+\infty$. Ainsi, on trouve :

$$\frac{I_L}{nFAc_o^*D_o} = \frac{1}{\sqrt{\pi D_o \Delta t}} - \frac{1}{r_o} \left\{ \frac{\gamma \mp 1}{\gamma} \left[1 - \frac{2}{\pi} \left(\arctan \sqrt{\Delta t/t_1} + \sqrt{t_1/\Delta t} \right) \right] - 1 \right\} - \frac{2\sqrt{D_o}(1 \mp \gamma)}{\sqrt{\pi} \gamma^2 r_o^2} \left(\sqrt{t} - \sqrt{\Delta t} - \frac{t_1}{2\sqrt{\Delta t}} \right)$$

(115)

En DPP, l'influence de la sphéricité de l'électrode sur le courant de pic est considérable lorsqu'il y a formation d'amalgame. Pour une impulsion d'amplitude $|\Delta E|$ donnée, le pic d'oxydation ($\Delta E > 0$) est supérieur à celui de réduction ($\Delta E < 0$).

Dans le cas du thallium, avec $t_1=1$ s, $\Delta t=50$ ms et $r_o=0,288$ mm, pour $\Delta E=-80$ mV, l'écart relatif d (%) pour les courants de pic vaut 9,1 % et pour $\Delta E=80$ mV, 26,4 %. L'effet de sphéricité augmente avec l'augmentation de t_1 et de ΔE en valeur algébrique. Par conséquent, en dehors de la taille de l'électrode, le choix d'un temps t_1 court et de sauts de potentiel négatifs d'amplitude relativement grande minimise l'influence de la sphéricité.

2.4.4. Voltamétries multi-impulsionnelles

L'étude de la SWV et de la NPV dans le cas de la formation d'amalgame a été effectuée par simulation numérique. Les calculs montrent que l'effet de la sphéricité augmente lorsque à la fois les coefficients de diffusion D_O et D_R augmentent. Ainsi, il est environ 20% plus important avec le couple Tl(I)/Tl(Hg) qu'avec le couple Cd(II)/Cd(Hg). Les résultats présentés concernent les systèmes Tl(I)/Tl(Hg) dans KCl 0,1 M.

2.4.4.1. SWV

En dehors de quelques considérations d'ordre général [B40] il n'existe pas d'étude systématique sur le comportement de la SWV dans le cas de la formation d'amalgame.

Le calcul numérique a permis d'examiner l'influence de la sphéricité de la goutte de mercure sur la hauteur et sur le potentiel de pic en fonction de l'amplitude de l'impulsion $|\Delta E|$ de la durée de l'impulsion Δt et de l'incrément de l'escalier de potentiel $|\Delta E_s|$.

Les courants de pic et les surtensions de pic ont été déterminés par interpolation polynômiale des points isolés obtenus à chaque marche de l'escalier de potentiel. Dans les tableaux suivants, l'écart d (%) du courant de pic sur l'électrode à goutte de mercure par rapport au courant de pic sur l'électrode plane ainsi que la différence, ΔE_p , entre les potentiels de pic entre les deux électrodes sont présentés.

Le **Tableau 6** montre que l'écart d (%) augmente avec l'augmentation de l'amplitude de l'impulsion ΔE . Les résultats sont obtenus avec $\Delta t=20$ ms, $\Delta E_s=-2$ mV ce qui correspond à une vitesse de balayage, $\Delta E_s/2\Delta t$, de 50 mV s⁻¹.

Tableau 6

$-n\Delta E/\text{mV}$	d (%)	$-\Delta E_p/\text{mV}$
10	12,6	4,5
20	12,8	4,5
60	14,0	5,2
90	15,1	6,2

Les écarts présentés dans les **Tableaux 7 et 8** sont obtenus avec $n\Delta E = -90$ mV. Le **Tableau 7** montre que dans les domaines habituels de variation de Δt et de ΔE_s , l'effet de la sphéricité varie peu lorsque la vitesse de balayage $\Delta E_s/2\Delta t$ reste constante (100 mV s^{-1}). Ainsi, cette vitesse de balayage peut être considérée comme une variable indépendante.

Tableau 7

$\Delta t/\text{ms}$	$-\Delta E_s/\text{mV}$	d (%)	$-\Delta E_p/\text{mV}$
5	1	10,7	4,2
10	2	10,9	4,4
20	4	11,1	4,6
40	8	11,6	5,0

Le **Tableau 8** montre que l'effet de sphéricité diminue lorsque la vitesse de balayage augmente et devient du même ordre de grandeur que l'incertitude expérimentale pour la vitesse de 1 V s^{-1} .

Tableau 8

Vitesse/(mV s ⁻¹)	Δt /ms	$-\Delta E_s$ /mV	d (%)	$-\Delta E_p$ /mV
25	20	1	21,9	8,1
50	20	2	15,1	6,2
100	20	4	11,1	4,6
200	10	4	7,8	3,3
500	4	4	4,9	2,1
1000	2	4	3,5	1,5

2.4.4.2. Résultats expérimentaux (non publiés)

Les résultats qui sont présentés ci-dessous ont été obtenus avec une solution de Tl(I) $2,5 \cdot 10^{-4}$ M dans KCl 0,1 M et une SMDE de rayon 0,288 mm. A partir du courant limite trouvé en NPP, la constante $F A c_o^* \sqrt{D_o} = (0,99 \pm 0,02) \mu\text{A s}^{1/2}$ a été déterminée à l'aide de l'équation (106). Ceci permet le calcul avec une bonne précision du courant de pic en SWV ainsi que le courant limite en NPV sur une électrode plane de même surface à l'aide des équations (71) et (75). Ces courants sont indépendants de la valeur de D_R .

Les expériences en SWV ont été effectuées avec $\Delta t = 20$ ms et avec des faibles vitesses de balayage pour lesquelles l'effet de sphéricité sur le courant de pic est important. Dans le **Tableau 9** sont portés les écarts en pourcentage, d (%), entre les courants de pic sur SMDE et sur électrode plane trouvés à partir des résultats expérimentaux (colonne 3) et à partir de la simulation numérique (colonne 4). L'incertitude sur d (%) trouvée par l'expérience est de l'ordre de ± 3 %.

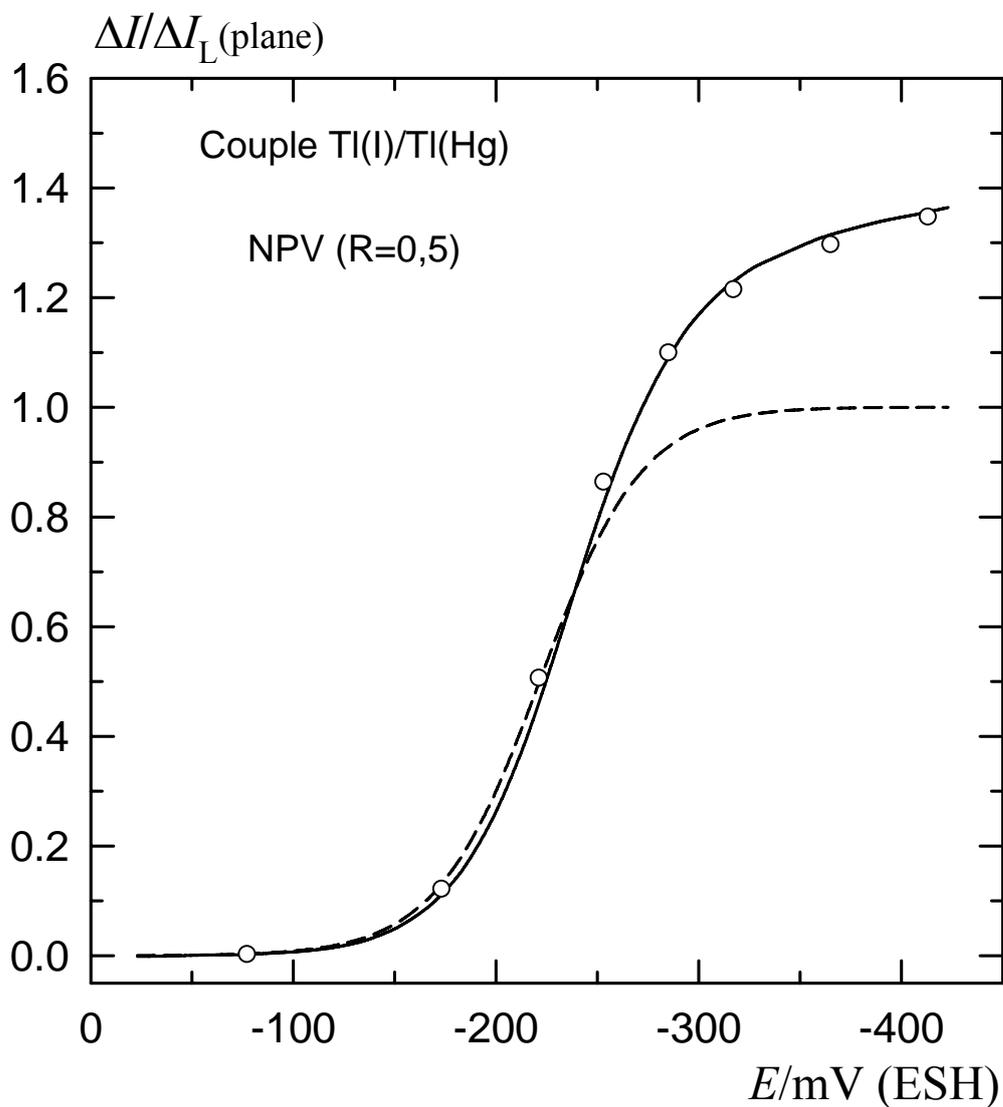
Tableau 9

Vitesse mV s^{-1}	$-\Delta I_p/\mu\text{A}$	d (%) expérimental	d (%) calculé
25	4,1	20,2	21,9
50	3,9	14,0	15,1
100	3,8	10,5	11,1

2.4.4.3. NPV différentielle

En NPV, l'influence de la sphéricité dans le cas de la formation d'amalgame augmente au fur et à mesure que la vague se développe d'autant plus que la vitesse de balayage est faible. Ceci implique l'absence d'un palier horizontal sur la courbe en NPV montrée sur la **figure 18**. Par conséquent, cette méthode ne peut se substituer à la NPP en cas d'amalgamation. Néanmoins, la **Figure 18** montre la justesse de l'analyse théorique. La courbe en trait plein a été obtenue par l'expérience avec $v=u=200$ ms et une vitesse de balayage de 40 mV s^{-1} . Les cercles représentent des points calculés numériquement et la courbe tiretée, le courant correspondant sur l'électrode plane calculé à partir de l'équation (73).

Figure 18



Courbe en NPV (trait plein) de TI(I) $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans KCl $0,1 \text{ M}$ sur SMDE de rayon $0,288 \text{ mm}$ à 25°C . Les points représentés par des cercles ont été obtenus par simulation numérique, la courbe tiretée correspond à l'électrode plane (Eq. (73)). Conditions expérimentales : $v=u=200 \text{ ms}$, vitesse de balayage 40 mV s^{-1} , $D_{\text{TI(I)}}=D_{\text{TI(Hg)}}=1,54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

V) CONTRÔLE DU COURANT PAR LA DIFFUSION ET PAR LE TRANSFERT DE CHARGE

1. POLAROGRAPHIES MONO-IMPULSIONNELLES

Dans cette partie, il sera essentiellement question de la NPP, RPP, DPP et de la SWV dans le cas d'une réaction électrochimique simple non réversible. Les relations présentées ont été développées dans le cadre du modèle de l'électrode plane stationnaire. L'influence de la sphéricité de la SMDE est aussi discutée.

1.1. Equation générale [A2]

Dans le cas d'un contrôle de la vitesse de la réaction électrochimique par la diffusion et par le transfert de charge, l'expression du courant n'est pas accessible pour un nombre de sauts potentiel quelconque. Néanmoins, pour les voltamétries où l'application du potentiel E_1 à $t=0$ est suivie d'un saut de potentiel à t_1 , une solution a été établie au sein de notre équipe [B9]. Récemment, une solution prenant en compte un saut de potentiel supplémentaire a été proposée [B41].

Le courant en fonction du temps est donné par :

$$0 \leq t < t_1$$

$$I(t) = -nFAk^0 m_1 F_1(t) \quad (116)$$

$t > t_1$

$$I(t) = -nFAk^0 m_1 \left\{ \left[\frac{m_2}{m_1} - \frac{s_2}{s_1} + \frac{s_2^2}{s_1(s_1 + s_2)} F_1(t_1) \right] F_2(\Delta t) + \frac{s_2}{s_1 + s_2} F_1(t) + \frac{k^0 s_2}{\sqrt{\pi}(s_1 + s_2)} [s_1 a_1(t) - s_2 a_2(t)] \right\} \quad (117)$$

Considérant que la loi de Butler-Volmer s'applique et que la somme des coefficients de transfert cathodique et anodique $\alpha_c + \alpha_a = 1$, $0 < \alpha_c < 1$, on définit :

$$s = \frac{\lambda^{-\alpha_c}}{\sqrt{D_O}} + \frac{\lambda^{1-\alpha_c}}{\sqrt{D_R}} \quad (118)$$

$$m = \lambda^{-\alpha_c} (c_O^* - c_R^* \lambda) \quad (119)$$

avec

$0 \leq t < t_1$:

$$\lambda = \lambda_1, \quad s = s_1, \quad m = m_1 \quad (120)$$

$t > t_1$:

$$\lambda = \lambda_2, \quad s = s_2, \quad m = m_2 \quad (121)$$

$$F_i(t) = \exp(k^0 s_i \sqrt{t})^2 \operatorname{erfc}(k^0 s_i \sqrt{t}) \quad (122)$$

$$\Delta t = t - t_1 \quad (123)$$

$$a_1(t) = \int_{t_1}^t \frac{F_1(u) du}{\sqrt{t-u}} \quad (124)$$

$$a_2(t) = \int_0^{t-t_1} \frac{F_2(u) du}{\sqrt{t-u}} \quad (125)$$

A partir de l'équation (117), l'expression du courant, juste après le saut de potentiel, $I(t_1+0)$, s'écrit :

$$I(t_1 + 0) = -nFAk^0 m_1 \left[\frac{m_2}{m_1} + \frac{s_2}{s_1} (F_1(t_1) - 1) \right] \quad (126)$$

1.1.1. Calcul de la fonction F [A12]

La fonction $F(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$, qui varie entre 1 et 0, admet à l'infini l'équivalent suivant :

$$F(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{\pi x}} \quad (127)$$

Néanmoins, pour $x > 7$, l'écart relatif entre $F(x)$ et son équivalent est inférieur à 1%.

La fonction $F(x)$ peut être calculée pour toute valeur de x avec la précision voulue en utilisant :

- Pour $x < 3$, le développement asymptotique de $F(x)$ obtenu par le développement en série de puissance de $\exp(x^2)$

$$F(x) \sim \exp(x^2) \left[1 - \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \left(1 + \sum_i S_i \right) \right] \quad (128)$$

avec

$$S_0 = -x^2 / 3 \quad (129)$$

et

$$\frac{S_i}{S_{i-1}} = -\frac{(2i+1)x^2}{(2i+3)(i+1)} \quad i > 0 \quad (130)$$

La 9^{ème} décimale est atteinte pour $i=23$.

• Pour $x \geq 3$, le développement en fractions continues de la fonction F est préférable :

$$\sqrt{\pi}F(x) \sim \frac{1}{x + \frac{1/2}{x + \frac{1}{x + \frac{3/2}{x + \frac{2}{x + \dots}}}}} \quad (131)$$

où :

$$\frac{1}{x + \frac{1/2}{x + \dots}} = \frac{1}{x + \frac{1/2}{x + \dots}}$$

La 9^{ème} décimale est atteinte au bout du 9^{ème} terme de ce développement.

1.1.2. Calcul des intégrales $a_i(t)$ [A7]

Les intégrales $a_1(t)$ et $a_2(t)$ peuvent être calculées exactement seulement pour $t_1=t/2$.

Compte tenu que :

$$\frac{d}{du} [F_i(u)F_i(t-u)] = \frac{k^0 s_i F_i(u) du}{\sqrt{\pi(t-u)}} - \frac{k^0 s_i F_i(t-u) du}{\sqrt{\pi u}} \quad i=1,2 \quad (132)$$

on a :

$$\int_{t_1}^t \frac{F_i(u) du}{\sqrt{t-u}} - \int_0^{t-t_1} \frac{F_i(u) du}{\sqrt{t-u}} = \frac{\sqrt{\pi}}{k^0 s_i} [F_i(t) - F_i(t_1)F_i(t-t_1)] \quad i=1,2 \quad (133)$$

De plus :

$$\int_0^t \frac{F_i(u) du}{\sqrt{t-u}} = \frac{\sqrt{\pi}}{k^0 s_i} [1 - F_i(t)] \quad (134)$$

A partir de (124), (125), (133) et (134), il vient :

$$a_1(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2k^0 s_1} [1 - F_1(t_1)F_1(t-t_1)] - \frac{1}{2} \int_{t-t_1}^{t_1} \frac{F_1(u) du}{\sqrt{t-u}} \quad (135)$$

$$a_2(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2k^0 s_2} [1 + F_2(t_1)F_2(t-t_1) - 2F_2(t)] - \frac{1}{2} \int_{t-t_1}^{t_1} \frac{F_2(u) du}{\sqrt{t-u}} \quad (136)$$

Les intégrales dans les expressions (135) et (136) deviennent nulles pour $t_1=t/2$. Pour tout autre t_1 , $0 < t_1 < t$, elles peuvent être calculées numériquement avec grande précision en utilisant, par exemple, la formule de Simpson.

Les intégrales $a_i(t)$ peuvent être évaluées facilement avec au moins deux chiffres significatifs à l'aide du théorème de la valeur moyenne appliqué au produit de 2 fonctions. En effet, on a :

$$\int_{t_1}^t \frac{F_i(u)du}{\sqrt{t-u}} = F_i(\omega) \int_{t_1}^t \frac{du}{\sqrt{t-u}} = 2F_i(\omega)\sqrt{\Delta t} \quad (137)$$

avec $t_1 \leq \omega \leq t$. Le calcul numérique montre que pour $\Delta t/t_1 \leq 1$, ω est proche de $t_1 + 0,59\Delta t$.

A partir des relations (137) et (133), il vient :

$$\Delta t/t_1 \leq 1$$

$$a_1(t) = 2F_1(\omega)\sqrt{\Delta t} \quad (138)$$

$$a_2(t) = 2F_2(\omega)\sqrt{\Delta t} - \frac{\sqrt{\pi}}{k^0 s_2} [F_2(t) - F_2(t_1)F_2(\Delta t)] \quad (139)$$

avec

$$\omega \approx t_1 + 0,59\Delta t \quad (140)$$

1.2. Voltammogrammes réversible, quasi-réversible et irréversible

Si l'on remplace, dans l'expression (117) les fonctions F_i par leurs équivalents à l'infini on retrouve l'équation (57) établie pour le cas réversible.

Si $\Delta t < t_1$, ce qui est en général le cas, compte tenu de la relation (127) la vague apparaît comme réversible lorsque $k^0 s \sqrt{\Delta t} > 7$. Si $\alpha_c = 0,5$ et $D_O = D_R = D$, la fonction s passe par un minimum pour $\lambda = 1$ ($E = E^0$). Par conséquent, la vague apparaît comme réversible à condition que :

$$\chi(\Delta t) = \frac{k^0 \sqrt{\Delta t}}{\sqrt{D}} > 3,5 \quad (141)$$

Les expressions (116) et (117) sont valables dans le cas le plus général où les deux espèces Ox et Red sont solubles en solution quelle que soit la vitesse standard de la réaction électrochimique.

Le voltammogramme réversible a été objectivement défini par la relation (141). Dans des conditions où l'une des vitesses de la réaction électrochimique devient négligeable devant l'autre, le voltammogramme sera désigné comme irréversible. Entre ces deux situations, le voltammogramme sera désigné comme quasi-réversible.

Dans le cas des voltammogrammes irréversibles, tenant compte des valeurs des paramètres m et s au potentiel qui reste constant durant toute l'expérience, les expressions (116) et (117) peuvent se simplifier.

Dans la suite, les expressions du courant seront données pour une seule espèce Ox ou Red initialement présente en solution. Le signe + se réfère à une oxydation auquel cas $D=D_R$, $\alpha=\alpha_a$ et $c^*=c_R^*$, le signe - se réfère à une réduction auquel cas $D=D_O$, $\alpha=\alpha_c$ et $c^*=c_O^*$

Dans le **Tableau 10**, l'évolution des paramètres λ , m et s en fonction de $E-E^0$ est présentée.

Tableau 10

$E-E^0$	λ	m	s	m/s
$-\infty$	0	$+\infty$	$+\infty$	$c_O^* \sqrt{D_O}$
0	1	c_O^*	$1/\sqrt{D_O} + 1/\sqrt{D_R}$	$c_O^* / (1/D_O + 1/D_R)$
$+\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$	0

1.3. NPP [A2]

L'expression du courant adimensionnel ψ de la NPP est :

$$\psi = \pm\sqrt{\pi} \chi \lambda^{\pm\alpha} F_2(\Delta t) \quad (142)$$

La valeur limite de ψ , ψ_L est :

$$\psi_L = \pm 1 \quad (143)$$

Pour une vague irréversible, on a $F_2(\Delta t) = F(\chi \lambda^{\pm\alpha})$, c'est-à-dire :

$$\psi = \pm\sqrt{\pi} \chi \lambda^{\pm\alpha} F(\chi \lambda^{\pm\alpha}) \quad (144)$$

Pour α voisin de 0,5, la vague est irréversible pour $\chi < 0,1$ (voir la figure 29).

L'expression (144) montre que :

- La morphologie de la vague dépend de α .
- La position de la vague irréversible sur l'axe des potentiels dépend de χ et de α . La variation de χ n'entraîne qu'une translation de la vague en ψ .

La résolution des courbes en NPP (ou en polarographie) peut être parfois améliorée par dérivation du courant qui conduit à des courbes en forme de gaussienne [B42-B44].

L'expression de la dérivée de ψ (Eq. 142) par rapport au potentiel de l'électrode, dans le cas d'une réaction monoélectronique, quel que soit k^0 est la suivante :

$$\frac{d\psi}{dE} \frac{\mathcal{RT}}{F} = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \chi \lambda_2^{\pm\alpha} F_2(\Delta t) - \chi^2 (1 - \lambda_2^{\pm 1}) \left(\sqrt{\pi} \lambda_2^{\pm\alpha} s_2 \sqrt{\Delta t} F_2(\Delta t) - 1 \right) \quad (145)$$

Pour un système réversible, l'expression précédente se simplifie en :

$$\frac{d\psi}{dE} \frac{\mathcal{RT}}{F} = \frac{\lambda_2}{(1 + \lambda_2)^2} \quad (146)$$

1.4. RPP [A2]

En RPP, pour un système réversible la vague se développe des deux côtés de l'axe des potentiels passant par zéro. Pour un système irréversible, deux vagues existent qui se situent de part et d'autre de E^0 .

Par exemple, si Ox est initialement présent, la 1^{ère} vague se développe dans le domaine de potentiel où la réaction de réduction a lieu et sa hauteur est égale à celle du palier polarographique au temps $t=t_1+\Delta t$. La seconde se développe dans le domaine de potentiel où la réaction d'oxydation a lieu.

L'équation de la 1^{ère} vague est :

$$\frac{I_1}{nFAc^* \sqrt{D}} = k^0 \frac{\lambda_2^{\pm\alpha}}{\sqrt{D}} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \arcsin \frac{2t_1 - t}{t} + \frac{k^0 \lambda_2^{\pm\alpha}}{\sqrt{\pi D}} a_2(t) \right] \quad (147)$$

Le courant limite pour cette vague, I_{L1} est :

$$\frac{I_{L1}}{nFAc^* \sqrt{D}} = \mp \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (148)$$

L'équation de la 2^{ème} vague est :

$$\frac{I_2}{nFAc^* \sqrt{D}} = \pm \left(-k^0 \frac{\lambda_2^{\pm\alpha}}{\sqrt{D}} F_2(\Delta t) \right) \pm \frac{I_1}{nFAc^* \sqrt{D}} \quad (149)$$

Le courant limite pour cette vague, I_{L2} est :

$$\frac{I_{L2}}{nFAc^* \sqrt{D}} = \pm \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \pm \left(-\frac{1}{\sqrt{\pi \Delta t}} \right) \quad (150)$$

1.5. DPP [A7, A8]

Le courant différentiel, ΔI , est obtenu en soustrayant du courant $I(t)$ donné par l'expression (117) le courant $I(t_1-0)$ donné par l'expression (116).

Lorsque $t_1 \gg \Delta t$, ΔI est donné par l'expression suivante :

$$\Delta I = -nFAk^0 m_1 \left\{ \left[\frac{m_2}{m_1} - \frac{s_2}{s_1} + \frac{s_2^2}{s_1(s_1 + s_2)} F_1(t_1) \right] F_2(\Delta t) - \frac{s_1}{s_1 + s_2} F_1(t) + \frac{k^0 s_2}{\sqrt{\pi}(s_1 + s_2)} [s_1 a_1(t) - s_2 a_2(t)] \right\} \quad (151)$$

Pour $c_R^* = 0$ (seul Ox initialement présent en solution) m_1 est égal à $\lambda_1^{-\alpha c} c_O^*$ et m_2 à $\lambda_2^{-\alpha c} c_O^*$. Dans le cas irréversible, m_2/m_1 devient égal à s_2/s_1 .

Dans la suite, il sera considéré le cas pratique où $E_1 \Delta E > 0$. D'autre part, le courant adimensionnel $\Delta \psi$ défini par la relation (45) sera également utilisé.

Le courant $\Delta \psi$ et la position du voltammogramme dépendent en général de χ et de $\alpha \Delta E$ et du rapport $\Delta t/t_1$ ou bien de $R = t_1/(t_1 + \Delta t)$.

L'irréversibilité du voltammogramme peut être définie en tenant compte du temps le plus long $t = t_1 + \Delta t$. Dans les conditions d'utilisation habituelle de la

méthode, c'est-à-dire $\Delta t \ll t_1 < 2$ s et pour α voisin de 0,5, le voltammogramme est irréversible pour $\chi(t) = k^0 \sqrt{t/D_o} < 0,1$.

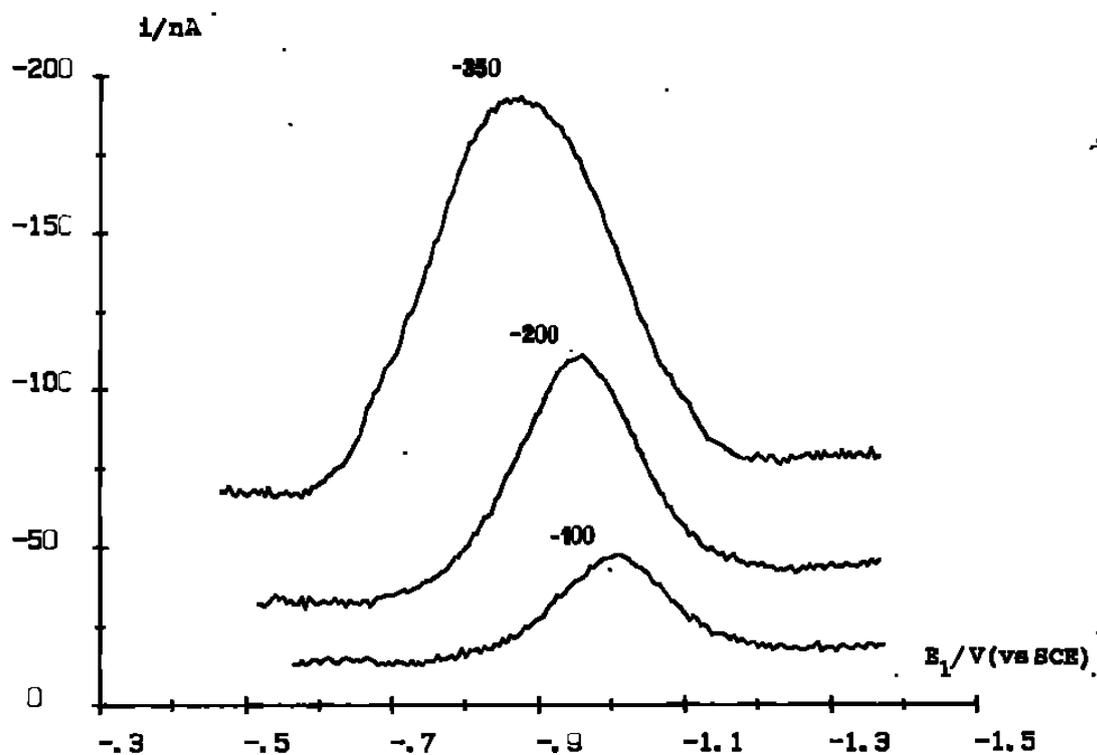
Dans le domaine de la quasi-réversibilité, $\Delta\psi$ décroît rapidement avec la diminution de $\chi(\Delta t)$ et le voltammogramme se déplace vers des potentiels plus négatifs (Ox initialement présent) ou plus positif (Red initialement présent). $\Delta\psi$ devient indépendant de $\chi(\Delta t)$ dans le domaine irréversible.

Une analyse plus détaillée du comportement de la DPP irréversible et les applications analytiques qui en découlent sont exposées dans les publications [A7, A8]. Cependant, on peut souligner que $\Delta\psi$ est maximum pour $\Delta t/t_1=0,5$. Dans les conditions d'utilisation habituelle de la méthode, t_1 est au minimum de l'ordre de 0,5 s. Pour $t_1=0,5$ s, l'augmentation de Δt entre 10 et 80 ms entraîne donc une diminution du courant de pic moins rapide que $1/\sqrt{\Delta t}$ (voir le **Tableau 14** à la page 117).

D'autre part, le courant de pic est très sensible à la valeur de $\alpha\Delta E$. A 25°C, pour $\alpha|\Delta E|=80$ mV $t_1=0,5$ s et $\Delta t=50$ ms le courant de pic en DPP atteint 64% du courant limite en NPP.

L'expérience montre que l'utilisation d'impulsions de grande amplitude peut conduire à une amélioration de la sensibilité de la mesure. Les voltammogrammes irréversibles en DPP montrés sur la **Figure 19** ont été obtenus avec une solution de U(VI) $5 \cdot 10^{-6}$ M dans Na_2CO_3 0,25 M + NaClO_4 0,5 M à 22°C sur une SMDE de rayon $r_0=0,37$ mm avec $t_1=1$ s et $\Delta t=20$ ms. L'augmentation de $|\Delta E|$ provoque une augmentation du courant résiduel qui toutefois ne nuit pas à la définition de la ligne de base même pour $\Delta E=-350$ mV.

Figure 19



Polarogrammes en DPP sur SMDE de U(VI) $5 \cdot 10^{-6}$ M dans 0,25 M Na_2CO_3 + 0,5 M $NaClO_4$ obtenus avec différentes valeurs de ΔE (mV) indiquées sur chaque courbe. $t_1=1$ s, $\Delta t=20$ ms, $\vartheta=22^\circ C$, $r_0=0,37$ mm.

Dans le domaine de la quasi-réversibilité, la détermination expérimentale de $\Delta\psi$ en DPP permet la détermination de χ et par voie de conséquence celle de la constante de vitesse standard k^0 .

La DPP a été utilisée pour l'étude du couple Zn(II)/Zn(Hg) dans KNO₃ [A9]. Dans ce milieu, pour des temps d'observation de quelques dizaines de ms les voltammogrammes apparaissent comme quasi-réversibles. La largeur à mi-hauteur des voltammogrammes indique l'implication de 2 électrons dans l'étape cinétiquement déterminante.

La constante apparente de ce couple, k_{ap}^0 , varie en fonction de la concentration en KNO₃ à cause de l'intervention du potentiel ψ (ou ζ) selon la loi $k_{ap}^0 = k^0 \exp(2(\alpha_c - 1)\psi_0/\mathcal{R}T)$ où ψ_0 est la valeur de ψ au plan de moindre approche des ions. La détermination expérimentale de k_{ap}^0 à partir du courant de pic en DPP dans l'intervalle de concentration 0,1 à 0,7 M en KNO₃ conduit, par la prise en compte du potentiel ψ , à une valeur moyenne de k^0 $(7,3 \pm 0,2)10^{-4}$ cm s⁻¹.

1.5.1. Influence de la sphéricité de la goutte de mercure sur les voltammogrammes irréversibles en DPP (Etude inédite)

L'influence de la sphéricité de la goutte de mercure sur les voltammogrammes irréversibles en DPP a été examinée par simulation numérique dans le cas où les deux espèces redox sont solubles en solution. Quelques résultats sont présentés dans les **Tableaux 11** et **12**. Pour une taille d'électrode donnée l'écart du courant de pic sur SMDE par rapport à celui sur électrode plane, d , dépend essentiellement du temps d'observation global $t=t_1+\Delta t$ et de $\alpha \Delta EF/\mathcal{R}T$.

L'écart d peut être approché par la formule empirique suivante :

$$d = \frac{74}{r_0} \sqrt{Dt} (\alpha |\Delta E| F / \mathcal{R} T)^{-0,33} \quad (152)$$

Comme il apparaît dans les **Tableaux 11** et **12**, cette formule, pour $0,5 < t/s < 2$ et $1 < \alpha |\Delta E| F / \mathcal{R} T < 4$, introduit une erreur inférieure à 3% sur d , ce qui a une influence minime sur la valeur du courant. Les valeurs de d calculées à partir de la formule (152) apparaissent dans l'avant dernière colonne des deux tableaux. Pour les valeurs calculées par simulation numérique, tous les chiffres sont significatifs. A titre de comparaison, dans la dernière colonne des tableaux l'écart relatif d (%) correspondant au voltammogramme réversible calculé à partir de l'équation (111) est présenté.

Tableau 11

t_1/s	$\Delta t/s$	d (%) numérique	$\frac{d(\%)}{\sqrt{t}} / s^{1/2}$ numérique	d (%) Formule (152)	d (%) réversible
0,58	0,02	5,34	6,89	5,40	2,7
0,56	0,04	5,36	6,92	5,40	3,9
0,52	0,08	5,61	7,24	5,40	5,5
0,96	0,04	6,83	6,83	6,97	3,9
1,96	0,04	9,98	7,06	9,86	3,9

Conditions du calcul : $\alpha |\Delta E| = 40$ mV, $D = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $r_0 = 0,29$ mm et $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Tableau 12

$\alpha \Delta E /\text{mV}$	d (%) numérique	$\frac{d(\%)}{\sqrt{t}} / \text{s}^{1/2}$ numérique	d (%) Formule (152)	d (%) réversible
30	5,68	7,66	5,69	4,3
60	4,48	6,04	4,52	4,3
100	3,80	5,12	3,82	4,3

Conditions du calcul : $t_1=0,5$ s, $\Delta t=0,05$ s, $D=10^{-5}$ cm² s⁻¹, $r_0=0,29$ mm et $\vartheta=25^\circ\text{C}$.

2. VOLTAMETRIES MULTI-IMPULSIONNELLES

2.1. SWV [A17, A22]

Pour des réactions irréversibles avec Ox, par exemple, initialement présent en solution, seuls des balayages dans le sens négatif, commençant à un potentiel où $c(x,t)=c_o^*$ (courant nul), étaient pris en compte en SWV et en DPV. Récemment, nous avons examiné le cas des balayages dans le sens positif en SWV, commençant à un potentiel où $c(0, t)=0$ (courant limite). Si des surtensions par rapport à E^0 suffisantes sont expérimentalement accessibles, le balayage dans le sens positif provoque l'apparition d'un pic cathodique suivi d'un pic anodique de part et d'autre du potentiel standard. L'analyse des voltammogrammes en SWV obtenus avec des balayages dans le sens négatif (balayage aller) et dans le sens positif (balayage retour) fournit un moyen simple pour la détermination des paramètres cinétiques d'un système électrochimique irréversible.

Dans cette partie, seul le cas $\Delta E \Delta E_s > 0$ est envisagé. Le sigle « FC » désignera la courbe cathodique obtenue lors du balayage négatif (aller) et les sigles « RC » et « RA » désigneront les courbes cathodique et anodique obtenues lors du balayage positif (retour). Compte tenu de la convention d'un courant de réduction négatif, le courant différentiel ΔI est positif à la fois pour les courbes « RC » et « RA ». Les courbes individuelles I_F et I_R et les courbes différentielles $\Delta I = I_F - I_R$ pour le balayage aller (négatif) et retour (positif) sont montrées sur les **Figures 20** et **21**. Ces courbes ont été obtenues sur SMDE de rayon $r_0=0,4$ mm avec une solution de Ti(IV) $1,7 \cdot 10^{-3}$ M dans HClO₄ 0,2 M dans les conditions suivantes : $\Delta t=40$ ms, $|\Delta E_s|=10$ mV, $|\Delta E|=80$ mV, $\vartheta=25^\circ\text{C}$. Pour le balayage retour le potentiel de départ E_1 est égal à -1125 mV/ECS et le temps d'attente t_1 égal à 4 s.

En faisant l'hypothèse que les coefficients de diffusion sont égaux et que $\alpha_a + \alpha_c = 1$, par transformation des équations de diffusion [B9], l'équation

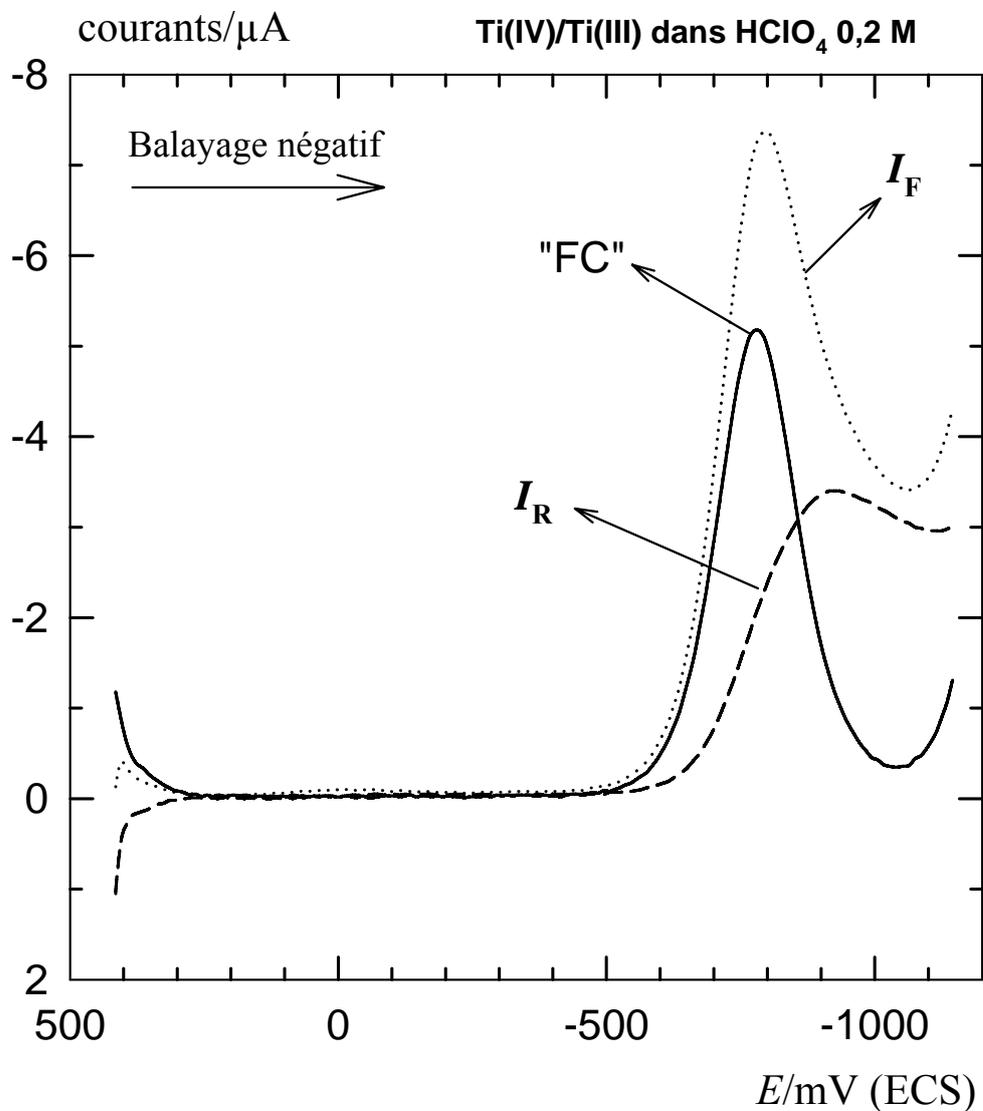
intégrale suivante est obtenue pour le courant adimensionnel ψ sur l'électrode plane quelle que soit la valeur de k^0 :

$$\psi + \sqrt{\pi} \chi \lambda^{-\alpha_c} \left(\frac{1 + \lambda}{\pi} \int_0^{t_k/\Delta t} \frac{\psi(u) du}{\sqrt{t/\Delta t - u}} - 1 \right) = 0 \quad (153)$$

χ , ψ et λ sont définis par les équations (141), (44) et (12).

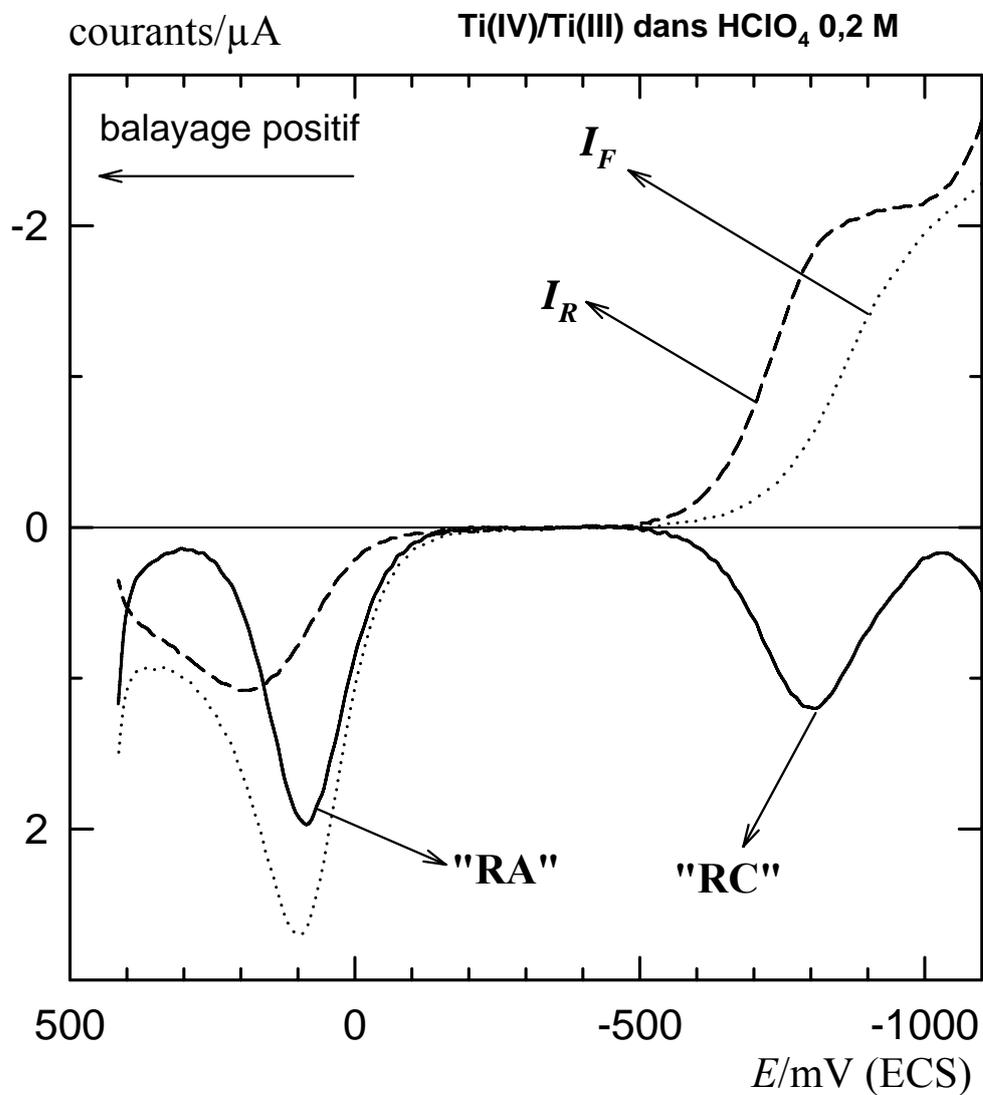
Pour les courbes irréversibles « FC » et « RC » en SWV on a $\lambda \ll 1$ (vitesse de la réaction d'oxydation négligeable). Pour ces courbes, la différence $\Delta\psi$ dépend en général de E_1 , $t_1/\Delta t$, χ , $\alpha_c F \Delta E / \mathfrak{R}T$ et $\alpha_c F \Delta E_s / \mathfrak{R}T$.

Figure 20



Courbe en SWV de Ti(IV) $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans HClO_4 $0,2 \text{ M}$ sur SMDE avec un balayage négatif. La courbe en trait plein représente le courant différentiel ΔI , les courbes en pointillé et en tireté représentent les courants individuels I_F et I_R . Conditions expérimentales : $\Delta t = 40 \text{ ms}$, $\Delta E_s = -10 \text{ mV}$, $\Delta E = -80 \text{ mV}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $r_0 = 0,4 \text{ mm}$.

Figure 21



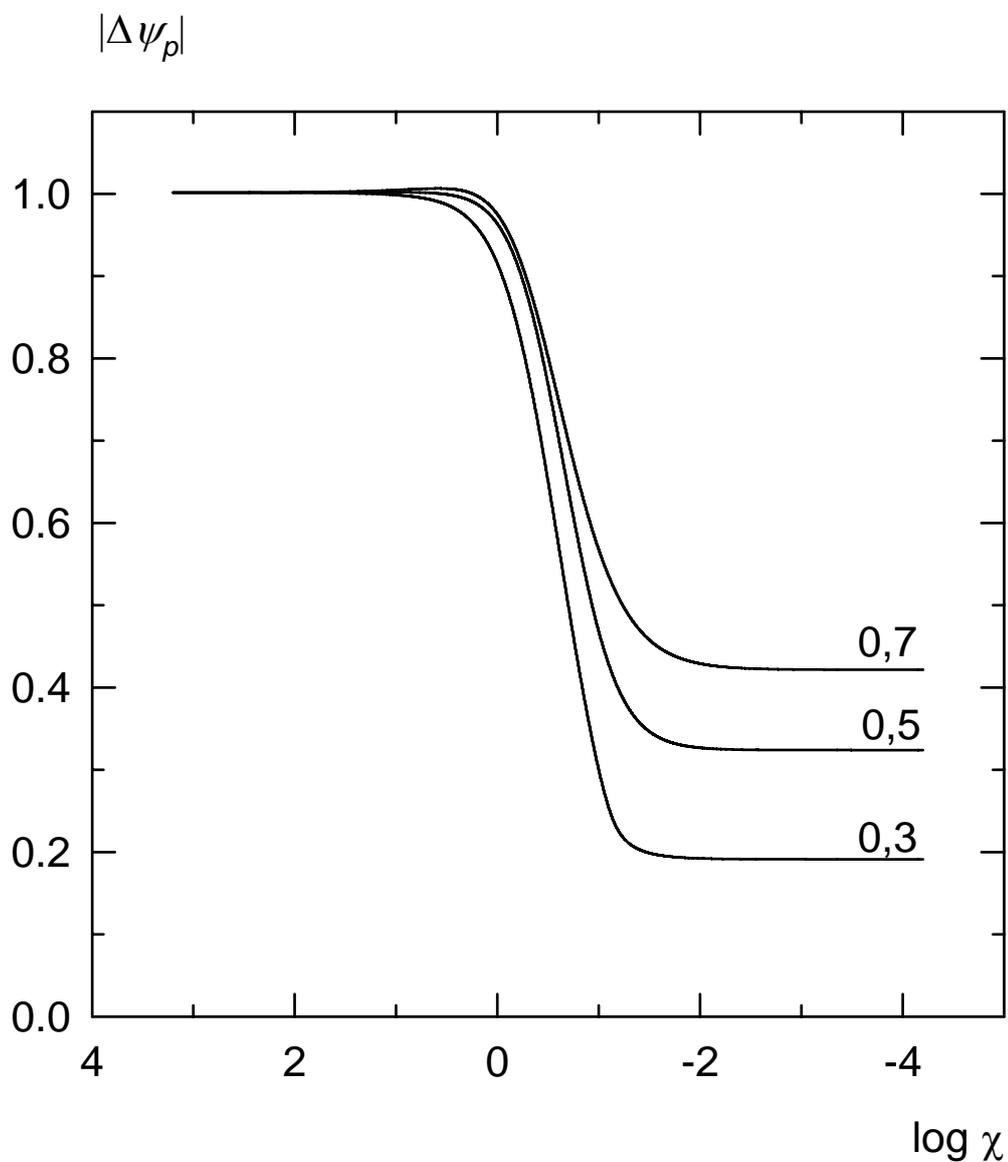
Courbe en SWV de Ti(IV) $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans HClO_4 0,2 M sur SMDE avec un balayage positif. La courbe en trait plein représente le courant différentiel ΔI , les courbes en pointillé et en tireté représentent les courants individuels I_F et I_R . Conditions expérimentales : $\Delta t = 40 \text{ ms}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$, $\Delta E = 80 \text{ mV}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $r_0 = 0,4 \text{ mm}$.

2.1.1. Courbe « FC » [A17]

2.1.1.1. Définition des domaines de réversibilité et d'irréversibilité

Sur la **Figure 22**, $|\Delta\psi_p|$ pour la courbe « FC » est porté en fonction de $\log\chi$ pour 3 valeurs de α_c , 0,3, 0,5 et 0,7. Ces courbes ont été calculées numériquement avec $\alpha_a + \alpha_c = 1$ avec : $\Delta E = -117$ mV, $\Delta E_s = -10$ mV et $\mathcal{G} = 25^\circ\text{C}$. Pour ces valeurs, $|\Delta\psi_p|$ dans le cas réversible ($\chi \rightarrow \infty$) est égal à 1,00 c'est-à-dire que la hauteur des courbes est la même que celle de la NPP correspondante. Les paliers pour $\log\chi > 0,5$ ($\chi > 3$) et $\log\chi < -2$, définissent les domaines de la réversibilité et de l'irréversibilité. Le léger maximum observé pour $\log\chi$ proche de zéro sur la courbe tracée avec $\alpha_c = 0,7$ n'est pas un artefact du calcul. D'autre part, pour $\alpha_c > 0,7$ et $\alpha_c < 0,3$, les courbes quasi-réversibles se dédoublent aux environs de $\log\chi = -1$ (existence de 2 pics).

Figure 22



$|\Delta\psi_p|$ pour la courbe « FC » porté en fonction de $\log \chi$ pour 3 valeurs de α_c , 0,3, 0,5 et 0,7 indiquées sur les courbes. Ces courbes ont été calculées numériquement avec l'hypothèse que $\alpha_a + \alpha_c = 1$ et les conditions suivantes : $\mathcal{G} = 25^\circ\text{C}$, $\Delta E = -117 \text{ mV}$, $\Delta E_s = -10 \text{ mV}$.

2.1.1.2. Courbe « FC » irréversible [A17]

Pour la courbe « FC » irréversible, la valeur du courant adimensionnel au sommet de la courbe, $\Delta\psi_p$, est indépendante de $t_1/\Delta t$ et de E_1 à condition qu'à E_1 le courant soit nul. De plus, une variation de χ ne provoque qu'une simple translation du voltammogramme le long de l'axe des potentiels. Si E_{p1} et E_{p2} sont les potentiels de pic pour $\chi = \chi_1$ et $\chi = \chi_2$, on a :

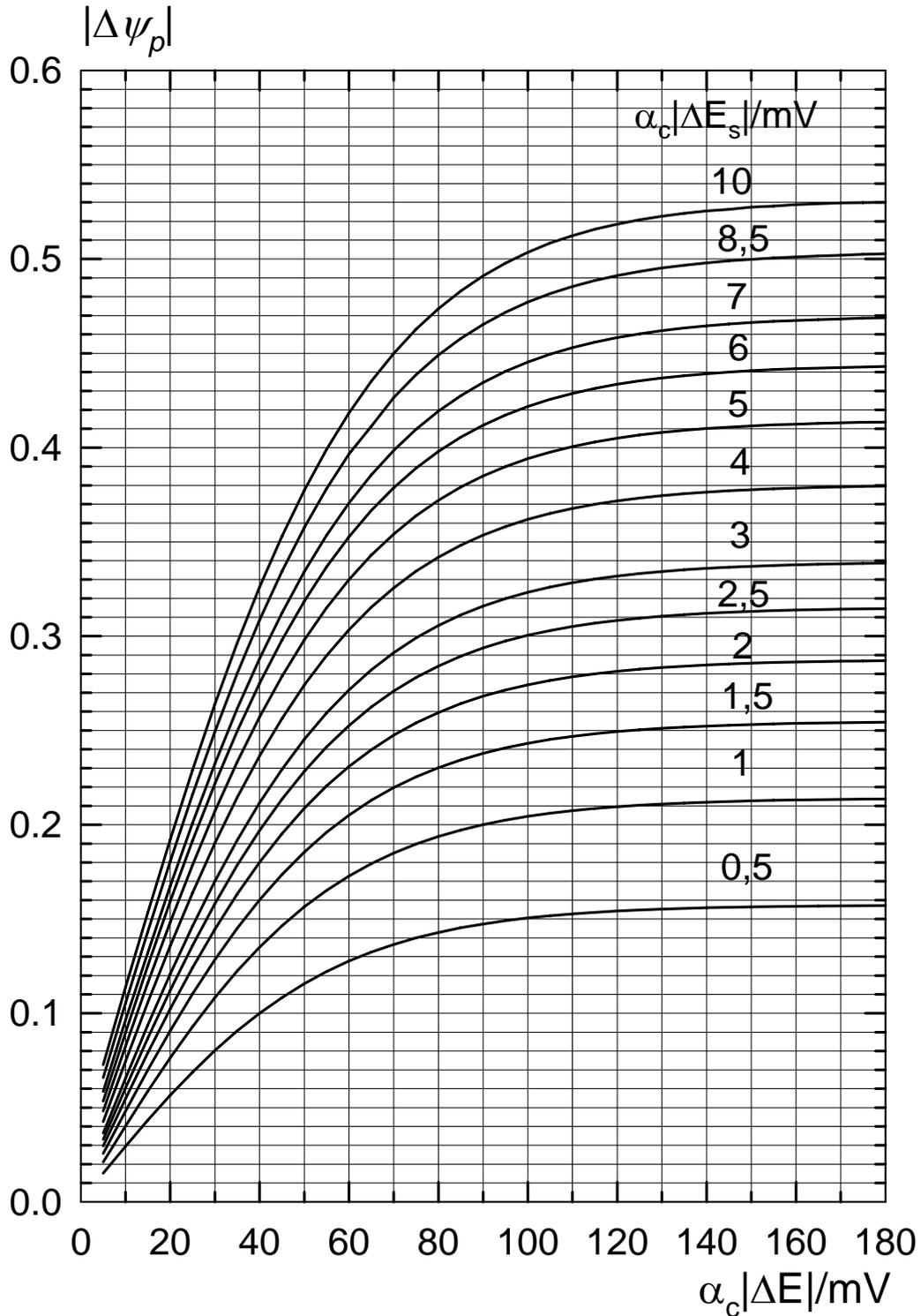
$$\frac{\chi_1}{\chi_2} = \exp \frac{\alpha_c F (E_{p1} - E_{p2})}{\mathfrak{R}T} \quad (154)$$

La valeur de $\Delta\psi_p$ ne dépend que de $\alpha_c F \Delta E / \mathfrak{R}T$ et de $\alpha_c F \Delta E_s / \mathfrak{R}T$. Bien entendu, le courant de pic ΔI_p des voltammogrammes irréversibles est proportionnel à $1/\sqrt{\Delta t}$.

Sur la **Figure 23**, $|\Delta\psi_p|$, calculé par simulation numérique à 25°C, est porté en fonction de $\alpha_c |\Delta E| / \text{mV}$ pour différentes valeurs de $\alpha_c |\Delta E_s| / \text{mV}$. $\Delta\psi_p$ a été déterminé par interpolation polynomiale des points isolés situés autour du point culminant.

Pour un système électrochimique donné, le courant de pic est très sensible à la valeur de ΔE_s qui, pour $\alpha_c |\Delta E| > 90 \text{ mV}$, devient le paramètre pertinent. Il s'ensuit que les valeurs de $|\Delta E| > 150 \text{ mV}$ n'ont pas d'intérêt pratique d'autant plus que les grandes valeurs de ΔE peuvent augmenter le courant résiduel. D'autre part, $|\Delta E_s|$ doit être choisi inférieur à 15 mV afin d'obtenir une bonne résolution du voltammogramme.

Figure 23



Valeur absolue du courant de pic en SWV, $|\Delta\psi_p|$, à 25°C en fonction de $\alpha_c|\Delta E|$ pour différentes valeurs de $\alpha_c|\Delta E_s|$ indiquées sur chaque courbe

Pour une même valeur de χ , le calcul montre que la surtension du potentiel de pic par rapport à E^0 de la courbe « FC » notée $\eta_p(\text{FC})$ varie légèrement avec ΔE_s , ΔE et la température \mathcal{G} (°C) qui interviennent comme variables indépendantes. La valeur σ de $\alpha_c \eta_p(\text{FC})$ pour $\chi = 10^{-4}$, $0,3 < \alpha_c < 0,7$ et pour $0 < \mathcal{G} < 50$, peut être calculée par la relation suivante :

$$\sigma / \text{mV} = 1,3\Delta E_s - 0,12\Delta E - 202,4 + 1,33(25 - \mathcal{G}) \quad (155)$$

Cette relation servira pour la détermination des paramètres cinétiques d'un système électrochimique à partir de la position et des largeurs des courbes « FC » et « RA »

Les courbes irréversibles en SWV ne sont pas symétriques par rapport à l'axe vertical passant par leur sommet. Cette dissymétrie est apparente pour $|\Delta E| > 120$ mV. Sur la **Figure 24**, ψ_F , ψ_R et $\Delta\psi = \psi_F - \psi_R$, à 25°C, sont portés en fonction de $E - E^0$. Ces courbes ont été calculées en utilisant le modèle de l'électrode plane pour : $\chi = 7,06 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 0,5$, $\Delta E = -155$ mV et $\Delta E_s = -10$ mV. Sur cette figure, le segment W représente la largeur à mi-hauteur entre le flanc positif de la courbe $\Delta\psi$ et l'axe vertical passant par son sommet.

Pour une valeur donnée de α_c , la variation à température constante de $|\Delta E_s|$ entre 1 et 10 mV et de $|\Delta E|$ entre 10 et 300 mV n'entraîne qu'une variation d'environ 3% de W . De plus, pour un couple de valeurs $\alpha_c F \Delta E / \mathcal{R}T$ et $\alpha_c F \Delta E_s / \mathcal{R}T$, la variation de α_c conduit à une contraction ou à une dilatation du voltammogramme selon l'axe des potentiels proportionnelle à $1/\alpha_c$. Il s'ensuit que W est dans la pratique proportionnel à $1/\alpha_c$ indépendamment des valeurs de ΔE_s et ΔE . Ainsi, si la valeur de W pour $\alpha_c = 0,5$, qui a été trouvée égale à $(3,31 \pm 0,08) \mathcal{R}T / F$, est prise comme référence, le coefficient α_c peut être déterminé à partir de W par l'expression :

$$\alpha_c = \frac{1,66\mathfrak{R}T}{WF} \quad (156)$$

Pour $|\Delta E| < 80$ mV et $|\Delta E_s| < 5$ mV, W devient pratiquement égal à la moitié de la largeur à mi-hauteur.

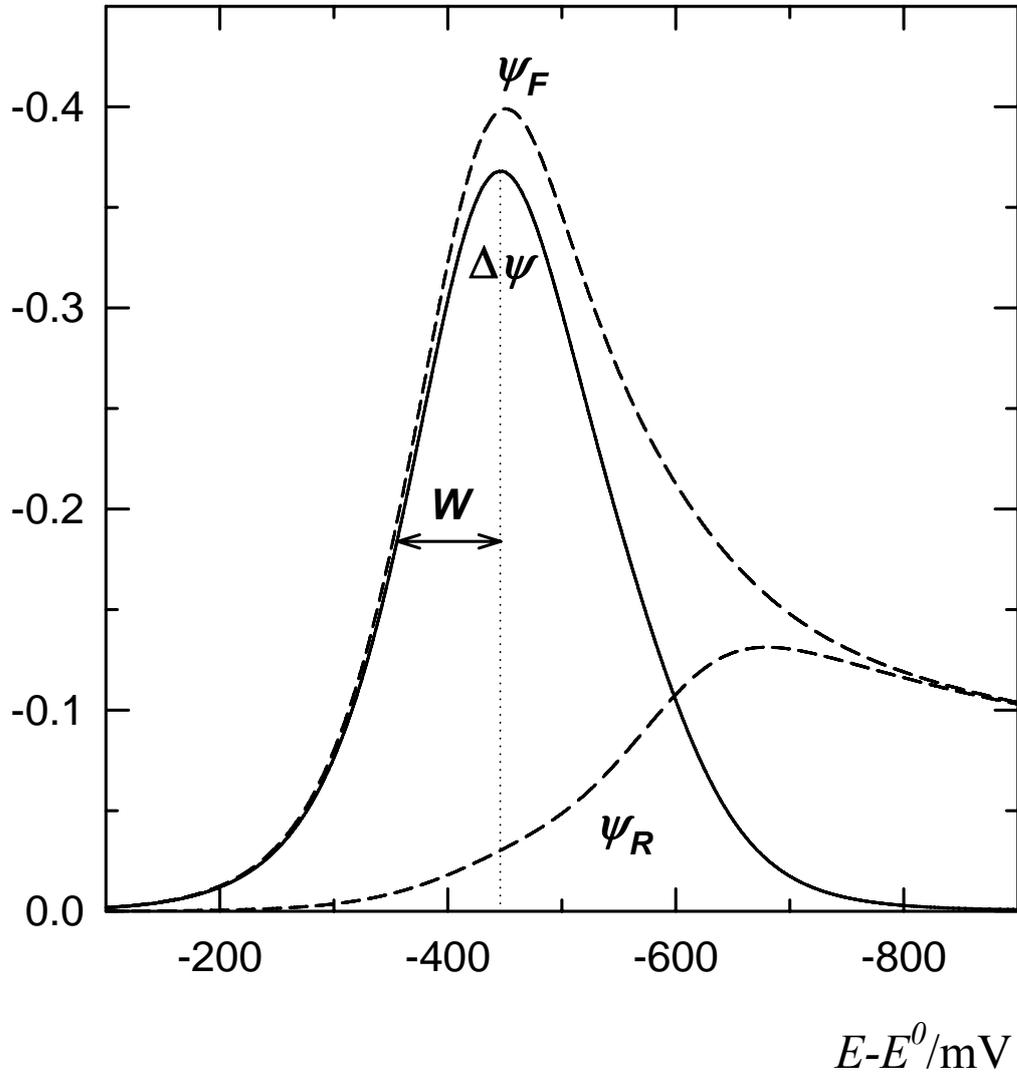
Dans le domaine de variation de $\alpha_c|\Delta E|$ et $\alpha_c|\Delta E_s|$ utilisé pour tracer les courbes présentées sur la **Figure 23**, le courant de pic en SWV irréversible peut être approché à mieux que 2% par la formule empirique suivante :

$$\Delta I_p = \pm 0,8 \frac{nFAc_o^* \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi\Delta t}} \left(\frac{\alpha F |\Delta E_s|}{\mathfrak{R}T} \right)^{0,41} \text{th} \left(\frac{0,47\alpha F |\Delta E|}{\mathfrak{R}T} \right) \quad (157)$$

Les coefficients numériques ont été ajustés à partir de 700 valeurs de $\Delta\psi_p$ avec un programme de moindres carrés non linéaire.

La formule (157) a été généralisée pour tenir compte du cas où Red (signe +) est initialement présent en solution et le balayage s'effectue dans le sens positif à partir d'un potentiel où le courant est nul.

Figure 24



Courant adimensionnel en SWV ($\psi_F, \psi_R, \Delta\psi$) en fonction de $E-E^0$. Conditions du calcul : $\Delta E = -155 \text{ mV}$, $\chi = 7,07 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 0,5$, $\Delta E_s = -10 \text{ mV}$, $\Delta E = -60 \text{ mV}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

2.1.1.3. Prise en compte de l'effet de sphéricité de la goutte de mercure (Etude inédite)

Pour les courbes irréversibles « FC » en SWV sur SMDE, l'effet de sphéricité est plus important que pour les courbes réversibles correspondantes. Lorsque les deux espèces sont solubles en solution, l'écart relatif, d , entre le courant de pic sur SMDE et celui sur l'électrode plane peut dépasser 30% (voir le **Tableau 13**).

L'écart d dépend essentiellement du temps d'électrolyse et dans une moindre mesure de l'amplitude de l'impulsion ΔE . Le temps d'électrolyse correspondant au potentiel de pic est proportionnel à Δt , inversement proportionnel à ΔE_s et à α . En effet, la largeur de la courbe est proportionnelle à $1/\alpha$ (formule (156)). Compte tenu du fait que la correction de sphéricité est de la forme \sqrt{Dt}/r_0 , la formule empirique suivante a été établie pour l'écart relatif d :

$$d = \frac{1,2}{r_0} \sqrt{\frac{D\Delta t}{(\alpha F/\mathcal{R}T)|\Delta E_s|}} \left(\frac{\Delta E}{\Delta E_s} \right)^{0,08} \quad (158)$$

Le terme $(\Delta E/\Delta E_s)^{0,08}$ rend compte de la variation relativement faible du potentiel de pic en fonction de ΔE et ΔE_s .

Dans le **Tableau 13**, quelques exemples montrant l'influence de la sphéricité de la goutte de mercure sur le courant de pic des voltammogrammes irréversibles sont présentés. L'écart relatif d (%) a été calculé à partir de la formule (158) et par le calcul numérique. A titre de comparaison, dans la dernière colonne du tableau l'écart relatif d (%) correspondant au voltammogramme réversible calculé à partir de l'équation (112) est donné.

Tableau 13

$\Delta t / ms$	$ \Delta E_s / mV$	$ \Delta E / mV$	α	r_0 / mm	d (%) Eq. (158)	d (%) numérique	d (%) Réversible
50	2	120	0,2	0,3	31,5	31,2	3,5
10	10	120	0,8	0,5	1,7	1,8	0,9
40	5	80	0,5	0,4	7,6	7,6	2,3

Autres conditions : $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\vartheta=25^\circ\text{C}$.

2.1.1.4. Comparaison entre le voltammogramme en DPP et le voltammogramme « FC » en SWV

Pour une même valeur ΔE , la DPP peut conduire à un courant de pic plus intense que celui de la courbe « FC » en SWV effectuée avec $|\Delta E_s|$ de l'ordre de 10 mV. De plus, la DPP présente l'avantage de pouvoir utiliser une faible incrémentation du potentiel. A titre de comparaison, dans le **Tableau 14**, la quantité $\Delta\psi_p / \sqrt{\Delta t}$, qui est directement proportionnelle au courant de pic, a été calculée en DPP et en SWV pour $\alpha_c=0,5$ dans des conditions réalistes. Pour les 2 méthodes la valeur $\Delta E=-100 \text{ mV}$ a été utilisée. Pour la SWV, ΔE_s est égal à -5 mV et pour la DPP $t_1=0,5 \text{ s}$.

Tableau 14

$\Delta t / ms$	$\Delta\psi_p / \sqrt{\Delta t}$ ($\text{s}^{-1/2}$) en DPP	$\Delta\psi_p / \sqrt{\Delta t}$ ($\text{s}^{-1/2}$) en SWV
20	2,41	1,60
80	1,54	0,80

2.1.2. Courbes « RC » et « RA » [A22]

La loi de déplacement de la courbe « RC » avec χ est la même que celle de la courbe « FC » (équation (154)). Néanmoins, le courant différentiel adimensionnel $\Delta\psi$ dépend à la fois de E_1 et de $t_1/\Delta t$. Comme à E_1 , $c_O(x=0)=0$, une diminution de t_1 peut être compensée par une diminution de E_1 afin d'obtenir une même réponse.

La courbe « RA », qui reflète l'oxydation de l'espèce Red produite à l'électrode pendant le développement de la courbe « RC », dépend à la fois des paramètres cinétiques de l'oxydation et de la réduction. Par conséquent, l'équation (153) ne peut pas être simplifiée.

Lorsque E_1 diminue ou $t_1/\Delta t$ augmente, la hauteur de la courbe « RC » diminue alors que celle de la courbe « RA » augmente.

La sphéricité de la SMDE exerce une forte influence sur les courbes « RC » et « RA ». A titre d'exemple, si $\alpha_c=0,5$, pour $r_0=0,37$ mm, $\Delta t=20$ ms, $t_1=5$ s, $\Delta E_s=5$, $\Delta E=80$ mV, la contribution de la sphéricité sur le courant de pic de « RC » et de « RA » est 40 et -16,4%, respectivement. Pour la courbe « FC » correspondante cette contribution est 5,8%.

La largeur et la position des courbes « RC » et « RA » sont quasiment indépendantes de E_1 et de $t_1/\Delta t$ qu'il s'agisse de l'électrode plane ou de la SMDE. Une autre conclusion est que la courbe « RA » a la même position et la même largeur que la courbe qu'on obtiendrait si Red était seul initialement présent en solution. Il s'ensuit que la relation (156) peut servir pour le calcul du coefficient de transfert anodique, α_a , et cathodique, α_c , à partir de la valeur de W pour les courbes « RA » et « FC ». D'autre part, la relation suivante s'applique entre les surtensions de pic des courbes « RA » et « FC » :

$$\alpha_a \eta_p(RA) = -\alpha_c \eta_p(FC) \quad (159)$$

2.1.3. Détermination de E^0 et de k^0 [A22]

Si δ est l'écart en valeur absolue entre les potentiels de pic des courbes « FC » et « RA », à partir de l'équation (159), il vient :

$$\eta_p(FC) = E_p(FC) - E^0 = \frac{\alpha_a \delta}{(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (160)$$

Cette relation permet le calcul de E^0 .

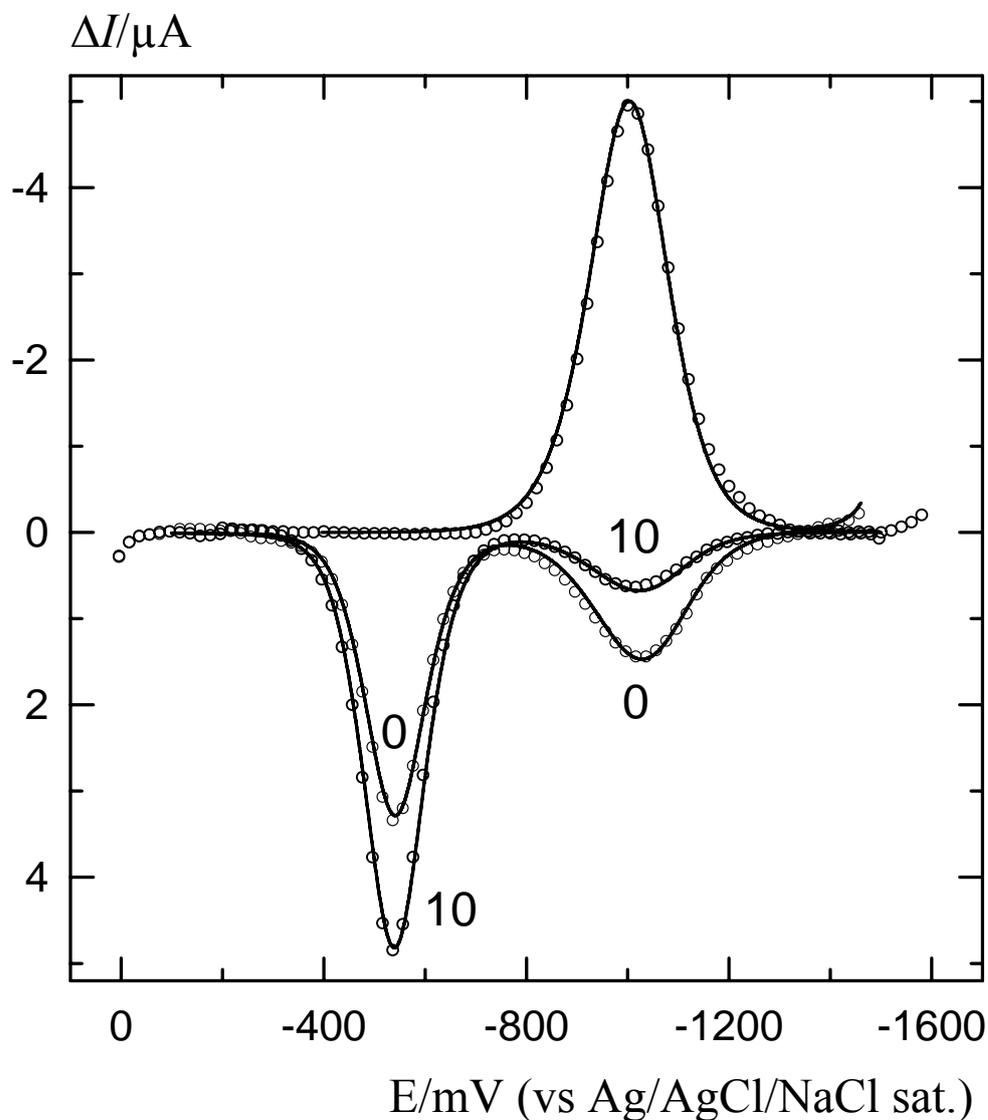
Compte tenu des équations (154), (155) et (160), la valeur recherchée de χ est :

$$\chi = 10^{-4} \exp \frac{F(\alpha_c \eta_p(FC) - \sigma)}{\mathfrak{RT}} \quad (161)$$

Cette procédure appliquée aux courbes différentielles de Ti(IV) présentées sur les **Figures 20** et **21** conduit pour le système Ti(IV)/Ti(III) aux paramètres cinétiques apparents suivants : $\alpha_c=0,49$, $\alpha_a=0,55$, $E^0=-322$ mV/ECS et $k^0=5 \cdot 10^{-7}$ cm s⁻¹. Dans le calcul de k^0 , la valeur de $D=4,2 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹, trouvée à partir du courant limite en NPP, a été utilisée.

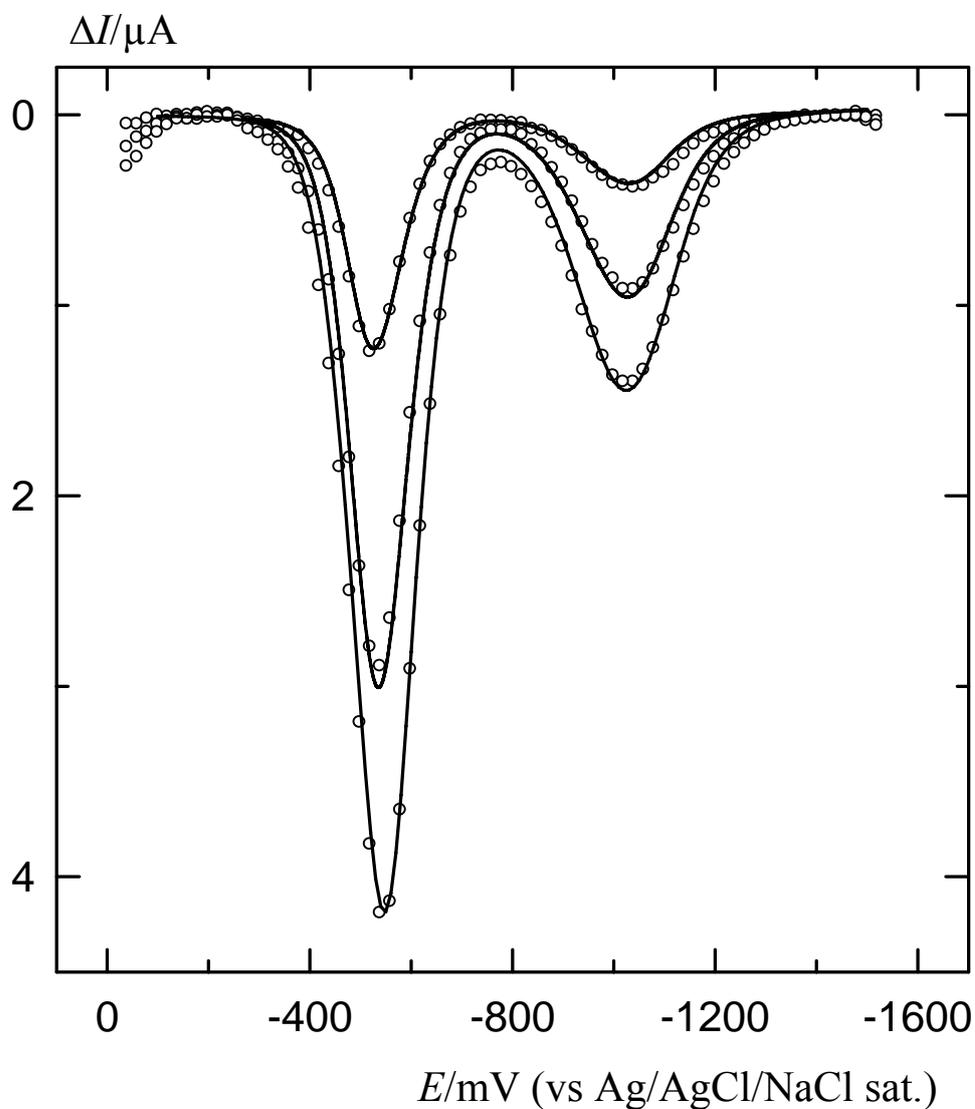
La justesse de cette analyse apparaît sur les **Figures 25** et **26** où des courbes expérimentales (cercles vides) et simulées (traits pleins) en SWV sont présentées pour le système irréversible U(VI)/U(V) sur SMDE de rayon 0,42 mm. Les expériences ont été effectuées à 25°C avec une solution de UO₂(NO₃)₂ 1,2 · 10⁻³ M dans Na₂CO₃ 0,25 M + NaClO₄ 0,5 M. Les paramètres électrochimiques du système ont été déterminés à partir de la largeur des courbes « FC » et « RA », de l'écart entre leurs potentiels de pic et de $D=3,8 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹ [A3]: $\alpha_c=0,47$, $\alpha_a=0,63$, $E^0=-736$ mV/(Ag/AgCl NaCl sat.), $k^0=3,2 \cdot 10^{-5}$ cm s⁻¹. Ces valeurs ont servi pour la simulation numérique qui est en excellent accord avec l'expérience.

Figure 25



Système $U(VI)/U(V)$. Courbes expérimentales (cercles vides) et simulées (traits pleins) en SWV sur SMDE avec des balayages négatif et positif. Les expériences sont effectuées avec une solution de $UO_2(NO_3)_2$ $1,2 \cdot 10^{-3} M$ dans Na_2CO_3 $0,25 M$ + $NaClO_4$ $0,5 M$. $|\Delta E| = 80 mV$, $|\Delta E_s| = 10 mV$, $\Delta t = 20 ms$, $r_0 = 0,42 mm$. Pour les deux courbes obtenues avec un balayage dans le sens positif : $E_1 = -1500 mV$. La valeur de t_1 (0 et 10 s) est indiquée à côté de chaque courbe. $D = 3,8 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, $\alpha_c = 0,47$, $\alpha_a = 0,63$, $E^0 = -736 mV/(Ag/AgCl NaCl sat.)$, $k^0 = 3,2 \cdot 10^{-5} cm s^{-1}$.

Figure 26



Système U(VI)/U(V). Courbes expérimentales (cercles vides) et simulées (traits pleins) sur SMDE en SWV avec des balayages positifs pour 3 valeurs de $\Delta E = 20, 60$ et 100 mV. Les expériences sont effectuées avec une solution de $UO_2(NO_3)_2$ $1,2 \cdot 10^{-3}$ M dans Na_2CO_3 $0,25$ M + $NaClO_4$ $0,5$ M. $\Delta E_s = 10$ mV, $\Delta t = 20$ ms, $r_0 = 0,42$ mm, $E_1 = -1500$ mV et $t_1 = 1$ s.

2.2. DPV (Etude inédite)

Sur la **Figure 27**, $|\Delta\psi_p|$ en DPV sur l'électrode plane à 25°C est porté en fonction du rapport R pour $\alpha_c\Delta E=40$ mV et pour 2 valeurs de $\alpha_c\Delta E_s$, -2,5 mV et -5 mV. Les centres des triangles d'abscisse 0,5 correspondent à $\Delta\psi_p$ en SWV et se situent au dessus des courbes. Ceci est dû au fait que la DPV effectuée avec des impulsions de durée égale ($R=0,5$) correspond formellement à une SWV effectuée avec $\Delta E\Delta E_s < 0$.

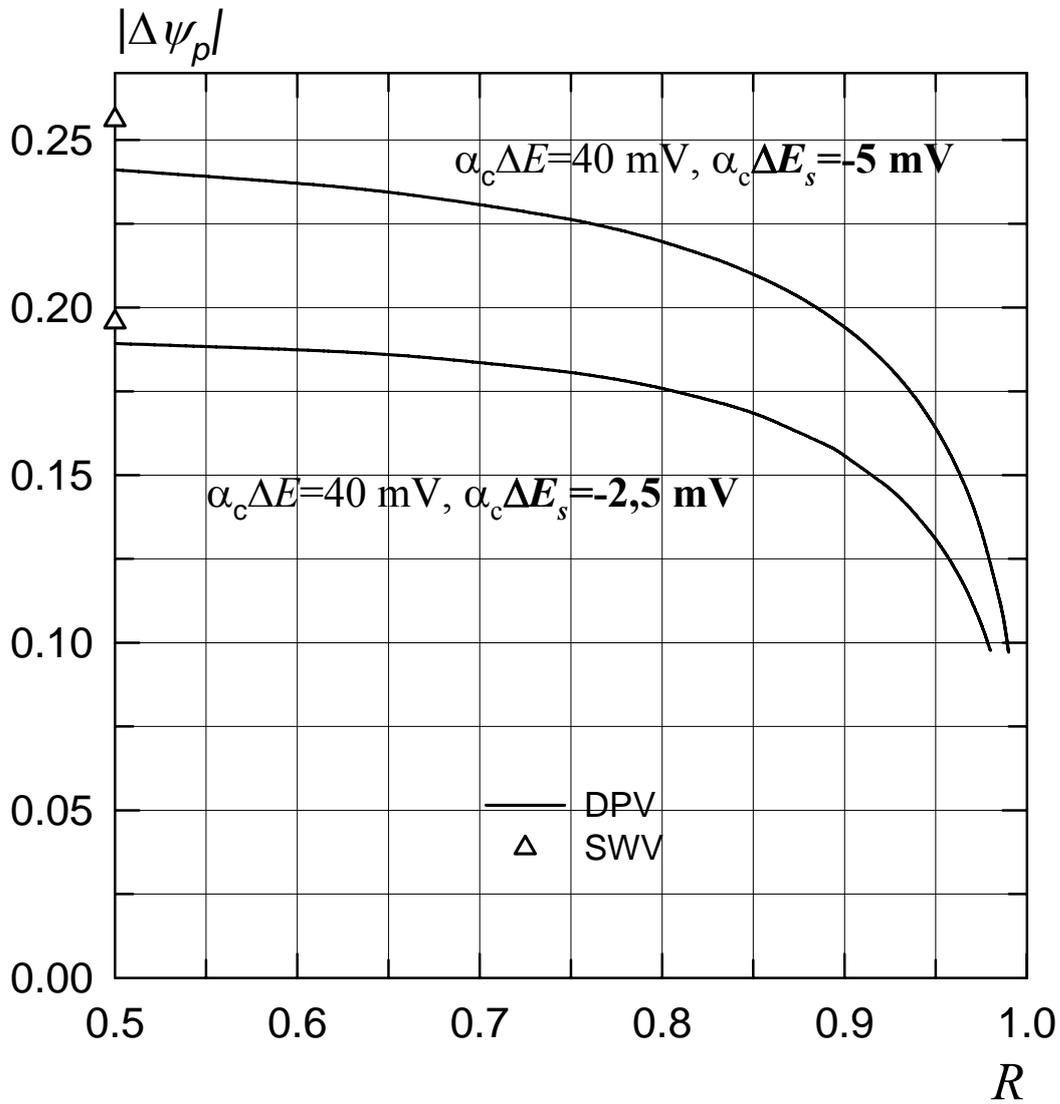
Pour R compris entre 0,5 et 0,8, la variation de $\Delta\psi_p$ en DPV est faible. D'autre part, pour cette méthode l'effet de la sphéricité de la SMDE est plus prononcé que dans le cas de la SWV correspondante à cause de l'allongement du temps d'observation.

Le voltammogramme en DPV de Ti(IV) 10^{-5} M dans HClO₄ 0,2 M sur SMDE présenté sur la **Figure 28** a été obtenu avec $\Delta E_s = -4$ mV, $\Delta E = 40$ mV, $u = 40$ ms, $v = 80$ ms ($R = 2/3$).

Malgré l'interférence avec le mur du proton, le courant de pic est bien défini car la ligne de base (courbe lissée en pointillé) est bien reproductible dans ce milieu.

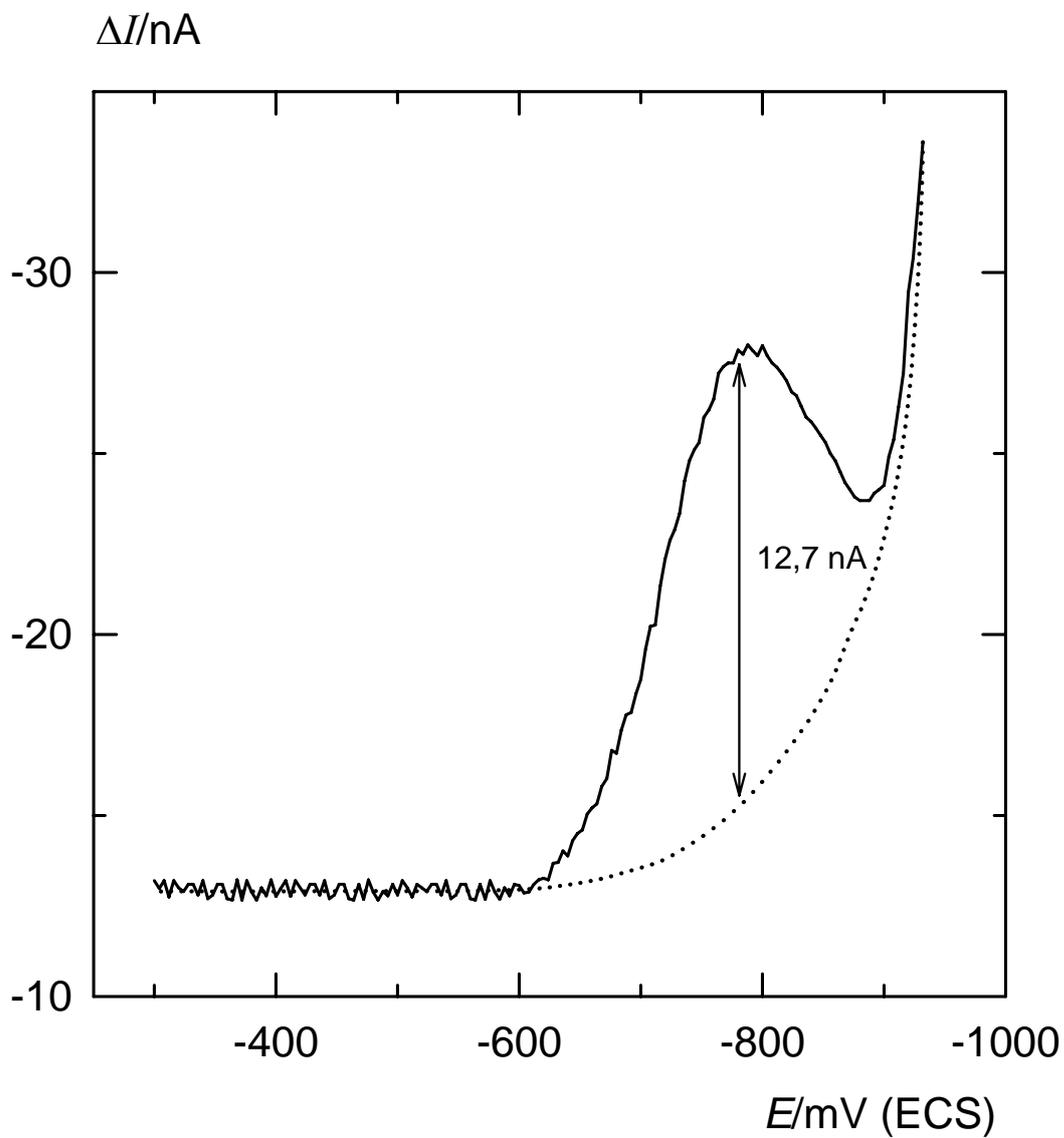
Dans HClO₄ 0,2 M, la réduction irréversible de Ti(IV) en Ti(III) procède sans complication chimique apparente avec $\alpha_c = 0,60$ et le coefficient de diffusion de Ti(IV) est égal à $4,1 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹ (résultat non publié). Le courant de pic est conforme avec la valeur théorique obtenue à partir de $\Delta\psi = 0,118$.

Figure 27



$|\Delta\psi_p|$ en DPV irréversible sur l'électrode plane à 25°C porté en fonction du rapport $R = v/(u+v)$ pour $\alpha_c\Delta E = 40$ mV et pour 2 valeurs de $\alpha_c\Delta E_s$, -2,5 mV et -5 mV. Les centres des triangles d'abscisse 0,5 correspondent à $\Delta\psi_p$ en SWV.

Figure 28



Voltammogramme en DPV de $Ti(IV) 10^{-5} M$ dans $HClO_4 0,2 M$ sur SMDE de rayon $0,4 mm$. Conditions expérimentales : $\Delta E_s = -4 mV$, $\Delta E = 40 mV$, $u = 40 ms$, $v = 80 ms (R=2/3)$, $\alpha_c = 0,60$, $D = 4,1 10^{-6} cm^2 s^{-1}$.

VI) COMPARAISON DES VOLTAMETRIES SOUS REGIME DIFFUSIONNEL

La **Figure 29** permet de comparer la SWV effectuée avec un balayage négatif (pic « FC »), la DPV, la DPP et la NPP dérivée. $|\Delta\psi_p|$ pour les voltamétries différentielles et $\left|\frac{d\psi}{dE}\right|\frac{\mathcal{R}T}{F}$ pour la NPP dérivée sont portés en fonction de $\log \chi$. La quantité χ est toujours définie en utilisant le temps impulsif le plus court. Le modèle de l'électrode plane a été pris en compte. Les courbes en NPP dérivée et en DPP ont été calculées à partir des équations (145) et (151) alors que les courbes en SWV et en DPV ont été calculées numériquement. Les calculs ont été effectués avec $\mathcal{G}=25^\circ\text{C}$, $\alpha_c=\alpha_a=0,5$ et avec les valeurs suivantes des paramètres expérimentaux qui conviennent aux applications analytiques.

SWV : $\Delta E=-80$ mV, $\Delta E_s=-5$ mV

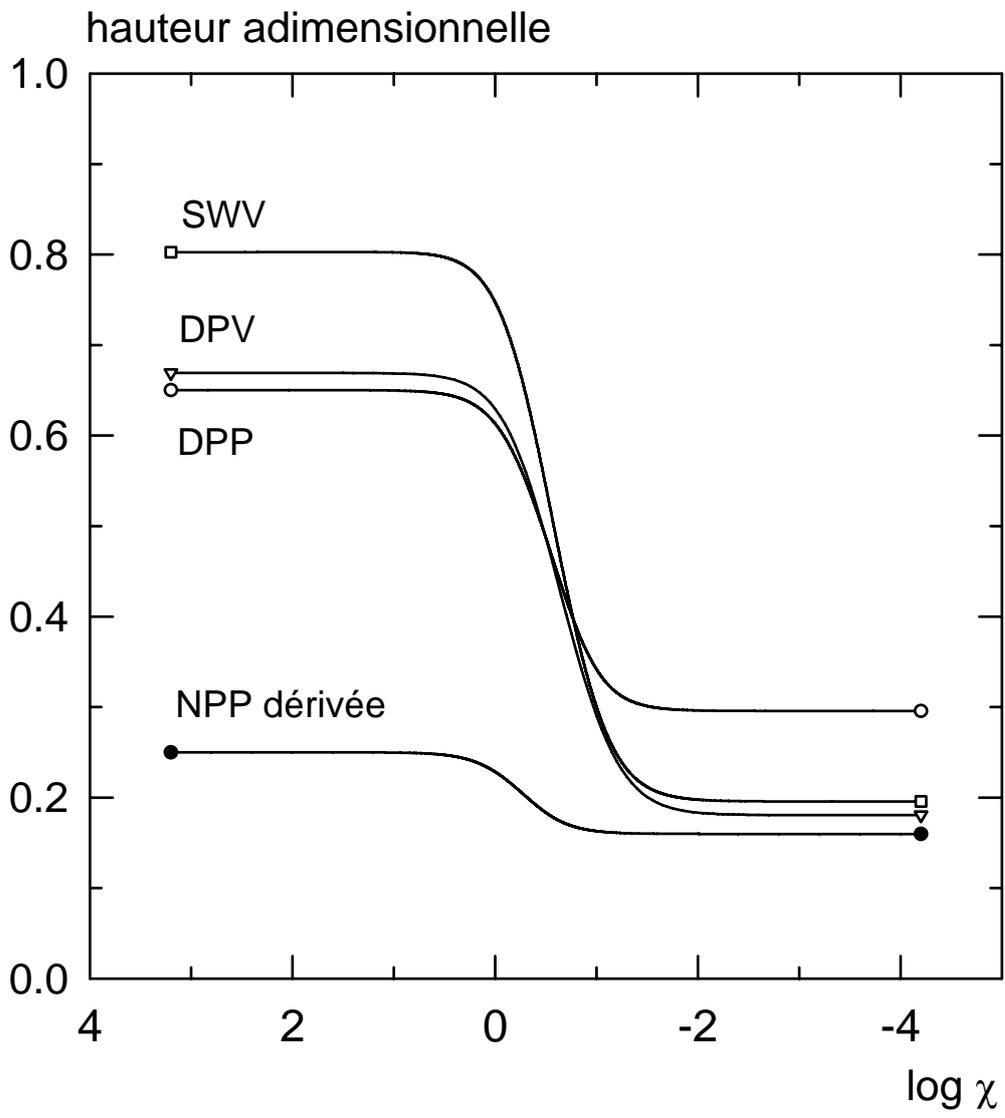
DPV : $\Delta E=80$ mV, $\Delta E_s=-5$ mV, $R=3/4$

DPP : $\Delta E=-80$ mV, $R=14/15$ (si $\Delta t=40$ ms, pour ce rapport $t_1=0,56$ s).

Les parties horizontales des courbes définissent les domaines de la réversibilité ($\log \chi > 0,5$) et de l'irréversibilité ($\log \chi < -2$).

Un critère intrinsèque et immédiat de réversibilité est la largeur à mi-hauteur des voltammogrammes en DPP et en SWV (voir les remarques dans la section **IV 1.3.4.** à la page 46).

Figure 29



Parmi les méthodes différentielles, le pic le plus intense est dans le domaine de la réversibilité celui de la SWV et dans le domaine de l'irréversibilité celui de la DPP.

Finalement, il est à noter que pour $\chi > 0,1$, le pic obtenu en SWV avec un balayage positif a la même hauteur que celui obtenu lors du balayage négatif.

Les **Tableaux 15** et **16** résument les différentes solutions littérales pour les polarographies et les voltamétries traitées dans ce manuscrit dans le cas d'une réaction simple et d'un transport de masse diffusionnel. Les numéros hachurés se réfèrent à des équations qui faisaient défaut auparavant.

La solution pour une réaction quasi-réversible s'applique évidemment aux réactions réversible et irréversible. Lorsque seul le courant limite ou le courant de pic est accessible, le numéro de l'équation est précédé par l'indication I_L ou ΔI_p . La lettre *d* indique une formule qui donne l'écart relatif du courant sur SMDE par rapport à celui sur électrode plane.

Tableau 15

Méthodes à simple échantillonnage du courant

Méthodes	Electrode plane			SMDE Espèces redox solubles en solution			SMDE amalgamation
	réversible	quasi réversible	irréversible	réversible	quasi réversible	irréversible	réversible
NPP	57	142	144	107 (d) 111			113 I_L 106
RPP	57	117	147 +149	107 (d) 111			114 I_L 115
SV	62			107 (d) 111			
LV	66			107 (d) 111			

Tableau 16
Méthodes différentielles

Méthodes	Electrode plane			SMDE Espèces redox solubles en solution			SMDE amalgamation
	réversible	quasi réversible	irréversible	réversible	quasi réversible	irréversible	réversible
NPV diff. RPV diff.	73, 75			110 (d) 112			
DPP	46	151	151	107 (d) 111		(d) 152	113 + 114
DPV	10 34 (ΔI_p) 69			110			
DSV	10 59 (ΔI_p) 60			110 (d=0)			
SWV	10 34 (ΔI_p) 71		(ΔI_p) 157	110 (d) 112		(d) 158	

VII) COURANT STATIONNAIRE SOUS CONVECTION FORCEE

1. SWV ET DPV SUR ELECTRODE A DISQUE TOURNANT SOUS REGIME STATIONNAIRE

Cette unité concerne la SWV ou bien la DPV réalisées sur une électrode à disque tournant (RDE). Dès lors que l'état stationnaire est atteint, la SWV et la DPV effectuées avec un même ΔE conduisent à un même voltammogramme.

L'importance du courant résiduel constitue la principale limitation de la sensibilité des voltamétries impulsionnelles sur électrode solide [B45, B46]. Ce courant, qui est dû à l'oxydation ou à la réduction de la surface de l'électrode, dépend fortement du potentiel et décroît très lentement en fonction du temps [B47].

La DPV ou la SWV en régime stationnaire peuvent conduire par un allongement du temps d'observation à un meilleur rapport signal sur bruit qu'en régime transitoire. Ceci est dû au fait que le courant résiduel sur RDE décroît continûment tandis que le courant contrôlé par la convection reste constant.

Dans le cas d'une réaction électrochimique simple avec les deux espèces Ox et Red solubles en solution, le courant stationnaire sur RDE, est donné par [B48]:

$$I = \frac{nFA(k_{Ox}c_R^* - k_Rc_O^*)}{1 + k_{Ox}/HD_R^{2/3} + k_R/HD_O^{2/3}} \quad (162)$$

où

$$H = 0,62 \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (163)$$

k_{Ox} et k_R sont les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction au potentiel de polarisation E , ν la viscosité cinématique de la solution et ω la vitesse de rotation angulaire de l'électrode. Les autres symboles ont leur signification habituelle.

L'équation (162) implique qu'un courant de réduction est négatif. Pour un système réversible elle se met sous la forme :

$$I = nFAHD_O^{2/3} \frac{c_R^* \lambda - c_O^*}{1 + (D_O/D_R)^{2/3} \lambda} \quad (164)$$

où λ est défini par l'expression (12).

Le courant différentiel ΔI entre le courant échantillonné au potentiel $E+\Delta E$ et le courant échantillonné au potentiel E est pris en compte. Le voltammogramme est obtenu en portant ΔI en fonction du potentiel E .

Dans la bibliographie, les mesures différentielles du courant sur RDE ont été analysées dans le cas des réactions réversibles [B49].

Puisque le courant est indépendant du temps, le courant différentiel peut être établi en considérant un simple saut de potentiel entre E et $E+\Delta E$.

1.1 Voltammogramme réversible

Pour un voltammogramme réversible, ΔI peut se mettre sous la forme :

$$\Delta I = nFAH(D_O^{2/3} c_O^* + D_R^{2/3} c_R^*) \phi \quad (165)$$

où

$$\phi = \frac{1}{1 + (D_O/D_R)^{2/3} \lambda} - \frac{1}{1 + (D_O/D_R)^{2/3} \lambda \xi} \quad (166)$$

ξ est défini par l'expression (48). La fonction ϕ a le signe de ΔE .

La valeur de ϕ au potentiel de pic est donnée par l'expression (52) c'est-à-dire $\phi_p = (\sqrt{\xi} - 1) / (\sqrt{\xi} + 1)$.

En SWV, le potentiel de pic coïncide avec le potentiel de demi-vague de la courbe sigmoïde $I=f(E)$:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{2\mathcal{R}T}{3nF} \ln \frac{D_R}{D_O} \quad (167)$$

En DPV, le potentiel de pic apparaît à $E_{1/2} + \Delta E/2$ compte tenu de l'analyse présentée à la section **IV 1.3.3.2.**, page 46.

La largeur du voltammogramme différentiel obtenu en SWV ou en DPV à n'importe quelle fraction h de la hauteur du pic est donnée par l'expression (55).

1.2. Voltammogramme irréversible

En considérant que les constantes de vitesse k_{Ox} et k_R obéissent à la loi de Butler-Volmer, ΔI dans le cas d'une réaction irréversible s'écrit :

$$\Delta I = nFAHD^{2/3} c^* \phi^{ir} \quad (168)$$

où

$$\pm \phi^{ir} = \frac{1}{1 + HD^{2/3} \lambda^{\pm\alpha} / k^0} - \frac{1}{1 + HD^{2/3} (\lambda\xi)^{\pm\alpha} / k^0} \quad (169)$$

λ et ξ sont définis par les expressions (12) et (48) en posant $n=1$. c^* et D sont la concentration au sein de la solution et le coefficient de diffusion de l'espèce

initialement présente dans la solution. α est le coefficient de transfert anodique ou cathodique selon le cas.

La valeur de ϕ^{ir} au potentiel de pic, ϕ_p^{ir} , est donnée par :

$$\phi_p^{ir} = \frac{\xi^{\alpha/2} - 1}{\xi^{\alpha/2} + 1} \quad (170)$$

Pour $20 < \alpha |\Delta E| / \text{mV} < 150$, on a $0,2 < \phi_p^{ir} < 0,9$.

Le potentiel de pic en SWV est égal à $E_{1/2}$ de la courbe sigmoïde irréversible $I=f(E)$:

$$E_{1/2} = E^0 \pm \frac{\Re T}{\alpha F} \ln \frac{k^0}{HD^{2/3}} \quad (171)$$

En DPV, le potentiel de pic apparaît à $E_{1/2} + \Delta E / 2$.

Dans les équations (169) et (171), le signe (+) s'applique à une réduction ($c^* = c_o^*$) et le signe (-) s'applique à une oxydation ($c^* = c_R^*$).

La largeur du voltammogramme différentiel irréversible à n'importe quelle fraction h de la hauteur du pic L_h^{ir} est donnée par :

$$L_h^{ir} = \frac{\Re T}{\alpha F} \ln \frac{B + \sqrt{B^2 - A}}{B - \sqrt{B^2 - A}} \quad (172)$$

où

$$A = 4h^2 \xi^\alpha \quad (173)$$

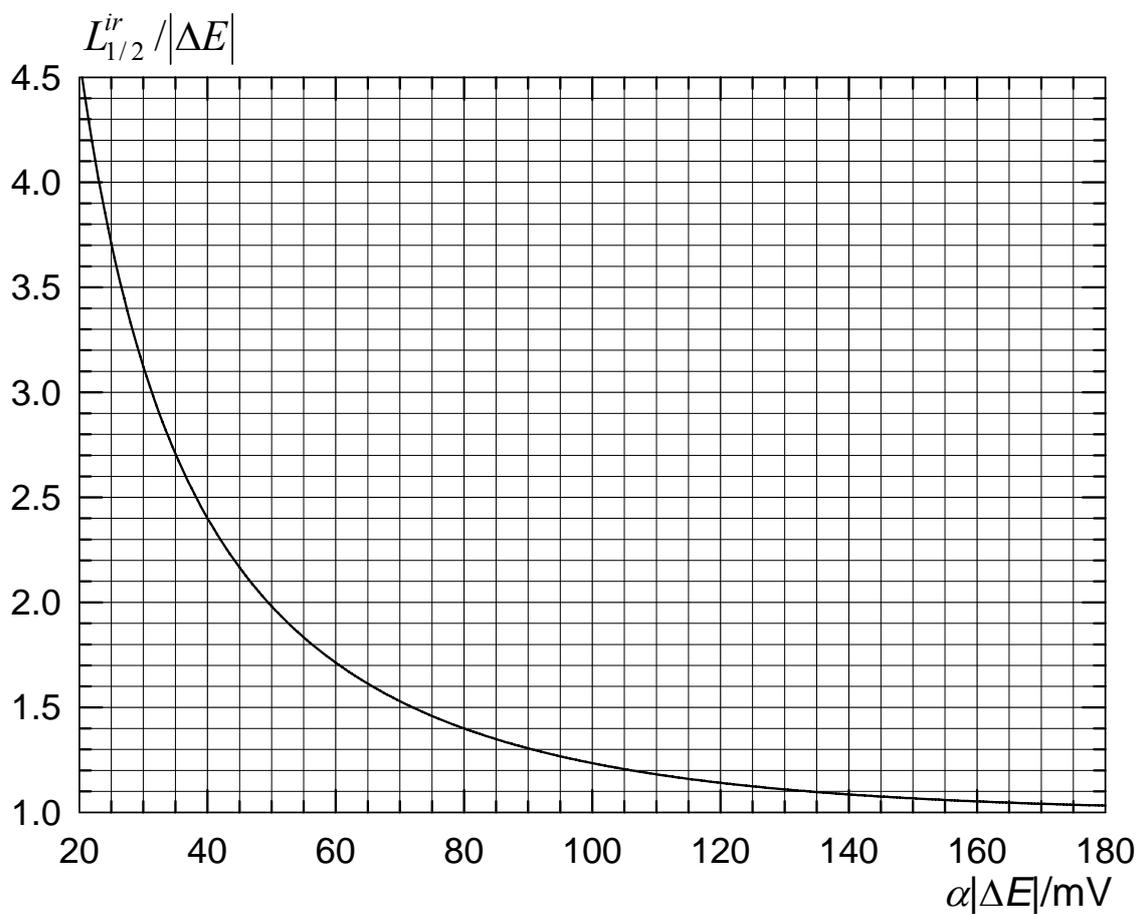
$$B = (1-h)(1 + \xi^\alpha) + 2\xi^{\alpha/2} \quad (174)$$

La détermination expérimentale de $|\phi_p^{ir}|$, qui est égal au rapport du courant de pic différentiel, ΔI_p , sur le courant limite, I_L de la courbe sigmoïde $I=f(E)$ permet le calcul du coefficient de transfert de charge. A partir de l'équation (170), on trouve :

$$\alpha = \frac{2\mathfrak{R}T}{F|\Delta E|} \ln \frac{1 - |\phi_p^{ir}|}{1 + |\phi_p^{ir}|} \quad (175)$$

La valeur de α peut être aussi déterminée à partir de L_h^{ir} en utilisant l'équation (172). La **Figure 30** où $L_{1/2}^{ir}/|\Delta E|$ est porté en fonction de $\alpha|\Delta E|$ permet de déterminer facilement le coefficient de transfert de charge α à partir de la largeur à mi-hauteur.

Figure 30



$L_{1/2}^{ir} / |\Delta E|$ en fonction de $\alpha |\Delta E|$

1.3. Voltammogramme quasi-réversible

Pour des voltammogrammes quasi-réversibles, le courant différentiel ΔI doit être calculé à partir de l'équation générale (162). Contrairement aux voltammogrammes réversible et irréversible, le voltammogramme quasi-réversible n'est pas symétrique par rapport à l'axe vertical passant par son sommet.

Si l'on considère pour le courant de pic un écart de 2% par rapport aux valeurs limites calculables avec les équations (165) et (168), le domaine de la quasi-réversibilité est défini pour $0,14 < k^0 / (HD^{2/3}) < 25$.

1.4. Courbes expérimentales

L'efficacité de la voltamétrie différentielle en régime stationnaire dans le domaine des faibles concentrations a été prouvée dans les 2 cas suivants :

- La réduction réversible de $K_3Fe(CN)_6$ dans NH_4Cl 2 M (**Figure 31**).

Dans ce milieu, les paramètres apparents du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ sont $E^0=295$ mV/(Ag/AgCl/ KCl sat.), $k^0=0,2$ cm s⁻¹, $D_O=7,0 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹ et $D_R=6,2 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹ [A16].

- L'oxydation irréversible de SnC_2O_4 dans HCl 6 M (**Figure 32**).

Dans ce milieu, l'oxydation électrochimique lente de Sn(II) en Sn(IV) est associée à une réaction de dimérisation chimique entre Sn(II) et Sn(IV) [B50]. Toutefois, pour des concentrations en Sn(II) inférieures à 10^{-4} M, l'influence de la réaction chimique devient négligeable. Dans ces conditions, les paramètres du système sont : $E^0=-100$ mV/(Ag/AgCl/ KCl sat.), $k^0=8 \cdot 10^{-5}$ cm s⁻¹, $\alpha_a=0,5$, $D_R=6,6 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹. La viscosité cinématique de HCl 6 M est $1,276 \cdot 10^{-6}$ m² s⁻¹ [B51].

Les expériences ont été effectuées à 25°C avec une électrode à disque de platine de surface géométrique 12,6 mm². Avant chaque expérience, la

surface de l'électrode a été nettoyée avec une suspension de diamant « Buehler » de 0,1 μ . Après ce traitement, l'électrode a été abondamment rincée avec de l'eau ultra pure. La réduction de l'oxygène sur platine commence à 100 mV/(Ag/AgCl/KCl sat.) et n'affecte pas le pic de réduction du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Le pic irréversible d'oxydation de Sn(II) en Sn(IV) se développe à des potentiels supérieurs à 150 mV. Cependant, l'oxygène dissous doit être retiré de la solution puisqu'il réagit avec Sn(II).

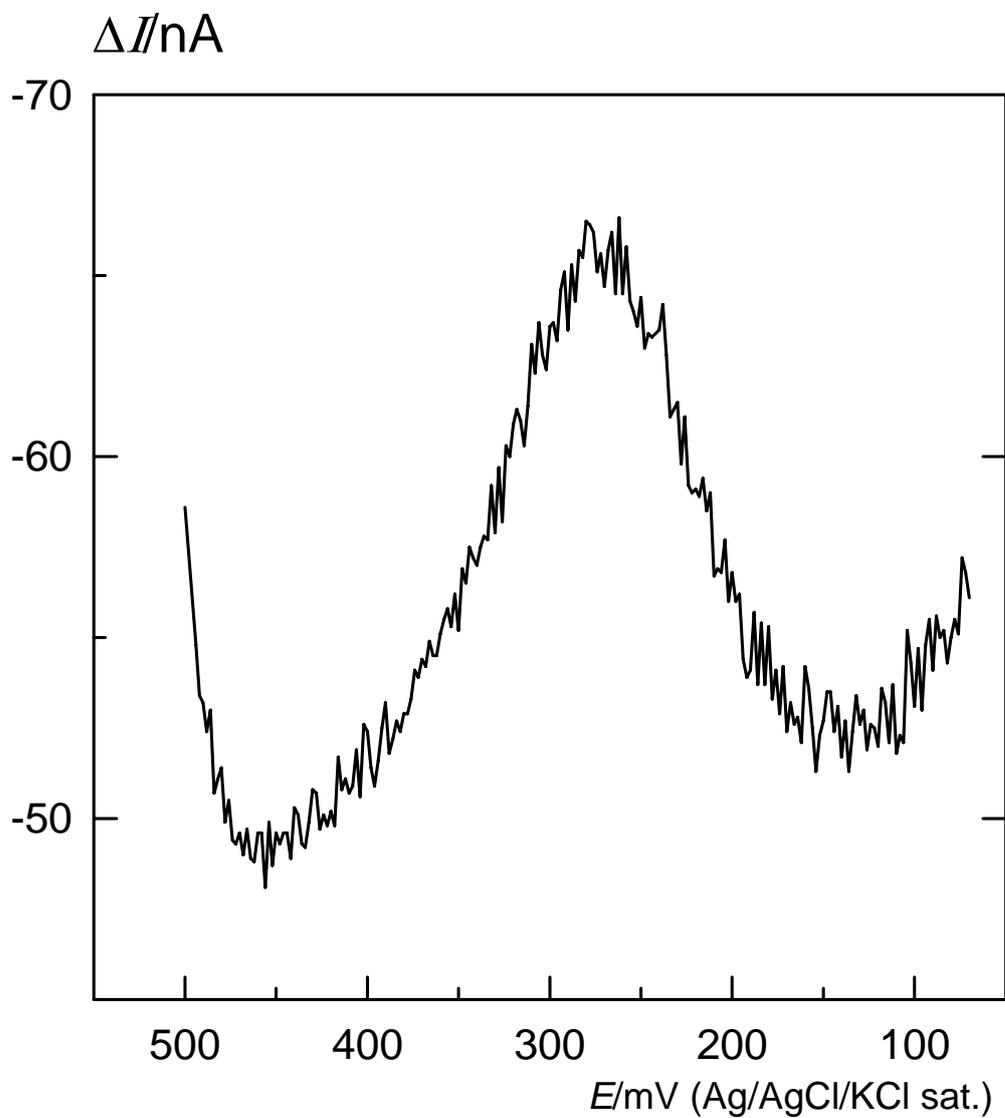
Les voltammogrammes ont été effectués avec une vitesse de rotation de 5000 tours/min (523,6 rad s^{-1}). Pour cette vitesse, la chronoampérométrie effectuée avec une solution $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10^{-3} M dans NH_4Cl 2 M montre que l'état stationnaire est toujours atteint 60 ms après l'application du potentiel. Toutefois, les expériences ont été effectuées en SWV avec des durées d'impulsion $\Delta t = 1$ s, à cause de la lente décroissance des courants résiduels.

Le voltammogramme réversible de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $1,4 \cdot 10^{-7}$ M dans NH_4Cl 2 M sur la **Figure 31** a été obtenu avec $\Delta E_s = -2$ mV, $\Delta E = -60$ mV après une prépolarisation de l'électrode de 60 s au potentiel de départ 500 mV/(Ag/AgCl/KCl sat.).

Le voltammogramme irréversible d'oxydation de Sn(II) $1,6 \cdot 10^{-6}$ M dans HCl 6 M sur la **Figure 32** a été obtenu avec $\Delta E_s = -2$ mV, $\Delta E = 80$ mV. Ce pic a été tracé avec un balayage dans le sens négatif après une prépolarisation de l'électrode de 60 s à 700 mV/(Ag/AgCl/KCl sat.). A cause du balayage négatif, le courant ΔI est négatif bien que les courants individuels d'oxydation soient positifs. Un balayage du potentiel négatif a été choisi, car les balayages positifs conduisent à une augmentation substantielle du courant résiduel. La largeur à mi-hauteur du voltammogramme 180 mV environ est conforme avec la valeur de $\alpha_a = 0,5$. L'intensité du courant de pic obtenu montre que des concentrations encore plus faibles en Sn(II) sont accessibles avec une bonne précision.

Figure 31

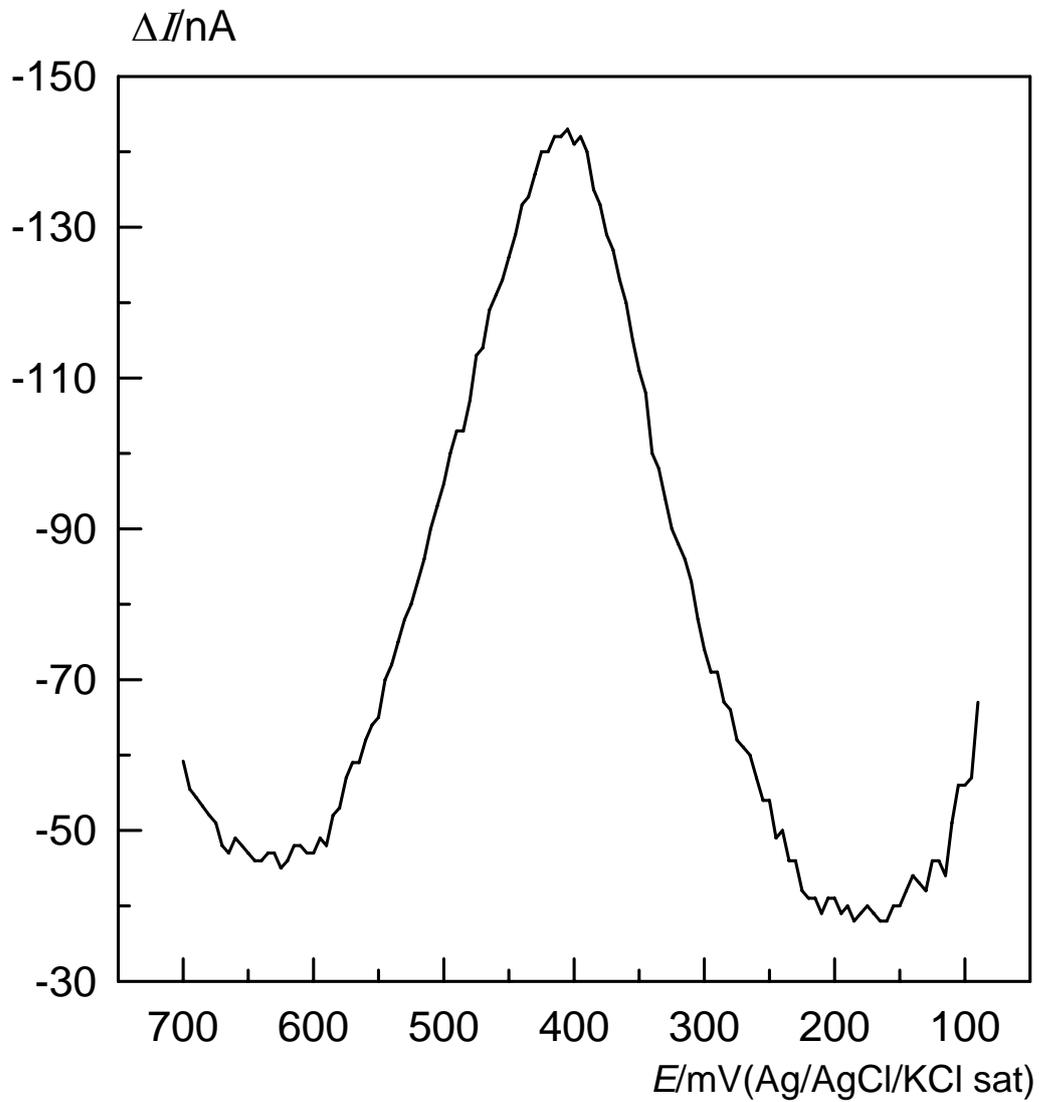
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans NH_4Cl 2 M



Voltammogramme en SWV de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $1,4 \cdot 10^{-7}$ M dans NH_4Cl 2 M sur RDE de Pt de surface $12,6 \text{ mm}^2$. Conditions expérimentales : $E_1=500 \text{ mV}$ (Ag/AgCl/KCl sat.), $\omega=5000 \text{ t/min}$, $\Delta t=1 \text{ s}$, $\Delta E_s=-2 \text{ mV}$, $\Delta E=-60 \text{ mV}$, $\vartheta=25^\circ\text{C}$.

Figure 32

Sn(II) dans HCl 6 M



Voltammogramme en SWV de Sn(II) $1,6 \cdot 10^{-6}$ M dans HCl 6 M sur RDE de Pt de surface $12,6 \text{ mm}^2$. Conditions expérimentales : balayage dans le sens négatif, $E_1=700 \text{ mV}$ (Ag/AgCl/KCl sat.), $\omega=5000 \text{ t/min}$, $\Delta t=1 \text{ s}$, $\Delta E_s=-2 \text{ mV}$, $\Delta E=-80 \text{ mV}$, $\vartheta=25^\circ\text{C}$.

VIII) REACTIONS ELECTROCHIMIQUES AVEC COMPLICATION CHIMIQUE OU DE SURFACE

Les travaux brièvement résumés dans cette partie concernent des réactions électrochimiques avec des complications chimiques homogènes ou de surface. Les tirés à part des publications correspondantes sont annexés à la fin du manuscrit.

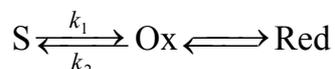
1. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES COUPLEES AVEC REACTIONS CHIMIQUES

Dans le cadre d'une thèse élaborée au sein de notre équipe, la cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) sur SMDE en milieu acide sulfurique et en milieu oxalate acide a été étudiée. Des réactions homogènes lentes entre les complexes de Ti(IV) avec les ions hydrogénosulfate et oxalate affectent le courant observé.

Les complexes de Ti(IV) ont la particularité de se réduire à des potentiels de plus en plus positifs au fur et à mesure que le nombre de coordinats augmente. Dans certains cas le transfert de charge est lent et dans d'autres il est rapide. Lorsqu'un complexe prédomine le schéma réactionnel se réduit à un simple mécanisme CE du pseudo premier ordre. L'étude a été effectuée en SWV avec des balayages aller et retour. L'analyse des résultats expérimentaux a nécessité une étude préalable de la réponse de la NPP et de la SWV dans le cas du mécanisme CE.

1.2. Mécanisme CE en NPP et en SWV avec des balayages aller et retour [A23]

Une analyse adimensionnelle pour le schéma réactionnel :



a été effectuée quelle que soit la vitesse du transfert de charge. Le courant adimensionnel ψ dépend en général de χ , α_c , $\nu = (k_1 + k_2)\Delta t$ et $K = [S]/[\text{Ox}] = k_2/k_1$. Le courant réversible et le courant irréversible sont indépendants de χ .

L'analyse de la NPP sur SMDE a été effectuée pour $\nu \gg 1$ à l'aide d'une expression de ψ déduite d'une solution sous forme de série donnée pour l'électrode sphérique en expansion [B52].

Pour la SWV effectuée avec des balayages aller (dans le sens négatif), des diagrammes définissant des zones d'existence des différents types de courant de pic ont été tracés numériquement pour des réactions réversibles et irréversibles. Les frontières de ces diagrammes représentent les couples de valeurs ($\log \nu$, $\log K$) pour lesquels l'écart relatif du courant de pic par rapport à un courant de pic de référence est égal à l'incertitude expérimentale (2,5%). Ces frontières sont pratiquement indépendantes de ΔE , ΔE_s et α_c .

Les courants de pic de référence sont :

- Le courant de pic régi par la diffusion et éventuellement par le transfert de charge obtenu pour $\nu \rightarrow 0$. Ce courant est proportionnel à la concentration à l'équilibre de l'espèce Ox.
- Le courant de pic régi par la diffusion et éventuellement par le transfert de charge obtenu pour $K \rightarrow 0$. Ce courant est proportionnel à la somme des concentrations initiales de S et de Ox.
- Le courant cinétique stationnaire pour ν et K très grand.

Pour $\nu > 5$, la morphologie des voltammogrammes $\psi = f(E)$ dépend de $\sqrt{\nu} / K$.

Pour les voltammogrammes irréversibles purement cinétiques en SWV, une solution littérale a été donnée. Pour les voltammogrammes réversibles purement cinétiques, le courant de pic en SWV a été tabulé numériquement en fonction de ΔE et ΔE_s .

Le comportement de la SWV dans le cas du mécanisme CE a été aussi étudié avec des balayages retour (sens positif). Le voltammogramme obtenu avec un balayage retour est plus fin et plus intense que celui obtenu avec un balayage aller. La comparaison des courants de pic obtenus avec des balayages aller et retour permet de mettre en évidence le mécanisme CE. Ceci est particulièrement intéressant dans certains cas où la nature cinétique du courant est indécélable avec un balayage aller. Les valeurs des constantes cinétiques des réactions chimiques peuvent être ajustées à partir du rapport des courant de pic aller et retour et de la constante d'équilibre K déterminée de façon indépendante.

1.3. Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu oxalate acide [A26]

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, $Ti(OH)_2(C_2O_4)_2^{2-}$, tandis que S_1 peut avoir différentes formes plus ou moins hydroxylées selon le pH de la solution.

A $pH < 3$, 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.

1.4. Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans l'acide sulfurique [A24]

Dans H_2SO_4 , 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 coordinat HSO_4^- . La forme B résulte de la forme A par addition supplémentaire d'ions HSO_4^- et la forme C résulte de la forme B par protonation. La forme C est fortement minoritaire pour des concentrations en H_2SO_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 H_2SO_4 inférieures à 2 M, le processus réactionnel peut être décrit par un schéma triangulaire où deux espèces de Ti(IV) liées par une réaction chimique lente, se réduisent irréversiblement en Ti(III). Pour des concentrations en H_2SO_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 H₂SO₄, l'influence de l'étape de réduction lente devient négligeable et le processus réactionnel se réduit à un schéma CE.

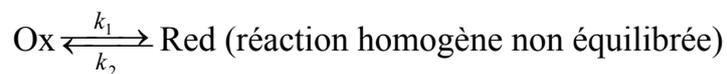
Des coefficients de diffusion moyens, qui rendent compte de la réduction simultanée de toutes les espèces de Ti(IV), ont été déterminés à partir du courant limite polarographique qui est toujours diffusionnel. Une expression analytique permettant de calculer la valeur de ces coefficients de diffusion pour toute concentration en H₂SO₄ inférieure à 9 M a été établie. Ceci permet la détermination de Ti(IV) à partir du courant limite polarographique.

Pour des concentrations en H₂SO₄ 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 H₂SO₄. Ce courant de pic peut servir pour la détermination directe de Ti(IV) dans H₂SO₄.

Ce travail montre l'intérêt des balayages aller et retour en SWV pour l'étude des schémas réactionnels.

1.5. Traitement unifié du processus catalytique du pseudo-premier ordre pour toute méthode à saut de potentiel [A19]

Une solution pour toute voltamétrie à saut de potentiel sur l'électrode plane a été établie pour le processus catalytique du pseudo-premier ordre. Ce processus correspond formellement au schéma suivant :



Le comportement du système dépend du paramètre adimensionnel $(k_1 + k_2)\Delta t$ noté ρ dans cette publication. Δt est le temps caractéristique de la méthode. Pour $\rho > 1,5$, ψ atteint pratiquement la valeur limite $\sqrt{\pi\rho}$ c'est-à-dire le courant qui est proportionnel à $\psi/\sqrt{\rho}$ devient constant et indépendant du temps.

Un diagramme a été tracé, pour la NPP, la DPP et la SWV, qui définit les valeurs de ρ pour lesquelles le comportement du système est essentiellement diffusionnel, essentiellement cinétique ou intermédiaire. Pour toutes ces méthodes, des expressions littérales pour ψ ou $\Delta\psi$ en fonction de ρ ont été établies dans la zone intermédiaire, ce qui permet la détermination de $k_1 + k_2$.

1.6. Processus de la réduction catalytique de Ti(IV) en milieu oxalate-chlorate acide [A25]

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 $0,3 < \text{pH} < 2$), l'état stationnaire est atteint.

L'oxydation homogène de Ti(III) en Ti(IV) ralentit la cinétique de complexation de Ti(IV) et entraîne l'apparition en SWV de deux pics consécutifs dus aux complexes bioxalaté S_2 et monooxalaté S_1 . Les deux pics sont visibles même pour des concentrations totales en oxalate supérieures à $0,2 \text{ M}$ pour lesquelles en l'absence de catalyse seul le pic diffusionnel de S_2 est observé.

Le processus réactionnel a été modélisé et résolu à l'état stationnaire quel que soit k^0 . Ceci a permis de préciser que l'étape responsable de l'effet catalytique est la réaction chimique $\text{Ti(III)} \rightarrow S_2$.

Le mécanisme catalytique simple, sans complication chimique additionnelle, est un cas limite du processus de la réduction catalytique de Ti(IV). Dans ce travail, il a été établi que la réponse stationnaire en SWV est réversible lorsque $k^0 / \sqrt{kD} > 37$ où k est la constante de vitesse du pseudo 1^{er} ordre de la réaction catalytique unidirectionnelle.

2. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES AVEC ADSORPTION DES REACTIFS

2.1. Solution formelle du saut potentiostatique avec une adsorption linéaire [A12, A13]

L'adsorption des réactifs d'une réaction électrochimique réversible sur l'électrode de travail a été modélisée et résolue formellement dans le cas des méthodes mono-impulsionnelles. La variation des constantes d'adsorption qui est inéluctable en NPP et en RPP, où des grands sauts de potentiel sont utilisés, a été aussi prise en compte.

Dans les différentes applications, la loi $k=k_M \exp(-\alpha(E-E_M)^2)$ a été utilisée pour la variation de la constante d'adsorption k en fonction du potentiel. k_M est la valeur de k au potentiel d'adsorption maximum E_M et $10^{-6} < \alpha/mV^{-2} < 5 \cdot 10^{-6}$.

Les voltammogrammes en NPP et en RPP peuvent présenter un extremum avant d'atteindre l'amplitude limite. L'apparition d'un minimum (courant de réduction négatif) montre une adsorption prédominante de Ox. De même, un maximum en RPP indique une adsorption prédominante de Red formée à l'électrode. Toutefois, l'absence d'un extremum en NPP ou en RPP n'exclut pas une adsorption significative des réactifs. Dans un tel cas, le rapport des courants limites de la vague en RPP située de part et d'autre de l'axe du potentiel passant par zéro, peut mettre en évidence une faible adsorption de Red ($k_{Red}=5 \cdot 10^{-4}$ cm).

La solution littérale obtenue a été utilisée pour tester la précision du calcul numérique nécessaire dans le cas de l'emploi d'isothermes non-linéaires.

2.2. Courant limite en NPP avec adsorption du réactif obéissant aux isothermes de Langmuir et de Frumkin [A20]

L'adsorption d'une espèce électroactive sur l'électrode de travail à courant nul influence grandement la réponse voltampérométrique. Un exemple typique est celui du courant limite en NPP qui n'avait été étudié auparavant que pour des adsorptions faibles ou fortes de l'espèce électroactive.

Une analyse adimensionnelle du courant limite en NPP avec adsorption du réactif a été effectuée par le calcul numérique en utilisant les isothermes de Langmuir et de Frumkin. Des cas limites ont été formellement calculés.

L'isotherme de Frumkin s'écrit : $(K/\Gamma_{\max})c(0,t)\exp(\gamma\theta) = \theta/(1-\theta)$, Γ_{\max} est la quantité limite adsorbée en monocouche, $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ est le taux de recouvrement de la surface et γ est le coefficient d'interaction entre les particules adsorbées. L'isotherme de Langmuir correspond à $\gamma=0$. Pour de faibles taux de recouvrement l'isotherme de Langmuir se réduit à la loi linéaire de Henry : $Kc(0,t) = \Gamma$.

Le courant limite dépend du profil de concentration de l'espèce électroactive juste avant l'application du saut de potentiel à t_1 . Dans la plupart des cas, la connaissance de $c(0,t_1)$ est suffisante pour la description du courant à l'aide des paramètres adimensionnels : $X=(2c^*\sqrt{Dt_1})/(\Gamma_{\max}\sqrt{\pi})$ et $Y=K/\sqrt{Dt_1}$.

Des diagrammes de zones ont été tracés où, selon les valeurs de X et de Y , le courant limite peut être approché par des expressions qui introduisent une erreur inférieure à l'incertitude expérimentale. Sur ces diagrammes le domaine de validité de l'isotherme linéaire de Henry a été aussi délimité.

La détermination des paramètres d'adsorption K , Γ_{\max} et γ devient possible en agissant sur les paramètres expérimentaux c^* , t_1 et sur la température.

IX) RECHERCHE ACTUELLE ET PERSPECTIVES

Une recherche portant sur les voltamétries avec formation ou redissolution des dépôts solides est en train d'être développée au sein de notre équipe.

L'intérêt des voltamétries par redissolution anodique ou cathodique pour la détermination de très faibles concentrations est indéniable [B53]. Dans le cas des réactions conduisant à des produits insolubles obtenus par oxydation de l'électrode de travail (AgCl, HgS etc...) ou des réactions conduisant à des dépôts métalliques sur une électrode inerte (Ag, Pb, Cu sur Pt, Au, Bi sur C etc...), les voltamétries impulsionnelles peuvent être utilisées à des fins analytiques [B53, B54].

Les voltamétries impulsionnelles peuvent rendre compte de l'adsorption du produit solide à des potentiels sous nernstiens [B55, B56]. Pour un dépôt métallique, le domaine sous nernstien correspond à des potentiels plus positifs que le potentiel à courant nul de l'électrode métal massif/ion métallique. Le processus de dépôt cathodique des métaux est important en électrometallurgie. Le processus inverse de dissolution métallique est d'un grand intérêt pour la corrosion des métaux et la gravure.

L'interprétation des données cinétiques dans le domaine sous nernstien est un problème ardu en électrochimie car l'analyse des courbes intensité potentiel se complique par l'intervention d'un paramètre additionnel qui est l'activité du dépôt, a , dépendant du taux de recouvrement de l'électrode [B54, B55, B57].

Dans le cadre du modèle de la monocouche et d'une réaction électrochimique réversible, la loi de Nernst doit être considérée avec une activité du dépôt dépendant du taux de recouvrement Γ/Γ_1 où Γ_1 est la concentration surfacique correspondant à la monocouche. La loi de variation de l'activité en fonction de Γ/Γ_1 peut être ajustée à partir d'isothermes d'adsorption expérimentales [B57].

Une étude préliminaire de la NPP, de la NPV, de la SV et de la SWV a été entreprise. Pour ces voltamétries, en dehors du cas où l'activité du dépôt est égale à 1 une solution littérale a été établie dans le cas idéal où $a = \Gamma/\Gamma_1$. Le cas général ne peut être traité que numériquement. La formulation mathématique tient compte à la fois des dépôts métalliques et de la formation des composés insolubles de Hg(I) et de Hg(II). Des isothermes sigmoïdes du type :

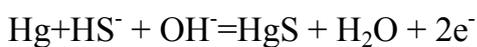
$$a = 1 - \exp[-\Gamma/\Gamma_1 - 7(\Gamma/\Gamma_1)^m] \quad (\text{I})$$

avec $m \geq 0$ ont été prises en compte.

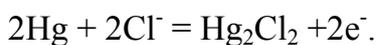
Les premières conclusions sur les voltamétries impulsionnelles sont les suivantes :

- La position et la morphologie des voltammogrammes dépendent d'un seul paramètre $X = (D\Delta t)^{1/2} c^* / \Gamma_1$.
- La NPP et la NPV en mode différentiel sont analytiques par leur courant limite qui a la même expression que lorsque les espèces redox sont solubles en solution. Pour $\log X > 0,3$, $E_{1/2}$ ne dépend que de c^* et on a $nF(E_{1/2} - \mathcal{E}_1) / RT = \ln 2$ où \mathcal{E}_1 est le potentiel d'équilibre pour $a=1$. Pour $\log X < -1,5$ (comportement quasi-idéal), $E_{1/2}$ ne dépend que de Δt . Pour $-1,5 < \log X < 0,3$, $E_{1/2}$ se déplace à la fois avec c^* et Δt . Ce déplacement est très peu sensible à la loi de variation de l'activité introduite dans les calculs.
- En SV, la position du pic et la hauteur du pic dépendent de X et de $n\Delta E_s / RT$. La méthode est analytique pour $\log X > 0,3$ et pour $\log X < -1,5$.
- En SWV, $n\Delta E / RT$ intervient comme paramètre supplémentaire.

Sur les **Figures 33** et **34** des points expérimentaux (cercles vides) et des courbes simulées (trait plein) en SV sont présentés pour la réaction :



et en SWV pour la réaction :



Les conditions expérimentales et du calcul sont indiquées dans les légendes.

Ces premiers résultats accréditent notre approche. Cependant, ils doivent être approfondis et validés par des expériences supplémentaires dans le cas des dépôts métalliques.

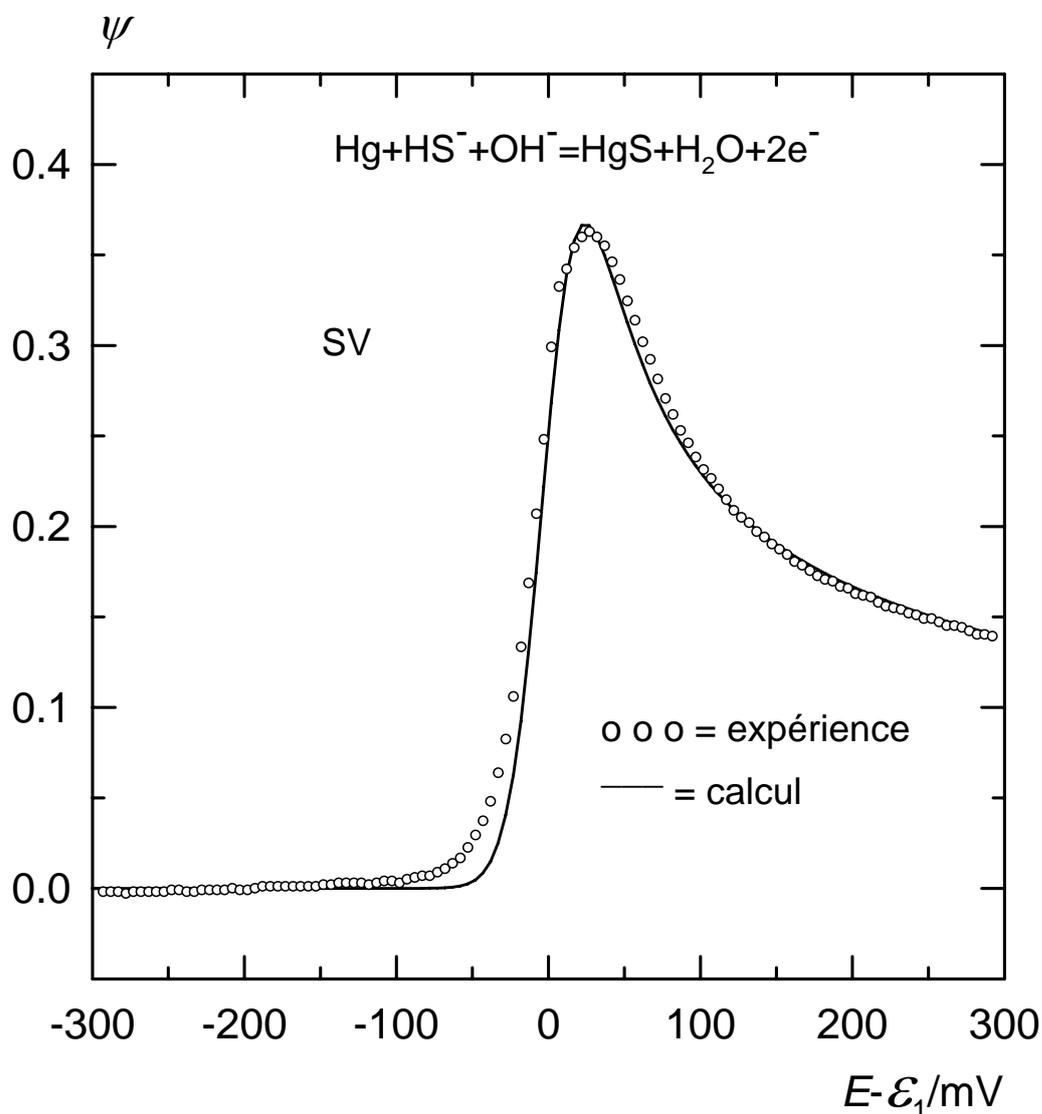
Le volet le plus intéressant du point de vue analytique que l'on souhaiterait développer, concerne la redissolution des dépôts.

Des modèles théoriques laissent apparaître un gain considérable en sensibilité si à la place de la SV ou de la SWV [B58, B59] une « multiple SWV » [A1] est utilisée. Le motif de potentiel de cette méthode est obtenu en superposant plusieurs paires d'impulsions sur chaque marche d'un escalier de potentiel. La somme des valeurs absolues des courants échantillonnés à la fin des impulsions superposées sur chaque marche de l'escalier est prise en compte.

Les implications de cette recherche intéressent l'équipe de D. Devilliers et H. Groult, ce qui ne peut que contribuer à resserrer davantage les liens entre électrochimistes de notre laboratoire.

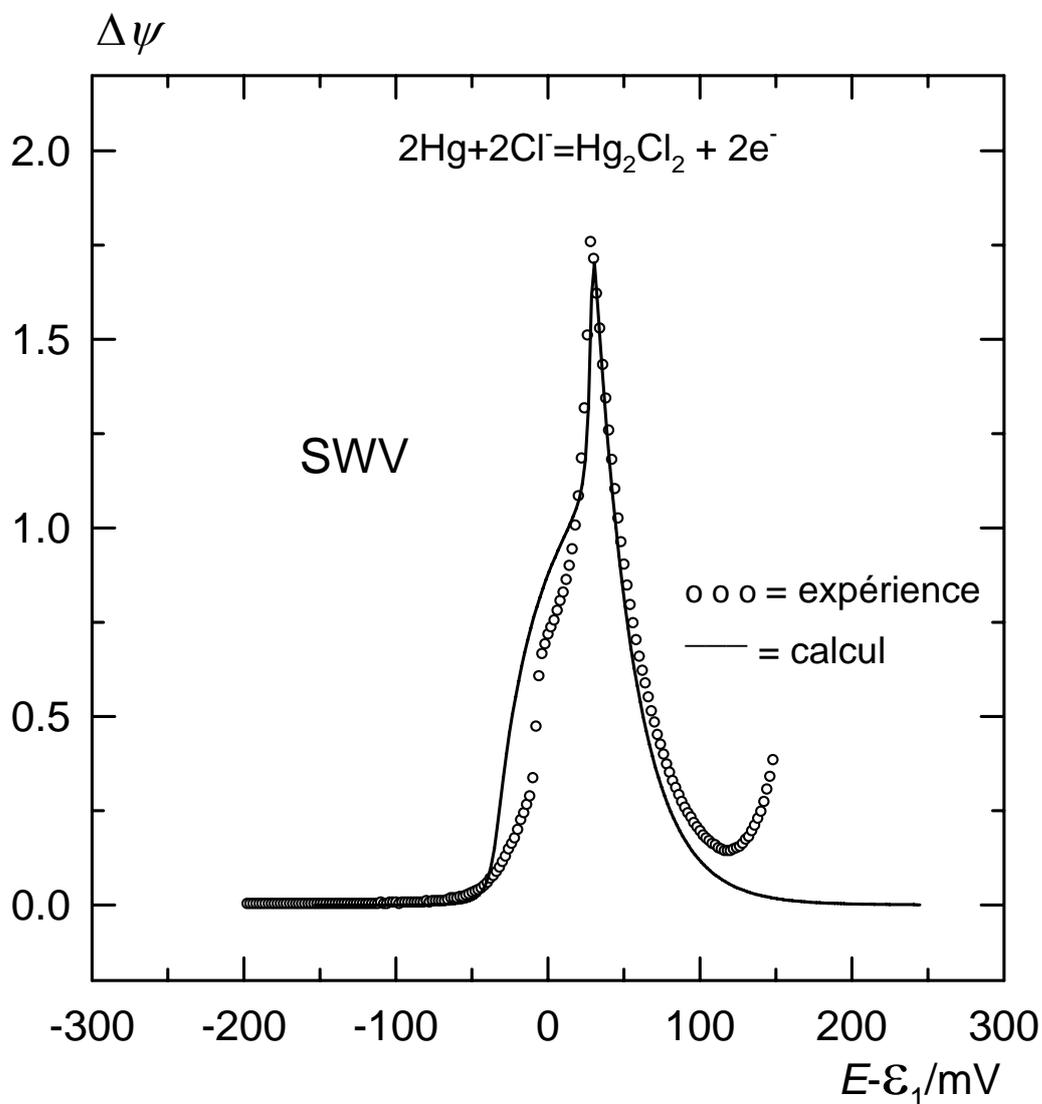
Parallèlement à cette recherche une collaboration avec Henri Groult est envisagée sur l'utilisation des techniques impulsionsnelles différentielles pour la caractérisation et le dosage d'espèces ioniques en milieu sel fondu (ions métalliques à déposer par électrolyse et impuretés). Ce travail nécessite une étude préalable de la réponse voltampérométrique obtenue dans des conditions expérimentales extrêmes.

Figure 33



Courant adimensionnel ψ expérimental (cercles vides) et théorique (trait plein) en SV sur SMDE en fonction de la surtension $E - \varepsilon_1$ pour une solution de Na_2S $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans KOH $0,1 \text{ M}$ (ε_1 est le potentiel d'équilibre pour une activité du dépôt égale à 1). Conditions expérimentales : $r_0 = 0,4 \text{ mm}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\Delta t = 5 \text{ ms}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Pour le calcul : $m = 3$ dans la loi (I), $D_{\text{HS}^-} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_1 = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (ajusté). $E_p - \varepsilon_1$ trouvé par l'expérience ($27 \pm 4 \text{ mV}$) et par le calcul 24 mV .

Figure 34



Courant adimensionnel $\Delta\psi$ expérimental (cercles vides) et théorique (trait plein) en SWV sur SMDE en fonction de la surtension $E-\varepsilon_1$ pour une solution de $\text{KCl } 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans $\text{KNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ M}$. Conditions expérimentales : $r_0=0,4 \text{ mm}$, $\Delta E_s=2 \text{ mV}$, $\Delta E=80 \text{ mV}$, $\Delta t=10 \text{ ms}$, $\vartheta=25^\circ\text{C}$. Pour le calcul : $m=3$ dans la loi (I), $D_{\text{Cl}^-}=2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_1=1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. $E_p-\varepsilon_1$ trouvé par l'expérience $(28\pm 4)\text{mV}$ et par le calcul 31 mV .

X) ENSEIGNEMENT – ENCADREMENT – COOPERATIONS – TACHES D'INTERET COLLECTIF

Matières enseignées

Depuis ma nomination comme maître de conférences à l'université Paris 6 en octobre 1990, j'effectue, à temps plein (192 h par an), des enseignements d'électrochimie et de thermodynamique chimique.

Au cours des années 1990 à 2004, j'ai enseigné:

-La «physico-chimie des solutions» aux étudiants du DEUG «Science de la vie et de la terre» (TD).

-L'électrochimie aux étudiants de la licence, des maîtrises de chimie et de chimie-physique (cours, TD, TP). Pour le module «Chimie et spectrochimie analytiques» de la maîtrise de chimie, j'ai assuré une partie du cours d'électrochimie concernant les méthodes électrochimiques.

Depuis 2002, je suis responsable de l'organisation des TP d'électrochimie du 2^{ème} cycle. Après la mise en place du LMD, en septembre 2004, cette organisation concerne les TP d'électrochimie du master de chimie 1^{ère} et 2^{ème} année et les TP d'électrochimie destinés aux élèves ingénieurs de l'Institut en Sciences et Technologie (IST), spécialité chimie des matériaux.

Dans le cadre de la nouvelle structure LMD, j'effectue des TD de chimie générale (U.E. Chimie, LV226) pour des étudiants de niveau L2 ainsi que des TD et des TP de «thermodynamique-électrochimie» (U.E. LC302) en L3. J'effectue également des TD et des TP d'électrochimie pour des étudiants du Master de chimie 1^{ère} et 2^{ème} année et de l'IST. De plus, pour l'année universitaire 2005/2006, je suis chargée d'une partie du cours magistral d'électrochimie en Master de chimie 1^{ère} année.

Pour les enseignements d'électrochimie, j'ai rédigé avec Nicolas Fatouros un document qui traite des principales méthodes électrochimiques.

D'autre part, j'ai rédigé un polycopié qui résume le contenu d'une conférence sur les voltamétries impulsionnelles d'intérêt analytique que je donne aux étudiants du Master de chimie 2^{ème} année, spécialité physico-chimie analytique.

Documents pédagogiques

● Recueil de cours comportant les thèmes suivants:

- Méthodes voltampérométriques.

- Aperçu des méthodes électrochimiques couramment utilisées.

- Traitement mathématique des réactions électrochimiques simples et du mécanisme CE.

● Polycopié:

- Méthodes électrochimiques impulsionnelles.

Participation à la direction de DEA, de thèses et d'un stage post-doctoral

J'ai participé à la direction de 3 DEA et de 2 thèses et d'un stage post-doctoral qui ont été effectués au sein de notre équipe :

DEA d'électrochimie

1) Etude théorique et expérimentale de la polarographie impulsionnelle différentielle pour des systèmes non réversibles, Mokhtar El Belamachi, Université Paris VI, juillet 1992.

2) Réactions quasi-réversibles dans le cas des polarographies impulsionnelles normale et différentielle, Serge Guez, Université Paris VI, juillet 1993.

3) Comportement électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) en milieu H₂SO₄ et dosage de Ti(IV) dans H₂SO₄ concentré, Nathalie Larabi, Université Paris VI, juin 2001.

Thèses

1) 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, Mokhtar El Belamachi, thèse de l'Université Paris VI, 28 juin 1996.

2) Cinétique électrochimique du couple Ti(IV)/Ti(III) dans des milieux acides - Electroanalyse du titane par des voltamétries différentielles, Nathalie Larabi, thèse de l'Université Paris VI, 9 février 2005.

Stage post-doctoral

Voltamétries impulsionnelles avec adsorption des réactifs, Manuela Lopez-Tenés, stage post-doctoral financé par le ministère de l'éducation et des sciences espagnol, laboratoire « Liquides ioniques et interfaces chargées », Université Paris VI, 1^{er} mars 1995 au 1^{er} mars 1996.

Coopérations

Dans le cadre de mes activités de recherche, j'ai eu les coopérations suivantes:

1) Etude du comportement et de la stabilité de complexes d'intérêt biologique (Pt(II), Pd(II) et Cd(II) avec des nucléosides, aminoacides et peptides) par voltamétrie impulsionnelle différentielle, «Département de chimie, section de chimie inorganique, Université de Ioannina, Grèce», 1990-1992.

2) Electroanalyse du méthyl mercure, «Institut de recherches de l'Hydro Québec, Canada», 1992-1996.

3) Etude des voltamétries impulsionnelles dans le cas de la formation d'amalgame et dans le cas de l'adsorption des réactifs, «Département de chimie-physique, Université de Murcie, Espagne», 1996-1997.

4) Cinétique de transfert électronique pour le système platine/hexacyanoferrate III/II: effet du potentiel de double couche, mécanisme de friction avec le solvant, «Institut de chimie inorganique et d'électrochimie, Académie des sciences de Géorgie, Tbilissi, Géorgie», 1997-1999.

5) Electroanalyse du titane, «Institut de technologie tropicale de Hanoi, Vietnam», 2000-2003.

Tâches d'intérêt collectif

En dehors de la participation aux différents conseils d'enseignement, j'ai assumé ces dernières années différents mandats électifs :

- Referred de «Journal of electroanalytical chemistry»
- Membre élu de la commission de spécialistes de la 31^{ème} section à l'Université de Paris 6 depuis 1997.
- Membre élu du conseil scientifique de l'UMR 7612 depuis 2005
- Ancien membre élu du conseil d'UMR 7612 entre 1997 et 2004.

XI) LISTE DES COMMUNICATIONS A DES CONGRES

1) Traitement unifié des voltamétries à simple et à multiples sauts de potentiel, introduction de nouveaux modes de polarisation, N. Fatouros, J. Chevalet, D. Krulic, Journées d'Electrochimie 1987, Dijon, juin 1987.

2) Theory and practical applications of multi-impulsionnal voltammetries, J. Chevalet, N. Fatouros, D. Krulic, 10th international symposium, chemistry of the mediterranean, Primostem, Croatie, mai 1988.

3) Implementation of single potential step voltammetries-new polarisation modes, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, I.S.E. 39th annual meeting, Glasgow, Ecosse, septembre 1988.

4) La voltamétrie à signaux carrés multiples : analyse théorique et applications, D. Krulic, B. Simon, N. Fatouros, J. Chevalet, Journées d'Electrochimie 1989, Montpellier, juin 1989.

5) Analyse et intérêt de la polarographie impulsionnelle différentielle dans le cas des réactions lentes, N. Fatouros, D. Krulic, J. Chevalet, Journées d'Electrochimie 1991, Brest, mai 1991.

6) Utilisation des méthodes électrochimiques récentes pour le contrôle et la détection de traces dans les milieux naturels, J. Chevalet, N. Fatouros, D. Krulic, Analisis 91, Paris, décembre 1991.

7) Analytical performance of the differential pulse polarography for irreversible reactions, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, 4th european conference on electroanalysis, Noordwijkerhout, Pays-Bas, juin 1992.

- 8) A new mercury drop electrode designed for remote controlled trace analysis, J. Chevalet, N. Fatouros, D. Krulic, Noordwijkerhout, Pays-Bas, juin 1992.
- 9) Dosage d'ultra traces de méthyl mercure dans l'environnement par « multiple square wave voltammetry », G. Y. Champagne, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, Colloque : Microcapteurs et nanomesures, Montréal, Canada, octobre 1992.
- 10) Pulse voltammetry applied to environmental trace analysis, J. Chevalet, N. Fatouros, D. Krulic, G. Y. Champagne, 76^{ème} congrès, société chimique canadienne, Sherbrooke, Canada, juin 1993.
- 11) Electrochemical determination of methyl mercury at ppt levels, G. Y. Champagne, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, 44th annual meeting I.S.E., Cordoba, Argentine, septembre 1993.
- 12) Pulse voltammetries at non-renewable electrodes, D. Krulic, N. Farouros, J. Chevalet, 5th european conference on electroanalysis (ESEAC), Venise, mai 1994.
- 13) Développement d'instrumentation électroanalytique. Application aux mesures de faibles concentrations d'espèces électroactives dans divers domaines; J. Chevalet, N. Fatouros, D. Krulic, G. Y. Champagne, L. Gastonguay, R. Lacasse, M. Ladouceur, Journées d'Electrochimie 1995, Strasbourg, mai 1995.

14) Applications of a newly developed instrument to determination of lead in whole blood by multiple square wave anodic stripping voltammetry at a static mercury drop electrode, R. Lacasse, G. Y. Champagne, J. Chevalet, L. Gastonguay, M. Ladouceur, D. Krulic, N. Farouros, 6th european conference on electroanalysis (ESEAC), Durham, Angleterre, mars 1996.

15) Implementation of multiple square wave voltammetry and other sensitive electroanalytical methods for trace analysis and general applications. Presentation of a new instrument, J. Chevalet, G. Y. Champagne, R. Lacasse, L. Gastonguay, M. Ladouceur, D. Krulic, N. Farouros, 6th european conference on electroanalysis (ESEAC), Durham, Angleterre, mars 1996.

16) Analytical performances of potential stepped methods for totally irreversible reactions, D. Krulic, N. Farouros, J. Chevalet, 7th european conference on electroanalysis (ESEAC), Coimbra, Portugal, mai 1998.

17) Domaine de validité de l'isotherme de Henry en polarographie impulsionnelle normale avec adsorption du dépolarisant, N. Fatouros, D. Krulic, Journées d'Electrochimie 1999, Toulouse, juin 1999.

18) Severe verification of the solvent friction mechanism of electron transfer for a Pt/Fe(CN)₆^{4-/3-} electrode process, D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, D. Krulic, N. Fatouros, D. Devilliers, 50th I.S.E. meeting, Padoue, Italie, septembre 1999.

19) Etude de voltamétries impulsionnelles avec dépôts en couche mince, N. Fatouros, D. Krulic, D. Devilliers, Journées d'électrochimie 2001, Marrakech, juin 2001.

- 20) Stabilité de couches minces de TiO_2 en milieu H_2SO_4 , M. T. Dinh Thi, N. Fatouros, D. Krulic, D. Devilliers, Q. Le Xuan, Journées d'électrochimie 2001, Marrakech, juin 2001.
- 21) Processus de réduction de Ti(IV) en milieu H_2SO_4 sur électrode de mercure, N. Larabi, D. Krulic, N. Fatouros, Journées d'électrochimie 2003, Poitiers, juin 2003.
- 22) Electroanalyse directe de Ti(IV) , D. Krulic, N. Larabi, N. Fatouros, Journées d'électrochimie 2005, Saint-Malo, juillet 2005.
- 23) Processus réactionnel du système Ti(IV)/Ti(III) en milieux oxalate et oxalate chlorate sur goutte de mercure, D. Krulic, N. Larabi, N. Fatouros, Journées d'électrochimie 2005, Saint-Malo, juillet 2005.

XII) LISTE A : MES PUBLICATIONS

[1] Etude et mise en œuvre de nouvelles méthodes voltampérométriques à simple et à multiples sauts de potentiel, Denise Krulic, thèse de l'Université Paris VI, 10 juillet 1989.

[2] Unified treatment of single potential step voltammetries at a plane electrode and at the DME – new polarisation modes, N. Fatouros, D. Krulic, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 247(1988)37-56.

[3] Parallel implementation of single potential step voltammetries-Fe(II)/Fe(III) and U(V)/U(VI) systems, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet. *J. Electroanal. Chem.*, 251(1988)151-162.

[4] Expressions du courant limite de diffusion des méthodes à simple saut de potentiel sur l'électrode à goutte de mercure renouvelée, N. Fatouros, D. Krulic, B. Simon, J. Chevalet, *J. Chim. Phys.*, 86(1989)1127-1142.

[5] Multiple square wave voltammetry : experimental verification of the theory, D. Krulic, N. Fatouros, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 287(1990) 215-227.

[6] Simplified treatment of the differential pulse polarography, N. Fatouros, D. Krulic, F. Rouelle, G. Champagne, *Electroanalysis*, 5(1993)493-496.

[7] Contribution to the study of differential pulse polarography in the case of quasi-reversible and irreversible simple reactions, N. Fatouros, D. Krulic, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 364(1994)135-141.

- [8] Analytical performance of differential pulse polarography in the case of non-reversible simple reactions, D. Krulic, N. Fatouros, M. M. El Belamachi, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 364(1994)143-147.
- [9] Détermination de la constante de vitesse standard des systèmes quasi-réversibles par polarographies impulsionnelles normale et différentielle. Couple Zn(Hg)/Zn(II) en milieu KNO₃, D. Krulic, N. Fatouros, *J. Chim. Phys.*, 91(1994)519-534.
- [10] Stepped-potential voltammetries at stationary electrodes. Part 1. Differential staircase, differential pulse and square wave voltammetries, D. Krulic, N. Fatouros, M.M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, 385(1995)33-38.
- [11] Stepped-potential voltammetries at stationary electrodes. Part 2. Normal pulse voltammetry and related methods, N. Fatouros, D. Krulic, M.M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, 389(1995)31-36.
- [12] Formal solution for the potential step problem with linear adsorption : numerical approach for non-linear isotherms, D. Krulic, N. Fatouros, *J. Electroanal. Chem.*, 395(1995)273-278.
- [13] Single and multiple pulse voltammetries at the static mercury drop electrode for reversible reactions with and without amalgam formation, N. Fatouros, D. Krulic, M. Lopez-Tenés, M.M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, 405(1996)197-204.
- [14] Stepped polarographies of nernstian systems with potential-dependent reactant adsorption, M. Lopez-Tenés, D. Krulic, N. Fatouros, *J. Electroanal. Chem.*, 413(1996)43-47.

- [15] Développement d'instrumentation électroanalytique. Applications aux mesures de faibles concentrations d'espèces électroactives dans divers domaines, J. Chevalet, G. Y. Champagne, L. Gastonguay, R. Lacasse, M. Ladouceur, N. Fatouros, D. Krulic, J. Chim. Phys., 93(1996)804-817.
- [16] Kinetic data for the hexacyanoferrate II/III couple on platinum electrode in various chlorides of monovalent cations, D. Krulic, N. Fatouros, D. E. Khoshtariya, J. Chim. Phys., 95(1998)497-512.
- [17] Contribution to the study of square wave voltammetry in the case of simple irreversible reactions, N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 443(1998)262-265.
- [18] Solvent friction mechanism of elementary charge-transfer step and cation-regulated pre-equilibrium for a Pt/Fe(CN)₆^{4-/3-} electrode process, D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, D. Krulic, N. Fatouros, D. Devilliers, J. phys. Chem. B, 102(1998)7800-7806.
- [19] Unified treatment of the pseudo-first order catalytic process for all stepped potentials methods, N. Fatouros, D. Krulic. J. Electroanal. Chem., 456(1998)211-215.
- [20] Limiting current in normal pulse polarography with reactant adsorption obeying the Langmuir and the Frumkin isotherms, N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 478(1999)25-32.
- [21] Transport coefficients of an inorganic brownian particule in solution : the tungstosilicate anion, T. Olynyk, M. Jardat, D. Krulic, P. Turq, J. Phys. Chem. B 105(2001)7394-7398.

- [22] Reverse scans in square-wave voltammetry, N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 520(2002)1-5.
- [23] Forward and reverse scans in SWV applied to the first order CE mechanism - Ti(IV)/Ti(III) system in acidic oxalate media, N. Fatouros, D. Krulic, N. Larabi, J. Electroanal. Chem., 549(2003)81-90.
- [24] Electrochemical kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) couple in sulfuric acid, N. Fatouros, D. Krulic, N. Larabi, J. Electroanal. Chem., 568(2004)55-64.
- [25] Voltamperometric study of the titanium IV-oxalate complexes, D. Krulic, N. Larabi, N. Fatouros, J. Electroanal. Chem., 579(2005)239-242.
- [26] Process of the catalytic reduction of Ti(IV) in oxalate-chlorate media, D. Krulic, N. Larabi, N. Fatouros, J. Electroanal. Chem., 579(2005)243-247.

XIII) LISTE B : AUTRES REFERENCES

- [1] G.C. Barker, A.W. Gardner, A.E.R.E. Harwell, England, C/R 2297(1958).G.
- [2] G.C. Barker, A.W. Gardner, Z. Anal. Chem., 173(1960)79.
- [3] M. Smutek, Proc. 1st polarog. Congr. 1(1962)677
- [4] T. Kambara, I. Tachi, Bull. Chem. Soc. (Japan), 25(1952)135.
- [5] P. Delahay, J. Am. Soc., 75(1953)1430.
- [6] F.M. Kimmerle, J. Chevalet, J. Electroanal. Chem., 21(1969)237.
- [7] K.B. Oldham, E.P. Parry, Anal. Chem., 42(1970)229.
- [8] J. Osteryoung, E. Kirowa-Eisner, Anal. Chem., 52(1980)62.
- [9] Ch. Mauduit, N. Fatouros, J. Chevalet, R.M. Reeves, J. Electroanal. Chem.,184(1985)221.
- [10] J. Galvez, M.L. Alcaraz, Electrochimica Acta, 39(1994)2143
- [11] J. Koutecky, Collect. Czech. Chem. Commun., 21(1956)433.
- [12] A.A.A. Brinkman, J.M. Los, J. Electroanal. Chem., 7(1964)171.
- [13] N. Fatouros, J. Chevalet, R.M. Reeves, J. Electroanal. Chem., 182(1985)235.
- [14] N. Fatouros, J. Chevalet, R.M. Reeves, J. Electroanal. Chem., 197(1986)5.
- [15] G.C. Barker, Adv. Polarogr. Proc. Int. Congr. 2nd 1(1960)144.
- [16] C.K. Mann, Anal. Chem.,33(1961)1484.
- [17] C.K. Mann, Anal. Chem.,37(1965)326.
- [18] J.H. Christie, P.J. Lingane, J. Electroanal. Chem., 10(1965)176.
- [19] M. Seralathan, R.A. Osteryoung, J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem.,214(1986)141.
- [20] R. Bilewicz, R.A. Osteryoung, J. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc., 58(1986)2761.
- [21] S.C. Rifkin, D.H. Evans, Anal. Chem., 48(1976)1616.
- [22] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 175(1984)1.
- [23] L. Ramaley, M.S. Krause Jr., Anal. Chem., 41(1969)1362.
- [24] J.M. Christie, J.A. Turner, R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 49(1977)1899.

- [25] L. Ramaley, W. Tee Tan, *Can. J. Chem.*, 59(1981)3326.
- [26] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 207(1986)25.
- [27] N. Fatouros, J.P. Simonin, J. Chevalet, R.M. Reeves, *J. Electroanal. Chem.*, 213(1986)1.
- [28] K. Aoki, K. Maeda, J. Osteryoung, *J. Electroanal.*, 272(1989)17.
- [29] J. Koutecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 18(1953)597.
- [30] W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 33(1961)185.
- [31] W.G. Stevens, I. Shain, *Anal. Chem.*, 38(1966)865.
- [32] A.M. Bond, K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 158(1983)193.
- [33] J. Goodisman, *J. Electroanal. Chem.*, 144(1983)33.
- [34] A. Molina, C. Serna, R. Chicon, L. Camacho, J.J. Ruiz, *Can. J. Chem.*, 72(1994)2378.
- [35] I.M. Kolthoff, J.J. Lingane, *Polarography, Vol. I*, Wiley Interscience, New York, 1952.
- [36] J. Newman, *J. Electroanal. Chem.*, 15(1967)309.
- [37] A.G. Stromberg, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 85(1952)831.
- [38] C.W. Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 33(1971)267.
- [39] T.R. Brumleve, J. Osteryoung, *J. Phys. Chem.*, 86(1982)1794.
- [40] L. Ramaley, W. Tee Tan, *Can. J. Chem.*, 65(1987)1025.
- [41] J. Galvez, *J. Electroanal. Chem.*, 503(2001)78.
- [42] A.M. Bond, B.S. Grabaric, *Anal. Chim. Acta*, 101(1978)309.
- [43] A.M. Bond, R.J. O'Halloran, *J. Electroanal. Chem.*, 68(1976)257.
- [44] A.H. Rahier, B.P. Gilbert, *J. Electroanal. Chem.*, 130(1981)327.
- [45] S.C. Rifkin, D.H. Evans, *Anal. Chem.*, 48(1976)2174.
- [46] J.W. Dicker, W.E. van der Linde, H. Poppe, *Talanta*, 25(1978)151.
- [47] W.F. Sokol, D.H. Evans, *Anal. Chem.*, 53(1981)578.
- [48] D. Jahn, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, 109(1962)849.
- [49] D.J. Myers, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 14(1974)2089.

- [50] N. Fatouros, M. Chemla, C. Amatore, J.M. Savéant, J. Electroanal. Chem., 172(1984)67.
- [51] International Critical Tables, vol. V, Mc Graw-Hill, New York, 1929
- [52] J. Galvez, S.M. Park, J. Electroanal. Chem., 520(2002)1.
- [53] Z. Galus, Fundamentals of electrochemical analysis, 2nd edition, Ellis Horwood, New-York, 1994.
- [54] Kh. Brainina, Talanta, 18(1991)513.
- [55] W.J. Lorenz, H.D. Hermann, N. Wüthrich, F. Hilbert, J. Electrochem. Soc., 121(1974)1167.
- [56] I. M. Ritchie, S. Bailey, R. Woods, Advances in Colloid and Interface Science, 80(1999)183.
- [57] K. Jüttner, W.J. Lorenz, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 122(1980)163.
- [58] A.A. Miran Beigi, M. Teymouri, A. Bagheri, Sh. A. Tash, M. Saraji, Anal. Chim. Acta, 381(1999)117.
- [59] J.S. Reinha, C. Paliteiro, J.L.C. Pereira, Anal. Chim. Acta, 351(1997)115.

Quelques ouvrages généraux

K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects, Academic Press, New York, 1967.

R. Guidelli, *Chemical reactions in polarography*, Electroanalytical Chemistry, a Series of Advances, A. J. Bard editor, Vol. 5, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.

A. Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, New York, 1980.

Z. Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, 2nd edition, Ellis Horwood, New York, 1994.

Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd Edition, A.J. Bard, L.R. Faulkner, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001.