

Quelques développements modernes en polarographie*

Par E. T. VERDIER

Laboratoire de Chimie Générale II, Faculté des Sciences, Montpellier

Summary

After an introduction stressing the advantage of the dropping mercury electrode over any other small electrode attention is drawn to the development in the theoretical interpretation of current-voltage curves in the case of irreversible, kinetic and catalytic processes.

Some recent developments in polarography are then reviewed in an endeavour to show the widening field now covered by this technique. The different aspects dealt with are the following:

- polarography in organic chemistry,
- applications in biochemistry, medicine and pharmacy,
- derivative polarography,
- the importance of adsorption at the mercury solution interphase.

Généralités

Avant d'aborder quelques développements récents en polarographie, dont le choix a été nécessairement arbitraire étant données toutes les ramifications de cette technique, il est opportun de rappeler, très brièvement quelques-uns des principes à la base de cette méthode.

Utilisation d'une électrode à gouttes

Parmi les avantages normalement cités dans les traités de polarographie¹⁻⁹ justifiant l'utilisation d'une électrode à gouttes de mercure, il en est un qui parfois n'est peut-être pas suffisamment souligné: le fait que seulement dans le cas de cette électrode on puisse facilement obtenir des courants-limites, qui soient indépendants du temps d'électrolyse abstraction faite, évidemment d'électrodes à convection.

En effet, on peut montrer, comme l'a clairement résumé DELAHAY¹⁰, que le courant de diffusion i_d en am-

pères, est donné suivant les cas, par une des relations suivantes:

diffusion vers une électrode plane:

$$(1) \quad i_{d_p} = n F D^{1/2} C A / \pi^{1/2} t^{1/2};$$

diffusion vers une électrode sphérique:

$$(2) \quad i_{d_s} = n F D^{1/2} C A / \pi^{1/2} t^{1/2} + n F A D^{1/2} C / r_0;$$

diffusion vers une électrode à gouttes:

$$(3) \quad i_{d_{Hg}} = n F D^{1/2} C m^{2/3} t_g^{1/6};$$

où n = le nombre de FARADAY de la réaction de décharge,

F = le faraday exprimé en coulombs,

D = le coefficient de diffusion caractéristique de l'ion qui se décharge exprimé en cm^2/sec ,

C = la concentration de l'ion en millimole/ml,

A = l'aire de l'électrode en cm^2 ,

t = le temps d'électrolyse en secondes,

r_0 = le rayon de l'électrode,

t_g = le temps de goutte en secondes,

m = le poids de mercure qui s'écoule du capillaire en g/sec,

et où π a sa signification habituelle.

On note donc que si dans le cas d'une diffusion linéaire vers une électrode plane le courant tend vers zéro avec le temps (et il en est de même pour la diffusion cylindrique¹⁰), dans le cas d'une électrode sphérique où de nouveau on considère que l'électrolyte s'étend indéfiniment dans une direction normale à l'électrode, on atteint après un certain temps une valeur constante pour le courant. Il faut cependant attendre au moins 1000 sec pour une électrode d'un rayon 0,01 cm avant que le courant soit quasi constant, c'est-à-dire pour que le rapport du deuxième terme au premier dans l'équation (2) soit de l'ordre de 95%.

Dans le cas de l'électrode à gouttes pour laquelle le courant de diffusion est donné par l'équation (3) (Equation d'ILKOVIC¹¹) il s'agit d'un courant moyen et non d'un courant instantané. On pourrait donc songer à d'autres méthodes basées sur le même principe d'une mesure d'un courant moyen pour une période d'électrolyse de quelques minutes (pour éviter des effets secondaires de convection), qui devraient donner des résultats semblables mais qui ne nécessiteraient par une électrode à gouttes. Cependant de tels procédés n'offriraient certainement pas la simplicité du dispositif de l'électrode à mercure où l'on revient à l'état initial de l'électrolyse avec chaque goutte.

Courbe courant-tension

L'équation pour la courbe complète courant-tension obtenue avec une électrode à gouttes de mercure dans le cas d'une réaction réversible où l'apport de la subs-

* Présenté à la Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne, le 11 mai 1964.

¹ J. HEYROVSKY, *Polarographie, theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode*, Verlag Springer, Vienna 1941.

² J. HEYROVSKY, *Polarographisches Praktikum*, Verlag Springer, Berlin 1960, 2^e édition.

³ I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New-York 1952.

⁴ L. MEITES, *Polarographic Techniques*, Interscience, New York 1955.

⁵ G. W. C. MILNER, *The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*, Longmans, London 1957.

⁶ O. H. MULLER, *The Polarographic Methods of Analyses*, Chemical Education Publ. Co., Easton (Pa.) 1951.

⁷ M. VON STACKELBERG, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Verlag de Gruyter, Berlin 1950.

⁸ E. T. VERDIER, Les principes et applications de la méthode polarographique d'électro-analyse, *Actual. Sci. Ind.* No 958 (1943).

⁹ P. ZUMAN, *Organic Polarographic Analysis*, Pergamon Press, Oxford 1964.

¹⁰ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York 1954.

¹¹ D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 6 (1934) 498; *J. Chim. Physique* 35 (1938) 129.

tance réduite dépend uniquement de la diffusion, peut être facilement établie. Ceci a été fait en premier lieu en 1934 par HEYROVSKY et ILKOVIC¹² et ils ont montré par la même occasion toute l'importance du potentiel de demi-palier en polarographie. Leur équation est la suivante :

$$(4) \quad E = E_{1/2} - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_d - i},$$

où E = le potentiel de la cathode pour un courant moyen i ,

$E_{1/2}$ = le potentiel de demi-palier,

i_d = le courant de diffusion.

Cette relation a été vérifiée par de très nombreux travaux dans ce domaine dont les premiers sont ceux dus à TOMES¹³, KOLTHOFF et LINGANE¹⁴ et LINGANE¹⁵.

Par ailleurs, il est également possible de déduire des équations semblables pour l'oxydation d'un ion¹², les courants de dépolarisation anodique dus à la formation de sels de mercure insolubles¹², la réduction d'un complexe métallique¹⁵⁻¹⁷, la réduction d'un composé organique¹² et la décharge de l'hydrogène¹⁸.

Il existe cependant de nombreux cas où une équation du type (4) ne rend pas compte de la forme de la courbe et où la réaction à l'électrode ne dépend pas uniquement d'une décharge ou réduction réversible. En effet, on peut considérer d'une façon générale que la réduction (oxydation) d'un ion ou d'un corps quelconque à l'électrode dépend en réalité de trois étapes, l'une ou deux d'entre elles pouvant faire défaut, soit :

Une réaction chimique qui précède l'acte électrochimique qui donne la substance reductible O :



Le transfert d'électrons :



Une réaction chimique postérieure au transfert d'électrons :



Un certain nombre de cas se présentent immédiatement car le processus que l'on enregistre à l'électrode dépendra des vitesses respectives de ces trois étapes.

a) Les réactions chimiques sont très rapides ou inexistantes

La décharge (réduction ou oxydation) dépend uniquement de la vitesse de transfert des électrons, il existe alors deux possibilités :

1. Le transfert est très rapide par rapport au temps de formation de la goutte. On considère alors en polaro-

graphie que la réaction est réversible. La courbe correspond à celle donnée ci-dessus (équation 4).

2. La décharge est lente. Le processus est considéré comme irréversible. La forme de la courbe est différente¹⁹.

b) Les réactions chimiques sont lentes par rapport à la réaction de transfert

Ici, suivant la valeur du rapport : vitesse de la réaction chimique / vitesse de diffusion, il est possible de concevoir différents cas^{19, 20} où le courant dépend soit de la diffusion soit de la réaction chimique. On peut obtenir des courants qui sont indépendants de la diffusion, quand la vitesse de la réaction chimique est suffisamment grande pour compenser les variations de concentration dans toute la zone diffuse au voisinage de l'électrode excepté dans une très petite région connue sous le nom de «couche de réaction» où un équilibre s'établit entre la diffusion et la vitesse de réaction. Il s'agit d'un *courant cinétique*.

c) La deuxième réaction chimique conduit à la formation des produits réductibles (Y ou O)

Le courant ainsi formé est beaucoup plus grand que le courant correspondant de diffusion pour une concentration équivalente. Il s'agit d'un *courant catalytique*.

Réaction irréversible

L'élaboration d'équations rendant compte du courant dans le cas où le transfert d'électrons est irréversible, pour des courants cinétiques ou des courants catalytiques, date d'une époque comparativement récente et représente certainement un des plus importants développements en polarographie théorique.

C'est KOUTECKY²² qui, le premier, a résolu le problème d'une façon exacte permettant d'exprimer le courant en fonction du potentiel appliqué.

L'équation est d'une forme assez compliquée. Elle dépend d'un paramètre qui tient compte de la constante de vitesse directe de la réaction électrochimique, du temps de goutte, et de la constante de diffusion. Ce paramètre connu sous le nom de paramètre de KOUTECKY est donné dans des tables^{22, 10} en fonction du rapport i/i_d où i est le courant à un potentiel donné et i_d le courant si la diffusion seulement est déterminante. On peut à partir de ces valeurs rendre compte de la forme de la courbe, calculer la constante de vitesse de la réaction

¹² J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 7 (1935) 198.

¹³ J. TOMES, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 9 (1937) 12, 81, 150.

¹⁴ I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Chem. Rev.* 24 (1939) 1.

¹⁵ J. J. LINGANE, *Chem. Rev.* 29 (1941) 1; *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 976 et 2099.

¹⁶ J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 7 (1935) 7.

¹⁷ M. VON STACKELBERG et M. VON FREYHOLD, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 120.

¹⁸ J. HEYROVSKY, *Chem. Rev.* 24 (1939) 125.

¹⁹ P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1430.

²⁰ R. BRDICKA, V. HANUS et J. KOUTECKY, dans *Progress in Polarography*, par P. ZUMAN et I. M. KOLTHOFF, 2 volumes, Interscience, New York 1962, chapitre 7 p. 145.

²¹ R. BRDICKA, dans *Advances in Polarography*, par I. S. LONGMUIR, 3 volumes, Pergamon Press, Oxford 1960, p. 665.

²² J. KOUTECKY, *Chem. Listy* 47 (1953) 323; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 597.

électrochimique²³⁻²⁵ et de la variation du potentiel de demi-palier^{19, 26}.

Courants cinétiques^{20, 21}

Ce sont des chercheurs de l'école de Prague qui sont essentiellement à la base des développements dans ce domaine²⁷⁻³⁴ et parmi ceux-ci KOUTECKY tient une place particulière puisque c'est lui qui a traité le problème pour la première fois d'une façon rigoureuse³⁵⁻⁴⁵. On obtient de nouveau une relation pour le courant-limite contenant un paramètre λ sans dimensions qui dans le cas le plus simple d'une réaction chimique précédant la décharge du type :



est donné par la relation :

$$(9) \quad \lambda = (K k_f t_g)^{1/2}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction chimique,

k_f est la constante de vitesse directe de la réaction chimique,

t_g le temps de goutte.

Le problème a également été traité dans le cas de réactions chimiques plus compliquées, que celles-ci soient antérieures, postérieures ou simultanées à la réaction de transfert d'électrons. Le dernier cas correspond à un courant catalytique.

On doit noter que pour des réactions chimiques lentes où il n'est pas possible d'atteindre un état stable dans une couche de réaction étroite à l'intérieur de la zone de diffusion, les calculs sont beaucoup plus compliqués. Ceci limite l'application de la polarographie à certains domaines de vitesses de réactions. Toutefois, ces résultats ont permis d'étudier de nombreuses réactions dont les suivantes sont citées à titre d'exemple.

1. Dissociation d'acides organiques (voir ref. 21, p. 655 pour une liste de constantes de dissociation et de recombinaison d'acides organiques).

²³ P. DELAHAY et J. E. STRASSNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5219.

²⁴ J. E. STRASSNER et P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 6232.

²⁵ J. E. B. RANGLES et K. W. SOMERTON, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 937 et 951.

²⁶ P. KIVALO, K. B. OLDHAM et M. A. LAITINEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4148.

²⁷ K. WIESNER, *Z. Elektrochem.* 40 (1943) 164.

²⁸ R. BRDICKA et K. WIESNER, *Naturwiss.* 31 (1943) 247; *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 39.

²⁹ R. BRDICKA, K. WIESNER et K. SCHAFFERNA, *Naturwiss.* 31 (1943) 391.

³⁰ K. WIESNER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 64.

³¹ R. BRDICKA et K. WIESNER, *ibidem* 12 (1947) 138.

³² R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 212.

³³ K. VESELY et R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 313.

³⁴ J. KOUTECKY et R. BRDICKA, *ibidem* 12 (1947) 337.

³⁵ J. KOUTECKY, *ibidem* 18 (1953) 183.

³⁶ J. KOUTECKY, *ibidem* 18 (1953) 311.

³⁷ J. KOUTECKY, *Chem. Zvesti* 8 (1954) 693.

³⁸ J. KOUTECKY, *Nature* 174 (1954) 233.

³⁹ J. KOUTECKY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 19 (1954) 857.

⁴⁰ J. KOUTECKY, *ibidem* 19 (1954) 1054.

⁴¹ J. KOUTECKY, *ibidem* 19 (1954) 1093.

⁴² J. KOUTECKY, *ibidem* 20 (1955) 116.

⁴³ J. KOUTECKY, *ibidem* 21 (1956) 652.

⁴⁴ J. KOUTECKY, *ibidem* 21 (1956) 1056.

⁴⁵ J. KOUTECKY, *ibidem* 22 (1957) 160.

2. Réaction de déshydratation précédant la décharge. Déshydratation du formaldéhyde^{33, 46, 47} du nickel⁴⁸ du cobalt⁴⁹.

3. Dissociation en une ou plusieurs étapes de complexes métalliques électro-inactifs avec la formation d'ions métalliques⁵⁰⁻⁵².

4. L'oxydation des ions ferreux par l'eau oxygénée⁵³⁻⁵⁵ où il s'agit d'un courant catalytique.

5. Réduction d'acide hydrosulfureux en solutions alcalines⁵⁶.

6. Vitesse de décyclisation des deux formes hemicyclo-acetal du glucose^{57, 58}.

Pour conclure cette introduction, il faut noter combien la polarographie a évolué pendant les dernières années. D'abord essentiellement un outil analytique, et c'est probablement à ce titre que cette méthode a acquis droit de cité dans de très nombreux laboratoires, elle ouvre aujourd'hui d'autres horizons beaucoup plus vastes. Les quelques exemples traités ci-dessous ont été choisis dans le but de souligner les développements dans des domaines très différents pour faire ressortir la diversité du champ d'application.

La polarographie en chimie organique

La lecture de certaines revues d'ensemble sur les développements de la polarographie est parfois assez décourageante. D'une part, l'aspect purement analytique de la méthode est souvent trop accentué ou alors il est difficile d'extraire d'une masse de données imposantes concernant le comportement polarographique de très nombreux composés, des indications sur les grandes lignes de développement dans un domaine quelconque. Ceci serait peut-être particulièrement vrai dans le cas de la chimie organique. Pourtant dans ce domaine, le travail est en grande partie effectué suivant certaines directions bien déterminées :

- a) L'étude du solvant et des conditions permettant d'obtenir une réaction électrochimique avec le corps étudié.
- b) Recherche de nouveaux groupements réductibles ou oxydables.
- c) Etude des réactions à l'électrode.
- d) Les applications analytiques et autres.
- e) L'étude de la relation entre le comportement polarographique d'un composé et sa réactivité.

⁴⁶ J. BIEBER et G. TRUMPLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 706.

⁴⁷ N. LANDQUIST, *Acta Chim. Scand.* 9 (1955) 867.

⁴⁸ J. DANDY et L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.* 2 (1961) 116.

⁴⁹ F. ROUELLE, thèse, Doctorat de 3^e cycle, Paris 1964.

⁵⁰ J. KORYTA, *Z. phys. Chem. (Leipzig) Sonderheft* (1958) 157.

⁵¹ J. KORYTA, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 423.

⁵² N. TANAKA, R. TAMAMUSHI et M. KODAMA, *Z. physik. Chemie (Frankfurt)* 14 (1958) 141.

⁵³ Z. POSPISIL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 337.

⁵⁴ M. BREZINA, *ibidem* 22 (1957) 339.

⁵⁵ B. MATYSKA, *ibidem* 22 (1957) 1758.

⁵⁶ V. CERMAK, *ibidem* 23 (1958) 1471.

⁵⁷ J. M. LOS et K. WIESNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6346.

⁵⁸ J. M. LOS, L. B. SIMPSON et K. WIESNER, *ibidem* 78 (1956) 1564.

A. Etude des conditions⁵⁹

Pour qu'un composé puisse être déterminé polarographiquement, il faut qu'il soit soluble dans un solvant convenable et qu'il conduise à une réaction électrochimique.

*Recherche d'un solvant*⁶⁰. Peu de composés organiques sont solubles dans l'eau. Il est donc nécessaire de trouver des solvants ayant une constante diélectrique adéquate, qui soient faciles à purifier et polarographiquement inertes. Si le méthanol, l'éthanol, le dioxane et l'alcool isopropylique⁶¹ sont parmi les solvants les plus utilisés, d'autres solvants ont également été étudiés : on peut citer l'acide méthyl-sulfonique pour les dérivés aromatiques nitrés⁶², des mélanges de deux solvants l'un polaire et l'autre non polaire comme le benzène et le méthanol⁶³, les mélanges cellosolve-eau, l'acide acétique et le diméthyl formamide⁹.

Composition de la solution

Les facteurs suivants sont importants :

- le pH.
- Le type et la concentration du tampon utilisé, qui doit être au moins 500 fois plus grande que la substance étudiée. Il est en effet possible de réaliser certaines réductions uniquement en présence d'un type de tampon^{64, 65}.
- L'électrolyte de base, si celui-ci est autre que le tampon.

Réaction électrochimique

Le composé doit être, soit réductible à l'électrode à gouttes, soit oxydable, soit susceptible de donner un palier catalytique, ou de réagir stœchiométriquement avec une substance électro-active, soit encore de pouvoir être transformé en un corps électro-actif.

Quelques 5000 composés organiques ont été étudiés et les renseignements concernant un nombre de ceux-ci ont été systématiquement classifiés par SEMERANO et ses collaborateurs⁶⁶. Le domaine d'application est beaucoup plus limité dans le cas des oxydations^{9, 67} ou des effets catalytiques⁹. Restent les cas où la substance ne réagit pas mais où elle peut être déterminée indirectement ; l'exemple classique ici est celui du benzène qui ne donne pas de palier mais qui peut-être aisément déterminé après transformation en un composé nitré. Il y a aussi les titrages ampérométriques entre une substance réductible et un composé inactif, ce dernier étant la substance recherchée.

B. Recherche de nouveaux groupements

A la base de la polarographie organique, on trouve la réduction réversible ou irréversible de certaines fonctions ou groupements d'où l'intérêt des travaux dans ce domaine.

C'est ainsi que l'on a découvert récemment que des groupements C–N, C–O, C–S, qui ont été longtemps considérés comme non réductibles, peuvent l'être s'il y a activation par un groupement voisin^{68–71}.

Pour l'étude d'autres groupements voir^{67, 72, 73}.

C. Etude des réactions à l'électrode

En variant :

1. le pH de la solution,
2. la nature du tampon,
3. le solvant,
4. la hauteur du réservoir de mercure,
5. la concentration du composé étudié,
6. la concentration de l'électrolyte de base ;

et en étudiant :

- a) la forme de la courbe courant-tension et la variation du potentiel de demi-palier,
- b) la pente de la courbe E en fonction de

$$\log \frac{i}{i_d - i},$$

- c) la hauteur du palier et le nombre d'électrons mis en jeu,
- d) la forme des courbes courant temps pour des gouttes individuelles,
- e) les produits formés à l'électrode.

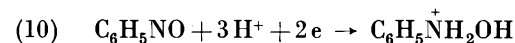
Il est possible, suivant les cas, de préciser :

- le mécanisme de réduction à l'électrode,
- le type de réaction dont il s'agit (réversible ou non, catalytique ou cinétique ou adsorption),
- la constante de vitesse de la réaction.

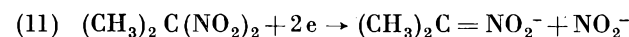
On trouve dans la littérature de nombreux cas illustrant ces faits et il suffira d'en citer quelques-uns ici à titre d'exemple intéressant :

Etude de la réaction

La réduction du nitrosobenzène se fait d'après la réaction suivante⁷⁴ :



et celle du 2,2-dinitropropane aux pH élevés⁷⁵ :



⁵⁹ P. J. ELVING, voir réf. 20, chapitre 32, p. 625.

⁶⁰ P. M. GIVEN et M. E. PEOVER, voir réf. 21, p. 948.

⁶¹ K. SCHWABE, *Z. Elektrochem.* 61 (1956) 484.

⁶² S. WAWZONEK, R. BERKEY et D. THOMPSON, *J. Elektrochem. Soc.* 103 (1956) 513.

⁶³ E. J. KUTA, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1065.

⁶⁴ R. M. ELOFSON, *Anal. Chem.* 21 (1949) 917.

⁶⁵ A. A. VLECK, E. SPALEK et L. KRATKY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 15 (1950) 340.

⁶⁶ G. SEMERANO et L. GRIGGIO, *Contributi teorici e sperimentali di polarografici*, volume III, Consiglio Nazionale delle ricerche, 1957.

⁶⁷ P. ZUMAN et S. WAWZONEK, voir réf. 20, chapitre 13, p. 303.

⁶⁸ P. KABASAKALIAN et J. MCGLOTTEN, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1091.

⁶⁹ M. FEDORONKO, *Chem. Zvesti* 12 (1958) 17.

⁷⁰ H. LUND, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1927.

⁷¹ P. ZUMAN et V. HORAK, voir réf. 21, Vol. 3, p. 804.

⁷² S. WAWZONEK, *Anal. Chem.* 30 (1958) 661.

⁷³ P. ZUMAN, *J. Electroanal. Chem.* 1 (1962) 157.

⁷⁴ L. HOLLECK et R. SCHINDLER, *Z. Elektrochem.* 6 (1956) 1138.

⁷⁵ J. T. STOCK, *J. Chem. Soc.* 1957, 4532.

Influence de l'eau

Il a été démontré que la déshydratation joue un rôle important dans la réduction du formaldéhyde⁷⁶ de l'acide pyruvique⁷⁷ et d'autres keto-acides⁷⁸. L'influence de l'eau et autres donneurs de protons dans la réduction des hydrocarbures aromatiques et des composés carbonylés dans des solvants non aqueux a été également mise en évidence⁷⁹⁻⁸¹.

D. Applications

Bien que la technique polarographique joue un rôle beaucoup plus important en analyse inorganique qu'en organique, le nombre d'applications dans ce dernier domaine reste néanmoins élevé. Le sujet a été traité dans de nombreux ouvrages^{3, 5, 6, 9} et ici il sera seulement fait état de quelques applications dans des domaines autres que l'analyse.

Etude de réactions

La polarographie permet de suivre facilement ce que devient une réaction au cours du temps à condition qu'un des composés réagissants donne un palier, et naturellement, pourvu que la réaction ne soit pas trop rapide. Si la réaction est plus rapide que le temps de goutte, il est possible d'utiliser les courbes courant temps pour une goutte ce qui permet d'étudier des réactions avec des temps moyens de 5 à 15 sec⁸².

Pour des temps encore plus courts de 0,01 sec il faut avoir recours à la technique oscillographique^{83, 84}.

Si la réaction a lieu pendant l'enregistrement d'une courbe, il suffit de maintenir le potentiel à une valeur donnée et d'enregistrer une courbe, si par contre elle est plus longue une série de courbes devra être enregistrée à différents moments.

Parfois il est possible de mesurer simultanément les changements de concentration de deux ou même trois des composés réagissants ou formés au cours de la réaction. Ceci est le cas pour l'équilibre entre l'acide pyruvique et la glycine, ces deux composés donnant des paliers⁸⁵, ou encore l'oxydation du hydrobenzoïne avec de l'acide periodique. Ici il est nécessaire d'utiliser 2 ou 3 galvanomètres⁸⁶ pour permettre de suivre les changements en concentration de l'hydrobenzoïne, de l'acide periodique et du benzaldéhyde.

Synthèses organiques

La polarographie peut rendre d'importants services dans les synthèses et les préparations électrochimiques organiques.

Ainsi par une électrolyse à un potentiel constant il a été possible de préparer des semi-quinones de la série des phenazines dont l'existence avait été prévue à la suite de travaux sur la réduction réversible des semi-quinones⁸⁷⁻⁸⁹.

De même la préparation de stéréo-isomères de l'acide α, α' -dibromosuccinique par électrolyse à potentiel constant est maintenant réalisable^{90, 91}.

Un autre exemple intéressant est l'étude de la réaction de dégradation des iodures de N-méthyl-tropinone-3 et son analogue le 8 thiobicyclo-(1,2,3)-octane-3-one, dont les produits intermédiaires de décomposition ont pu être révélés grâce au fait qu'ils sont également réductibles.

E. Structure et réactivité^{9, 73}

Dès les premières études sur la réduction de composés organiques, il a été réalisé que le potentiel de demi-palier était une mesure de la facilité de réduction et que celle-ci devait être liée à la structure des substances étudiées, la présence, par exemple, d'une liaison double conjuguée avec l'oxygène dans la molécule ayant une influence plus prononcée sur la facilité de réduction que les liaisons éthyléniques ou phényliques^{93, 94}.

Cependant, les chercheurs se sont efforcés dernièrement, de relier d'une façon plus quantitative les valeurs du potentiel de demi-palier et la structure des composés organiques.

Dans ce genre d'études où l'on compare les potentiels de demi-palier pour un composé XY où Y est remplacé par Y₁, Y₂ et ainsi de suite, il est important de signaler qu'il est seulement possible de le faire pour des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont les mêmes et pour lesquelles les courbes courant-tension ont des coefficients de transfert α qui sont pratiquement identiques.

L'hypothèse la plus générale^{95, 96} consiste à considérer que le potentiel de demi-palier doit dépendre de trois facteurs plus ou moins indépendants les uns des autres soit :

- un facteur *P* dû à la contribution polaire du substituant,
- un facteur *S* stérique et un facteur *M* mésomérique.

⁷⁶ P. VALENTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1959) 853.

⁷⁷ M. BECKER et H. STREHLOW, *Z. Electrochem.* 64 (1960) 129.

⁷⁸ S. ONO, M. TAKAGI et T. WASA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 141.

⁷⁹ P. M. GIVEN et M. E. PEOVER, voir réf. 21, p. 965.

⁸⁰ G. J. HOLJTINK, J. VON SCHOOTEN, E. DE BOER et W. Y. AABERSBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 35.

⁸¹ S. WAWZONEK, R. BERKEY, E. W. BLAHA et M. E. RUNNER, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1960) 456.

⁸² M. BERG et M. KAPULLA, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 44.

⁸³ F. C. SNOWDEN et M. T. PAGE, *Anal. Chem.* 22 (1950) 969 et 24 (1952) 1152.

⁸⁴ F. FAVERO, *Ricerca Sci.* 22A (1952) 61.

⁸⁵ P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 15 (1950) 839.

⁸⁶ L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN et B. KASTENING, *Z. physik. chem.* (Leipzig) Sonderheft (1958) 197.

⁸⁷ R. CURTI et S. LOCCHI, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* 18 (1955) 173.

⁸⁸ R. CURTI, S. LOCCHI et M. LANDINI, *ibidem* 18 (1954) 78.

⁸⁹ R. CURTI, S. LOCCHI et M. LANDINI, *Ricerca Sci.* 24 (1955) 2053.

⁹⁰ P. J. ELVING, A. J. MARTIN et I. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5218.

⁹¹ J. ROSENTHAL et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1880.

⁹² V. HORAK et P. ZUMAN, *Tetrahedron Letters* 21 (1961) 746.

⁹³ M. SHIKATA et I. TACHI, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 10 (1938) 368.

⁹⁴ I. TACHI, *Mem. Coll. Agr. Kyot. Imp. Univ.* 42 (1938) 1.

⁹⁵ P. ZUMAN, voir réf. 20, chapitre 14, p. 319.

⁹⁶ P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25 (1960) 3225.

Le déplacement du potentiel de demi-palier est alors donné par

$$(12) \quad \Delta E_{1/2} = P + S + M.$$

Cette relation est d'un emploi difficile et celles de HAMMETT ou de TAFT sont d'une utilisation plus courante.

La première s'applique aux composés du type benzénique contenant un groupement réductible R dans une chaîne et un substituant Y dans la position *méta* ou *para*, la deuxième aux substances aliphatiques avec un groupement réductible R immédiatement sur le « substituant » Y.

Ces deux relations sont la forme :

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi R} \sigma_Y$$

où $\rho_{\pi R}$ est une constante caractéristique du groupement réductible R qui exprime la susceptibilité de ce groupe aux effets des substituants et des conditions de la réaction (surtout l'électrolyte de base) et σ_Y est une constante de substitution déterminée empiriquement : pour la relation de HAMMETT à partir des constantes de dissociation des acides benzoïques *méta* et *para* substitués et pour la relation de TAFT des constantes d'hydrolyse des éthersels.

En portant les valeurs des $E_{1/2}$ en fonction de σ (données dans des tables) on obtient des droites à partir desquelles on peut calculer ρ pour une série de substituants. Les déviations de cette droite permettent de détecter des différences dans le mécanisme d'électrolyse et d'évaluer les effets stériques et mésomériques⁹⁷⁻⁹⁹.

Ces premiers travaux ouvrent la porte à d'autres développements et on peut prévoir que dans les années à venir la polarographie deviendra un outil précieux dans le domaine de la chimie organique structurale.

Applications de la polarographie en biochimie, médecine et pharmacie

Au deuxième congrès international de polarographie qui a eu lieu à Cambridge (Angleterre) en 1959, I. S. LONGMUIR¹⁰⁰ a précisé les conditions dans lesquelles la polarographie était réellement applicable dans le domaine des sciences biologiques et médicales. A savoir :

1. Il n'existe aucune autre méthode applicable ;
2. Il existe d'autres méthodes mais elles ne sont ni suffisamment exactes, sensibles, ou pratiques ;
3. Toutes les autres méthodes sont trop lentes.

LONGMUIR rappelle également qu'à un certain niveau d'études biologiques, alors qu'il ne s'agit pas uniquement d'un dosage de constituants ou d'un composé donné, le mercure est un poison dont de très petites quantités peuvent influencer le transport d'ions dans les tissus. Par contre, la méthode polarographique présente des avantages considérables qui sont les suivants :

a) La rapidité avec laquelle les mesures peuvent être effectuées. Il s'agit là peut-être de l'un des avantages le

plus considérable de la polarographie surtout si l'on pense que les substances biologiques sont souvent peu stables aux températures ordinaires.

b) L'utilisation de petites quantités. Ceci représente un aspect important lorsqu'il s'agit de doser des produits difficiles à préparer en grande quantité.

c) La sensibilité de la méthode polarographique en fait un outil particulièrement bien adapté aux dosages de traces d'impuretés même si parfois la précision est moins grande que celle d'autres méthodes^{3, 101, 102}.

Pour d'autres détails techniques se rapporter aux livres de KOLTHOFF et LINGANE³ et BREZINA et ZUMAN¹⁰¹.

A. Détermination des métaux

Presque tous les métaux peuvent être déterminés polarographiquement et l'intérêt que présente le dosage de traces infimes de ces éléments dans du matériel biologique est considérable non seulement du point de vue toxicologique mais également dans la recherche de polluants dans les eaux ou dans l'air. Les méthodes utilisées ici sont celles de la chimie analytique classique une fois que l'échantillon est dissout, ce qui se fait le plus fréquemment par traitement avec de l'acide sulfurique, nitrique ou perchlorique.

B. Détermination de composés organiques

En dehors des composés organiques « ordinaires » de très nombreuses substances utilisées surtout en pharmacie ou en médecine peuvent être dosées polarographiquement. Une liste d'une centaine de ceux-ci, classés d'après leurs propriétés médicales est donnée dans une revue par ZUMAN et BREZINA¹⁰². Voir aussi BREZINA¹⁰³.

C. Détermination de l'oxygène

L'oxygène donne deux paliers bien déterminés correspondant à sa réduction en deux étapes avec la formation premièrement d'eau oxygénée et ensuite d'eau. Si ceci présente très souvent, en polarographie un désavantage sérieux, car il est nécessaire d'éliminer cet élément de la solution avant de pouvoir faire d'autres déterminations par contre il rend possible le dosage de ce gaz d'une façon extrêmement simple.

Il n'est donc pas surprenant de constater un intérêt considérable pour cette méthode de détermination dans des domaines très divers :

- Analyse de solutions en mouvement¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.
- Détermination dans le sang¹⁰⁷⁻¹⁰⁸.

¹⁰¹ M. BREZINA et P. ZUMAN, *Polarography in Medicine Biochemistry and Pharmacy*, Interscience, New York 1958.

¹⁰² P. ZUMAN et M. BREZINA, voir réf. 20, chapitre 36, p. 687.

¹⁰³ M. BREZINA, voir réf. 20, chapitre 35, p. 667.

¹⁰⁴ O. H. MULLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2992.

¹⁰⁵ J. V. A. NOVAK, voir réf. 20, chapitre 28, p. 569.

¹⁰⁶ G. V. R. DYKE BRIGGS et G. KNOWLES, *Analyst* 83 (1958) 8.

¹⁰⁷ K. WIESINGER, *Die polarographische Messung der Sauerstoffspannung des Blutes*, Verlag Schwabe, Bâle 1950.

¹⁰⁸ M. BREZINA, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 18 (1959) 69.

⁹⁷ J. TIROUFLET et J. P. CHANE, *C. R. Acad. Sci.* 243 (1956) 500 et 245 (1957) 80.

⁹⁸ J. TIROUFLET, R. DABARD et E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 570.

⁹⁹ P. ZUMAN, voir réf. 21, p. 826.

¹⁰⁰ I. S. LONGMUIR, voir réf. 21, p. 1011.

- Etude de la respiration de diverses cultures de micro-organismes¹⁰⁹⁻¹¹⁰ basée sur l'utilisation d'une électrode à gouttes et une cellule extrêmement ingénieuse¹¹⁰, ou avec une électrode en or¹⁰⁰.
- Dosage de l'oxygène dans les gaz^{105, 111}.

Ces déterminations sont rendues possibles du fait que la polarographie se prête facilement à des dosages en continu.

D. Réaction de BRDICKA

Aucun résumé si bref soit-il sur la polarographie en médecine ne serait complet sans que soit mentionnée la réaction polarographique de BRDICKA¹¹² des groupements sulfhydryle dont l'origine n'a pas encore été établie d'une façon parfaitement satisfaisante¹¹³.

Cette réaction qui donne lieu à un palier catalytique en présence de groupements sulfhydryle dans une solution d'un sel de cobalt approximativement 10^{-3} M en CoCl_2 et 0,1 M en NH_4OH et 0,1 M en NH_4Cl a permis de mettre en évidence certaines modifications sérologiques accompagnant le cancer¹¹⁴. KOLTHOFF et LINGANE³ ont donné un compte-rendu très complet des nombreux travaux effectués dans ce domaine et des résultats obtenus. Si on n'obtient pas une réaction positive dans tous les cas d'un cancer ou sarcome et si une réaction positive n'est pas nécessairement la preuve de l'existence d'un carcinome ou sarcome, il n'en reste pas moins vrai que la réaction permet de suivre utilement l'évolution chez des malades à la suite d'une opération, et elle présente de ce fait un intérêt considérable.

Polarographie dérivée

Un des problèmes le plus commun en polarographie analytique reste la séparation des paliers, dus à la réduction de substances ayant des potentiels de demi-palier très voisins. Il faut en effet une différence d'au moins 0,09 v entre les valeurs des deux potentiels de demi-palier pour permettre une séparation des deux vagues à condition que les concentrations soient à peu près les mêmes. Par ailleurs une autre source de difficulté, qui est partiellement reliée à la première, est la détermination d'une trace de substance en présence d'une grande quantité d'un corps plus facilement électro-réductible. Ici le premier palier risque de masquer totalement le deuxième ce qui rend toute évaluation de celui-ci difficile sinon impossible.

Des procédés chimiques de séparation électrolytique ou de précipitation ont été utilisés pour circonscrire cette difficulté, mais de tous ces procédés les plus élégants

restent ceux basés sur la formation de complexes en solution. Un exemple typique¹¹⁵ qui permet le dosage simultané d'un nombre de métaux est donné ci-dessous, à titre d'exemple.

Tableau 1. Potentiels de demi-palier de certains oligo-éléments dans les sols dans différents électrolytes de base

Eléments	0,5 M NaF	0,4 M NaF 0,062 N KCNS pH 6-7	1M KCNS
Cu^{2+}	— 0,003 v 2 paliers	$\left\{ \begin{array}{l} -0,0 \text{ v} \\ -0,45 \text{ v} \end{array} \right.$	0 v
Ni^{2+}	— 1,12 v	— 0,68 v	— 0,70 v
Zn^{2+}	— 1,14 v	— 1,03 v	— 1,06 v
Mn^{2+}	— 1,55 v	— 1,55 v	— 1,55 v
Co^{2+}	— 1,38 v	— 1,3 v	— 1,03 v
Fe^{3+}	pas de palier	pas de palier	0,0 v

La recherche d'autres solutions devait cependant faire l'objet de nombreux travaux. En effet, il est facile de concevoir que si d'une manière ou d'une autre il était possible d'obtenir les courbes dérivées di/dE en fonction du potentiel appliqué E à la place de la courbe normale, $i = f(E)$, on devrait obtenir non pas des paliers mais un maximum dont la hauteur serait proportionnelle à la concentration de la substance réduite. Ceci permettrait théoriquement d'éliminer les deux difficultés mentionnées ci-dessus, à condition qu'il y ait effectivement un retour à la valeur zéro après chaque palier et que la base du maximum soit suffisamment étroite.

Les premiers essais dans ce domaine sont dus à HEYROVSKY^{116, 117}. Il a utilisé pour ceci deux électrodes à gouttes reliées entre elles par un galvanomètre et placées dans la même solution. L'anode est reliée au point mobile du potentiomètre, qui permet d'augmenter le potentiel appliqué à la cellule, alors que les deux cathodes, dont l'une est décalée par rapport à l'autre par une petite résistance et donc une légère différence de potentiel, sont reliées au point fixe du potentiomètre. On peut, à condition qu'il y ait une synchronisation des gouttes, obtenir des courbes présentant des maxima à la place des paliers ainsi qu'il a été prévu. Cependant, il est difficile d'éliminer des anomalies dues à la non synchronisation des gouttes et ceci malgré des perfectionnements apportés par d'autres travailleurs¹¹⁸.

Une autre méthode utilisant seulement une électrode à gouttes a été élaborée peu après la précédente^{119, 120}. Il s'agit ici d'un effet de différenciation réalisé au moyen d'une capacité placée en série avec le galvanomètre dans

¹⁰⁹ L. SERAK, *Z. physik. Chem.* (Leipzig) Sonderheft (1958) 84.

¹¹⁰ L. SERAK, voir réf. 21, p. 1057.

¹¹¹ J. V. A. NOVAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 21 (1956) 662.

¹¹² R. BRDICKA, *Research* 1 (1947) 25.

¹¹³ M. BREZINA, voir réf. 21, p. 933.

¹¹⁴ R. BRDICKA, *C. R. Soc. Biol.* 128 (1938) 54.

¹¹⁵ E. T. VERDIER, W. J. A. STEYN et D. J. EVE, *Agric. Food Chem.* 5 (1957) 354.

¹¹⁶ J. HEYROVSKY, *Analyst* 72 (1947) 229.

¹¹⁷ J. HEYROVSKY, *Anal. Chim. Acta* 2 (1948) 537.

¹¹⁸ L. AIREY et A. A. SMALES, *Analyst* 75 (1950) 287.

¹¹⁹ M. P. LEVEQUE et F. ROTH, *J. Chim. Physique* 46 (1949) 480.

¹²⁰ J. VOGEL et J. RIHA, *J. Chim. Physique* 47 (1950) 5.

le montage polarographique classique. En plus une résistance R , est reliée en parallèle avec le galvanomètre et la capacité. Si celle-ci est assez grande le galvanomètre n'enregistre que la vitesse d'augmentation de la chute de potentiel à travers la résistance R , c'est-à-dire $R di/dt$ où i est le courant d'électrolyse et t le temps d'électrolyse. Si, en plus le potentiel E appliqué à la cellule polarographique varie linéairement avec le temps t alors di/dt est proportionnel à di/dE et le courant enregistré par le galvanomètre correspond à la dérivée di/dE de la courbe polarographique normale.

Il est ainsi possible d'obtenir des courbes qui permettent d'arriver à une meilleure séparation qu'en polarographie classique. Cependant, la méthode n'est pas sans défauts. Une étude approfondie¹²¹ a montré d'une part, que les oscillations dues à la chute des gouttes sont plus grandes qu'en polarographie ordinaire, ce qui limite l'application dans le domaine des solutions très diluées, et d'autre part, qu'il est difficile d'obtenir des courbes parfaitement symétriques, notamment la partie après le maximum décroît trop lentement. Il est donc impossible d'atteindre une meilleure sensibilité qu'en polarographie ordinaire.

Une autre méthode pour obtenir des courbes du genre dérivé consiste à superposer, dans un montage polarographique classique, au courant continu, un courant alternatif d'une fréquence peu élevée, et à mesurer la variation de la composante alternative du courant avec l'augmentation du potentiel continu appliqué aux bornes de l'électrode à gouttes et de l'anode impolarisable. C'est BREYER et ses collaborateurs¹²²⁻¹²⁵ qui ont perfectionné cette technique relativement simple laquelle a permis d'obtenir d'intéressants résultats dans l'étude des vitesses de réactions, des processus complexes à l'électrode à gouttes et en présence de films adsorbés à la surface de l'électrode. Cependant, d'un point de vue analytique cette méthode n'est pas beaucoup plus sensible que la polarographie classique car il est difficile de revenir à l'état zéro entre deux maxima. Ceci provient d'un courant de fond dû à l'impédance alternative peu élevée de la couche double de l'électrode à gouttes. Il est possible en utilisant la différence de phase entre la composante due à la réaction électrochimique et celle due à la charge et à la décharge de l'électrode à gouttes, d'obtenir de meilleurs résultats et de descendre jusqu'à des concentrations de $5 \cdot 10^{-7} M$ ¹²⁶ alors qu'un circuit dérivé obtenu avec un polarographe oscillographique est 40 fois moins sensible¹²⁷.

Il semble que jusqu'ici la plus grande sensibilité dans ce domaine ait été atteinte au moyen de la polarographie à ondes carrées^{128, 129, 126}. Le principe de cette méthode est le même que le précédent sauf que le courant superposé n'est pas sinusoïdal mais à ondes carrées. La composante alternative due à la charge de la goutte diminue exponentiellement avec le temps après chaque changement du courant alors que la composante due au processus électrochimique ne varie que peu. Si donc on effectue la mesure au moyen d'un dispositif électronique quelques instants après l'inversion du courant on obtient un courant où l'effet de la capacité de la goutte est réduit à un minimum. Un tel appareil qui est forcément assez compliqué (60 tubes électroniques) permet de doser des éléments à des concentrations de $0,4 \cdot 10^{-8}$ moles/litre¹²⁷.

On arrive aussi avec cette technique à déterminer des traces d'une substance en présence d'une autre plus facilement réductible et 20 000 fois plus concentrée ce qui permet de résoudre les deux problèmes qui ont été évoqués au début de cette section.

Adsorption en polarographie

L'influence de petites quantités de substances tensioactives a été reconnue en polarographie dès les débuts¹³⁰ mais en premier lieu c'est leur rapport aux maxima, si typiquement caractéristiques de certaines courbes courant-tension obtenues avec l'électrode à gouttes, qui ont retenu l'attention. Depuis cependant avec le renouveau d'intérêt dans l'étude des courbes courant-temps¹³¹⁻¹³⁵ pour une goutte, et la réalisation de l'importance de la structure de la couche double dans de nombreuses réactions polarographiques, les phénomènes d'adsorption à l'interphase mercure-solution, ont fait l'objet d'un certain nombre d'études^{136-141, 124}.

En effet en dehors de la suppression des maxima il a été montré que des phénomènes d'adsorption peuvent avoir les conséquences suivantes : diminuer les courants de diffusion et même parfois les éliminer totalement¹⁴⁰, déplacer les potentiels de demi-palier¹⁴²⁻¹⁴³, modifier la forme de la courbe avec parfois la formation de deux

¹²¹ J. J. LINGANE et R. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 790.

¹²² B. BREYER et F. GUTMAN, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 650.

¹²³ B. BREYER, F. GUTMAN et S. HACOBIAN, *Australian J. Sci. Res.* 3 A (1950) 558.

¹²⁴ B. BREYER et H. H. BAUER, *Alternative Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York 1963.

¹²⁵ B. BREYER, voir réf. 20, chapitre 22, p. 487.

¹²⁶ G. C. BARKER, voir réf. 20, chapitre 19, p. 411.

¹²⁷ D. J. FERRETT, G. W. C. MILNER, H. I. SHALGOSKY et L. J. SLEE, *Analyst* 81 (1956) 506.

¹²⁸ G. C. BARKER et I. L. JENKINS, *Analyst* 77 (1952) 685.

¹²⁹ G. C. BARKER, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 118.

¹³⁰ J. HEYROVSKY, *Actual. Sci. Ind.* n° 90 (1934).

¹³¹ L. AIREY et A. A. SMALES, *Analyst* 75 (1950) 287.

¹³² W. HANS et W. HENNE, *Naturwiss.* 40 (1953) 524.

¹³³ J. KUTA et I. SMOLER, voir réf. 20, chapitre 3, p. 43.

¹³⁴ J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 788.

¹³⁵ I. SMOLER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 19 (1954) 238.

¹³⁶ P. DELAHAY et I. TRAHENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2355 et 80 (1958) 2094.

¹³⁷ P. DELAHAY, réf. 20, chapitre 4, p. 65.

¹³⁸ P. DELAHAY, réf. 21, p. 27.

¹³⁹ L. GIERST, thèse d'agrégation, Université de Bruxelles, 1958.

¹⁴⁰ R. W. SCHMID et C. N. REILLY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2087.

¹⁴¹ C. N. REILLY et W. STUMM, voir réf. 20, chapitre 5, p. 81.

¹⁴² I. M. KOLTBOFF et V. OKINAKA, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2296.

¹⁴³ J. KORYTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 18 (1953) 206.

paliers à la place d'un et de donner lieu à la formation de minima¹⁴¹⁻¹⁴⁷.

L'étude de ces effets d'adsorption peut être faite par différentes techniques :

a) Variation des courbes électrocapillaires du mercure. Cette méthode qui était à l'origine de la polarographie est encore utilisée¹⁴⁸.

b) Les courbes courant-temps pour des gouttes individuelles, mentionnées ci-dessus, permettent de différencier les différents processus cinétiques qui déterminent la formation d'un film adsorbé à la surface de l'électrode¹⁴⁰ ou si l'une des substances réagissantes est adsorbée à l'interphase mercure-solution.

c) La détermination de la capacité de la couche double. Il s'agit ici d'une détermination devenue d'une utilisation presque courante^{149, 150, 124}. Les courbes capacité différentielle - potentiel appliqué à la goutte, montrent en présence de substances organiques tensio-actives des maxima très abrupts correspondant aux potentiels où la désorption du composé organique a lieu. Le triton X100 souvent utilisé en polarographie pour supprimer des maxima, montre par exemple à une électrode rotative de mercure, un maximum correspondant à sa désorption vers -1.60 v (par rapport à une électrode au calomel)¹⁴². Par ailleurs on retrouve, dans le même domaine de potentiel en présence de triton X100 lors de l'électrolyse d'une solution de cobalt, perchlorate de soude, avec une électrode à gouttes des anomalies sur la courbe courant-tension. Notamment un minimum qui doit correspondre à la désorption du triton X100¹⁵².

On peut également, comme l'ont montré DELAHAY et BREITER¹⁵³ déterminer à partir de la capacité différentielle le degré de recouvrement de la surface de l'électrode en fonction du potentiel.

d) Les courbes potentiel-temps obtenues lors d'une électrolyse avec un courant constant (chronopotentiometrie ou méthode galvanostatique). Celles-ci sont aussi sensibles à la présence de traces de substances tensio-actives. GIERST¹³⁹ en particulier a perfectionné cette technique et elle permet de détecter si les processus à l'électrode dépendent uniquement de la diffusion ou non. Il est même possible de différencier entre la formation d'un film à l'électrode et les diverses étapes de la réaction électrochimique.

e) Electrolyse avec un courant changeant périodiquement^{150, 154}. HEYROVSKY a utilisé cette méthode pour étudier la formation de films à l'interphase mercure-solution. Ceci lui a permis de montrer¹⁵⁰ que les films pouvaient se former en moins de $1/8000$ sec. Il est évident que dans ces conditions ce sera seulement la diffusion qui influera sur la vitesse globale de la formation du film.

Quant aux résultats obtenus par ces différentes méthodes, si elles ont permis de mieux comprendre certains phénomènes observés, elle ne permettent pas encore de donner une vue d'ensemble parfaitement cohérente des phénomènes. Par exemple, il n'est pas toujours possible d'expliquer l'effet inhibitif d'un film adsorbé et pourquoi certaines substances plus fortement adsorbées peuvent avoir des effets moins prononcés qu'une autre qui l'est moins. D'autres travaux dans ce domaine sont donc nécessaires. Il serait particulièrement intéressant, étant donné les modifications apportées à la couche double par la présence de substances tensio-actives, que ces efforts puissent porter sur l'influence de cette couche sur la vitesse de réaction à l'électrode.

¹⁴⁴ L. MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5927.

¹⁴⁵ P. ZUMAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 20 (1955) 883.

¹⁴⁶ R. BRDICKA, *Chem. Listy* 38 (1942) 252.

¹⁴⁷ I. M. LOS et C. K. TOMPKINS, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 630.

¹⁴⁸ R. GRAND, *Ann. Physique* 10 (1955) 738.

¹⁴⁹ D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.* 30 (1951) 508; *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 701.

¹⁵⁰ J. HEYROVSKY, F. SORM et J. FOREJT, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 12 (1947) 11.

¹⁵¹ D. N. HUME et I. M. KOLTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 867.

¹⁵² G. BAPTISTE, diplôme d'études supérieures de la Faculté des Sciences, Montpellier (France), juin 1964.

¹⁵³ M. BREITER et P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2938.

¹⁵⁴ J. HEYROVSKY et M. MATYAS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 16 (1951) 455.