Chemins réactionnels en électrochimie organique : adsorption et protonation

E. Laviron

► To cite this version:

E. Laviron. Chemins réactionnels en électrochimie organique : adsorption et protonation. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-147-C1-156. 10.1051/jp4:1994110 . jpa-00252452

HAL Id: jpa-00252452

<https://hal.science/jpa-00252452>

Submitted on 1 Jan 1994

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.

Chemins réactionnels en électrochimie organique : adsorption et protonation

E. LAVIRON

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques, URA 1685 du CNRS, Faculté des Sciences Gabriel, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon, France

Abstract

The electrochemical reduction or oxidation of organic compounds in aqueous medium is characterized by two particular features. a) Practically all the organic substances are adsorbable, to a lesser or to a larger extent. b) Fast protonation of the intermediates leads to apparent global n-electron reactions. The effects of the adsorption of the redox species are first analyzed. It is shown that for weak or intermediate adsorption (mobile film) the reaction appears as heterogeneous, with an apparent constant k_{happad} , whose order of magnitude is about 10^4 to 10^6 times larger than the "normal" heterogeneous rate constant. This is because reduction or oxidation takes place via a surface reaction, whose rate constant k_s is very large (of the order of 10^9s^{-1}). Both k_{happad} and k_s are too large to be determined by existing electrochemical methods. The theory of square (cubic, bicubic, etc...) schemes with protonations at equilibrium shows that any of these reactions is equivalent to simple electrochemical reactions, whose apparent constants are much decreased, in comparison with the elementary rate constants. Application of this theory enabled us to determine k_s and k_{happad} for different compounds in the whole pH range ; several examples (4-nitropyridine and its N-oxide, ...) are presented. Our study confirms the order of magnitude indicated above for k_s and k_{happad} , and allows the detailed mechanism (sequence of addition of electron and protons) to be determined.

La réduction ou l'oxydation électrochimique de composés organiques en milieu aqueux a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux [1], et ce qu'on peut appeler le mécanisme global des réactions est connu pour pratiquement tous les groupes électroactifs, c'est-à-dire qu'on a déterminé les produits de la réaction et quelques uns des intermédiaires. Cependant, très peu de mécanismes détaillés ont été établis. Ceci tient principalement à deux caractéristiques particulières des réactions, qui rendent a priori difficiles l'analyse des phénomènes : a) les espèces réagissantes sont toujours adsorbables, à un degré plus ou moins grand. Ceci se traduit quelquefois par des manifestations visibles sur les courbes du courant ou du

potentiel : pré ou post vagues, déformations, etc... ; dans la plupart des cas, cependant, les effets ne sont pas visibles, et les manifestations de l'adsorption sont plus subtiles (vide infra) ; b) la protonation rapide des intermédiaires conduit à des réactions mettant apparemment en jeu plusieurs électrons à la fois. Par exemple, les dérivés nitrés se réduisent généralement en un seul stade à 4e ou 6e, les quinones, les cétones à certains pH à 2e, etc... Nous examinerons ici comment on peut analyser en détail les mécanismes de réaction des composés organiques en milieu aqueux, malgré leur complexité.

1. Adsorption des espèces

Nous avons présenté dans deux articles antérieurs [2,3] la théorie quantitative pour une réaction redox avec participation des formes adsorbées pour une électrode tournante quand l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir (Fig. 1). Les conclusions principales de cette étude sont les suivantes :

Fig. 1 Schéma de réaction

Deux chemins, l'un en surface, l'autre hétérogène, sont possibles. Les différents cas sont indiqués sur la Fig. 2. Lorsque le film est assez mobile (désorption rapide des molécules réduites, Fig. 2,b,c), la réaction électrochimique présente toutes les caractéristiques d'une réaction hétérogène (réaction hétérogène apparente), même si elle se fait exclusivement par l'intermédiaire des molécules adsorbées (Fig. 2c). Cette situation correspond à une adsorption faible à moyenne, que l'on trouve pour la plupart des composés organiques.

Fig. 2

La constante apparente k_{happad} (cm s^{-1}) est donnée par :

$$k_{\text{happad}} = m k_h \quad (1)$$

avec

$$m = 1 + \frac{k_s \Gamma_m / k_h C_T}{(C_T \sqrt{b_O b_R})^{-1} + 0,5(r + r^{-1})} \quad (2)$$

k_s : constante en surface (s^{-1})

Γ_m : concentration superficielle maximale (mol cm^{-2})

k_h : constante hétérogène (cm s^{-1})

C_T : concentration en solution (mol cm^{-3})

b_O, b_R : coefficients d'adsorption ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

r : $(b_O/b_R)^{1/2}$

La constante apparente est toujours augmentée par rapport à la constante réelle, puisque $m > 1$. L'augmentation est en général très grande. Supposons par exemple que $b_O = b_R = b = 10^5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (adsorption faible), $C_T = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $\Gamma_m = 5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. La relation (2) se simplifie :

$$m = \frac{k_s}{k_h} b \Gamma_m \quad (3)$$

Pour évaluer m , il faut connaître k_s . Avant nos travaux, aucune valeur de k_s n'avait pu être mesurée. Brown et Anson [4] ont proposé la relation

$$k_s = 6 \cdot 10^8 k_h \quad (4)$$

Pour les valeurs de b et Γ_m données ci-dessus, on obtient alors :

$$m = 3 \cdot 10^4 \quad (5)$$

Dès lors, nous nous trouvons en face de deux problèmes d'ordre expérimental :

a) Si la formule de Brown et Anson est exacte, les constantes k_s devraient être de l'ordre de 10^9 s^{-1} , car les constantes k_h , dont beaucoup ont été déterminées en milieu non aqueux pour différents composés, sont de l'ordre de 0,1 à 10 cm s^{-1} . Il est impossible d'effectuer une mesure expérimentale directe de constantes ayant de telles valeurs ; cela nécessiterait par exemple en voltammétrie cyclique des vitesses de balayage de l'ordre de 10^7 à 10^8 V s^{-1} [5].

b) Les constantes apparentes hétérogènes devraient être de l'ordre de 10^3 à 10^5 cm s^{-1} (cf. équations (1) et (5)), ce qui, ici aussi, les met hors de portée d'une détermination expérimentale.

A priori, seules des mesures indirectes pourront fournir des valeurs de k_s et k_{happad} et permettre de vérifier si les théories mentionnées ci-dessus sont valables. De telles mesures pourront s'effectuer, comme nous allons le montrer, en utilisant la théorie de schémas carrés avec protonations à l'équilibre.

2. Schémas carrés avec protonations à l'équilibre

Une réaction $A \rightleftharpoons AH^+$ comprenant l'échange d'un électron et d'un proton peut se représenter à l'aide d'un schéma carré (proposé pour la première fois par Jacq [6]) (Fig. 3).

Fig. 3 Schéma carré à 4 termes

Lorsque les protonations sont rapides (à l'équilibre) la réaction globale est équivalente à une réaction simple à 1e, avec un potentiel standard qui est le potentiel d'équilibre E_r à chaque pH (Fig. 3), et avec une constante apparente k_{happ} qui est fonction des constantes de vitesse élémentaires k_i , des pK_a et du pH [7].

Dans le cas présent [7]

$$k_{\text{happ}} = \frac{k_{e2} + k_{e1}(K_{a1}K_{a2})^{-1/2} [H^+]}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}}\right]^{1/2} \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}}\right]^{1/2}} \quad (6)$$

Les variations de la constante avec le pH sont données Fig. 4 ; on montre que lorsqu'il y a préprotonation, la pente est de $-1/2$, et post-protonation de $+1/2$ pour une réduction (l'inverse pour une oxydation).

Fig. 4 Variations de $\log k_{app}$ en fonction du pH.

1 : $k_{e1} = k_{e2}$. 2 : $k_{e1} = 10k_{e2}$

Des schémas à 1e plus complexes existent (schéma échelle [8], schéma cubique [9], voir Fig. 5). Dans tous les cas, la réaction est équivalente à une réaction simple $A \rightleftharpoons A^z$ avec une constante apparente qui est encore fonction des constantes élémentaires, des pK_a et du pH.

Fig. 5 Schéma échelle et schéma cubique

La règle concernant les protonations reste valable et les résultats sont additifs (par exemple la pente est 0 pour une succession H^+eH^+ , 1 pour eH^+H^+ , etc...) [9].

Fig. 6 Schéma carré à 9 termes

Une réaction comprenant l'échange de deux électrons peut se représenter au moyen d'un schéma carré à neuf membres (Fig. 6). Ce type de schéma est équivalent à une suite de deux réactions simples à 1e, le potentiel de la seconde étant plus positif que celui de la première. Un nouvel élément apparaît par rapport au schéma simple à 1e : les constantes expérimentales mesurables sont [10] :

$$k^*_1 = \rho_s^{1/2} k_{1app} \quad (7)$$

$$k^*_2 = \rho_s^{1/2} k_{2app} \quad (8)$$

$\rho_s^{1/2}$ étant la constante de formation des espèces intermédiaires radicalaires. $\rho_s^{1/2}$ est toujours beaucoup plus petit que 1 ; à l'abaissement provoqué par les protonations, comme dans le schéma simple,

s'ajoute un abaissement provoqué par $\rho_s^{1/2}$. L'abaissement total par rapport aux

constantes élémentaires peut être considérable (Fig. 7) (10^4 , 10^5 ou plus).

Il faut mentionner ici que la présence du terme $\rho_s^{1/2}$ provoque souvent un changement de pente du logarithme des constantes en fonction du pH [11] (cf. aussi Figs. 10 et 11).

Fig. 7 Variation expérimentale de $\log k^*_{s2}$ pour le schéma de la Fig. 6.

(1') constante k^*_{e1} si on ne tient pas compte de $\rho_s^{1/2}$.

(1) si on tient compte de $\rho_s^{1/2}$; les flèches verticales indiquent la diminution due à ce terme.

(2) constante k^*_{e2}

Les schémas plus complexes, du type bicubique [11] sont de même équivalents à deux réactions simples.

Les formules obtenues sont formellement les mêmes *que la réaction soit hétérogène ou en surface*. [12]

L'application des résultats est évidente dans le cas qui nous intéresse : l'abaissement des constantes de vitesse apparentes par l'effet des protonations rapides par rapport aux constantes élémentaires devrait a priori permettre de les mesurer, et de remonter par le calcul (cf. expressions du type de (6)) aux constantes élémentaires, que ce soient les constantes en surface k_s , ou les constantes apparentes k_{happad} .

3. Exemple de détermination de k_s et de k_{happad}

Nous donnerons ici l'exemple de la réduction du nitro-4 pyridine N-oxyde. Comme l'ont montré Darchen et Moinet [13], la réaction s'arrête au stade de la dihydroxylamine. A cause de la protonation sur le groupe N-oxyde, la réaction peut se représenter à l'aide d'un schéma bicubique (Fig. 8).

Fig. 8 Schéma bicubique (exemple du nitro-4 pyridine-N-oxyde ONRNO_2)

Fig. 9. Variations de E_{pc} et E_{pa} en fonction de $\log v$ pour le nitro-4 pyridine N-oxyde à pH 2,55.
Formes des pics à 4 Vs⁻¹ et 1000 Vs⁻¹

Il est possible de déterminer, par voltammétrie cyclique (Fig. 9) k^*_{s2} et k^*_{h2} (constantes apparentes en surface et hétérogène ; cf. Fig. 8 et Eqn. 2). A basse vitesse, les pentes des droites E_{pc} et E_{pa} en fonction de $\log v$ (-19 et 58 mV) sont caractéristiques d'une réaction hétérogène alors qu'à grande vitesse (-39 et 116 mV), elles sont caractéristiques d'une réaction en surface [14]. L'intersection des asymptotes avec E° fournit les valeurs de k^*_{s2} et k^*_{h2} . [14]

Fig. 10. Variation expérimentale de $\log k^*_{s2}$ (points) et courbe simulée (voir texte)

La variation théorique de $\log k^*_{s2}$ (Fig. 10), simulée d'après les relations mathématiques de la Ref. [11], concorde avec les valeurs expérimentales pour $k_{s5} = k_{s5p} = 2,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Ce résultat confirme la validité de la formule (4).

Si nous divisons cette valeur par 6×10^8 , nous obtenons pour k_{h5} et k_{h5p} $0,35 \text{ cm s}^{-1}$, ce qui est d'un ordre de grandeur raisonnable.

Fig. 11. Variation expérimentale de $\log k^*_{h2}$ (points) et courbe simulée (voir texte)

Pour obtenir par simulation les variations théoriques de $\log k^*_{h2}$ correspondant aux variations expérimentales (Fig. 11), nous sommes obligés d'introduire des valeurs de $k_{h5} = k_{h5p} = 2,4 \times 10^4$ pour $\text{pH} < 0$, et $k_{h5} = k_{h5p} = 2,4 \times 10^5$ pour $\text{pH} > 2$. Ces valeurs sont extrêmement grandes ; par rapport aux valeurs raisonnables de $0,35 \text{ cm s}^{-1}$ tirées ci-dessus de la formule de Brown et Anson, elles sont respectivement 7×10^4 et 7×10^5 fois plus grandes (la discontinuité observée entre $\text{pH} 0$ et 2 est sans doute due à un changement de l'adsorption des espèces).

Le chemin réactionnel déduit des pentes des courbes et du domaine d'existence des espèces [11,15], c'est-à-dire ordre d'addition des protons et des électrons, est indiqué dans les Figs. 10 et 11 (E : électrotonation ; P, D protonation déprotonation sur le site électrochimiquement actif ; p et d protonation, déprotonation sur le groupe N-oxyde). La séquence est toujours EPEP sur le site électroactif.

4. Conclusion

Nous avons obtenus des résultats analogues pour divers autres composés (nitro-4 pyridine [3], phénazine, aldéhydes aromatiques, etc...). On peut donc conclure que : a) les constantes en surface k_s pour

les composés organiques sont de l'ordre de 10^9 s^{-1} ; b) les constantes de vitesse des réaction hétérogènes en milieu aqueux sont apparemment très grandes (de l'ordre de 10^4 à 10^6 cm s^{-1}) parce que, comme le prévoyait la théorie [2,3], elles empruntent le chemin "en surface".

Nous avons pu, à l'aide des théories mentionnées ci-dessus, élucider pour la première fois le mécanisme de réduction complexe de composés organiques en milieu aqueux.

On peut enfin remarquer qu'il y a souvent une sorte de compensation entre l'effet d'augmentation des constantes de vitesse hétérogène à cause de l'adsorption, et la diminution due aux phénomènes de protonation, compensation qui les ramène souvent dans la zone de grandeur "normale".

5. Références

- 1 FICHTER, F., Organische Electrochemie, Theodor Steinkopf Verlag, Dresde, 1942 ; BAIZER, M. M., LUND. H., Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New-York, 1983.
- 2 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 19.
- 3 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 140 (1982) 247.
- 4 BROWN, A. P., ANSON, F. C., J. Electroanal. Chem., 92 (1978) 133.
- 5 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem. 101 (1979) 19.
- 6 JACQ, J., J. Electroanal. Chem., 29 (1971) 149.
- 7 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 109 (1980) 57.
- 8 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 9.
- 9 LAVIRON, E., MEUNIER-PREST, R., J. Electroanal. Chem., 324 (1992) 1.
- 10 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 146 (1983) 1 et 15.
- 11 MEUNIER-PREST, R., LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 328 (1992) 33.
- 12 LAVIRON, E., J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 1.
- 13 DARCHEN, A., MOINET, C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 487.
- 12 LAVIRON, E., ROULLIER, L., J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 165.
- 13 LAVIRON, E., MEUNIER-PREST, R., VALLAT, A., ROULLIER, L., LACASSE, J., J. Electroanal. Chem., 341 (1992) 227.