

50 376
1 966
77

50 376
1 966
77

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
DE SCIENCES PHYSIQUES

ETUDES ELECTROCHIMIQUES
DANS L'EUTECTIQUE KNO_3 - NaNO_3 FONDU

par Joël CANONNE



Jury

Président

Examineurs

Lille, le 30 JUIN 1966

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

Nous sommes infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur G. TRIDOT de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir témoigné de l'intérêt pour notre travail. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur G. NOWOGROCKI pour l'aide et les conseils précieux qu'il nous a prodigués. Nous lui exprimons notre immense reconnaissance et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude.

Tous mes camarades trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

ETUDES ELECTROCHIMIQUES

DANS L'EUTECTIQUE KNO_3 - NaNO_3 FONDU.

L'utilisation de solvants variés offre de nombreuses possibilités, puisque en principe, toutes les propriétés peuvent changer avec le solvant. Le nombre de solvants purs est limité mais l'utilisation des mélanges de solvants permet de varier les propriétés d'une façon continue.

Les propriétés qui dépendent du solvant sont :

1. Les propriétés chimiques.

La nature du solvant influe considérablement sur les constantes des équilibres mis en jeu, qu'il s'agisse de réactions acides-bases, de formation de complexes, ou de précipitation. Ces propriétés chimiques dépendent à la fois des propriétés chimiques du solvant comme accepteur ou comme donneur, de sa polarité et de sa constante diélectrique.

2. Les propriétés électrochimiques.

Les courbes intensité-potentiel d'oxydation et de réduction du solvant constituent une barrière qui empêche de réaliser certaines réactions électrochimiques. L'électrolyse d'une substance n'est possible que si le solvant n'est pas lui-même électrolysé plus facilement. Les domaines électroactifs donnés par divers solvants constituent une propriété fondamentale intéressante.

INFLUENCE DU MILIEU SUR LES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES.

Les réactions électrochimiques sont modifiées plus ou moins profondément par la nature du milieu, tant en ce qui concerne les valeurs relatives des potentiels normaux, dues principalement aux différences de solvation des espèces électroactives, qu'en ce qui concerne les vitesses de réactions.

L'élévation de température accélère considérablement la vitesse de la réaction électrochimique. Une conséquence est cependant une diminution du domaine électroactif à haute température ; une élévation de température diminue en général la viscosité et par conséquent augmente les courants limites.

Il est nécessaire que la solution électrolysée soit suffisamment conductrice sinon la plus grande partie de la tension appliquée constitue la chute ohmique R_i de la cellule.

D'autre part il faut éviter la migration des corps électroactifs. Pour ces deux raisons, la solution doit contenir une concentration ionique suffisante.

A ce point de vue les sels fondus sont particulièrement intéressants. Certains de ceux-ci (chlorures, nitrates, alcalins etc.) conservent en effet à l'état liquide une dissociation ionique propre très importante, de sorte que le milieu est conducteur sans qu'il y ait besoin d'un électrolyte indifférent.

BASES THEORIQUES - SCHEMA D'EXPOSITION.

Les sels fondus ayant les propriétés d'un milieu ionisé et ionisant nous sommes conduits à envisager dans un tel solvant des réactions en solution analogues à celles qui maintenant sont bien connues en milieu aqueux. De telles réactions peuvent être analysées en termes de réaction d'échange de particules élémentaires telles que l'électron, ou de particules chimiques (réactions d'oxydo-réduction ou réactions acide-base).

Les méthodes expérimentales et les raisonnements utilisés en milieu aqueux sont généralement valables ; il est possible d'employer alors les méthodes expérimentales habituelles utilisées dans l'analyse des réactions en solution aqueuse et plus particulièrement les méthodes électrochimiques (1).

L'aspect théorique que présente l'analyse des réactions en solution dans les sels fondus, et le rôle joué par le solvant dans ces réactions sont d'abord décrits. Nous traiterons ensuite des méthodes expérimentales utilisées pour accéder à l'étude de ces réactions. La partie suivante sera consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux obtenus dans l'étude du domaine électroactif de l'eutectique $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ fondu à différentes électrodes d'une part, et de quelques réactions d'oxydo-réduction d'autre part.

ETUDE DES REACTIONS EN MILIEU SEL FONDU.

I. SELS FONDUS IONISES.

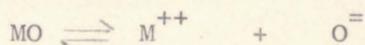
De nombreux sels sont totalement ionisés à l'état fondu et se comportent en outre comme des solvants dissociants. C'est le cas des halogénures, borates, nitrates, phosphates, sulfates, carbonates et hydroxydes alcalins... soit à l'état pur, soit en mélange eutectique ou avec d'autres sels.

L'analyse des réactions en solution dans de tels solvants peut se faire à partir du concept d'échange de particules électriques ou chimiques.

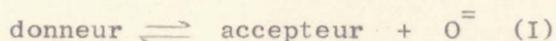
II. REACTIONS ACIDE-BASE EN MILIEU SELS FONDUS.

Par analogie avec les milieux aqueux, les réactions acide-base en milieu de sels fondus, peuvent se définir comme réactions d'échange de particules cédées par le solvant.

Un certain nombre d'oxydes et d'anions oxygénés sont solubles dans les sels fondus (2) ; les uns et les autres sont des complexes de $O^=$



Les réactions d'échange de $O^=$ sont parmi les plus étudiées :



Les réactions d'échange de cette particule peuvent être prévues en classant les divers couples donneurs - accepteurs sur une échelle de $pO^=$ par analogie avec l'échelle de pH en milieu aqueux.

D'après (I) :

$$\frac{|\text{accepteur}|}{|\text{donneur}|} \frac{|O^=|}{|O^=|} = K \quad \text{et} \quad pO^= = pK + \log \frac{|\text{accepteur}|}{|\text{donneur}|}$$

III . DIFFERENTES CLASSES DE SOLVANT.

DEJARUE (3) a classé les différents solvants en quatre catégories :

1. Solvant inerte vis-à-vis de $O^=$.

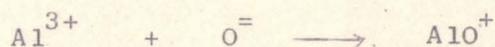
Type LiCl - KCl (F 352°C) ionisé en Li^+ , K^+ , Cl^- .

Les solutions d'oxyde contiennent la particule $O^=$ solvatée par les ions du solvant sans formation de complexe.

2. Solvant accepteur de $O^=$.

Type $AlCl_3$ - NaCl - KCl (F 94°C) ionisé en $AlCl_4^-$, K^+ , Na^+ .

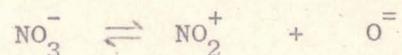
Ce bain fondu est susceptible de solvater $O^=$ avec formation de complexe très stable, par exemple AlO^+ :



3. Solvant donneur de $O^=$.

Type $NaNO_3$ - KNO_3 - $LiNO_3$ (F 118°C) ionisé en Na^+ , K^+ , Li^+ , NO_3^- .

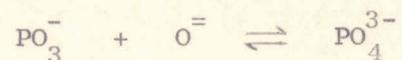
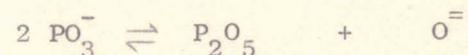
L'ion NO_3^- est donneur de $O^=$ suivant la réaction :



4. Solvant accepteur-donneur de $O^=$.

Type PO_3Na ionisé en PO_3^- et Na^+ .

PO_3^- est à la fois donneur et accepteur de $O^=$.



IV METHODES D'ETUDE DU SOLVANT FONDU.

Au cours de ces dernières années, de nombreux auteurs ont étudié le comportement de différents ions dans les sels fondus.

A côté de quelques méthodes rarement citées (spectrophotométrie, conductimétrie, cryométrie) les méthodes électrochimiques sont de loin les plus utilisées pour suivre les phénomènes notamment la polarographie.

NACHTRIEB et STEINBERG montrèrent d'abord qu'il était possible d'utiliser l'électrode à goutte de mercure dans les mélanges ternaires $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ (4) et $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ (5). Simultanément LYALIKOV traçait des courbes de réduction à une électrode de platine à bulle dans KNO_3 , KHSO_4 et dans le mélange $\text{KNO}_3 - \text{KCl}$ (6). Par la suite l'électrode à goutte de mercure n'a guère été reprise que par COLICHMAN qui a fait une étude qualitative d'un grand nombre d'ion dans le formiate d'ammonium (7). Les électrodes solides au contraire ont été souvent utilisées dans les milieux fondus les plus divers :

KNO_3 (8) KCl (9), $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$, $\text{AlBr}_3 - \text{NaBr}$, $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$, $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ surtout par les auteurs russes.

La polarographie à goutte de mercure n'a pas été employée par un grand nombre d'auteurs. La principale raison est la limitation imposée par la nécessité de travailler dans un milieu sel fondu à température suffisamment basse de façon à ce que la volatilisation du mercure de la surface de la goutte n'interfère pas avec la diffusion de l'ion ou avec le mécanisme de transfert de l'électron.

En effet DELIMARSKII et MARKOV (10) avaient affirmé que l'électrode à goutte de mercure n'était plus utilisable aux températures supérieures à 215°C .

Les travaux de SWOFFORD et LAITINEN (11) et SWOFFORD et HOLIFIELD (12) ont montré que cette affirmation était erronée.

METHODE EXPERIMENTALE

Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement électrochimique de différents ions dissous dans un milieu sel fondu. A cette fin les méthodes électrochimiques déjà employées en milieu aqueux et pour d'autres sels fondus ont été utilisées.

Ces méthodes se ramènent au tracé des courbes intensité-potentiel et à des mesures potentiométriques.

Ce chapitre sera consacré à la description de la méthode expérimentale qui nous a permis d'accéder à la détermination des propriétés fondamentales de l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu.

I CHOIX DU SOLVANT.

La grande variété de sels et de mélange de sels oblige à un choix. Ce choix étant dicté par les propriétés physico-chimiques du milieu sel fondu désiré.

En effet certains mélanges fondent à trop haute température, ce qui complique la technique expérimentale; d'autres sont instables ou possèdent un ion facilement réductible ou oxydable, ce qui limite considérablement les possibilités d'étude.

Les nitrates alcalins présentent certaines propriétés appréciables : d'une part basse tension de vapeur, faible viscosité et une conductibilité électrique élevée, d'autre part un point de fusion relativement bas permettant l'application des méthodes électrochimiques usuelles.

I. 1. Eutectique $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$.

Au départ, le choix d'un solvant fondu s'était porté sur l'eutectique ternaire $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ en proportions pondérales 66,5 / 21 / 12,5 g. dont le point de fusion est 119°C (13), la température de travail étant 130°C. Cette température permettait l'utilisation assez aisée de la polarographie à électrode à goutte de mercure.

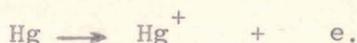
Mais après une étude du milieu fondu il s'est avéré qu'il présentait certains inconvénients :

- présence d'un ion instable : NH_4^+
- difficulté d'éliminer entièrement l'eau du bain fondu
- domaine électroactif insuffisant pour une étude électrochimique :

une étude polarographique des limites du solvant - fig. 1 - n'a donné un domaine utile que de 0,5 volt.

La limite cathodique est due à la réduction de l'ion ammonium NH_4^+ compliquée par une réaction avec l'ion NO_3^- .

L'oxydation du mercure forme la vague anodique.



I. 2. Eutectique $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$.

La composition du solvant fondu étudié est celle correspondant à l'eutectique des deux nitrates alcalins $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ en proportions équimoléculaires dont le point de fusion est 218°C (14). Cette composition correspond à 54,3 g. de KNO_3 et 45,7 g. de NaNO_3 pour 100 g. de mélange sec.

La masse volumique du bain fondu est de 2,1 g/cm³ à 240°C. Cette masse volumique a été calculée d'après la formule (15):

$$V = x \frac{101,1}{d_K} + (1 - x) \frac{85,01}{d_{Na}}$$

V : volume de la solution

x : titre rapporté à 1 molécule pour KNO_3

d_K d_{Na} : masses volumiques respectives de KNO_3 et de NaNO_3 fondus à 240°C

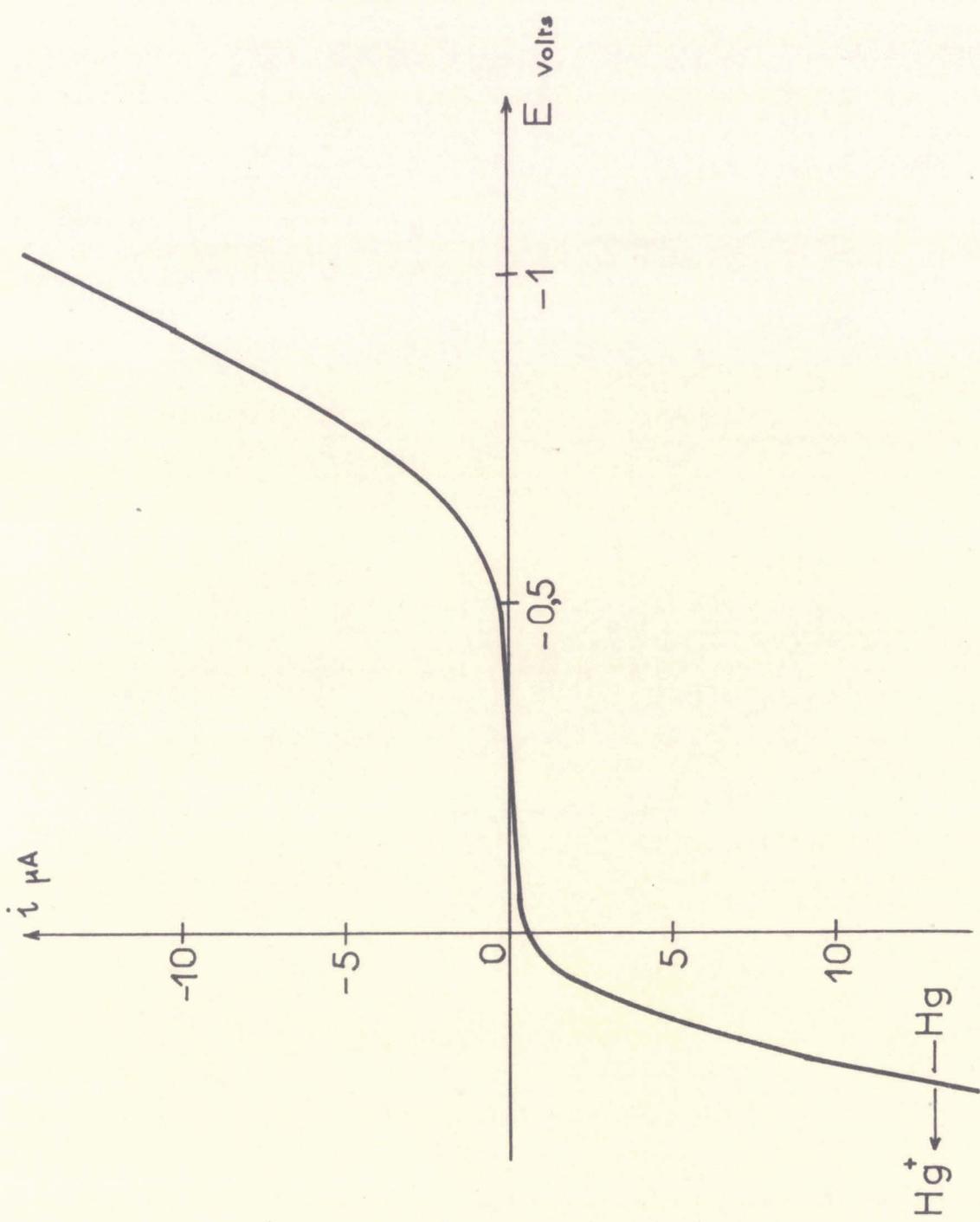


FIG.1 COURANT RESIDUEL $NH_4NO_3 \cdot NaNO_3 \cdot KNO_3$

Ces masses volumiques sont données par (15) :

$$d = a - 10^{-3} b t$$

$$\text{pour NaNO}_3 \left\{ \begin{array}{l} a = 2,116 \\ b = 0,67 \end{array} \right.$$

$$\text{pour KNO}_3 \left\{ \begin{array}{l} a = 2,123 \\ b = 0,755 \end{array} \right.$$

t : température centésimale.

Chaque expérience a porté sur 100 g de solvant soit environ 48 cm³

I. 3. Préparation et purification de l'eutectique KNO₃ - NaNO₃.

Les nitrates de potassium et de sodium sont de provenance PROLABO. Ces deux produits sont purifiés par cristallisation, pesés séparément puis mélangés de façon homogène dans les proportions correctes (équimoléculaires).

L'eutectique ainsi préparé est placé au dessiccateur pendant une quinzaine d'heures. Le mélange est ensuite introduit dans la cellule de mesure et fondu sous atmosphère ordinaire, sans précaution spéciale. La température est alors ajustée à 240°C.

Un barbotage, dans le bain fondu d'azote sec et désoxygéné, pendant trois heures, permet d'éliminer de la solution les gaz qui peuvent s'y trouver dissous : oxygène et traces d'eau incluses.

L'azote est débarrassé de l'oxygène et séché par passage sur une colonne de cuivre chauffée vers 450°C, suivie d'un tube desséchant de P₂O₅.

Ce traitement a toujours fourni un eutectique fondu de pureté suffisante.

Nous avons choisi comme critère de pureté la valeur de la pente du palier de la courbe intensité-potential du bain fondu seul : moins de 0,5 μ A/V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag₁ en utilisant l'électrode à goutte de mercure. Les espèces étudiées en solution proviennent de produits portant la spécification R.P. PROLABO.

II CELLULE DE MESURE ET DISPOSITIF THERMIQUE

II. 1. Cellule de mesure

La cellule de mesure - Fig. 2 - renfermant le mélange fondu est constituée par un simple tube de verre Pyrex. Il n'y a pas de corrosion par les nitrates alcalins fondus à la température de 240°C.

Elle est placée dans un four constitué par une résistance électrique enroulée sur un cylindre de verre. Un vase de Dewar isole le four des variations thermiques extérieures.

Dans le bain fondu plongent :

- le thermomètre
- les deux électrodes : l'électrode de référence et l'électrode indicatrice
- un tube amenant le courant d'azote.

Ce dispositif présente certains avantages : d'une part, permettre l'accès au bain fondu sans précaution spéciale et sans modifier sensiblement sa température, d'autre part surveiller facilement le bain fondu, l'ensemble étant transparent.

II. 2. Dispositif thermique

La température dans l'enceinte du four a été fixée à 240°C à l'aide d'un thermomètre à contact commandant un relais.

Le thermomètre est un thermomètre VERTEX à mercure (0 - 300°C). La température choisie est fixée à l'aide d'un index mobile.

Le relais est constitué principalement d'une ampoule (A) contenant du mercure, sur lequel flotte une pièce métallique (a). Un solénoïde entoure cette ampoule. Les bornes 1 - 1' sont reliées au thermomètre à contact.

Les bornes 2 - 2' sont reliées au secteur (110 V alternatif)

Les bornes 3 - 3' sont reliées à la résistance chauffante.

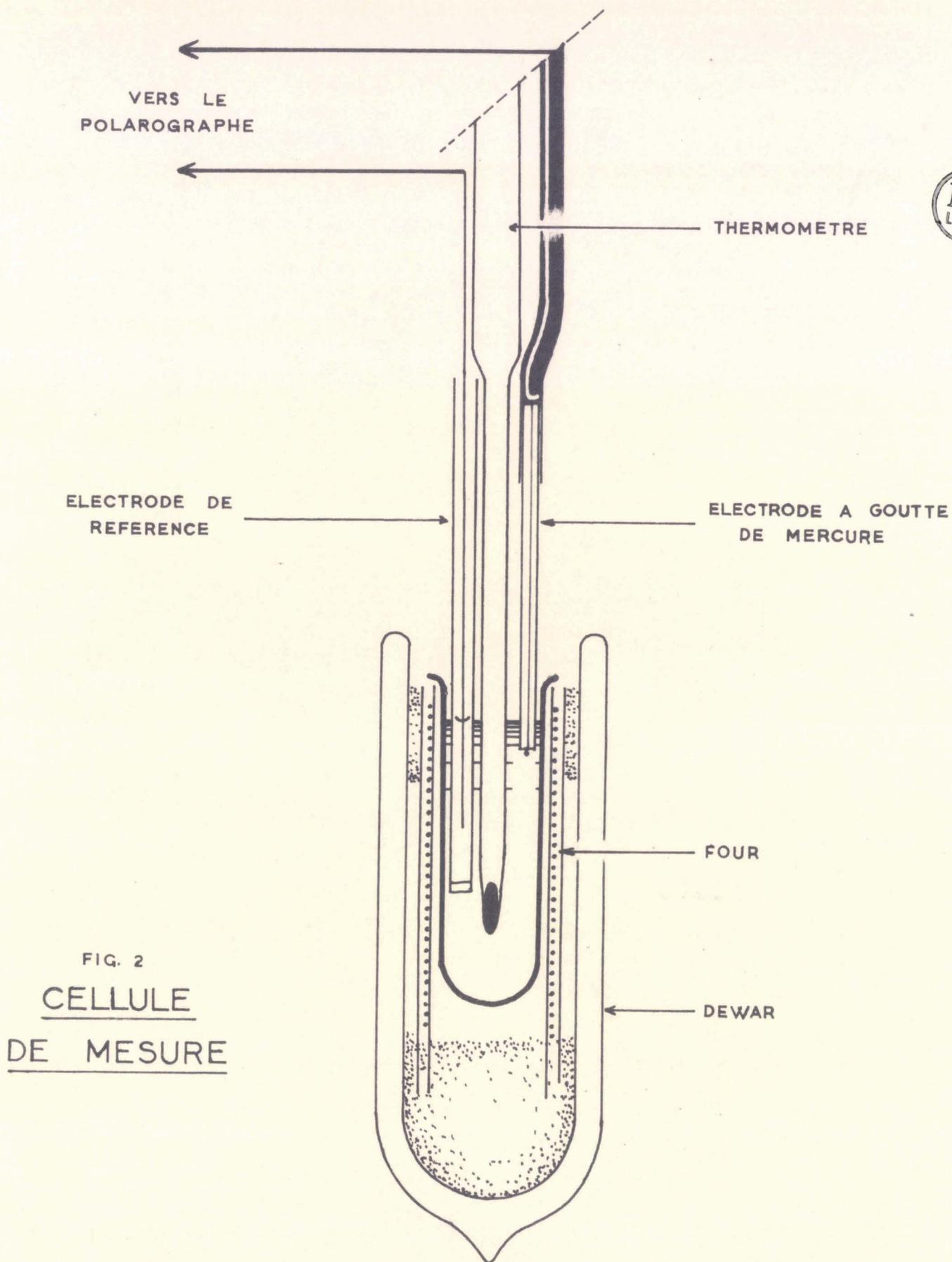


FIG. 2
CELLULE
DE MESURE

a) Cas où la température dans le sel fondu est inférieure à 240°C - Fig. 3 -

Le circuit est ouvert aux bornes (1 - 1'), le courant passe en partie dans la résistance R_1 et dans le solénoïde (B). La pièce métallique s'enfonce dans le mercure attirée par le champ électromagnétique produit par le solénoïde. Le contact se réalise par l'intermédiaire du mercure qui monte au niveau du contacteur (C) : le circuit du four électrique est fermé. La résistance va chauffer le bain fondu de manière à ramener la température à 240°C.

b) Cas où la température est supérieure à 240°C - Fig. 4 -

Le circuit est fermé aux bornes (1 - 1'). La pièce métallique flotte sur le mercure : le contact n'est pas réalisé dans l'ampoule et le four arrête de chauffer.

L'ensemble du dispositif thermique a permis de régler la température du solvant fondu à 240°C avec une marge d'erreur de moins de 2°C.

III ELECTRODES

III. 1. Electrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est rigoureusement constant, quels que soient les facteurs extérieurs au système. C'est une électrode à la surface de laquelle se produit une réaction électrochimique rapide, non limitée par les phénomènes de diffusion. Pratiquement tout système rapide dont les constituants peuvent être dissous à une concentration suffisante, et dont les activités restent constantes peut être utilisé comme référence.

Certains auteurs ont établi que le couple Ag/Ag_I suit l'équation de Nernst en milieu sel fondu (16).

L'électrode de référence Ag/Ag_I utilisée, est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure d'argent dans l'eutectique.

RELAIS

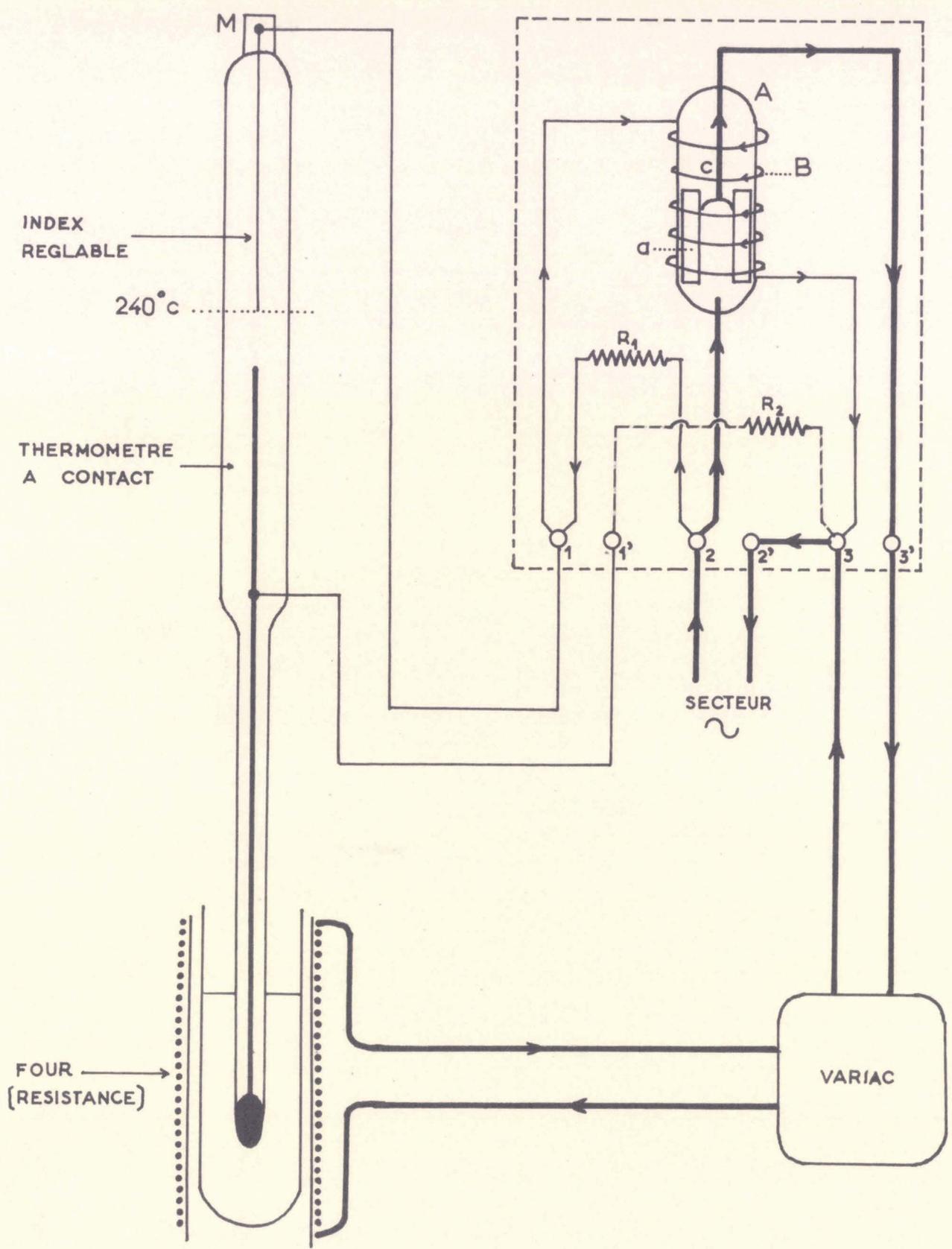


FIG. 3

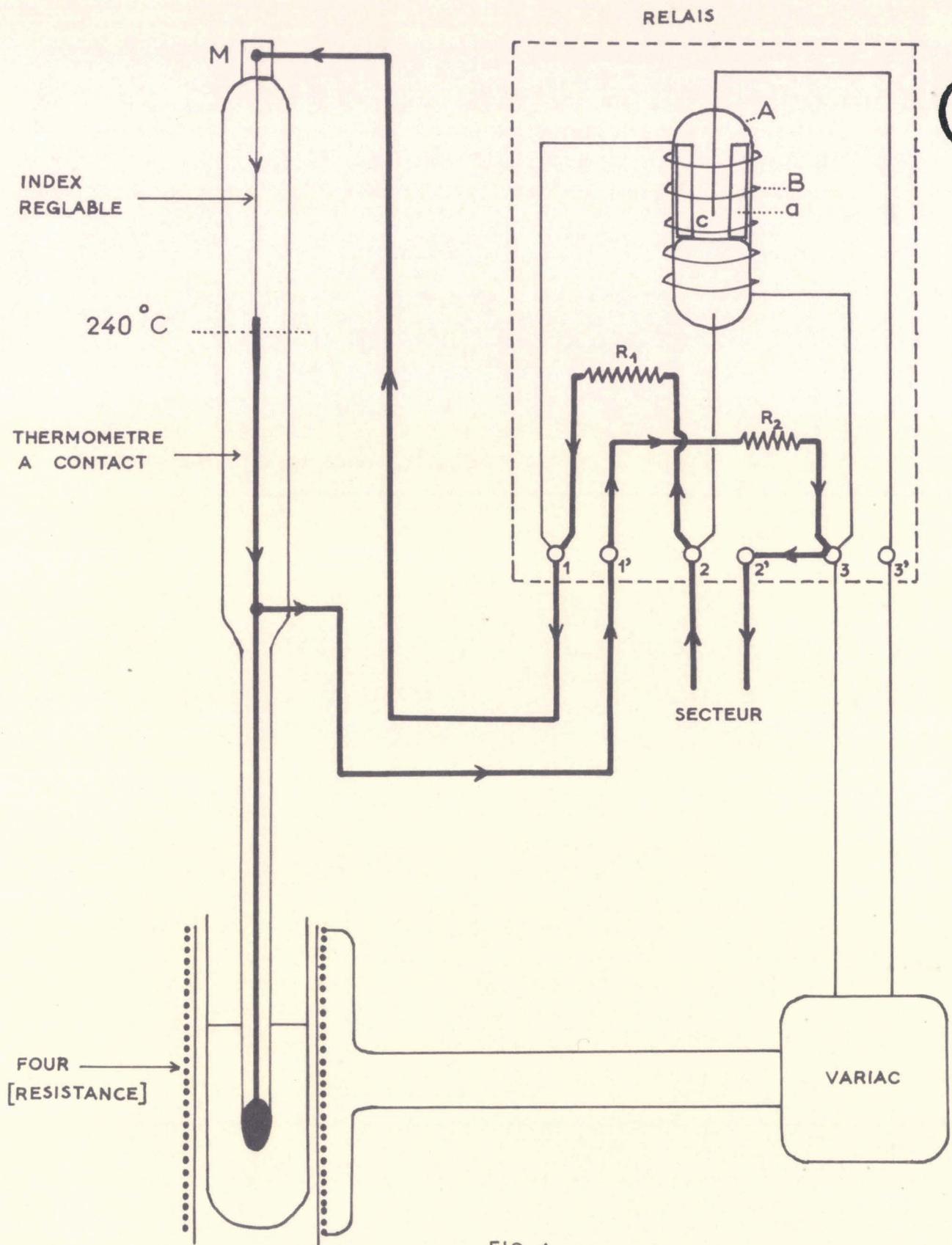
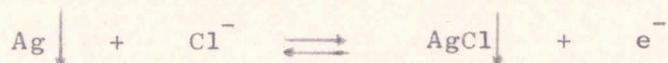


FIG. 4

La solution se sature automatiquement de chlorure d'argent au voisinage du fil, et l'équation électrochimique peut s'écrire :



avec

$$E = E_0 - \frac{R T}{F} \log |\text{Cl}^-| = E_0 - 0,101 \log |\text{Cl}^-| \quad \text{à } 240^\circ\text{C}$$

Le potentiel est donc constant si l'activité du chlorure est constante.

La solution saturée en AgCl est contenue dans un petit tube de verre Pyrex (8 mm de diamètre) fermé par un verre de porosité 2.

Dans ces conditions l'expérience montre que la diffusion des ions Ag^+ et Cl^- vers le solvant fondu est tout à fait négligeable. D'autre part le potentiel de jonction est fortement diminué par la présence du même solvant de part et d'autre de la jonction.

Cette électrode présente les avantages d'être facilement reproductible et de ne présenter aucune difficulté de préparation.

Remarque Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont mesurés par rapport au système Ag/Ag_I auquel est attribué par convention le potentiel zéro.

III. 2. Electrodes indicatrices.

La reproductibilité et la signification d'une courbe expérimentale $i = f(E)$ dépendent du régime de diffusion à l'électrode indicatrice. Une électrode à goutte de mercure, et une électrode vibrante sont utilisées pour réaliser cette condition.

1 - Electrode à goutte de mercure

Cette électrode est le plus fréquemment utilisée en solution aqueuse non agitée. La goutte de mercure en formation constitue l'électrode. La surface se renouvelle continuellement de sorte qu'il ne risque pas d'y avoir de contamination, en particulier par les substances susceptibles de se déposer.

Une électrode du même type que celle utilisée couramment en polarographie a été employée. Elle est constituée d'un tube capillaire (0,05 mm de diamètre) par lequel le mercure s'écoule dans la solution, sous forme de fines gouttes sphériques se détachant à espaces réguliers.

2 - Electrode de platine vibrante.

L'électrode de platine vibrante employée se prépare de la façon suivante : un fil de platine est soudé à l'extrémité d'un tube de verre Pyrex de manière à laisser émerger du tube une surface désirée de platine. La surface utilisable est de $1,5 \text{ mm}^2$.

Après chaque expérience l'électrode est renouvelée par polissage sur papier émeri N° 00. Les connexions sont assurées par des fils de cuivre soudés au métal.

Cette électrode vibre à la fréquence 25 périodes par seconde avec une amplitude de 2 mm environ, à l'aide d'un excentrique monté sur un moteur synchrone afin d'assurer une vitesse constante.

L'électrode est d'une réalisation très commode. Elle donne des courants de diffusion plus reproductibles et plus importants qu'une électrode stationnaire de même surface.

Cependant seule l'électrode à goutte de mercure a l'avantage de présenter une surface parfaitement bien définie et facilement renouvelable.

IV MONTAGE ELECTRIQUE

IV. 1. Tracé des courbes intensité - potentiel.

Le polarographe à inscription manuelle, système "DU BELLAY" a servi au tracé des courbes intensité - potentiel.

1 - Principe de l'appareil.

Le tracé de la courbe intensité - potentiel se fait à l'aide d'un dispositif simple - Fig. 5 -. Un chariot portant le papier graphique sur une plaque

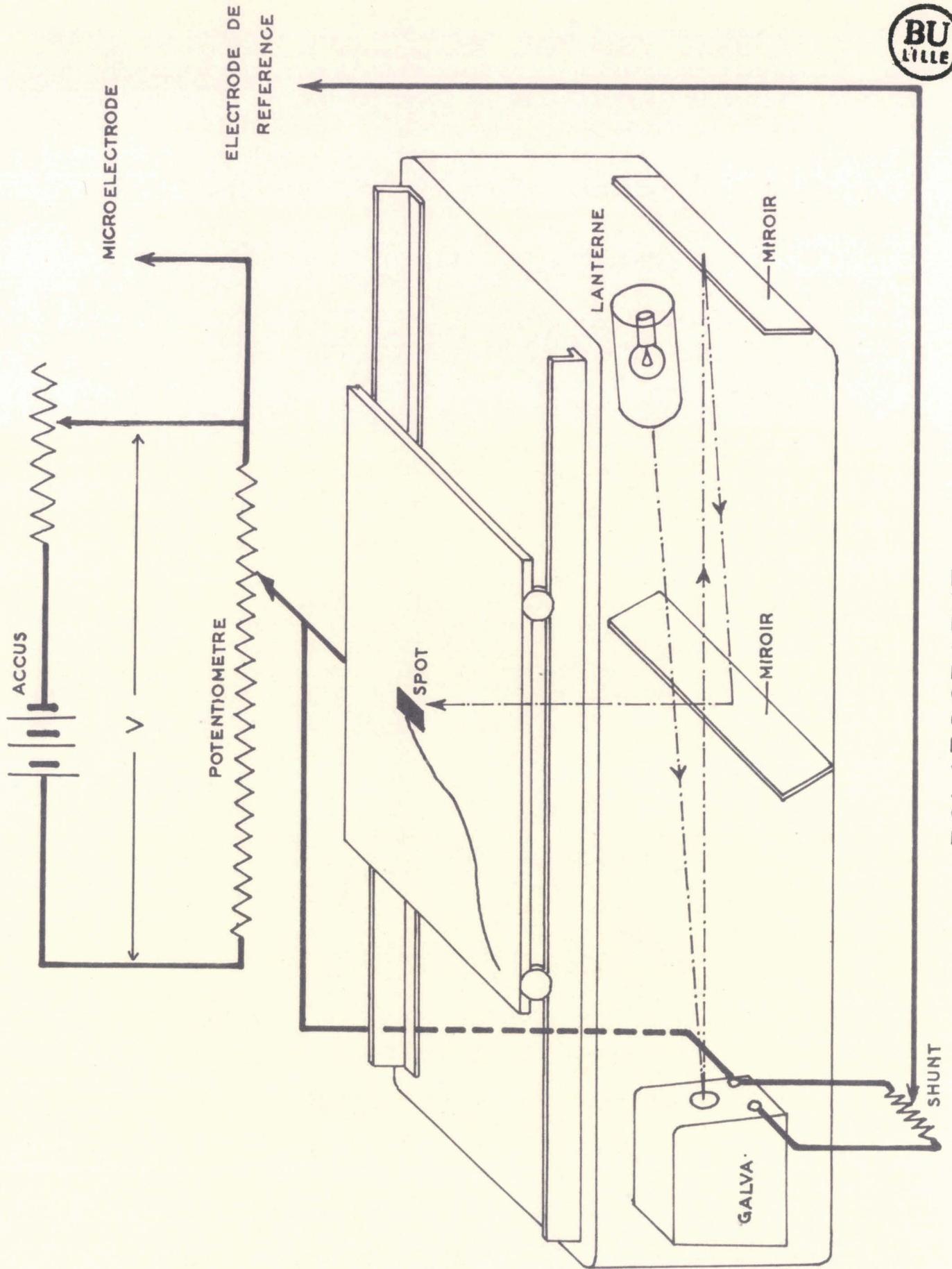


Fig. 5 POLAROGAPHE

de verre se déplace sur deux rails et entraîne dans son mouvement le curseur du potentiomètre qui fixe la tension aux bornes de la cellule. Le spot lumineux du galvanomètre qui mesure l'intensité du courant est projeté sur le chariot par un jeu de miroir et se déplace perpendiculairement à la translation du chariot. En pointant le spot à diverses positions du chariot, on relève un polarogramme dont l'abscisse est la tension et l'ordonnée l'intensité.

Grâce aux grandes dimensions du polarogramme (400 x 400 mm) le pointage précis et les lectures sont très faciles.

2 - Circuit électrique

Le circuit de polarisation, alimenté par un accumulateur de 6 V et réglé par un rhéostat et voltmètre, est constitué par deux potentiomètres.

L'appareil est équipé avec un galvanomètre ayant une période de 12 à 14 secondes réglé à l'amortissement critique sur un shunt.

IV. 2. Potentiométrie.

Un potentiomètre de type "RADIOMETER - PH METRE 22" a été utilisé pour le tracé des courbes potentiométriques.

ETUDE EXPERIMENTALE

I - DOMAINE D'ELECTROACTIVITE, COURANT RESIDUEL.

Lorsqu'une tension suffisamment faible est appliquée entre les deux électrodes, théoriquement aucun courant ne devrait être observé. En fait on observe toujours le passage d'un faible courant qui ne peut jamais être éliminé et qui porte le nom de courant résiduel.

Celui-ci est dû essentiellement à deux causes :

1 - Des traces d'impuretés électroactives toujours présentes dans les réactifs les plus purs. Celles-ci sont oxydées ou réduites. La part prise par ces phénomènes au courant résiduel porte le nom de courant résiduel faradaïque. Une électrolyse préalable des impuretés peut toutefois le diminuer fortement.

De toute façon lorsque la tension imposée augmente, il arrive un moment où le solvant lui-même est électrolysé avec une vitesse faible.

2 - De façon générale, une différence de potentiel existe à l'interface entre électrode métallique et solution. Une double couche électrique apparaît donc et se comporte comme un condensateur.

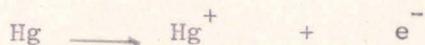
Lorsque, l'électrode étant portée à un certain potentiel, le circuit d'électrolyse est fermé, le condensateur se décharge, d'où le passage d'un courant dit courant résiduel capacitif. En général ce courant s'annule très rapidement car la capacité de la double couche est très faible.

L'existence du courant résiduel est un phénomène important car il limite pratiquement la sensibilité des mesures. En effet les mesures ne seront possibles que si le courant résiduel reste faible devant le courant limite de diffusion dû à une substance électroactive.

Il y a lieu de considérer le cas de l'électrode à goutte de mercure et celui de l'électrode de platine mais dans les deux cas les courbes obtenues sont reproductibles.

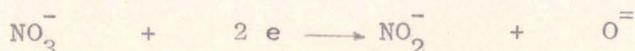
I. 1. Electrode à goutte de mercure.

A cette électrode, le domaine électroactif disponible est d'environ 1,4 V - Fig. 6 - . L'oxydation du mercure, par la réaction débutant vers 0,2 V :



limite le domaine de potentiel utilisable.

La limite cathodique provient de la réduction de l'ion NO_3^- suivant la réaction (11) :



la réduction se produit avec une vitesse notable à partir de - 1,3 V.

Le courant résiduel est très faible ce qui témoigne de la pureté du bain fondu.

I. 2. Electrode de platine vibrante.

Le remplacement de l'électrode à goutte de mercure par une électrode de platine vibrante ouvre un domaine électroactif plus important notamment vers les potentiels positifs - Fig. 7 - .

Le domaine d'électroactivité utilisable est d'environ 2 V : de + 1 à - 1 V.

La courbe intensité - potentiel du courant résiduel, présente un phénomène particulier : dès - 1,1 V l'intensité du courant croît très rapidement jusqu'à environ 500 μ A puis après une zone non reproductible entre - 1,5 et - 1,8 V., elle retombe brusquement à une valeur voisine de 400 μ A pour un potentiel d'environ - 2 V. Si le potentiel décroît, ce courant persiste jusqu'à - 3,3 V., valeur pour laquelle l'intensité du courant augmente indéfiniment.

Ce phénomène a été signalé par SWOFFORD et LAITINEN (11) sur une électrode de platine fixe en milieu $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu.

Il semble selon ces auteurs, que le pic provienne d'une inhibition de la réduction de l'ion NO_3^- par la précipitation d'une couche de Na_2O sur la surface de l'électrode et qu'ensuite l'intensité du courant soit limitée par la vitesse de redissolution de Na_2O .

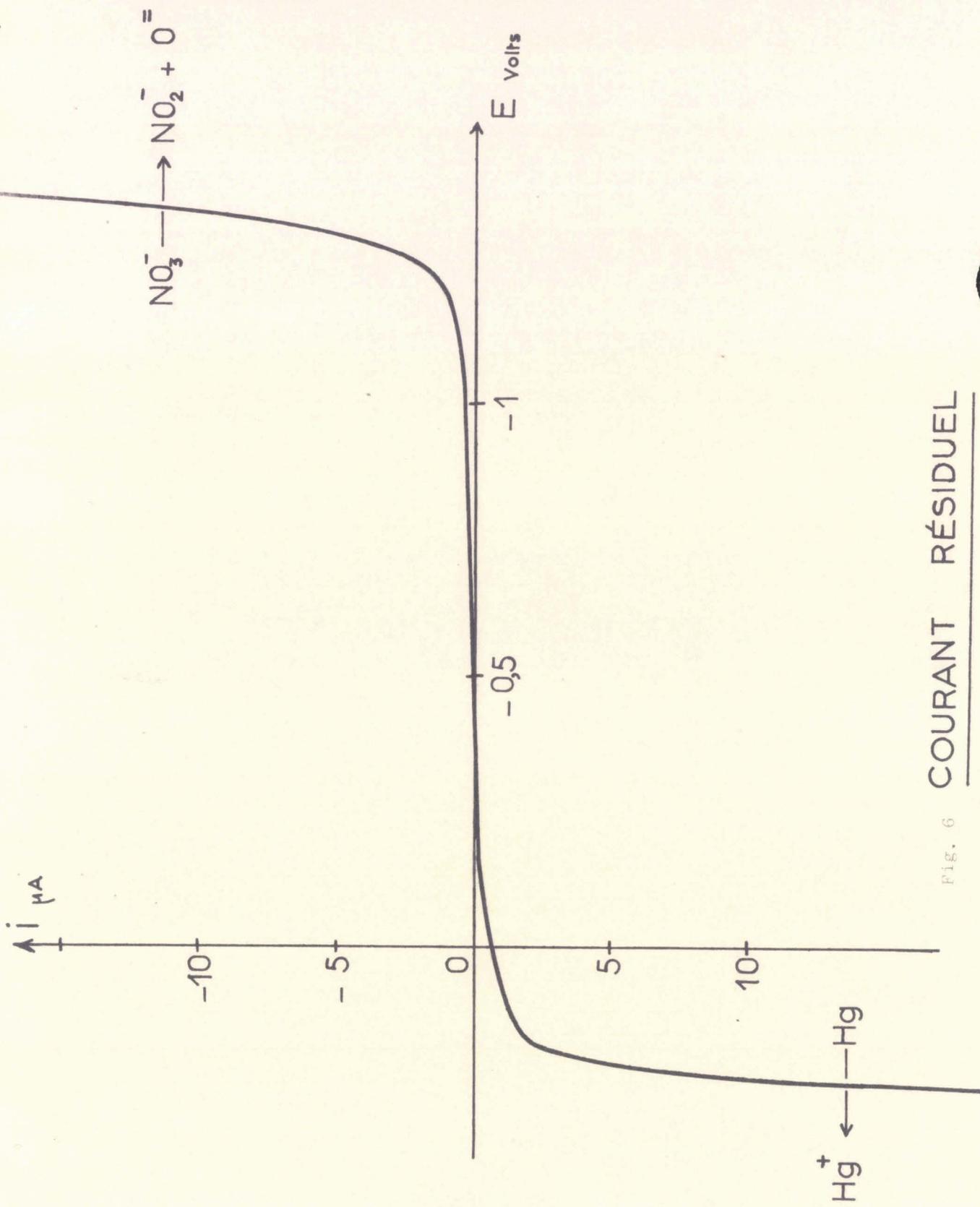
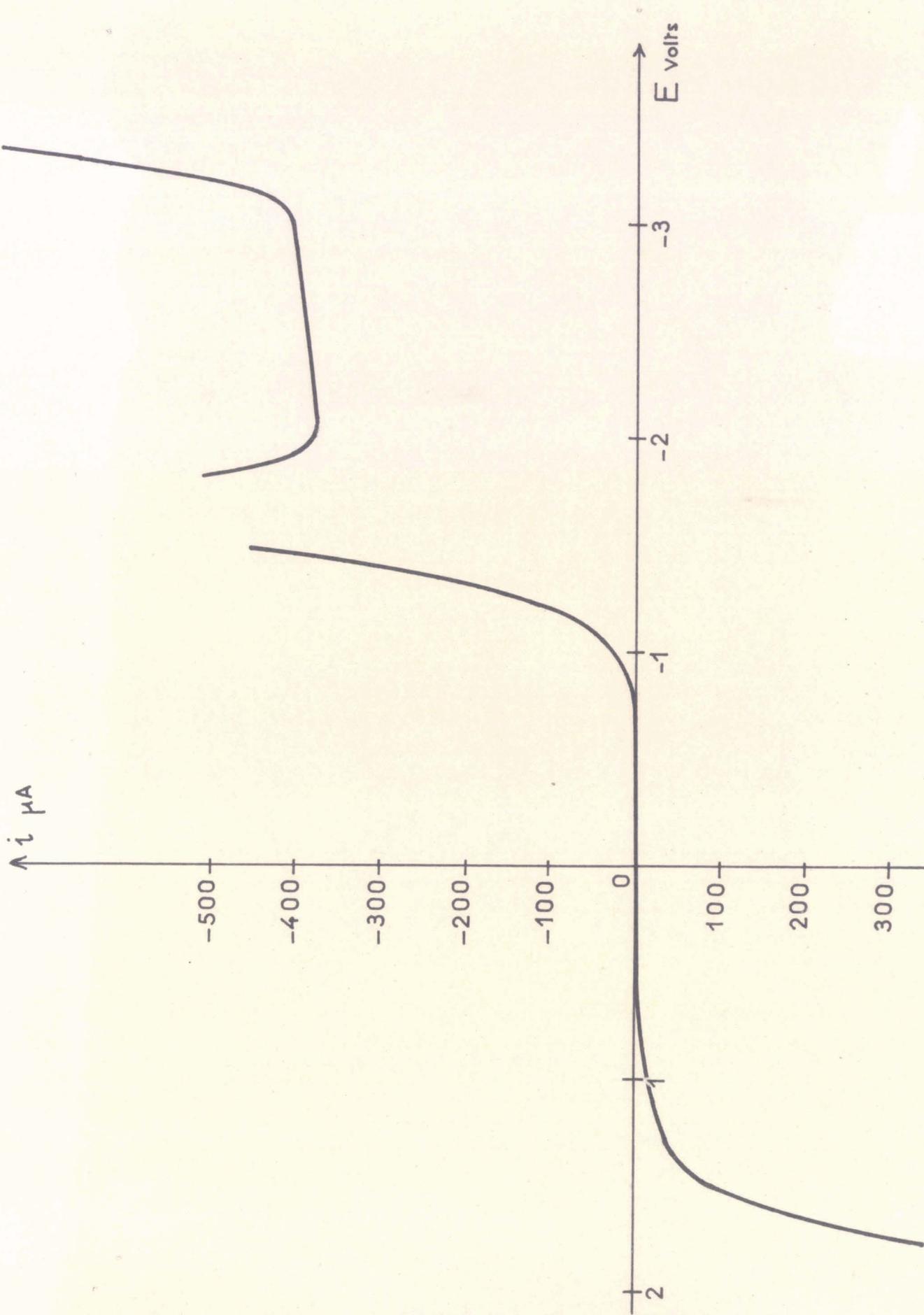


Fig. 6 COURANT RÉSIDUEL





COURANT RESIDUEL

Fig. 7

La réduction finale au potentiel - 3,3 V. serait celle des métaux alcalins contenus dans le bain fondu (K^+ et Na^+).

La vague anodique provient du début d'oxydation du platine. Elle débute vers - 1,2 V.

II - REDUCTION DE QUELQUES CATIONS METALLIQUES.

Les vagues de réduction des deux cations Hg_2^{2+} et Ag^+ ont été tracées, à la fois à l'électrode à goutte de mercure et à l'électrode de platine vibrante.

II. 1. Réduction du nitrate mercureux.

1 - Etude à l'électrode à goutte de mercure.

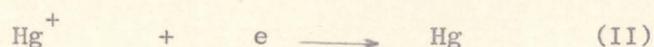
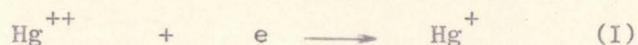
Le système Hg/Hg_I est rapide à cette électrode - Fig. 8 - . La vague d'oxydation est illimitée puisque le métal constitue l'électrode alors que la vague de réduction a une hauteur limitée par la concentration en ions mercureux.

2 - Etude à l'électrode de platine vibrante.

Le nitrate mercureux dissous dans le sel fondu présente deux vagues de réduction à l'électrode de platine - Fig. 9 - . C'est donc qu'en fait le milieu oxyde le sel mercureux en sel mercurique sinon la courbe intensité - potentiel aurait présenté une vague d'oxydation du mercure Hg_I en Hg_{II} et une seule vague de réduction de Hg_I en Hg_0 .

Les courbes sont tracées à deux concentrations différentes : $2,45 \cdot 10^{-3}$ m/l et $4,46 \cdot 10^{-3}$ m/l. Les hauteurs des vagues sont sensiblement proportionnelles aux concentrations.

Les réactions électrochimiques à l'électrode sont :



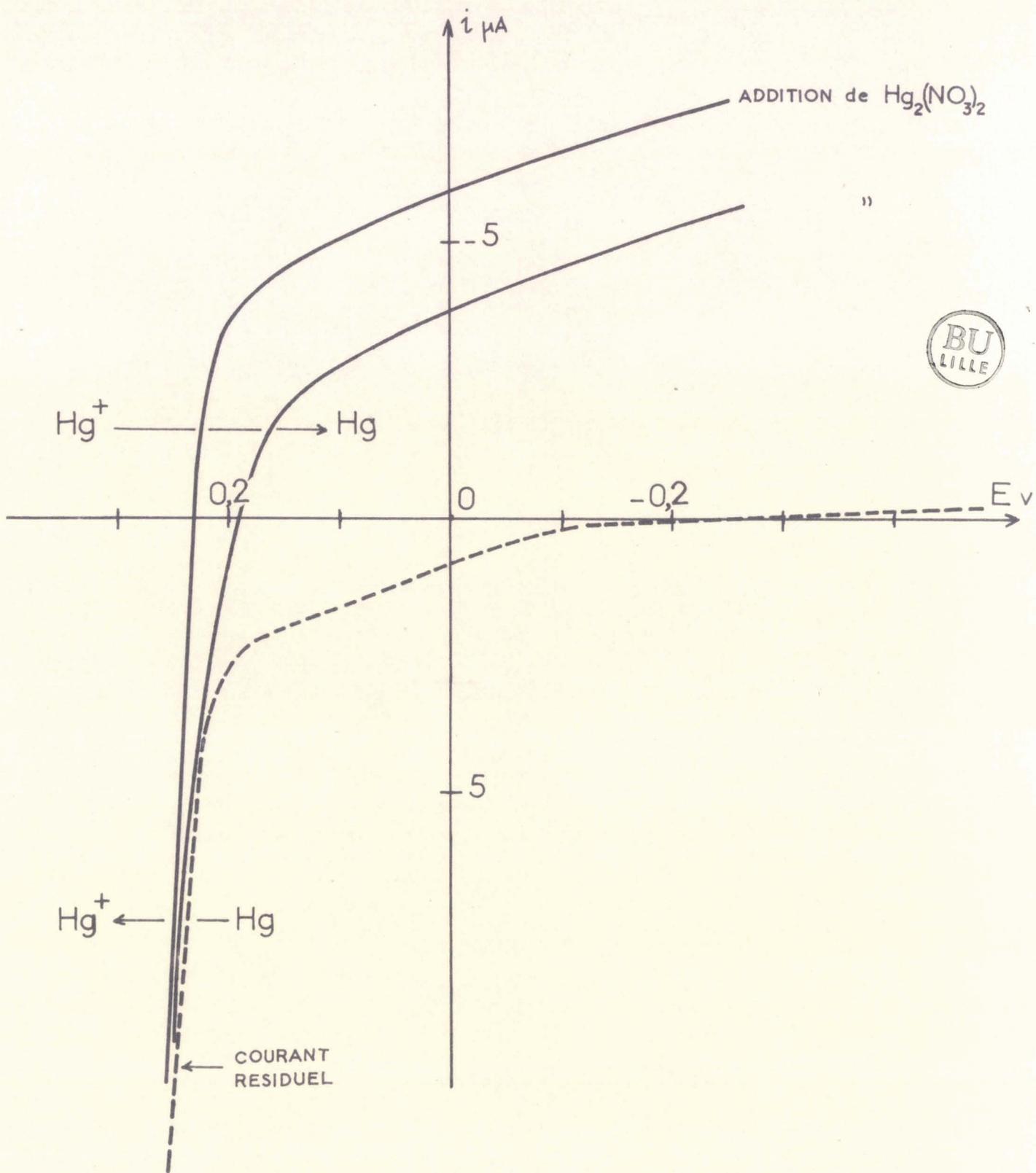
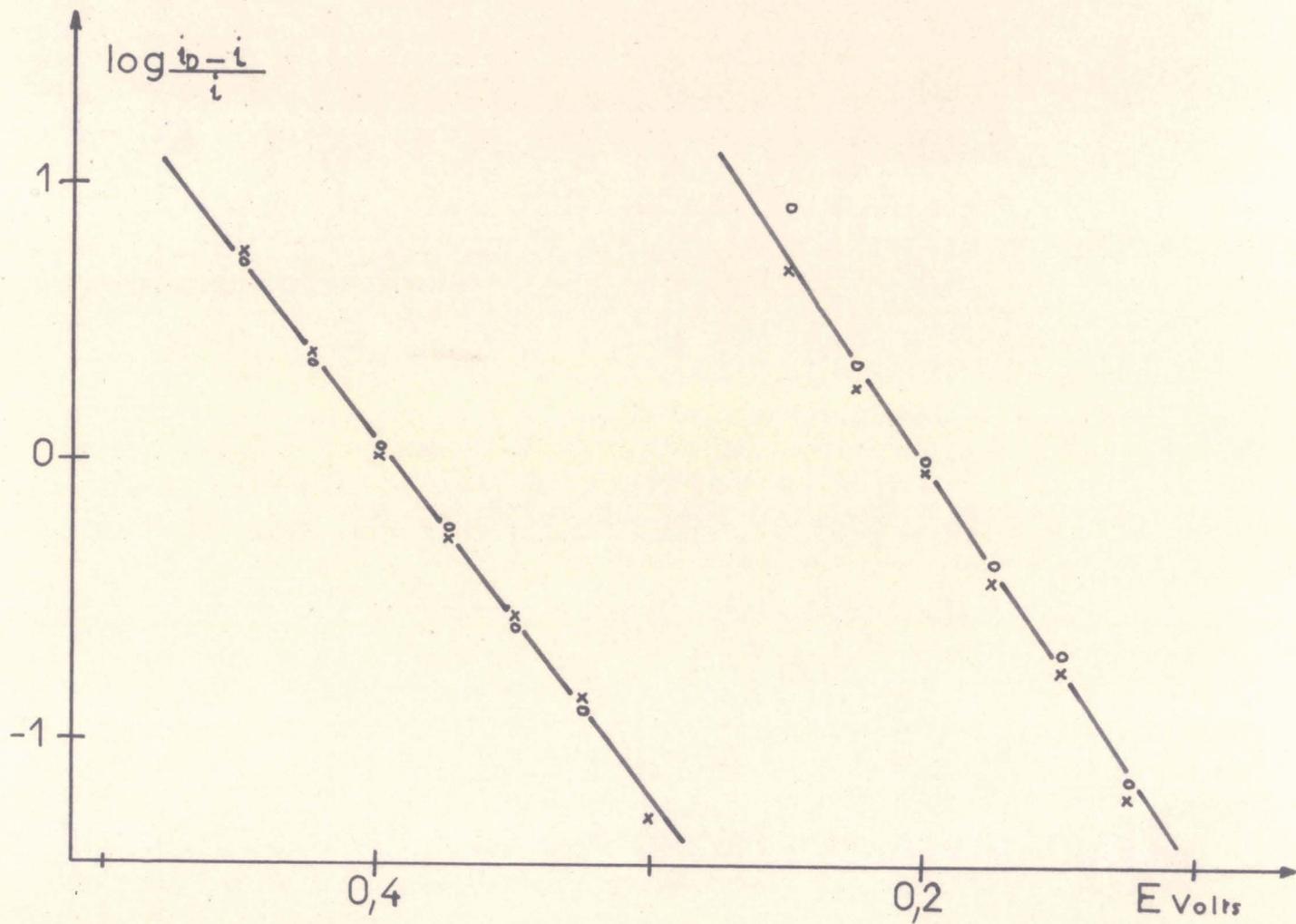
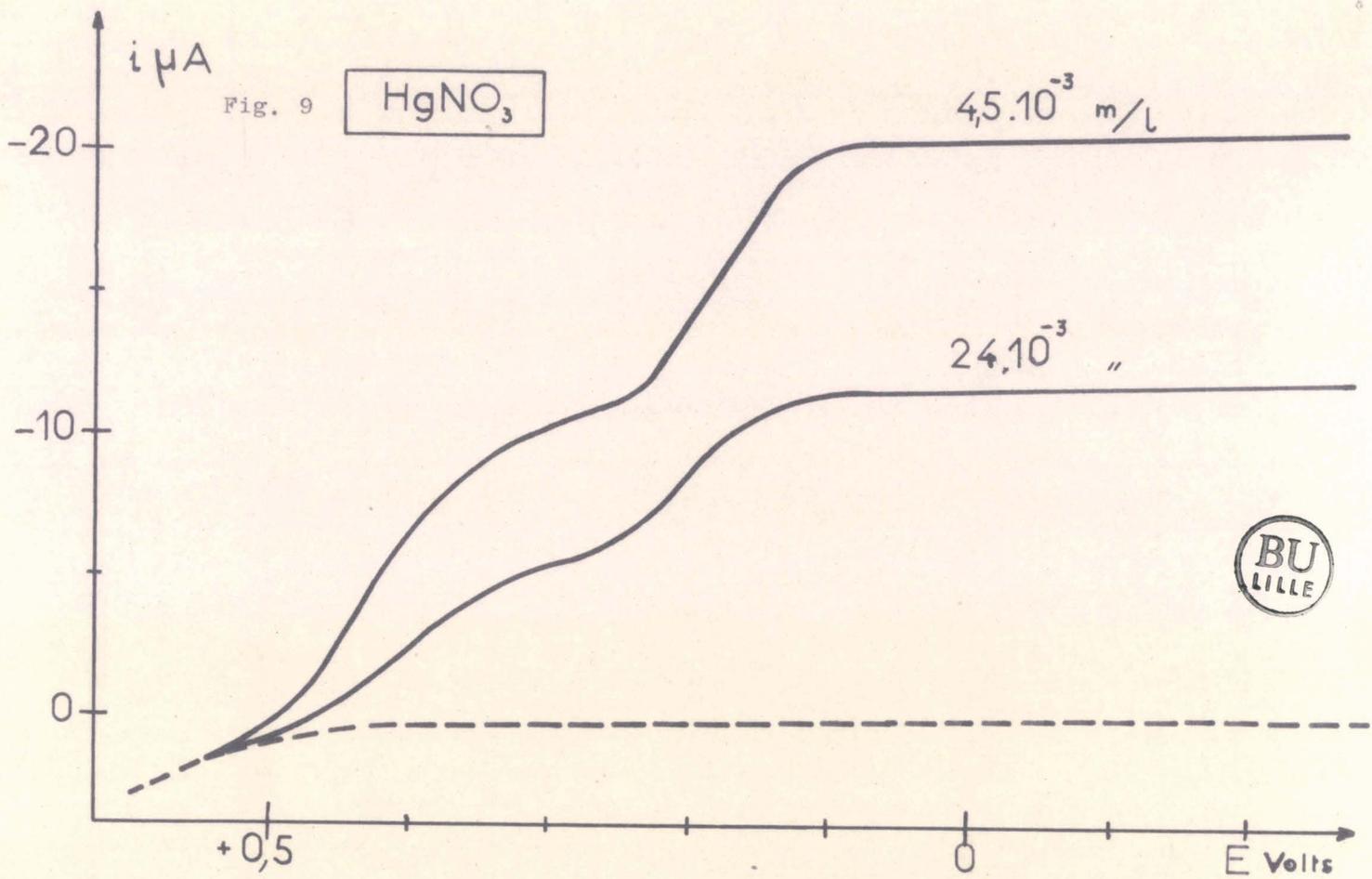


Fig. 8 Système Hg^+/Hg



Si le système est lent, ce qui est en général le cas, l'équation de la courbe de réduction est (1) :

$$E = E_{1/2} + \frac{R T}{\alpha n F} \log \frac{i_D - i}{i}$$

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague lorsque $i = i_D/2$

i_D : courant limite

α : coefficient de transfert

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction.

Les courbes $\log \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ permettent de calculer d'une part le potentiel de demi-vague et d'autre part le coefficient de transfert.

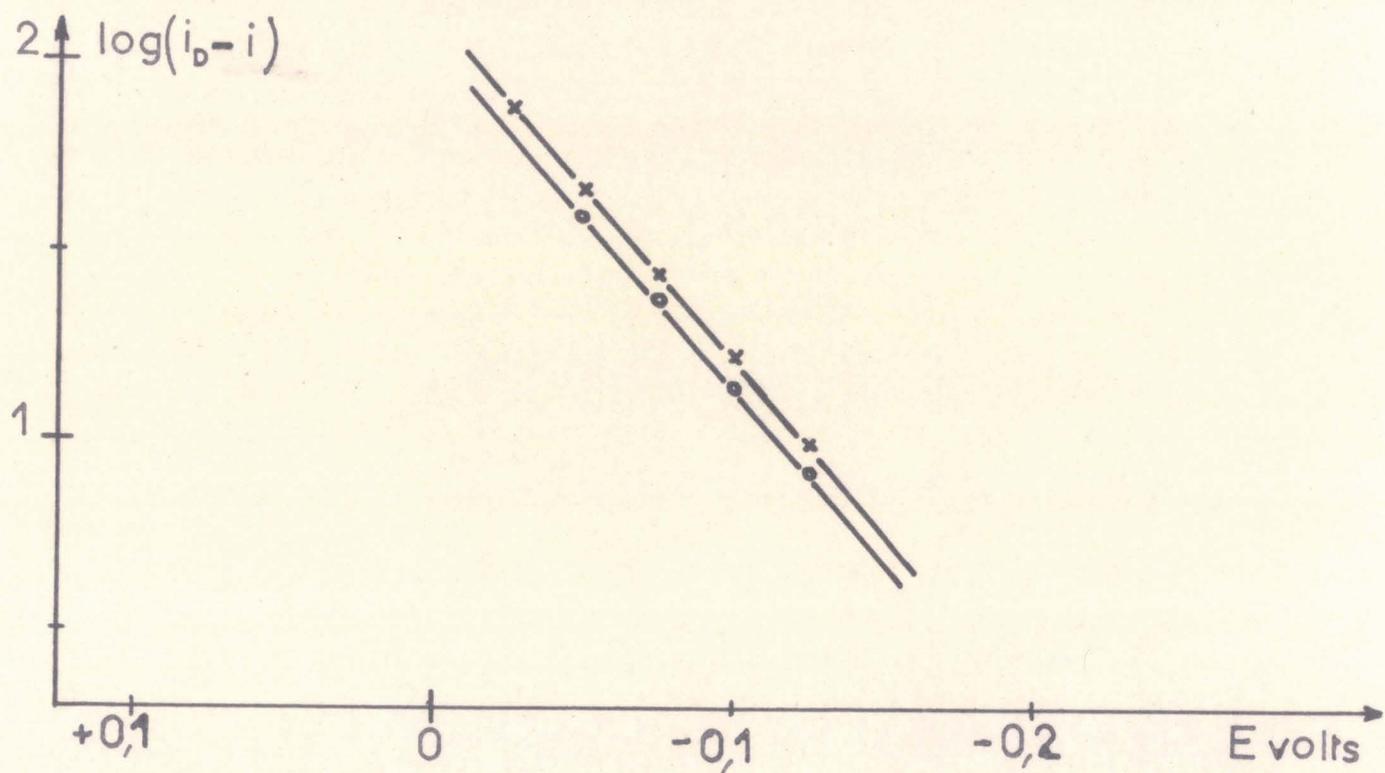
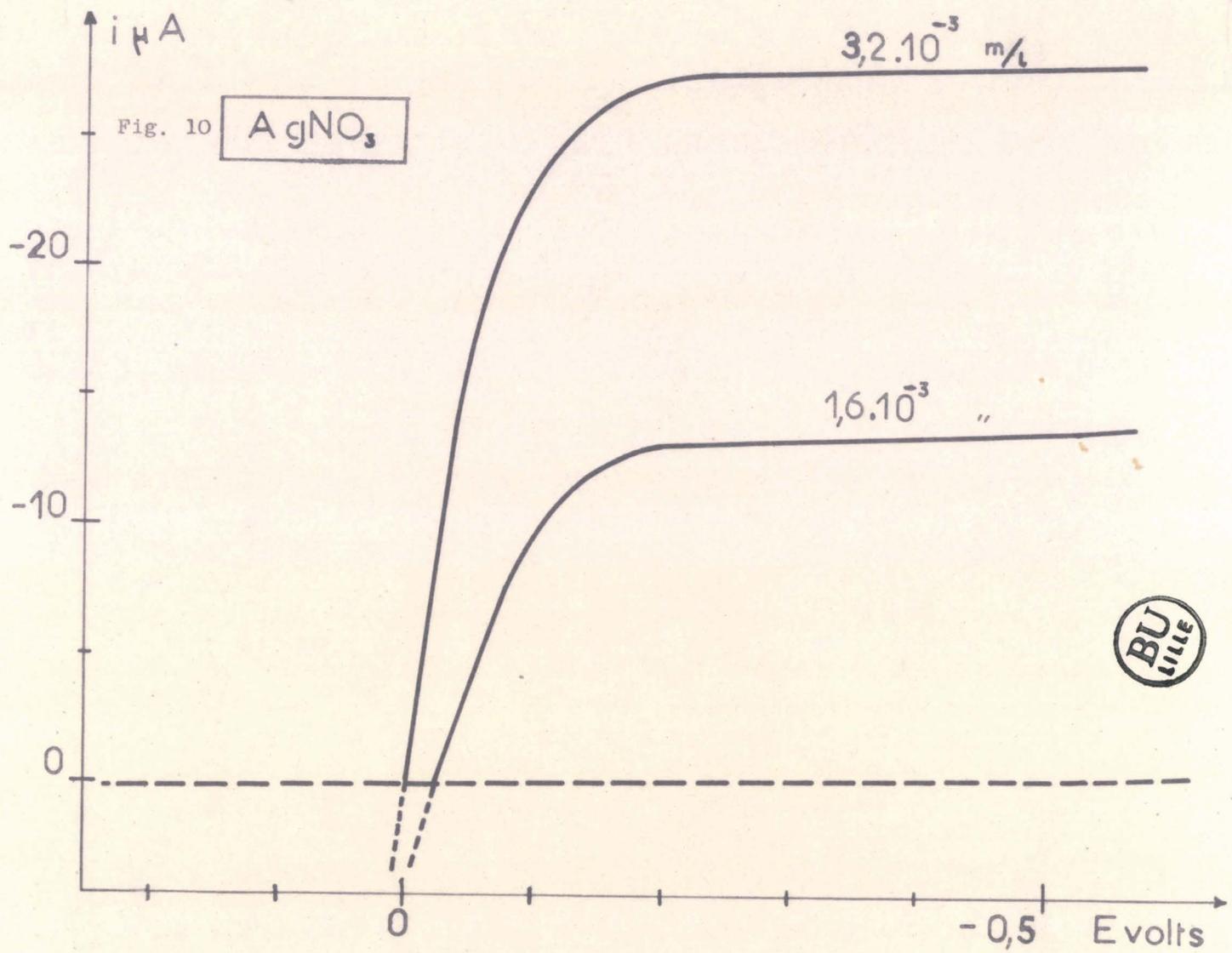
Pour les deux vagues de réduction les courbes $\log \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ sont des droites. La réduction (I) se produit pour un potentiel de demi-vague égal à 0,395 V avec un coefficient de transfert $\alpha = 0,80$. Pour la seconde réduction (II) le potentiel de demi-vague est égal à 0,200 V et le coefficient $\alpha = 0,65$.

Les potentiels de demi-vague sont indépendants de la concentration en nitrate mercureux, A l'électrode de platine la réduction de Hg_I se produit à 0,200 V, comme dans le cas de l'électrode à goutte de mercure.

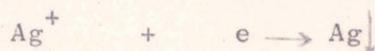
II. 2. Réduction du nitrate d'argent.

La vague de réduction de Ag_I sur le mercure est très voisine de celle de Hg_I de sorte que le potentiel de demi-vague est assez mal défini. Sa valeur se situe approximativement à 0 V. ce qui est naturel puisque le système Ag/Ag_I est choisi comme référence.

La courbe intensité - potentiel du système Ag/Ag_I est également tracée à l'électrode de platine - Fig. 10 -. Mais il est à noter que l'électrode se recouvre rapidement d'argent malgré les faibles intensités des courants d'électrolyse ($\approx 20 \mu A$). Il s'agit donc en fait d'une courbe $i = f(E)$ à une électrode d'argent. Ce phénomène est signalé par VERDIEK et YNTEMA dans $AlCl_3 - NaCl - KCl$ (17).



Les courbes obtenues coupent l'axe de potentiels à des valeurs sensiblement égales à 0 V correspondant à la réaction électrochimique :



Le système est rapide et l'équation de la vague s'écrit cette fois en accord avec l'équation de Kolthoff - Lingane.

$$E = \text{Cste} + \frac{R T}{n F} \log (i_D - i)$$

Le potentiel de demi-vague est ici variable avec la concentration : il augmente (en valeur algébrique) lorsque la concentration en ion Ag^+ augmente. La variation linéaire entre E et $\log (i_D - i)$ est vérifiée. La pente correspond bien au transfert d'un électron : pente de 0,090 pour une pente théorique de 0,101. Les hauteurs des paliers de diffusion sont trouvées proportionnelles aux concentrations ($1,6 \cdot 10^{-3}$ m/l ; $3,2 \cdot 10^{-3}$ m/l).

III REDUCTION DU NITRATE D'URANYLE.

La réduction d'une solution de nitrate d'uranyle dans l'eutectique fondu est étudiée à l'électrode à goutte de mercure et à l'électrode de platine.

FONDANAICHE et KIKINDAI (18) ont montré que la réduction de l'ion UO_2^{++} se fait par l'intermédiaire de l'ion UO_2^+ , à une électrode de graphite dans l'eutectique LiCl - KCl fondu à 400°C.

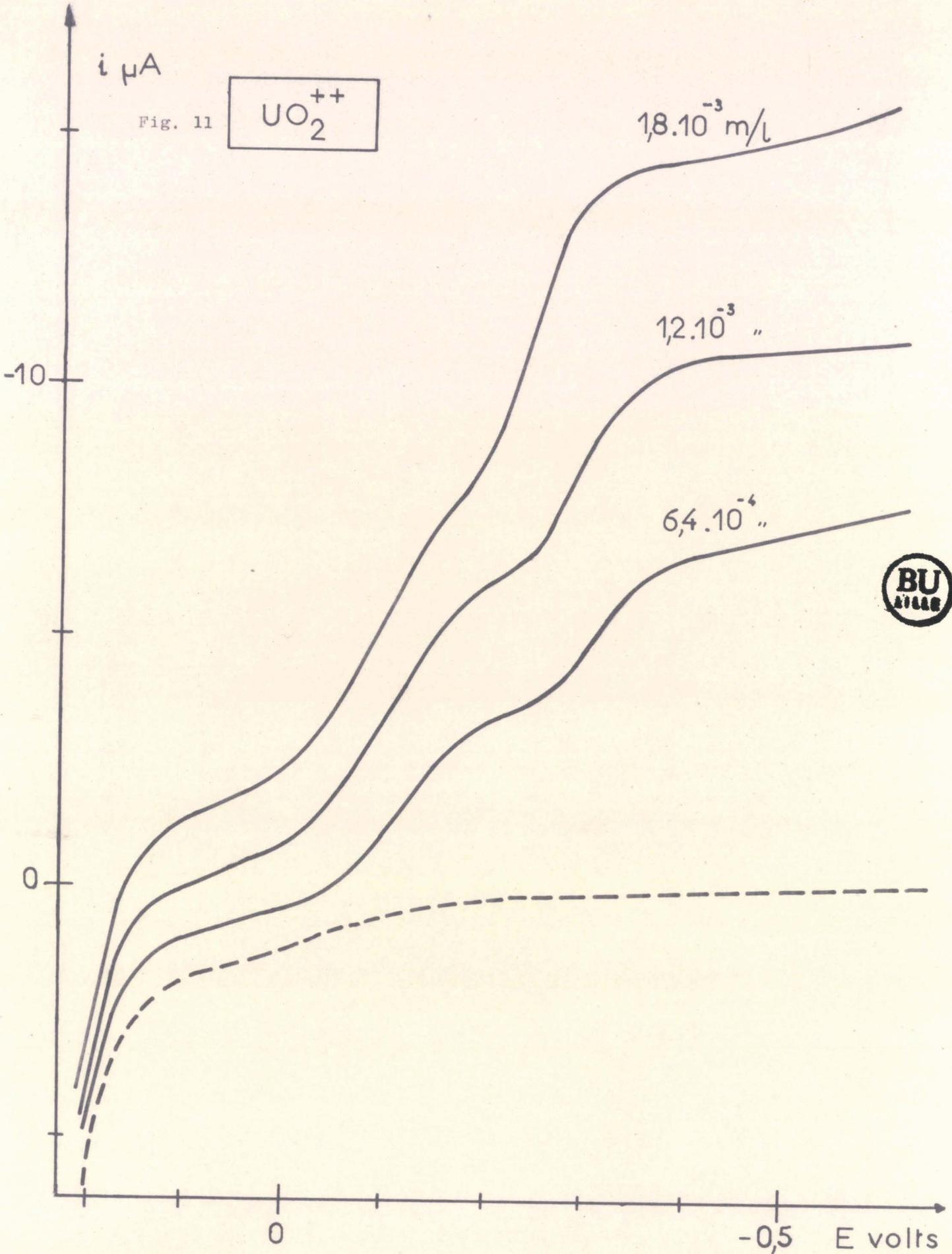
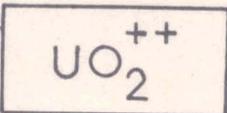
La présence de deux vagues sur les courbes intensité - potentiel à l'électrode à goutte de mercure semble indiquer que la réduction des ions UO_2^{++} se fait en deux étapes - Fig. 11 -.

Les potentiels de demi-vague des deux étapes ne peuvent pas être repérés avec une précision satisfaisante étant donnée la mauvaise définition des paliers de diffusion.

Pour la première vague le $E_{1/2}$ reste constant avec la concentration à une valeur d'environ - 0,10 V. Le potentiel de demi-vague de la seconde vague semble augmenter lorsque la concentration en UO_2^{++} augmente : pour une concentration de $6,4 \cdot 10^{-4}$ m/l il est de - 0,30 V alors que pour une concentration de

$i \mu A$

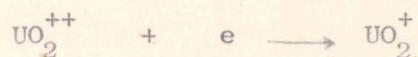
Fig. 11



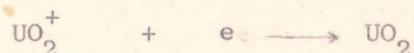
$1,8 \cdot 10^{-3}$ m/l il est de $- 0,27$ V. Cette variation du potentiel de demi vague pourrait provenir de la formation d'une espèce insoluble.

La même étude est menée à l'électrode de platine vibrante. La courbe montre une vague dont le potentiel de demi-vague se situe vers $- 0,10$ V. Mais dès que le potentiel atteint $- 0,17$ V l'intensité du courant d'électrolyse décroît et s'annule rapidement si le potentiel continue à décroître. A la fin de l'expérience un dépôt uniforme jaune recouvre l'électrode de platine.

Afin d'interpréter ces différents phénomènes, nous avons été amenés à attribuer à la première vague ($- 0,10$ V) la réaction de réduction :



la deuxième étape correspondrait à la réaction



Les courbes de réduction montrent que pour les concentrations étudiées le rapport des intensités limites de diffusion est approximativement égal à 2 ce qui correspond bien à des échanges d'un même nombre d'électron pour chaque étape de la réduction.

UO_2 est oxydé instantanément par le milieu nitrate fondu en UO_3 , insoluble dans le milieu, et qui se dépose sur l'électrode, ce qui a été vérifié par addition de UO_2 dans l'eutectique fondu.

Dans le cas de l'électrode à goutte de mercure le produit de la réaction est éliminé, mais à l'électrode de platine, dont la surface n'est pas constamment renouvelée, dès le potentiel de décharge de UO_2^+ atteint il se dépose UO_2 et celui-ci s'oxyde en UO_3 . La conductibilité électrique de UO_3 ne fait l'objet d'aucune donnée précise, mais il paraît vraisemblable que celui-ci n'est pas conducteur, ce qui explique la chute de l'intensité du courant d'électrolyse dès sa présence sur l'électrode.

IV ETUDE DES IONS OXYGENES DU CHROME.

Le chrome introduit dans le bain fondu sous forme de Cr_{III} est oxydé immédiatement en Cr_{VI} à l'état d'oxyanion : $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$.

Le comportement du bichromate et du chromate alcalin a donc été étudié, dans le milieu sel fondu.

Ces deux sels sont solubles dans l'eutectique fondu à 240°C , le bichromate alcalin donnant une coloration rouge orangée à la solution et le chromate alcalin une coloration jaune.

L'étude polarographique a été menée à l'électrode à goutte de mercure et à l'électrode de platine vibrante.

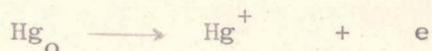
IV. 1. Etude polarographique du chromate alcalin.

Le chromate alcalin ne donne aucune vague de réduction dans le domaine électroactif de l'eutectique que l'étude soit faite à l'électrode de mercure ou à celle de platine.

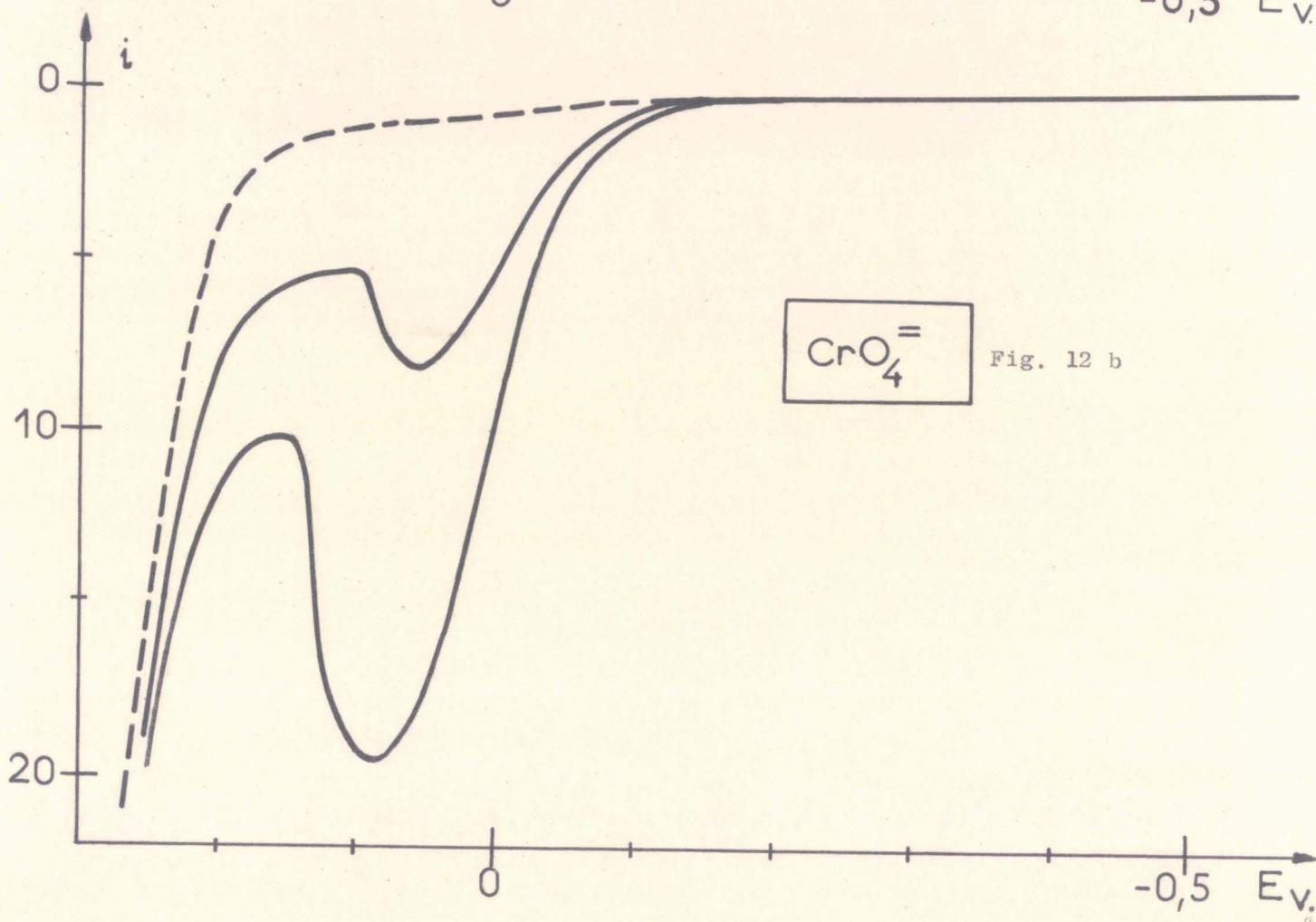
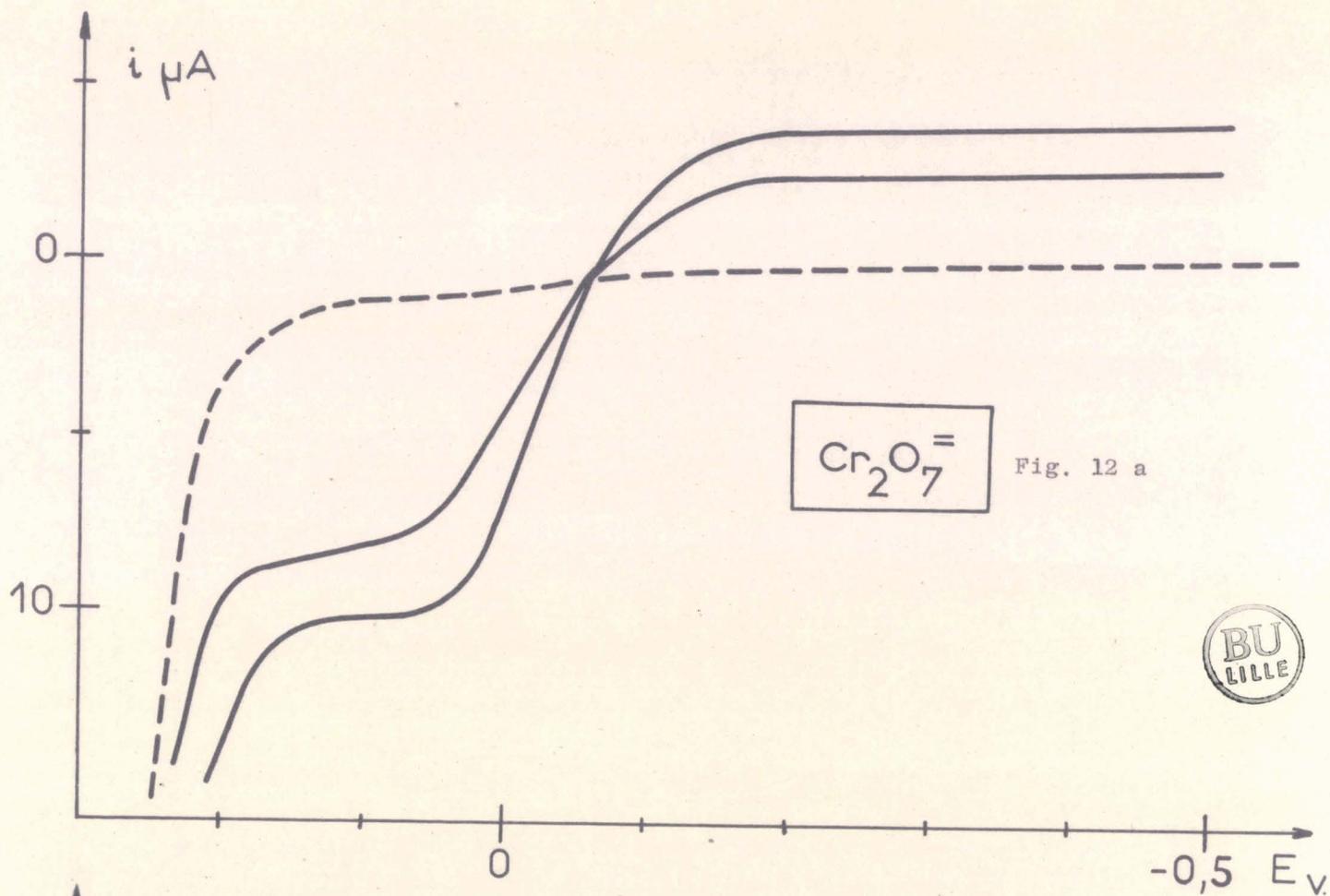
En oxydation - Fig. 12 b -, avec l'électrode de mercure, la courbe présente une vague. Celle-ci est déformée par un maximum polarographique ; c'est le seul cas où un maximum polarographique s'est manifesté aux concentrations étudiées. Cette vague est probablement due à la formation de chromate mercurieux au niveau de l'électrode suivant :



puis se produit l'oxydation du mercure constituant la vague limite anodique



Les courbes $i = f(E)$ sont tracées à deux concentrations différentes $5,3 \cdot 10^{-4}$ m/l et $1,06 \cdot 10^{-3}$ m/l. Le potentiel de demi-vague est très mal défini étant donnée la présence du maximum polarographique. Il se situe vers $-0,02$ V.



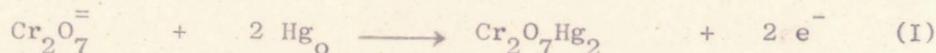
IV. 2. Etude polarographique du bichromate alcalin.

1 - Etude à l'électrode de platine vibrante.

Le bichromate étudié à l'électrode de platine donne des courbes de réduction reproductibles - Fig. 13 -. La courbe $\log \frac{i_D - i}{i} = f(E)$ est linéaire. Elle permet de calculer le potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -0,17$ V. La pente de la droite nous donne une valeur de $\alpha n = 0,75$. En supposant que la réduction aboutit au Cr_{III} la valeur du coefficient de transfert α à l'électrode de platine est $\alpha = 0,25$.

2 - Etude à l'électrode à goutte de mercure.

Les courbes $i = f(E)$ correspondent à deux concentrations : $5,3 \cdot 10^{-4}$ m/l et $1,01 \cdot 10^{-3}$ m/l - Fig 12 a - La vague de réduction se situe vers - 0,1 V. Une vague d'oxydation est également visible, comme dans le cas des chromates. Cette fois il y aurait formation de bichromate mercurieux à l'électrode suivant la réaction

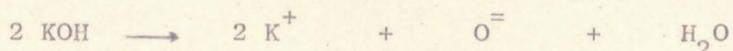


Le potentiel de demi-vague de cette oxydation se situe aux environs de 0,02 V. Les vagues de réduction de Cr_{VI} en Cr_{IV} et d'oxydation suivant (I) se chevauchent pratiquement d'où la difficulté de préciser les potentiels de demi-vague à cette électrode.

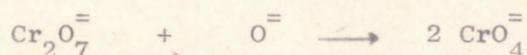
IV. 3. Système bichromate - chromate.

Le passage bichromate chromate est étudié par potentiométrie, à l'aide d'addition de potasse à une solution de bichromate alcalin dans l'eutectique fondu.- Fig. 14 -.

Le point d'équivalence, caractérisé par une chute du potentiel, correspond à celui calculé théoriquement. La potasse est soluble dans l'eutectique en donnant des particules $O^=$ suivant :



puis les particules réagissent sur l'ion bichromate $Cr_2O_7^{=}$



Le passage au chromate $CrO_4^{=}$ se caractérise aisément grâce au changement de coloration.

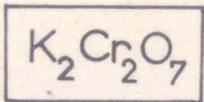


Fig. 13

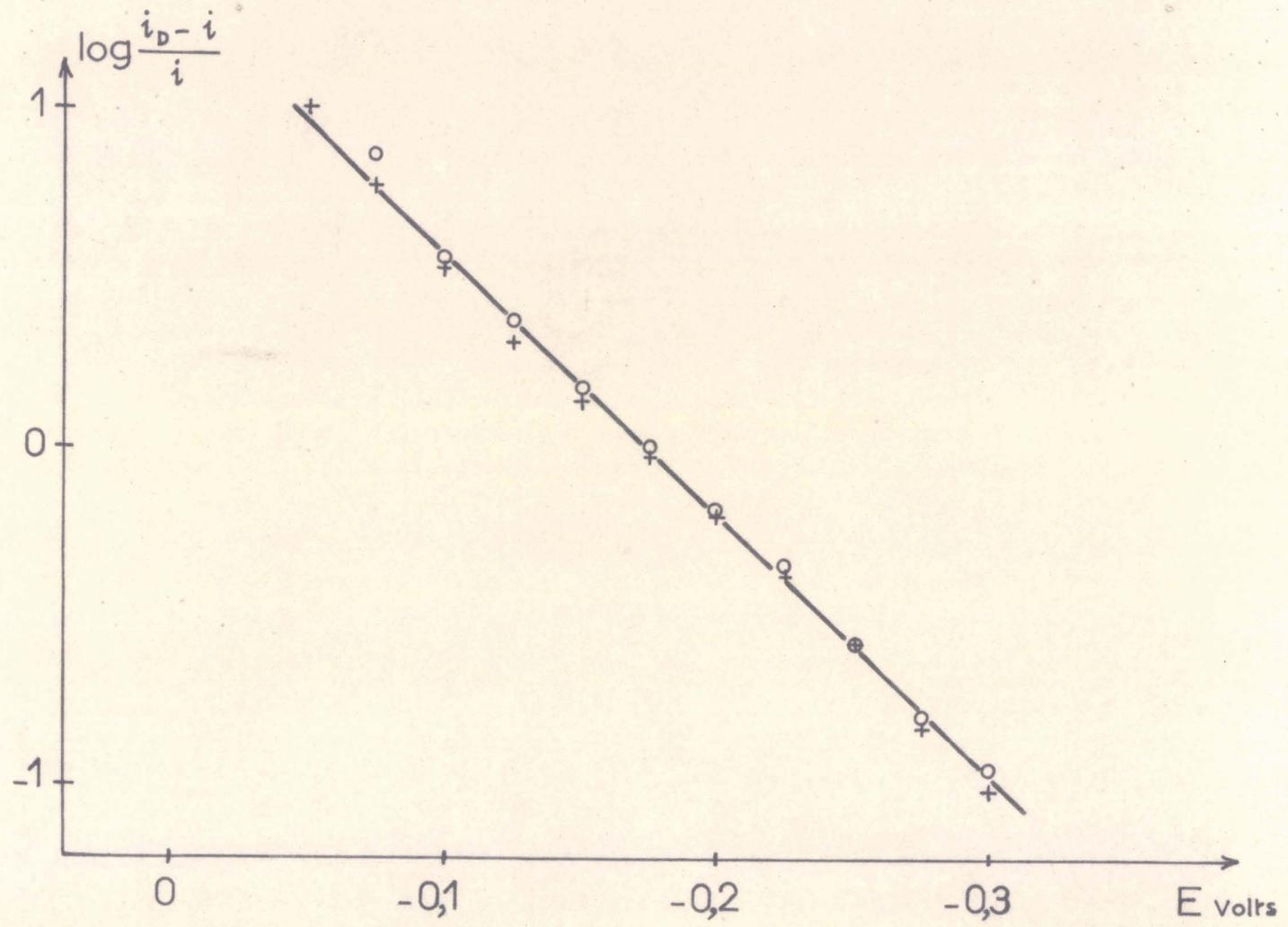
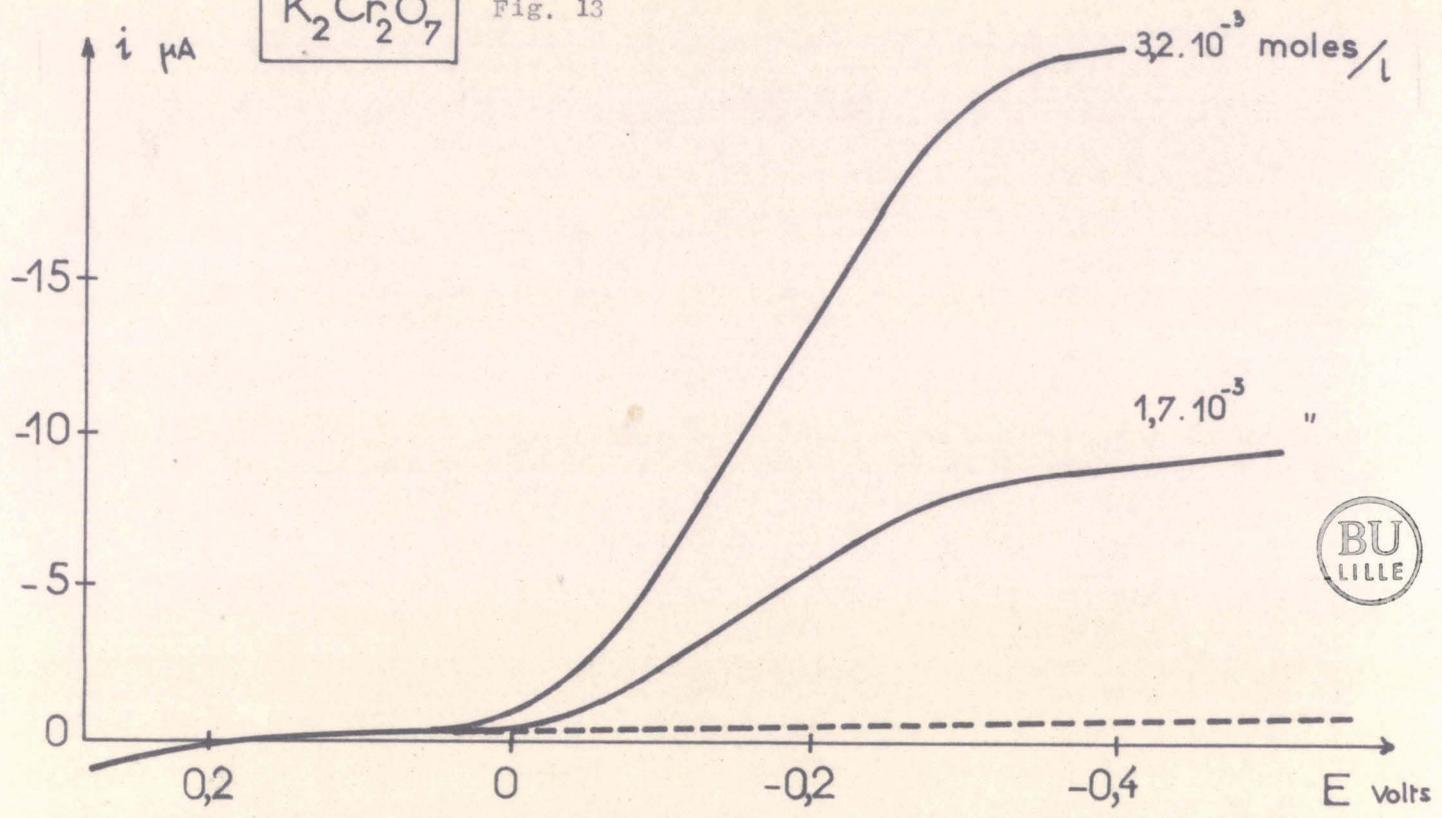
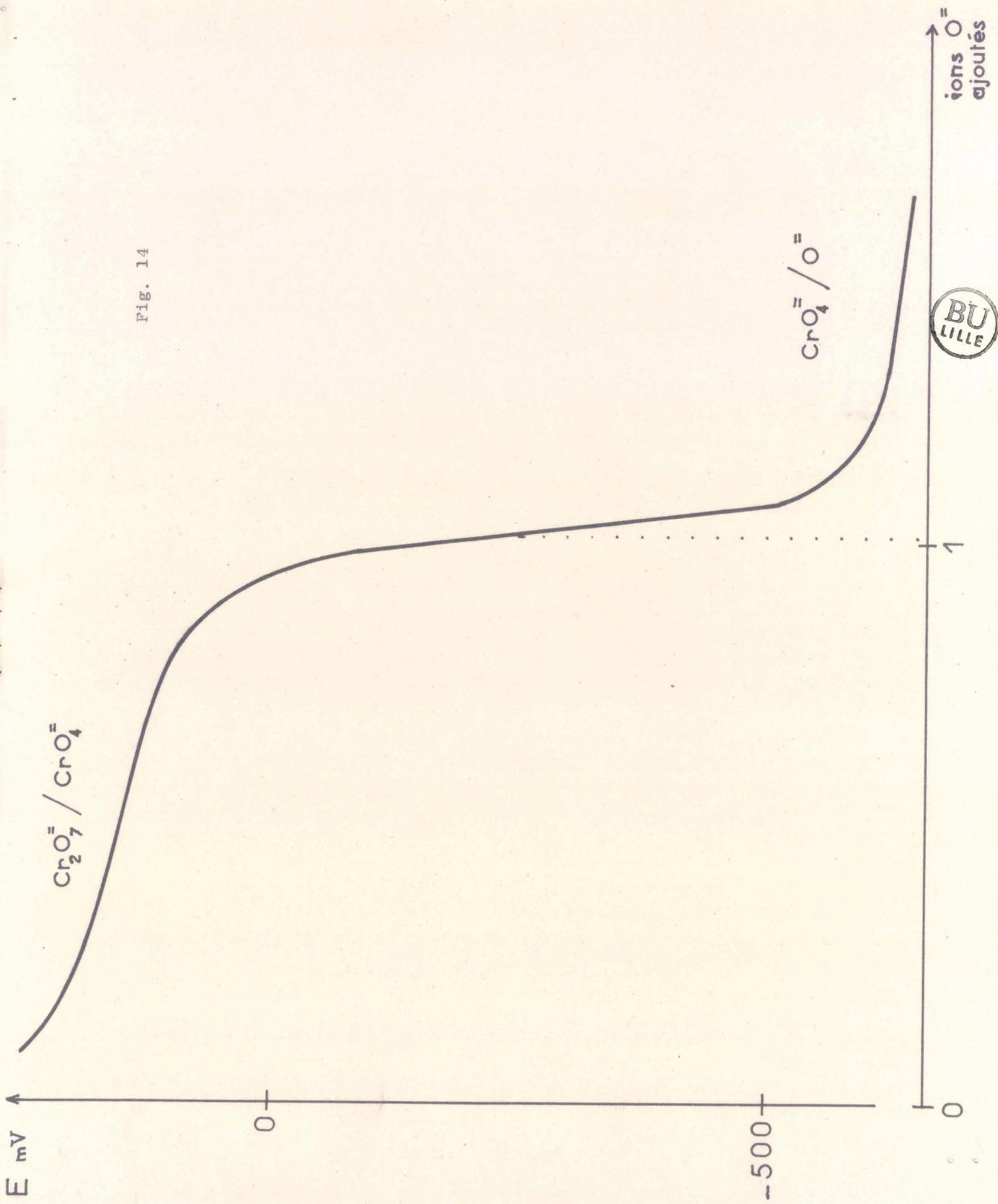


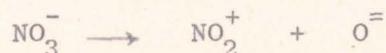
Fig. 14



IV. 4. Dissolution du trioxyde de chrome.

Il a paru intéressant d'étudier la dissolution du trioxyde de chrome CrO_3 , dans le bain fondu.

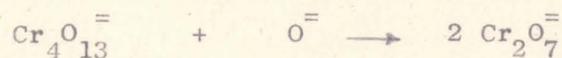
L'oxyde CrO_3 est soluble dans le milieu fondu avec dégagement de vapeurs nitreuses. La solution obtenue est colorée en rouge foncé ; compte tenu que le solvant est donneur de particules $\text{O}^=$ suivant la réaction :



l'oxyde CrO_3 se dissout donc à l'état d'ion plus oxygéné, aux dépens des ions nitrates de l'eutectique.

Par potentiométrie, et par addition de potasse, c'est-à-dire de particule $\text{O}^=$, nous avons mis en évidence que l'oxyde CrO_3 se dissout dans le sel fondu à l'état d'ion tétrachromate $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^=$ correspondant au rapport oxyde alcalin sur oxyde métallique égal à 4.

En effet la courbe $E = f(\text{O}^= \text{ajouté})$ - Fig. 15 - présente deux sauts de potentiel. Le premier pour une particule $\text{O}^=$ ajoutée, le second pour trois particules $\text{O}^=$ ajoutées. Ceci se vérifie pour la suite des réactions.



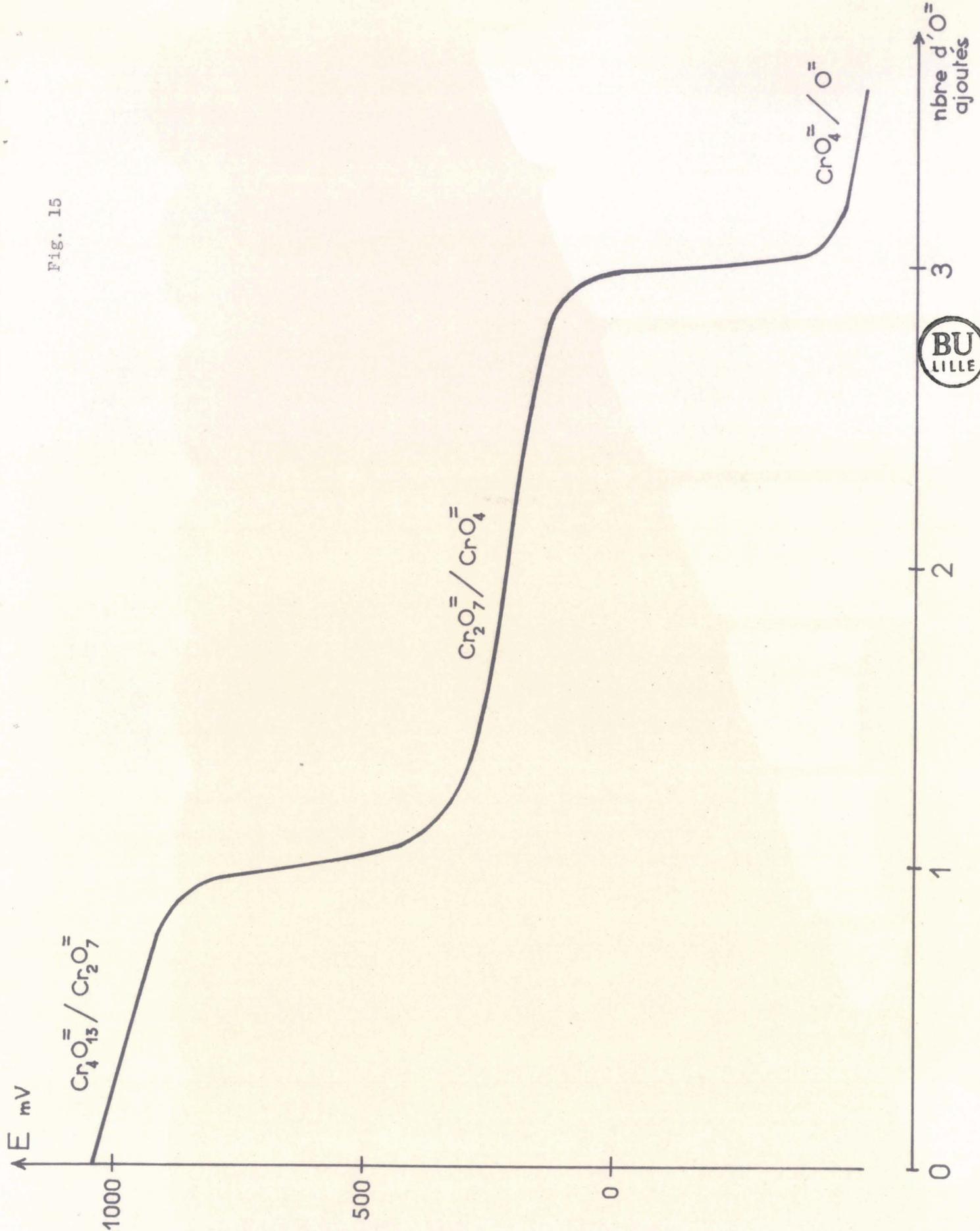
Sur la courbe n'apparaît pas l'ion trichromate $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^=$ dont l'existence est signalée en milieu aqueux.

V - ETUDE DU SYSTEME PERMANGANATE - MANGANATE

Une étude similaire au passage bichromate - chromate est menée sur le permanganate.

Une solution de permanganate alcalin dans le solvant fondu fait apparaître une coloration violette, mais le permanganate se décompose partiellement à cause de la température du bain fondu (240°C).

Fig. 15

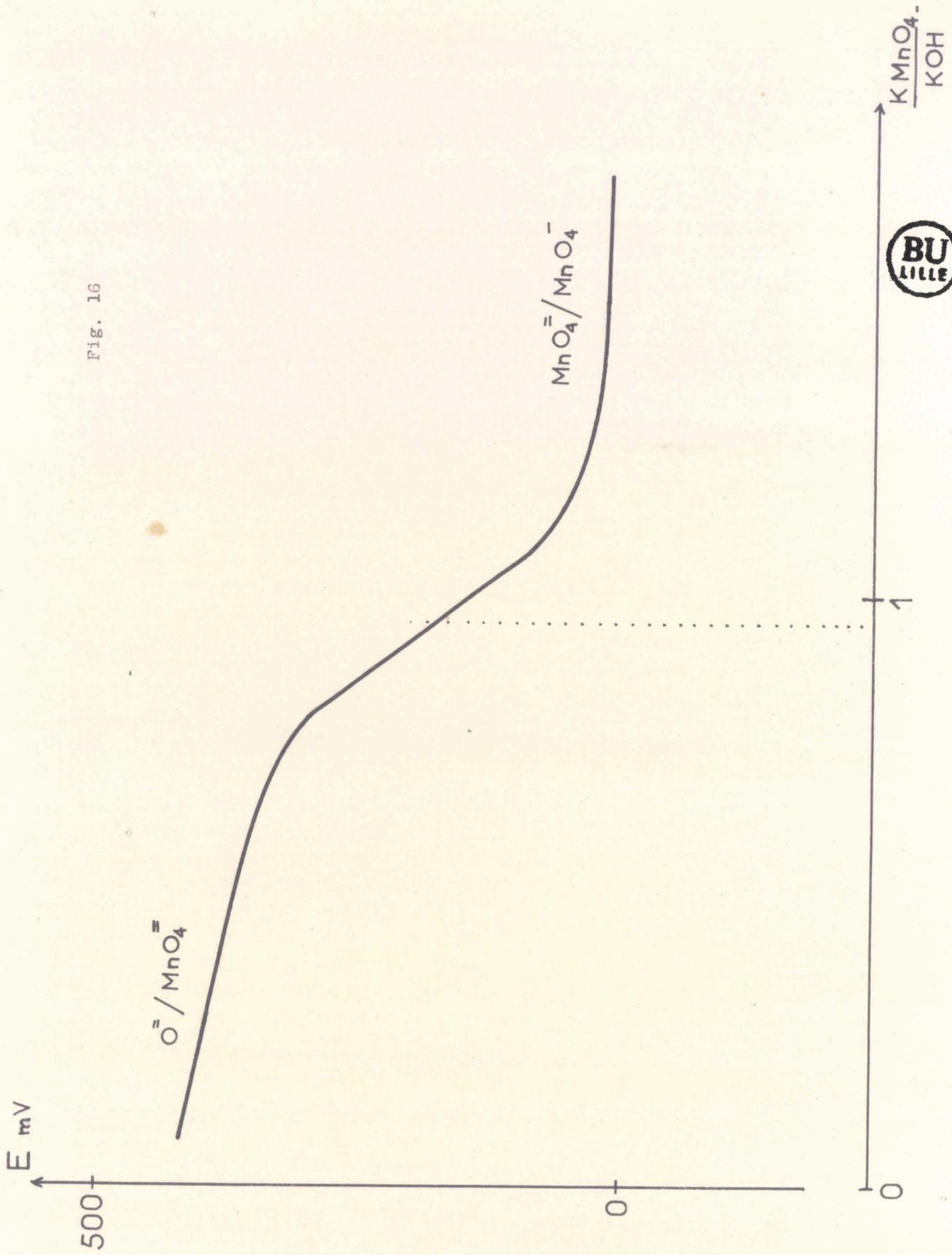


L'addition de particules $O^=$, sous forme de potasse, à la solution de permanganate, fait apparaître sur la courbe potentiométrique un saut de potentiel et la solution passe brusquement du violet au vert - Fig. 16 -. Le point d'équivalence se situe approximativement au point théorique. Le manganate est obtenu suivant la réaction :



Le manganate est très stable dans notre milieu. Par addition d'un gros excès de potasse, la solution verte de manganate vire au bleu ce qui traduit certainement l'apparition d'hypomanganate MnO_4^{3-} .

Fig. 16



CONCLUSION.

Différents ions dissous dans le milieu $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu, à la température de 240°C sont étudiés par la polarographie et la potentiométrie.

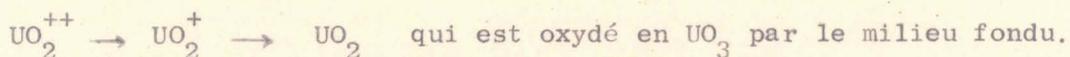
En polarographie, les électrodes indicatrices utilisées sont l'électrode à goutte de mercure et l'électrode vibrante de platine (25 périodes par seconde) l'électrode de référence étant le système Ag/Ag_1 .

Le courant résiduel de l'eutectique $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu donne avec l'électrode à goutte de mercure un domaine électroactif de 1,4 V. de - 1,3 à + 0,1 V. L'utilisation de l'électrode vibrante de platine élargit ce domaine vers les potentiels positifs jusqu'à + 1 V.

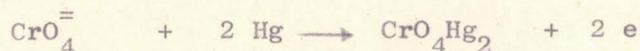
Les cations métalliques donnent en général des vagues de réduction bien développées permettant de calculer les potentiels de demi-vague cathodique ($E_{1/2}$) et le coefficient de transfert.

| | | |
|------------------|------------------------------|------------|
| Hg^{++} | $E_{1/2} = 0,395 \text{ V.}$ | $d = 0,80$ |
| Hg^+ | $E_{1/2} = 0,200 \text{ V.}$ | $d = 0,65$ |
| Ag^+ | $E = 0,00 \text{ V.}$ | |

La réduction du nitrate d'uranyle présente deux étapes :



Le chrome à l'étage + 6, sous forme de bichromate est réduit au potentiel $E_{1/2} = - 0,17 \text{ V.}$ à l'électrode de platine avec un coefficient de transfert $d = 0,25$ en chrome + 3. Les ions chromate de bichromate, étudiés à l'électrode de mercure donnent chacun une vague d'oxydation correspondant aux réactions :





Beaucoup d'autres ions oxygénés sont stables dans le milieu $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu tels que : vanadate, molybdate, tungstate.etc.

Les oxydes CrO_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 se dissolvent dans l'eutectique en donnant les oxyanions correspondant au détriment des ions NO_3^- de l'eutectique fondu (donneurs d'ions $\text{O}^{=}$).

En particulier une étude potentiométrique a montré que le trioxyde de chrome CrO_3 se dissout à l'état d'ion tétrachromate $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{=}$. La transformation du tétrachromate en bichromate puis en chromate est suivie par addition de potasse.

Pour l'ion permanganate MnO_4^- , l'addition de potasse conduit au manganate $\text{MnO}_4^{=}$:



Un gros excès de potasse semble donner l'hypomanganate MnO_4^{3-} .

Le milieu $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ fondu s'est révélé être un solvant intéressant pour l'étude des réactions en milieu sel fondu.

Celui-ci présente en effet divers avantages :

1. Une température de fusion relativement basse (218°C) permettant une étude par les méthodes usuelles ;
2. Une conductibilité électrique élevée, due à la forte ionisation du milieu ; ceci rend inutile l'addition d'un électrolyte indifférent ;
3. La préparation de l'eutectique pur ne présente aucune difficulté (ce qui n'est pas le cas d'eutectiques contenant le lithium par exemple) ;
4. Un grand nombre d'ions sont solubles dans de bain fondu ainsi que de nombreux oxydes.

Son principal inconvénient est son pouvoir oxydant élevé ce qui ne permet pas l'existence d'ions à valence inférieure tels que le fer Fe_{II} qui se transforme immédiatement en Fe_{III} ou encore le vanadium V_{IV} qui donne instantanément V_{V} .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G. CHARLOT, Mme J. BADOZ, LAMBLING, B. TREMILLON, Les réactions électrochimiques, Masson, 1959.
- 2 - DELARUE, Propriétés chimiques dans l'eutectique LiCl - KCl fondu, J. électroanal. chem., 1, 1959,
- 3 - DELARUE, échelles de pO^{2-} et diagramme de potentiel pO^{2-} dans les sels fondus Thèse Paris 1960.
- 4 - NACHTRIEB et STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, 2613.
- 5 - NACHTRIEB et STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, 3558.
- 6 - LYALIKOV, Zhur. Anal. Khim., 5, 1950, 323.
- 7 - COLICHMAN, Anal. Chem., 27, 1955, 1959.
- 8 - LYALIKOV, Zhur. Anal. Khim., 8, 1953, 38.
- 9 - PANCHENKO, Ukrain. Khim. Zhur., 21, 1955, 468.
- 10 - DELIMARSKII et MARKOV, "Electrochemistry of Fused Salts" Sigma Press USSR, 1961.
- 11 - SWOFFORD et LAITINEN, Journal of electrochem. Soc., 110, 1963, 814.
- 12 - SWOFFORD et HOLIFIELD, Anal. chem., 37, 1965, 1503.
- 13 - T. URBANSKI et S. KOLODZIEJCZYCK, Roczn. Chem., 16, 1936, 119.
- 14 - BRISCOE et MAGDIN, J. Chem. Soc., 123, 1923, 1608.
- 15 - Y. DOUCET et M. BIZOUARD, C.R., 248, 1959, 1328.
- 16 - INMAN et BOCKRIS, Trans. Faraday Soc., 57, 1961, 2308.
- 17 - VERDIEK et YNTEMA, J. Phys. Chem., 46, 1942, 344 et 48, 1944, 268.
- 18 - FONDANAICHE et KIKINDAI, Bull. Soc. Chim., 1966, 875.

Deuxième sujet :

ETUDES CHIMIQUES DANS V_2O_5 FONDU.