

N° d'ordre : 832

50 376
1980
110

50376
1980
110

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Abdellatif BOUGHRIET

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES DERIVES OXYGENES DE L'AZOTE EN MILIEU APROTONIQUE



Soutenue le 27 juin 1980 devant la Commission d'Examen

MM. J. HEUBEL	Président
M. BRIDOUX	Examineurs
M. WARTEL	
G. LEPOUTRE	Invités
R. SASSOULAS	

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SCHAMPS Joël	Physique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Chimie
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à l'Université des
Sciences et Techniques de Lille.

Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

ARISTOTE (Métaphysique).

A mes parents,
à mes frères et soeurs,
à ma famille,
à mes amis(es).

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dirigé par Monsieur le Professeur HEUBEL. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Monsieur WARTEL, Docteur es Sciences, a dirigé ce travail. Sa haute compétence, sa rigueur scientifique et son extrême bienveillance m'ont été très précieuses. Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude.

Monsieur BRIDOUX, Directeur de l'I.U.T. de Béthune, Monsieur LEPOUTRE Directeur du laboratoire de Chimie-Physique au Polytechnicum de Lille et Monsieur SASSOULAS, Chef des Laboratoires de Recherche et de Contrôle aux Usines Pechiney Ugine-Kuhlmann à la Madeleine, m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Madame LEMAN et Messieurs AUGER, DELESALLE et FISCHER ont, par leur esprit de camaraderie et leur compétence technique très largement contribué à ce travail. Je leur exprime toute ma gratitude.

Je sais gré à mes camarades techniciens ou chercheurs et plus particulièrement à Monsieur COUMARE de la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

Mademoiselle FAIVRE et Madame DHELLEMES ont assuré avec soin et patience l'impression de ce mémoire. Je les en remercie vivement.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements le gouvernement algérien pour son aide financière précieuse qui a permis de mener à bien cette étude.

SOMMAIRE

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Etude physico-chimique des dérivés oxygénés de l'azote sur l'électrode inattaquable.....	3
A- Etude voltammétrique des dérivés oxygénés de l'azote III.....	3
I- Etude de l'ion NO^+	3
II- Etude de l'ion NO_2^-	7
B- Etude voltammétrique du tétraoxyde de diazote - Azote IV.....	16
C- Etude voltammétrique des dérivés oxygénés de l'azote V.....	25
I- L'ion NO_2^+	25
II- L'acide nitrique.....	31
<u>CHAPITRE II</u> : Etude physico-chimique des dérivés chlorooxygénés de l'azote sur électrodes inattaquable et attaquable.....	38
A- Le chlorure de nitrosyle.....	38
B- Le chlorure de nityle.....	48
<u>CHAPITRE III</u> : Applications.....	55
A- Etude des solutions de N_2O_4 dans le sulfolane.....	55
B- Titrage de N_2O_4 dans les mélanges $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3$	59
C- Dosage de mélanges NO^+ , NO_2^+	62
D- Application des courbes intensité-potentiel obtenues sur électrode de platine.....	62
I- Constante de dissociation de N_2O_4 selon : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$	65
II- Vérification de la constante de dissociation des dérivés chlorooxygénés de l'azote.....	67
<u>RESUME et CONCLUSION</u>	71
<u>ANNEXE EXPERIMENTALE</u>	
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

INTRODUCTION

-o-o-o-

- INTRODUCTION -

Ce travail s'insère dans une étude générale du comportement électrochimique en milieux non-aqueux des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote, en vue d'une meilleure connaissance des réactions de nitration, et de l'utilisation de ces composés comme constituants principaux de générateurs électriques à haute énergie.

Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'aspect analytique.

L'étude générale des propriétés oxydo-réductrices de ces espèces n'a été effectuée à température voisine de l'ambiante que dans trois solvants : l'acide sulfurique (1) (2), le nitrométhane (3), l'acétonitrile (4) (5).

Pour notre part, nous avons préféré utiliser le sulfolane comme milieu réactionnel pour les raisons suivantes :

- l'acide sulfurique est un solvant protonique dans lequel le degré IV de l'azote ne peut être observé.
- les sels de nitryle ont une solubilité trop faible dans le nitrométhane. Ainsi, la solubilité de NO_2ClO_4 est inférieure à 0,08 M (6).
- l'acétonitrile n'est pas suffisamment inerte vis-à-vis de NO_2^+ (6)
- le sulfolane est un solvant inerte, peu solvatant, et possédant un domaine d'électroactivité voisin de 6 volts.

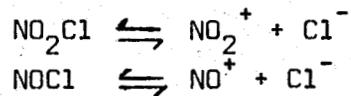
L'étude électrochimique des dérivés oxygénés de l'azote a été réalisée sur électrode solide.

Notre mémoire est présenté de la façon suivante :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude voltammétrique des espèces NO^+ , NO_2^- , N_2O_4 , NO_2^+ , HNO_3 , sur électrodes inattaquables. Nous avons pu en particulier montrer le caractère oxydant très fort de NO_2^+ dans le sulfolane, et interpréter le mécanisme de l'oxydation du nitrite. A l'exception du couple électrochimique NO^+/NO , les autres systèmes

s'étant révélés peu réversibles, nous n'avons pu accéder aux constantes de dissociation d'espèces telles que N_2O_4 . Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire (7) (8), nous ont incités à étudier au moyen de l'électrode d'argent, les complexes halogénés des oxydes d'azote.

- Le deuxième chapitre regroupe les résultats obtenus grâce à l'utilisation de l'électrode d'argent. Nous avons ainsi déterminé les constantes de dissociation des chlorures de nitryle et de nitrosyle selon :



- Le troisième chapitre est consacré aux applications déduites des résultats théoriques, décrits dans les chapitres précédents. Ainsi la détermination de la constante de dissociation de N_2O_4 selon : $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$, a permis de mettre au point un dosage des solutions de N_2O_4 par une solution de chlorure (N_2O_4 étant plus dissocié que $NOCl$). Ce dosage, encore possible en présence d'acide nitrique, devrait être d'un grand intérêt pour le contrôle de la synthèse industrielle de l'acide nitrique.

Nous décrirons enfin une méthode permettant de doser les mélanges NO^+ et NO_2^+ ou NO^+ , NO_2^+ et N_2O_4 , les constantes de dissociation de $NOCl$, NO_2Cl et N_2O_4 étant suffisamment distinctes.

La description des différentes techniques utilisées au long de ce travail, ainsi que quelques tableaux et figures sont regroupés dans une annexe afin d'alléger le texte de ce mémoire.

CHAPITRE I

-o-o-o-

- CHAPITRE I -

ETUDE PHYSICO CHIMIQUE DES DERIVES OXYGENES
DE L'AZOTE SUR ELECTRODE INATTAQUABLE

Nous avons rassemblé dans ce chapitre l'étude voltamétrique sur platine, des dérivés oxygénés de l'azote. L'ordre choisi a été celui des nombres d'oxydation croissants.

A - ETUDE VOLTAMMETRIQUE DES DERIVES OXYGENES DE L'AZOTE III

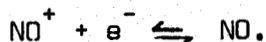
I - ETUDE DE L'ION NO⁺

1) Rappels bibliographiques

Les études physico-chimiques de l'ion nitrosonium ont été réalisées dans divers milieux réactionnels :

- acide sulfurique (1), (2)
- nitrométhane (3)
- acétonitrile (4).

Les auteurs s'accordent à dire que la réduction de l'ion NO⁺ s'effectue selon l'équilibre :



Il convient de noter que l'ion N₂O₂⁺, formé d'après Seel et coll. (9), suivant la réaction équilibrée : NO + NO⁺ ⇌ N₂O₂⁺, n'est signalé dans aucune publication correspondant à des études effectuées en milieu organique. Par contre, il a été caractérisé en milieu sulfurique (10).

2) Etudes voltampérométriques

Le tracé des courbes $i = f(E)$ sur électrode tournante à disque de platine poli, relatives aux solutions de perchlorate de nitrosyle en présence d'électrolyte indifférent $(C_2H_5)_4 NClO_4$ N/10 est représenté sur la figure 1.

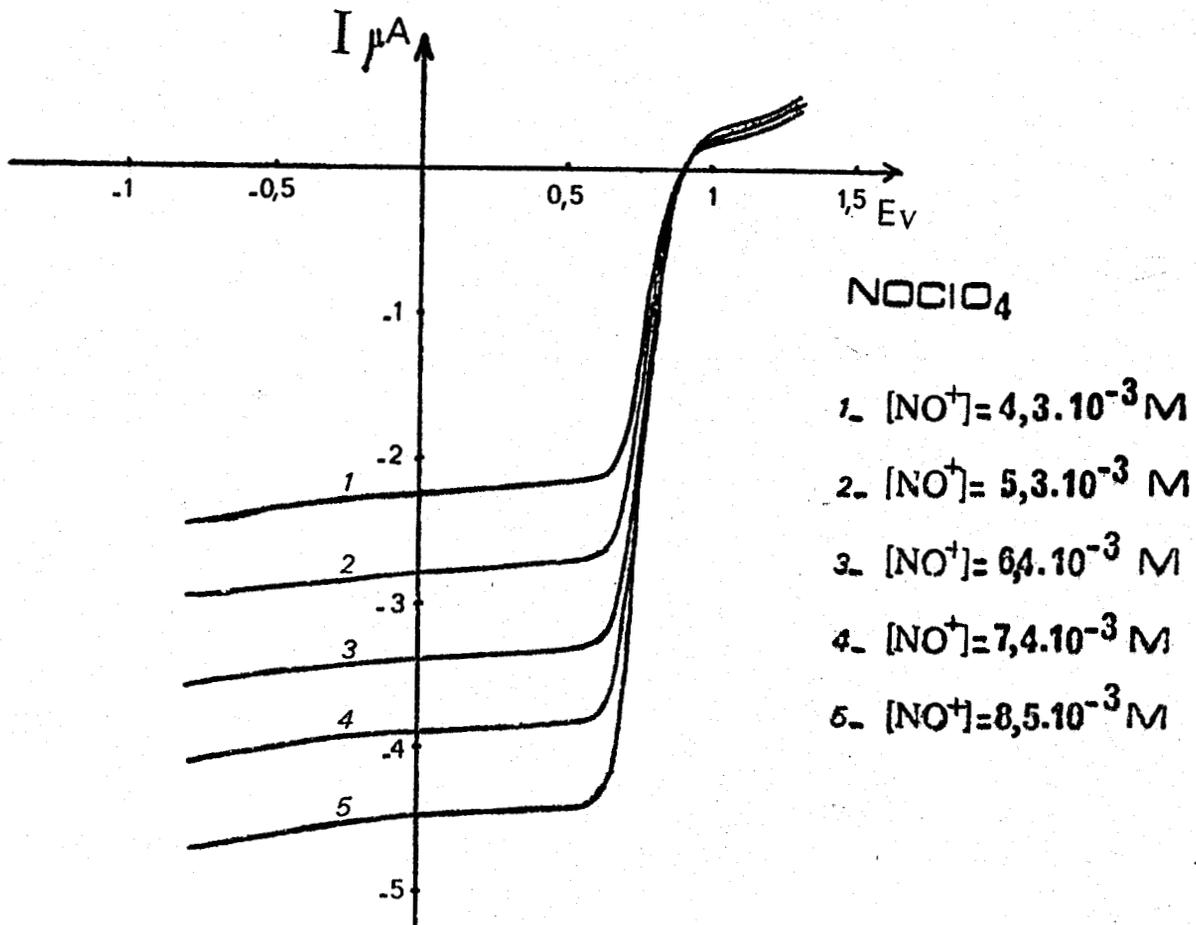


Fig.1

Les courants limites de diffusion sont proportionnels à la concentration de NO^+ . L'équilibre électrochimique retenu pour interpréter la réduction de NO^+ est le suivant :



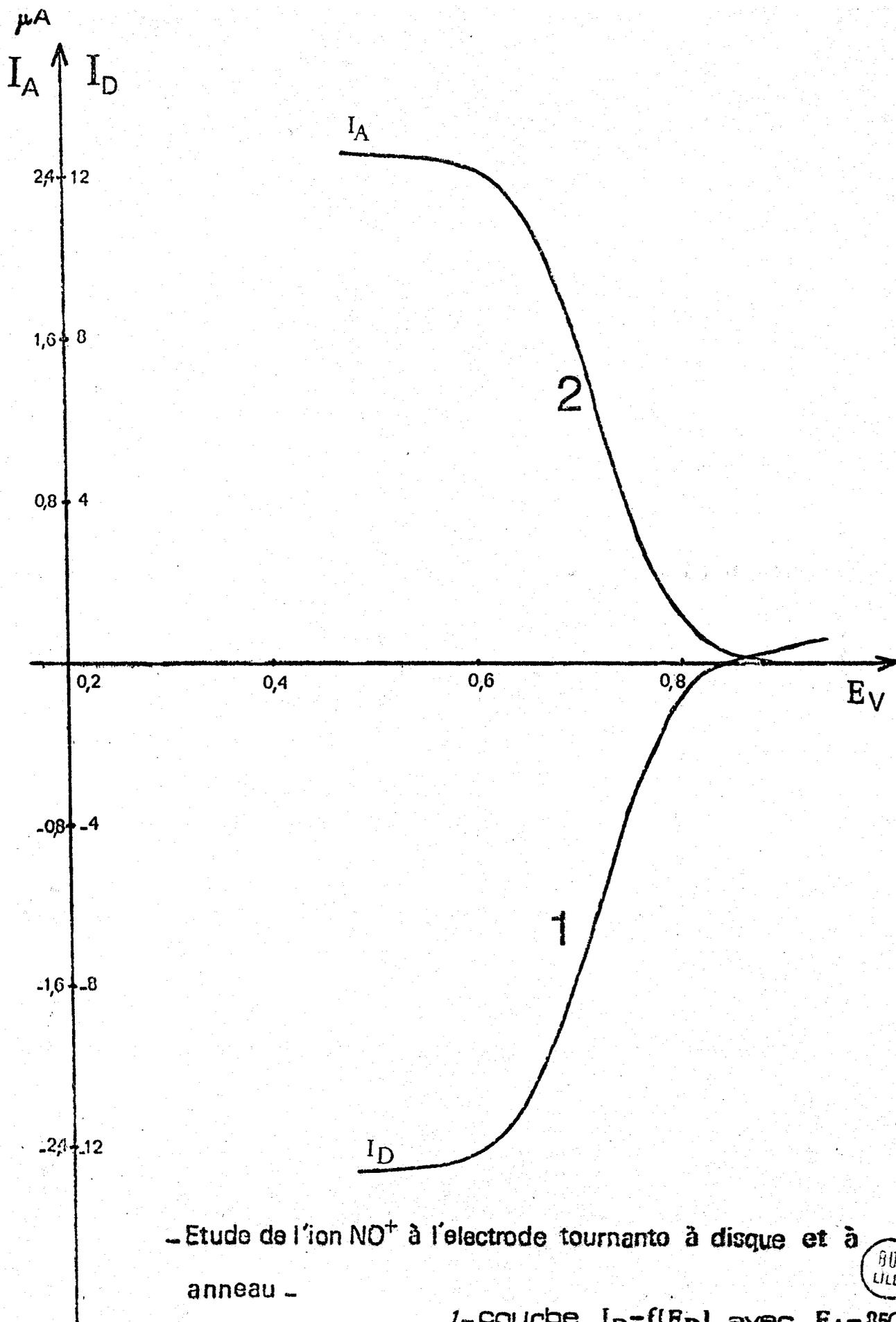
Un enregistrement de voltamétrie cyclique dénote la quasi-reversibilité du couple électrochimique NO^+/NO sur électrode de platine. En effet, la différence de potentiels mesurée entre les pics anodique et cathodique est égale à $\Delta E_p \approx 80$ mV. La quasi-réversibilité du système NO^+/NO est également confirmée par l'étude mathématique des courbes intensité-potential : la transformée logarithmique de la vague de réduction de NO^+ , $E = f |\log (i/i_1 - 1)|$ est une droite de pente $p = 79$ mV par unité de logarithme. Cette valeur est en accord avec la valeur du coefficient de Nernst $RT/\beta F$ obtenue lors de l'étude en voltamétrie cyclique, le coefficient de transfert β ayant alors pour valeur : 0,75.

Le potentiel de demi-vague ($E_{1/2} = 0,73$ V) est indépendant de la concentration, ce qui est en accord avec le système considéré. Si les constantes de diffusion de NO et NO^+ sont voisines, ce potentiel peut être assimilé au potentiel normal.

L'étude du couple NO^+/NO par la méthode du disque et de l'anneau a permis la confirmation des résultats obtenus en voltamétrie linéaire et cyclique.

En effet, en se plaçant sur le disque à un potentiel où l'espèce NO^+ se réduit (Fig. 2), nous détectons sur l'anneau une espèce réductrice dont les propriétés électrochimiques sont celles de l'oxyde nitrique (NO). De cette étude nous avons calculé le facteur d'écran : $S = 0,618 \pm 0,003$. Cette valeur, très proche de celle calculée à partir des caractéristiques géométriques de l'électrode ($S_0 = 0,610 \pm 0,070$), confirme l'absence de toute association chimique entre les espèces NO et NO^+ au cours du trajet disque - anneau. Par conséquent, l'entité N_2O_2^+ ne semble pas exister dans le sulfolane.

Il convient de signaler que l'équilibre : $\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}^+$ (I,2) est peu déplacé vers la droite dans le sulfolane. En effet l'addition de petites quantités d'eau, à une solution de NOClO_4 , ne modifie pas le courant limite de diffusion relatif à NO^+ .



- Etude de l'ion NO^+ à l'électrode tournante à disque et à anneau -

BUS
LILLE

1 - courbe $I_D = f(E_D)$ avec $E_A = 350\text{mv}$

2 - courbe $I_A = f(E_D)$ avec $E_A = 490\text{mv}$

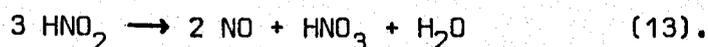
Fig.2

II - ETUDE DE L'ION NO₂⁻

1) Rappels bibliographiques (HNO₂, NO₂⁻)

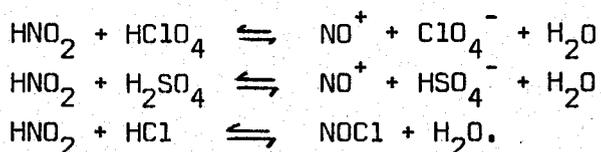
Le comportement chimique de l'acide nitreux en solution dépend beaucoup de la nature du solvant.

Dans l'eau et les solutions aqueuses diluées en acide fort (HClO₄, H₂SO₄) les méthodes spectroscopiques dénotent la présence des espèces HNO₂ et N₂O₃ (11), (12), le trioxyde de diazote étant formé par une lente déshydratation de HNO₂. Cette dernière, espèce peu stable, se dismute suivant la réaction :



L'anhydride nitreux N₂O₃ est responsable de la coloration bleue des solutions.

Dans les solutions aqueuses à fortes concentrations d'acides protoniques (HClO₄, H₂SO₄, HCl), les études spectroscopiques (11)(14)(15)(16) mettent en évidence le caractère basique de la molécule HNO₂ vis-à-vis de l'acide fort. Les données spectroscopiques sont en accord avec les équilibres chimiques suivants :

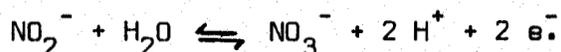


Signalons que la décomposition de l'acide nitreux par un acide protonique fort, a été utilisée pour la nitrosation de certains composés aromatiques : naphтол, diméthylaniline (17).

Peu de travaux concernant les propriétés chimiques de l'acide nitreux dans un solvant organique ont été réalisés. Notons cependant, ceux entrepris dans le nitrométhane (3), solvant peu dissociant comme le sulfolane, où l'auteur signale la relative instabilité de l'acide nitreux.

Les sels de l'acide nitreux (nitrites) se présentent comme des composés chimiques relativement stables dans les solutions aqueuses non acidifiées et les solvants organiques.

En milieux aqueux, l'ion nitrite s'oxyde sur électrode de platine poli selon une réaction biélectronique (18), (19), (20) :



L'oxydation de NO_2^- en milieux aqueux ferait donc intervenir le solvant.

En milieux nitrates fondus (21) et (22), l'ion nitrite s'oxyde en dioxyde d'azote.

Remarquons également que divers travaux concernant l'oxydation de l'espèce NO_2^- ont été réalisés en milieux organiques :

- D.M.S.O. (23), mais une lente réaction chimique entre le nitrite et ce solvant est observée.
- nitrométhane (24)
- acétonitrile (25)

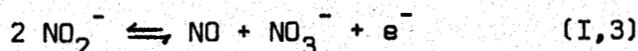
Dans ces deux derniers solvants, les auteurs suggèrent la formation de N_2O_3 et NO_3^- lors de la première vague d'oxydation de NO_2^- . D'autres, par contre, proposent un mécanisme d'oxydation du nitrite beaucoup plus complexe en particulier dans l'acétonitrile (5), où l'eau résiduelle interviendrait dans le processus électrochimique.

Il nous a paru intéressant d'aborder l'étude électrochimique de l'espèce nitrite dans le sulfolane : solvant de propriétés physico-chimiques très voisines de celles du nitrométhane et de l'acétonitrile.

2) Etude de l'oxydation du nitrite :

Les courbes intensité potentiel obtenues pour des solutions de nitrite de tétraéthylammonium (électrode de platine) sont reportées sur la figure 3. Pour des faibles concentrations en nitrite, on observe plusieurs vagues anodiques dont seule la première est bien définie. Si l'on augmente la concentration en nitrite, seules deux vagues, dont le rapport des hauteurs tend vers l'unité, subsistent. Il est à noter cependant que la seconde vague est parfois suivie d'une troisième vague de faible amplitude. La hauteur de cette dernière dépend en partie des teneurs en eau et oxygène du solvant.

Dans le cas où la teneur en eau est très faible, la première étape de l'oxydation du nitrite peut se schématiser globalement selon :



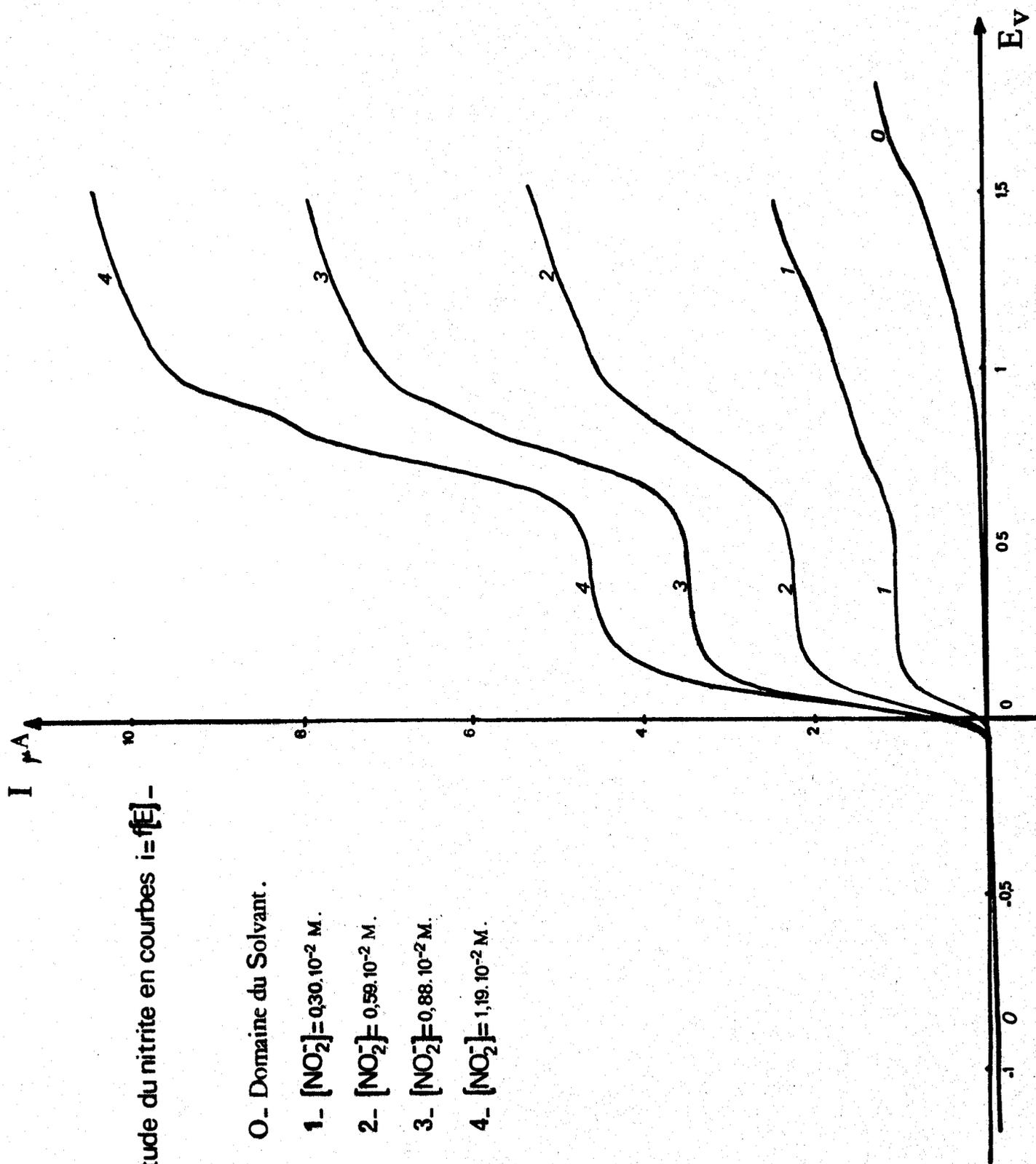
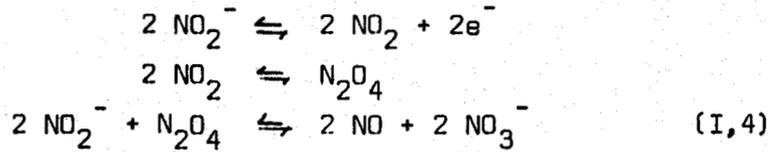
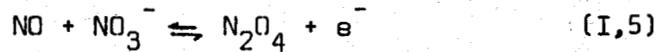


Fig. 3

Ce système oxydo-réducteur peut être la résultante de :



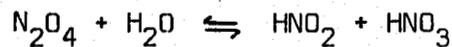
La seconde vague correspond à l'oxydation de NO en présence de nitrate :



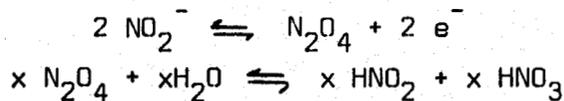
L'action de N_2O_4 sur le nitrite, imaginée lors de la première étape d'oxydation du nitrite, est confirmée par la courbe $i = f(E)$ obtenue lors de l'addition de N_2O_4 à une solution de nitrite. On observe en effet, une diminution de la première vague, en raison de la réaction (I,4), au profit de la seconde vague, la hauteur globale restant constante.

Mais la présence inévitable d'eau résiduelle rend le mécanisme plus complexe.

Ainsi en présence d'eau, une partie du N_2O_4 formé transitoirement dans la première étape s'hydrolyse selon :

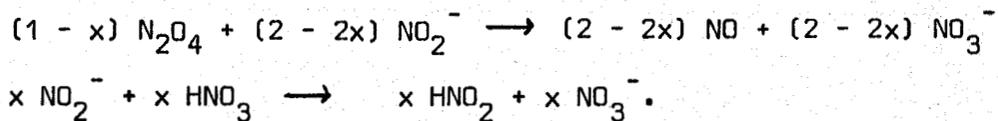


La première étape peut alors se schématiser selon :



(x étant la quantité de N_2O_4 hydrolysé).

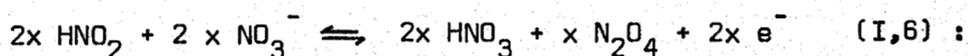
Le nitrite restant est oxydé par N_2O_4 , et déplace le nitrate de l'acide nitrique (ces deux réactions sont supposées totales) :



Globalement la première étape ($E_{1/2} = 0,06\text{v}$ pour $C = 10^{-2}$ mole/l) peut s'écrire: $(4 - x) \text{NO}_2^- + x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (2 - 2x) \text{NO} + (2 - x) \text{NO}_3^- + 2x \text{HNO}_2 + 2 e^-$.

Dans la deuxième étape, plusieurs processus électrochimiques simultanés entrent en jeu :

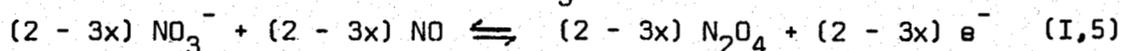
- l'oxydation de l'acide nitreux facilitée par la présence de la base nitrate :



(la réaction est généralement limitée par la quantité de HNO_2)

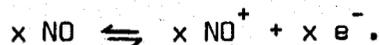
produite au cours de la première étape).

- l'oxydation de NO en présence de NO_3^- :



(la réaction est limitée par le nitrate).

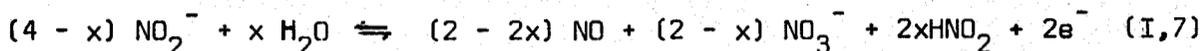
Enfin, l'excès de NO est responsable d'une troisième vague légèrement décalée



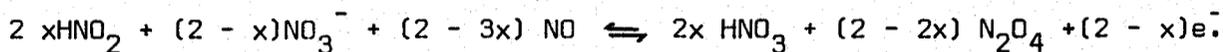
Remarquons que si l'on ajoute du nitrate à la solution, on n'observe plus que deux vagues, l'oxyde nitrique NO étant oxydé selon : (I,5).

En conséquence, nous suggérons pour l'oxydation du nitrite le processus global suivant (valable pour des faibles valeurs de x) :

- 1ère vague



- 2ème vague



- 3ème vague



La hauteur de la première vague est égale à la somme des hauteurs des deuxième et troisième vagues.

Dans le cas où la teneur en eau est faible (x tend vers zéro), on n'observe alors que deux vagues de hauteur égale.

Un tracé de voltammétrie cyclique, réalisé à 6 volts par minute entre - 0,24 Volt et + 1,25 Volts est représenté sur la figure 4.

Le pic A correspond à la réaction (I,7). Le pic anodique B, qui comporte un épaulement B' est en accord avec l'hypothèse des deux réactions quasi-simultanées (I,5) et (I,6) imaginées lors de l'interprétation de la deuxième étape de l'oxydation du nitrite. Le couple "anodique, cathodique" C/C₁ est relatif au système NO/NO⁺. Enfin, le large pic cathodique A₁ de faible amplitude, correspond à la réduction de N₂O₄.

Pour des plus fortes concentrations en eau (concentration supérieure

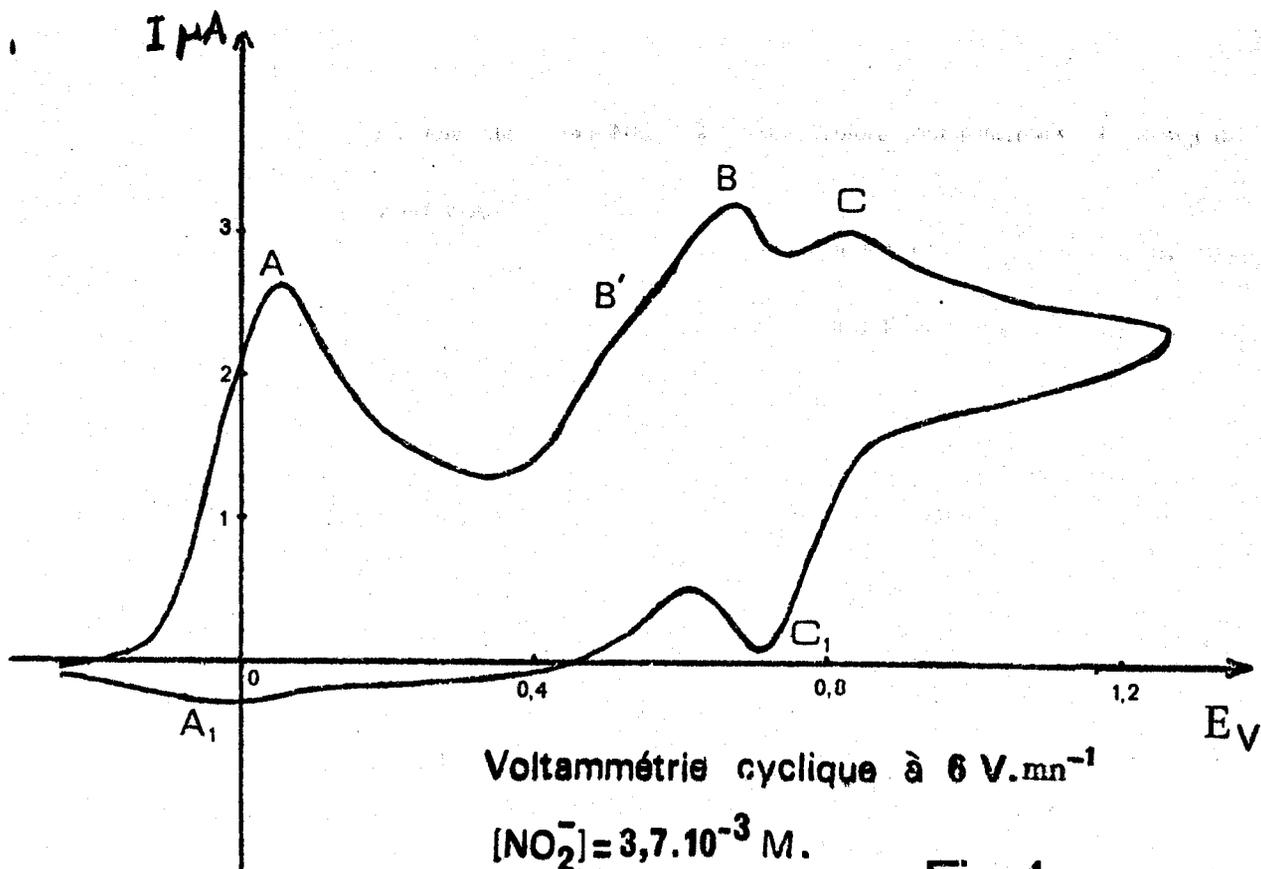
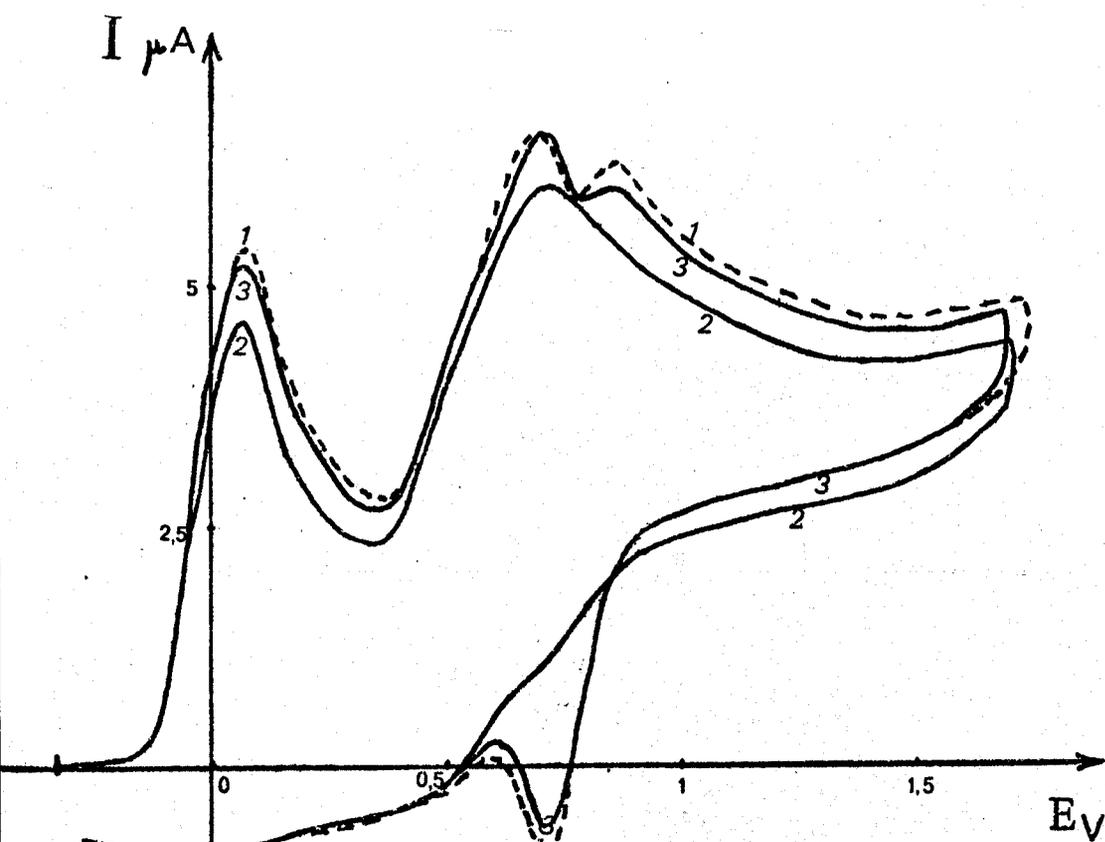


Fig.4



Voltammétrie cyclique à $1,2 \text{ V.mn}^{-1}$

$[\text{NO}_2^-] = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

- 1. Avant barbotage O_2
- 2. Barbotage O_2
- 3. Barbotage N_2

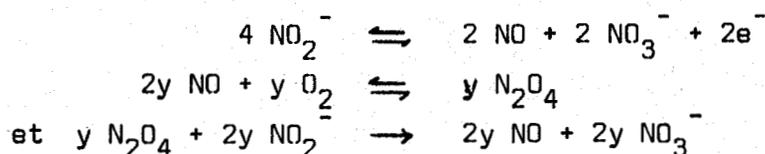


Fig.5

à $10^{-2}M$) on observe une diminution de la hauteur de la deuxième vague anodique. La réaction d'hydrolyse de N_2O_4 devient très importante, et la quantité de NO et NO_3^- formés lors de la première vague est faible. La réaction (I,6) est alors limitée, non plus par l'acide nitreux, mais par le nitrate. La réaction (I,5) n'a plus lieu.

En introduisant de l'oxygène dans une solution de nitrite, on constate sur la courbe $i = f(E)$ une faible diminution de la hauteur de la première vague d'oxydation du nitrite et la disparition de la vague d'oxydation attribuée à l'excès de NO .

La première étape peut alors s'interpréter selon :



soit globalement : $(4 + 2y) NO_2^- \rightleftharpoons 2 NO + (2 + 2y) NO_3^- + 2 e^-$.

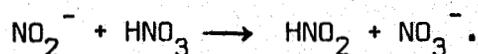
L'excès de nitrate par rapport à NO formé lors de la première étape n'est éliminé qu'en partie par la réaction avec l'acide nitreux (I,6). La vague d'oxydation de NO ne peut donc plus être observée.

En voltammétrie cyclique (Fig. 5), l'addition d'oxygène à la solution de nitrite fait disparaître le couple C/C_1 . Pour la même solution, si on effectue ensuite une élimination de l'oxygène par un courant d'azote, nous obtenons la même courbe qu'avant l'addition d'oxygène.

Afin de confirmer la formation et les propriétés électrochimiques de l'acide nitreux lors de l'hydrolyse, nous avons entrepris l'étude de la réaction nitrite-acide nitrique.

3) Etude de la réaction nitrite-acide nitrique

L'addition d'acide nitrique à une solution de nitrite, conduit à la formation d'acide nitreux selon :



(l'acide nitreux étant un acide plus faible que l'acide nitrique).

Nous avons donc tracé les courbes $i = f(E)$ au cours de cette réaction (fig. 6). Le nitrite étant consommé, la hauteur de la première vague relative

- Etude de la réaction nitrite-acide nitrique -

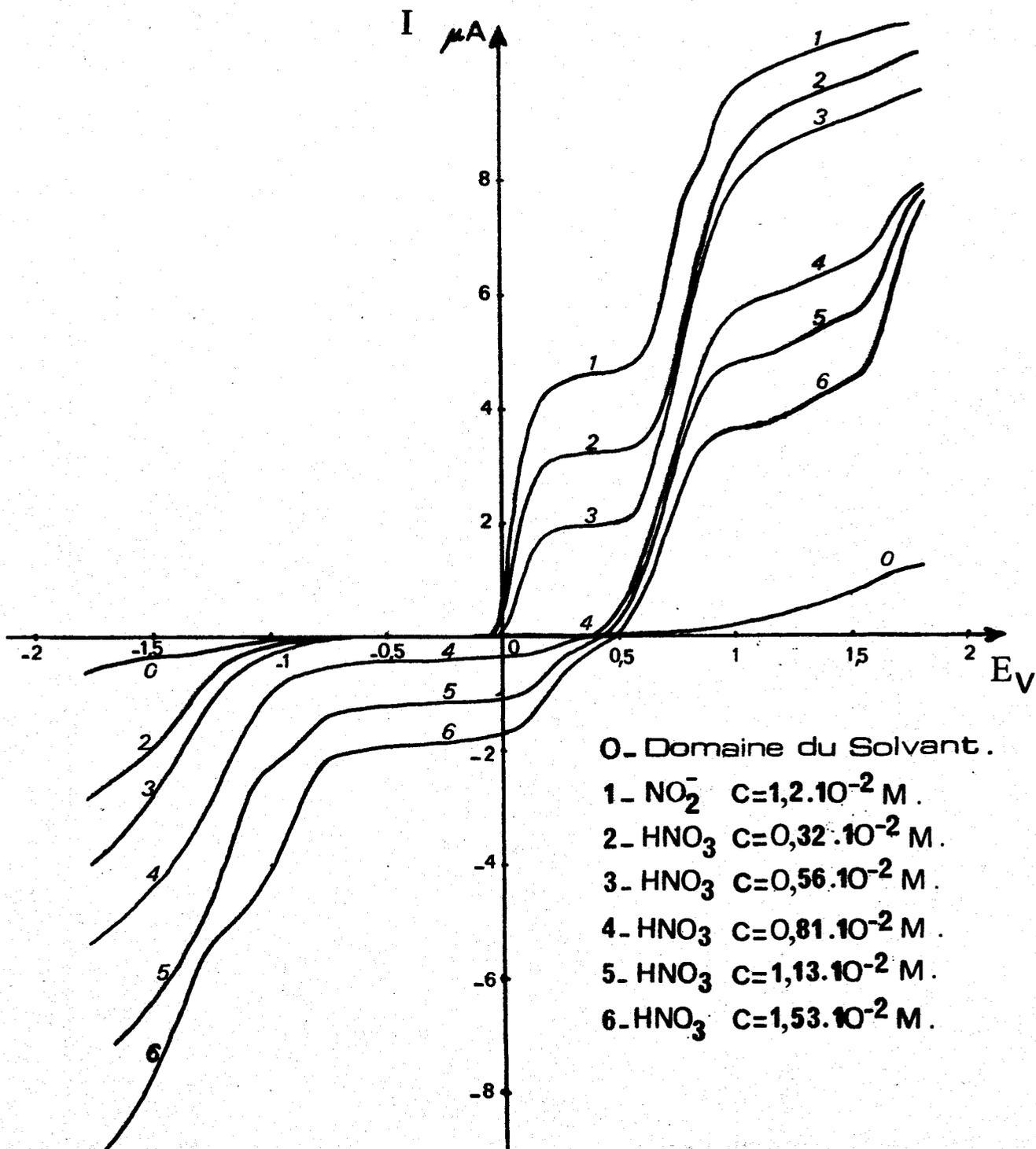


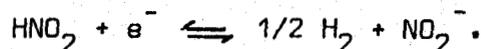
Fig.6



à l'oxydation du nitrite, diminue. Par contre, la deuxième vague augmente.

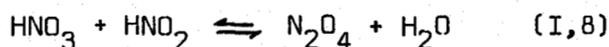
Cette augmentation ne peut être due qu'à l'oxydation de HNO_2 en présence de NO_3^- , et confirme donc la réaction que nous avons proposé précédemment (I-6).

Une vague cathodique ($E_{1/2} = - 1,35 \text{ V}$) apparaît, qui peut être attribuée à la réduction de l'acide nitreux selon :



Remarquons la diminution légère de la hauteur globale des deux vagues d'oxydation, qui peut être attribuée soit à la présence dans HNO_3 de N_2O_4 (espèce oxydant le nitrite) soit à une légère décomposition de l'acide nitreux.

Après l'équivalence, intervient l'équilibre entre les acides HNO_3 et HNO_2 :



Ceci est confirmé par :

- l'apparition de la vague de réduction de N_2O_4 .
- la diminution de la hauteur de la vague correspondant à l'oxydation de HNO_2 en présence de NO_3^- (HNO_2 étant consommé par la réaction (I,8))
- l'apparition de la vague d'oxydation du nitrate (le nitrate se trouve alors en excès par rapport à l'acide nitreux).

Si l'on augmente la concentration d'acide nitrique, sa vague de réduction apparaît ($E_{1/2} = - 0,84 \text{ V}$).

On peut remarquer que la neutralisation du nitrite intervient pour un rapport acide nitrique/nitrite inférieur à 1. On peut admettre que l'acide nitreux se dismute partiellement en produisant de l'acide nitrique.

En conclusion, nous n'avons pu déterminer les potentiels normaux des systèmes électrochimiques intervenant au cours de l'oxydation du nitrite, en raison de la complexité due aux réactions parasites et à la non-réversibilité des systèmes. Cependant, grâce à quelques expériences qui ont pu être réalisées pour des teneurs en eau et oxygène très faibles, nous avons pu proposer un mécanisme qui rend compte de tous les phénomènes expérimentaux et qui nous paraît plus élaboré et plus satisfaisant que ceux proposés dans la bibliographie.

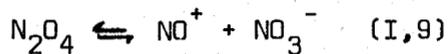
B - ETUDE VOLTAMMETRIQUE DU TETRAOXYDE DE DIAZOTE - AZOTE IV

1) Rappels bibliographiques

Compte-tenu de l'importance des réactions de nitration dans l'industrie, le tétraoxyde de diazote utilisé comme agent nitrant, a fait l'objet de nombreuses études antérieures (26) (27)(28)(29)(30)(31)(32)(6)(33)(34).

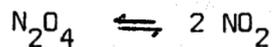
Plusieurs processus de dissociation de la molécule N_2O_4 peuvent être envisagés :

- dissociation hétérolytique :



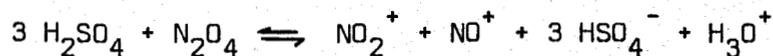
Les travaux antérieurs semblent montrer l'absence de ce dernier équilibre en solution au profit de la dissociation ionique (I,9). Ceci sera confirmé dans la suite de ce mémoire par la détermination des constantes d'équilibre.

- dissociation homolytique ou radicalaire :

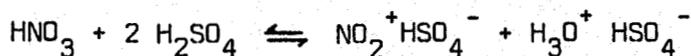
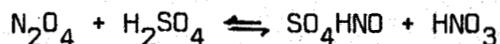


Un processus de dissociation ionique est observé lorsque N_2O_4 se trouve en solution dans un acide protonique fort ou un acide de Lewis. Ceci a été observé en particulier dans l'acide nitrique (35 a, b, c) (36). Dans les acides sulfurique (35 a, b) (37), perchlorique (38) et phosphorique (39), l'ionisation de N_2O_4 semble plus marquée.

Millen (35 a) et Hetherington et coll. (40) proposent, dans le cas de l'acide sulfurique, l'équilibre :



La présence de l'ion nitronium NO_2^+ dans l'équilibre précédant suggère la formation d'un composé intermédiaire : l'acide nitrique, suivie de sa deshydratation par l'excès d'acide sulfurique (41), selon les équilibres suivants :



Dans tous les cas, les espèces actives au cours des réactions de nitration, sont les ions nitronium et nitrosonium résultant de la coupure hétérolytique de la molécule N_2O_4 sous l'influence d'un acide de Lewis accepteur de la base nitrate.

Dans les solvants organiques, le comportement chimique de N_2O_4 dépend du caractère basique du solvant (42) :

- dans un solvant fortement basique, l'interaction " N_2O_4 - Solvant" produit la dissociation hétérolytique de N_2O_4 suivant :

$$n \text{ Sv} + N_2O_4 \rightleftharpoons (\text{Sv})_n \cdot N_2O_4 \rightleftharpoons [(\text{Sv})_n \cdot \text{NO}^+] \cdot \text{NO}_3^-$$
- dans un solvant faiblement basique, la dissociation ionique de N_2O_4 est très faible.

Addison et coll. ont étudié l'association du tétraoxyde de diazote avec quelques solvants organiques couramment utilisés (43 a, b, c).

Dans les solvants "non dissociants et non donneurs", le comportement chimique de N_2O_4 est similaire à celui dans son état liquide.

Notons que l'intérêt de diluer le tétraoxyde de diazote dans un solvant organique, lors d'une synthèse, est souvent de mieux contrôler la vitesse de réactions violentes.

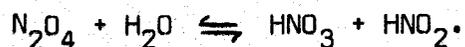
La dissociation homolytique de N_2O_4 ($N_2O_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$) dans un acide protonique ou de Lewis est considérée comme très faible. En effet, une étude dans l'acide nitrique (35 c) a montré la faible dissociation radicalaire de N_2O_4 au profit de la dissociation hétérolytique : $N_2O_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$.

La constante de la dissociation homolytique de N_2O_4 a été mesurée dans quelques solvants. Ainsi à 25°C, elle est égale à $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$ dans CCl_4 (44). Cette constante diminue en utilisant un solvant de nombre donneur (D.N.) de Gutmann (45) plus élevé. Ainsi, dans l'acétonitrile (D.N. = 14,1) cette constante est égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ à 25°C et $5 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ à 30°C, valeur calculée à partir des valeurs ΔH et ΔS données par Redmond et coll. (44). Ces derniers, remarquant que la dissociation en NO_2 augmente si la basicité du solvant diminue, concluent que N_2O_4 est un acide de Lewis plus fort que NO_2 . On peut donc admettre que, dans le sulfolane (D.N. = 14,8), cette constante sera du même ordre de grandeur que dans l'acétonitrile. Cette

hypothèse est en accord avec la très légère coloration jaune pâle des solutions de N_2O_4 dans le sulfolane à $30^\circ C$.

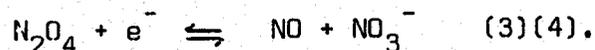
Notons que la dissociation homolytique de N_2O_4 intervenant en phase vapeur connaît des applications importantes dans l'industrie. En effet, sous l'influence de la température ou d'un rayonnement, le tétraoxyde de diazote donne naissance à des radicaux $NO_2\cdot$ qui sont ensuite utilisés dans un processus de nitration des hydrocarbures (46 a, b, c) (47)(48).

Les études voltampérométriques du tétraoxyde de diazote dans le nitrométhane (3) et l'acétonitrile (4) montrent la présence d'acides nitrique et nitreux formés au cours de l'hydrolyse de N_2O_4 par l'eau résiduelle contenue dans le solvant selon l'équilibre :



Dans le nitrométhane, Serve (3) montre que le dimère N_2O_4 est faiblement dissocié suivant : $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$.

L'hypothèse d'une dissociation hétérolytique partielle de N_2O_4 dans le nitrométhane permet d'expliquer la réduction de l'espèce N_2O_4 selon :



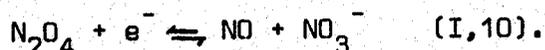
2) Etudes voltampérométriques

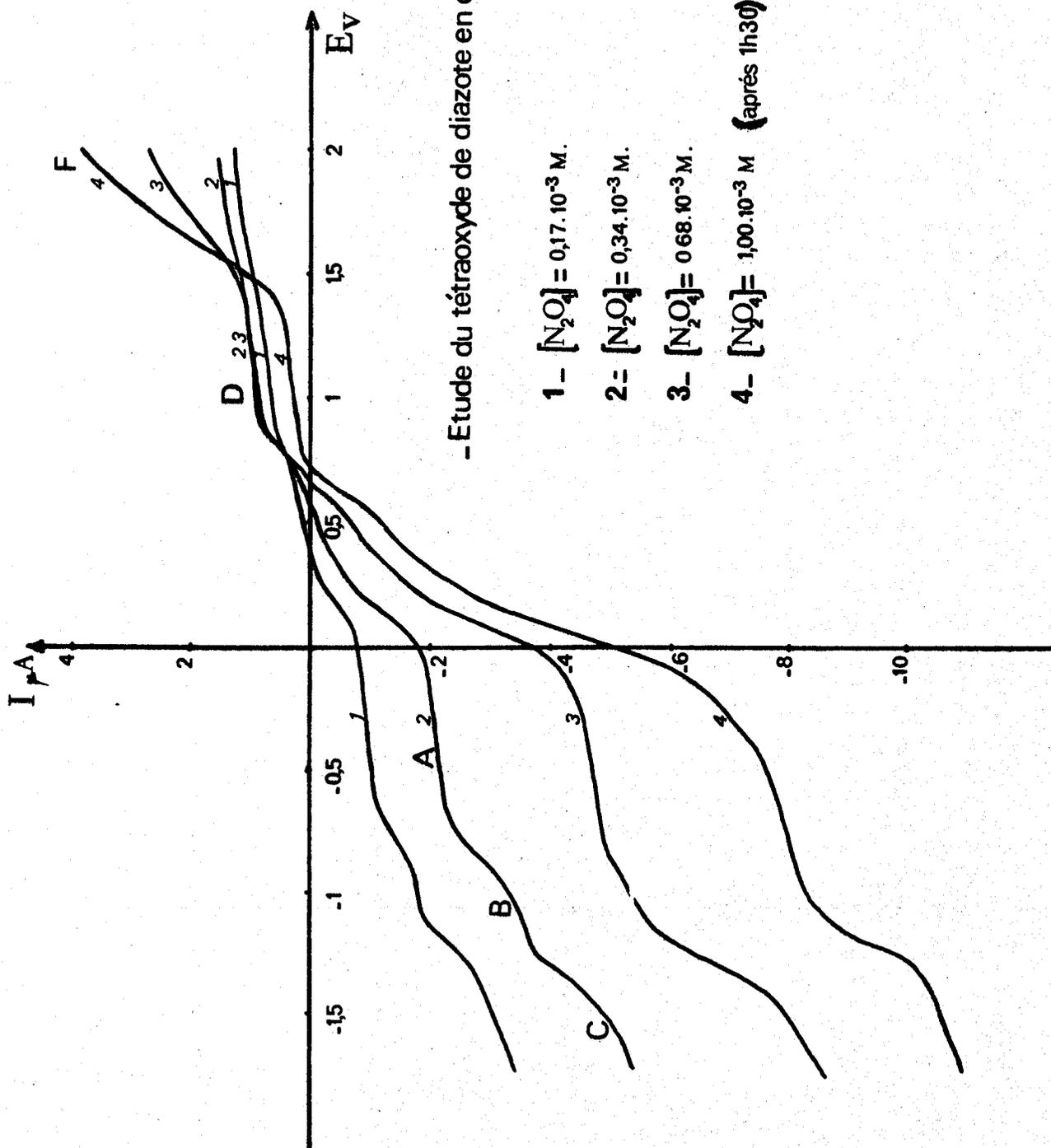
Les courbes intensité - potentiel (obtenues sur une électrode indicatrice de platine) de solutions de tétraoxyde de diazote en présence de perchlorate de tétraéthylammonium (M/10) comme électrolyte indifférent, sont reportées sur la figure 7.

L'étude des solutions de N_2O_4 nécessite, comme dans le cas du nitrite, un solvant de très faible teneur en eau. On observe sur le voltampérogramme, deux ou trois vagues cathodiques selon la concentration en N_2O_4 , et deux vagues anodiques.

Les vagues cathodiques peuvent être attribuées aux systèmes électrochimiques suivants :

- la vague A correspond à la réduction de N_2O_4 selon :





- Etude du tétraoxyde de diazote en courbes $i=f[E]$ -

- 1 - $[N_2O_4] = 0,17 \cdot 10^{-3} M.$
- 2 - $[N_2O_4] = 0,34 \cdot 10^{-3} M.$
- 3 - $[N_2O_4] = 0,68 \cdot 10^{-3} M.$
- 4 - $[N_2O_4] = 1,00 \cdot 10^{-3} M$ (après 1h30).

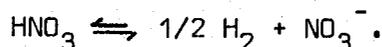
Fig. 7



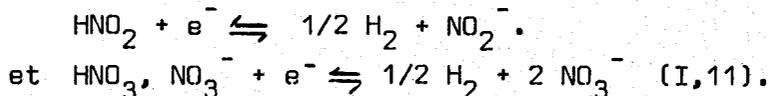
Le courant limite est contrôlé par la diffusion (Fig. 8). Le potentiel de demi-vague dépend de la concentration en N_2O_4 . Ainsi pour les concentrations $C_1 = 2,20 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $C_2 = 4,70 \cdot 10^{-3}$ mole/l, nous trouvons respectivement $E_{1/2} = 0,248$ V et $E_{1/2} = 0,208$ V. Cette vague cathodique reproductible est cependant mal définie, en raison sûrement d'un mécanisme plus complexe et faisant intervenir d'autres espèces intermédiaires : par exemple N_2O_3 . Cette hypothèse est confirmée par l'étude des solutions de N_2O_4 en voltammétrie cyclique (Fig. 9).

Remarquons que l'acide nitrique provenant de l'hydrolyse de N_2O_4 par l'eau résiduelle, modifie l'allure de la courbe en raison de la formation de complexe HNO_3, NO_3^- (complexe qui sera étudié au chapitre III).

- la deuxième vague cathodique B correspond à la réduction de l'acide nitrique :



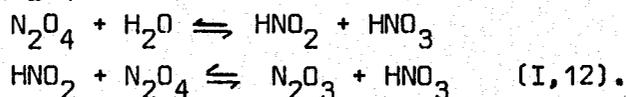
- la troisième vague cathodique C est due aux réductions simultanées :

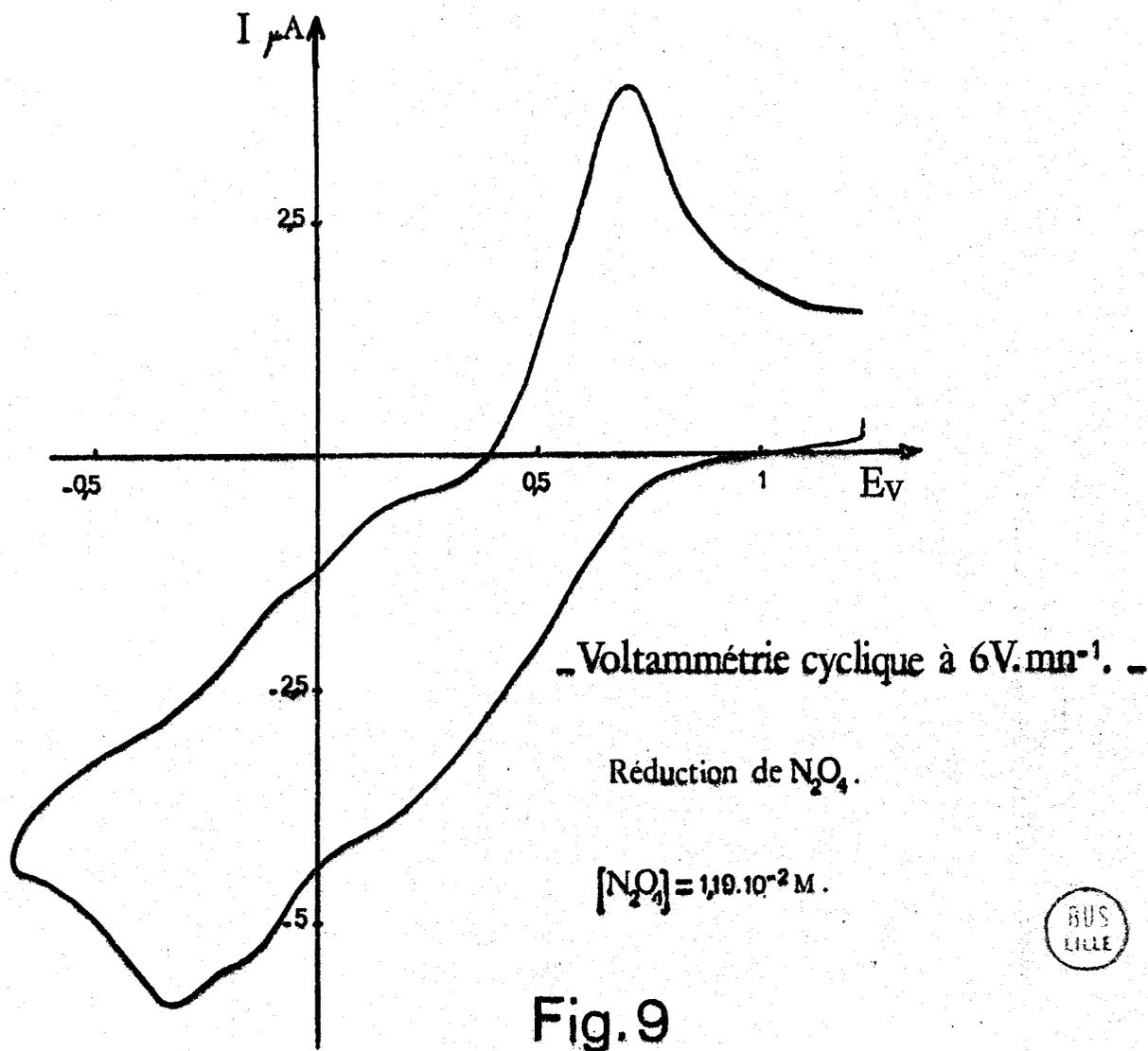
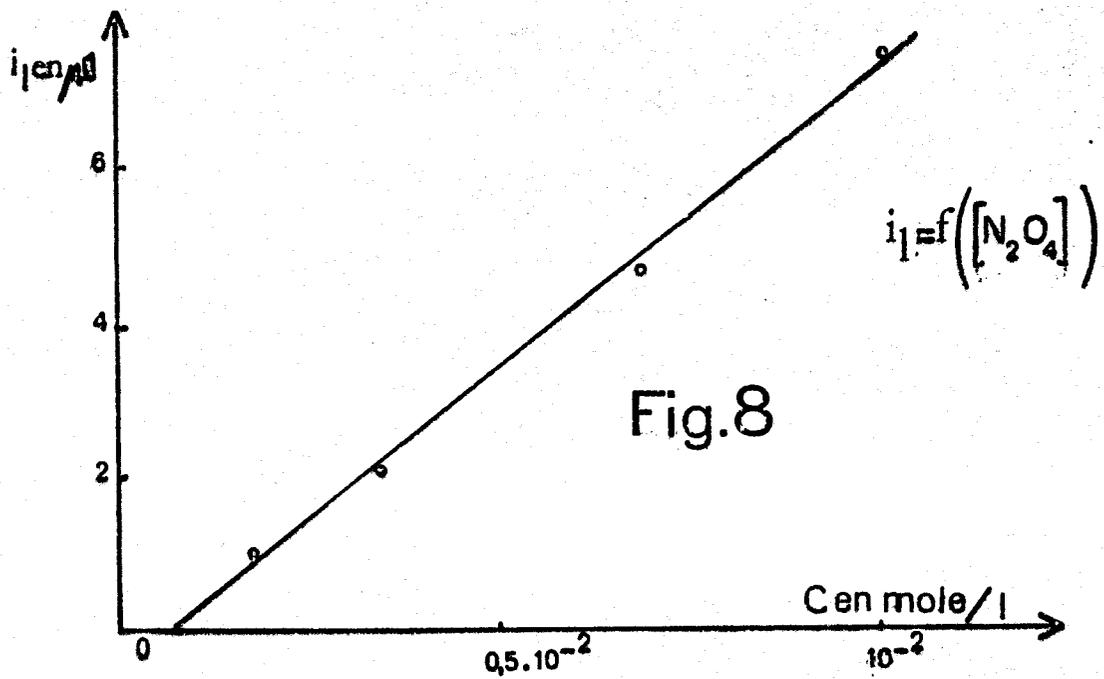


La deuxième vague B disparaît lorsque la quantité de N_2O_4 hydrolysé devient faible devant la concentration de N_2O_4 introduit (courbe 4 de la figure 7). En effet, la concentration du nitrate formé par la réaction (I,10) devient grande devant celle de l'acide nitrique. Ce dernier se trouve donc totalement solvaté, et ne peut donc plus être réduit que selon la réaction (I,11).

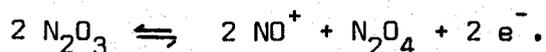
Les vagues anodiques sont attribuées aux systèmes suivants :

- la vague D n'est pas contrôlée par la diffusion, et sa hauteur diminue avec le temps. Elle n'apparaît pas dans le cas où le solvant contient une teneur en eau très faible (inférieure à 10 ppm), et correspond donc aux produits d'hydrolyse de N_2O_4 . Inversement, l'addition de petites quantités d'eau augmente son amplitude. On peut donc admettre que l'hydrolyse de N_2O_4 est responsable des équilibres suivants :





La vague anodique peut alors être attribuée à l'oxydation de N_2O_3 selon :

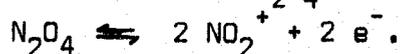


La présence de NO^+ est confirmée par la voltammétrie cyclique (Fig. 10, pic C_1 attribué à la réduction de l'espèce NO^+).

Remarquons l'absence de NO^+ formé dans le cas où la vague anodique D est absente (Fig. 11).

Comme N_2O_3 est lentement oxydé par l'oxygène résiduel, la hauteur de palier correspondant à la réaction (I,12) diminue en fonction du temps (courbes 3 et 4 de la figure 7).

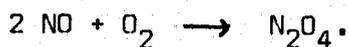
- Enfin la vague anodique F ($E_{1/2} \neq + 1,64$ V pour $C = 10^{-2}$ mole/l) est attribuée à l'oxydation de N_2O_4 selon :



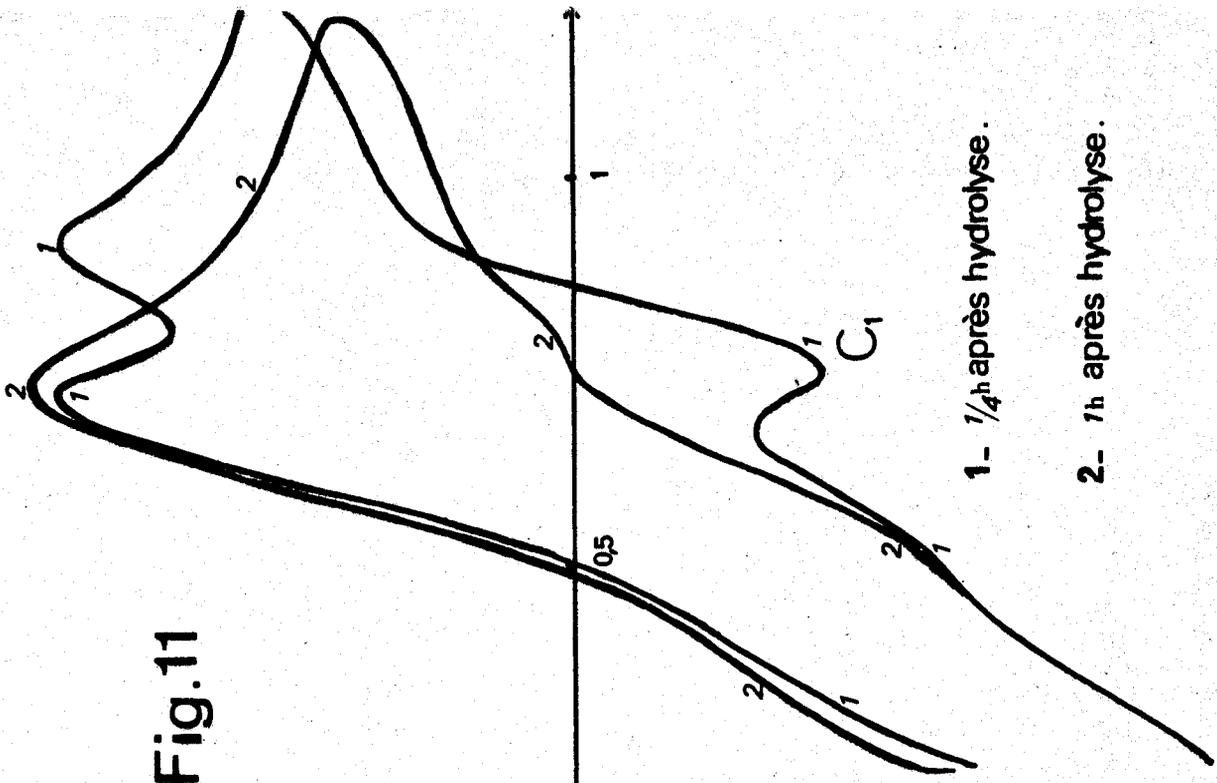
L'étude par voltammétrie cyclique montre que ce système est quasi-réversible : $\Delta E_p = 240$ mV. Cette attribution sera confirmée au paragraphe concernant les sels de nitryle.

Une coulométrie à potentiel imposé : $E = - 475$ mV, sur une solution de N_2O_4 confirme la formation de NO et NO_3^- au cours de la réduction de N_2O_4 . Les deux vagues anodiques G et H (fig. 12) sont attribuées respectivement aux espèces NO et NO_3^- .

Remarquons que la quantité de nitrate produite est supérieure à celle de NO , en raison sûrement de la faible solubilité de NO , ou de la présence de l'oxygène résiduel régénérant le N_2O_4 :



- Voltammétrie cyclique à $6 \text{ V} \cdot \text{mn}^{-1}$ -

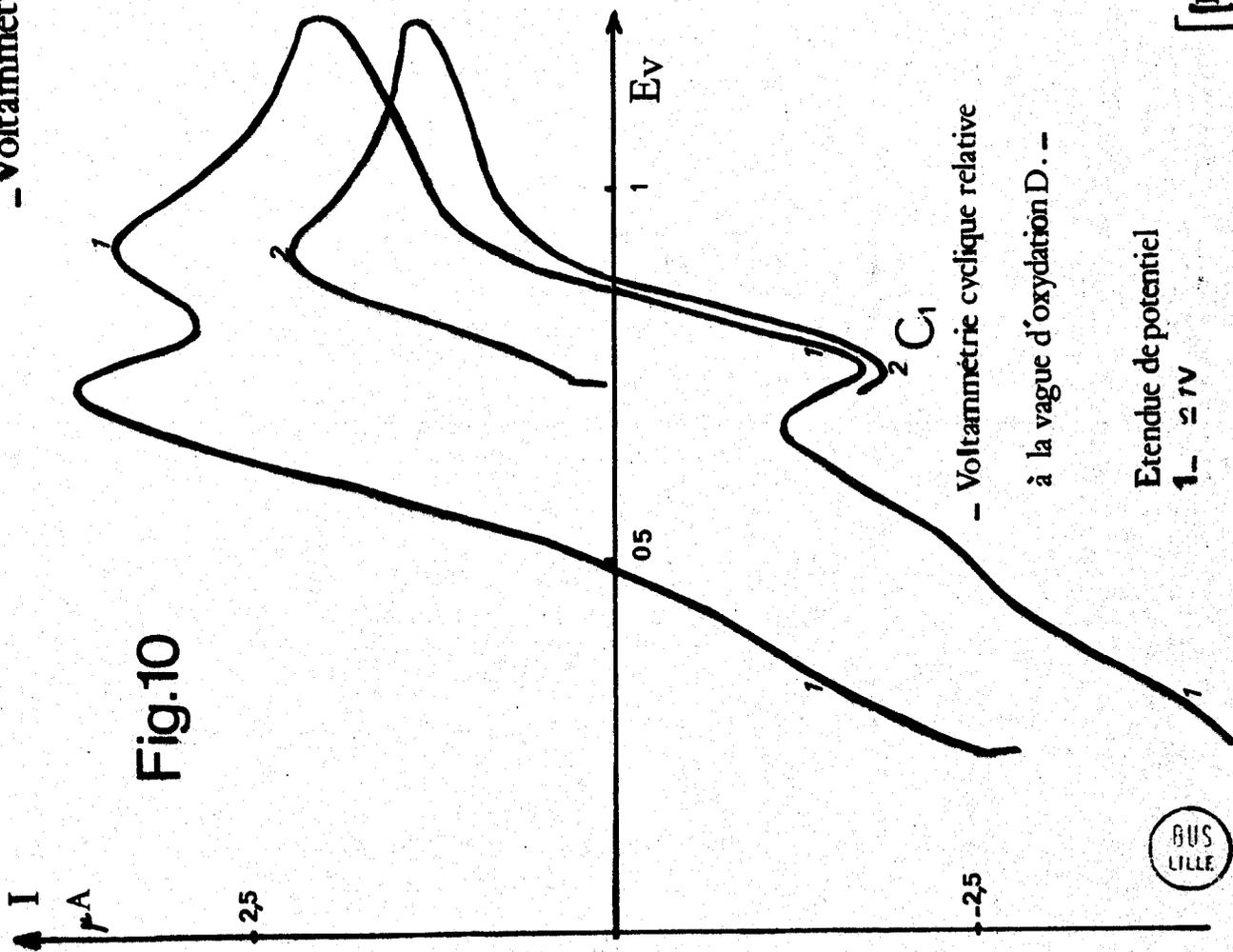


1- $\frac{1}{4}$ h après hydrolyse.

2- 1h après hydrolyse.

$[\text{N}_2\text{O}] = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0,43 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$

Fig.10



- Voltammétrie cyclique relative
à la vague d'oxydation D. -

Etendue de potentiel

1- $\approx 1 \text{ V}$

2- $\approx 0,5 \text{ V}$ (vague D)



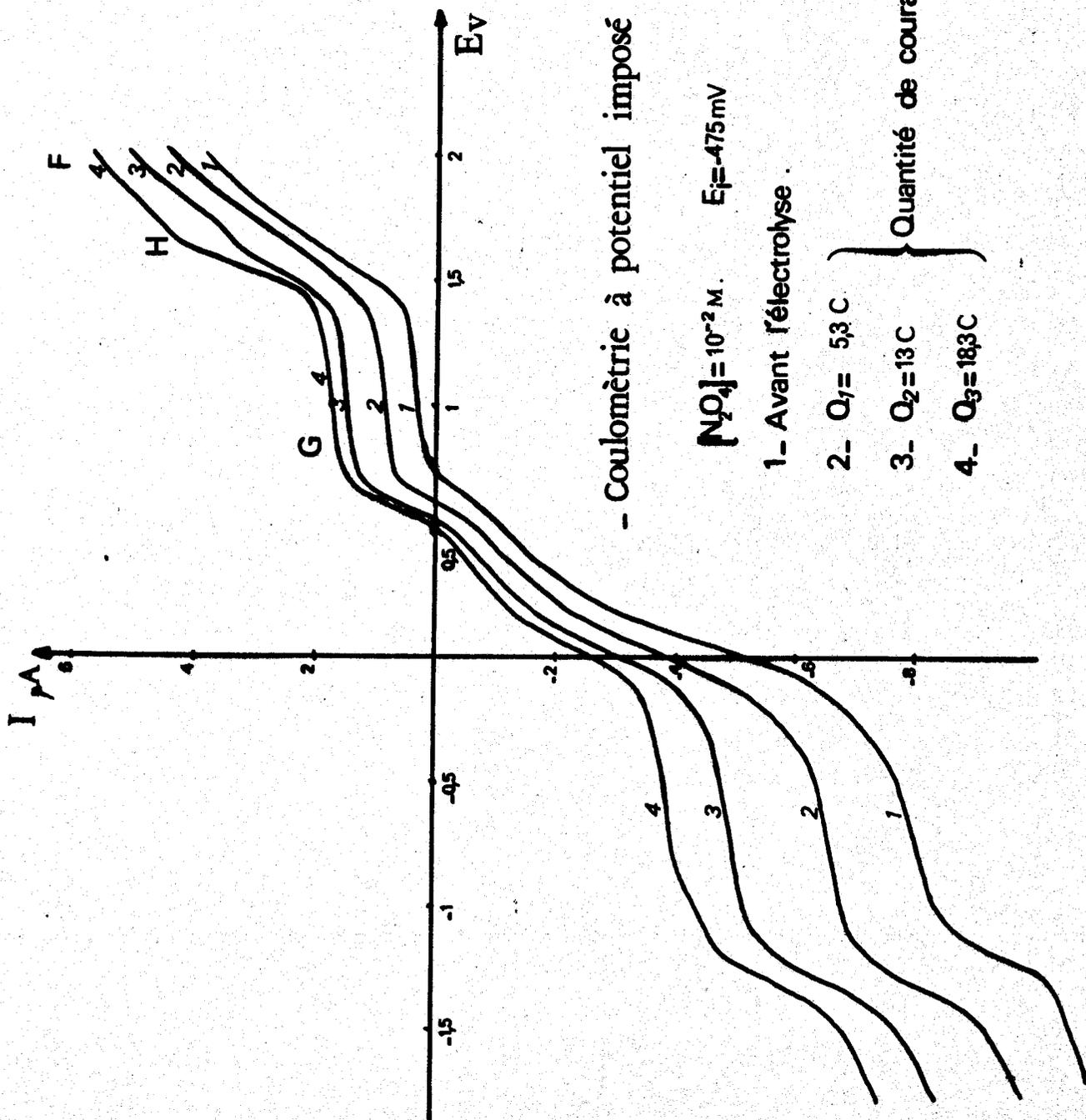


Fig.12



C - ETUDE VOLTAMMETRIQUE DES DERIVES OXYGENES DE L'AZOTE V

I - L'ION NO₂⁺

1) Rappels bibliographiques

Les propriétés chimiques de l'ion nitronium, espèce présumée responsable des réactions de nitration, ont été très étudiées.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des réactions de nitration dans des solvants différents, en utilisant les sels de nitronium comme agents nitrants, malgré la faible solubilité de ces sels.

Ainsi la nitration de noyaux aromatiques par des sels de nitryle a été réalisée dans :

- le nitrométhane (52)(53)(54).
- le sulfolane (55)(56).
- l'acétonitrile (57).
- l'acide acétique (55d).
- l'anhydride acétique (55d).

Dans les solvants organiques, les sels de nitryle sont sous forme de paires d'ions (55d).

L'étude électrochimique de l'ion NO₂⁺ a été envisagée dans divers milieux réactionnels :

- l'acide sulfurique concentré (58)(59)(60).
- l'acide nitrique (61).
- l'acétonitrile (4).
- le nitrométhane (3).

Compte-tenu de la grande réactivité des ions NO₂⁺ vis-à-vis de l'eau (62)(54), l'utilisation d'un solvant très soigneusement séché est impérative pour s'affranchir de l'eau résiduelle. L'utilisation du sulfolane où les sels de nitryle sont plus solubles (la solubilité de NO₂ClO₄ dans le nitrométhane est inférieure à 0,08 M (6)) permet de minimiser le rôle de l'eau résiduelle.

2) Etudes voltampérométriques

Les courbes intensité-potential obtenues lors de l'étude de solutions de perchlorate de nitryle sur électrode de platine poli, sont reportées sur la figure 13.

Toutes les courbes ont été enregistrées dans le sens de balayage de potentiel cathodique → anodique. Les courbes obtenues dans ces conditions sont plus reproductibles et mieux définies. On constate que l'eau résiduelle joue un rôle important lorsque NO_2^+ est en faible concentration.

La présence de l'eau résiduelle est responsable de l'évolution des courbes obtenues lorsque l'on fait varier la concentration en NO_2^+ . (En effet, ce dernier est très facilement hydrolysable)



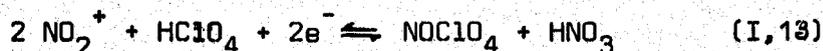
D'autre part, malgré les précautions prises au cours de la synthèse de NO_2ClO_4 , ce dernier contient des quantités non négligeables de perchlorate de nitrosyle (de l'ordre de 3 à 6 %). Il est vrai qu'il en est de même de NO_2BF_4 commercialisé avec l'inconvénient que la teneur en NO^+ est supérieure (5 à 8 %) à celle de NO_2ClO_4 . L'espèce NO^+ est caractérisée par les spectroscopies Raman et infra-rouge (annexe expérimentale).

Pour les faibles concentrations en NO_2^+ , seuls les produits d'hydrolyse apparaissent sur la courbe enregistrée (courbe 1 de la figure 13). Les vagues cathodiques obtenues peuvent respectivement être attribuées à la réduction des protons des acides perchlorique et nitrique.

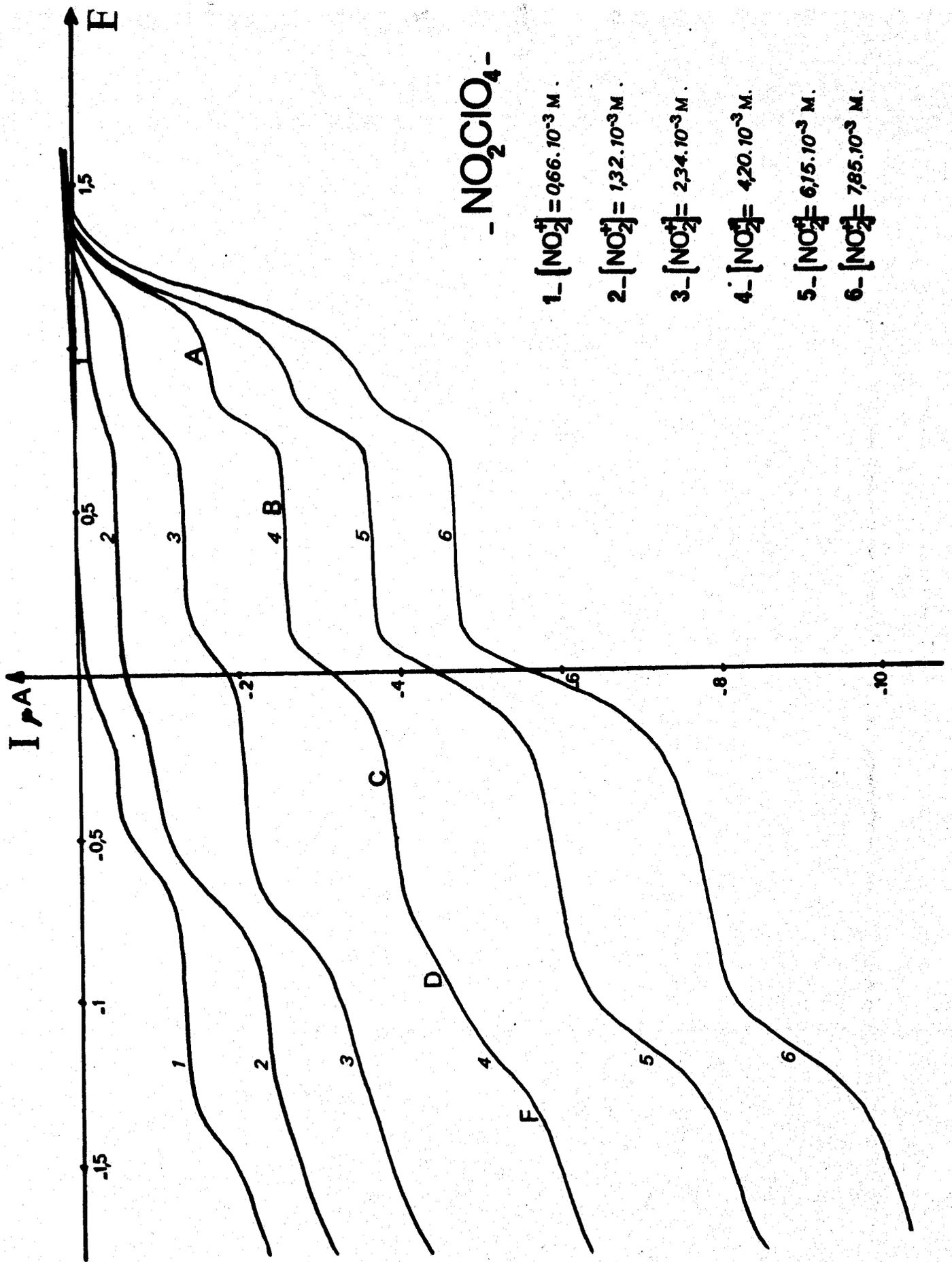
Lorsque la concentration en NO_2^+ augmente (courbe 4 de la figure 13) et devient supérieure à celle de l'eau, l'allure de la courbe est notablement modifiée. Nous observons alors cinq vagues cathodiques A, B, C, D et F dont les potentiels de demi-vague ont respectivement pour valeur : $E_{1/2}^A = 1,15 \text{ V}$ pour C = $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$, $E_{1/2}^B = 0,74 \text{ V}$, $E_{1/2}^C = -0,06 \text{ V}$, $E_{1/2}^D = -0,78 \text{ V}$, $E_{1/2}^F = -1,18 \text{ V}$.

Nous attribuons ces vagues respectivement aux réductions suivantes :

- vague A



Le transfert de charge étant suivi de la réaction chimique entre l'acide perchlorique et le produit de réduction de NO_2^+ .



1- $[\text{NO}_2] = 0,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

2- $[\text{NO}_2] = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

3- $[\text{NO}_2] = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

4- $[\text{NO}_2] = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

5- $[\text{NO}_2] = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

6- $[\text{NO}_2] = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Fig.13



- vague B

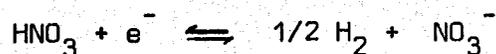


- vague C



N_2O_4 provenant de l'action de l'oxygène résiduel sur NO formé lors de la deuxième vague cathodique.

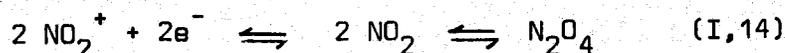
- vague D



- et enfin la vague F



Pour des concentrations plus élevées en NO_2^+ (courbe 6 de la figure 13) la réduction de l'ion NO_2^+ , après consommation de l'acide perchlorique s'effectue selon :



La réaction de dimérisation de NO_2 est supposée rapide en raison du caractère légèrement basique du solvant (44). Les vagues cathodiques correspondantes aux réactions (I, 13) et (I,14) ne sont pas séparées.

La hauteur de palier de diffusion A est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui est en faveur d'un phénomène contrôlé par la diffusion. Nous avons reporté sur la figure 14, le courant limite de diffusion en fonction de la concentration en sel de nitryle ajouté. La courbe obtenue est une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la teneur en eau initiale du solvant ou les concentrations en acides perchlorique et nitrique formés.

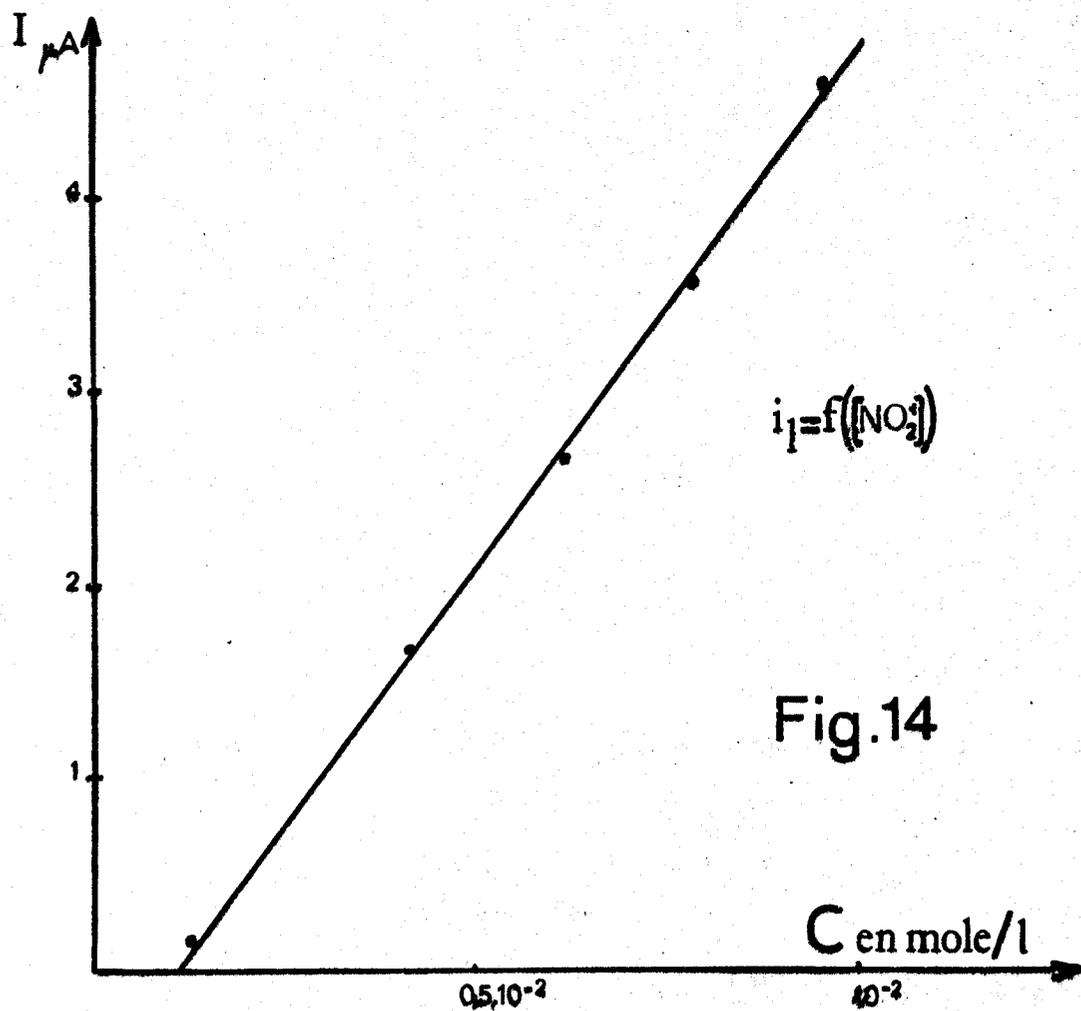


Fig.14

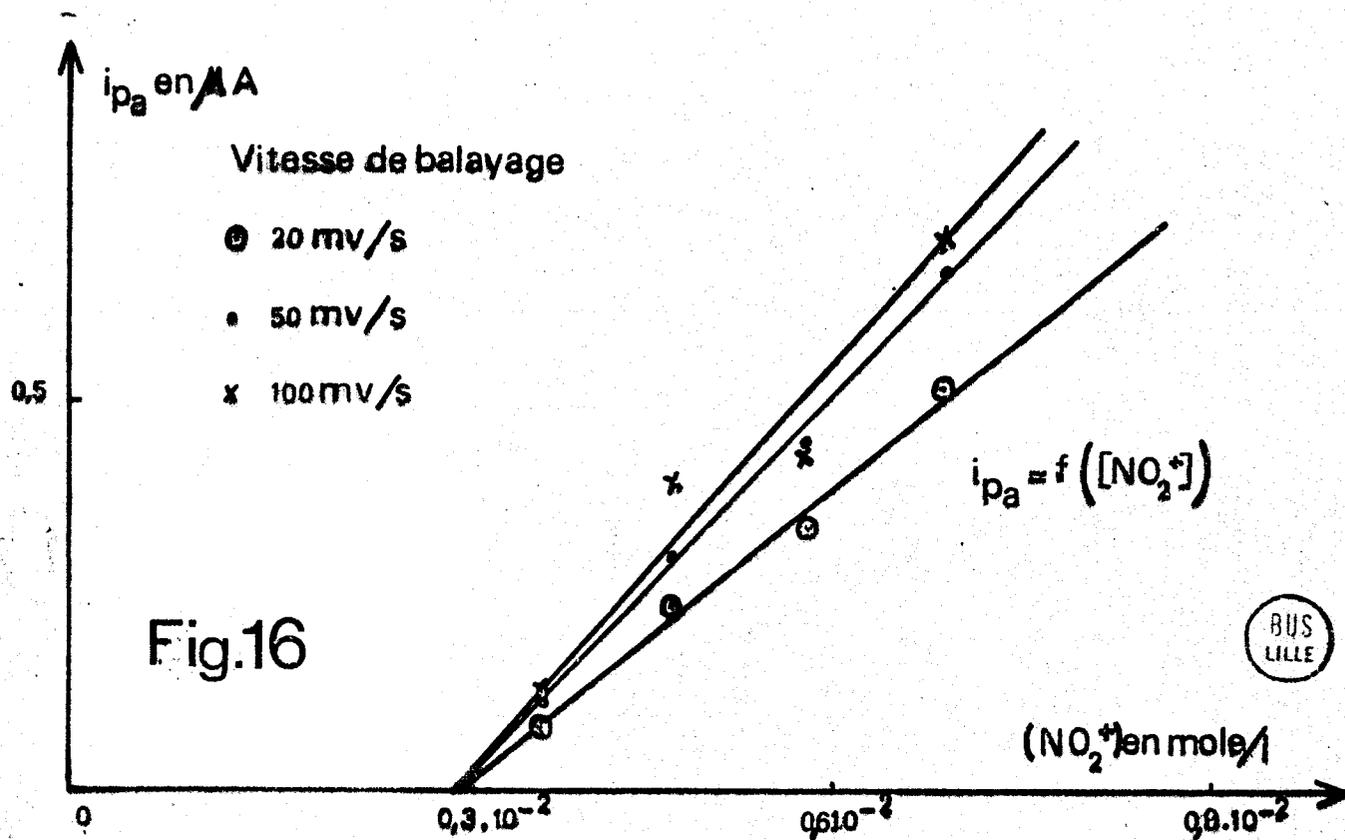
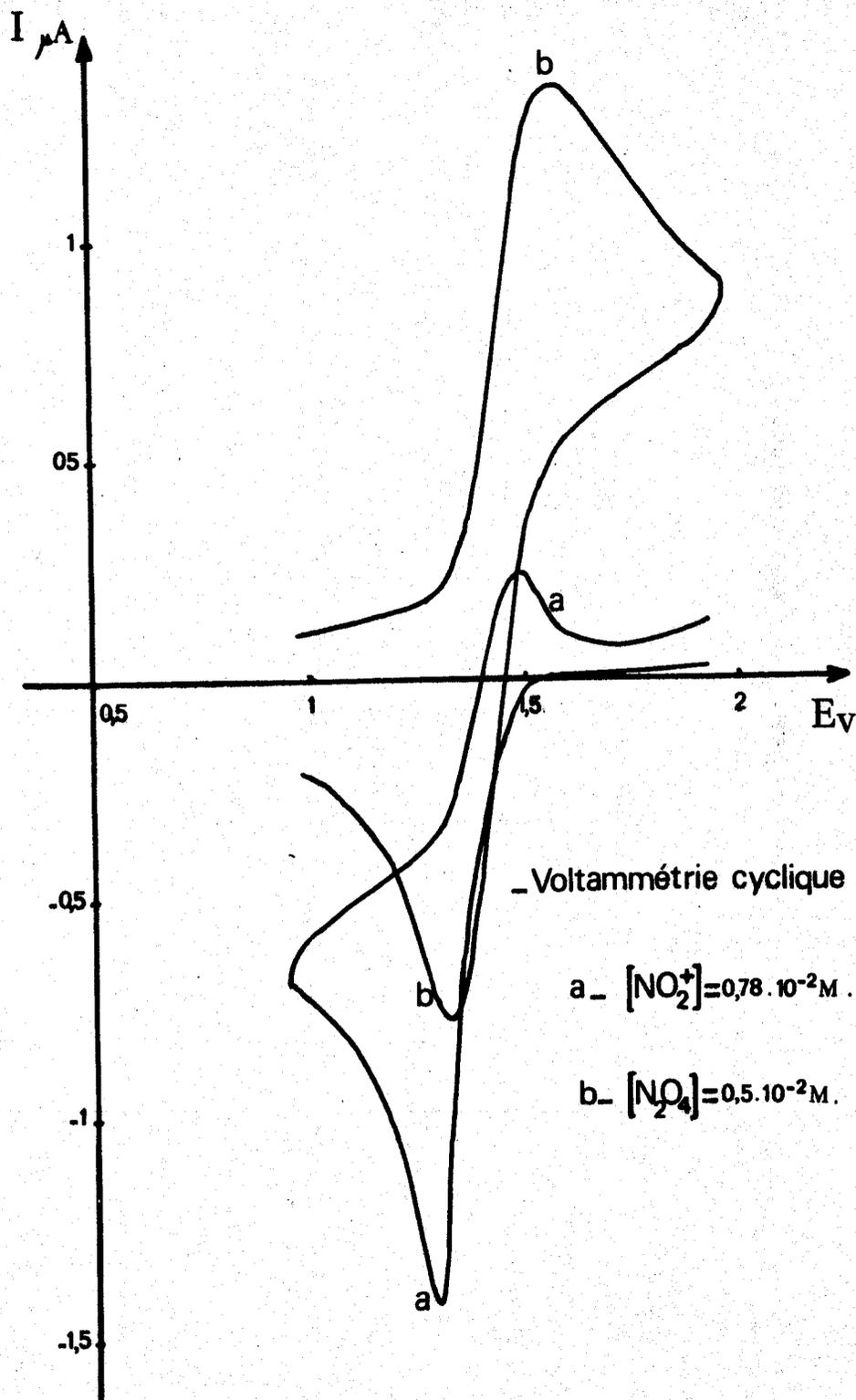


Fig.16

BUS
LILLE



- Voltammétrie cyclique à $1,2\text{V}\cdot\text{mn}^{-1}$. -

a - $[\text{NO}_2^+] = 0,78 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

b - $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Fig.15



La transformée logarithmique relative à la vague A effectuée pour les fortes concentrations en ions NO_2^+ , c'est-à-dire lorsque le système : $2 \text{NO}_2^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ est prédominant, est une droite de pente : 155 mV par unité de logarithme ($\beta = 0,39$)

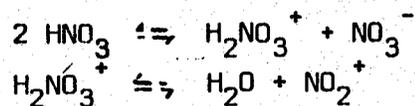
La courbe de voltammétrie cyclique (courbe a de la figure 15) ne présente de pic anodique que lorsque la concentration en NO_2^+ est supérieure à environ trois fois la concentration en eau résiduelle (Fig. 16). Cette courbe est très semblable à celle que l'on obtient lorsque l'on étudie une solution de N_2O_4 dans le sulfolane (courbe b de la figure 15).

II - L'ACIDE NITRIQUE

1) Rappels bibliographiques

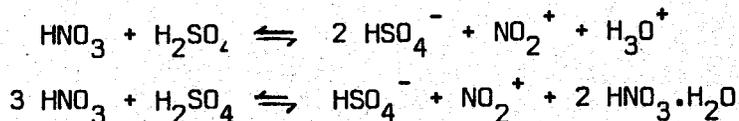
L'étude de HNO_3 dans différents solvants montre qu'il présente :

- des propriétés nitrantes dans HNO_3 pur et en présence d'acide sulfurique dans différents solvants. Le caractère nitrant dépend du pouvoir donneur de l'espèce NO_2^+ . Ainsi dans l'acide nitrique anhydre, la formation de l'ion NO_2^+ s'explique par une autoprotolyse de HNO_3 selon les équilibres chimiques suivants :



Soit globalement : $3 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2 \text{NO}_3^-$ (49)(50)(51)

Dans les mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$, la formation de NO_2^+ est interprétée à l'aide des équilibres suivants :

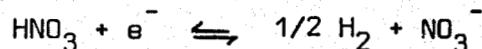


Ce dernier équilibre devient important dans les solutions à fortes concentrations d'acide nitrique. La présence de NO_2^+ est confirmée par spectroscopie Raman (63).

- des propriétés acides qui dépendent de la basicité du solvant. Ainsi dans le sulfolane, solvant dipolaire aprotique, on peut supposer que HNO_3 est un acide faible. En effet, HCl , acide généralement plus fort que HNO_3 , a un pK de 14,5 (7).

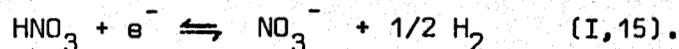
Dans les solvants organiques tels que : l'acide acétique, le nitrométhane et le sulfolane, on dénote l'absence de l'ion NO_2^+ dans les spectres Raman et infra-rouge des solutions d'acide nitrique (55d).

Les études voltampérométriques réalisées sur l'acide nitrique dans l'acétonitrile (4), ont montré que seul intervenait la réduction du proton selon :



2) Etudes voltampérométriques

Les courbes $i = f(E)$ des solutions d'acide nitrique (la méthode de purification de l'acide nitrique est décrite dans l'annexe expérimentale) obtenues avec une électrode tournante à disque de platine poli, présentent une vague cathodique (Fig. 17). Cette dernière a été attribuée au processus électrochimique suivant :



On remarque lors du tracé des courbes $i = f(E)$ que :

- le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de HNO_3 .
- une augmentation de concentration en HNO_3 dans la solution se traduit par un déplacement du potentiel de demi-vague vers les potentiels plus négatifs, comme l'illustre la figure 17. Ceci est en accord avec l'expression du potentiel de demi-vague calculé pour le couple électrochimique (I,15) :

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{\beta F} \log_e \frac{k_{\text{NO}_3^-} \cdot k_{\text{H}_2}^{1/2}}{k_{\text{HNO}_3}} + \frac{RT}{\beta F} \log_e \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{I_1}} =$$

$$E_0 + \frac{RT}{2\beta F} \log_e \frac{2}{(\text{HNO}_3)} \quad (\text{les constantes de diffusion étant}$$

supposées égales).

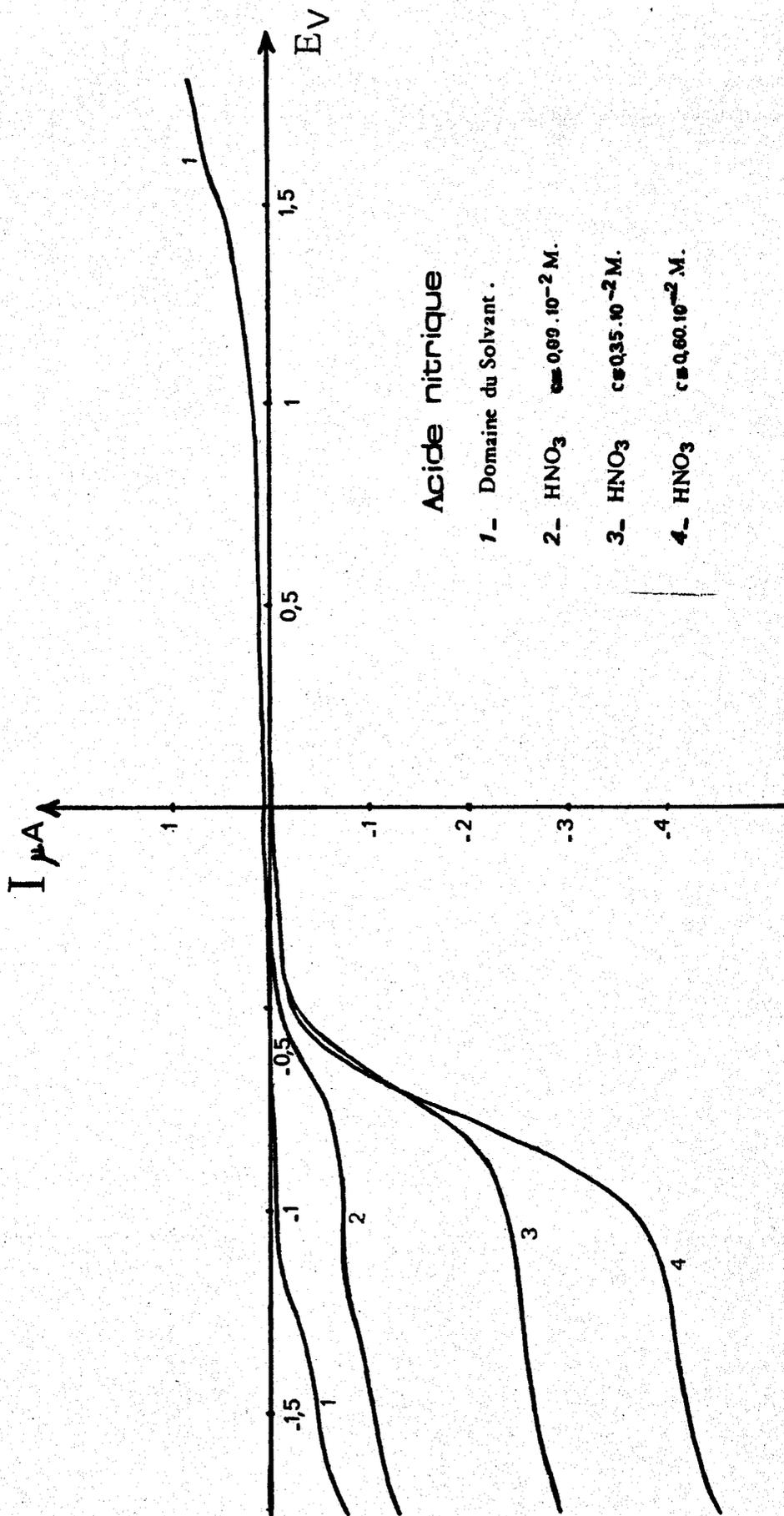


Fig.17



Ainsi pour des concentrations en acide nitrique $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $c = 5,4 \cdot 10^{-3}$ mole/l, nous trouvons respectivement $E_{1/2} = -0,65$ V et $E_{1/2} = -0,71$ V.

Au cours d'une électrolyse (potentiel imposé $E = -1,4$ v), on observe une diminution de la vague cathodique en même temps qu'apparaît une vague d'oxydation dont le potentiel de demi-vague coïncide avec celui de l'espèce NO_3^- . Nous ne détectons pas l'oxydation de l'hydrogène seul ou en présence de nitrate.

On peut imaginer que l'hydrogène, peu soluble, s'élimine de la solution.

Pour la méthode du disque et de l'anneau, en portant le disque à un potentiel où l'espèce HNO_3 est réduite, nous ne détectons pas l'oxydation de l'hydrogène en présence de nitrate, par contre nous observons les réactions séparées correspondant aux propriétés électroactives de chacune des espèces (Fig. 18). En effet, nous enregistrons un palier d'oxydation attribué au nitrate, et un pic d'oxydation correspondant à l'hydrogène. Ce phénomène déjà observé au cours de l'étude en voltammétrie linéaire d'acides protoniques tels que l'acide perchlorique, peut s'expliquer par une adsorption de l'hydrogène sur le platine.

Il convient de signaler que les potentiels de demi-vague dépendent fortement de la nature de l'électrode. Au cours d'une étude avec l'électrode Au, on observe une surtension cathodique supérieure à 200 mV. Ainsi pour des concentrations $c = 1,70 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $c = 3,30 \cdot 10^{-3}$ mole/l, le potentiel de demi-vague de la vague de réduction de l'acide nitrique est égal respectivement à $E_{1/2} = -0,93$ V et $E_{1/2} = -1,00$ V sur électrode Au.

A l'exception du couple NO^+/NO , les systèmes électrochimiques étudiés sur platine se sont révélés peu rapides. Les mêmes comportements ont déjà été observés dans les solvants nitrométhane et acétonitrile (3)(4)(5).

La figure 19 représente les potentiels de demi-vague obtenus pour les différents systèmes étudiés dans le sulfolane, comparés à ceux relevés dans la bibliographie dans les solvants : CH_3NO_2 et CH_3CN . Nous avons pris comme

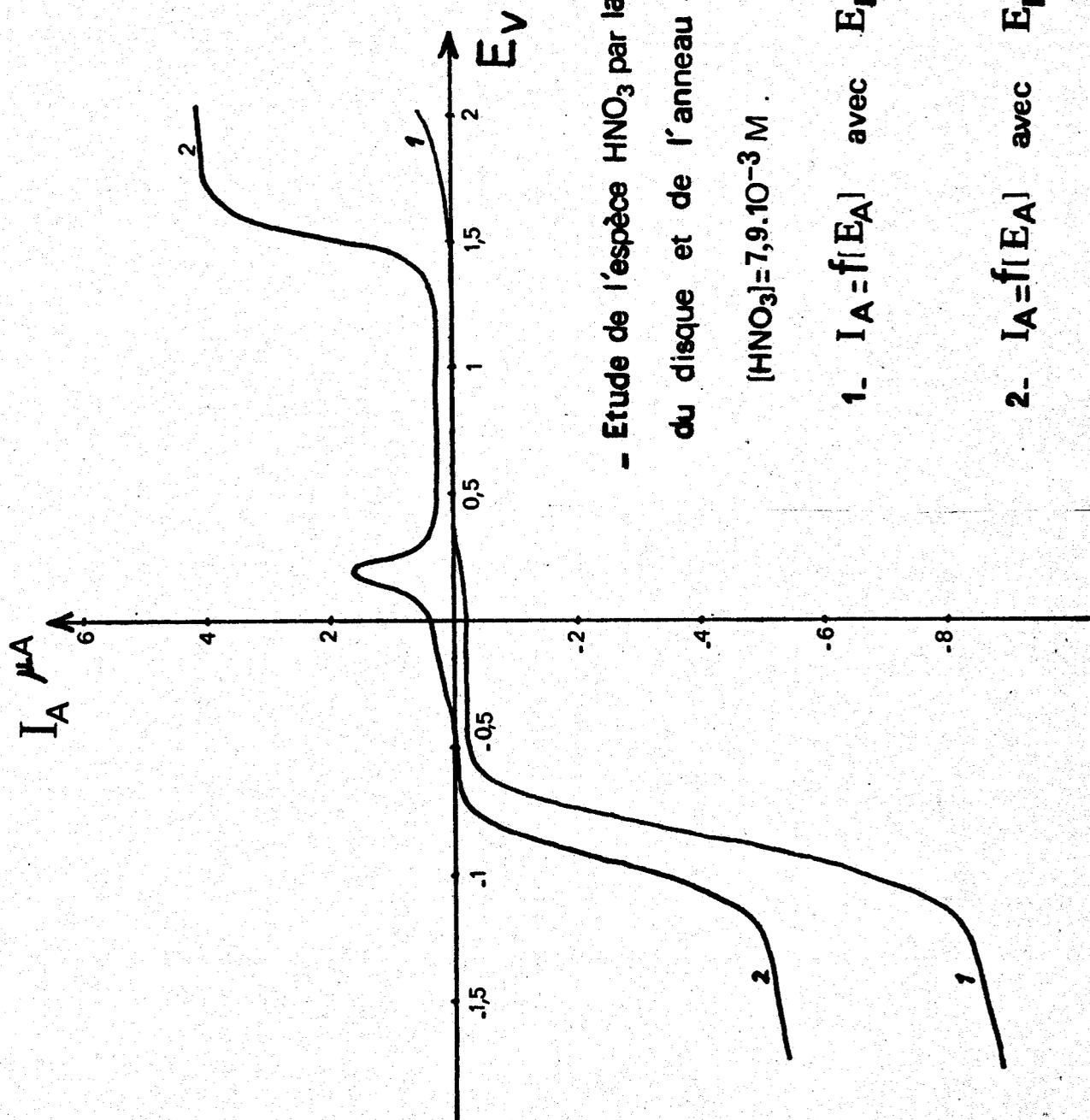


Fig.18

- Etude de l'espèce HNO_3 par la méthode
du disque et de l'anneau -

$[\text{HNO}_3] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

1. $I_A = f[E_A]$ avec $E_D = 525 \text{ mV}$

2. $I_A = f[E_A]$ avec $E_D = -1,275 \text{ V}$

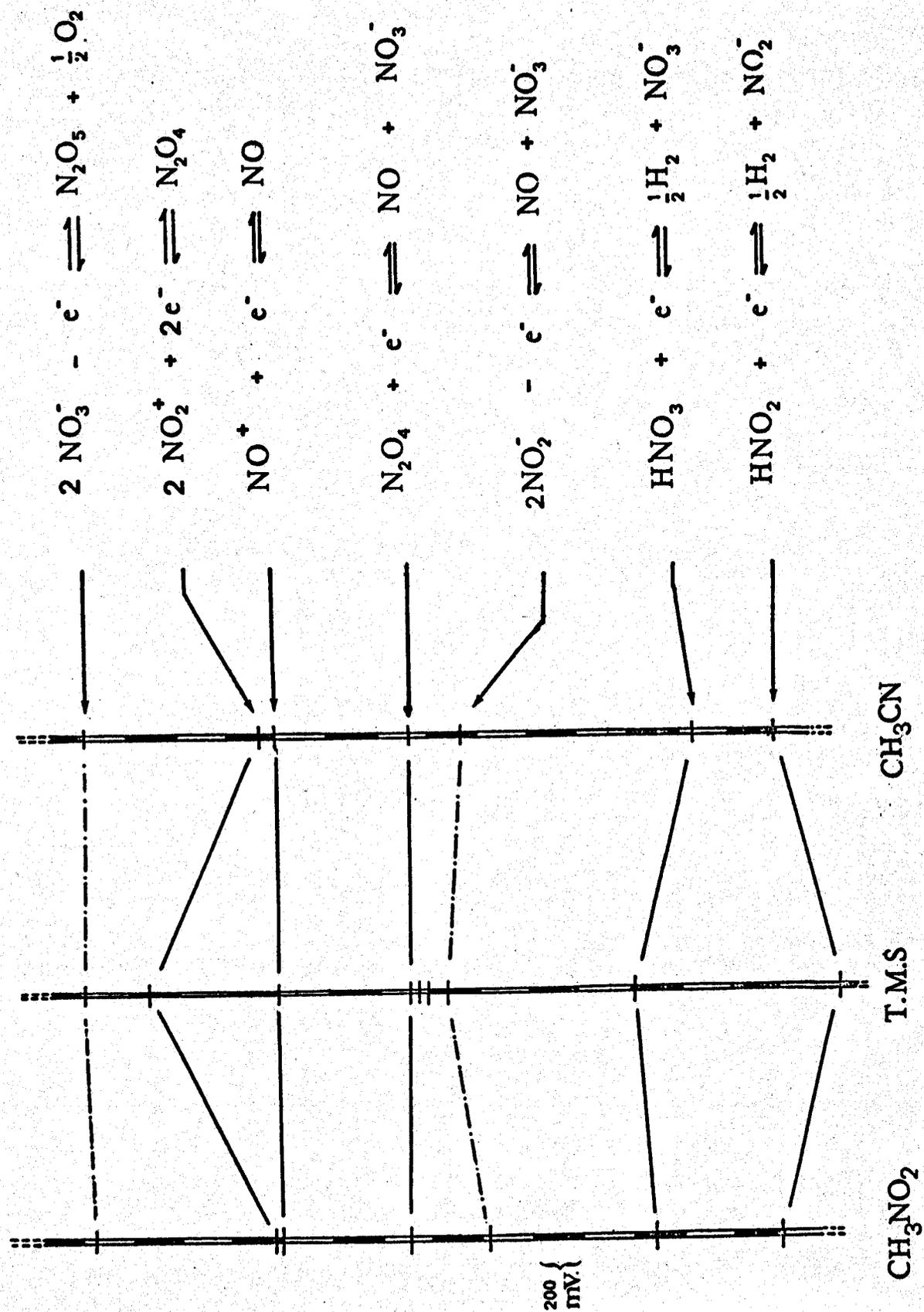


Fig.19



potentiel de référence le potentiel de demi-vague du système NO^+/NO .

La seule différence qui nous paraît notable, entre ces trois solvants, est le caractère oxydant plus marqué de NO_2^+ dans le sulfolane. Ce solvant semble donc adapté d'une part pour l'étude analytique des mélanges NO^+ et NO_2^+ , d'autre part, pour la conception de piles à haute énergie (NO_2^+ étant nettement plus oxydant que NO^+).

Enfin, dans le sulfolane, l'oxydation du nitrite qui s'effectue en deux étapes est d'une interprétation plus aisée que dans CH_3NO_2 et CH_3CN .

Les systèmes étant peu rapides sur électrode de platine, nous avons été amenés à utiliser une voie détournée pour atteindre les constantes de dissociation.

CHAPITRE II

-o-o-o-

- CHAPITRE II -

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES DERIVES CHLOROXYGENES
DE L'AZOTE SUR ELECTRODES INATTAQUABLE ET ATTAQUABLE.

Les résultats acquis à ce jour au laboratoire, sur l'étude des complexes acide de Lewis - Cl^- à l'aide de l'électrode d'argent (7)(64), nous ont incités à étudier le complexe NOCl et NO_2Cl .

A - LE CHLORURE DE NITROSYLE

1) Rappels bibliographiques

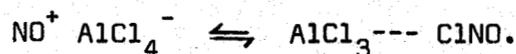
A l'état liquide, la faible conductivité spécifique (65)(66) du chlorure de nitrosyle a été attribuée à une dissociation ionique selon :



Cet équilibre peut être déplacé en présence d'acide, de base ou d'agent complexant. En effet :

- un acide de Lewis tel que AlCl_3 , forme avec NOCl un complexe $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Une comparaison des spectres Raman des complexes $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ et $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ indiquent la présence des ions NO^+ et AlCl_4^- dans le spectre de ce dernier (67).

Cependant la mesure de la constante de force du groupement NO suggère que le composé se trouve dans un état intermédiaire entre sa forme ionique et moléculaire :



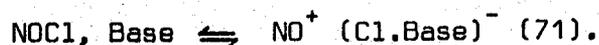
Ce dernier équilibre a également été proposé pour interpréter les études conductimétriques effectuées sur le complexe NOCl, SbCl₅ en solution dans SO₂ liquide (68).

- l'interaction entre NOCl et SO₃ donne lieu à la formation de deux complexes NOCl, SO₃ et NOCl, 2 SO₃ (69)(70). Les études spectroscopiques en infra-rouge dénotent la présence de l'ion NO⁺ (70).

- l'action de bases organiques sur le chlorure de nitrosyle conduit à la formation d'un complexe 1/1 (71) selon :



En solution, les études physico-chimiques réalisées sur ces complexes, révèlent une dissociation ionique de NOCl selon :



- les composés AgClO₄, Ag₂SO₃ (72) et Ag₃PO₄, Ag₄P₂O₇ (73) réagissent avec le chlorure de nitrosyle suivant :



Cette réaction montre donc que le chlorure de nitrosyle est plus dissocié que le chlorure d'argent. L'existence de l'ion nitrosonium a été établie par les études spectroscopiques en infra-rouge (74)(75).

Compte-tenu de la faible dissociation de AgCl par rapport à celle du chlorure de nitrosyle, nous avons pensé utiliser une électrode d'argent recouverte de AgCl afin d'atteindre la constante de dissociation de NOCl.

Avant d'entreprendre l'étude voltammétrique sur électrode Ag, nous avons préféré d'abord étudier le comportement électrochimique de NOCl sur électrode inattaquable (Pt).

2) Etudes voltampérométriques

- Sur électrode inattaquable (platine poli) : les courbes intensité-potential obtenues pour des solutions de chlorure de nitrosyle en milieu (C₂H₅)₄ NClO₄ N/10 sont représentées sur la figure 20.

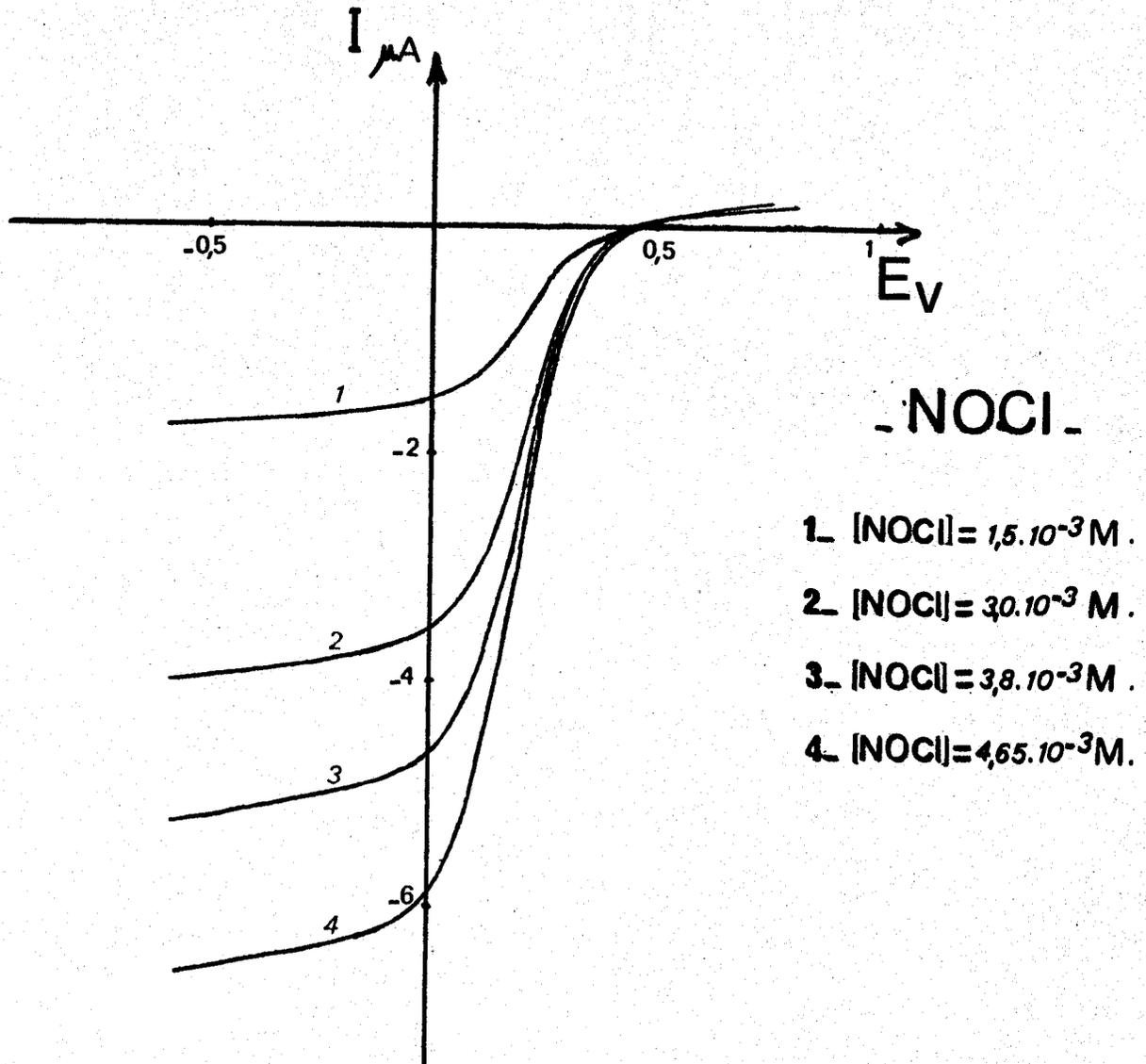


Fig. 20

Lors du tracé des courbes $i = f(E)$, on remarque que :

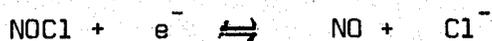
- le système électrochimique est contrôlé par la diffusion (le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration).
- le potentiel de demi-vague varie avec la concentration, ce qui est en accord avec le processus électrochimique considéré. En effet, la relation de Nernst appliquée à ce système pour un courant $i = i_{1/2}$ nous donne la valeur du potentiel de demi-vague :

$$E_{1/2}' = E_0 + \frac{RT}{\beta F} \log_e \frac{k_{NO} \cdot k_{Cl^-}}{k_{NOCl}} + \frac{RT}{\beta F} \log_e \left(\frac{2}{-i_1} \right) =$$

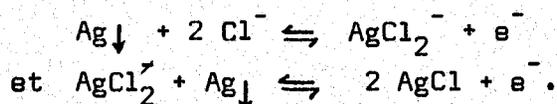
$E_0 + \frac{RT}{\beta F} \log_e \frac{1}{(NOCl)}$ (Les constantes de diffusion étant supposées égales).

L'augmentation de concentration en NOCl se traduit par un déplacement du potentiel de demi-vague vers les potentiels cathodiques. C'est ainsi que pour les concentrations $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mole/l, nous trouvons respectivement $E_{1/2} = + 0,20$ V et $E_{1/2} = + 0,18$ V. La quasi-réversibilité du système est confirmée par l'étude mathématique des courbes $i = f(E)$, en calculant la transformée logarithmique de la vague cathodique $E = f(\log(i - i_1)/i^2)$ (le coefficient de la loi de Nernst est voisin de 100 mV). La réduction de NOCl est donc peu rapide sur électrode de platine. Nous n'avons pu ainsi déterminer avec précision la constante de dissociation de NOCl en NO^+ et Cl^- . Nous avons donc ensuite entrepris l'étude de la réduction de NOCl sur électrode d'argent.

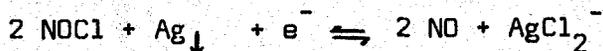
- Sur électrode attaquable (Argent) : la figure 21 (Courbe I_D) représente la courbe intensité - potentiel obtenue pour une solution de NOCl en milieu perchlorate de tétraéthylammonium N/10. Cette courbe a été tracée dans le sens des potentiels croissants. Le système est contrôlé par la diffusion (le courant limite de diffusion étant proportionnel à la concentration). Les deux vagues cathodiques observées peuvent être considérées comme étant la résultante de la réduction effective de NOCl suivant :



et de l'oxydation simultanée de l'argent en présence de chlorure (formé au cours de la réduction de NOCl) selon :



Les courbes sont identiques à celles obtenues par Pierens (7)^x lors de l'étude de l'oxydation de l'argent en présence de chlorure. Globalement, nous pouvons dire que la vague B, correspond à la réduction de NOCl selon :



- Etude de NOCl par la méthode
 du disque et de l'anneau -
 (Disque d'argent et anneau de platine)

$[NOCl] = 0,36 \cdot 10^{-2} M.$

1- $I_D = f(E_D).$

2- $I_A = f(E_D) (E_A = 0,4V).$

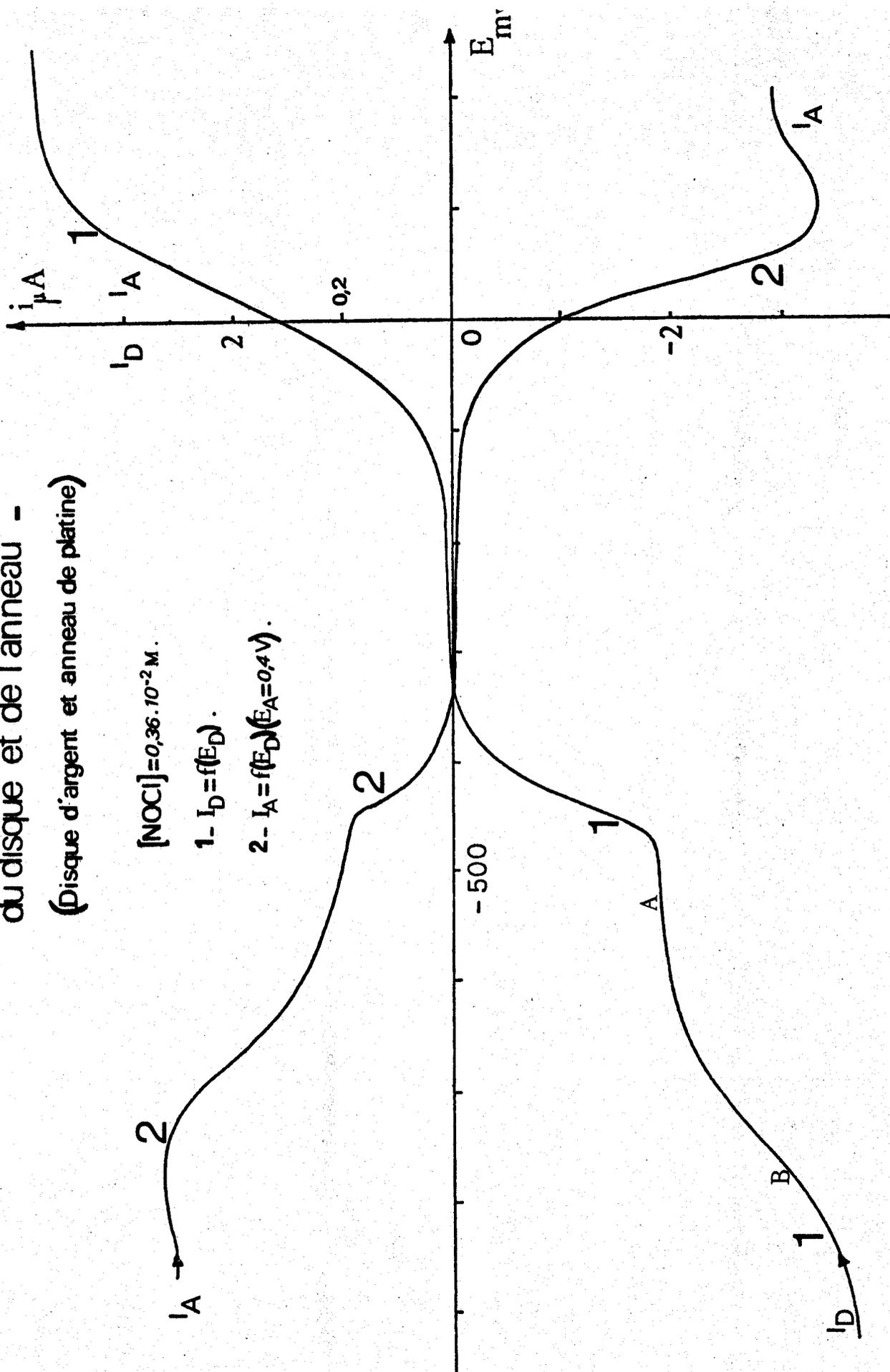
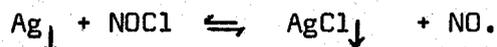
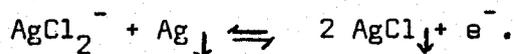
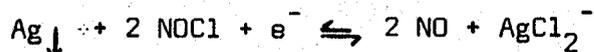


FIG. 21

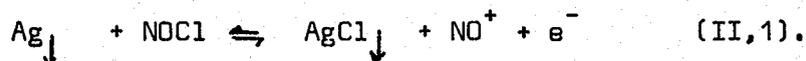
et la vague A :



Cette dernière réaction est donc la résultante des deux réactions électrochimiques simultanées :



Quant à la vague anodique, elle correspond à l'oxydation de l'argent en présence de NOCl selon :

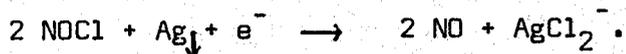


On notera sur la figure 21 que le courant limite de diffusion relatif à cette oxydation est égal en valeur absolue à la somme des courants limites de diffusion des deux vagues cathodiques, ce qui est en accord avec les mécanismes proposés. Le potentiel de demi-vague correspondant à l'équilibre (II,1) ne varie pas en fonction de la concentration, ceci tant que l'on n'observe pas de "passivation" ($E_{1/2} \approx 0,06 \text{ V}$).

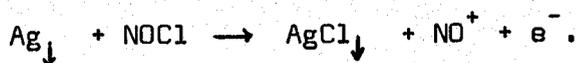
Les mécanismes proposés ont été confirmés par l'étude de ces systèmes à l'électrode tournante à disque et à anneau (disque d'argent et anneau de platine). La courbe I_A de la figure 21 représente la variation du courant d'anneau en fonction du potentiel du disque $I_A = f(E_D)$. L'anneau est placé au potentiel $E_A = 0,4 \text{ V}$. Les vagues sont décrites dans l'ordre des potentiels croissants. La première vague anodique correspond à l'oxydation de NO en présence de Cl^{-} , espèces formées sur le disque au cours de la réaction :



La deuxième vague anodique est attribuée à l'oxydation de NO en présence de AgCl_2^{-} , produits résultant de la réduction de NOCl sur le disque suivant :

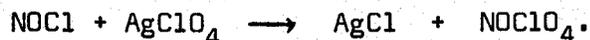


La vague cathodique représente la réduction de NO^{+} , espèce formée sur le disque au cours de l'oxydation de l'argent en présence de NOCl suivant :

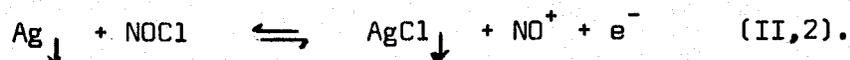


3) Etude potentiométrique à courant nul

Ayant vérifié, par conductimétrie, que le chlorure de tétraéthylammonium et les perchlorates d'argent et de nitrosyle sont des électrolytes forts dans le sulfolane, nous avons entrepris l'étude des réactions suivantes :



L'équation de Nernst appliquée au couple électrochimique :



donne

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(\text{NO}^+)}{(\text{NOCl})} + 0,06 \log f_{\pm} \quad (\text{en tenant compte du coefficient d'activité}).$$

En posant : $C_0 = (\text{NOCl})$ initial.

$x =$ fraction ajoutée en perchlorate d'argent.

l'équation générale établie précédemment et appliquée au dosage potentiométrique d'une solution de chlorure de nitrosyle par une solution de perchlorate d'argent devient :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{x C_0}{(1-x) C_0} + 0,06 \log f_{\pm}.$$

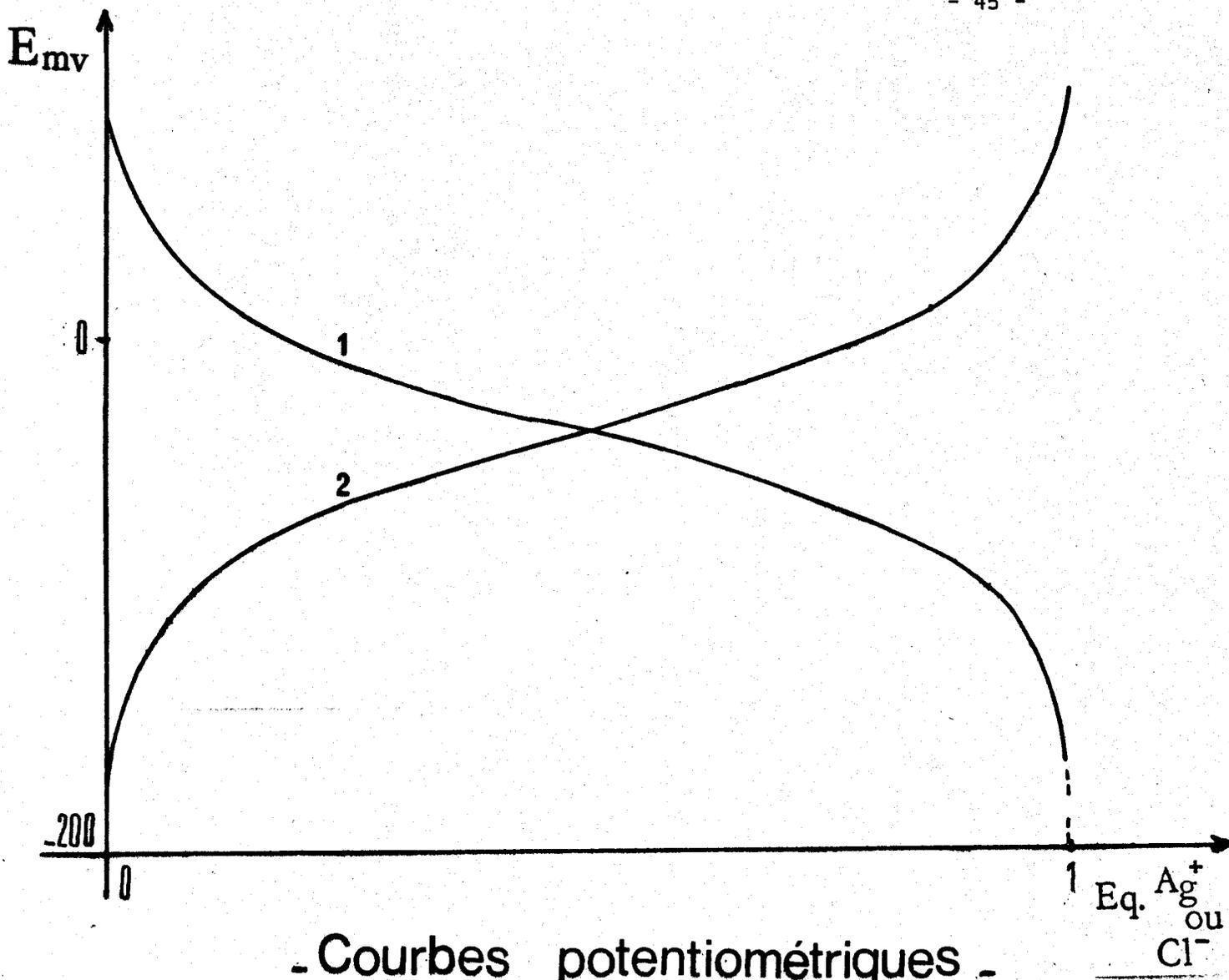
De même, pour le dosage d'une solution de perchlorate de nitrosyle par une solution de chlorure de tétraéthylammonium, nous avons l'expression suivante :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(1-x') C_0'}{x' C_0'} + 0,06 \log f_{\pm}.$$

avec $C_0' = (\text{NO}^+)$ initial.

$x' =$ fraction de chlorure de tétraéthylammonium ajoutée.

Les courbes potentiométriques obtenues sont représentées sur la figure 22. La transformée logarithmique de ces courbes confirme la réversibilité du système électrochimique mis en jeu. En effet, le coefficient moyen de Nernst est trouvé égal à 60 ± 2 mV par unité de logarithme.



- Courbes potentiométriques -

Electrode Ag / AgCl

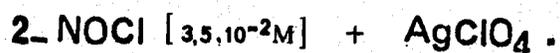
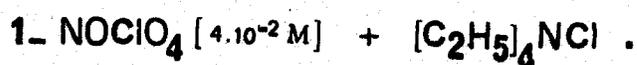


Fig.22

Le potentiel normal du système (II,2) est égal à $E_0 = -22 \pm 3 \text{ mV}$.
Remarquons le faible écart observé entre cette valeur et celle du potentiel de demi-vague tirée des courbes $1 = f(E)$, $E_{1/2} = 0,06 \text{ V}$. La relation de Nernst exprimant E en fonction de i donne, pour $i = i_{1/2}$, le potentiel de demi-vague du système considéré :

$$E_{1/2} = E_0 + 0,06 \log \frac{k_{\text{NOCl}}}{k_{\text{NO}^+}} \quad \text{avec } k_{\text{NOCl}} \text{ et } k_{\text{NO}^+} \text{ les constantes de diffusion de NOCl et NO}^+.$$

D'après cette équation, l'écart trouvé entre $E_{1/2}$ et E_0 est probablement dû aux valeurs différentes des constantes de diffusion des espèces NOCl et NO^+ .

Connaissant la valeur de potentiel normal du système Ag^+/Ag : $E_0 = 373 \text{ mV}$ (76), du produit de solubilité de AgCl ($p = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mole}^2 \cdot \text{l}^{-2}$) (7), nous avons calculé la constante de dissociation de NOCl ramenée à force ionique nulle : $\text{NOCl} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{Cl}^-$.

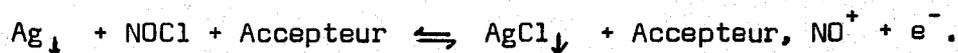
Sachant que :

$$E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_0 + 0,06 \log \frac{k_{\text{NOCl}}}{p}$$

nous trouvons :

$$k_{\text{NOCl}} = \frac{(\text{NO}^+) (\text{Cl}^-)}{(\text{NOCl})} = 10^{-11,8 \pm 0,2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}.$$

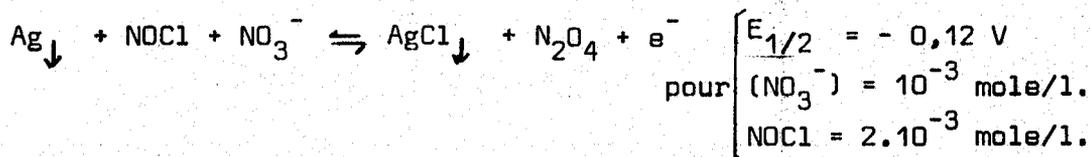
Le chlorure de nitrosyle est donc faiblement dissocié. L'étude des systèmes :



devrait permettre la détermination des constantes de dissociation de sels de nitrosyle plus dissociés, par exemple N_2O_4 .

Au cours de l'étude des courbes $i = f(E)$ (électrode indicatrice d'argent) des solutions de NOCl, l'addition de nitrate donne lieu à une vague A proportionnelle à la concentration de nitrate ajoutée (fig. 23).

La vague anodique A correspond à l'oxydation de l'argent en présence de NOCl et NO_3^- suivant :



Cette vague est suivie de l'oxydation de l'argent en présence de NOCl en excès par rapport au nitrate (vague B).

L'analyse mathématique montre que le système est rapide. Il est donc possible de suivre, avec une électrode d'argent recouverte de AgCl, le dosage par une solution de chlorure, de complexes de NO^+ plus dissocié que NOCl. L'étude du complexe N_2O_4 sera traitée dans le chapitre suivant.

- Etude en courbes $i=f[E]$ des mélanges
 $\text{NOCl} + \text{NO}_3^-$ (Electrode Ag) -

1- $[\text{NOCl}] = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

2- $[\text{NO}_3^-] = 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

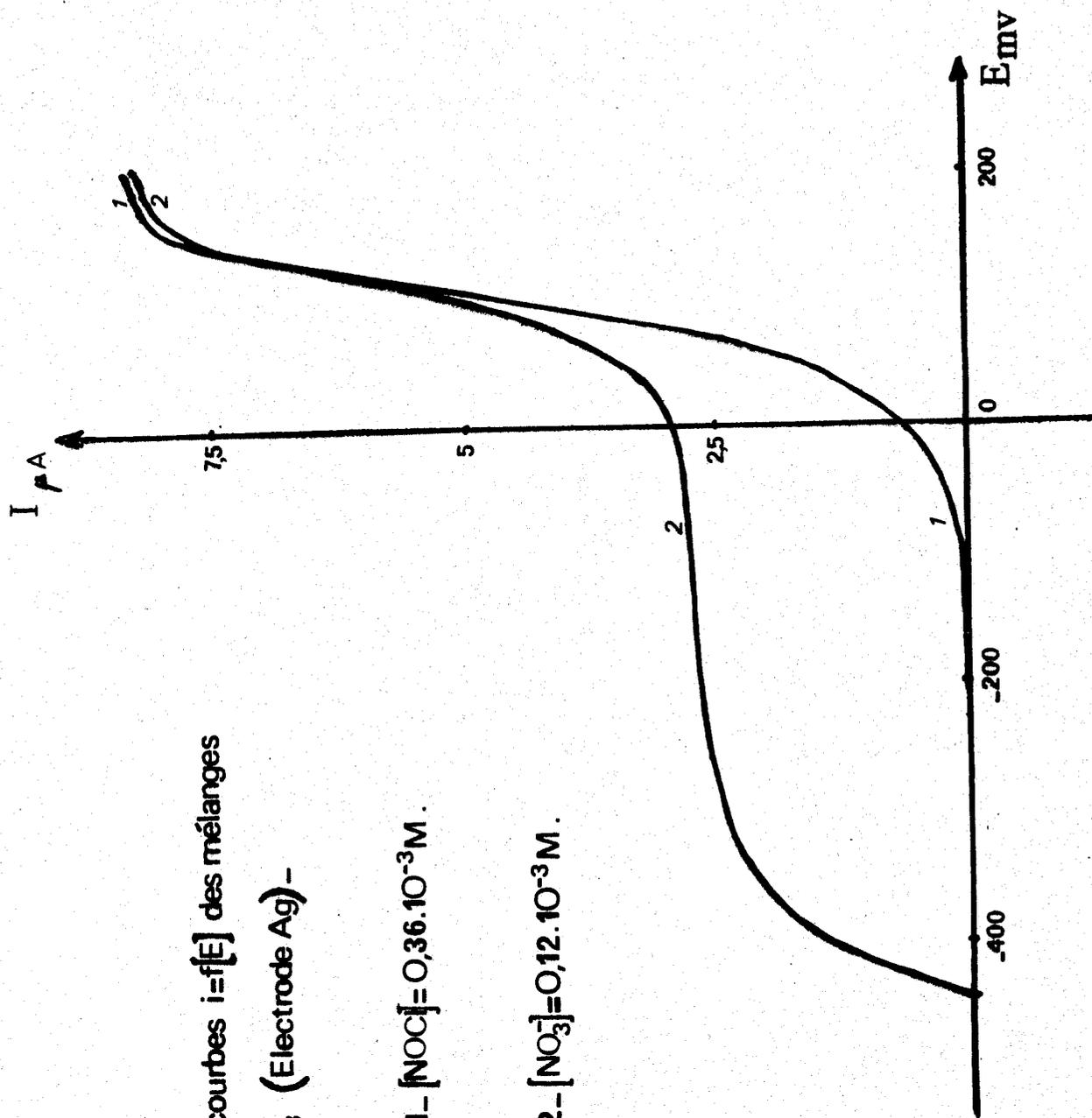
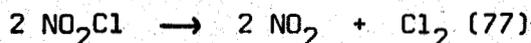


Fig.23

B - LE CHLORURE DE NITRYLE

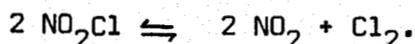
1) Rappels bibliographiques

A l'état gazeux, le chlorure de nitryle se décompose thermiquement selon :

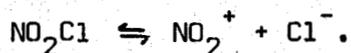


Une étude effectuée à température ambiante a montré que la cinétique de décomposition de NO_2Cl est lente (78), le changement de coloration au cours du temps a été attribué à la formation du dioxyde d'azote.

Ogg et Wilson (79) signalent la réactivité lente du dioxyde d'azote sur le chlore conduisant à la formation partielle de NO_2Cl . Ces études (77) (79) suggèrent pour NO_2Cl en phase gazeuse un équilibre chimique :

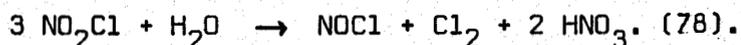


En solution, les études cryoscopiques et conductimétriques (80)(81) dans l'acide disulfurique sont en accord avec une dissociation ionique de l'espèce NO_2Cl suivant :



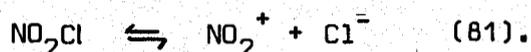
Ceci est confirmé par les spectres Raman et infra-rouge effectués sur ces solutions où l'on détecte, en effet, les bandes de l'ion nitronium (81).

Le comportement chimique du chlorure de nitryle dépend beaucoup de la polarité du solvant. Les solutions de NO_2Cl dans un solvant polaire tels que l'acide acétique, l'acétonitrile, le nitrométhane sont jaunes. Cette coloration a été attribuée aux composés Cl_2 et NOCl formés au cours de l'hydrolyse partielle de NO_2Cl causée par la présence d'eau résiduelle dans le solvant :



Dans un solvant peu polaire comme le benzène, le tétrachlorure de carbone ou l'acétate d'éthyle, les solutions de NO_2Cl sont incolores (78). Dans ce cas, cette absence de coloration est due à la faible solubilité de l'eau dans ces solvants.

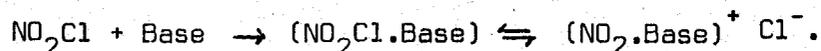
Notons que le chlorure de nitryle a été utilisé dans de nombreuses réactions de nitration comme agent nitrant faible (55a) (82 à 85). Ceci est certainement en relation avec la dissociation ionique de NO_2Cl en solution, réaction au cours de laquelle on libère l'ion nitronium :



Le caractère nitrant du chlorure de nitryle peut être augmenté en ajoutant un acide de Lewis :

- SO_3 additionné à NO_2Cl conduit à un complexe 1/1 : $\text{NO}_2^+ \cdot \text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ (69).
- Les acides de Lewis SbCl_5 et BCl_3 réagissent avec la molécule NO_2Cl pour donner des complexes 1/1 : $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ et $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot \text{BCl}_3$ (81).
Les études conductimétriques et spectroscopiques infra-rouge mettent en évidence l'état ionique de ces complexes : $\text{NO}_2^+ (\text{SbCl}_6)^-$ et $\text{NO}_2^+ (\text{BCl}_4)^-$ (81).

Les bases organiques azotées et oxygénées telles que : pyridine, α picoline, quinoline, piperidine, diéthylamine, triéthylamine, morpholine, éthylène diamine, D.M.S.O. et urée donnent des complexes 1/1, 2/1 ou 1/2 avec NO_2Cl dans l'acétonitrile (81). Les études conductimétriques de ces complexes dénotent leur état ionique en solution. La spectroscopie infra-rouge permet la détection de l'espèce ionique NO_2^+ complexée, certainement formée à partir du schéma réactionnel :



Les auteurs s'accordent à penser que la molécule NO_2Cl est à la fois agent nitrant et chlorurant au cours de la nitration de noyaux aromatiques (82)(86).

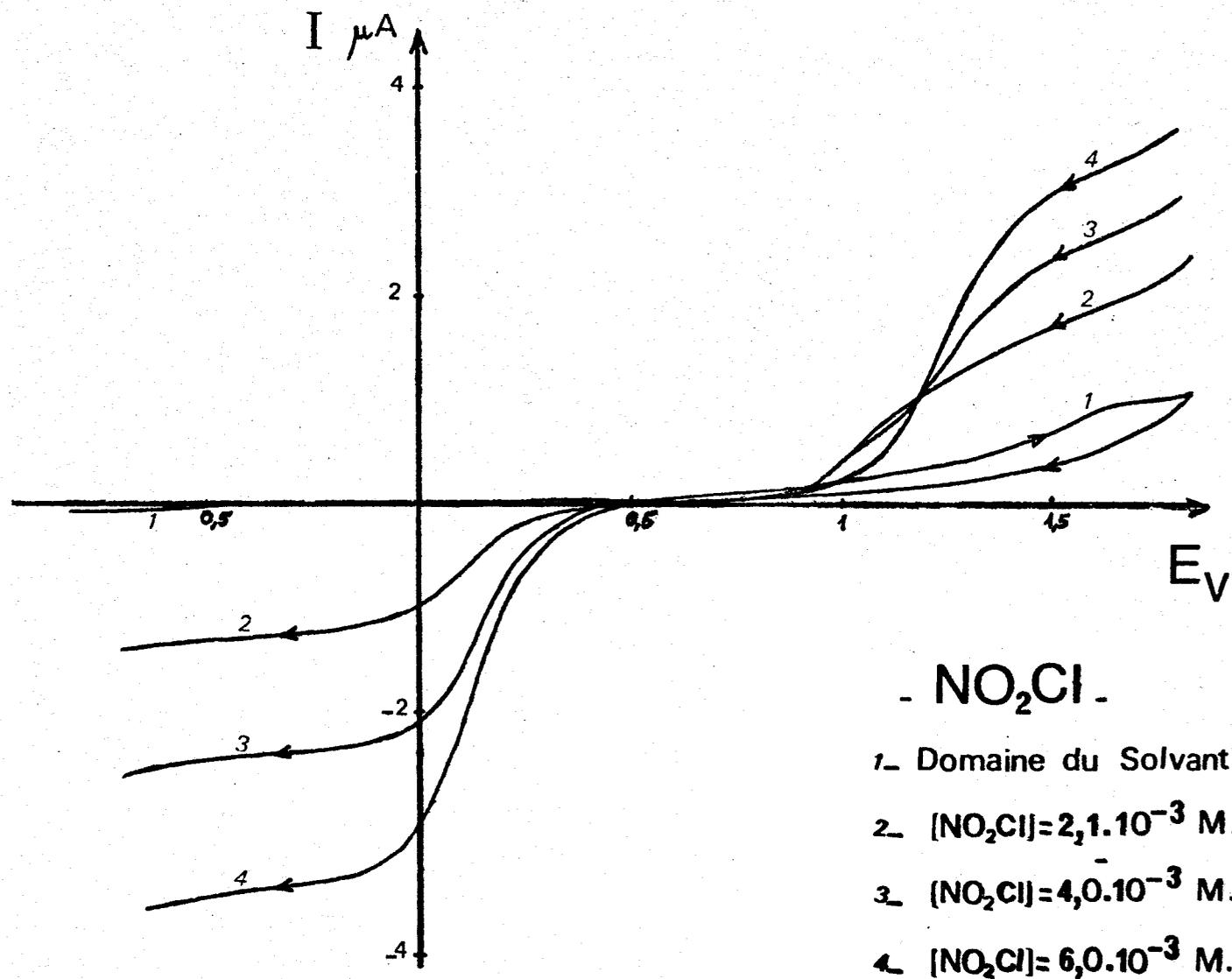
La présence d'acides de Lewis tels que : TiCl_4 , HF, AlCl_3 (55a) (84) et AgBF_4 (85) avec le chlorure de nitryle en solution dans un solvant organique comme le nitrométhane, le sulfolane, le disulfure de carbone, a permis la nitration de composés organiques. Cependant, on obtient des sous-produits chlorurés formés en raison de la présence de chlore dans les solutions de NO_2Cl (Le chlore est produit au cours de la décomposition de NO_2Cl). La réaction de NO_2Cl avec AgBF_4 montre donc que le chlorure de nitryle est plus dissocié que AgCl . L'utilisation de l'électrode d'argent devrait donc, comme dans le cas de NOCl , conduire à la constante de dissociation de NO_2Cl .

2) Etudes voltampérométriques sur électrode inattaquable (platine poli)

Les courbes $i = f(E)$ de solutions de NO_2Cl en présence d'électrolyte indifférent $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ N/10, sont représentées sur la figure 24. Le système électrochimique proposé pour expliquer la réduction du chlorure de



Fig. 24



nitryle est :



Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration, le système est donc contrôlé par la diffusion.

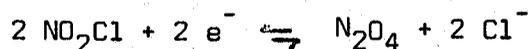
Le potentiel de demi-vague varie avec la concentration ceci est en accord avec l'équilibre proposé ci-dessus, compte-tenu de l'équation établie à partir de la relation de Nernst donnant l'expression du potentiel de demi-vague :

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{3\beta F} \text{Log}_e \frac{k_{\text{NO}} \cdot k_{\text{NO}_3^-} \cdot k_{\text{Cl}^-}^2}{k_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2} + \frac{RT}{3\beta F} \text{Log}_e \left(\frac{2}{i_1} \right)^2 \approx$$

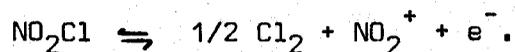
$$E_0 + \frac{RT}{3\beta F} \text{Log}_e \left(\frac{2}{(\text{NO}_2\text{Cl})} \right) \quad (\text{Les constantes de diffusion des espèces}$$

NO , NO_3^- , Cl^- et NO_2Cl étant supposées égales).

Ainsi pour les concentrations : $C_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $C_2 = 5,95 \cdot 10^{-3}$ mole/l nous trouvons respectivement $E_{1/2} = 0,14$ V et $E_{1/2} = 0,12$ V. La vague cathodique est en réalité la superposition de plusieurs réactions :



La réduction de NO_2Cl s'effectue donc par un mécanisme E.C.E.. La vague anodique correspond à l'oxydation de NO_2Cl selon :

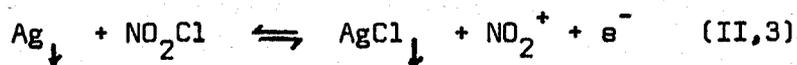


Une coulommétrie à potentiel imposé, en se plaçant sur le palier de réduction de NO_2Cl , confirme le système électrochimique proposé. En effet, après élimination de NO par dégazage, le chlorure et le nitrate ont été caractérisés par la voltammétrie linéaire.

L'étude voltammétrique montre que l'argent est oxydé par le chlorure de nitryle. Nous utiliserons donc une électrode d'argent soigneusement recouverte de AgCl .

3) Etude potentiométrique à courant nul

Sur électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent, nous avons entrepris l'étude du couple électrochimique :



Au cours du dosage de solutions de chlorure de nitryle par une solution de perchlorate d'argent, nous avons remarqué que les courbes potentiométriques ne présentaient pas de saut notable à l'équivalence, ce qui laisse supposer que les chlorures d'argent et de nitryle ont des constantes de dissociation très proches.

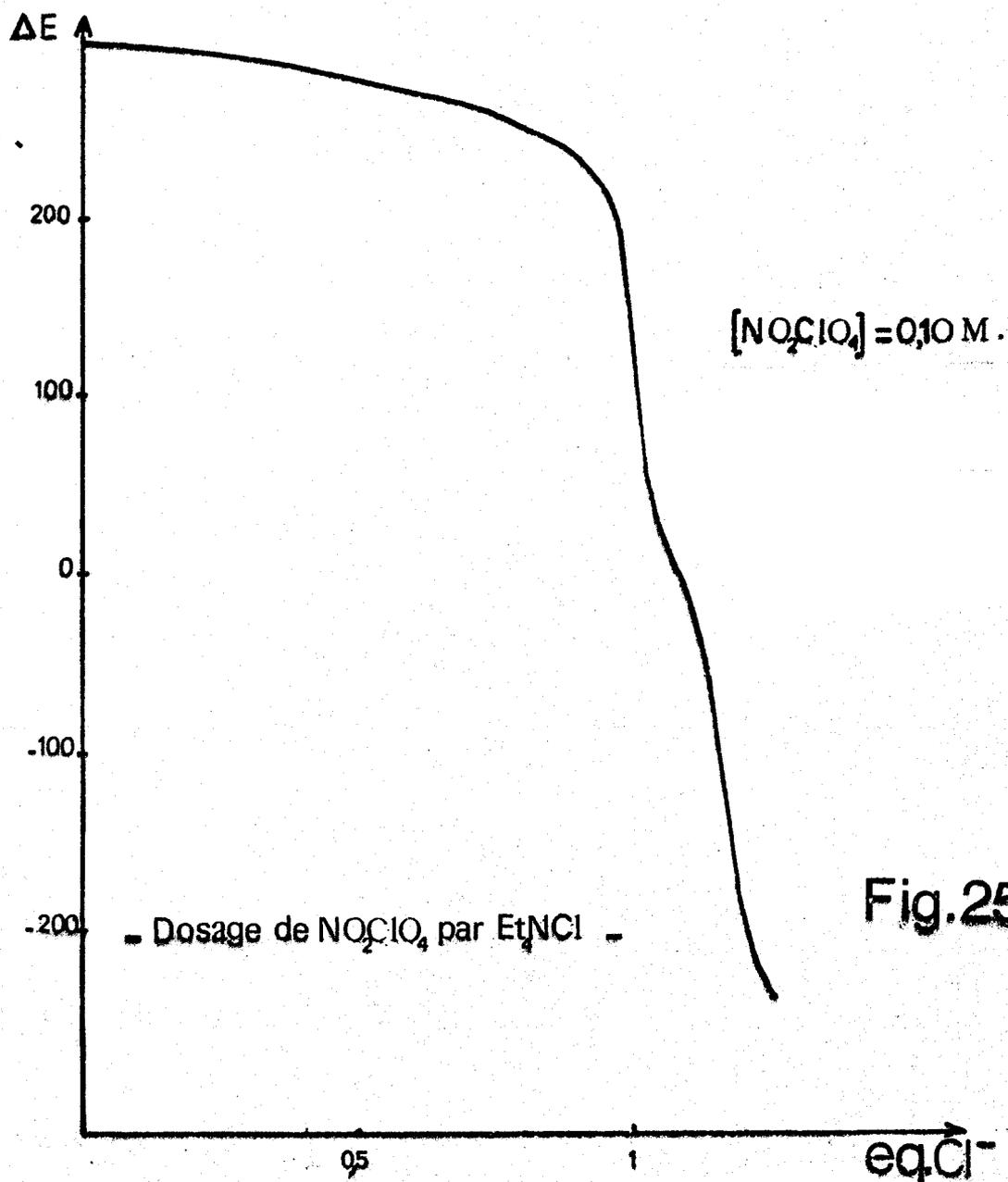
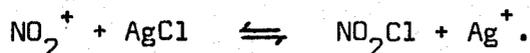


Fig.25

Nous avons alors étudié la réaction :



En raison des valeurs très voisines des constantes de dissociation de AgCl et de NO₂Cl, il faut en plus tenir compte de l'équilibre :



L'équation de Nernst appliquée au couple électrochimique (II,3) donne :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(\text{NO}_2^+)}{(\text{NO}_2\text{Cl})}.$$

En posant la concentration de perchlorate de nitryle égale à C₀ et la fraction en ion chlorure ajoutés égale à x, les équations de neutralité électrique et du bilan de matière sur l'azote s'écrivent respectivement :

$$(\text{ClO}_4^-) + (\text{Cl}^-) = (\text{Ag}^+) + (\text{NO}_2^+) + (\text{Et}_4\text{N}^+).$$

$$C_0 = (\text{NO}_2^+) + (\text{NO}_2\text{Cl})$$

En négligeant (Cl⁻) puisque NO₂Cl est peu dissocié dans le sulfolane, on obtient :

$$(\text{NO}_2^+) = C_0 (1 - x) - (\text{Ag}^+).$$

$$(\text{NO}_2\text{Cl}) = x C_0 + (\text{Ag}^+).$$

En posant :

$$K = \frac{(\text{NO}_2^+)}{(\text{Ag}^+)(\text{NO}_2\text{Cl})} = \frac{C_0 (1 - x) - (\text{Ag}^+)}{(\text{Ag}^+) (x C_0 + (\text{Ag}^+))}$$

il vient :

$$K (\text{Ag}^+)^2 + (\text{Ag}^+) (Kx C_0 + 1) - C_0 (1 - x) = 0.$$

soit $(\text{Ag}^+) = \frac{-Kx \cdot C_0 + 1 + \sqrt{\Delta}}{2 K}$ avec $\Delta = (Kx C_0 - 1)^2 + 4 K C_0$. (II,4).

Par ailleurs, le potentiel pris par l'électrode d'argent peut encore s'exprimer par :

$$E = E_0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log (\text{Ag}^+)$$

En remplaçant (Ag⁺) par son expression (II,4), on obtient :

$$E = E_0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{- (Kx C_0 + 1) + \sqrt{\Delta}}{2 K} \right).$$

Le traitement mathématique des courbes obtenues a été effectué par affinement selon la méthode des moindres carrés. Les paramètres affinés sont simultanément le coefficient de la loi de Nernst et K.

On trouve $K = 2,7 \cdot 10^{+0,8}$ mole/l.

Comme $K = \frac{(\text{NO}_2^+)}{(\text{Ag}^+)(\text{NO}_2\text{Cl})} = \frac{K_{\text{NO}_2\text{Cl}}}{P_{\text{AgCl}}}$, on trouve en prenant pour valeur de produit de solubilité de AgCl : $3,7 \cdot 10^{-19}$ mole²l⁻² (7), une valeur de la constante de dissociation de NO₂Cl égale à :

$$K_{\text{NO}_2\text{Cl}} = \frac{(\text{NO}_2^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NO}_2\text{Cl})} = 10^{-17,2 \pm 0,4} \text{ mole.l}^{-1}.$$

Ce résultat montre que NO₂Cl, est beaucoup moins dissocié que NOCl, et qu'il est donc possible de doser des mélanges de sels de nitryle et nitrosyle par le chlorure.

La courbe relative au dosage de NO₂ClO₄ par le chlorure est reportée sur la figure 25.

CHAPTRE III

-o-o-o-

- CHAPITRE III -

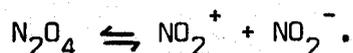
APPLICATIONS

Si dans le chapitre I, nous avons montré que les composés oxygénés de l'azote sont plus oxydants que les sels d'argent, nous avons vu au chapitre II que l'électrode d'argent recouverte de AgCl est inerte et indicatrice des ions NO^+ et NO_2^+ . Il était intéressant d'utiliser cette propriété à la détermination de la constante de dissociation de N_2O_4 et à l'analyse des solutions de N_2O_4 en présence ou non d'acide nitrique.

Nous avons enfin, malgré la quasi-réversibilité ou l'irréversibilité des systèmes étudiés sur électrode de platine, montré que les résultats obtenus sur platine et sur argent étaient cohérents.

A - ETUDE DES SOLUTIONS DE N_2O_4 DANS LE SULFOLANE

Dans cette étude, nous ne tiendrons pas compte de la dissociation de N_2O_4 selon :

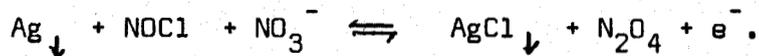


Une telle dissociation, si elle existe, ne peut être que très faible en raison du fort pouvoir oxydant de NO_2^+ et du caractère réducteur marqué du nitrite dans ce solvant. En effet, l'étude en courbes intensité - potentiel précédemment évoquée, montre que les potentiels de demi-vague (électrode indicatrice en platine poli) des systèmes électrochimiques faisant intervenir ces deux entités chimiques sont séparés par plus de 1 Volt dans le sulfolane. On peut donc admettre que la seule dissociation ionique de N_2O_4 dans le sulfolane est : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ (III, 1).

Notons que N_2O_4 peut également donner lieu à la dissociation homolytique : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$. Mais cette dissociation est supposée négligeable dans le sulfolane pour les raisons évoquées au chapitre I (p.17).

Nous avons montré précédemment que l'électrode d'argent recouverte de AgCl est indicatrice du rapport $(NO^+)/ (NOCl)$. Il est donc possible de suivre avec une telle électrode le dosage, par une solution de chlorure, de complexes de NO^+ plus dissociés que NOCl.

Dans le cas de N_2O_4 , le couple électrochimique étudié est donc :

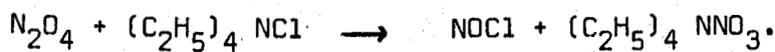


L'équation de Nernst appliquée à ce système donne :

$$E = E_o + 0,06 \log \frac{(N_2O_4)}{(NOCl)(NO_3^-)} - 0,06 \log f_{\pm}$$

(en tenant compte du coefficient d'activité).

Si l'on dose N_2O_4 par $(C_2H_5)_4 NCl$ suivant



Et en posant :

$$C_o = (N_2O_4) \text{ initial}$$

x = fraction ajoutée en chlorure de tétraéthylammonium,

l'équation générale de Nernst appliquée au dosage potentiométrique d'une solution de N_2O_4 par une solution de chlorure de tétraéthylammonium devient :

$$E = E_o + 0,06 \log \frac{(1-x) C_o}{(x C_o)^2} - 0,06 \log f_{\pm}.$$

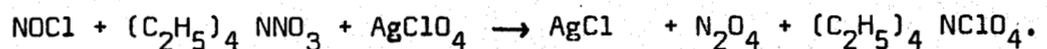
De même, en posant :

$$C_o = (NOCl) \text{ initial.}$$

$$C_o' = (NO_3^-) \text{ initial.}$$

x = fraction ajoutée en perchlorate d'argent.

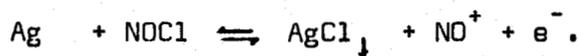
l'équation générale de Nernst appliquée au dosage potentiométrique d'une solution de chlorure de nitrosyle, en présence d'un excès de nitrate de tétraéthylammonium, par une solution de perchlorate d'argent selon :



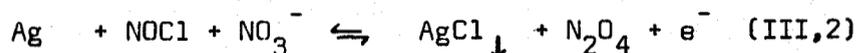
devient :

$$E = E_o + 0,06 \log \frac{x C_o}{(1-x) C_o (C_o' - x C_o)} - 0,06 \log f_{\pm}.$$

La figure 26 (courbes 3 et 4) représente les courbes potentiométriques obtenues lors de ces réactions. Sur la même figure, sont illustrées les courbes potentiométriques relatives au couple électrochimique :



Il est nécessaire que le dépôt de chlorure d'argent recouvre entièrement l'électrode pour éviter son attaque par N_2O_4 . L'étude mathématique de ces courbes montre que l'influence de la dissociation homolytique de N_2O_4 est quasi-négligeable, (si l'on prend pour constante de dissociation celle calculée dans l'acétonitrile à 30°C) et que le système :



est rapide à cette électrode. En effet, en traçant E en fonction de $\log \frac{x\text{C}_o}{(1-x)\text{C}_o(\text{C}_o' - x\text{C}_o)}$ le coefficient de la loi de Nernst, c'est-à-dire la pente de la droite, est égale à 62 ± 3 mV par unité de logarithme (l'écart-type sur les droites de régression est dans tous les essais inférieur à 1 mV).

Le potentiel normal du système (III,2) est égal à $E_o = -456 \pm 2$ mV.

Sachant que :

$$E_o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_o + 0,06 \log \frac{K_{\text{NOCl}}}{K_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_{\text{AgCl}}} - 0,06 \log f_{\pm}$$

et connaissant la valeur de ce potentiel ($E_o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 373$ mV), ainsi que le produit de solubilité de AgCl dans le sulfolane ($3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mole}^2 \cdot \text{l}^{-2}$) (7) nous pouvons déduire la constante de dissociation de N_2O_4 selon l'équilibre (III,1) soit, ramenée à force ionique nulle :

$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(\text{NO}^+) (\text{NO}_3^-)}{(\text{N}_2\text{O}_4)} = 10^{-7,2 \pm 0,3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Cette valeur est en accord avec les résultats conductimétriques qui montrent que N_2O_4 est un électrolyte très faible dans le sulfolane. Remarquons cependant que, l'acide nitrique étant un acide très faible dans ce solvant ($\text{p}K_{\text{HNO}_3} > \text{p}K_{\text{HCl}} = 14,5$ (7)), N_2O_4 sera ionisé par de nombreux acides.

- Courbes potentiométriques -

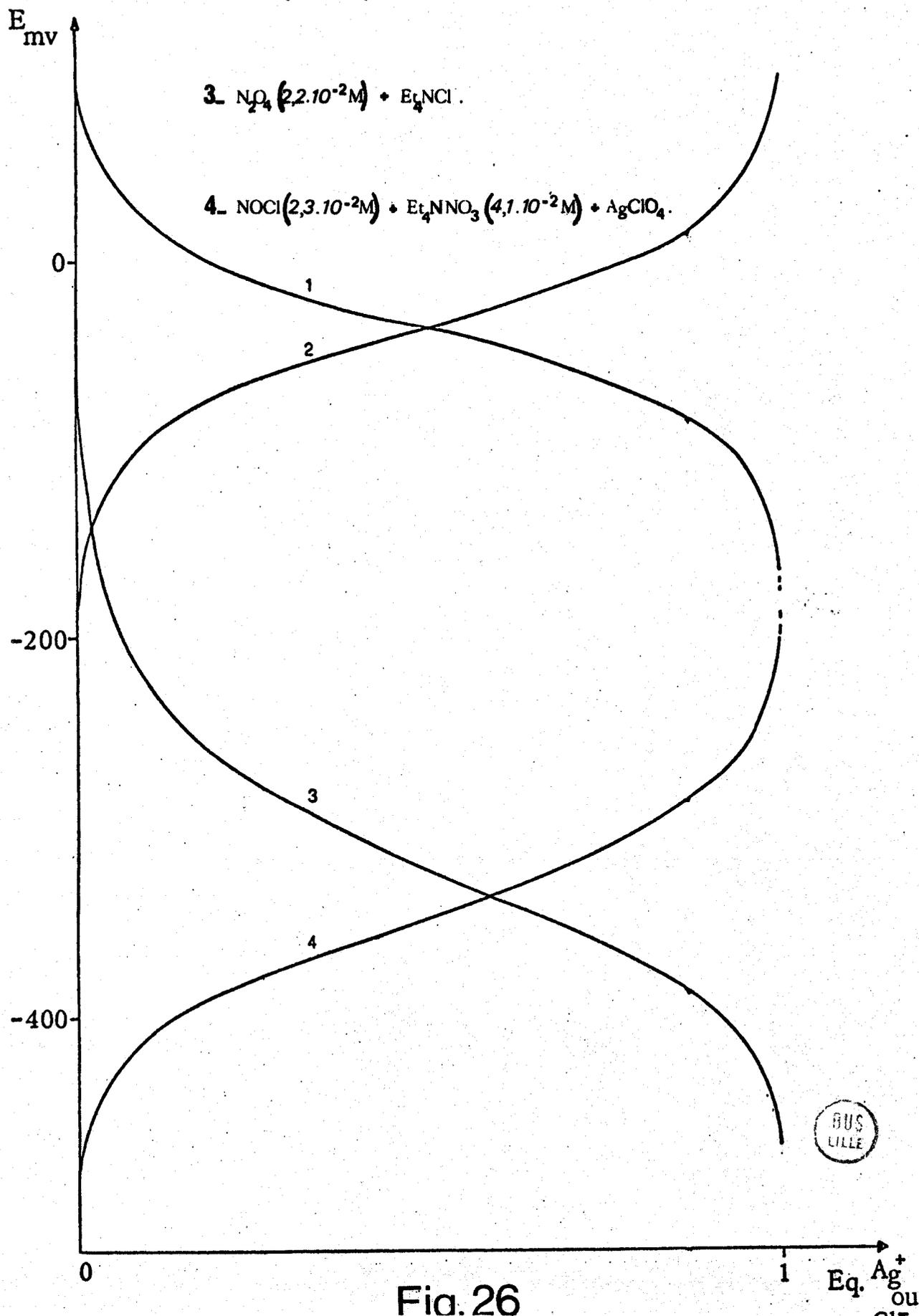
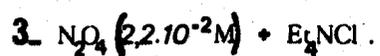
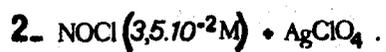
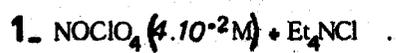
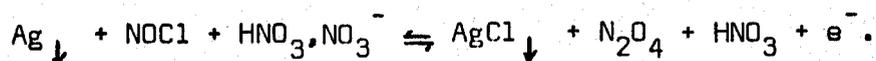


Fig. 26

B - TITRAGE DE N_2O_4 DANS LES MÉLANGES $N_2O_4 - HNO_3$.

La figure 27 (courbe 1) montre donc qu'il est possible de titrer des solutions de N_2O_4 par une solution de chlorure. Nous avons voulu étendre ce dosage au cas des mélanges $HNO_3 - N_2O_4$. Il existe en effet, peu de méthodes permettant la détermination de faibles quantités de N_2O_4 dans l'acide nitrique. La courbe 2 de la figure 27 représente le dosage de N_2O_4 en présence de HNO_3 . On peut remarquer que les potentiels sont plus élevés que lors du dosage de N_2O_4 seul, en raison du faible pouvoir solvatant du sulfolane envers les anions. Il faut donc tenir compte de l'équilibre d'homoconjugaison entre NO_3^- et HNO_3 .

Le système électrochimique mis en jeu avant l'équivalence est donc :



L'équation de Nernst appliquée à ce couple électrochimique donne :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(N_2O_4) (HNO_3)}{(NOCl)(HNO_3, NO_3^-)} - 0,06 \log f_{\pm}.$$

En posant :

$$C_0 = (N_2O_4) \text{ initial.}$$

$$C_0' = (HNO_3) \text{ initial.}$$

$$x = \text{fraction ajoutée de chlorure de tétraéthylammonium.}$$

les équations de neutralité électrique et des bilans de matières s'écrivent respectivement :

$$([ClO_4^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + (HNO_3, NO_3^-)) = [(C_2H_5)_4 N^+].$$

$$C_0' = (HNO_3) + (HNO_3, NO_3^-)$$

$$C_0 + C_0' = HNO_3 + (HNO_3, NO_3^-) + (NO_3^-) + N_2O_4 + (NOCl).$$

En supposant le complexe HNO_3, NO_3^- suffisamment peu dissocié dans le sulfolane, on néglige la quantité de nitrate contenu dans le milieu par rapport aux autres espèces, l'acide nitrique étant en très grande quantité par rapport au nitrate formé.

De même, on néglige $[Cl^-]$ sachant que $NOCl$ est peu dissocié dans le sulfolane.

Dosage des Mélanges N_2O_4 - HNO_3 par Cl^-

$[N_2O_4] = 0,04 \text{ m/l}$

① : $[HNO_3] = 0$

② : $[HNO_3] = 0,1 \text{ m/l}$

③ : $[HNO_3] = 0,5 \text{ m/l}$

électrolyte : $[(C_2H_5)_4N NO_3] = 0,1 M$

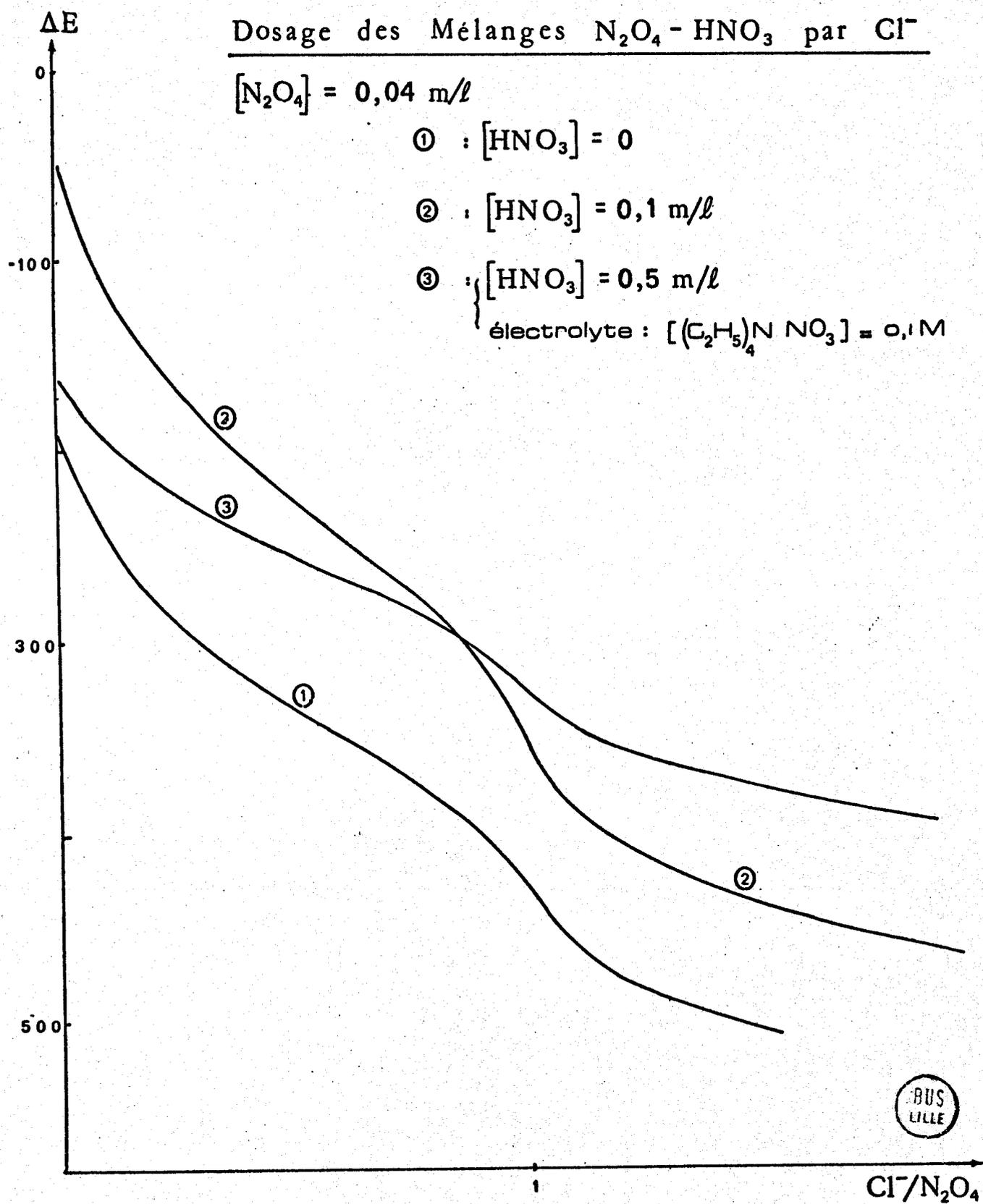


Fig.27

On obtient alors :

$$\begin{aligned} (\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-) &= xC_o. \\ (\text{HNO}_3) &= C_o'. \\ (\text{N}_2\text{O}_4) &= (1 - x)C_o. \end{aligned}$$

L'équation générale de Nernst appliquée au dosage d'une solution de N_2O_4 contenant de l'acide nitrique par une solution de chlorure devient :

$$E = E_o + 0,06 \log \frac{C_o (1 - x)(C_o' - xC_o)}{(x C_o)^2} - 0,06 \log f_{\pm}.$$

L'étude mathématique de la courbe montre que ce système est rapide.

Sachant que : $E_o (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_o + 0,06 \log \frac{K_{\text{NOCl}} \cdot K}{K_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_{\text{AgCl}}} - 0,06 \log f_{\pm}.$

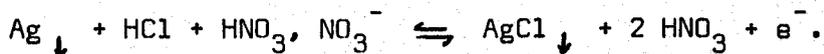
(K représentant la constante d'homoconjugaison relative à l'équilibre : $\text{HNO}_3, \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$).

Nous déduisons :

$$K = \frac{(\text{NO}_3^-)(\text{HNO}_3)}{(\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-)} = 10^{-3,1 \pm 0,3} \text{ mole/l.}$$

La valeur élevée de cette constante montre bien qu'il est nécessaire de tenir compte de cet équilibre.

Si l'on augmente la concentration d'acide nitrique, l'amplitude du saut de potentiel diminue. Après l'équivalence, le système électrochimique intervenant est :



La présence de l'acide chlorhydrique, acide plus fort que l'acide nitrique, est due au gros excès de HNO_3 par rapport au chlorure introduit après l'équivalence.

L'équation de Nernst appliquée à ce couple donne :

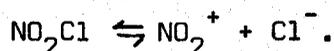
$$E = E_o + 0,06 \log \frac{(\text{HNO}_3)^2}{(\text{HCl})(\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-)}.$$

Cette expression mathématique confirme la diminution du saut de potentiel si la concentration en acide nitrique croît. Le dosage de N_2O_4 en présence d'acide nitrique est possible tant que le rapport de concentration $(\text{HNO}_3)/(\text{N}_2\text{O}_4)$ est inférieur à 10. La valeur de ce rapport peut être

augmentée en utilisant le nitrate de tétraéthylammonium comme électrolyte indifférent (courbe 3 de la figure 27). En effet, ce dernier diminue par complexation l'influence de l'acide nitrique. Le dosage est ainsi possible pour des concentrations en HNO_3 allant jusqu'à 90 % en poids.

C - DOSAGE DE MELANGES NO^+ , NO_2^+ .

Les constantes de dissociation des chlorures de nitrosyle et de nitryle (déterminées dans le chapitre II) suivant :

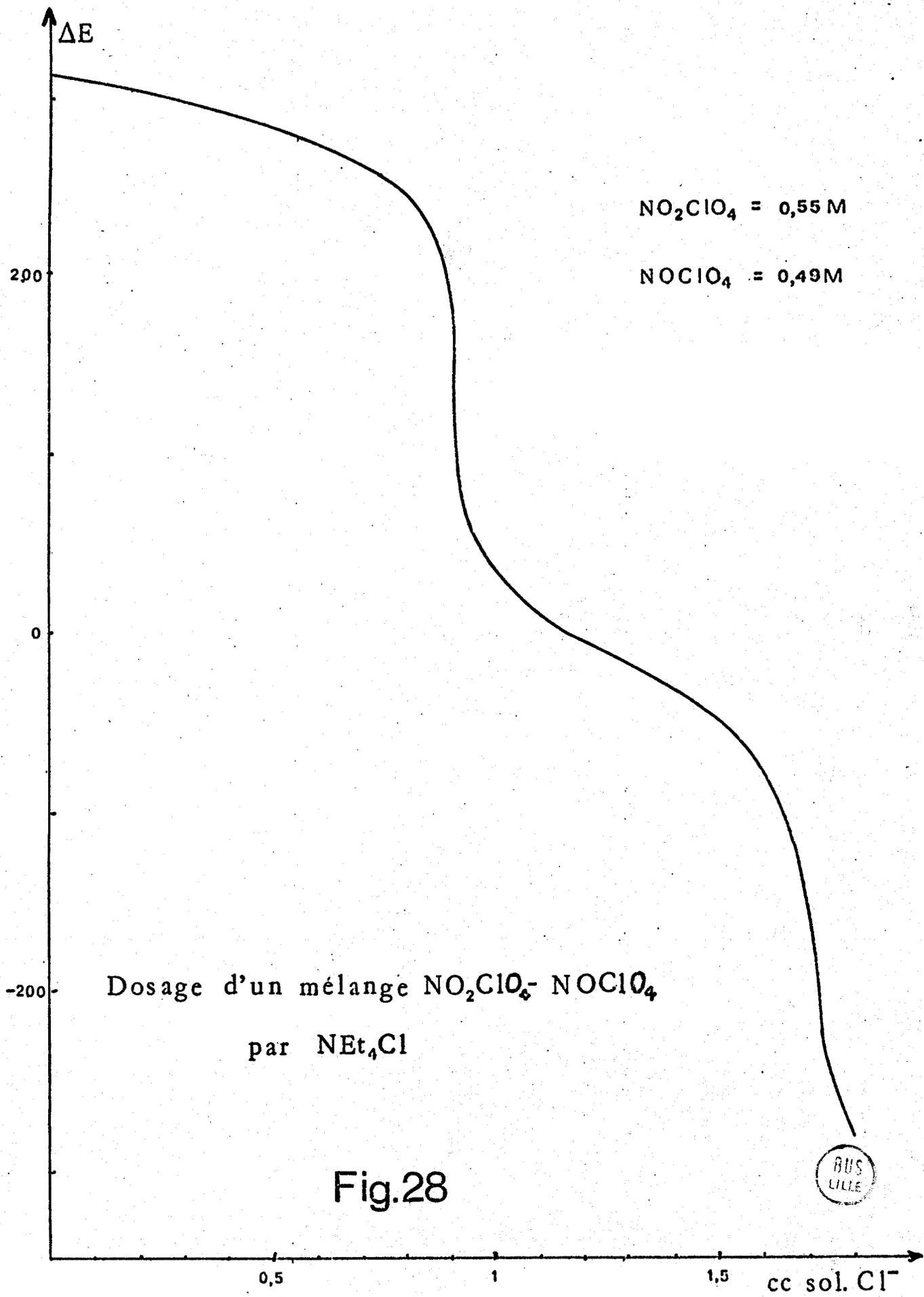


ont respectivement pour valeurs : $10^{-11,8}$ mole/l et $10^{-17,2}$ mole/l. La grande différence existant entre ces deux constantes, permet le dosage d'un mélange de sels de nitryle et de nitrosyle par une solution de chlorure. La figure 28 donne la courbe potentiométrique obtenue lors du dosage d'une solution contenant un mélange de NOClO_4 et de NO_2ClO_4 . Le dosage de mélanges NO^+ , NO_2^+ et N_2O_4 est également possible (fig. 29).

D - APPLICATION DES COURBES INTENSITE - POTENTIEL OBTENUES SUR ELECTRODE DE PLATINE.

Dans le chapitre I et II, nous avons étudié le comportement électrochimique des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote sur électrode inattaquable (platine). Les systèmes électrochimiques se sont révélés peu rapides. Les mêmes comportements ont déjà été observés dans les solvants nitrométhane et acétonitrile (3)(4)(5).

Malgré la quasi-réversibilité des couples électrochimiques mis en jeu, nous avons cherché à estimer d'abord la constante de dissociation de N_2O_4 selon : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$ (équilibre supposé ne pas intervenir au cours du dosage de N_2O_4 par le chlorure évoqué dans le chapitre III), puis à vérifier les constantes de dissociation de NOCl et NO_2Cl obtenues au chapitre II.



- Dosage d'un mélange NO_2ClO_4 - NOClO_4 - NO_4 par Et_4NCl -

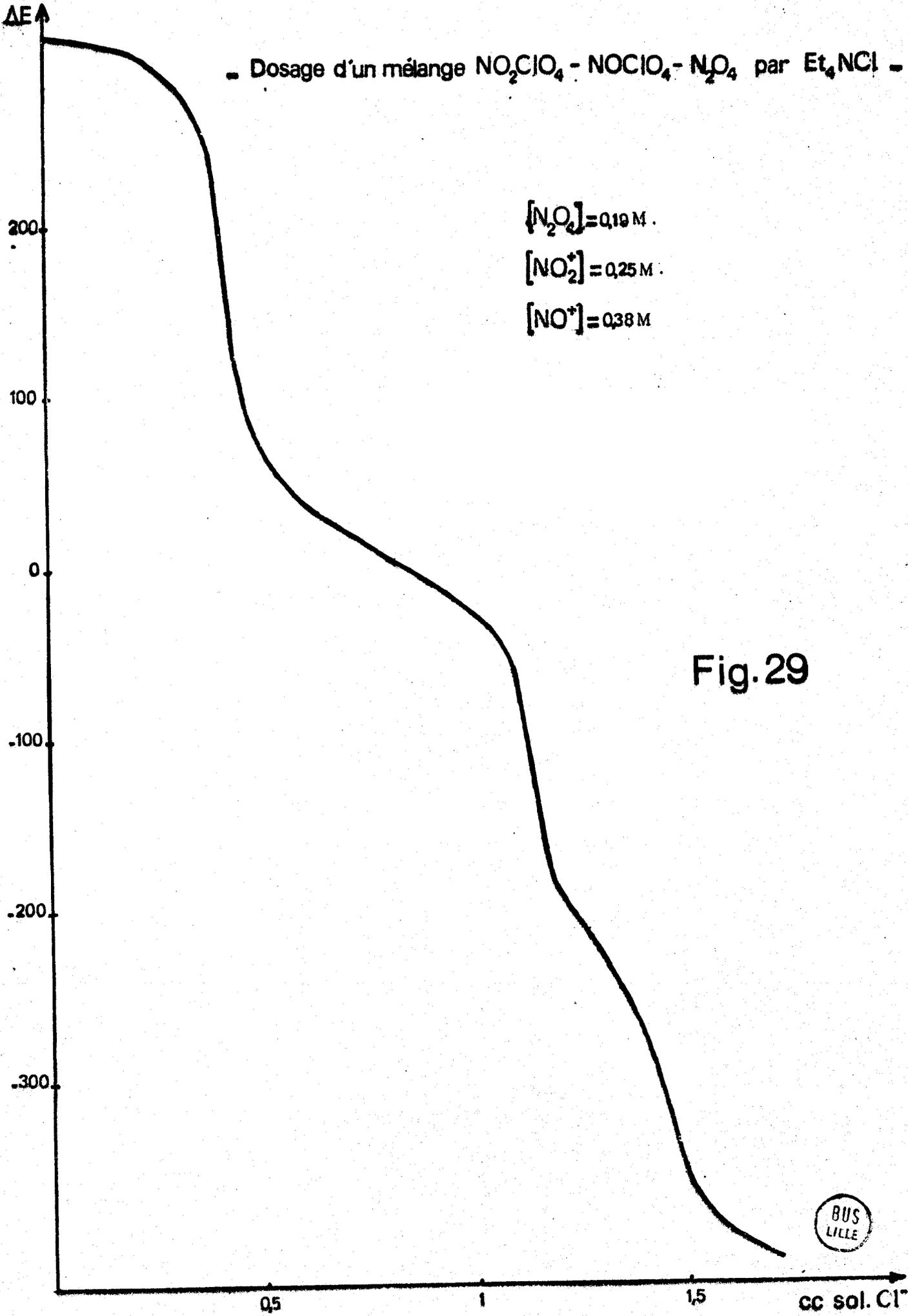


Fig. 29



cc sol. Cl^-

I - CONSTANTE DE DISSOCIATION DE N_2O_4 SELON : $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^-$.

1) Calcul du potentiel normal théorique relatif à la réduction de N_2O_4 .

Nous avons vu au chapitre II que la réduction de N_2O_4 supposée s'effectuer suivant : $N_2O_4 + e^- \rightleftharpoons NO + NO_3^-$ (III, 3), est en réalité plus complexe et qu'elle fait intervenir d'autres espèces telles N_2O_3 et HNO_3 provenant de l'hydrolyse. Le système : $NO^+ + e^- \rightleftharpoons NO$, a été trouvé quasi-réversible dans le sulfolane ($\beta = 0,75$). En supposant les constantes de diffusion de NO^+ et NO voisines, nous avons déduit le potentiel normal de ce système :

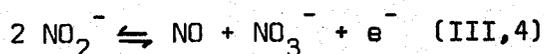
$$E_{1/2}(NO^+/NO) = E_o(NO^+/NO) + 0,06 \log \frac{k_{NO}}{k_{NO^+}} \approx E_o(NO^+/NO) = 0,73 \text{ V.}$$

A partir de cette valeur et de la constante de dissociation de N_2O_4 , on peut atteindre le potentiel normal théorique du système (III,3), soit $E_o(III,3) = E_o(NO^+/NO) + 0,06 \log K_{N_2O_4} = 0,30 \text{ V.}$

La valeur du potentiel normal calculée à partir du potentiel de demi-vague et de la concentration, diffère de plus de 200 mV, ce qui confirme l'hypothèse d'un mécanisme plus complexe que (III,3) invoqué pour la réduction de N_2O_4 .

2) Etude du système : $2 NO_2^- \rightleftharpoons NO + NO_3^- + e^-$.

Conformément à la théorie, le potentiel de demi-vague de la première étape de l'oxydation du nitrite, c'est-à-dire :



ne dépend pas de la concentration (lorsque la teneur en eau du solvant est très faible).

Ce potentiel de demi-vague peut être relié au potentiel normal par la relation :

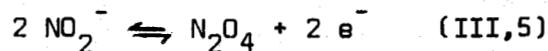
$$E_{1/2}(III,4) = E_o(III,4) + \frac{RT}{F} \log_e \frac{k_{NO} \cdot k_{NO_3^-}}{k_{NO_2^-}^2}.$$

En supposant les constantes de diffusion très voisines, on trouve :

$$E_o(III,4) = 0,07 \text{ V.}$$

A l'aide des potentiels normaux des systèmes (III,3) et (III,4), il est possible d'atteindre :

- le potentiel normal du couple électrochimique intermédiaire :



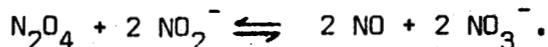
que nous avons imaginé lors de l'oxydation du nitrite.

En effet le couple (III,5) étant la somme des systèmes (III,3) et (III,4),

on tire :

$$E_o(III,5) = \frac{E_o(III,3) + E_o(III,4)}{2} = \frac{0,3 + 0,07}{2} = 0,185 \text{ V.}$$

- la constante de la réaction :

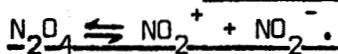


$$\log K = \frac{E_o(III,4) - E_o(III,3)}{0,06} = \frac{0,07 - 0,30}{0,06} = + 3,8.$$

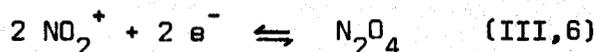
$$\text{soit } K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{NO}_3^-]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] (\text{NO}_2^-)^2} = 10^{+3,8} \text{ mole.l}^{-1}.$$

Cette valeur de constante montre bien que le nitrite est oxydé par N_2O_4 , ce que nous avons signalé au chapitre I.

3) Détermination de la constante de dissociation de N_2O_4 selon :



Le potentiel de demi-vague du système :



dépend de la concentration selon :

$$E_{1/2}(III,6) = E_o(III,6) + \frac{RT}{2F} \log_e \frac{[\text{NO}_2^+]}{2} \quad (III,7) \text{ (En supposant les}$$

constantes de diffusion de NO_2^+ et N_2O_4 égales).

Nous avons tracé $E_{1/2}$ en fonction de $\log \frac{(\text{NO}_2^+)}{2}$. La pente trouvée est supérieure à la valeur théorique $2,3 \text{ RT}/2\text{F}$. Ce résultat confirme l'hypothèse émise au chapitre I, c'est-à-dire que la réduction de NO_2^+ ne se fait pas uniquement selon (III,6), et qu'il faut tenir compte de l'hydrolyse de NO_2^+ .

Afin de minimiser le rôle de l'eau, nous avons relevé $E_{1/2}$ sur la courbe $i = f(E)$ où la concentration en NO_2^+ est la plus élevée : l'équilibre (III,6) devient prépondérant. Nous avons alors calculé le potentiel normal du système (III,6) à partir de l'expression théorique donnée ci-dessus (III,7). Nous trouvons :

$$E_o(\text{III},6) = 1,22 \text{ V.}$$

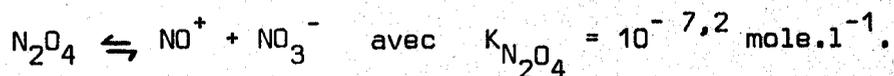
A l'aide des potentiels normaux des systèmes (III,5) et (III,6), nous avons pu atteindre la constante de dissociation de N_2O_4 selon :



$$\log K' = \frac{E_o(\text{III},5) - E_o(\text{III},6)}{0,06} = \frac{0,185 - 1,22}{0,06} = - 17.$$

$$\text{soit } K' = \frac{(\text{NO}_2^-)(\text{NO}_2^+)}{(\text{N}_2\text{O}_4)} \approx 10^{-17,0} \text{ mole.l}^{-1}.$$

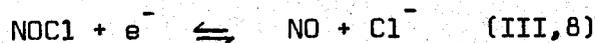
Cette valeur très faible justifie le fait que lors de l'étude de la dissociation de N_2O_4 , nous n'avons envisagé que la seule dissociation ionique :



II - VERIFICATION DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION DES DERIVES CHLOROXYGENES DE L'AZOTE.

1) NOCl

Le potentiel normal du couple électrochimique :



est relié à celui du couple NO^+/NO par la relation :

$$E_o(\text{III},8) = E_o(\text{NO}^+/\text{NO}) + \frac{RT}{F} \text{Log}_e (K_{\text{NOCl}}).$$

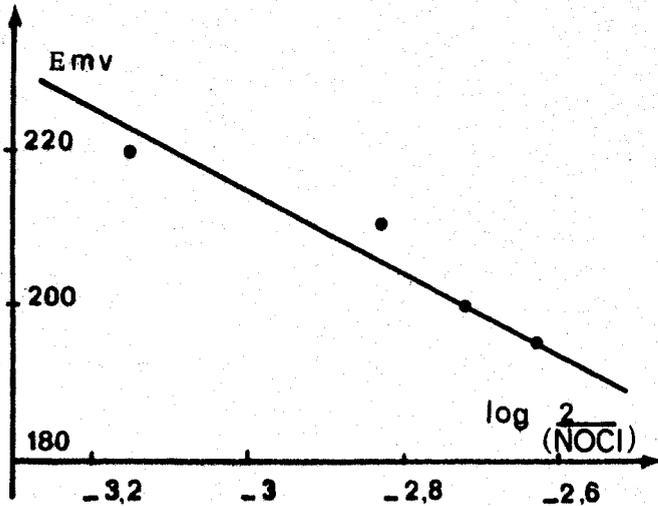


Figure 30

Le potentiel de demi-vague du système (III,8) dépend de la concentration de NOCl selon :

$$E_{1/2}(\text{III},8) = E_o(\text{III},8) + \frac{RT}{F} \text{Log}_e \frac{2}{(\text{NOCl})}$$

Nous avons tracé $E_{1/2}$ en fonction du $\log \frac{2}{(\text{NOCl})}$ (fig. 30). La pente trouvée (53 mv) est légèrement inférieure à la valeur théorique $2,3 RT/F$.

Par extrapolation, nous avons déterminé : $E_o(\text{III},8) \approx + 0,06 \text{ V}$.

Connaissant les potentiels normaux des systèmes (III,8) et NO^+/NO , nous pouvons atteindre la constante de dissociation de NOCl selon :



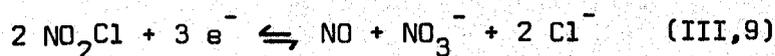
$$\log K_{\text{NOCl}} = \frac{E_o(\text{III},8) - E_o(\text{NO}^+/\text{NO})}{0,06} = \frac{0,06 - 0,73}{0,06} = - 11.$$

$$\text{soit } K_{\text{NOCl}} = \frac{(\text{NO}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NOCl})} \approx 10^{-11} \text{ mole.l}^{-1}.$$

Cette valeur est très proche de celle trouvée au chapitre II.

2) NO_2Cl .

Nous avons vu au chapitre I que le chlorure de nitryle se réduit selon un mécanisme E.C.E. et que le système global s'écrit :



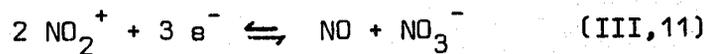
Le potentiel de demi-vague de ce couple dépend de la concentration :

$$E_{1/2}(\text{III},9) = E_o(\text{III},9) + \frac{2RT}{3F} \text{Log}_e \frac{2}{(\text{NO}_2\text{Cl})} \quad (\text{III},10)$$

Nous avons tracé $E_{1/2}$ en fonction du $\log \frac{2}{(\text{NO}_2\text{Cl})}$.

La pente trouvée est très supérieure à la valeur théorique. Afin de minimiser le rôle de l'eau, nous avons, comme dans le cas de NO_2^+ , relevé $E_{1/2}$ sur la courbe $i = f(E)$ où la concentration de NO_2Cl est la plus élevée. Nous avons alors calculé à partir de l'expression théorique (III,10), le potentiel normal : $E_o(\text{III},9) = + 0,01 \text{ V}$.

Le potentiel normal du système :



est déterminé à partir des potentiels normaux des couples (III,3) et (III,6) :

$$E_o(\text{III},11) = \frac{2 E_o(\text{III},6) + E_o(\text{III},3)}{3} = \frac{2 \cdot 1,22 + 0,30}{3} = 0,91 \text{ V}.$$

L'équation de Nernst appliquée au système (III,9) donne :

$$E = E_o(\text{III},9) + \frac{RT}{3F} \log_e \frac{(\text{NO}_2\text{Cl})^2}{(\text{NO})(\text{NO}_3^-)(\text{Cl}^-)^2}$$

expression qui peut encore s'écrire :

$$E = E_o(\text{III},9) + \frac{RT}{3F} \log_e 1/K_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2 + \frac{RT}{F} \log_e \frac{(\text{NO}_2^+)^2}{(\text{NO})(\text{NO}_3^-)}$$

Connaissant la valeur des potentiels normaux des couples (III,9) et (III,11), nous pouvons déterminer à partir de la relation :

$$E_o(\text{III},11) = E_o(\text{III},9) + \frac{RT}{3F} \log_e 1/K_{\text{NO}_2\text{Cl}}^2$$

la constante de dissociation de NO_2Cl :

$$\log K_{\text{NO}_2\text{Cl}} = \frac{3}{2} \times \frac{E_o(\text{III},9) - E_o(\text{III},11)}{0,06} = \frac{3}{2} \times \frac{0,01 - 0,91}{0,06} = - 22,5.$$

$$\text{soit } K_{\text{NO}_2\text{Cl}} = \frac{(\text{NO}_2^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NO}_2\text{Cl})} = 10^{-22,5} \text{ mole/l}^{-1}.$$

Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue à l'aide de l'électrode d'argent. Cet écart montre que l'hypothèse d'un mécanisme E.C.E. avec des constantes cinétiques de réactions chimiques rapides n'est pas vérifiée. Une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire. Nous avons pu déduire une valeur de la constante de dissociation de N_2O_4 en NO_2^- et NO_2^+ et montré que ce couple intervenait peu.

Les différentes constantes déterminées sont résumées dans le tableau suivant :

Equilibre de dissociation	Constante de dissociation K déterminée sur Pt.	Constante de dissociation K déterminée sur Ag.
$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$		$10^{-7,2 \pm 0,3}$
$N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^-$	$\approx 10^{-17}$	
$NOCl \rightleftharpoons NO^+ + Cl^-$	$\approx 10^{-11}$	$10^{-11,8 \pm 0,2}$
$NO_2Cl \rightleftharpoons NO_2^+ + Cl^-$	$\approx 10^{-22,5}$	$10^{-17,2 \pm 0,3}$

Nous n'avons pas donné d'écart type pour les valeurs de constantes de dissociation calculées à l'aide de l'électrode de platine, en raison des approximations qui ont été faites. Cette étude :

- montre cependant que la dissociation de N_2O_4 en NO_2^+ et NO_2^- est négligeable devant celle en NO_3^- et NO^+ .
- justifie le mécanisme de l'oxydation du nitrite.

RESUME ET CONCLUSION

-o-o-o-

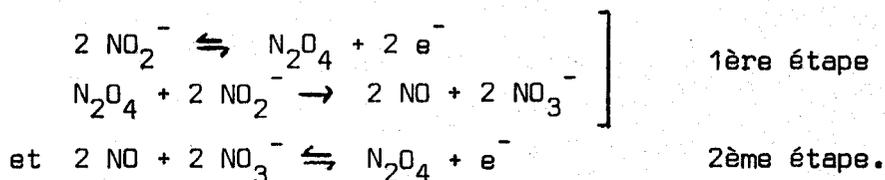
RESUME et CONCLUSION

Ce travail porte sur le comportement électrochimique des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote dans le sulfolane : solvant choisi en raison de ses propriétés très peu basiques et faiblement solvatantes.

Les systèmes étudiés se sont révélés, à l'exception de NO^+/NO , peu rapides sur électrode de platine. Néanmoins, nous avons pu en tirer des résultats qualitatifs intéressants quant au classement du pouvoir oxydant des différents composés étudiés et à l'interprétation de leur mécanisme d'oxydation ou de réduction.

Ainsi, malgré la présence d'eau et d'oxygène résiduels, responsables de nombreuses réactions parasites, nous avons proposé un mécanisme rendant compte de l'oxydation du nitrite, mécanisme simple qui nous paraît plus satisfaisant que ceux proposés dans l'acétonitrile et le nitrométhane.

En l'absence d'eau, ce schéma réactionnel peut se résumer par :



En présence d'eau, les produits d'hydrolyse de N_2O_4 , formés transitoirement dans la première étape, compliquent le mécanisme.

Ce rôle parasite de l'eau résiduelle se retrouve également dans la réduction de N_2O_4 , et des sels de nitryle.

Dans le cas de N_2O_4 , l'hydrolyse partielle produit de l'acide nitreux qui se décompose lentement, et de l'acide nitrique qui donne lieu par hétéroconjugaison à un équilibre avec l'ion nitrate. Dans l'étude des sels de nitryle, la réduction est également influencée par l'hydrolyse. En effet, la réaction de transfert de charge est suivie d'une réaction entre l'acide perchlorique résultant de l'hydrolyse et le produit de réduction de NO_2^+ .

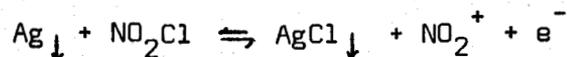
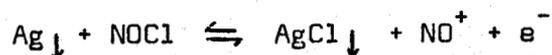
L'étude voltammétrique des solutions d'acide nitrique montre que seul intervient la réduction du proton.

Le caractère fortement oxydant de certains composés tels les sels de nitryle laisse penser qu'ils pourraient être les constituants principaux de générateurs électriques à haute énergie.

L'utilisation de solutions de N_2O_4 comme dépolarisant a d'ailleurs récemment fait l'objet d'un brevet déposé par la société MALLORY (91).

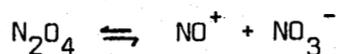
Afin d'obtenir des résultats quantitatifs quant à la dissociation des différentes espèces, nous avons étudié le comportement électrochimique des dérivés chlorooxygénés de l'azote dont la concentration d'un des produits de dissociation (le chlorure) peut être aisément suivie à l'électrode d'argent.

Une étude préliminaire sur platine a permis de montrer que la réduction de NO_2Cl s'effectue selon un mécanisme E.C.E.. Les systèmes :



se sont révélés rapides à l'électrode d'argent, ce qui nous a permis de déterminer les constantes de dissociation ionique de $NOCl$ et NO_2Cl .

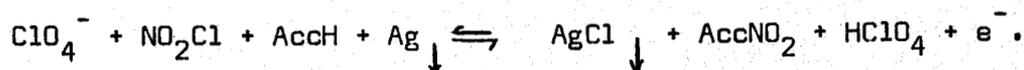
La constante de dissociation de N_2O_4 selon :



a pu être déterminée (le chlorure de nitrosyle étant moins dissocié que N_2O_4). Nous en avons déduit une méthode de dosage de solutions de N_2O_4 seul ou en présence d'acide nitrique.

Ce dosage généralisé aux mélanges $N_2O_4 - HNO_3 - H_2O$ devrait être d'un grand intérêt dans la synthèse industrielle de l'acide nitrique.

Enfin, la connaissance de la constante de dissociation de NO_2Cl , devrait ouvrir la voie à une étude fondamentale des réactions de nitration par utilisation du système électrochimique :



ANNEXE EXPERIMENTALE

-o-o-o-

ANNEXE EXPERIMENTALE

1) Purification du sulfolane (7)

Le sulfolane utilisé est un produit commercial MERCK. Les deux principales impuretés de ce solvant sont l'eau et le sulfolène. Le chauffage du sulfolane pendant 1 heure à 140°C décompose le sulfolène en butadiène et en anhydre sulfureux (92) volatils. On procède ensuite à une distillation sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). On récupère la fraction passant entre 108°C et 110°C. Le distillat (de couleur jaune claire) est ensuite laissé pendant 24 heures à une température comprise entre 60 - 70°C en présence de charbon actif. On filtre sur pastille poreuse. Le filtrat récupéré est incolore mais sa teneur en eau reste importante. On procède à une deuxième distillation sous pression réduite dans les mêmes conditions que précédemment. Enfin, les dernières traces d'eau (teneur en eau 20-80 ppm) sont éliminées juste avant l'utilisation du sulfolane en le faisant passer sur une colonne d'alumine neutre d'activité 1 (alumine préalablement séchée à 350°C. sous vide dynamique pendant environ 7 jours) adaptée à la cellule. L'eau n'est alors plus dosable.

2) Appareillage utilisé

a) Les courbes intensité - potentiel ont été tracées à l'aide d'un ensemble voltampérométrique TACUSSEL comprenant :

- un potentiostat P.R.T. 20 - 2X.
- un pilote SERVOVIT 2A ou la partie pilote d'une "unité polarographique impulsionnelle" type U.A.P.4.
- un millivoltmètre ISIS 4000.
- une table traçante SEFRAM TGM. 164.

b) Les coulométries à potentiels imposés et courants imposés ont été réalisées à l'aide :

- d'un potentiostat P.R.T. 100 - 1X (TACUSSEL)
- d'un intégrateur IG5 - N (TACUSSEL).
- d'un chrono-empérostas CEAMD - 6 (TACUSSEL)
- d'un titrimètre à électrodes polarisées TITRIPOL (TACUSSEL).

c) Description de l'E.T.D.A.

L'"électrode tournante à disque et anneau" est du type E.A.D. 10' 000 (TACUSSEL).

Il s'agit d'une électrode centrale à disque de platine (de rayon r_1) entouré par un anneau concentrique en téflon (r_2) puis par un anneau de platine (r_3).

L'E.T.D.A. utilisée possède les caractéristiques géométriques suivantes :

$$r_1 = 2,00 \pm 0,01 \text{ mm.}$$

$$r_2 = 2,20 \pm 0,01 \text{ mm.}$$

$$r_3 = 2,40 \pm 0,01 \text{ mm.}$$

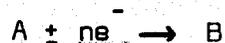
Ces électrodes comportent un moteur d'enregistrement, à vitesse commandée par un amplificateur d'asservissement de vitesse type ASSERVITEX 10 000 (TACUSSEL), qui assure la rotation du corps mobile. Le potentiel et l'intensité des deux électrodes, disque et anneau, peuvent être contrôlés séparément. Dans ce but, on utilise un bipotentiostat type BIPAD (TACUSSEL). L'appareil peut être employé soit comme un simple potentiostat (ou intensiostat) ou soit comme un bipotentiostat.

Les potentiels de disque et d'anneau sont réglés à l'aide d'un pilote SERVOVIT 2A (TACUSSEL). Les courbes sont enregistrées sur une table traçante SEFRAM TGM. 164.

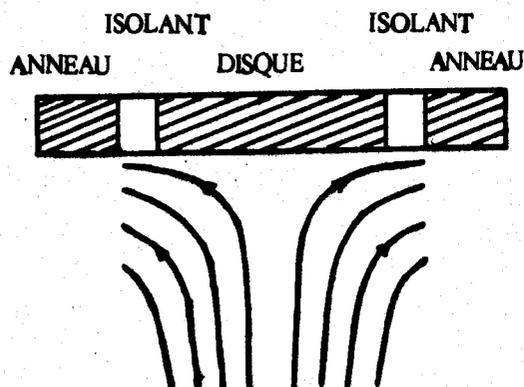
La théorie relative à l'E.T.D.A. est décrite (89).

L'effet d'écran S est une caractéristique importante de l'électrode tournante à disque et à anneau.

Si le disque et l'anneau sont à un même potentiel tel que la réaction :



ait lieu aux deux électrodes, un courant I_A° traversera l'anneau quand le circuit du disque sera ouvert ($I_D = 0$). Lorsqu'on ferme le circuit du disque, un courant I_A inférieur à I_A° passe à l'anneau, car le transport de A arrivant



à l'anneau est diminué d'une certaine quantité de A consommée au disque.

On définit alors S par :

$$S = IA/I_A^{\circ}$$

On démontre que ce facteur d'écran S ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'électrode lorsque les espèces A et B sont stables.

Dans ce cas seulement le facteur d'écran s'exprime par la relation :

$$S_0 = 1 - N_0 \beta^{-2/3} \quad \text{avec} \quad \beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$$

N_0 : facteur géométrique.

N_0 est une grandeur ne dépendant que des caractéristiques géométriques de l'électrode.

Remarquons que la valeur du facteur d'écran permet également d'obtenir des renseignements concernant une éventuelle interaction ou instabilité des espèces A et B.

d) Potentiométrie

Les mesures potentiométriques ont été faites avec un millivoltmètre ISIS 20 000 TACUSSEL.

La stabilité des mesures est contrôlée sur un enregistreur TACUSSEL EPL 2, relié au millivoltmètre.

L'électrode de référence est constitué par un fil d'argent plongeant dans une solution de AgClO_4 0,1 M reliée à la cellule de mesure par un pont rempli d'une solution de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 0,1 M.

Le potentiel de demi-vague du système ferrocène-ferricinium (Fc/Fc^+) est pris comme origine de l'échelle des potentiels.

L'électrode d'argent servant à la potentiométrie à courant nul, est recouverte d'un dépôt de AgCl obtenu par oxydation de l'argent dans une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium dans le sulfolane. Nous avons utilisé $(C_2H_5)_4NSO_3Cl$ (produit préparé par la méthode décrite (76)) pour éviter la formation de $AgCl_2^-$. L'électrode est ensuite rincée soigneusement avec du sulfolane pur.

e) Au cours des études voltampérométriques, nous avons adopté le montage classique à 3 électrodes :

- une microélectrode indicatrice d'argent ($\varnothing = 1$ mm) ou de platine ($\varnothing = 0,8$ mm) ou d'or ($\varnothing = 1$ mm), tournant à une vitesse de 600 tours/minute. Signalons que ces électrodes sont adaptées à la cellule de mesure à l'aide d'un joint tournant étanche mis au point spécialement au laboratoire (64a).
- une électrode de référence Ag/AgClO₄ 0,1 M.
- une contre-électrode de platine de surface très supérieure à celle de l'électrode indicatrice de manière à ce que la densité de courant qui la traverse soit faible.

f) Tous les réactifs sont ajoutés à l'aide d'une microseringue GILMONT de 2 cm³.

Toutes les préparations de solutions sont effectuées en boîte sèche. Toutes les manipulations ont été réalisées à $30 \pm 0,10$ °C.

3) Force ionique

Nous avons tenu compte de la force ionique des solutions pour la détermination des différentes constantes.

Le coefficient d'activité ionique f_{\pm} est donné par la relation :

$$-\log f_{\pm} = \frac{1,225 \sqrt{I}}{1 + 0,44a \sqrt{I}} \quad \text{avec } I : \text{ force ionique}$$

a : distance d'approche.

La valeur de a est fixée arbitrairement à 4 Å (93).

4) Produits utilisés

Le chlorure et le nitrate de tétraéthylammonium EASTMAN-KODAK sont séchés sous vide dynamique pendant 8 jours à 30°C. Les perchlorates d'argent FLUKA et de tétraéthylammonium CARLO ERBA sont séchés à 60°C sous pression réduite.

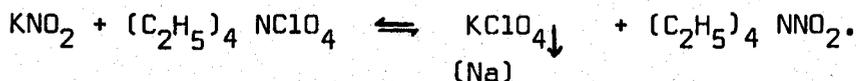
CHAPITRE - I - COMPLEMENTS

1) Produits utilisés

a) Le tétrafluoroborate de nitrosyle MERCK pour analyses est employé sans purification.

b) Le perchlorate de nitrosyle : on fait d'abord bouillir de l'acide perchlorique MERCK à 70 % jusqu'à obtention de fumées blanches. Le produit restant est constitué d'hydrate d'acide perchlorique $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce dernier est ensuite mis en solution dans le nitrométhane avec un excès de N_2O_3 . Le précipité blanc formé est filtré puis lavé au tétrachlorure de carbone.

c) Le nitrite de tétraéthylammonium : on prépare une solution saturée de nitrite de potassium (ou de sodium) PROLABO à la température de 50°C dans un mélange méthanol-eau (à 3 % d'eau). Parallèlement, on dissout à 50°C environ 1,2 équivalents molaires de perchlorate de tétraéthylammonium dans un volume minimum de méthanol. Les deux solutions ainsi préparées, sont mélangées.



Cet équilibre est déplacé vers la droite par la précipitation du perchlorate de potassium (ou de sodium), peu soluble dans le milieu.

On laisse la solution revenir à température ambiante. On filtre ensuite le précipité de KClO_4 .

On évapore le solvant, un précipité blanc est obtenu.

Le nitrite de tétraéthylammonium ainsi préparé, est ensuite séché à 50°C sous pression réduite pendant 15 jours. La pureté du produit est de l'ordre de 80 à 90 % en poids. Le perchlorate de tétraéthylammonium mis en excès, constitue la principale impureté de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NNO}_2$.

Le nitrite est titré par le sulfate cérique.

d) Le tétraoxyde diazote est préparé par oxydation de NO par l'oxygène. L'oxyde azotique est préparé par addition d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium à une solution sulfurique de sulfate ferrique. Le produit obtenu est redistillé sous courant d'oxygène. L'oxygène dissout

est ensuite éliminé sous pression réduite à la température de l'azote liquide. Pour doser les solutions de N_2O_4 , on le dissout dans une solution aqueuse titrée de soude. L'excès de base est ensuite dosé par un acide protonique fort.

e) Le tétrafluoroborate de nitryle MERCK pour analyses est employé sans purification, car il est très facilement hydrolysable.

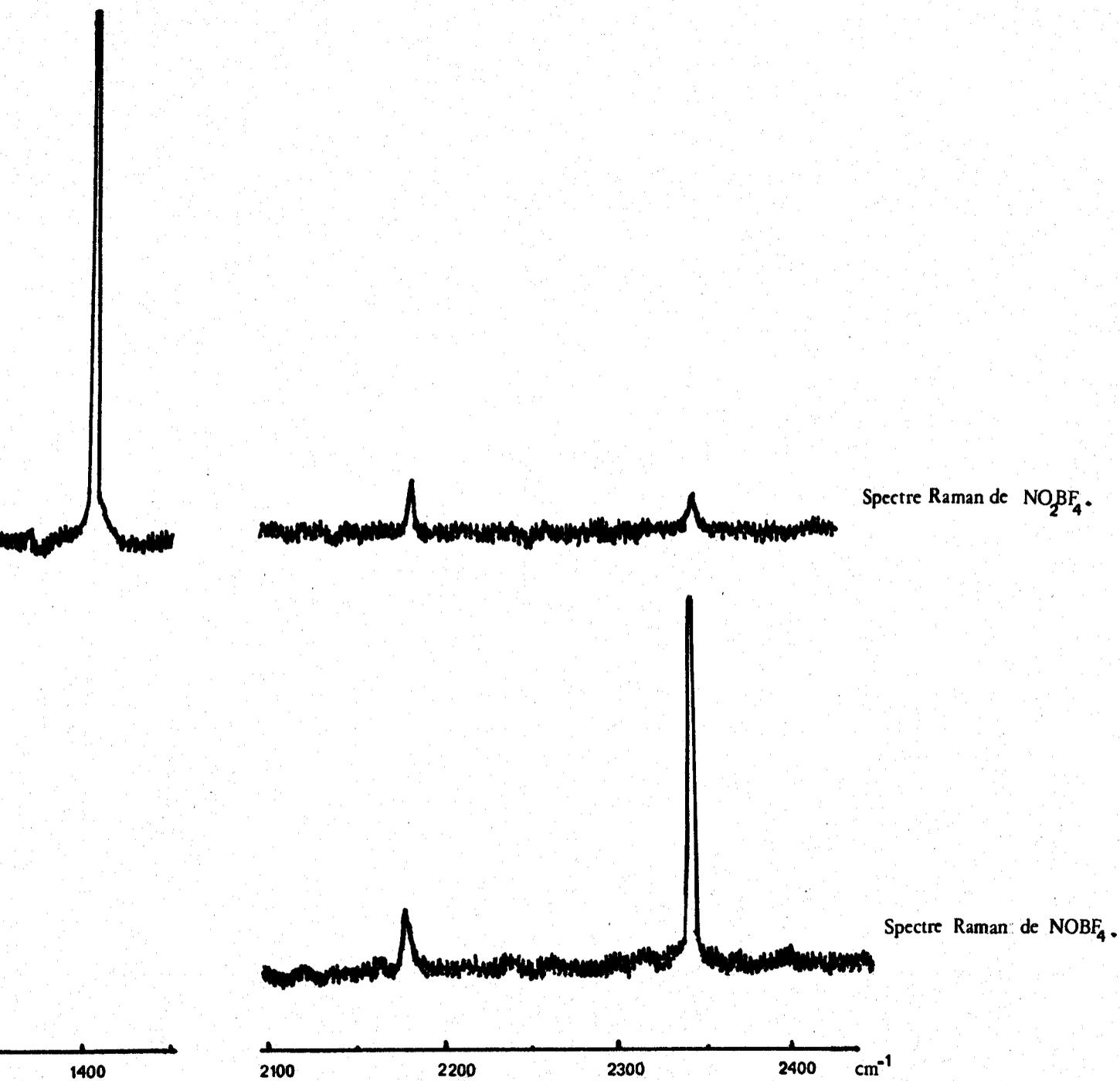
f) Le perchlorate de nitryle : on fait bouillir de l'acide perchlorique MERCK à 70 % jusqu'à obtention de fumées blanches attribuées à $HClO_4$, H_2O . Ce dernier est mis en solution dans le nitrométhane avec un excès de N_2O_5 . Le précipité obtenu est filtré puis lavé au tétrachlorure de carbone.

En courbes $i = f(E)$, une vague de réduction attribuée à l'espèce NO^+ est détectée sur le voltampérogramme des solutions de perchlorate de nitryle.

Remarquons que le NO_2BF_4 commercialisé par MERCK contient également du NO^+ . Le spectre Raman ci-dessous révèle la présence de NO^+ (raie à 2345 cm^{-1}) (90).

Nous avons cependant préféré utiliser NO_2ClO_4 , l'acide perchlorique étant plus stable que HBF_4 .

NO^+ peut être dosé par la méthode que nous avons mis au point au chapitre III. La plupart des échantillons que nous avons préparés, contiennent de 3 à 6 % de NO^+ .



g) L'acide nitrique à 95 % PROLABO pour analyses est purifié selon la méthode décrite (87).



L'acide nitrique obtenu est redistillé une ou deux fois en présence d'acide sulfurique concentré.

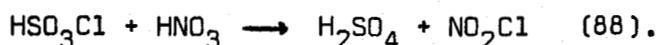
CHAPITRE - II - COMPLEMENTS

1) Produits utilisés

a) Le chlorure de nitrosyle est un produit commercial de la société des GAZ INDUSTRIELS DE LA COURNEUVE. Les solutions de chlorure de nitrosyle sont obtenues en faisant passer un courant gazeux de NOCl dans le sulfolane.

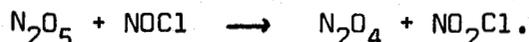
La solution de NOCl est ensuite titrée après hydrolyse dans l'eau (dosage du chlorure par le nitrate d'argent).

b) Le chlorure de nitryle a été préparé à partir de la réaction :



L'acide nitrique 95 % PROLABO pour analyses est déshydraté par un oléum sulfurique à 20 %. Le NO₂Cl gazeux est purifié par H₂SO₄ puis condensé à - 78°C.

Pour éliminer les traces de NOCl, on redistille le condensat sur N₂O₅ à - 78°C où a lieu une réaction d'échange de NO⁺.



En distillant sous 20 mm Hg à - 60°C, on recueille NO₂Cl pur.

Les solutions de chlorure de nitryle sont obtenues en faisant "barboter" NO₂Cl dans le sulfolane.

Ces solutions sont ensuite titrées en milieu aqueux acide en effectuant le dosage du chlorure par le nitrate d'argent.

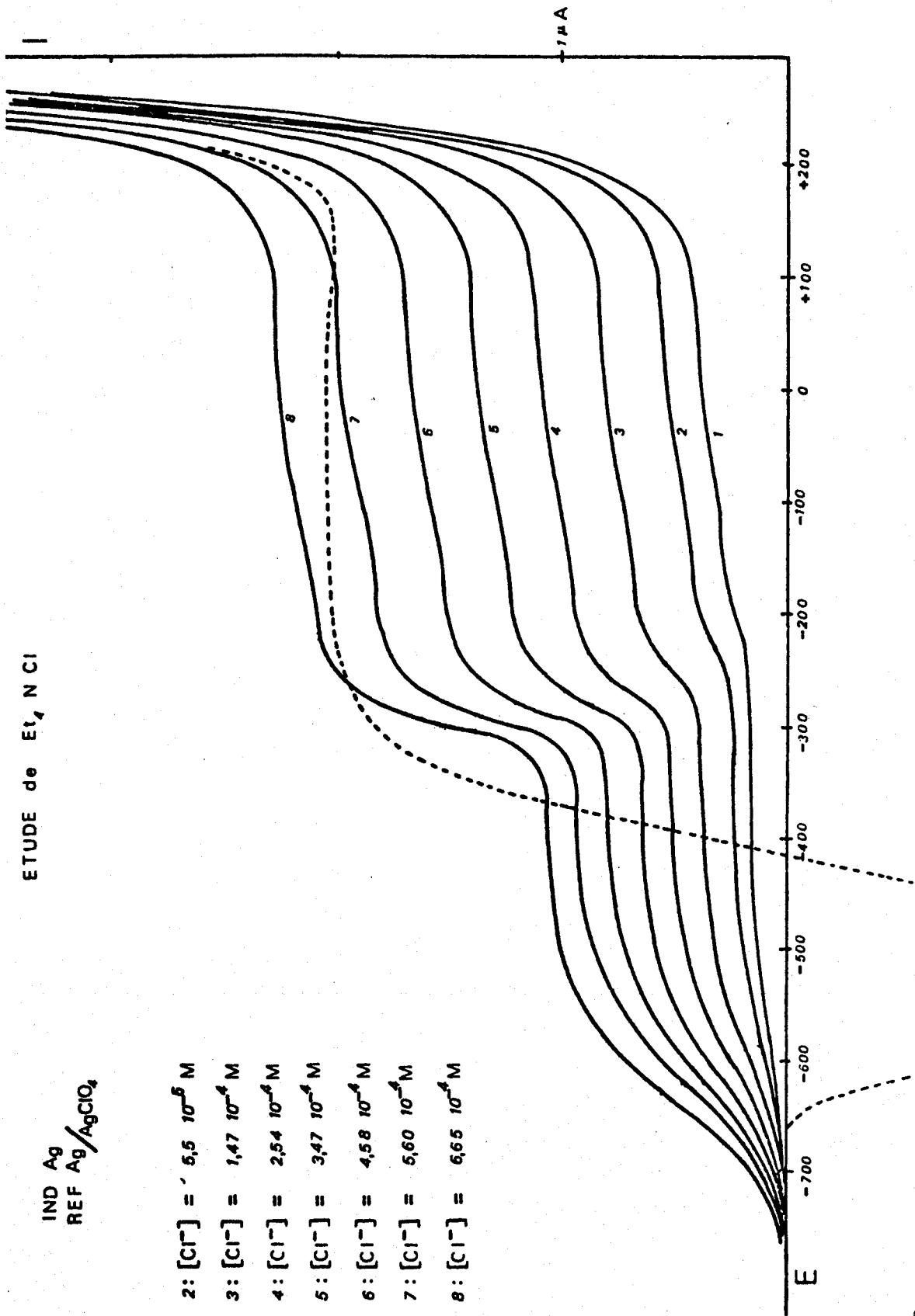
2) Etude voltampérométrique de l'ion chlorure dans le sulfolane (7)

Les courbes $i = f(E)$ obtenues pour des solutions de chlorure de tétraéthylammonium à l'électrode d'argent, montrent deux paliers distincts de hauteur égale et proportionnelle à la concentration en ion chlorure présent en solution.

ETUDE de Et_4NCl

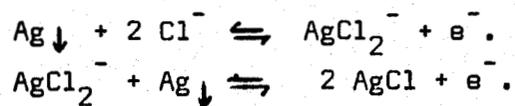
IND Ag
REF Ag/AgClO₄

- 2: $[Cl^-] = 5,5 \cdot 10^{-5} M$
- 3: $[Cl^-] = 1,47 \cdot 10^{-4} M$
- 4: $[Cl^-] = 2,54 \cdot 10^{-4} M$
- 5: $[Cl^-] = 3,47 \cdot 10^{-4} M$
- 6: $[Cl^-] = 4,58 \cdot 10^{-4} M$
- 7: $[Cl^-] = 5,60 \cdot 10^{-4} M$
- 8: $[Cl^-] = 6,65 \cdot 10^{-4} M$



BUS
LILLE

Ces deux paliers sont attribués aux systèmes suivants :



En retour, il y a réduction de AgCl déposé sur l'électrode Ag selon :



A la suite de cette annexe, sont reportées quelques figures originales obtenues lors de l'étude des solutions de certains oxydes d'azote en courbes intensité-potentiel.

25_03_80.

N_2O_4 - 1500mV

Voltammétrie, cyclique.

-50mV

-4000mV

0

+1500mV

+4000mV

+15000mV

N2O: 0,0010-0,010
Temp: 0,0010-0,010

U.S.P. 57 p. 17 - 0,45 F/cm² au p.p.c.
C₀ = 600 h/cm²
V_B = 2000 mV

Domaine du Solvant.

Domaine du Solvant.

E_{ref} = -225mV

- ① 0,15.10⁻² M N2O4.
- ② 0,34.10⁻² M N2O4.
- ③ 0,50.10⁻² M N2O4.
- ④ 0,68.10⁻² M N2O4.
- ⑤ 0,79.10⁻² M N2O4.

BUS LILLE

REDUCTION DE N_2O_4 .
VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

$[N_2O_4] = 0,5 \cdot 10^{-2} M.$

U.R.P. : 5 μA .

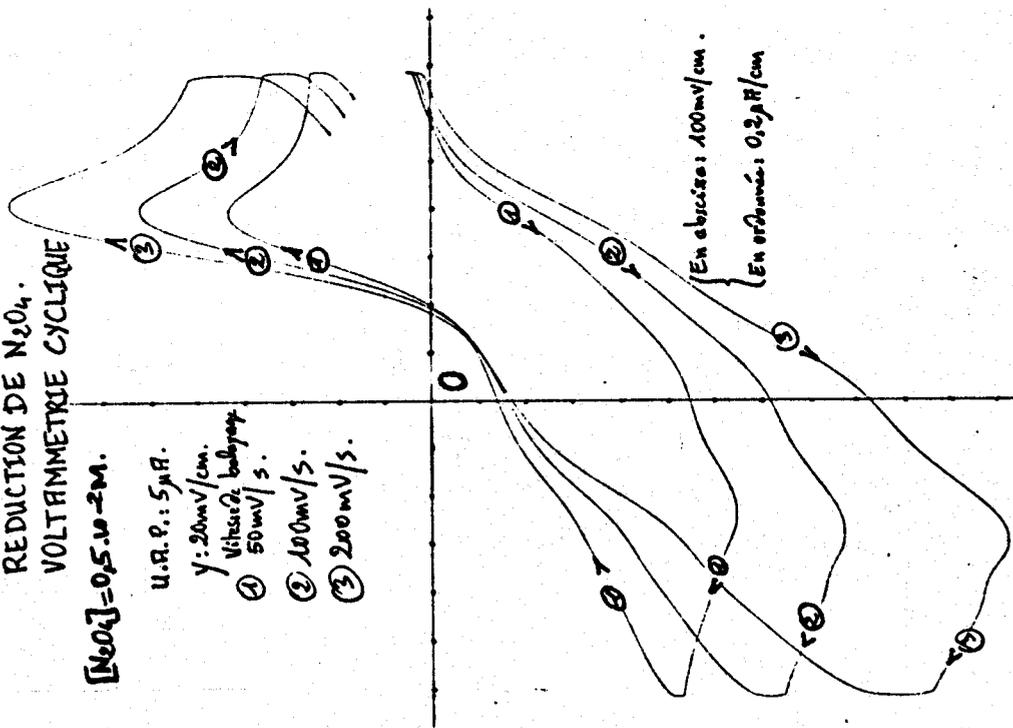
γ : 20 $mv/cm.$

Vitesse : $50 mv/s.$

①

② 100 $mv/s.$

③ 200 $mv/s.$



{ En abscisse : 100 $mv/cm.$

{ En ordonnée : 0,2 $\mu A/cm.$

OXYDATION DE N_2O_4 .
VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

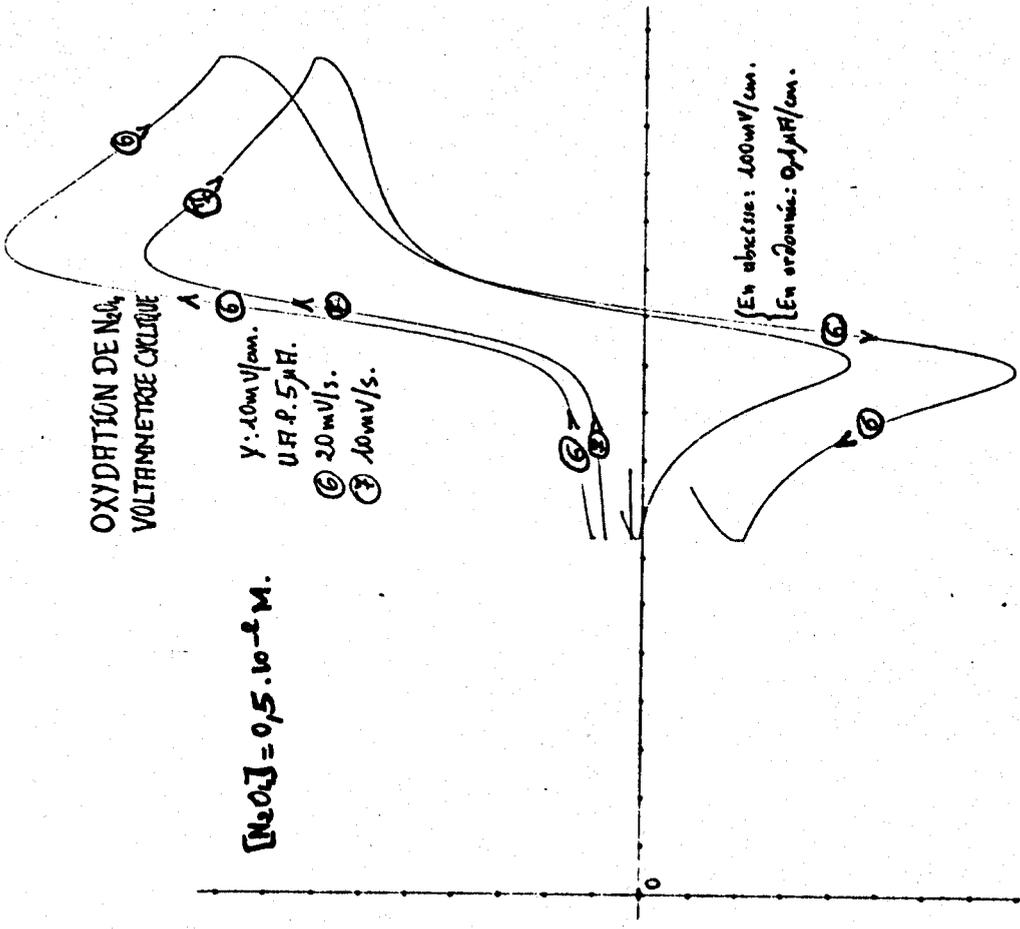
γ : 10 $mv/cm.$

U.R.P. : 5 $\mu A.$

① 20 $mv/s.$

② 10 $mv/s.$

$[N_2O_4] = 0,5 \cdot 10^{-2} M.$



{ En abscisse : 100 $mv/cm.$

{ En ordonnée : 0,1 $\mu A/cm.$

21.05.80.

$\text{NO}_2^- \text{BF}_4^- / \text{Pt}$.

-1500 mV

-1000 mV

-500 mV

0

500 mV

1000 mV

1500 mV

R₀ = 2000 Ω

NO₂⁻ BF₄⁻ : 0.05 M
KNO₃ : 0.1 M
K₂SO₄ : 0.1 M

Domaine Du Schenkt:

CONCENTRATION
X V
1 00

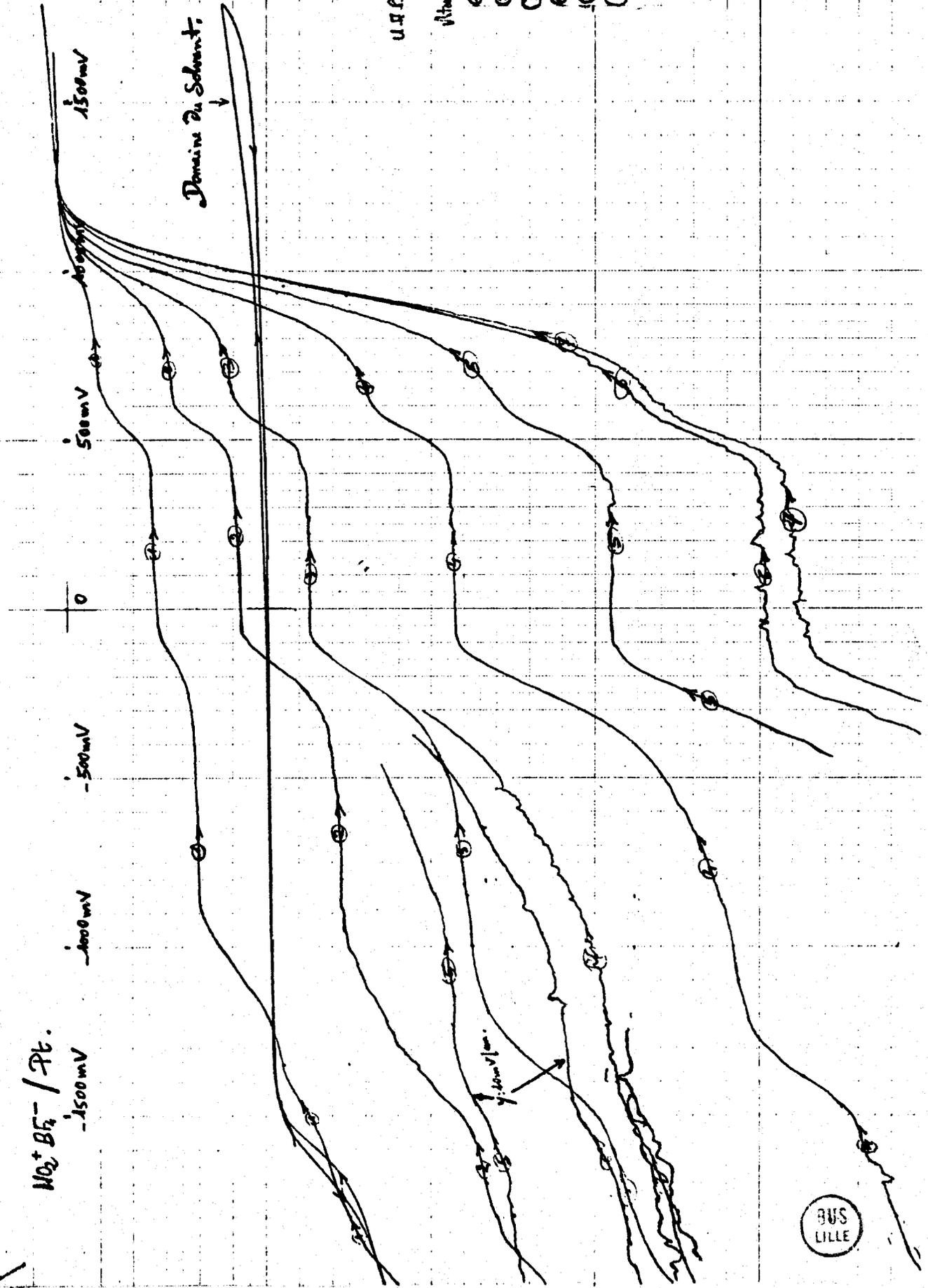
POTENTIAL
RELAJE

U₁ = 50 μV (c. 1 μF/cm) C₁ = 10⁻¹⁰ F

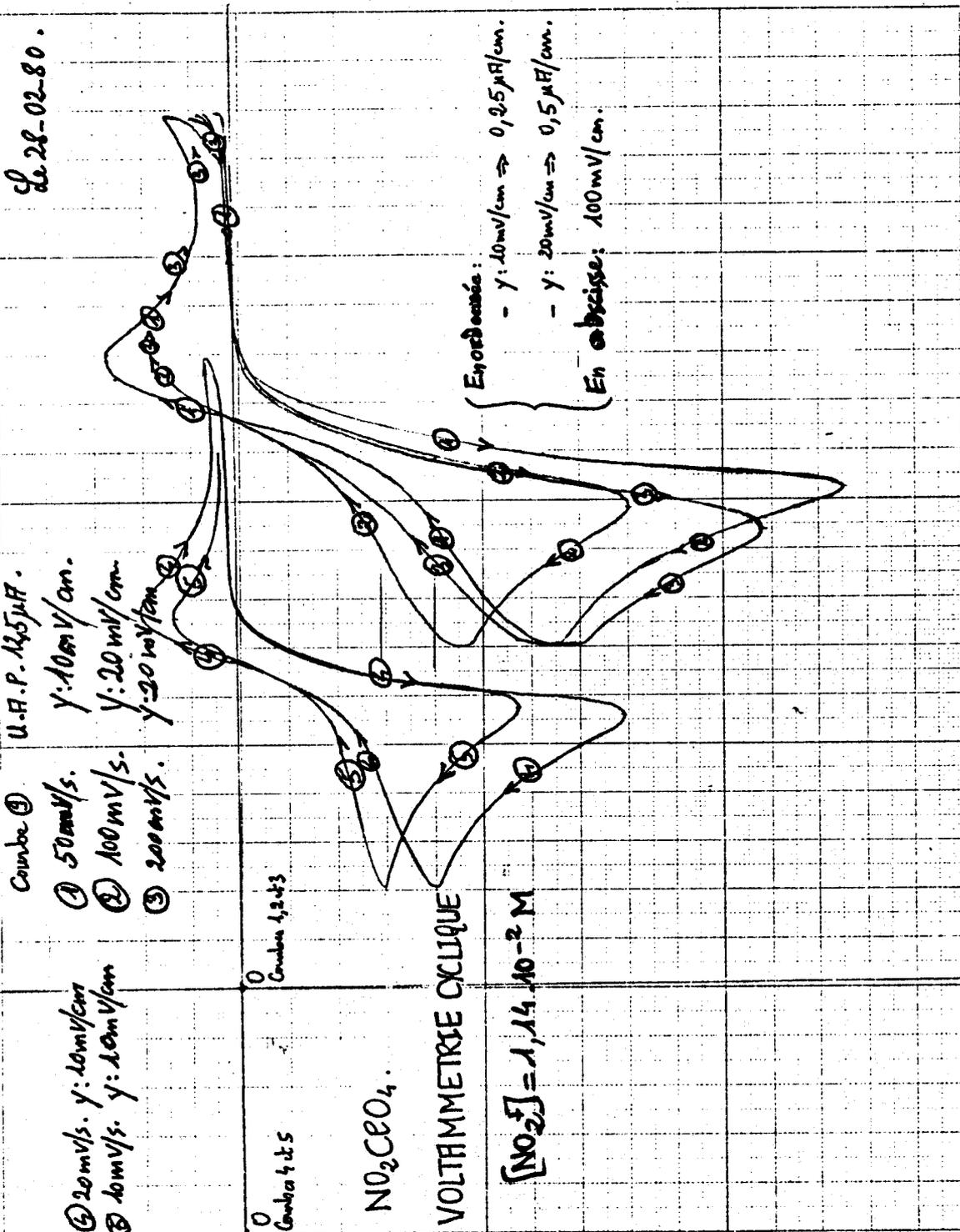
ω = 600 Hz
U₁ = 50 μV

- ① 0,23 · 10⁻² M NO₂⁻
- ② 0,45 · 10⁻² M "
- ③ 0,67 · 10⁻² M "
- ④ 1,11 · 10⁻² M "
- ⑤ 1,56 · 10⁻² M "
- ⑥ 2,02 · 10⁻² M "

E_{ref} = -225 mV



BUS LILLE



BIBLIOGRAPHIE

-o-o-o-

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.C. TAMAYO, A.J. CALANDRA et A.J. ARVIA.
Electrochim. Acta, 17(12), 2181 (1972).
- (2) A.J. CALANDRA, G.C. TAMAYO, et J. HERRERA et A.J. ARVIA.
Electrochim. Acta, 17, (II) 2035 (1972).
- (3) D. SERVE.
Thèse Grenoble 1972.
- (4) G. BONTEMPELLI, G.A. MAZZOCHIN et F. MAGNO.
J. Electroanal. Chem., 55, 91 (1974).
- (5) G. BONTEMPELLI, G.A. MAZZOCHIN, F. MAGNO et R. SEEBER.
J. Electroanal. Chem., 55, 101 (1974).
- (6) G.E. OLAH, S.J. KUHN;
Friedel and Crafts - Acylation and related reactions, Interscience
Pub. New-York - III - part. 2 (1964).
- (7) P. PIERENS
Thèse Lille 1975.
- (8) Y. AUGER, G. DELESALLE, J.C. FISCHER, et M. WARTEL.
J. Electroanal. Chem., 106, 149 (1980).
- (9) F. SEEL, B. FICKE, L. RIEHL et E. VOLKL.
Z. Naturforsch., 8b, 607 (1953) ; F. SEEL, Special Publication of
the chemical Society, 10, 7 (1957).
- (10) A.G. MADDOCK et A.G. SHARPE.
Recent aspects of the Inorganic Chemistry of nitrogen, Special
Publication N° 10, London (1957).

- (11) K. SINGER et P.A. VAMPLEW.
J. Chem. Soc., 3971 (1956).
- (12) C.A. BUNTON et G. STEDMAN.
J. Chem. Soc., 2440 (1958).
- (13) P. PASCAL.
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris Vol. 10,
416 (1956).
- (14) N.S. BAYLISS et D.W. WATTS.
Aust. J. Chem., 9, 319 (1956).
- (15) W.R. ANGUS et A.H. LECKIE.
Proc. Roy. Soc., A 149, 327 (1935).
- (16) H. SCHMID et A. MASCHKA.
Z. Phys. Chem., B 49, 171 (1935).
- (17) E.C. HORNING (Ed.).
Organic Syntheses, Collective Vol. III, New-York, 411 et 223
Ref. 5 et 10 (1955).
- (18) M. TANAKA et K.KATO.
Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 837 (1956).
- (19) G. RASPI et F. PERGOLA.
Chimica Industria, 45, 1398 (1963).
- (20) E. JULIEN et M. COMTAT.
Rev. Chem. Minérale, 885 (1969).
- (21) H.S. SWOFFORD, Jr. et P.G. Mc CORMICK.
Anal. Chem., 37, 970 (1965).
- (22) P.G. Mc CORMICK et H.S. SWOFFORD Jr.
Anal. Chem., 41, 146 (1969).

- (23) J.A. WARGON et A.J. ARVIA.
Electrochim. Acta, 17, 649 (1972).
- (24) G. CAUQUIS et D. SERVE.
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 1773 (1970).
- (25) C.E. CASTELLANO, J.A. WARGON et A.J. ARVIA.
J. Electroanal. Chem., 47, 371 (1973).
- (26) a- SCHAARSCHMIDT A.
Ber., 57, 2065 (1924).
b- SCHAARSCHMIDT A.
Angew. Chem., 39, 1457 (1926).
c- SCHAARSCHMIDT A., H. BALZERKIEWICZ, et J. GANTE.
Ber., 58, 499 (1925).
- (27) BOGDANOV, M.I.
Anilinokrasochnaya Prom., 4, 133 (1933) ; C.A. 27, 5312 (1933).
- (28) a- TITOV, A.I.
J. Gen. Chem. U.S.S.R., 7, 591 (1937).
b- TITOV, A.I.
J. Gen. Chem. U.S.S.R., 7, 667 (1937).
- (29) TOPCHIEV, A.V.
Nitration of Hydrocarbons and other Organic Compounds, Pergamon Press,
New-York & London (1959).
- (30) J.L. RIEBSOMER.
Chem. Rev., 36, 157 - 233 (1945).
- (31) H.H. SISLER.
J. Chem. Educ., 34, 555,61 (1957).

- (32) a- KLIMENKO, A.I. SITKIN, A.L. FRIDMAN, A.D. NIKOLAEVA.
Tezisy Vses. Sovestich Nitrosoedimenü 5th., 42-3 (1974).
b- R.A. PARENT.
J. Org. Chem., 27, 2282-3 (1962).
c- A.D. NIKOLAEVA, R.N. ZIYATDINOV, R.G. KARIMOV, K.K. ABDVULLINKHIM.
Tekhnol. Elementoorg. Soedimi Polimerov, (5), 30-5 (1976).
d- G.B. SERGEEV, I.A. LEENSON, G.V. GARBUSOV.
Kinet. Katal., 14(6), 1394-401 (1973).
- (33) J.G. HOGGETT, R.B. MOODIE, J.R. PENTON et K. SCHOFIELD.
Nitration and aromatic reactivity, University Press-Cambridge, 50-74 (1971).
- (34) L.F. ALBRIGHT, C. HANSON.
Industrial and Laboratory Nitrations - Am. Chem. Soc. Symposium
series 22 - Washington D.C. 17-46 (1976).
- (35) a- MILLEN, D.J.
J. Chem. Soc., 2600 (1950).
b- J.D.S. GOULDEN, et D.J. MILLEN.
J. Chem. Soc., 2620 (1950).
c- D.J. MILLEN et D. WATSON.
J. Chem. Soc., 1369 (1957).
d- J.D.S. GOULDEN, W.H. LEE, et D.J. MILLEN.
J. Chem. Soc., 734 (1959).
- (36) S. LYNN, D.M. MASON et W.H. CORCORAN.
J. Phys. Chem., 59, 238 (1955).
- (37) R.J. GILLESPIE, J. GRAHAM, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD et E.R.A. PEELING.
J. Chem. Soc., 2504 (1950).
- (38) A. HANTZSCH et K. BERGER.
Z. Anorg. Chem., 190, 321 (1930).

- (39) ROUT, A.E.
U.S. Pat. 2, 431, 585 (1947) ; through C.A., 42, 1605 (1948).
- (40) G. HETHERINGTON, M.J. NICHOLS, et P.L. ROBINSON;
J. Chem. Soc., 3141 (1955).
- (41) L.A. PINCK
J. Am. Chem. Soc., 49, 2536 (1927).
- (42) ADDISON, KARCHER et HECHT.
Chemie in Flüssigem distickstoffetroxid und schwefeldioxid, tome 3,
Pergamon Press, 19-40 (1967).
- (43) a- C.C. ADDISON et J.C. SHELDON.
J. Chem. Soc., 1941 (1956).
b- C.C. ADDISON et J.C. SHELDON.
J. Chem. Soc., 2705 (1956).
c- C.C. ADDISON et J.C. SHELDON.
J. Chem. Soc., 2709 (1956).
- (44) T.F. REDMOND et B.B. WAYLAND
J. Phys. Chem., 72, 1626 (1968).
- (45) V. GUTMANN.
Chem. Tech., 255 (1977).
- (46) a- A.I. TITOV,
J. Gen. U.S.S.R., 16, 1896-1906 (1946), CA.41, 6526.
b- A.I. TITOV.
Zh.Obshch. Khim., 18, 190 (1948) ; CA. 44. 1044.
c- A.I. TITOV.
Zhur. Obshch. Khim., 22, 1329-35 (1952) ; CA. 47. 6360.
- (47) KOGAI BOSHI CHOSA KENKYUSHO.
Ger. Offen. 2. 713. 262.

- (48) W. KAZUO, I. HIROSHI, A. WATTARU.
Bull. Chem. Soc. Jap., 51(4), 1253-4 (1978).
- (49) A. HANTZSCH.
Z. Phys. Chem., A 134, 406 (1928) ; A 149, 161 (1939).
- (50) a- E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, et R.I. REED.
J. Chem. Soc., 2400 (1950).
b- R.J. GILLESPIE, E.D. HUGHES, et C.K. INGOLD.
J. Chem. Soc., 2552 (1950).
- (51) W.J. DUNNING et C.W. NUTT.
Trans. Faraday Soc., 47, 15 (1951).
- (52) GODDARD, D.R., E.D. HUGHES, et C.K. INGOLD.
J. Chem. Soc., 2559 (1950).
- (53) OLAH, G.A., S.J. KUHN et A. MLINKO.
J. Chem. Soc., 4257 (1956)
- (54) G.A. OLAH, et S.J. KUHN.
J. Am. Chem. Soc., 84, 3684 (1962).
- (55) a- S.J. KUHN et G.A. OLAH.
J. Am. Chem. Soc., 83, 4564 (1961).
b- G.A. OLAH, S.J. KUHN et S.H. FLOOD.
J. Am. Chem. Soc., 83, 4571 (1961).
c- G.A. OLAH, S.J. KUHN et S.H. FLOOD.
J. Am. Chem. Soc., 83, 4581 (1961).
d- G.A. OLAH, S.J. KUHN, S.H. FLOOD, et J.C. EVANS.
J. Am. Chem. Soc., 84, 3687 (1962).
e- G.A. OLAH et S.J. KUHN.
J. Am. Chem. Soc., 86, 1067 (1964).
- (56) P.F. CHRISTY, S.H. RIDD et M.D. STEARS.
J. Chem. Soc. (B), 797 (1970).

- (57) L.L. CIACCO et R.A. MARCUS
J. Am. Chem. Soc., 84, 1838 (1961).
- (58) L.E. TOPOL, R.A. OSTERYOUNG, et J. H. CHRISTIE.
J. Electrochem. Soc., 112, 861 (1965).
- (59) a- G. BIANCHI, T. MUSSINI et C. TRAINI.
Chimica Industria, 45, 1333 (1963).
b- T. MUSSINI et CASARINI.
Ibid, 47, 600 (1965).
- (60) J. MASEK et H. PRZEWLOCKA.
Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 3233 (1965).
- (61) W.H. LEE, et D.J. MILLEN.
J.Chem. Soc., 2248 (1958).
- (62) G.A. OLAH, et NA. OVERCHUK.
Canad. J. Chem., 43, 3279 (1965).
- (63) J. CHEDIN et S. FENEANT.
Compt. Rend., 243, 41 (1956).
- (64) a- J.C. FISCHER.
Thèse Lille 1976.
b- Y. AUGER.
Thèse Lille 1978.
- (65) C.C. ADDISON, et J. LEWIS.
J. Chem. Soc., 2843 (1951).
- (66) A.B. BURG, et G.W. CAMPBELL.
J. Am. Chem. Soc., 70, 1964 (1948).

- (67) a- H. GERDING, et H. HOUTGRAAF.
Recl. Trav. Chem. Pays-Bas 72, 21 (1953).
b- H. GERDING.
Recl. Trav. Chem. Pays-Bas 75, 589 (1956).
- (68) a- F. SEEL.
Z. Anorg. Allg. Chem. 252, 24 (1943).
b- F. SEEL, et H. BAUER.
Z. Naturforsch. 126, 397 (1947).
- (69) B. VANDORPE et J. HEUBEL.
C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 260, 6619 (1965).
- (70) H. GERDING, T. HOHLE, et K. VAN SCHAİK.
Rev. Chem. Miner. 3, 617 (1966).
- (71) a- A.B. BURG, et D.E. Mc KEMZIE
J. Am. Chem. Soc. 74, 3143 (1952).
b- A.E. COMYUS.
J. Chem. Soc., 1557 (1955).
c- R.C. PAUL, et S.L. CHADHA.
Indian J. Chem. 6, 272 (1968).
- (72) a- J.R. PARTINGTON et A.L. WHYNES
J. Chem. Soc., 3135 (1949).
b- R. PERROT.
C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 201, 275 (1935).
- (73) F. SEEL, R. SCHMUTZLER et K. WASEM.
Angew. Chem., 71, 340 (1959).
- (74) T.C. WADDINGTON, et F. KLANBERG.
Z. Anorg. Allg. Chem., 304, 185 (1960).
- (75) J. MAC CORDICK, C. DEVIN, R. PERROT et R. ROHMER.
C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 274, 278 (1972).

- (76) P. PIERENS, Y. AUGER, J.C. FISCHER et M. WARTEL.
Can. J. Chem., 53, 2989 (1975).
- (77) a- SCHUMACHER et SPRENGER
Z. Electrochem., 34, 653 (1929).
b- SCHUMACHER et SPRENGER.
Z. Phys. Chem., 12 B, 115 (1931).
- (78) M.J. COLLIS, F.P. GINTZ, D.R. GODDARD, E.A. HEBDON et D.J. MINKOFF.
J. Chem. Soc., 438 (1958).
- (79) OGG et WILSON.
J. Chem. Phys., 18, 900 (1950).
- (80) BRAUER.
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. 1, 2nd ed., Academic Press, New-York, 513 (1963).
- (81) STEINKOPF W., et M. KUHNEL.
Ber., 75, 1323 (1942).
- (82) R.C. PAUL, D. SINGH, et K.C. MALHOTRA.
J. Chem. Soc., A 1396 (1969).
- (83) PRICE C.C., et C.S. SEARS.
J. Am. Chem. Soc., 75, 3276 (1953).
- (84) OLAH G.A., L. NOSZKO et A. PAVLATH.
Nature, 179, 146 (1957).
- (85) OLAH G.A., A. PAVLATH, et S.J. KUHN.
Chem. and Ind., 50 (1957).
- (86) GINTZ F.P., D.R. GODDARD, E.A. HEBDON et G.J. MINKOFF
J. Chem. Soc., 438 (1958).

- (87) BRAUER.
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol 1 2nd ed.,
Academic Press, 491 (1963).
- (88) VILLE.
Mem. Poudres., 37, 343 (1955).
- (89) W.J. ALBERY et M.L. HITCHMAN.
Ringdisc electrodes, Clarendon Press, Oxford (1971).
- (90) K. NAKAMOTO.
Infrared Spectro of Inorganic and coordination compounds, 2nd ed.,
(1970).
- (91) SOCIETE MALLORY.
Brevet n° 2.220.883 (1973).
- (92) J.F. COETZEE et R.J. BERTOZZI.
Anal. Chem., 41, (6) 860-2 (1969).
- (93) M. QUINTIN.
Electrochimie P.U.F. (1970).

