

37000118

LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE (UMR 5503)  
LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE ET D'ELECTROCHIMIE  
UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE  
CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE LA VALLEE DU RHONE  
DEPARTEMENT DU RETRAITEMENT DES DECHETS ET DU DEMANTELEMENT

---

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de  
DOCTEUR de L'UNIVERSITE PAUL SABATIER  
*Spécialité : Génie des procédés*

par

Manuella LEMAIRE  
*Ingénieur ENSIGC*

OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES  
DE PRODUCTION DE VAPEURS NITREUSES PAR REDUCTION  
ELECTROCHIMIQUE D'ACIDE NITRIQUE

---

Soutenu le 22 novembre 1996 devant la commission d'examen :

Président :	M.	Maurice COMTAT
Rapporteurs :	MM.	Patrick DUVERNEUIL Gérard VALENTIN
Examineurs :	M <sup>me</sup>	Isabelle BISEL
	MM.	Claude LAMY Charles MADIC

LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE (UMR 5503)  
LABORATOIRE DE GENIE CHIMIQUE ET D'ELECTROCHIMIE  
UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE LA VALLEE DU RHONE  
DEPARTEMENT DU RETRAITEMENT DES DECHETS ET DU DEMANTELEMENT

---

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de  
DOCTEUR de L'UNIVERSITE PAUL SABATIER  
*Spécialité : Génie des procédés*

par

Manuella LEMAIRE  
*Ingénieur ENSIGC*

OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES  
DE PRODUCTION DE VAPEURS NITREUSES PAR REDUCTION  
ELECTROCHIMIQUE D'ACIDE NITRIQUE

---

Soutenu le 22 novembre 1996 devant la commission d'examen :

Président :	M.	Maurice COMTAT
Rapporteurs :	MM.	Patrick DUVERNEUIL Gérard VALENTIN
Examineurs :	M <sup>me</sup>	Isabelle BISEL
	MM.	Claude LAMY Charles MADIC

## RESUME

Les oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>), utilisés lors du retraitement des combustibles nucléaires, peuvent être engendrés par voie électrochimique à partir d'acide nitrique. Ce procédé ne produit pas d'effluents gênants et, de ce fait, constitue une alternative séduisante au procédé actuel.

Des études de voltampérométrie menées à l'aide d'une électrode de platine en milieu nitrique concentré ont montré l'existence de phénomènes de réduction entre 0,05 V/ESH et 0,3 V/ESH et entre 0,5 V/ESH et 1 V/ESH. La détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le domaine de potentiel le plus élevé a été effectuée :

- (1) par des méthodes classiques de microélectrolyse,
- (2) par des méthodes de macroélectrolyse,
- (3) par l'utilisation du couplage spectroscopie - électrochimie.

Il a ainsi été montré que la réduction de l'acide nitrique est initiée par l'acide nitreux, réduit électrochimiquement en monoxyde d'azote qui réduit ensuite chimiquement l'acide nitrique. Cette réaction chimique engendre à nouveau l'acide nitreux ce qui met ainsi en évidence le caractère autocatalytique du processus de réduction. L'apparition de dioxyde d'azote dans les produits gazeux montre qu'une ou plusieurs autres réactions chimiques couplées à la réaction électrochimique de réduction de l'acide nitreux interviennent.

Tant que la valeur du potentiel de l'électrode de platine est supérieure à 0,8 V/ESH, les seuls produits de la réduction indirecte de l'acide nitrique sont l'acide nitreux, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote. Pour un potentiel d'électrode inférieur, le monoxyde d'azote est réduit en protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O. Le paramètre potentiel joue donc un rôle important vis à vis de la sélectivité du procédé de production des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>.

Cependant, des électrolyses en mode intensiostatique ont démontré que, grâce au caractère autocatalytique du processus réactionnel, la contrainte de potentiel peut être aisément maîtrisée lors d'une mise en œuvre de type industriel.

## SUMMARY

Gaseous nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) involved as oxidizing agents in nuclear fuel reprocessing can be produced by electrochemical reduction of nitric acid. This is an interesting alternative to the existing process because no wastes are generated.

Voltammetric studies on a platinum electrode show that two reduction potential regions are observed in concentrated nitric acid solutions, between 0,05 V<sub>SHE</sub> and 0,3 V<sub>SHE</sub> and between 0,5 V<sub>SHE</sub> and 1 V<sub>SHE</sub>.

The highest potential region reduction mechanism was studied by :

- a. classical microelectrolysis methods,
- b. macroelectrolysis methods
- c. infrared spectroscopy coupled to electrochemistry.

It was determined that the origin of nitric acid reduction is the electrochemical reduction of nitrous acid in nitric oxide which chemically reduces nitric acid. This reaction produces nitrous acid back which indicate an autocatalytic behaviour of nitric acid reduction mechanism.

Nitrogen dioxide evolution during nitric acid reduction can also be explained by an other chemical reaction.

If the potential value of platinum electrode is above 0,8 V<sub>SHE</sub>, products of the indirect nitric acid reduction are nitrous acid, nitrogen oxide and nitrogen dioxide. Below this value nitric oxide can be reduced in nitrous oxide. Thus the potential value is the most important parameter for the nitrogen oxides production selectivity

However, owing to the autocatalytic character of the reduction mechanism, potential value can be controlled during potentiostatic industrial electrolysis.

## AVANT- PROPOS

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont donné lieu aux publications suivantes :

- Publication :

M. LEMAIRE, I. BISEL, M. COMTAT

"Electroreduction of concentrated nitric acid to nitrogen oxides at a platinum cathode"  
*Journal of applied electrochemistry, (soumise pour publication).*

- Communications :

M. LEMAIRE, I. BISEL, M. COMTAT

"Etude de la génération de vapeurs nitreuses par électrolyse d'acide nitrique"  
*Journées d'électrochimie, STRASBOURG, 1995, (communication par affiche).*

M. LEMAIRE, I. BISEL, M. COMTAT

"Conception d'un électrolyseur pour la génération de vapeurs nitreuses par électrolyse d'acide nitrique", *5<sup>ème</sup> congrès français de Génie des Procédés, LYON, 1995, (communication par affiche).*

M. LEMAIRE, I. BISEL, M. COMTAT, F. HAHN, B. BEDEN, C. LAMY

"Reduction of nitric acid to produce nitrous gases : electrochemical and spectroelectrochemical studies", *47<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, VEZPREM - HUNGARY, 1996, (communication par affiche).*

- Rapport interne CEA :

"Etude des réactions de réduction chimiques et électrochimiques mises en jeu lors de l'électrogénération de vapeurs nitreuses à partir d'acide nitrique - rapport bibliographique",  
*juillet 1994.*

## REMERCIEMENTS

Cette thèse, issue d'un contrat entre le CEA et la COGEMA, a été effectuée au CEA - VALRHO (site de Marcoule) dans le Service d'Etude et de Modélisation des Procédés au sein de la Section de Génie Chimique. Que Bernard BOULLIS, responsable du service, et Jean DUHAMET, responsable de la section, soient ici remerciés de m'avoir permis d'effectuer ce travail de thèse dans d'excellentes conditions. Je tiens également à remercier Maurice TARNERO, du Département de Recherche et Développement de COGEMA, pour le temps qu'il a accordé au suivi de ces travaux.

Ma reconnaissance s'adresse à mon directeur de thèse, Maurice COMTAT, professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui m'a fait part, en termes simples, des principes de l'électrochimie et dont le soutien scientifique, les conseils pratiques et la confiance qu'il m'a accordés m'ont été précieux.

Un grand merci à Isabelle BISEL pour son écoute permanente, pour ses discussions fructueuses et pour sa sympathie ainsi qu'à Michel GASTALDI et Bruno SAUCEROTTE qui ont beaucoup contribué à la mise au point des montages expérimentaux.

Je remercie tout particulièrement Charles MADIC pour ses conseils scientifiques pertinents et efficaces ainsi que pour l'intérêt qu'il a manifesté lors de la correction de ce rapport.

J'exprime toute ma gratitude auprès des personnes du Laboratoire de Chimie I de l'Université de POITIERS pour la gentillesse de leur accueil. Ma reconnaissance s'adresse en particulier Françoise HAHN, Claude LAMY et Jean-Michel LEGER qui m'ont fait bénéficier de leur expérience.

Mes remerciements vont également à Messieurs Patrick DUVERNEUIL et Gérard VALENTIN qui ont accepté de corriger ce mémoire et d'être rapporteurs de cette thèse.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers les personnes que j'ai cotoyées pendant cette thèse et notamment les membres du laboratoire LEPIC et l'équipe PLATEC pour leur bonne humeur et leur soutien quotidien.

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

NOMENCLATURE X

INTRODUCTION 1

## CHAPITRE 1 : GENERALITES - POSITION DU PROBLEME

1.1 LES AJUSTAGES REDOX DANS LES CYCLES D'EXTRACTION	3
1.1.1 Présentation des cycles d'extraction	3
1.1.2 Réduction du plutonium (IV) en plutonium (III)	4
 1.2 OXYDATION INTERCYCLE DU PLUTONIUM (III) EN PLUTONIUM (IV)	 7
1.2.1 Procédé actuel : oxydation indirecte par les vapeurs nitreuses	7
1.2.2 Procédés de remplacement	10
1.2.2.1 Oxydation directe	10
1.2.2.2 Procédés d'oxydation indirecte par vapeurs nitreuses	13
1.2.2.2.1 Production de vapeurs nitreuses par réaction du formol sur l'acide nitrique	13
1.2.2.2.2 Production électrochimique de vapeurs nitreuses à partir d'acide nitrique	14
 1.3 GENERATION DE VAPEURS NITREUSES PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ACIDE NITRIQUE	 15
1.3.1 Bilan des premières études effectuées en France	16
1.3.2 Paramètres de conception d'un électrolyseur	17
1.3.2.1 Choix technologiques	17
1.3.2.2 Conditions opératoires	18
1.3.3 Schéma de procédé	21
 1.4 CONCLUSION	 21

<b>CHAPITRE 2 : COMPORTEMENT CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES AZOTES</b>
--

<b>2.1 INTRODUCTION</b>	<b>23</b>
<b>2.2 COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'AZOTE SELON SON DEGRE D'OXYDATION</b>	<b>25</b>
2.2.1 Degré d'oxydation (V)	25
2.2.1.1 Propriétés chimiques	25
2.2.1.2 Stabilité	27
2.2.1.3 Préparation industrielle	27
2.2.1.4 Réactions d'oxydo-réduction	29
2.2.2 Degré d'oxydation (IV)	30
2.2.2.1 Etude en phase liquide	30
2.2.2.2 Etude en phase gazeuse	31
2.2.3 Degré d'oxydation (III)	33
2.2.3.1 Forme prédominantes	33
2.2.3.2 Stabilité	35
2.2.3.3 Interaction avec l'acide nitrique	37
2.2.3.4 Interaction avec l'oxygène	37
2.2.4 Degré d'oxydation (II)	37
2.2.4.1 Comportement du NO en présence d'une phase aqueuse	38
2.2.4.2 Comportement du NO en phase gazeuse	39
2.2.5 Degrés d'oxydations inférieurs à (II)	39
2.2.5.1 Degré d'oxydation égal (I)	40
2.2.5.2 Degrés d'oxydations inférieurs à (I)	40
2.2.6 Conclusion	41
<b>2.3 ETUDE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE</b>	<b>42</b>
2.3.1 Les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique	43
2.3.2 Importance de l'acide nitreux	46
2.3.3 Influence de la concentration d'acide nitrique	48
2.3.4 Conclusion	48
<b>2.4 ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES AZOTES</b>	<b>49</b>
2.4.1 Degré d'oxydation (V)	49
2.4.2 Degré d'oxydation (IV)	50
2.4.3 Degré d'oxydation (III)	50
2.4.4 Degré d'oxydation (II)	52
2.4.5 Degré d'oxydation (I)	54
2.4.6 Composés azotés de degré d'oxydation inférieur à (I)	54
<b>2.5 CONCLUSION</b>	<b>55</b>

**CHAPITRE 3 : METHODES UTILISEES**

<b>3.1 METHODOLOGIE</b>	<b>57</b>
<b>3.2 TECHNIQUES UTILISEES</b>	<b>57</b>
3.2.1 Présentation des techniques de microélectrolyse utilisées	58
3.2.1.1 Suivi d'une réaction électrochimique par l'étude du courant et du potentiel	58
3.2.1.2 La voltampérométrie ou voltammétrie	62
3.2.1.3 La voltampérométrie hydrodynamique	65
3.2.1.4 Chronoampérométrie	67
3.2.2 Présentation des techniques de macroélectrolyse utilisées	69
3.2.2.1 Electrolyse en couche mince	69
3.2.2.2 Technique de spectroélectrochimie	70
3.2.2.3 Electrolyse de solutions d'acide nitrique	71
<b>3.3 ELECTRODES</b>	<b>73</b>
<b>3.4 CHOIX DU MATERIAU DES ELECTRODES</b>	<b>73</b>
3.4.1 Traitement de l'électrode de platine	74
<b>3.5 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET CONDITIONS OPERATOIRES</b>	<b>75</b>
3.5.1 Méthodes de microélectrolyses (voltampérométrie et chronoampérométrie)	75
3.5.2 Electrolyse en couche mince	77
3.5.3 Méthode de spectroélectrochimie	77
3.5.4 Macroélectrolyses	79
<b>3.6 ANALYSE CHIMIQUE DES COMPOSES AZOTES</b>	<b>82</b>
3.6.1 Analyse en phase aqueuse	83
3.6.1.1 Dosage des ions nitrate	83
3.6.1.2 Dosage des ions nitrite	83
3.6.2 Analyse en phase gazeuse	84
3.6.3 Analyse par spectroscopie infrarouge	84

<b>CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE</b>
---

<b>4.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE</b>	<b>87</b>
4.1.1 Description des voltampérogrammes obtenus	87
4.1.2 Discussion	91
<b>4.2 INFLUENCE DE L'ETAT DE LA SURFACE DE L'ELECTRODE DE PLATINE</b>	<b>93</b>
4.2.1 Etude en l'absence de polarisation	93
4.2.1.1 $E_{\text{arrêt}}$ en milieu sulfurique < 1,7 V/ESH	93
4.2.1.2 $E_{\text{arrêt}}$ en milieu sulfurique > 1,7 V/ESH	95
4.2.1.3 Discussion	95
4.2.2 Influence de l'état de surface de l'électrode sur la morphologie des voltampérogrammes	99
4.2.2.1 Influence de la présence d'un oxyde sur l'électrode	99
4.2.2.2 Influence de la durée d'immersion de l'électrode dans la solution nitrique	103
4.2.3 Conclusion	104
<b>4.3 INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE DE POTENTIEL ET DE L'AGITATION DE LA SOLUTION</b>	<b>105</b>
4.3.1 Influence de la vitesse de balayage de potentiel	105
4.3.2 Influence de l'agitation de la solution	107
4.3.3 Discussion	108
<b>4.4 ETUDE DE CYCLES SUCCESSIFS DE BALAYAGE DE POTENTIEL</b>	<b>110</b>
4.4.1 Résultats expérimentaux	110
4.4.2 Conclusion	113
<b>4.5 ETUDES CHRONOAMPEROMETRIQUES</b>	<b>113</b>
4.5.1 Observations dans le cas d'une microélectrolyse classique	113
4.5.2 Discussion	117
<b>4.6 ETUDE DE MACROELECTROLYSE AVEC UNE CELLULE DE TYPE "COUCHE MINCE"</b>	<b>121</b>
4.6.1 Expériences de voltampérométrie	121
4.6.2 Expériences de chronoampérométrie	124
4.6.3 Discussion	126
<b>4.7 CARACTERISATION DES COMPOSES MIS EN JEU LORS DE LA REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE</b>	<b>128</b>
4.7.1 Identification de l'espèce initiatrice	128
4.7.2 Etude du comportement électrochimique de l'acide nitreux	131
4.7.3 Identification des produits de réduction de l'acide nitrique par spectroélectrochimie	134
4.7.3.1 Résultats obtenus par la méthode SPAIRS (variation linéaire du potentiel)	135
4.7.3.2 Résultats obtenu pour un potentiel fixé égal à 0,9 V/ESH	141
4.7.3.3 Discussion	143
<b>4.7 RESUME - SYNTHESE</b>	<b>145</b>

## CHAPITRE 5 : ELECTROLYSES DE SOLUTIONS D'ACIDE NITRIQUE

5.1 INTRODUCTION	151
5.2 ELECTROLYSES EN MODE POTENTIOSTATIQUE	151
5.2.1 Méthode d'interprétation des résultats	151
5.2.1.1 Evolution de l'électrolyte	151
5.2.1.2 Evolution de la phase gazeuse	152
5.2.1.3 Réactions mises en jeu	153
5.2.2 Mesures chimiques	155
5.2.2.1 Evolution de l'électrolyte	155
5.2.2.2 Evolution de la phase gazeuse	156
5.2.2.3 Discussion	157
5.2.3. Mesures électriques	158
5.3 ETUDE EN MODE INTENSIOSTATIQUE	159
5.4 PROPOSITIONS POUR LA CONCEPTION D'UN ELECTROLYSEUR INDUSTRIEL	161
5.5 CONCLUSION	167
CONCLUSION GENERALE	168

## ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des réactions chimiques et électrochimiques	171
ANNEXE 2 : Schéma des procédés de génération de vapeurs nitreuses par voie électrochimique	174
ANNEXE 3 : Propriétés physiques de l'acide nitrique	175
ANNEXE 4 : Schémas des cellules d'électrolyses utilisées	177
ANNEXE 5 : Etude approfondie des réactions mises en jeu	180
BIBLIOGRAPHIE	185
Liste des figures	190
Liste des tableaux	194

## NOMENCLATURE

# NOMENCLATURE

Les unités des différentes grandeurs utilisées sont généralement données en SI mis à part pour les concentrations exprimées en mol.L<sup>-1</sup> et les pressions exprimées en bar.

Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence normale à hydrogène (ESH)

Symboles	Signification usuelle	Dimension
A .....	aire de l'électrode.....	m <sup>2</sup> ou cm <sup>2</sup>
C .....	concentration .....	mol.L <sup>-1</sup>
C. 1 .....	désigne la réaction chimique n°1	
-C. 1 .....	désigne la réaction chimique n°1 dans le sens opposé	
C <sub>ox</sub> .....	concentration locale de l'espèce Ox.....	mol.L <sup>-1</sup>
C <sub>ox</sub> <sup>*</sup> .....	concentration homogène de l'espèce Ox au sein de la solution .....	mol.L <sup>-1</sup>
C <sub>red</sub> .....	concentration locale de l'espèce Red.....	mol.L <sup>-1</sup>
C <sub>red</sub> <sup>*</sup> .....	concentration homogène de l'espèce Red au sein de la solution .....	mol.L <sup>-1</sup>
c.....	vitesse de la lumière .....	m.s <sup>-1</sup>
D .....	coefficient de diffusion .....	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>ox</sub> .....	coefficient de diffusion de l'espèce Ox.....	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
DM <sub>(A)</sub> .....	débit molaire de l'espèce A.....	mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
E .....	potentiel.....	V
E. 1 .....	désigne la réaction électrochimique n°1	
-E. 1 .....	désigne la réaction électrochimique n°1 dans le sens opposé	
E°.....	potentiel standard d'un couple redox .....	V
E <sub>ob</sub> .....	potentiel d'abandon.....	V
E <sub>eq</sub> .....	potentiel d'équilibre .....	V
e.....	épaisseur de l'électrolyte .....	cm
e <sup>-</sup> .....	électron	
F .....	nombre de faraday (charge d'une mole d'électrons).....	C
i .....	intensité du courant électrique .....	A ou mA
j.....	densité de courant .....	A.m <sup>2</sup> ou mA.cm <sup>2</sup>
K <sub>C,1</sub> .....	constante de la loi d'action des masses de la réaction C.1 .....	dépend de la réaction

$k$ .....	constante de vitesse de transfert de charge .....	$\text{cm.s}^{-1}$
$k^*$ .....	constante de force .....	
$k_{\text{an}}$ .....	constante de vitesse pour une réaction électrochimique anodique.....	$\text{cm.s}^{-1}$
$k_{\text{C},1}^+$ .....	constante de vitesse de la réaction chimique C.1 dans le sens direct .....	dépend de l'ordre
$k_{\text{C},1}^-$ .....	constante de vitesse de la réaction chimique C.1 dans le sens direct .....	dépend de l'ordre
$k_{\text{cath}}$ .....	constante de vitesse pour une réaction électrochimique cathodique .....	$\text{cm.s}^{-1}$
$l$ .....	épaisseur de la couche mince .....	$\text{cm}$
$N$ .....	nombre de mole d'une espèce .....	$\text{mol}$
$n$ .....	nombre d'électrons engagés par molécule oxydée ou réduite	
Ox .....	composé oxydant	
$P$ .....	puissance.....	Watt
$R$ .....	(a), constante des gaz parfaits .....	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	(b), réflectivité de la surface de l'électrode	
Red .....	composé réducteur	
$t$ .....	temps.....	$\text{s}$
$O_{\text{ohm}}$ .....	chute ohmique .....	$\text{V}$
$v$ .....	vitesse de balayage du potentiel.....	$\text{mV.s}^{-1}$
$v_{\text{an}}$ .....	vitesse d'une réaction électrochimique anodique.....	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$v_{\text{cath}}$ .....	vitesse d'une réaction électrochimique cathodique.....	$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$X$ .....	fraction molaire	
$x$ .....	distance par rapport au plan de l'électrode .....	$\text{m}$ ou $\text{cm}$

Symboles grecs	Signification usuelle	Dimension
$\alpha$ .....	(a) coefficient de transfert (b) processus électrochimique mis en jeu entre 0,05 et 0,3 V/ESH en milieu nitrique	
$\Delta$ .....	différence	
$\delta_o$ .....	épaisseur de la couche de diffusion en régime de transport convectif	cm
$\Gamma$ .....	quantité d'espèce adsorbée à la surface de l'électrode	mol.cm <sup>-2</sup>
$\gamma$ .....	coefficient d'activité	
$\gamma_{\pm}$ .....	coefficient d'activité ionique	
$\gamma_s$ .....	coefficient d'activité de la solution	
$\lambda$ .....	longueur d'onde d'absorption en spectroscopie UV - visible	cm <sup>-1</sup>
$\eta$ .....	surtension par rapport au potentiel d'équilibre ( $\eta = E - E_{eq}$ )	V
$\eta_a$ .....	surtension anodique	V
$\eta_c$ .....	surtension cathodique	V
$\nu$ .....	nombre d'onde d'absorption en spectroscopie infrarouge	cm <sup>-1</sup>
$\mu$ .....	masse réduite	g.mol <sup>-1</sup>
$\sigma$ .....	nombre d'onde d'absorption	cm <sup>-1</sup>
$\chi$ .....	conductivité	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Indices	Signification	Abréviations	Signification
ab.....	abandon	ESH.....	électrode standard à hydrogène
ad .....	adsorbé	ECS .....	électrode au calomel saturée
an .....	anodique		
cath.....	cathodique		
eq .....	équilibre		
surf .....	surface		

**NOTE**

Les réactions chimiques sont désignées par la lettre C, les réactions électrochimiques par la lettre E. Le signe "-" devant l'une ou l'autre de ces deux lettres signifie que la réaction est considérée dans le sens opposé à son écriture initiale. Une liste des réactions chimiques et électrochimiques est présentée en annexe 1.

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Initialement constitué d'oxyde d'uranium ou bien d'un mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium, le combustible nucléaire se dégrade au cours de son séjour dans un réacteur. En effet, l'action des neutrons transforme la matière fissile en atomes légers, les produits de fission, et en atomes lourds, les actinides. La présence de certains de ces éléments peut ralentir la réaction en chaîne et modifier la structure physique du combustible entraînant un risque de fissure de la gaine dans laquelle il se trouve enfermé. La conjonction de ces différents effets implique de renouveler périodiquement le combustible afin d'assurer le bon fonctionnement d'un réacteur. A l'issue de cette opération, le combustible peut être soit stocké, soit retraité. L'option choisie par la France est, pour l'essentiel, celle du retraitement. Ceci permet la récupération des éléments encore valorisables, l'uranium et le plutonium, et une meilleure maîtrise de la gestion des déchets.

Après avoir été refroidis pendant plusieurs années dans une piscine de stockage, les barreaux de combustible usagés sont cisailés. Les tronçons ainsi formés sont plongés dans une solution d'acide nitrique concentré ce qui permet la dissolution de l'uranium, du plutonium et des produits de fission mais pas celle des tronçons de gaine. La solution est soumise à plusieurs cycles d'extraction et de dés-extraction constituant le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Ce procédé est basé sur l'extraction du plutonium et de l'uranium dissous dans la solution nitrique au moyen d'un extractant composé de phosphate de tri-n-butyle, (TBP), dilué dans un alcane.

L'extraction et la dés-extraction de l'uranium est rendue possible en jouant sur les variations du coefficient de distribution de ce composé avec l'acidité nitrique de la solution aqueuse.

L'extraction du plutonium est réalisée, comme dans le cas de l'uranium, en mettant à profit l'aptitude de cet élément à former des complexes organophiles avec le TBP en solution dans un alcane. Cette propriété dépend de l'état d'oxydation du plutonium et ceux les plus aptes à l'extraction sont, dans l'ordre croissant : V < III << VI < IV. Dans le procédé PUREX, le plutonium est extrait sous forme de Pu(IV) et dés-extrait sous forme de Pu(III). Des réactions d'oxydoréduction du plutonium sont donc mises en jeu dans les différents cycles d'extraction liquide-liquide.

Le plutonium(III), issu du premier cycle d'extraction, doit être oxydé sous forme Pu(IV) pour alimenter le deuxième cycle d'extraction visant à parfaire sa pureté. Dans les principales usines de retraitement fonctionnant dans le monde, l'oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) est réalisée par barbotage d'un mélange d'oxydes d'azote dans la solution nitrique de plutonium. Ces oxydes d'azote sont

actuellement préparés chimiquement par une réaction entre l'acide nitrique et le nitrite de sodium. Ce procédé présente cependant l'inconvénient d'engendrer des effluents sodés qui conduisent à une quantité non négligeable de déchets solides dont le stockage vient gréver de façon significative le coût des opérations industrielles de retraitement.

C'est pourquoi il a été envisagé d'améliorer cette étape du procédé PUREX. Deux voies ont été retenues : la première consiste en l'oxydation directe du plutonium (III) en plutonium (IV) par voie électrochimique, la seconde quant à elle revient à fabriquer les oxydes d'azote par voie chimique sans produire d'effluent gênant. Pour cela, une méthode, utilisant pour réactifs l'acide nitrique et un composé organique a été étudiée. Les deux nouvelles voies mentionnées ci-dessus présentent l'avantage d'utiliser comme réactif chimique l'acide nitrique recyclé et ainsi de ne pas produire d'effluent supplémentaire.

Bien que la réduction électrochimique de l'acide nitrique ait déjà fait l'objet de travaux très anciens il n'a jamais été envisagé de réduire ce composé à une échelle industrielle pour produire des oxydes d'azote. Aussi, des études de faisabilité ont-elles été entreprises et il est apparu nécessaire d'effectuer un travail de recherche sur les réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu. Ce travail fait l'objet de ce mémoire composé de cinq parties.

La première partie rappelle les données de base du procédé et regroupe les premiers résultats obtenus lors de travaux précédents sur la réduction quantitative d'acide nitrique en vapeurs nitreuses à échelle laboratoire. Les contraintes et les objectifs du procédé sont ainsi spécifiés, ce qui permet d'orienter la suite de l'étude.

La deuxième partie est une synthèse bibliographique sur le comportement chimique et électrochimique des composés azotés en milieu nitrique. L'objectif est de caractériser les différents composés mis en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique et de maîtriser les paramètres qui conditionnent la réduction de l'acide nitrique exclusivement en oxydes d'azote.

La troisième partie est une description des techniques et des processus expérimentaux utilisés pour aboutir aux résultats obtenus, en partie 4, sur l'étude électroanalytique de solutions d'acide nitrique concentrées, et, en partie 5, où la réduction quantitative de solution nitrique est présentée.

Ces études permettent de proposer un processus réactionnel pour la réduction de l'acide nitrique, d'identifier le rôle de chaque composé azoté et conduisent à une discussion sur la conception d'un appareil d'électrolyse de taille industrielle.

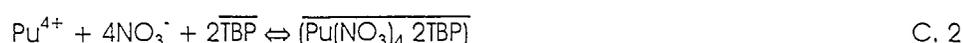
# CHAPITRE I

## GENERALITES - POSITION DU PROBLEME

## 1.1 Les ajustages rédox dans les cycles d'extraction

### 1.1.1 Présentation des cycles d'extraction

A l'issue de la dissolution du combustible nucléaire dans une solution nitrique concentrée, l'uranium et le plutonium sont présents dans des états d'oxydation favorables à leur extraction par le phosphate de tributyle, (TBP) : l'uranium se trouve sous forme d'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  (aq) et le plutonium sous forme d'ion  $\text{Pu}^{4+}$  (aq). Ces deux espèces sont alors extraites à l'aide du TBP en solution dans un carbure aliphatique. Les deux réactions qui se produisent sont les suivantes [1] :



L'acidité de la phase aqueuse et le rapport débit de phase aqueuse sur débit de phase organique sont choisis pour optimiser l'élimination des produits de fission. Ceux-ci restent dans la phase aqueuse et sont évacués vers un atelier de vitrification où ils sont conditionnés dans une matrice de verre. La phase organique contenant l'uranium et le plutonium est lavée par une phase aqueuse. Ceci permet d'éliminer d'éventuelles impuretés résiduelles, notamment les produits de fission, extraits ou entraînés par le solvant.

Pour séparer l'uranium et le plutonium, une réduction in-situ du plutonium (IV) en plutonium (III) est effectuée. Ce dernier, peu extractible dans la phase organique passe alors en phase aqueuse. Cette étape est appelée partition de l'uranium et du plutonium. A l'issue de cette étape, le plutonium se trouve en solution aqueuse nitrique sous forme d'ion  $\text{Pu}^{3+}$  (aq), et l'uranium se trouve dans la phase organique. Les deux phases sont alors séparées et l'uranium est déséxtrait dans une solution très faiblement acide (0,02 M). Les deux solutions d'uranium et de plutonium subissent alors un ou plusieurs cycles de purification complémentaires constitués d'étapes d'extraction et de déséxtraction. Ceci permet d'éliminer d'une part les produits de fission et le neptunium encore présents et, d'autre part, d'éventuelles traces d'uranium dans la solution de plutonium, et réciproquement.

Les solutions d'uranium sont acidifiées pour permettre son extraction, et sa déséxtraction s'effectue à l'aide de solutions très peu acides. En fin de purification, on obtient une solution concentrée de nitrate d'uranyle.

L'extraction du plutonium s'effectue après une oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) à l'aide d'un barbotage de vapeurs nitreuses. La déséxtraction du plutonium a lieu selon le principe utilisé pour la partition U/Pu, par une déséxtraction réductrice.

À l'issue de ces cycles de purification, le plutonium (III) se trouvant dans la phase aqueuse est à nouveau oxydé en plutonium (IV) afin de pouvoir être conditionné sous forme d'oxyde,  $\text{PuO}_2$ , après une opération de précipitation de  $\text{Pu(IV)}$  par l'acide oxalique suivie d'une calcination de l'oxalate.

Cette rapide description des cycles d'extraction du plutonium et de l'uranium montre que de nombreux ajustages rédox sont nécessaires lors de la partition uranium-plutonium ainsi que lors de la purification du plutonium. La Figure 1 situe ces différentes opérations d'oxydation et de réduction lors des cycles d'extraction. Pour certains schémas de procédé, cette figure possède quelques variantes notamment en ce qui concerne le nombre de cycles d'extraction et de dés extraction.

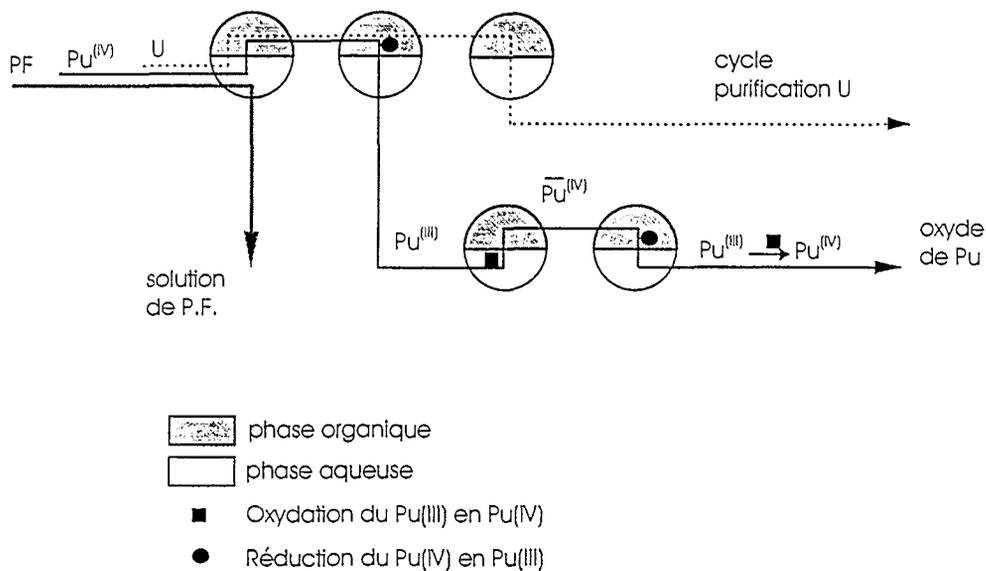


Figure 1 : Présentation des ajustages rédox du plutonium lors des cycles d'extraction U/Pu/PF

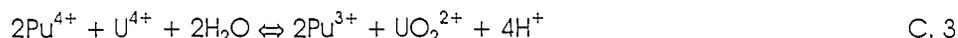
Les différentes méthodes utilisées ou utilisables pour réaliser ces opérations sont présentées ci-après.

### 1.1.2 Réduction du plutonium (IV) en plutonium (III)

L'étude de la réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) ne constitue pas l'objectif essentiel de notre étude, mais il est nécessaire de s'attarder sur cette étape dans la mesure où elle intervient juste avant l'étape d'oxydation du plutonium (III). En effet, une étude plus approfondie de la réduction du plutonium renseigne sur la composition des solutions de plutonium devant subir l'oxydation.

Parmi les nombreux réducteurs pouvant réduire le plutonium (IV) en plutonium (III) seuls ceux utilisés dans les usines de retraitement françaises sont cités. Il s'agit de l'uranium (IV), sous forme de nitrate uraneux,  $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ , ou du nitrate d'hydroxylammonium appelé NHA [1].

Lors de l'étape de partition uranium / plutonium, l'agent réducteur préférentiellement utilisé est l'uranium (IV). Ce choix permet d'éviter de rajouter un nouvel élément chimique dans l'usine. La réaction de réduction du plutonium (IV) par l'uranium (IV) est rapide et obéit à l'équation suivante :

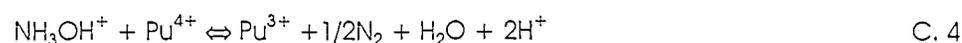


Le nitrate uraneux (U(IV)) étant légèrement extractible par le TBP, une réaction semblable à C.3 peut également avoir lieu dans la phase organique. Elle est toutefois environ cent fois plus lente que dans la phase aqueuse.

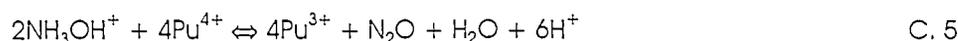
Pour éviter un ajout trop important d'uranium (IV) à la solution de plutonium, il a été envisagé de produire directement celui-ci en réalisant une réduction électrochimique "in situ" de l'uranium (VI) déjà présent dans la phase organique avec le plutonium (cf 1.1.1). Cette réaction électrochimique a lieu en phase aqueuse, la réduction totale de l'uranium (VI) en uranium (III) résulte d'un déplacement de l'équilibre  $\overline{\text{U(VI)}} / \text{U(VI)}$ . Cette opération, testée uniquement à une échelle pilote [2], permet à la fois de réduire et d'extraire le plutonium. En effet, elle peut être réalisée soit dans un mélangeur décanteur [3], soit dans une colonne pulsée [4], le fût et le garnissage de cette dernière jouant le rôle d'anode, et un cylindre intérieur jouant le rôle de cathode.

Lors de l'étape de purification du plutonium, l'agent réducteur employé peut également être l'U(IV). Néanmoins, dans certaines usines ce réactif n'est pas utilisé car les cycles de purification sont justement destinés à éliminer d'éventuelles traces d'uranium présentes dans la solution de plutonium. Par conséquent, le réducteur préféré est le nitrate d'hydroxylammonium (NHA). La réaction globale de réduction du plutonium (IV) par ce composé dépend de la quantité relative des deux réactifs.

En effet, si le nitrate d'hydroxylammonium se trouve en excès, la réaction de réduction est la suivante :



Lorsque le plutonium est en excès, la réaction de réduction s'écrit :



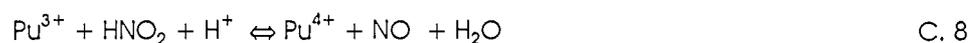
Notons que la réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) est bien plus lente lorsque l'agent réducteur employé est le nitrate d'hydroxylammonium plutôt que l'uranium (IV). De plus, avec le nitrate d'hydroxylammonium, cette réaction ne peut avoir lieu dans la phase organique en raison de l'insolubilité de ce composé dans le mélange alcane / TBP.

Lors de cette opération, il est également nécessaire d'ajouter à la solution aqueuse nitrique du nitrate d'hydrazinium  $N_2H_5NO_3$  qui permet à la fois de stabiliser le plutonium (III), instable en solution nitrique, par destruction l'acide nitreux,  $HNO_2$ . La présence de ce composé ( $HNO_2$ ) dans la solution est une conséquence des opérations antérieures subies par la solution. Elle peut notamment être due à la réduction électrochimique de l'acide nitrique lors de l'opération de réduction de l'U(VI) en U(IV) ou à une réaction chimique entre l'ion hydroxylammonium ( $N_2H_5^+$ ) et l'acide nitrique. L'acide nitreux peut également être issu de la phase organique. En effet, la dissolution du combustible nucléaire ainsi que l'étape d'oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) font intervenir l'acide nitreux (cf 1.2.1) qui est soluble dans le solvant.

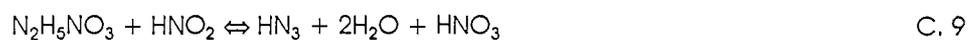
La présence de l'acide nitreux est à éviter car ce dernier consomme l'uranium (IV) ou le nitrate d'hydroxylammonium par les réactions suivantes :



Ou bien entraîne la réoxydation du plutonium (III) selon :



Le nitrate d'hydrazinium permet d'éliminer l'acide nitreux par les réactions suivantes :



Ces deux réactions ont lieu uniquement en phase aqueuse, mais la quantité d' $HNO_2$  extrait par la phase organique est suffisamment faible pour ne pas interférer sur la dés extraction réductrice du plutonium.

Cette rapide description des opérations de dés extraction du plutonium permet donc de mettre en évidence que la solution aqueuse d'acide nitrique ne contient pas seulement du plutonium (IV) mais aussi du nitrate d'hydrazinium et, le cas échéant, du nitrate d'hydroxylammonium.

L'uranium (VI) éventuellement engendré par la réaction (C.3) est transféré majoritairement dans la phase organique. Les éventuelles traces d'uranium restant dans la phase aqueuse sont éliminées lors d'une ou plusieurs étapes de purification du plutonium appelées lavages.

## 1.2 Oxydation intercycle du plutonium (III) en plutonium (IV)

La purification du plutonium issu du premier cycle d'extraction nécessite une nouvelle extraction de celui-ci par le TBP. Il faut ramener ce composé à l'état d'oxydation (IV) pour lequel son extractibilité par le TBP est maximale. Il faut également éviter d'oxyder le plutonium jusqu'à l'état d'oxydation (VI). En effet, le plutonium (VI) est difficile à extraire et sa présence dans la phase aqueuse peut entraîner des pertes de plutonium à l'extraction. Cette opération d'oxydation ne peut être effective que si les réducteurs tels que le nitrate d'hydroxylammonium et le nitrate d'hydrazinium sont préalablement éliminés de la solution. La destruction de ces deux réducteurs peut s'effectuer par une oxydation en composés non réactifs avec le plutonium (III).

Ces différentes réactions d'oxydation des ions hydrazinium ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ), hydroxylammonium ( $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ) et du plutonium (III) peuvent s'effectuer soit directement par oxydation électrochimique, soit indirectement par oxydation chimique à l'aide d'un composé rajouté à la solution. Les différents procédés d'oxydation décrits à ce jour sont présentés ci-après.

### 1.2.1 Procédé actuel : oxydation indirecte par les vapeurs nitreuses

L'oxydation indirecte du Pu (III) met en jeu un composé intermédiaire. Celui-ci doit à la fois permettre l'oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) et l'oxydation des ions  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  et  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ . Par ailleurs, il est nécessaire qu'une fois l'opération d'oxydation réalisée, cet intermédiaire puisse être facilement éliminé du milieu réactionnel pour ne pas perturber la suite du traitement du plutonium, notamment la dés extraction réductrice.

L'agent oxydant actuellement utilisé dans les usines de retraitement est l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ . Celui-ci a été préférentiellement choisi à d'autres produits car il peut être suffisamment bien éliminé du milieu réactionnel par dégazage.

Son action sur  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  est totale et rapide. Elle a lieu selon les réactions :



L'acide nitreux décompose également  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  selon la réaction :



Cette réaction n'est pas aussi rapide que la décomposition de  $N_2H_5^+$  (C.9 et C.10), mais sa vitesse est suffisante pour que la destruction du NHA soit pratiquement totale en quelques secondes à température ambiante.

L'oxydation du plutonium (III) par l'acide nitreux est une réaction qui s'effectue selon la réaction suivante étudiée par Duke [5] :

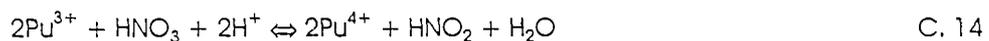


L'occurrence de cette réaction a été beaucoup controversée car les valeurs des potentiels standard des couples rédox mis en jeu sont assez proches. En effet, le potentiel du couple  $Pu^{4+} / Pu^{3+}$  est  $E^\circ = 0,98 \text{ V/ENH}$  alors que pour le couple  $HNO_2 / NO$  on a :  $E^\circ = 1,004 \text{ V/ENH}$ .

La réaction (C.8) est assez complexe et, en milieu nitrique, elle met en jeu d'autres composés oxygénés de l'azote ( $NO_2 / NO_3^- / NO$ ). Le mécanisme proposé est le suivant [5]:



Le bilan global est une oxydation du plutonium (III) par l'acide nitrique catalysée par l'acide nitreux :



L'apport de l'acide nitreux à la solution peut s'effectuer de différentes façons. Dans les premières usines de retraitement UP1 et UP2-400, du nitrite de sodium  $NaNO_2$ , était simplement ajouté au milieu réactionnel. Sa réaction avec l'acide nitrique est suffisante pour produire l'acide nitreux :



Toutefois ce procédé n'est pas totalement satisfaisant dans la mesure où il introduit un ion étranger  $Na^+$ , non souhaitable dans le cas d'une purification.

Une variante "propre" à ce procédé a donc été proposée. L'acide nitreux est produit par la recombinaison d'oxydes d'azote,  $NO$  et  $NO_2$ , dans le milieu réactionnel. Ce procédé est celui employé dans les nouvelles usines de retraitement, UP3 et UP2-800. Le processus global d'oxydation des solutions de plutonium, hydrazine et hydroxylamine s'effectue alors en plusieurs étapes.

- La première étape consiste à produire un mélange d'oxydes d'azote,  $NO_x$ , qui n'est pas commercialisé à grande échelle. Cette production de  $NO_x$  se fait en deux temps. Dans

un premier temps, une solution d'acide nitreux est préparée suivant différents modes présentés ultérieurement. Dans un deuxième temps, l'acide nitreux est dégazé en oxydes d'azote selon les réactions suivantes :



L'étape de dégazage a été étudiée par Vialard [6]. Elle est difficile à mettre en oeuvre et nécessite l'emploi de colonnes à garnissage de grande hauteur.

- La deuxième étape consiste en l'absorption des vapeurs nitreuses qui se transforment en acide nitreux dans la solution nitrique contenant le plutonium, l'hydrazine et l'hydroxylamine.

Les principales réactions d'absorption sont :



Les études menées par Hugonin et col. [7] ont montré que lorsque le rapport  $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$  est inférieur à 1/2, c'est la première réaction qui prédomine. En revanche lorsque ce rapport est supérieur à 5 c'est la deuxième réaction qui prédomine.

Le monoxyde d'azote peut également réagir avec l'acide nitrique selon :



Mais cette réaction n'intervient pas de façon quantitative. En effet, elle est lente et est autocatalysée par l'acide nitreux qui ne peut exister dans la solution en présence d'hydrazine.

- La troisième étape est l'oxydation des ions  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  et du plutonium (III) par l'acide nitreux. Les réactions chimiques mises en jeu ont été présentées précédemment (réactions C. 7, C. 8, C. 9, C. 10).

La qualité requise et la quantité des vapeurs nitreuses à produire lors de la première étape sont liées à l'aptitude du mélange produit à s'absorber et de sa capacité à oxyder l'ensemble des solutés : hydrazine, hydroxylamine et plutonium. Des études antérieures [8] ont montré qu'il est nécessaire que le rapport  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  soit supérieur à 0,3 pour que le rendement de formation d' $\text{HNO}_2$  soit égal à 50%

au moins, ce qui permet une bonne efficacité du processus d'oxydation. Une valeur minimale de 1 du rapport  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  est communément admise afin de limiter les rejets de monoxyde d'azote [14]. Par ailleurs, pour des raisons de cinétique d'absorption, il est souhaitable de disposer d'un mélange riche en vapeurs nitreuses. Une concentration minimale de 50% en vapeurs nitreuses a été retenue compte tenu du temps de séjour du gaz dans les colonnes industrielles.

Ainsi, l'estimation du débit molaire de vapeurs nitreuses nécessaire à l'oxydation du  $\text{Pu}^{3+}$ , de  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  et de  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  est :

$$\text{DM}(\text{NOx}) = 4 * \text{DM}(\text{N}_2\text{H}_5^+) + 2 \text{DM}(\text{Pu}^{3+}) + 2 * \text{DM}(\text{NHA})$$

La fabrication des vapeurs nitreuses dans les usines actuelles s'inspire du principe utilisé dans les premières usines de retraitement pour introduire le réactif  $\text{HNO}_2$  dans la solution nitrique de plutonium et qui consistait à faire réagir du nitrite de sodium sur de l'acide nitrique pour former l'acide nitreux (cf réaction C. 15). Mais, dans ce cas, l'acide nitreux est préparé à part, ce qui permet de ne pas introduire les ions  $\text{Na}^+$  dans le milieu réactionnel. L'acide nitreux est alors dégazé en  $\text{NOx}$  qui sont ensuite absorbés dans la solution nitrique de plutonium.

Ce procédé est le procédé de génération des vapeurs nitreuses actuellement utilisé dans les usines de retraitement. Toutefois, la quantité d'effluents sodés produite est importante ; elle représente environ 9000 moles par tonne de combustible traité [9]. Il a par conséquent été envisagé d'oxyder le plutonium ou de produire les vapeurs nitreuses par des voies différentes qui sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

## 1.2.2 Procédés de remplacement

Plusieurs méthodes de remplacement ont été imaginées ; elles peuvent être classées selon deux types :

1. procédé d'oxydation directe du plutonium par voie électrochimique,
2. procédé d'oxydation indirecte par des vapeurs nitreuses.

### 1.2.2.1 Oxydation directe

L'oxydation électrochimique directe du plutonium (III) en plutonium (IV) présente plusieurs avantages :

- aucun réactif chimique n'est rajouté à la solution. La quantité d'effluents engendrée par cette opération est donc nulle,

- l'appareillage nécessaire est compact et ses annexes sont relativement simples,
- le coût du courant électrique utilisé comme agent d'oxydation est relativement faible devant celui d'éventuels produits chimiques employés pour la même opération.

Ce procédé d'oxydation directe du plutonium a été envisagé à la fin des années 70 en Allemagne par KFK pour une mise en oeuvre dans l'usine de retraitement de Wackersdorf [10]. Le CEA s'est inspiré de ces travaux au début des années 80 pour la conception d'une cellule d'électrolyse d'oxydation du plutonium à l'Atelier Pilote de Marcoule [11] [12]. Des études sur ce sujet sont actuellement en cours au CEA-Marcoule dans le cadre de l'élaboration de procédés innovants permettant d'améliorer certaines étapes du procédé PUREX [13].

Les principales réactions d'oxydation mises en jeu à l'anode de l'électrolyseur sont les suivantes :



Tandis qu'à la cathode, deux réactions de réduction ont lieu :

1. la réduction des protons :



2. la réduction de l'acide nitrique :



En l'absence de séparateur entre les deux compartiments (anodique et cathodique) de l'électrolyseur, il faut également tenir compte de la réaction de réduction du plutonium :



La réduction de l'ion  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  en  $\text{NH}_4^+$  non prépondérante n'a pas été mentionnée.

Les travaux de Tachon [12] ont montré que, pour ce procédé, la présence d'un séparateur entre l'anode et la cathode n'est pas nécessaire. En effet, les produits d'oxydation de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sont électrochimiquement inertes et ne peuvent donc pas réagir à la cathode. De plus, l'acide nitreux formé par la réduction électrochimique des ions nitrate peut accélérer le processus de destruction de l'hydrazine et de l'hydroxylamine d'une part, et celui d'oxydation du plutonium (III) en plutonium (IV) d'autre part (réactions (C.7), (C.8), (C.9) et (C.10)).

Pour limiter la réduction parasite, à la cathode, du plutonium (IV) qui vient de se former à l'anode, on utilise des électrodes dont le rapport surface anodique sur surface cathodique est supérieur à l'unité.

La sécurité du procédé vis à vis du risque d'explosion dû au dégagement d'hydrogène à la cathode est assurée soit en diluant celui-ci par un gaz de balayage, soit en privilégiant une autre réaction de réduction cathodique, notamment la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux [12] selon la réaction (E. 6). Il faut toutefois signaler que d'après Vialard [14] cette réaction de production d'acide nitreux est improbable en présence d'hydrazine.

Les principales réactions chimiques parasites qui interviennent sont les réactions de réduction du plutonium (IV) par le nitrate d'hydrazinium et par le nitrate d'hydroxylammonium. Mais dans la mesure où ces deux composés sont rapidement oxydés électrochimiquement, ces réactions parasites sont négligeables. Tachon [12] a mis en évidence que l'hydrazine est oxydée avec un rendement faradique proche de 1. L'oxydation de l'hydroxylamine est plus difficile, mais en présence de plutonium, un phénomène catalytique permet d'obtenir d'excellents rendements faradiques.

La conception de l'électrolyseur a été effectuée de façon à ce que l'hydrazine et l'hydroxylamine soient oxydées en premier et très rapidement. En effet, il a été envisagé par Schmieder [15] un électrolyseur compartimenté en plusieurs étages successifs avec une alimentation en courant individuelle et indépendante pour chaque étage. Ce système est avantageux car il permet de moduler l'intensité de chaque compartiment en fonction des réactions électrochimiques mises en jeu. Ainsi, dans les premiers étages une forte densité de courant d'environ 20 mA/cm<sup>2</sup> destinée à accélérer les processus de destruction de l'hydrazine et de l'hydroxylamine est imposée. Lorsque ces deux composés ont été totalement détruits, une densité de courant plus faible est imposée, environ 5 à 10 mA/cm<sup>2</sup>, afin d'oxyder le plutonium (III) en plutonium (IV) et non en plutonium (VI). La formation de plutonium hexavalent peut également être évitée en choisissant un temps de séjour de l'électrolyte dans l'électrolyseur court. Mais on peut signaler que, malgré des oxydations à des densités de courant élevées (20 mA/cm<sup>2</sup>, pendant plusieurs heures) la présence de plutonium (VI) n'a jamais été observée [12].

La faisabilité du procédé d'oxydation du plutonium (III) par voie électrochimique a été démontrée. De plus, les rendements faradiques élevés des réactions d'oxydation mises en jeu, notamment pour l'oxydation du Pu<sup>3+</sup>, montrent que les performances de ce procédé peuvent être excellentes.

Toutefois, la mise en oeuvre d'un tel procédé dans une zone "active" d'une usine de retraitement où la sécurité est primordiale nécessite une maîtrise totale de son fonctionnement vis à vis :

- des quantités d'hydrogène dégagées à la cathode,
- de la connaissance des réactions chimiques et électrochimiques,

- de la corrosion des électrodes,
- du dégagement de chaleur.

Ce dernier point n'a pas encore été maîtrisé sur un électrolyseur de taille industrielle [10]. C'est actuellement le principal handicap de cette méthode.

Par ailleurs, pour une application industrielle, la géométrie de la cellule doit obéir aux contraintes de criticité, ce qui ne laisse pas beaucoup de liberté pour sa conception.

### **1.2.2.2 Procédés d'oxydation indirecte par vapeurs nitreuses**

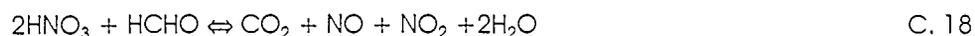
Le principe d'oxydation du plutonium reste, dans ce cas, identique à celui du procédé actuel ; seule la méthode de fabrication des vapeurs nitreuses diffère. Dans un souci de respect de l'environnement, les méthodes imaginées, présentées ci-dessous ne font intervenir aucun réactif minéral qui serait obligatoirement source d'effluents.

#### 1.2.2.2.1 Production de vapeurs nitreuses par réaction du formol sur l'acide nitrique

Les deux réactifs mis en jeu lors de ce procédé sont l'acide nitrique et le formol. L'acide nitrique est déjà présent en grande quantité dans une usine de retraitement et il est envisageable d'utiliser de l'acide recyclé pour cette opération. Le formol, composé organique, est facilement destructible. De plus, les produits de la réaction sont, outre les vapeurs nitreuses, de l'eau et du dioxyde de carbone aisément évacuables. Ainsi, ce procédé de production de vapeurs nitreuses présente l'avantage de ne pas produire d'effluent gênant.

Jusqu'à présent ce procédé n'a fait l'objet que d'une étude bibliographique [16]. Cependant, la réaction entre le formol et l'acide nitrique est bien connue car elle est mise en oeuvre dans les usines de retraitement lors des opérations de dénitrification des solutions de produits de fission.

La réaction globale de production des oxydes d'azote est la suivante :



Le mécanisme de cette réaction est assez complexe. Il met en jeu plusieurs réactions intermédiaires qui sont les suivantes :





Selon la concentration en acide nitrique, la réaction (C.21) ci-dessous est déplacée soit dans le sens de la formation du  $\text{NO}_2$ , soit dans le sens de la formation du  $\text{NO}$  :

□ Pour  $[\text{HNO}_3] > 8 \text{ M}$  :



□ Pour  $[\text{HNO}_3] < 2 \text{ M}$  :



Les différentes réactions chimiques qui sont mises en jeu lors de l'action du formol sur l'acide nitrique montrent que ce processus est initié par l'acide nitreux grâce à la réaction -C.17. Comme l'acide nitreux est lui-même un produit de réaction (réaction C.20), on peut dire que la réaction globale entre l'acide nitrique et le formol est autocatalysée par l'acide nitreux. D'ailleurs, l'existence d'une période d'induction correspondant à la formation d'une quantité suffisante d'acide nitreux a été observée [16].

Globalement ce procédé paraît séduisant, à la fois en ce qui concerne la gestion des réactifs dans les usines, et au niveau de l'environnement. Néanmoins il faut signaler que pour des raisons de sûreté il faut éviter la présence éventuelle d'acide formique en sortie du réacteur. En effet, celui-ci est susceptible de réagir de façon explosive avec l'acide nitrique selon la réaction :



Par conséquent, la mise en oeuvre de ce procédé requiert une optimisation rigoureuse du fonctionnement du réacteur.

#### 1.2.2.2.2 Production électrochimique de vapeurs nitreuses à partir d'acide nitrique

Le procédé consiste à réduire électrochimiquement l'acide nitrique, composé azoté de degré d'oxydation (V), en  $\text{NO}$  (degré d'oxydation II) et en  $\text{NO}_2$  (degré d'oxydation IV). L'avantage de ce procédé par rapport au précédent est qu'il n'introduit pas de réactif chimique mais un "réactif" électrique dont le coût est moindre et qui ne produit pas d'effluent supplémentaire à gérer.

Parmi les procédés de remplacement au procédé actuel au nitrite de sodium qui, rappelons le, sont :

- l'oxydation électrochimique directe du plutonium (III),

- la génération chimique de vapeurs nitreuses par le formol,
- la génération électrochimique de NO<sub>x</sub>,

il a été proposé de développer prioritairement le dernier procédé présenté car il n'intervient pas directement sur les solutions plutonifères.

Les détails de ce procédé font l'objet d'un chapitre spécifique ci-après.

### ***1.3 Génération de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique***

Les premières études destinées à mettre au point ce procédé ont débuté à la fois en France au CEA [17] [18] [19] et au Japon à "JGC corporation" [20]. On note toutefois quelques différences entre ces deux procédés vis à vis de l'objectif visé. En effet, pour le procédé français, les vapeurs nitreuses produites seraient directement dirigées vers des colonnes d'absorption pour permettre l'oxydation du plutonium (III). La quantité et la composition des gaz produits doivent donc correspondre aux spécifications requises pour que l'absorption de ceux-ci en acide nitreux soit optimale afin de permettre une oxydation totale du plutonium (III) en plutonium (IV). Ces spécifications ont été explicitées dans le § 1.2.1, elles peuvent se résumer comme suit :

1. NO<sub>2</sub>/NO > 1
2. concentration NO<sub>x</sub> > 50%

En revanche, selon le procédé japonais, à l'issue de leur production, les vapeurs nitreuses sont stockées pour être utilisées ultérieurement. Pour que le volume de stockage soit minimal, il faut que le gaz produit soit très riche en NO<sub>x</sub>. Par ailleurs, la température d'ébullition du NO<sub>2</sub> n'étant que de 21°C sous la pression atmosphérique, le gaz produit doit être riche en NO afin d'éviter toute condensation lors du stockage sous pression. Les vapeurs nitreuses produites selon le procédé doivent donc obéir aux spécifications suivantes :

- volume de NO<sub>x</sub> dilué dans N<sub>2</sub> égal à 70 %,
- rapport NO/NO<sub>x</sub> supérieur à 75%.

Toutefois, les deux procédés envisagés présentent suffisamment de similitudes pour que les résultats obtenus par les japonais puissent utilement compléter et guider cette étude.

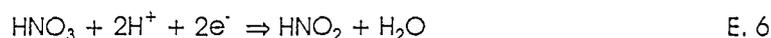
Par ailleurs, une étude pratiquement similaire, menée en Allemagne par Kreisa [21] et Breidenbach [26] sur la dénitrification des produits de fission provenant du procédé PUREX en réduisant l'acide nitrique en monoxyde d'azote, NO et en ammoniac, NH<sub>3</sub>, est également très riche en enseignements.

Les chapitres qui suivent proposent une synthèse des différentes études menées sur ce procédé en France et à l'étranger afin de mettre en évidence les paramètres essentiels et de clarifier l'état des connaissances.

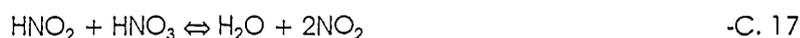
### 1.3.1 Bilan des premières études effectuées en France

Les études réalisées en France sur la production de vapeurs nitreuses par réduction d'acide nitrique concernent essentiellement les travaux de thèse de Viers [19] ainsi que les stages de Blandeau [22], Feuten [23] et Audureau [24]. Ces travaux montrent que, compte tenu des propriétés d'absorption des oxydes d'azote en présence d'acide nitrique, le procédé comporte nécessairement deux étapes.

- La première étape consiste à réduire cathodiquement l'acide nitrique en acide nitreux selon la réaction électrochimique :



- La deuxième étape consiste à dégazer l'acide nitreux en vapeurs nitreuses par les réactions :



Ces différentes études ont porté à la fois sur l'étape de réduction de l'acide nitrique et sur l'étape de dégazage de l'acide nitreux. L'objectif était de concevoir à terme un appareil réalisant à la fois l'électrolyse et le dégazage.

Les travaux de Audureau [24] ont montré que l'étape pénalisante de ce procédé est l'étape de dégazage qui a par ailleurs été amplement étudiée par Vialard [14]. En effet, les réactions (-C.13) et (-C.17) sont très peu ou pas du tout déplacées dans le sens du dégazage. En effet, pour la réaction (-C.13),  $K_{C.13} = 30 \text{ atm}^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^2$ , et, pour la réaction -C.17,  $K_{C.17} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^2$ . Par conséquent, l'opération nécessite un grand nombre d'étage. Aussi, l'idée d'un appareil unique a-t-elle rapidement été abandonnée dans la mesure où la géométrie imposée par le dégazage n'était pas compatible avec celle d'un électrolyseur.

Le procédé retenu est donc constitué d'un appareil d'électrolyse d'une part, et d'une colonne de dégazage d'autre part. L'étape de dégazage ayant déjà fait l'objet d'études [14], seule l'étape d'électrolyse concerne les travaux plus récents.

### 1.3.2 Paramètres de conception d'un électrolyseur

Les paramètres intervenant dans la définition d'un électrolyseur sont nombreux et interdépendants.

#### 1.3.2.1 Choix technologiques

Le choix des matériaux d'électrodes nécessite une attention toute particulière. En effet, le type de matériau retenu influe, de par ses caractéristiques de tenue à la corrosion, sur la durée de vie de l'électrolyseur ainsi que sur les rendements et la sélectivité de l'électrolyse à travers ses propriétés catalytiques. Par ailleurs, les propriétés électriques, thermiques et mécaniques conditionnent respectivement la dissipation d'énergie par effet Joule, la gestion de la chaleur dégagée et les techniques de fabrication de l'appareil.

Pour l'anode, siège de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène, le problème de la corrosion est particulièrement aigu. Le matériau le plus couramment utilisé est le platine ou un substrat platiné. Une étude récente sur un échantillonnage des différents matériaux [25] a montré qu'une DSA (Dimensionally Stable Anode) présente une surtension oxygène plus faible que le platine. L'utilisation de ce type d'électrode serait avantageuse dans la mesure où elle réduirait la tension aux bornes de l'électrolyseur mais la stabilité dans le temps des DSA n'est pas acquise aujourd'hui.

Etant le siège de la réaction principale, des critères de sélectivité viennent compléter les critères de corrosion pour le choix de la cathode. Une synthèse bibliographique effectuée par Bisel [25] montre que, de tous les matériaux testés, le graphite présente les meilleures propriétés catalytiques mais que sa stabilité en milieu nitrique concentré est médiocre. Par ailleurs, une étude comparative de divers matériaux envisageables pour la cathode [25] par voltammétrie cyclique a mis en évidence les caractéristiques également intéressantes des matériaux carbonés (carbone composite, carbone quasi-diamant, carbone vitreux et carbure de tungstène) à la fois vis à vis de la catalyse et de la sécurité (risque hydrogène). Ces matériaux, résistants en milieu acide, sont aujourd'hui envisagés pour la réalisation d'un électrolyseur.

Par ailleurs, il convient de ne pas négliger le séparateur des compartiments anodique et cathodique. En effet, sa résistance électrique peut, selon sa valeur, entraîner des échauffements importants par effet Joule. Dans le cas qui nous concerne, une membrane échangeuse de cations serait idéale ; c'est la solution qui a été adoptée par les Japonais [20]. Néanmoins, pour des raisons d'entretien et

de gestion des électrolytes, une absence de séparateur est aujourd'hui préférée en France malgré les inconvénients et les contraintes que cela induit au niveau du rendement (possibilités de recombinaisons internes) et de la sécurité (hydrogène).

L'absence de séparateur peut en effet entraîner la réoxydation électrochimique à l'anode des composés générés à la cathode. Ces réactions parasites que l'on peut assimiler à un "bouclage électrochimique" entraînent une diminution du rendement faradique d'électrolyse. Viers [19] a ainsi observé que le rendement de production de vapeurs nitreuses, compris entre 90 % et 100% lorsque l'électrolyseur est à compartiments séparés, peut chuter à 30 % en l'absence de séparateur pour un électrolyseur de même géométrie. De plus, le principal produit anodique étant l'oxygène, celui-ci peut également être responsable d'une réaction explosive avec l'hydrogène si cette espèce était accidentellement produite à la cathode. Une conséquence directe de l'absence de séparateur est donc qu'aucune production d'hydrogène ne peut être tolérée.

Néanmoins, la présence d'un séparateur nécessite un ajustage de la pression, du volume et de l'acidité de chacun des deux compartiments au cours de l'électrolyse. En effet, la génération de composés gazeux à l'anode et à la cathode peut entraîner une différence de pression entre l'anolyte et le catholyte responsable de l'écoulement de l'un vers l'autre. Une augmentation de l'acidité de l'anolyte, due à un déficit hydrique causé par la réaction d'oxydation de l'eau, a été observée par Viers [19].

### **1.3.2.2 Conditions opératoires**

Les conditions opératoires concernent principalement la concentration en acide nitrique, la densité de courant, le débit de l'électrolyte au sein de l'électrolyseur, et la température. Celles-ci doivent être choisies de façon à optimiser le rendement faradique de production des vapeurs nitreuses, notamment dans le cas où l'électrolyseur possède un compartiment unique. Elles doivent aussi permettre une production exclusive de vapeurs nitreuses, c'est à dire exemptes de gaz indésirables tels que l'hydrogène, l'oxyde nitreux et l'ammoniac.

De nombreux auteurs ont signalé l'importance de la concentration d'acide nitrique sur la composition des produits de réaction. Ils montrent que les réactions sont orientées vers la production d'acide nitreux et de vapeurs nitreuses pour les milieux concentrés [19] [20] [21] [28]. La concentration limite dépend du matériau de cathode. De plus, une concentration élevée inhibe la formation d'hydrogène.

Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-après:

Cathode	[HNO <sub>3</sub> ]	Conditions électriques	Produits obtenus	Références
platine	< 6 mol.L <sup>-1</sup>	-	H <sub>2</sub> : 100%	20
	> 6 mol.L <sup>-1</sup>	-	NO : 80 %, NO <sub>2</sub> : 20 %	
graphite	< 5 mol.L <sup>-1</sup>	$i_{\text{imposé}} = 500 \text{ mA.cm}^{-2}$	N <sub>2</sub> O : 100 %	20, 28
	> 5 mol.L <sup>-1</sup>	$i_{\text{imposé}} = 500 \text{ mA.cm}^{-2}$	NO : 80 %, NO <sub>2</sub> : 20 %	
graphite CSN	3 mol.L <sup>-1</sup>	$E_{\text{cathode}} = 0 \text{ V/ENH}$	NO : 100%	21
		$E_{\text{cathode}} = -450 \text{ mV/ENH}$	N <sub>2</sub> O : 60 % NO : 10 % NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 30 %	
graphite CSN	3 mol.L <sup>-1</sup>	$E_{\text{cathode}} = -250 \text{ mV/ENH}$ ( $i = 30 \text{ A/m}^2$ )	NO : 100 % après phase de démarrage avec H <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> O	26
titane	3 mol.L <sup>-1</sup>	$E_{\text{cathode}} = -359 \text{ mV/ENH}$	NO : 60 % N <sub>2</sub> O : 40 %	26
	> 8 mol.L <sup>-1</sup>	$i_{\text{imposé}} = 1600 \text{ A/m}^2$	Nox : 100%	
tantale	< 8 mol.L <sup>-1</sup>	$i_{\text{imposé}} = 2750 \text{ A/m}^2$	H <sub>2</sub> : quelques % NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : quelques mg.L <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> O : traces NOx	19
	> 8 mol.L <sup>-1</sup>	$i_{\text{imposé}} = 2750 \text{ A/m}^2$	H <sub>2</sub> : < 500 ppm NOx : 100%	

Tableau 1 : Nature des différents produits de réduction de l'acide nitrique à différentes concentrations en acide nitrique, sur plusieurs matériaux de cathode et à plusieurs densités de courant.

Ce tableau permet de constater que, de manière générale, une acidité nitrique minimale à 8 mol.L<sup>-1</sup> est suffisante pour obtenir des vapeurs nitreuses exemptes d'hydrogène. Pour certains matériaux, notamment les matériaux carbonés, qui sont préconisés pour l'électrolyse, cette valeur peut être diminuée à 5 mol.L<sup>-1</sup>. Par mesure de prudence, une acidité supérieure à 6 mol.L<sup>-1</sup> est recommandée. Etant donné que l'acide présent dans les usines de retraitement est à une concentration de l'ordre de 13 mol.L<sup>-1</sup>, le procédé devra être développé pour des acidités comprises entre 6 et 13 mol.L<sup>-1</sup>.

Par ailleurs Breidenbach [26] a montré qu'en l'absence d'acide nitreux dans la solution, notamment en début d'électrolyse, et cela quelle que soit la concentration en acide nitrique, l'hydrogène est le principal composé produit. Les composés azotés n'apparaissent qu'après une phase permettant l'initiation d'un phénomène autocatalytique induit par l'acide nitreux. Afin d'éviter les problèmes liés à cette production d'hydrogène, il a été envisagé d'ajouter de l'acide nitreux avant l'électrolyse [9].

Il convient cependant de remarquer que les conditions d'alimentation des appareils en courant électrique interviennent très sensiblement sur les produits obtenus dans la mesure où ils conditionnent

le potentiel de la cathode et que les résultats obtenus ne sont pas indépendants du matériau qui compose celle-ci. Viers [19] propose de travailler à 1500 A/m<sup>2</sup> lorsque la cathode est en titane. Cependant, ce paramètre n'a pas fait l'objet d'études très approfondies, et la valeur de la densité de courant limite permettant une production exclusive de vapeurs nitreuses avec un rendement élevé n'a pas été déterminée.

Par ailleurs, le choix du débit ou de la vitesse de circulation de l'électrolyte a une importance certaine dans un électrolyseur sans séparateur. En effet, Susuki [20] a montré que le rendement augmente avec la vitesse de circulation de l'électrolyte ce qui n'est pas le cas pour un appareil à double compartiments [23]. Ce paramètre devra être optimisé afin d'éviter que les produits cathodiques ne soient réoxydés à l'anode. Un autre artifice hydrodynamique peut cependant être imaginé pour diminuer les réactions parasites de "bouclage électrochimique". L'acide nitreux formé à la cathode peut être éliminé en effectuant in-situ un bullage gazeux pour éviter qu'il ne se réoxyde à l'anode. Viers a ainsi obtenu un rendement faradique de l'ordre de 60 % alors que celui-ci n'est que de 25 % lorsque le gaz vecteur balaye uniquement la surface de l'électrolyte.

La température n'a pas d'influence notable sur la quantité de NO<sub>x</sub> produite malgré une augmentation de la vitesse de décomposition de HNO<sub>2</sub> avec la température selon les réactions C.16 et -C.17. Cependant, il faut signaler que lorsque la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote, NO, par l'oxygène a lieu, c'est à dire dans le cas où l'électrolyseur utilisé est à compartiment unique ou bien dans le cas où l'air est choisi comme gaz vecteur, une diminution de la température favorise la production de NO<sub>2</sub> [7].

Enfin, le débit et la nature du gaz vecteur, permettant l'évacuation des gaz produits, influe sur la composition des NO<sub>x</sub> obtenus. Un débit trop important entraîne une diminution de la teneur en NO<sub>x</sub> ; celle en NO<sub>2</sub> est plus importante lorsque le gaz vecteur est l'air plutôt qu'un gaz neutre tel que l'azote ou l'argon. Ceci est dû à l'existence d'une réaction d'oxydation de NO par l'oxygène de l'air selon la réaction :



Ce phénomène est tout à fait favorable aux spécifications du procédé où une plus grande teneur en NO<sub>2</sub> dans le mélange de NO<sub>x</sub> produit est requise. Toutefois, Breidenbach [26] a observé que la teneur en vapeurs nitreuses est moins importante avec l'air en raison d'une recombinaison partielle du NO<sub>2</sub> en acide nitrique :



Les équations C.23 et C.24 seront à prendre en compte lorsque les gaz produits à la cathode sont mis en contact avec l'oxygène produit à l'anode, ce qui est le cas lorsque l'électrolyseur utilisé ne possède qu'un unique compartiment.

### 1.3.3 Schéma de procédé

Le schéma du procédé français a été imaginé par Madic [27]. Il est pratiquement identique à celui proposé par les Japonais [28]. Il est constitué de deux circuits fluides, le circuit gaz et le circuit liquide. Un gaz vecteur permet l'évacuation des composés gazeux dans le circuit gaz.

Le circuit liquide est tout simplement constitué d'une entrée et d'une sortie de l'électrolyseur pour le procédé japonais. Le circuit liquide du procédé français comporte en plus une boucle de recirculation dans l'électrolyseur. Bien entendu, lorsque l'électrolyseur est constitué de deux compartiments séparés, les circuits liquide et gaz provenant des compartiments anodique et cathodique sont également séparés. L'alimentation s'effectue par de l'acide « frais » concentré, ce qui permet de réguler la concentration en acide nitrique de l'électrolyseur.

La solution liquide électrolysée est alors dirigée vers une colonne de dégazage pour le procédé français ou vers un simple séparateur gaz liquide pour le procédé japonais. Dans ce cas, l'acide nitreux encore présent dans la phase liquide est oxydé par de l'air en  $\text{NO}_2$  et en  $\text{HNO}_3$ . Les gaz produits lors de ces différentes opérations rejoignent alors le circuit gaz issu de l'électrolyseur. La solution nitrique résiduelle peut être concentrée par une distillation. Les schémas de ces deux procédés sont présentés en annexe 2.

## 1.4 Conclusion

Les premiers travaux effectués sur le procédé de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique ont permis de montrer la faisabilité de ce procédé. Ils ont également permis de caractériser les principaux paramètres nécessaires à la mise en oeuvre de ce procédé. Il s'agit notamment de la circulation de l'électrolyte dans l'électrolyseur dans le cas où celui-ci est à compartiment unique, du matériau d'électrode, de la densité de courant et de la concentration en acide nitrique. Il apparaît que ces différents paramètres interfèrent entre eux vis à vis de la sélectivité et du rendement de production de vapeurs nitreuses (cf Tableau 1). De ce fait, la conception théorique de l'électrolyseur est très difficile et des résultats expérimentaux supplémentaires sont nécessaires.

Ces expérimentations doivent conduire à la définition d'un couple conditions opératoires-matériau d'électrode permettant de produire des vapeurs nitreuses pures avec un rendement élevé.

Cependant, avant d'étudier ces paramètres, une connaissance parfaite du comportement chimique et électrochimique de l'électrolyte est requise. En effet, au cours de l'électrolyse plusieurs réactions chimiques homogènes et hétérogènes sont mises en jeu :

- des réactions électrochimiques qui sont en fait des réactions hétérogènes liquide-solide,
- des réactions chimiques homogènes dans la solution entre les différents composés azotés produits lors de la réduction de l'acide nitrique,
- des réactions chimiques liquide-gaz entre la solution et les composés gazeux.

La plupart des différentes réactions chimiques mises en jeu ont déjà été présentées, mais une étude plus approfondie est nécessaire car certaines d'entre elles sont favorables au procédé tandis que certaines autres sont défavorables.

## CHAPITRE II

*ETUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE ET  
ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES AZOTES*

## 2.1 Introduction

Lors de la mise en oeuvre du procédé de génération de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique, le milieu réactionnel subit d'importantes modifications. En effet, initialement constitué d'acide nitrique concentré, il s'enrichit en acide nitreux et éventuellement en oxydes d'azote dissous.

Le diagramme de Latimer [31] représentant les potentiels normaux exprimés en V/ENH des nombreux couples de composés azotés pouvant être mis en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique met en évidence leur très grande inter-réactivité. (Les données numériques sont valables pour  $\text{pH} = 0$  et pour  $T = 25^\circ\text{C}$ )

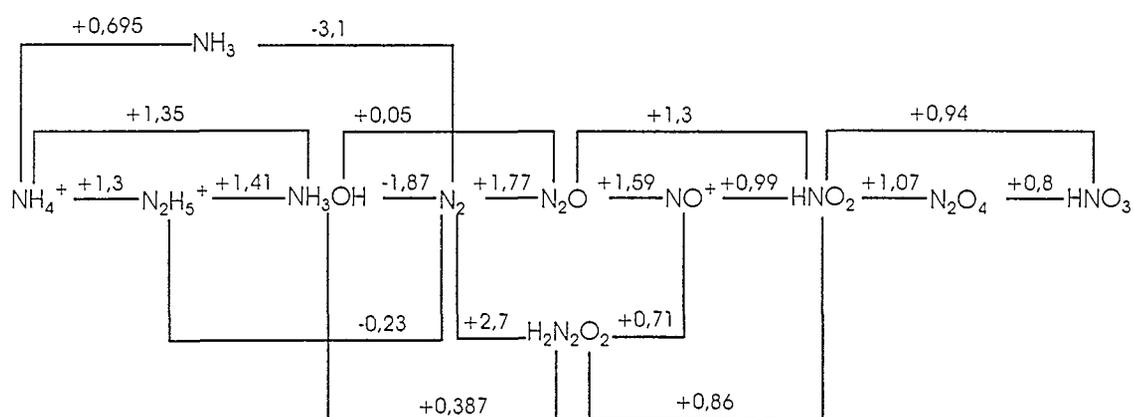


Figure 2 : Diagramme de Latimer des différents composés azotés

Au cours de l'électrolyse de la solution nitrique un grand nombre de réactions chimiques, qu'il est nécessaire de prendre en compte, se produisent. Elles peuvent engendrer des composés azotés indésirables, ce qui risque de nuire à la sélectivité et à la sûreté du procédé.

Le diagramme de Latimer ne fait apparaître que les composés azotés les plus courants. En effet, l'azote est présent dans un nombre beaucoup plus élevé de composés solides, liquides ou gazeux dans lesquels son état d'oxydation varie de (-III) à (+ V). Ceux-ci sont répertoriés dans le tableau ci-après (Tableau 2), inspiré de l'atlas d'équilibres électrochimiques de Pourbaix [32]. L'état physique sous lequel ils sont présentés est celui sous lequel ils se trouvent généralement dans les conditions standard de température et de pression ( $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ).

DÉGRE D'OXYDATION	FORMULE CHIMIQUE	DENOMINATION	ETAT PHYSIQUE
+V	HNO <sub>3</sub>	acide nitrique	solution aqueuse
+V	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ion nitrate	solution aqueuse
+V	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ion nitronium	solution aqueuse
+V	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	hémipentoxyde d'azote	solide (sous forme cristallin)
+IV	NO <sub>2</sub>	dioxyde d'azote	gazeux (liquide pour T < 21,4 °C)
+IV	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tétroxyde d'azote	gazeux (liquide pour T < 21,4 °C)
+III	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	anhydride azoteux, hémित्रioxyde d'azote	gazeux
+III	HNO <sub>2</sub>	acide nitreux	solution aqueuse
+III	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion nitrite	solution aqueuse
+III	NO <sup>+</sup>	ion nitrosonium	solution aqueuse
+III	H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ion nitracidium	solution aqueuse
+II	NO	oxyde azotique	gazeux
+I	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	acide hypoazoteux	solution aqueuse
+I	NO <sup>-</sup>	ion hypoazotite	solution aqueuse
+I	N <sub>2</sub> O	protoxyde d'azote	gazeux
0	N <sub>2</sub>	azote	gazeux
-0,33	HN <sub>3</sub>	acide azothydrique	gazeux
-I	NH <sub>2</sub> OH	hydroxylamine	solution aqueuse
-I	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	ion hydroxylammonium	solution aqueuse
-I	NH	imine	gazeux
-II	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	hydrazine	solution aqueuse
-II	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	ion hydrazinium	solution aqueuse
-III	NH <sub>3</sub>	ammoniac	gazeux
-III	NH <sub>4</sub> OH	ammoniaque	solution aqueuse
-III	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ion ammonium	solution aqueuse

Tableau 2 : Les différents composés azotés

(NB : les composés gazeux peuvent également se trouver sous forme dissoute en solution)

L'étude du comportement chimique des composés azotés caractérisés par les différents états d'oxydation de l'azote permet de déterminer qualitativement les composés azotés présents dans la solution nitrique dans les conditions d'acidité et de température utilisées lors de la mise en oeuvre du procédé de génération des vapeurs nitreuses. Le comportement électrochimique de ces différents composés azotés sera étudié dans un deuxième temps.

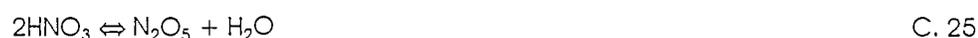
## 2.2 Comportement chimique de l'azote selon son degré d'oxydation

### 2.2.1 Degré d'oxydation (V)

Les composés azotés de degré d'oxydation (V) sont la molécule non dissociée  $\text{HNO}_3$ , l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$ , l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  et le pentoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_5$ . L'acide nitrique étant "la matière première" du procédé il est nécessaire de connaître les propriétés physiques de ce réactif à différentes concentrations. Celles-ci sont répertoriées en annexe 3.

#### 2.2.1.1 Propriétés chimiques

Les trois formes de l'azote sous l'état d'oxydation (V) sont des formes "dérivées" de l'acide nitrique. En effet, le pentoxyde d'azote est généralement considéré comme la forme anhydre de  $\text{HNO}_3$  :



L'ion nitrate est la base conjuguée de  $\text{HNO}_3$  :



En solution diluée dans l'eau, cet équilibre est totalement déplacé dans le sens de formation de  $\text{NO}_3^-$ . Lorsque la concentration en acide augmente, cet équilibre se déplace vers la gauche, et la proportion d'acide nitrique non dissociée croît. Les valeurs du degré de dissociation en fonction de la concentration en acide nitrique ont été calculées par Davis et De Bruin [33] et sont récapitulées dans le Tableau 3.

En milieu très acide, l'acide nitrique réagit avec les protons contenus dans la solution pour former l'ion nitronium :



Cet ion a surtout été mis en évidence par spectroscopie Raman en dissolvant du nitrate de sodium en milieu sulfurique très concentré, environ 34 M [34].

Dans des solutions nitriques de concentrations très élevées, il a été observé une réaction d'auto-ionisation de la molécule de HNO<sub>3</sub>. Cette réaction est la somme des réactions C.26 et C.27. Elle peut s'écrire selon :



La constante d'équilibre de cette réaction à donnée par Stern et coll [35], elle s'exprime selon :

$$K_{C28} = \frac{(x_{\text{NO}_2^+})(x_{\text{NO}_3^-})(\gamma_{\text{H}_2\text{O}})(\gamma^\pm)}{(x_{\text{HNO}_3})^2 (\gamma_{\text{HNO}_3})^2}$$

à 25°C,  $K_{C.28} = 0,28 \cdot 10^{-5}$  [36].

La concentration théorique en NO<sub>2</sub><sup>+</sup> dans des solutions nitriques de différentes concentrations a été calculée à partir de l'expression et de la valeur de K<sub>C.27</sub>, des valeurs des coefficients d'activité  $\gamma_{\text{HNO}_3}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\gamma^\pm$  et du coefficient de dissociation de l'acide nitrique données par Davis et De Bruin [33] (annexe 3).

C <sub>HNO3</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> (non dissocié)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
	x <sub>HNO3</sub>	[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	x <sub>NO3<sup>-</sup></sub>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	x <sub>NO2<sup>+</sup></sub>	[NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )
1	0,027	0,027	0,973	0,973	5,22 . 10 <sup>-9</sup>	5,22 . 10 <sup>-9</sup>
2	0,052	0,104	0,948	1,896	6,41 . 10 <sup>-8</sup>	1,28 . 10 <sup>-7</sup>
3	0,086	0,258	0,914	2,742	4,18 . 10 <sup>-7</sup>	1,25 . 10 <sup>-6</sup>
4	0,114	0,456	0,886	3,544	2,1 . 10 <sup>-6</sup>	8,4 . 10 <sup>-6</sup>
5	0,191	0,955	0,809	4,045	8,4 . 10 <sup>-6</sup>	4,2 . 10 <sup>-5</sup>
6	0,252	1,512	0,748	4,488	2,82 . 10 <sup>-5</sup>	1,69 . 10 <sup>-4</sup>
7	0,318	2,226	0,682	4,774	8,52 . 10 <sup>-5</sup>	5,96 . 10 <sup>-4</sup>
8	0,38	3,04	0,62	4,96	2,29 . 10 <sup>-4</sup>	1,83 . 10 <sup>-3</sup>
9	0,441	3,969	0,559	5,031	5,82 . 10 <sup>-4</sup>	5,24 . 10 <sup>-3</sup>
10	0,499	4,99	0,501	5,01	1,4 . 10 <sup>-4</sup>	1,4 . 10 <sup>-3</sup>
11	0,559	6,149	0,441	4,851	3,16 . 10 <sup>-3</sup>	0,035
12	0,619	7,428	0,381	4,572	7,27 . 10 <sup>-3</sup>	0,087
13	0,679	8,827	0,321	4,173	0,016	0,21

Tableau 3 : Composition d'une solution aqueuse nitrique en fonction de sa concentration

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3 qui permet ainsi de connaître la composition en HNO<sub>3</sub> non dissocié, en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et en NO<sub>2</sub><sup>+</sup> d'une solution nitrique en fonction de sa concentration. Ces valeurs ne sont pas tout à fait exactes pour les solutions de concentration supérieure à 8 mol.L<sup>-1</sup>

en acide nitrique, car elles ont été calculées en utilisant les valeurs de  $x_{\text{NO}_3}$  et de  $x_{\text{HNO}_3}$  données par Davis et De Bruin [33] qui n'ont pas pris en compte la présence de  $\text{NO}_2^+$  dans la solution.

### 2.2.1.2 Stabilité

La décomposition des solutions d'acide nitrique étudiées n'est pas quantitative sans l'apport "d'énergies" externes telles que la lumière et la chaleur [37]. Les travaux concernant l'étude de la décomposition de l'acide nitrique sont assez anciens. Les principales données ne sont donc que des données qualitatives.

En présence de lumière, une décomposition entraînant une coloration jaunâtre de la solution a été observée dans des solutions concentrées mais également dans des solutions titrant seulement 10 % massique en acide nitrique [38]. La réaction de décomposition est la suivante :



Cette réaction est réversible car les produits de décomposition peuvent se recombiner lentement en l'absence de lumière. Selon Mellor [37], cette réaction a lieu en plusieurs étapes mettant en jeu dans un premier temps la production d'acide nitreux et d'oxygène et, dans un deuxième temps, une réaction entre l'acide nitreux et l'acide nitrique qui conduit à la production de tétroxyde d'azote. Cette décomposition de l'acide nitrique résulte principalement de la décomposition de la vapeur présente au dessus du liquide. En effet, en présence de lumière, la réaction C.29 a été observée seulement lorsque l'acide est stocké dans des bouteilles partiellement remplies.

La décomposition de l'acide nitrique selon la réaction C.29 a une constante d'équilibre calculée égale à [39] :

$$K_{\text{C.29}} = 8 \cdot 10^{-30} \text{ atm}^3 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{L}^4$$

La décomposition de l'acide nitrique par une élévation de la température s'effectue également selon la réaction C.29 Celle-ci est d'autant plus importante que de faibles quantités d'acide nitreux sont présentes dans la solution nitrique [37].

### 2.2.1.3 Préparation industrielle

Lors de la mise en oeuvre industrielle du procédé de génération des vapeurs nitreuses, l'acide nitrique utilisé sera l'acide recyclé de l'usine de retraitement. En revanche, lors des études fondamentales et pilotes, l'acide utilisé sera de l'acide "neuf" provenant directement d'un fournisseur. Afin de pouvoir extrapoler les résultats fondamentaux à une échelle industrielle et d'éviter l'apparition de phénomènes

non prévus, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces deux types d'acide et, notamment leur composition.

L'acide nitrique recyclé a subi plusieurs étapes de distillation destinées à éliminer les radionucléides dissous. Des données sur la composition de cet acide recyclé sont disponibles mais celles-ci ne concernent que la quantité de différents métaux présents dans la solution. Cependant, on peut supposer que cet acide recyclé contient également des composés azotés tels que  $N_2O_4$  ou  $HNO_2$ . En effet, la distillation de l'acide nitrique peut entraîner sa décomposition en  $N_2O_4$  selon la réaction C.29 et ce dernier peut s'absorber dans la solution pour former  $HNO_2$  selon la réaction -C.11 :



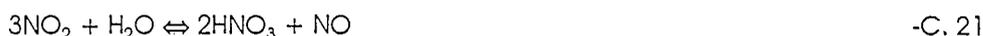
L'acide nitrique "neuf" provenant d'un fournisseur a été fabriqué selon un procédé mettant en jeu des réactions d'absorption du dioxyde d'azote,  $NO_2$ , ou du tétraoxyde d'azote,  $N_2O_4$ , dans l'eau [40]. Ces deux composés sont préalablement produits par une combustion catalytique de l'ammoniac en monoxyde d'azote, ce dernier étant ensuite oxydé en dioxyde d'azote par l'oxygène. La séquence des réactions mises en jeu est la suivante :



et,



Dans certains procédés, la réaction privilégiée est l'absorption du dioxyde d'azote :



Le monoxyde d'azote résiduel de cette réaction est ensuite oxydé en  $NO_2$  qui est à nouveau envoyé dans la colonne d'absorption.

Dans d'autres procédés, la réaction privilégiée est l'absorption du tétraoxyde d'azote :



Ces différents procédés permettent d'atteindre une solution concentrée à 70 % massique en acide nitrique.

Il est fort probable que l'acide nitrique fabriqué industriellement contienne des petites quantités de  $N_2O_4$  ou de  $HNO_2$ , ainsi que du  $NO$  résiduel. En effet, le tétraoxyde d'azote peut également s'absorber dans la solution selon la réaction -C.11 pour former de l'acide nitreux.

### 2.2.1.4 Réactions d'oxydo-réduction

Le monoxyde d'azote est un réducteur de l'acide nitrique. La réduction peut donner soit de l'acide nitreux suivant la réaction C.13, soit du peroxyde d'azote suivant la réaction C.21 :



Pascal [41] note que la première réaction est observée pour une solution de concentration de  $\text{HNO}_3$  inférieure à 20% en masse, la deuxième réaction est observée pour une concentration de  $\text{HNO}_3$  supérieure à 70% en masse. Pour des concentrations de  $\text{HNO}_3$  intermédiaires, les deux réactions coexistent.

Ces deux réactions sont des réactions complexes. La première d'entre elles, la réaction C.13, a fait l'objet de nombreux travaux dont les plus importants sont ceux d'Abel et Schmidt [42] [43] [44]. Ces auteurs ont établi la loi cinétique de cette réaction. Celle-ci fait apparaître l'existence d'un phénomène d'autocatalyse par l'acide nitreux :

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k^+_{\text{C.13}} [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] - k^-_{\text{C.13}} \frac{[\text{HNO}_2]^4}{P_{\text{NO}}^2}$$

avec  $k^+_{\text{C.13}} = 1,6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $k^-_{\text{C.13}} = 46 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$

La valeur de sa constante d'équilibre est de :  $K_{\text{C.13}} = \frac{[\text{HNO}_2]^3}{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]P_{\text{NO}}^2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-2} \text{ mol}^2 \text{ L}^2$

Cette valeur est assez proche de l'unité, ce qui met en évidence l'importance des conditions opératoires pour déplacer cet équilibre dans un sens plutôt que dans l'autre. La réaction inverse à cette réaction sera étudiée plus en détail au paragraphe (2.2.3.2).

En ce qui concerne la réaction C.21, sa constante d'équilibre [39] est relativement faible :  $K_{\text{C.21}} = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ atm}^2 \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^2$ . Cela montre qu'elle a plutôt lieu dans le sens de l'absorption du dioxyde d'azote dans l'eau. Cependant, nous verrons au paragraphe (2.2.2.2) qu'une augmentation de concentration de l'acide nitrique a une influence positive sur le déplacement de cet équilibre dans le sens de la formation du  $\text{NO}_2$ .

L'expression de la cinétique de la réaction C.21 n'est pas connue. Néanmoins Vialard [8] a constaté que cette réaction est rapide dans le sens de la formation du dioxyde d'azote.

## 2.2.2 Degré d'oxydation (IV)

Les deux composés azotés de degré d'oxydation (IV) sont le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , et sa forme dimère, le tétroxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Dans le domaine compris entre 20 et 50 °C, ces deux composés sont toujours en équilibre. C'est pourquoi ils seront souvent considérés simultanément. La présence de ces composés, soit en solution, soit en phase gazeuse, se caractérise par la coloration de la solution. Celle-ci est dépendante de la température et passe du jaune pâle au roux lorsque la température augmente.

La température d'ébullition sous une atmosphère du mélange  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  est égale à 21,4 °C. Il est donc nécessaire de considérer ces composés en phase liquide et en phase gazeuse.

### 2.2.2.1 Etude en phase liquide

En phase liquide, l'azote (IV) prédomine sous la forme  $\text{N}_2\text{O}_4$  car l'équilibre C.31 est déplacé vers la droite.



Les constantes caractéristiques de cette réaction, constante d'équilibre et constantes cinétiques ont été calculées par Grätzel et col [45] [46] [47] pour  $T = 25^\circ\text{C}$  :

$$\begin{aligned} K_{\text{C.31}} &= 6,54 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \\ k^+_{\text{C.31}} &= 4,5 \cdot 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ k^-_{\text{C.31}} &= k^+_{\text{C.31}} / K_{\text{C.31}} = 6,88 \cdot 10^3 \text{ s} \end{aligned}$$

$\text{N}_2\text{O}_4$  peut se dissocier suivant l'équilibre [48] :



Le tétroxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , se conduit comme un anhydride mixte de l'acide nitrique et de l'acide nitreux. En présence d'eau, il s'hydrolyse selon la réaction :



Avec  $K_{\text{C.11}} = 3,33 \cdot 10^{11} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $k^+_{\text{C.11}} = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [42]

Les constantes cinétiques et thermodynamiques de cet équilibre montrent que celui-ci est très déplacé dans le sens de l'hydrolyse de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Ceci indique qu'en phase aqueuse, le tétroxyde d'azote

ne se trouve pas en concentration significative. Toutefois, sa présence est décelable par la couleur jaunâtre de la solution dans laquelle il se trouve.

### 2.2.2.2 Etude en phase gazeuse

En phase gazeuse, la constante de l'équilibre de dimérisation du dioxyde d'azote est faible [39]:

$$K_{C.31} = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = 6,84 \text{ atm}^{-1} \text{ (pour } T = 25 \text{ °C)}$$

Une augmentation de la température favorise la formation de  $NO_2$ .

Les composés  $NO_2$  et  $N_2O_4$  sont responsables de la couleur rousse des mélanges gazeux contenant des oxydes d'azote.

Le dioxyde d'azote ou le tétraoxyde d'azote peuvent s'absorber en solution en réagissant chimiquement avec le solvant.



Cette réaction correspond en fait à la dismutation de l'azote (IV) en azote (V) et en azote (II). Elle reflète le bilan global de plusieurs réactions chimiques [49], la première d'entre elles correspondant à la formation d'acide nitreux :



La seconde est la décomposition de l'acide nitreux selon l'une ou l'autre des deux équations suivantes :



La constante d'équilibre de la réaction globale -C.21 est utilisée pour le dimensionnement des tours d'absorption des oxydes d'azote lors de la fabrication industrielle de l'acide nitrique (cf 2.2.1.3). Elle s'exprime de façon simplifiée par :

$$K_{C.21} = K_1 \cdot K_2 \quad \text{avec : } K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{a_{HNO_3}^2}{a_{H_2O}}$$

$K_1$  représente la constante apparente de la réaction. Cette constante dépend également de la concentration d'acide nitrique de la solution. Vialard [49] a rapporté les différentes valeurs de  $K_1$

données dans la bibliographie. Celles-ci ne sont pas connues avec précision. Lors du calcul de la constante de l'équilibre -C.21, nous avons utilisé la valeur  $K_1$  qui a été donnée par le plus grand nombre d'auteurs. Celle-ci est présentée dans le Tableau 4. La valeur de  $K_2$  a été calculée en utilisant les valeurs de l'activité de l'acide nitrique et de l'eau données par Davis et De Bruin [33] et rappelées en annexe 3.

La valeur de  $K_{C.21}$  constante de l'équilibre -C.21 a été calculée pour plusieurs concentrations d'acide nitrique à partir de ces données.

[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	$K_1$ (atm <sup>-2</sup> )	$K_2$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$K_{C.21}$ (mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-2</sup> )
2	$5,6 \cdot 10^0$	10,9	$6,1 \cdot 10^7$
4	$3,2 \cdot 10^5$	22,6	$7,32 \cdot 10^0$
6	$5 \cdot 10^4$	96,1	$4,8 \cdot 10^0$
8	$5,6 \cdot 10^5$	278,5	$1,56 \cdot 10^0$
10	630	624,4	$3,9 \cdot 10^5$
12	100	1196,1	$1,19 \cdot 10^5$

Tableau 4 : Valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et de  $K_{C.21}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique à 25°C

La valeur de la concentration d'acide nitrique joue un rôle important dans le calcul de la constante d'équilibre  $K_{C.21}$ . D'ailleurs, le calcul de celle-ci à partir des enthalpies libres des différents produits et réactifs de la réaction -C.21 à 25°C donne une valeur bien différente de celles présentées dans le Tableau 4.

$$K_{C.21} = 1,81 \cdot 10^9 \text{ mol.L}^{-1} \text{ atm}^{-2}$$

La valeur élevée de cette constante d'équilibre montre que l'équilibre -C.21 est déplacé dans le sens de l'absorption de l'azote (IV). Cependant, Grätzel et col [45] [46] [47] ont mis en évidence par radiolyse pulsée la présence de NO<sub>2</sub> dissous en solution.

En présence de monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote ne s'absorbe plus selon la réaction -C.21, mais selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre ainsi que la loi cinétique de cette réaction, exprimées par rapport à la concentration en NO et en NO<sub>2</sub> et non pas par rapport à leur pression partielle, ont pour valeurs à 25°C [50] [29]:

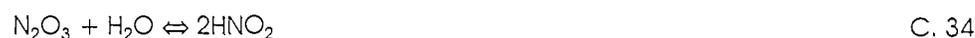
$$K_{C.16} = \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}][\text{NO}_2]} = 1 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k^+_{\text{c.16}} [\text{H}_2\text{O}] [\text{NO}] [\text{NO}_2] - k^-_{\text{c.16}} [\text{HNO}_2]^2$$

$$\text{avec } k^+_{\text{c.16}} [\text{H}_2\text{O}] = 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad k^-_{\text{c.16}} = 9,51 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs mettent en évidence l'aptitude que possède le mélange monoxyde d'azote - dioxyde d'azote à s'absorber dans une solution aqueuse.

Cette absorption s'effectue en deux étapes, la première conduit à la formation d'hémitrioxyle d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_3$  et la seconde à la formation d'acide nitreux :



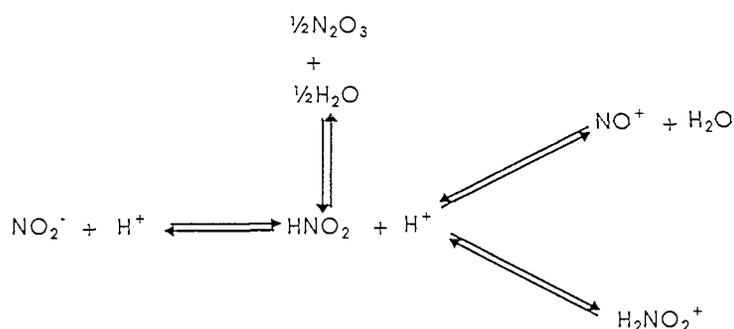
En présence d'oxygène, l'azote (IV) sous la forme tétraoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , s'absorbe selon la réaction :



## 2.2.3 Degré d'oxydation III

### 2.2.3.1 Formes prédominantes

Les composés azotés de degré d'oxydation (III) peuvent exister sous plusieurs formes ioniques ou moléculaires : l'ion nitrite,  $\text{NO}_2^-$ , l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ , l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ , l'ion nitroacidium,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , et le trioxyde de diazote,  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Ces différents composés sont liés entre eux par les réactions chimiques suivantes :



En général, le trioxyde de diazote,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , n'existe pas en concentration significative dans les solutions contenant des composés azotés de degré d'oxydation (III). Ce composé joue plutôt le rôle d'intermédiaire dans des réactions chimiques.

La prédominance de l'une ou l'autre des autres formes de l'azote à l'état d'oxydation (III) dépend de l'acidité de la solution et de la nature du solvant. La Figure 3 représente la fraction molaire en  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}^+$  et  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  présents dans une solution d'acide sulfurique et d'acide perchlorique.

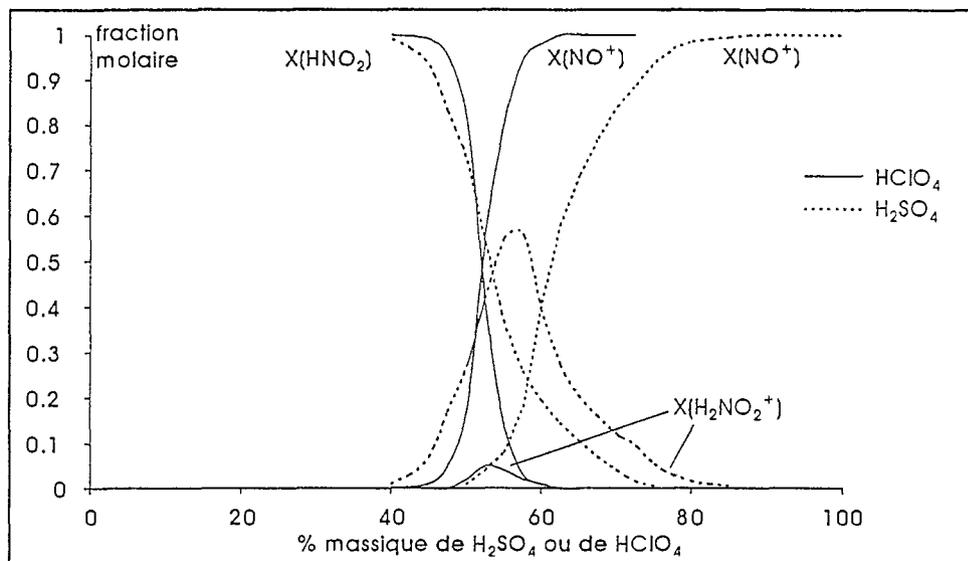


Figure 3 : Fractions molaires de  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  et  $\text{NO}^+$  en fonction de la concentration massique d'acide sulfurique et d'acide perchlorique, d'après Bayliss et Watts [51].

Ces différentes valeurs de fraction molaire ont été mesurées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie Raman par Bayliss et Watts [51]. Ces auteurs ont également obtenu les valeurs des fractions molaires de  $\text{NO}^+$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  dans des solutions d'acide phosphorique et chlorhydrique.

Il serait intéressant de connaître ces valeurs lorsque le solvant est une solution nitrique. Celles-ci n'ont pas été déterminées expérimentalement dans la bibliographie et le calcul théorique de ces valeurs requiert la connaissance des constantes d'équilibre des deux réactions suivantes :



La constante de l'équilibre C.36 n'est pas connue et celle de l'équilibre C.35 dépend de l'acide choisi pour solvant [52] :

□ en milieu sulfurique, à 25°C,  $K_{\text{C.35}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$

□ en milieu perchlorique, à 25°C,  $K_{\text{C.35}} = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Selon Snider et Johnson [53], le facteur prédominant permettant la conversion de  $\text{HNO}_2$  en  $\text{NO}^+$  est la brutale croissance de l'activité des ions  $\text{H}^+$  aux alentours de 6 M en milieu sulfurique et de 7 M en milieu perchlorique.

La valeur de l'activité de  $\text{H}^+$  dans une solution nitrique n'est connue que pour une concentration inférieure à  $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Celle-ci est représentée sur la Figure 4 .

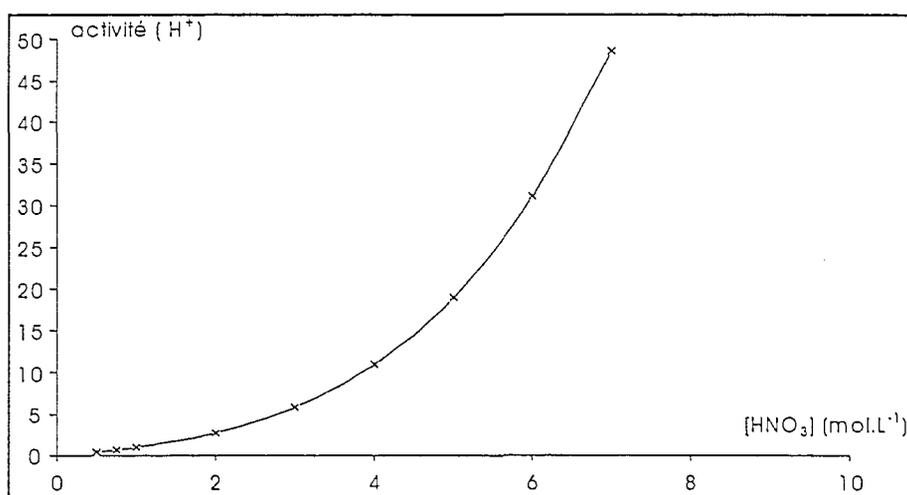


Figure 4 : Activité des ions H<sup>+</sup> dans une solution d'acide nitrique à différentes concentrations, d'après Shmidt [54]

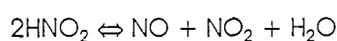
On peut ainsi constater que l'activité des ions H<sup>+</sup> croît rapidement, d'un facteur 6, lorsque la concentration d'acide nitrique est comprise entre 4 mol.L<sup>-1</sup> et 7 mol.L<sup>-1</sup> et on peut supposer que cette activité continue à croître pour des solutions plus concentrées en acide nitrique. Il est donc possible qu'en milieu nitrique, l'azote (III) se comporte de la même façon qu'en milieu sulfurique ou perchlorique. Ceci signifie que, dans des solutions de concentration inférieure à 5 mol.L<sup>-1</sup>, celui-ci prédomine sous la forme HNO<sub>2</sub>, alors que dans des solutions de concentration supérieure à 8 mol.L<sup>-1</sup>, celui-ci prédomine sous la forme de l'ion NO<sup>+</sup>. Pour des concentrations intermédiaires, les formes HNO<sub>2</sub>, NO<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> coexistent.

Il est cependant fort probable que le comportement de l'azote (III) en milieu nitrique soit bien plus complexe qu'en milieu sulfurique ou perchlorique à cause des réactions chimiques avec le solvant. Ces différentes réactions seront présentées au paragraphe 2.2.3.3.

### 2.2.3.2 Stabilité

Les solutions contenant des composés azotés de degré d'oxydation (III) sont instables. Cette instabilité a été étudiée par différents auteurs et plusieurs réactions de décomposition ont été proposées.

Les travaux les plus récents sont ceux de Bayliss et Watts [51], [55]. Selon ces auteurs, la réaction globale de décomposition de l'azote (III) est en fait la réaction de décomposition de l'acide nitreux en oxydes d'azote :



C.16

La loi cinétique de décomposition a été présentée au paragraphe 2.2.2.2.

Bayliss et Watts ont mis en évidence que le maximum d'instabilité des solutions contenant des composés de degré d'oxydation (III) intervient lorsque  $\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}^+$  se trouvent tous deux en concentration significative. Ces auteurs ont donné deux schémas réactionnels parallèles conduisant à la décomposition du mélange  $\text{NO}^+ / \text{HNO}_2$ .

Schéma 1 :



Schéma 2 :



Les réactions C.35 et C.37 constituent les étapes limitantes du processus de décomposition du mélange  $\text{NO}^+ / \text{HNO}_2$ . L'ion nitrosonium formé par la réaction C.37 réagit ensuite avec l'acide nitreux selon le schéma 1.

Des travaux antérieurs à ceux de Bayliss et Watts, ne portant que sur la décomposition de l'acide nitreux et ne prenant pas en compte l'existence de l'ion nitrosonium, ont également conduit à la définition d'un mécanisme réactionnel de décomposition. Il s'agit principalement des travaux d'Abel et Schmidt [42] [43] [44]

Selon ces auteurs, la principale réaction de décomposition de l'acide nitreux est la suivante :



Elle s'effectue en plusieurs étapes :



Cette dernière réaction d'hydrolyse du téroxyde d'azote est l'étape limitante du processus de décomposition de l'acide nitreux.

La cinétique de cette réaction établie par Abel et Schmidt a été présentée au paragraphe 2.2.1.4. Elle fait apparaître le rôle inhibiteur que joue le monoxyde d'azote lors de la réaction de décomposition de l'acide nitreux. Ce phénomène avait d'ailleurs déjà été mis en évidence

expérimentalement en 1919 par Knox et Reid [56]. En effet, ces auteurs ont observé que la vitesse de décomposition de l'acide nitreux est faible lorsque le NO produit n'est pas éliminé de la solution. Il s'ensuit donc qu'une augmentation ou un renouvellement de l'aire d'échange gaz-liquide accentue le phénomène de décomposition de l'acide nitreux.

### 2.2.3.3 Interaction avec l'acide nitrique

L'azote (V) peut oxyder l'azote (III) selon l'une ou l'autre des deux réactions suivantes :



La valeur de la constante de l'équilibre -C.17 calculée à partir des enthalpies libres de formation de HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est égale à  $K_{C.17} = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^2 \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^2$ . Cette valeur, peu favorable à une oxydation permet de conclure que l'azote (V) peut coexister avec l'azote (III).

### 2.2.3.4 Interaction avec l'oxygène

L'acide nitreux peut être oxydé par l'oxygène selon la réaction :



Cette réaction est thermodynamiquement très déplacée dans le sens de la formation de l'acide nitrique. En effet, la valeur de la constante de la loi d'action de masse calculée à partir des enthalpies libres standard de formation de HNO<sub>2</sub>, de O<sub>2</sub> et de HNO<sub>3</sub> a pour valeur à 25 °C :

$$K_{C.40} = 3 \cdot 10^{19} \text{ atm}^{-1}$$

Cette réaction peut donc être à l'origine de la baisse du rendement lorsque le procédé de génération de vapeurs nitreuses s'effectue dans un électrolyseur à compartiment unique.

## 2.2.4 Degré d'oxydation (II)

Le seul composé azoté de degré d'oxydation (II) est le monoxyde d'azote NO. Dans les conditions opératoires du procédé de génération des vapeurs nitreuses étudié, c'est un composé gazeux, (pour P = 1 atm, T<sub>eb</sub> = -151,8 °C).

### 2.2.4.1 Comportement du NO en présence d'une phase aqueuse

En présence d'une solution acide, le monoxyde d'azote peut se solvater. Toutefois la solubilité de celui-ci est faible.

Dans l'eau, à 25°C, elle est égale à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  [57]. En milieu sulfurique 2 M, à 23 °C, la valeur obtenue par Dutta et Landolt [58] est  $s = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le monoxyde d'azote solvaté peut réagir avec le peroxyde d'azote solvaté. Cette réaction a été observée par Grätzel et col. [45] [46] [47].



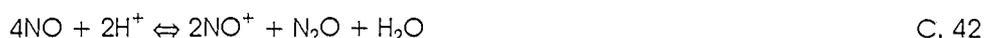
La constante d'équilibre de cette réaction a été calculée par Treinin et Hanon [59]. Pour  $T = 25^\circ\text{C}$ , elle est égale à  $5 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}$ . La cinétique de la réaction de formation de  $\text{N}_2\text{O}_3$  est rapide. La constante de vitesse, déterminée par Grätzel, est à  $25^\circ\text{C}$  :  $k_{\text{C.33}}^+ = 1,1 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

En présence d'eau, on observe un phénomène de dismutation de NO selon la réaction :



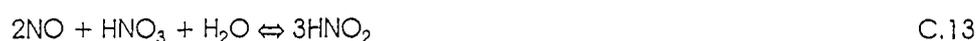
Avec,  $K_{\text{C.41}} = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ atm}^{-3} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$  pour  $T = 25^\circ\text{C}$ .

En milieu acide, la dismutation du monoxyde d'azote s'effectue selon la réaction :



La constante d'équilibre, mesurée par Snider et Johnson [53] est élevée  $K_{\text{C.42}} = 2 \cdot 10^{50} \text{ atm}^{-3}$  pour  $T = 25^\circ\text{C}$ , mais ces auteurs ont constaté une cinétique lente.

Le monoxyde d'azote peut également s'absorber dans des solutions de  $\text{HNO}_3$  selon la réaction déjà mentionnée au paragraphe 2.2.1.4 :



Cette réaction est lente et l'absorption de NO n'est quantitative que pour une température supérieure à  $60^\circ\text{C}$  [6]. Aussi, l'absorption du monoxyde d'azote selon cette réaction est-elle négligeable.

En revanche, en présence de dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , l'absorption de  $\text{NO}$  n'est pas négligeable et a lieu selon la réaction :



Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cet équilibre ont été données au paragraphe 2.2.2.2.

#### 2.2.4.2 Comportement du $\text{NO}$ en phase gazeuse

Le monoxyde d'azote peut réagir avec le dioxyde d'azote pour former le composé  $\text{N}_2\text{O}_3$  :



En présence d'oxygène, le monoxyde d'azote est rapidement oxydé en dioxyde d'azote suivant la réaction :



La constante d'équilibre calculée à partir des enthalpies standard de formation de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  est égale à [39] :

$$K_{\text{C.23}} = 1,52 \cdot 10^7 \text{ atm}^{-0,5}$$

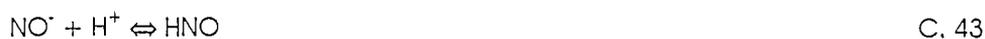
Cette réaction qui peut avoir lieu lorsque l'électrolyseur utilisé possède un compartiment unique n'est pas défavorable au procédé de génération des vapeurs nitreuses.

#### 2.2.5 Degrés d'oxydation inférieurs à (II)

Les composés azotés de degrés d'oxydation inférieurs à (II) sont des composés indésirables pour le procédé car ils nuisent au rendement électrochimique de génération des vapeurs nitreuses d'une part, et sont à l'origine de réactions chimiques parasites d'autre part.

### 2.2.5.1 Degré d'oxydation égal (I)

En solution aqueuse, l'azote (I) se trouve sous forme d'acide hypoazoteux,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , ou sous sa forme monomère, HNO. La forme dissociée de cet acide, l'ion  $\text{NO}^-$ , est peu présente en milieu acide à cause de la réaction entre cet ion et les protons :



L'acide hypoazoteux est oxydé par l'acide nitreux selon la réaction [60] :



Cette réaction n'est pas défavorable au procédé car elle permet la production de monoxyde d'azote.

Dans la bibliographie on ne trouve pas de données thermodynamiques ou cinétiques sur les deux équilibres C.42 et C.43, l'acide hypoazoteux étant souvent considéré comme un composé intermédiaire instable.

En phase gazeuse, l'azote (I) se trouve sous une forme stable le protoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}$ , forme anhydride de l'acide hypoazoteux :



Ce gaz est chimiquement inerte vis à vis des autres composés azotés.

### 2.2.5.2 Degrés d'oxydation inférieurs à (I)

Les composés azotés de degré d'oxydation inférieur à (I) qui peuvent être produits lors de la réduction de l'acide nitrique sont présentés ci-dessous.

- Degré d'oxydation 0 : l'azote diatomique gazeux,  $\text{N}_2$ ,
- Degré d'oxydation -0,33 : l'acide azothydrique,  $\text{HN}_3$ , sous forme gazeuse,
- Degré d'oxydation (-I) : l'ion hydroxylammonium,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,
  
- Degré d'oxydation (-II) : l'ion hydrazinium,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,
- Degré d'oxydation (-III) : l'ion ammonium,  $\text{NH}_4^+$ .

Ces composés peuvent être responsables de réactions parasites entraînant la réduction de l'acide nitreux en des composés azoté de degré d'oxydation inférieur à (I). Les différentes réactions possibles sont présentées ci-après.

- Réduction de l'acide nitreux par l'acide azohydrique :



- Réduction de l'acide nitreux par l'ion hydroxylammonium :



La constante d'équilibre montre que cette réaction est très déplacée dans le sens de la réduction de l'acide nitreux :  $K_{C,7} = 10^{45} \text{ atm.L.mol}^{-1}$

La loi cinétique de cette réaction a été établie par Morgan et col [61] et par Pembridge et col. [62].

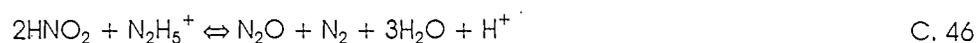
Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = -k_{C7} [\text{HNO}_2].[\text{NH}_2\text{OH}_2^+]$$

avec  $k_{C,7}$  compris entre 1 et 25  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

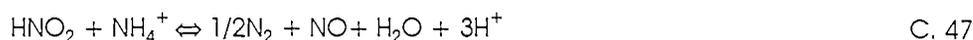
Cette réaction est relativement rapide, elle est donc défavorable pour le procédé.

- Réduction de l'acide nitreux par l'ion hydrazinium :



La cinétique de cette réaction est très rapide [14].

- Réduction de l'acide nitreux par l'ion ammonium :



Cette réaction n'est pas défavorable pour le procédé. La constante d'équilibre calculée à partir des enthalpies libres de formation est égale à  $K_{C,47} = 550 \text{ atm}^{3/2}.\text{L.mol}^{-1}$ . On ne dispose pas de données cinétiques pour cette réaction.

## 2.2.6 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de montrer que les composés azotés qui ont la plus grande réactivité chimique sont les composés de degré d'oxydation égal ou supérieur à (II), c'est à dire les oxydes d'azote, NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'acide nitreux, HNO<sub>2</sub>, l'ion nitrosonium, NO<sup>+</sup>, et l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>. Ce sont les principaux composés mis en jeu lors du procédé de génération de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique de l'acide nitrique.

Si l'on considère que le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , et le tétraoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , sont en équilibre, les phénomènes chimiques qui se produisent dans la solution nitrique au cours de son électrolyse peuvent être globalement représentés par les quatre réactions chimiques suivantes :

□ la réaction de dismutation de l'azote (IV) :



□ la réaction de dismutation de l'azote (III) :



□ la décomposition de l'acide nitreux :



□ l'absorption du dioxyde d'azote :



Parmi ces différentes réactions on ne compte que deux réactions indépendantes. Il est de ce fait impossible de prévoir dans quel sens seront déplacées ces réactions uniquement à partir des valeurs de constantes d'équilibre. Cette difficulté à décrire le système est d'autant plus importante que la cinétique de certaines de ces réactions est très complexe (réaction C.13 par exemple).

Il faut également signaler que ces réactions peuvent être des réactions hétérogènes gaz-liquide.

### 2.3 Etude de la réduction électrochimique de l'acide nitrique

La réduction de l'acide nitrique s'effectue selon un processus relativement complexe. Elle est, de ce fait, généralement décrite par une réaction électrochimique globale au cours de laquelle l'azote (V) est réduit jusqu'au degré d'oxydation (III). Cette réaction globale est la suivante :



La définition d'un mécanisme réactionnel a fait l'objet de nombreuses controverses dans la bibliographie. Les divergences d'opinion interviennent en de nombreux points, notamment sur la nature de l'espèce électroactive ou sur l'existence ou non d'étapes d'adsorption des différents réactifs à la surface de l'électrode.

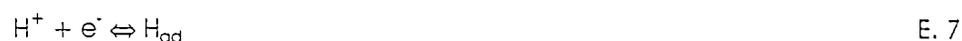
Par conséquent, dans la bibliographie, il existe cinq mécanismes différents pour expliquer la réaction globale de réduction de l'acide nitrique en acide nitreux. Les différents mécanismes sont présentés dans l'ordre chronologique où ils ont été proposés.

### 2.3.1 Les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique

Le mécanisme le plus ancien est celui proposé par Ellingham [61]. L'objectif de ses travaux était de comprendre le phénomène responsable des réactions alternatives de production d'hydrogène et d'acide nitreux à la cathode lors de l'électrolyse de solutions d'acide nitrique. Ses études ont été effectuées à l'aide d'une cathode en platine immergée dans des solutions nitriques de concentrations comprises entre 2 M et 11 M.

L'espèce électro-active initiatrice du processus de réduction est le proton,  $H^+$ .

Quelle que soit la concentration de la solution, la réduction du proton a toujours lieu. Elle conduit à la formation d'hydrogène adsorbé :



Elle est suivie par l'une ou l'autre des deux réactions suivantes :

soit par la réaction de réduction de l'acide nitrique :



soit par la formation d'hydrogène :



Selon Ellingham, la réaction C.49 n'a pas lieu lorsque l'hydrogène atomique formé par la réaction E.7 est rapidement consommé par la réaction C.48.

Plus récemment, Cames [13] a confirmé ce mécanisme pour des solutions d'acide nitrique diluées ( $0,01 - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) lors d'expériences de voltammétrie cyclique sur électrode de platine. Il a ainsi été mis en évidence que la réduction de l'acide nitrique intervient dans la zone d'adsorption et de désorption des protons, c'est à dire entre 0,05 V/ENH et 0,3 V/ENH (cf chapitre 3).

La réduction de l'acide nitrique suivant ce type de mécanisme est caractérisée par le fait que l'échange électronique s'effectue entre un électron provenant de la cathode et une espèce adsorbée, l'hydrogène atomique, à la surface de cette même cathode. Le phénomène d'adsorption dépend fortement du matériau de la cathode. Par conséquent, la réduction de l'acide nitrique ne peut avoir lieu, selon le mécanisme proposé par Ellingham, que sur un matériau de cathode possédant des propriétés catalytiques similaires au platine.

Dans les années 50, au cours de travaux en milieu nitrique concentré avec une cathode en platine, Vetter [62] a proposé un mécanisme de réduction très différent de celui d'Ellingham. Selon ce mécanisme, l'espèce électro-active n'est plus le proton, mais le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , formé par l'action de l'acide nitreux sur l'acide nitrique.



L'ion nitrite ainsi formé réagit avec les protons pour donner l'acide nitreux :



La réaction globale est une combinaison linéaire des réactions présentées ci-dessus (C.11 + (-C.31) + 2 (E.8) +2.(C.50)) :



Selon Vetter, les deux étapes limitantes sont la réaction de formation du tétroxyde d'azote (C.11) et la réaction d'échange électronique entre le dioxyde d'azote et la cathode (réaction E.8).

Schmid [63] a proposé un mécanisme de réduction pratiquement similaire à celui de Vetter. Ses travaux ont été effectués à l'aide d'une cathode de platine plongeant dans des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations. Selon ce mécanisme, l'espèce électroactive est l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ , formé par l'action des protons sur l'acide nitreux :



Puis, le monoxyde d'azote formé réduit chimiquement l'acide nitrique selon la réaction :

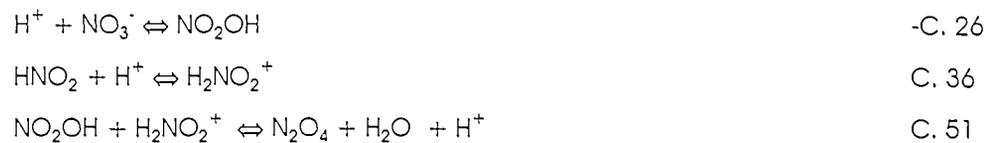


La réaction globale est toujours :



Okin [64] et Alekseeva et col [65] [66] ont proposé un mécanisme de réduction de l'acide nitrique sensiblement différent de ceux proposés précédemment. Selon ces auteurs, la forme sous laquelle se trouve l'acide nitrique dans la solution est primordiale. En effet, seules les molécules de  $\text{HNO}_3$  non dissociées, (notées  $\text{NO}_2\text{OH}$ ), peuvent être réduites en  $\text{HNO}_2$ . Il a été mis en évidence que la vitesse de réduction de l'acide nitrique est plus élevée lorsque le degré de dissociation des molécules de  $\text{HNO}_3$  est faible.

La réduction de l'acide nitrique a lieu en deux étapes. La première étape met en jeu des réactions chimiques dans la solution au voisinage de l'électrode :



La deuxième étape concerne la réaction électrochimique à la surface de l'électrode :

L'ion nitroacidium,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , composé intermédiaire, joue le rôle d'espèce électroactive. Il se décharge à l'électrode pour former une espèce adsorbée à la surface de la cathode de platine.



Les étapes lentes de ce mécanisme sont les deux étapes de désorption C.52 et C.53.

Si on se trouve en milieu nitrique concentré, la réaction C.52 a lieu préférentiellement à la réaction C.53 car la quantité de  $\text{N}_2\text{O}_4$  formée par la réaction C.51 est plus importante.

A la fin des années 70 et au début des années 80, un mécanisme pratiquement similaire à celui d'Ellingham a été proposé par Van der Plas et al [67] [68] et par Horanyi [69]. Ce processus réactionnel a été observé dans des solutions d'acide nitrique faiblement concentrées (0,1 M) en présence d'un électrolyte support tel que l'acide sulfurique ou perchlorique sur une cathode en platine.

Deux variantes à ce mécanisme sont proposées.

- La première variante est un mécanisme pratiquement similaire au mécanisme d'Ellingham car une des principales étapes fait intervenir l'hydrogène adsorbé. La différence avec le mécanisme d'Ellingham est due au fait que l'hydrogène adsorbé ne

réagit plus directement sur des molécules d'acide nitrique, mais sur des molécules adsorbées d'acide nitrique.

Le mécanisme proposé est le suivant :

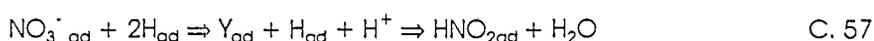
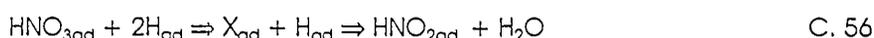
Dans un premier temps la molécule de HNO<sub>3</sub> ou les ions nitrate s'adsorbent à la surface de l'électrode



Puis l'hydrogène s'adsorbe à la surface de la cathode :

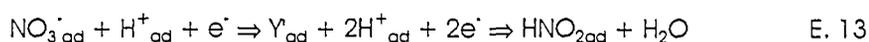
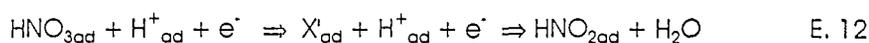


La réaction entre les espèces adsorbées est soit la réaction C.56, soit la réaction C.57 :



X et Y représentent des espèces intermédiaires qui n'ont pas été explicitées dans la bibliographie.

- La seconde variante du mécanisme proposé par Van der Plas et Horanyi est la suivante : les réactions d'adsorption des molécules d'acide nitrique ou des ions nitrate sont inchangées (réactions C.54 et C.55), mais la réaction de transfert de charge se fait directement avec les espèces adsorbées :



X' et Y' représentent des espèces intermédiaires.

### 2.3.2 Importance de l'acide nitreux

L'importance de l'acide nitreux lors de la réduction de l'acide nitrique intervient à plusieurs niveaux.

D'une part, ce composé joue le rôle d'initiateur du processus de réduction de l'acide nitrique. Ce rôle se manifeste plus particulièrement pour les mécanismes proposés par Vetter, Schmid et Oknin. En effet, ce composé est responsable de la présence de l'espèce électro-active du processus de réduction de l'acide nitrique au voisinage de l'électrode :

- selon le mécanisme de Vetter,  $\text{HNO}_2$  réagit avec l'acide nitrique pour engendrer le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , selon la réaction C.11,
- selon le mécanisme de Schmid, c'est la réaction entre l'acide nitreux et les protons qui donne naissance à l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ , selon la réaction C.35,
- selon le mécanisme de Oknin, l'ion nitroacidium,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , résulte de l'action des protons sur l'acide nitreux par la réaction C.36.

D'autre part, ce composé a un rôle catalytique sur la réduction de l'acide nitrique. En effet, la présence d'acide nitreux a entraîné les observations suivantes:

- la réduction s'effectue plus facilement [69],
- le dégagement d'hydrogène n'apparaît plus à la cathode : Ellingham [61] mentionne que la réaction entre l'acide nitrique et l'hydrogène adsorbé, réaction C.48, a lieu préférentiellement à la réaction de production d'hydrogène, réaction C.48, lorsque l'acide nitreux est présent dans la double couche au voisinage de l'électrode.

Ce fait avait déjà été souligné lors d'études sur la corrosion des métaux par l'acide nitrique où la réaction principale est la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux. Mellor [70] rapporte que les métaux sont attaqués par les solutions nitriques uniquement lorsque celles-ci contiennent des traces d'acide nitreux. Cependant il n'a pas été clairement défini de quelle façon l'acide nitreux catalyse la réduction de l'acide nitrique.

On peut toutefois rappeler que la réaction de réduction de l'acide nitrique par le monoxyde d'azote, réaction qui intervient dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique proposé par Schmid [63], est une réaction catalysée par l'acide nitreux. Ce phénomène de catalyse apparaît dans la définition de la loi cinétique de cette réaction qui est dans le sens de formation de l'acide nitreux (cf 2.2.1.4) :



$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_{\text{C.13}} [\text{HNO}_3] \cdot [\text{HNO}_2]$$

Cette loi a été établie par Abel et Schmidt [40] [41] [42].

Par ailleurs, on constate que, selon Vetter, Schmid ou Oknin, lors de la réduction de l'acide nitrique l'acide nitreux consommé dans la réaction initiatrice est régénéré à la surface de l'électrode par une étape ultérieure du processus de réduction. En effet, d'après le mécanisme de Vetter, la consommation d'une mole de  $\text{HNO}_2$  par la réaction C.11 induit la réaction C.50 qui entraîne la production de deux moles de  $\text{HNO}_2$ . Il en est de même pour le mécanisme de Schmid où la

consommation de deux moles de  $\text{HNO}_2$  conduit à la production de trois moles de  $\text{HNO}_2$  ou pour le mécanisme de Oknin où trois moles de  $\text{HNO}_2$  entraînent la production de quatre moles de  $\text{HNO}_2$ . Selon ces trois mécanismes, il y a donc globalement la formation d'une mole de  $\text{HNO}_2$  à la surface de l'électrode.

### 2.3.3 Influence de la concentration d'acide nitrique

Les premières observations sur l'influence de la concentration de l'acide nitrique sur sa réduction ont été effectuées par Faraday [71]. Il est apparu qu'en milieu faiblement concentré, le seul produit de réduction dégagé à la cathode est l'hydrogène alors qu'en milieu fortement concentré, de l'acide nitreux ainsi que du monoxyde d'azote sont produits. Ces observations ont été confirmées par Ellingham [61] et les premières études effectuées sur la production de vapeurs nitreuses par réduction d'acide nitrique ont montré qu'il est nécessaire de travailler avec des solutions nitriques de concentration supérieures à 6 M.

Selon Alekseeva et col [65] [66], l'importance de la concentration d'acide nitrique sur sa réduction est liée aux molécules de  $\text{HNO}_3$  non dissociées dont la quantité augmente avec la concentration.

### 2.3.4 Conclusion

L'étude des différents mécanismes proposés permet de supposer que l'acide nitrique ou l'ion nitrate sont des composés électro-inactifs. En effet, leur réduction ne s'effectue pas directement par un échange électronique entre ces composés et l'électrode. Des espèces électroactives intermédiaires interviennent et, par conséquent, les différents mécanismes de réduction proposés mettent en jeu des réactions électrochimiques couplées à des réactions chimiques antécédentes et consécutives. La complexité des réactions chimiques entre les composés azotés, (cf paragraphe 2.2) est certainement responsable des désaccords entre les différents auteurs sur la définition d'un unique mécanisme de réduction de l'acide nitrique. On peut distinguer deux catégories de mécanismes.

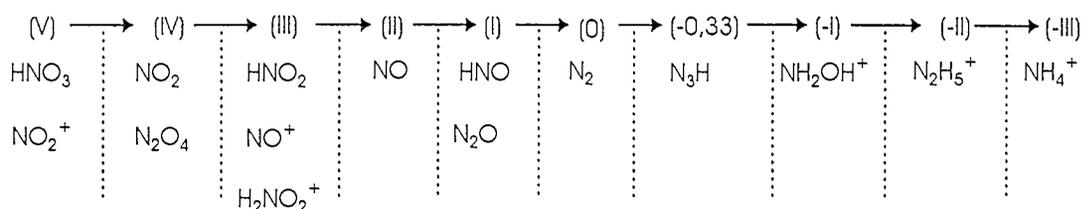
Pour la première catégorie, l'espèce électroactive est le proton. Il s'agit principalement des mécanismes de Ellingham [61] et de Horanyi et col. [69]. D'après les travaux de Cames [13], la réduction de l'acide nitrique selon ce type de mécanisme intervient dans un domaine de potentiel compris entre 0,05 V/ENH et 0,3 V/ENH.

Pour la deuxième catégorie, les espèces électroactives sont des composés azotés de degré d'oxydation inférieur à (V). Il s'agit du mécanisme de Vetter [62] pour lequel l'espèce électroactive est le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , du mécanisme de Schmid [63] avec l'ion  $\text{NO}^+$  pour espèce électroactive, et du mécanisme de Oknin [64] où l'espèce électroactive est l'ion nitrosonium,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ .

## 2.4 Etude du comportement électrochimique des composés azotés

Afin de mieux comprendre les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique, il est nécessaire d'étudier le comportement électrochimique des espèces électroactives mises en jeu (cf § 2.3.4). Cette étude doit également concerner les différents composés azotés présents dans la solution lors de l'électrolyse. En effet, ceux-ci peuvent subir des réductions ou bien des oxydations électrochimiques s'il n'y a pas de séparateur entre l'anode et la cathode. Certaines de ces réactions électrochimiques peuvent être défavorables au procédé. Il s'agit en particulier des réductions conduisant à la formation de composés azotés de degré d'oxydation inférieur ou égal à (I) ainsi que des réactions d'oxydation de "bouclage électrochimique" (cf 1.3.2).

Compte tenu des données présentées au paragraphe 2.2, les étapes potentielles de la réduction et de l'oxydation des composés azotés mettent en jeu les composés suivants :



### 2.4.1 Degré d'oxydation (V)

Outre l'acide nitrique dont l'étude de la réduction a fait l'objet du paragraphe précédent, l'état d'oxydation (V) de l'azote compte aussi l'ion nitrosonium.

La réduction de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> est relativement simple. Elle s'effectue selon la réaction :



Cette réaction a été envisagée par HECKNER [72] dans des solutions d'HClO<sub>4</sub> 9 mol.L<sup>-1</sup> contenant 1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Topol et col [73] ont étudié en voltampérométrie cyclique le comportement électrochimique de NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le voltampérogramme obtenu est présenté sur la Figure 5.

Selon ces auteurs, le premier pic de réduction correspond à la réduction de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> en NO<sub>2</sub>, et le deuxième pic correspond à la réduction de NO<sup>+</sup> en NO. Seul un pic d'oxydation apparaît. Il s'agit de l'oxydation de NO en NO<sup>+</sup>. Ceci indique que la réaction de réduction de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> est une réaction irréversible. Cette irréversibilité est certainement due à l'absorption du NO<sub>2</sub> en milieu très acide selon la réaction C.58 :



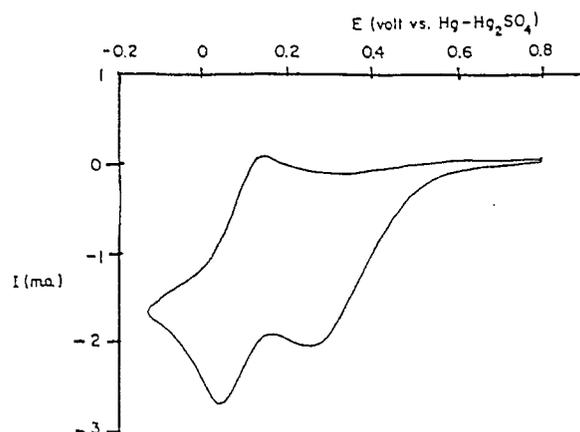


Figure 5 : Voltampérogramme obtenu pour une solution de  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 M +  $\text{NaNO}_3$ ).  
Vitesse de balayage de potentiel =  $0,9 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  [73]

Les données sur la réduction de l'ion  $\text{NO}_2^+$  sont cependant à considérer avec précaution car elles ont été obtenues pour des solutions acides extrêmement concentrées ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 M) dont les propriétés physiques (viscosité, conductivité) sont assez éloignées de celles de solutions nitriques 5-10 mol.L<sup>-1</sup>.

#### 2.4.2 Degré d'oxydation (IV)

Il y a très peu de données sur le comportement électrochimique de l'azote (IV) si ce n'est la réaction de réduction de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}_2^-$  mentionnée par Vetter dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique.

Ce manque de données est probablement dû au fait que les composés  $\text{NO}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}_4$  sont rarement présents en solution sous forme de gaz dissous, en raison de leur grande réactivité avec l'eau (cf 2.2.2).

#### 2.4.3 Degré d'oxydation (III)

- Les études sur le comportement électrochimique des composés azotés de degré d'oxydation (III) concernent principalement l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ , l'ion nitrite,  $\text{NO}_2^-$ , ou l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ . La réduction électrochimique de l'ion nitroacidium a seulement été évoquée par Oknin [63] et Alekseeva [64] [65] au cours de leur description d'un mécanisme de réduction de l'acide nitrique (cf 2.3).

Des voltampérogrammes ont été tracés par Dutta et Landolt [56] pour des solutions d'acide nitreux préparées en ajoutant du nitrite de sodium à de l'acide sulfurique (cf Figure 6).

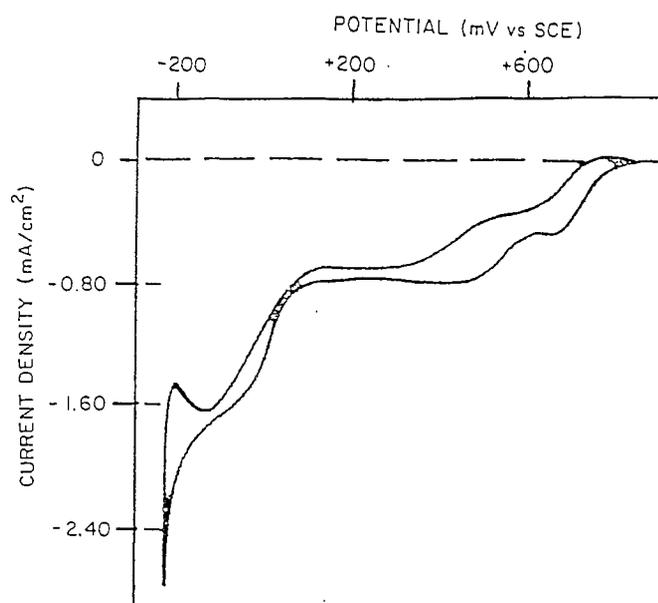


Figure 6 : Voltampérogramme obtenu pour une solution de  $\text{NaNO}_2$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 1 \text{ V min}^{-1}$  [56]

La première vague de réduction, qui a lieu approximativement au potentiel de  $0,7 \text{ V/ECS}$  ( $0,95 \text{ V/ESH}$ ), correspond à la réduction de l'azote (III) en azote (II). Cette réduction est constituée de deux étapes. La première est la formation de l'ion nitrosonium :



La deuxième est la réduction de l'ion nitrosonium en monoxyde d'azote :



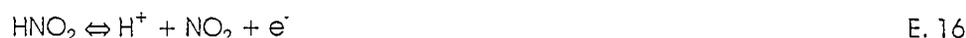
Cette réaction de réduction est réversible et la vague d'oxydation correspondant a lieu au potentiel de  $0,75 \text{ V/ECS}$  ( $1 \text{ V/ESH}$ ).

Selon les conditions d'acidité, la réduction de l'azote (III) en azote (II) est soit un processus limité par la diffusion de  $\text{NO}^+$  vers la surface de l'électrode ( $[\text{H}^+] > 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ), soit un processus limité par la réaction chimique de formation de  $\text{NO}^+$  pour  $[\text{H}^+] > 6 \text{ mol.L}^{-1}$  [58]. Cette observation confirme les conclusions faites au paragraphe 2.2.3.1 quant à l'influence de l'acidité sur l'équilibre C.35.

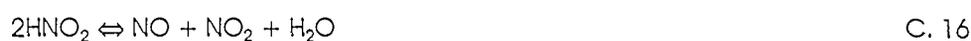
La deuxième et la troisième vague de réduction observées sur le voltampérogramme présenté Figure 6, aux potentiels d'environ  $0,4 \text{ V/ECS}$  ( $0,65 \text{ V/ESH}$ ) et  $0 \text{ V/ECS}$  ( $0,25 \text{ V/ESH}$ ), correspondent à la réduction de l'azote (II) et de l'azote (I) et seront étudiées aux paragraphes 2.4.4 et 2.4.5.

En milieu acide, l'oxydation de l'acide nitreux a lieu au potentiel de 1,25 V/ESH. Selon Dutta et Landolt [56] et Schmid et Lobeck [74], l'oxydation de l'azote (III) conduit degré d'oxydation (IV).

La réaction globale est :



Selon Schmid et Lobeck [74], l'espèce électroactive pour cette réaction électrochimique n'est pas l'acide nitreux, mais le monoxyde d'azote préalablement généré par la réaction :



Le monoxyde d'azote s'oxyde alors en ion nitrosonium qui réagit avec l'eau pour donner l'acide nitreux :



La somme des réactions C.16 + (-E.9) + (-C.35) conduit à la réaction globale E.15.

Cependant, on peut émettre quelques doutes quant à la validité de ce mécanisme, car si l'espèce électroactive est le monoxyde d'azote, alors la vague d'oxydation de l'acide nitreux doit avoir lieu au potentiel d'oxydation de NO, c'est à dire à 1 V/ESH (cf 2.4.4), et non pas à 1,25 V/ESH.

En milieu faiblement acide ou neutre, l'oxydation de l'azote (III) s'effectue directement en azote (V). Dans ces conditions, l'espèce majoritaire est l'ion nitrite,  $\text{NO}_2^-$ . Celui-ci s'oxyde en nitrate  $\text{NO}_3^-$  selon la réaction :



Cette réaction met en jeu plusieurs étapes comprenant notamment des étapes d'adsorption des réactifs à l'électrode [75].

#### 2.4.4 Degré d'oxydation (II)

Heckner et Schmid [76] ainsi que Dutta et Landolt [56] considèrent que l'oxyde d'azote NO est un intermédiaire pour la réduction de l'acide nitreux en composés azotés de degré d'oxydation inférieur à (II).

En effet, l'étude voltampérométrique de la réduction de NO donne deux vagues de réduction coïncidant exactement avec les deux dernières vagues de réduction de HNO<sub>2</sub> (cf Figure 7). De plus, la réduction de HNO<sub>2</sub> ou plutôt de NO<sup>+</sup> en NO est réversible (cf 2.4.3).

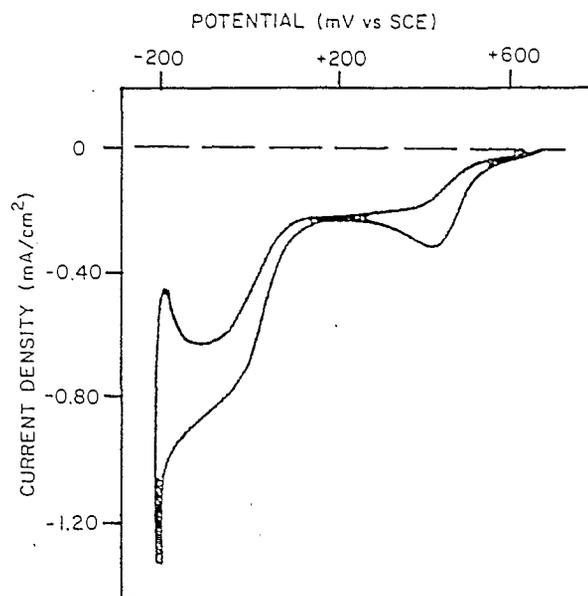


Figure 7 : Voltampéromogramme obtenu pour une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup> saturée en monoxyde d'azote (réduction uniquement, v = 1 V/min) [56]

La réduction de NO s'effectue selon la réaction suivante au potentiel 0,4 V/ECS (0,65 V/ESH):



Cette réaction est immédiatement suivie de la conversion de NO<sup>-</sup> en HNO à cause de la grande quantité d'ions H<sup>+</sup> présents dans la solution.



L'acide hypoazoteux se déshydrate ensuite en protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O :



La réduction de l'azote (II) en azote (I) est irréversible.

L'oxydation du monoxyde d'azote a été étudiée par Vialard [47] ainsi que par Dutta et Landolt [56]. Elle a lieu selon l'équation E.10 au potentiel de 1 V/ESH :



### 2.4.5 Degré d'oxydation (I)

Le protoxyde d'azote est électrochimiquement inactif [56]. Le seul composé azoté de degré d'oxydation (I) susceptible d'être oxydé ou réduit électrochimiquement est donc l'acide hypoazoteux sous sa forme monomère, HNO, ou sous sa forme dimère, H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La réduction de HNO en milieu sulfurique sur électrode de platine a été étudié par Horanyi [69] et Van der Plas et Barendrecht [67] [68]. La réaction de réduction est la suivante :



Cette réaction correspond à la troisième vague de réduction de l'acide nitreux (cf Figure 6).

Il n'y a pas de données dans la bibliographie sur l'oxydation des composés azotés de degré d'oxydation égal à (I).

### 2.4.6 Composés azotés de degrés d'oxydation inférieurs à (I)

La réduction et l'oxydation de l'azote sous la forme N<sub>2</sub> est mentionnée par Plieth [29]. Les produits en sont NH<sub>3</sub> pour la réduction et HNO<sub>3</sub> pour l'oxydation. Cependant aucune réaction électrochimique n'est donnée.

L'acide azohydrique n'est réductible qu'en milieu sulfurique très concentré (entre 8 et 18 mol.L<sup>-1</sup>). Cette réduction a été mise en évidence par Masek [77] et a lieu selon les réactions suivantes :



On peut supposer que cette réaction électrochimique n'aura jamais lieu dans les conditions d'acidité mises en oeuvre lors du procédé de génération des vapeurs nitreuses.

L'oxydation de cet acide en azote a été mentionnée. Cependant, celle-ci est difficile à réaliser et requiert une surtension anodique supérieure à 4 V [78].

La réduction de l'hydroxylamine est délicate dans la mesure où celle-ci a lieu à un potentiel proche du potentiel de dégagement de l'hydrogène [29].

Moeller et Heckner [79] ont montré qu'en milieu acide (pH < 3), l'ion hydroxylammonium peut s'adsorber à la surface de l'électrode de platine et sa réduction conduit à la formation d'hydroxylamine et d'hydrogène atomique :





L'hydrogène atomique réduit ensuite l'hydroxylamine en  $\text{N}_2\text{H}_4$  :



En milieu sulfurique, sur des électrodes de cuivre et de plomb, Tafel [80] a observé la présence de  $\text{NH}_3$  lors de la réduction de l'hydroxylamine. Plieth [29] note que l'oxydation de l'hydroxylamine peut entraîner la production de  $\text{N}_2$ , de  $\text{N}_2\text{O}$ , de  $\text{NO}_2^-$  et de  $\text{NO}_3^-$ .

L'hydrazine est un composé qui s'oxyde facilement [11]. Les réactions d'oxydation mises en jeu sont les suivantes :



Son oxydation a été étudiée par Cames [13].

## 2.5 Conclusion

Les différents points qui ont été mis en évidence par cette étude bibliographique sont les suivants :

- lors de son électrolyse la solution nitrique est le lieu d'un grand nombre de réactions chimiques et électrochimiques, ce qui entraîne une grande complexité pour la compréhension des phénomènes mis en jeu,
- les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique proposés dans la littérature montrent que la molécule de  $\text{HNO}_3$  et l'ion nitrate,  $\text{NO}_3^-$ , ne sont pas électroactifs, et que leur réduction intervient de façon indirecte,
- la valeur de la concentration de la solution nitrique électrolysée a une influence sur la nature des produits de réduction,
- l'acide nitreux joue un rôle catalytique pour la réduction de l'acide nitrique.

Il a également été montré que la mise en oeuvre du procédé de génération des vapeurs nitreuses risque de se heurter à des problèmes de sélectivité. En effet, l'azote possède un nombre d'états d'oxydation élevés et certains composés azotés sont électrochimiquement très réactifs. On a cependant pu constater que la réduction des composés azotés de degré d'oxydation supérieur à (II) en composés azotés de degré d'oxydation inférieur à (I) ne s'effectue pas directement et qu'il y a toujours passage par le composé intermédiaire NO. Pour ne pas produire des composés azotés indésirables vis à vis de la sélectivité du procédé, il faut éviter de réduire le monoxyde d'azote.

Des études expérimentales complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer le domaine de potentiel et d'intensité pour lequel la réduction de solution nitrique conduit uniquement à la production de composés azotés de degré d'oxydation supérieur ou égal à (II).

## CHAPITRE III

### *METHODES UTILISEES*

### **3.1 Méthodologie**

La synthèse des principaux résultats obtenus dans la bibliographie a montré que l'étude du procédé de génération de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique peut se faire selon deux approches différentes. La première approche consiste à étudier la production quantitative de vapeurs nitreuses, les différents résultats obtenus sur ce sujet jusqu'à présent ont été présentés au chapitre 1. La deuxième approche concerne l'étude fondamentale de la réduction de l'acide nitrique. Les résultats obtenus sur ce thème ont été présentés au chapitre 2. Ils proviennent de travaux anciens et ont souvent été établis dans des solutions diluées. Il s'agit plutôt d'études mécanistiques qui ne sont pas orientées vers la compréhension du processus de réduction électrochimique de l'acide nitrique en vapeurs nitreuses. Par ailleurs, malgré la quantité importante de travaux effectués sur ce sujet, il est difficile de définir quel est le mécanisme exact de la réduction de l'acide nitrique en raison des nombreux désaccords entre les différents auteurs.

Par conséquent, il convient d'approfondir les études fondamentales sur la réduction de l'acide nitrique et de les orienter vers la compréhension du processus permettant la production de vapeurs nitreuses.

Afin de caractériser les différents composés obtenus, ces études fondamentales seront complétées par des expérimentations conduisant à la production quantitative de vapeurs nitreuses. Cette méthodologie permettra une prise en compte immédiate des résultats obtenus ou des problèmes rencontrés dans un cas ou dans l'autre.

Pour atteindre cet objectif, différentes techniques électrochimiques sont utilisées soit en parallèle, soit simultanément. Elles sont présentées dans le paragraphe suivant.

### **3.2 Techniques utilisées**

Parmi les différentes techniques électrochimiques utilisées, on peut distinguer celles où seules des grandeurs électriques telles que le potentiel ou l'intensité sont mesurées, et celles où, outre des grandeurs électriques, des renseignements sur la composition de la solution peuvent être obtenus.

Dans le premier cas, les réactions électrochimiques se produisent à une électrode de travail, appelée également électrode indicatrice, de petite taille devant le volume de la solution. Ainsi, malgré le passage d'un courant, la composition de la solution n'est pas modifiée. Ce type de technique est généralement appelé microélectrolyse.

Dans le deuxième cas, la surface de l'électrode de travail est grande devant le volume de la solution et, lors du passage du courant, la composition de la solution est modifiée. Les expériences effectuées dans cette configuration sont dénommées macroélectrolyses.

### 3.2.1 Présentation des techniques de microélectrolyse utilisées

Les aspects théoriques présentés ci-après supposent les hypothèses suivantes :

- l'électrode de travail est plane,
- le transport des espèces entre le sein de la solution et la surface de l'électrode est monodirectionnel selon la direction  $x$ ,
- le transport des espèces s'effectue par diffusion ou par convection forcée selon les cas, l'effet de migration est négligé.

#### 3.2.1.1 Suivi d'une réaction électrochimique par l'étude du courant et du potentiel

La valeur de l'intensité ou du potentiel de l'électrode indicatrice donne des renseignements sur les réactions électrochimiques qui se produisent.

En effet, l'établissement d'une surtension à l'électrode indicatrice, c'est à dire d'un écart de potentiel par rapport au potentiel à courant nul, est le facteur de production des réactions électrochimiques. La surtension est généralement nommée :  $\eta = E - E_{eq}$ .

Lorsque la surtension est négative il se produit une réaction de réduction, un flux d'électrons circule de l'électrode vers la solution. Lorsque celle-ci est positive, le transfert électronique a lieu de la solution vers l'électrode et une réaction d'oxydation a lieu. Par convention, les courants d'oxydation, appelés courants anodiques, sont positifs et les courants de réduction ou courants cathodiques sont négatifs. Il faut cependant noter que ces processus n'ont lieu que pour des valeurs de la surtension bien définies qui sont liées à la valeur du potentiel standard,  $E^\circ$ , des couples redox dont l'un des composants est présent en solution. Ainsi, la réaction électrochimique de réduction suivante :



peut thermodynamiquement avoir lieu si la surtension à l'électrode indicatrice est supérieure à  $|E^\circ - E_{eq}|$ . Dans ces conditions l'espèce réagissante, espèce Ox, est appelée espèce électroactive.

Cependant d'autres facteurs régissent une réaction électrochimique. En effet, celle-ci peut se décomposer en plusieurs étapes successives :

- transfert de masse des espèces électroactives du sein de la solution vers la surface de l'électrode,
- réaction d'adsorption des réactifs ou de désorption des produits à la surface de l'électrode,
- transfert électronique.

Des réactions chimiques entre les réactifs ou les produits avec des composés présents en solution peuvent également intervenir.

Ces différentes étapes sont schématisées sur la figure suivante :

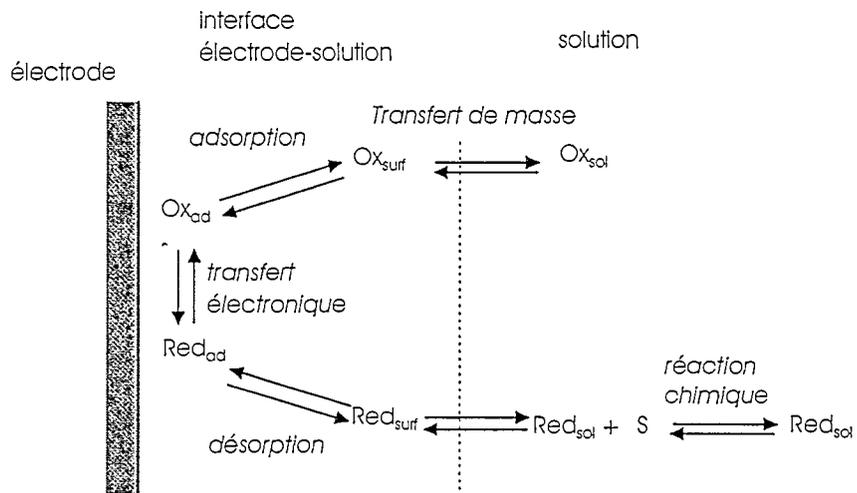


Figure 8 : Les différentes étapes mises en jeu lors d'une réaction électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse de chacune de ces étapes. Cette cinétique est caractérisée par la valeur de l'intensité du courant qui circule. En effet, selon la loi de Faraday, le nombre de moles électrolysées est proportionnel à la quantité d'électricité échangée entre l'électrode et la solution :

$$N \text{ (moles électrolysées)} = \frac{Q(\text{coulomb})}{nF(\text{coulomb/moles})} \quad \text{Equation 1}$$

et, par dérivation, on a :

$$v_{\text{elec}} = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad \text{Equation 2}$$

et en posant  $j = \frac{i}{A}$  où A est la surface de l'électrode, on a :

$$j = \frac{nFv_{elec}}{A} \quad \text{Equation 3}$$

Lorsqu'une surtension est imposée à l'électrode indicatrice, il apparaît un transfert électronique aux électrodes qui se manifeste soit par une réaction de réduction, soit par une réaction d'oxydation. Cette réaction électrochimique crée un appauvrissement en espèce électroactive au voisinage de l'électrode et entraîne par la suite l'apparition d'un flux de diffusion de cette espèce du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

La vitesse de la réaction électrochimique, et par conséquent la densité de courant échangée, est proportionnelle à ce flux diffusionnel selon la relation :

$$i = nFAD_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Equation 4}$$

où  $D_{Ox}$  représente le coefficient de diffusion du composé Ox.

Lorsque l'espèce électroactive est adsorbée à la surface de l'électrode, la condition de flux à la surface de l'électrode est différente. En effet, la réaction électrochimique met en jeu l'électrolyse de l'espèce électroactive arrivant à la surface de l'électrode par diffusion et l'électrolyse de l'espèce électroactive adsorbée sur l'électrode.

L'équation 4 s'exprime alors par :

$$i = nFAD_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_{Ox}(t)}{\partial t} \quad \text{Equation 5}$$

Où  $\Gamma_{Ox}(t)$  représente la quantité d'espèce électroactive adsorbée à la surface de l'électrode au temps  $t$ .

D'autre part, la vitesse globale de la réaction électrochimique s'écrit, lorsque celle-ci est réversible :

$$v_{elec} = \text{vitesse de réduction} - \text{vitesse d'oxydation}$$

Par convention, l'expression de la vitesse d'une réaction électrochimique obéit à la loi de Van'tHoff, d'où :

$$v_{elec} = v_{cath} - v_{an} = k_{cath} C_{Ox}(0,t) - k_{an} C_{red}(0,t) \quad \text{Equation 6}$$

Par conséquent, en utilisant les équations 3 et 6, on a une expression du courant :

$$i = nFA (k_{cath} C_{Ox}(0,t) - k_{an} C_{red}(0,t)) \quad \text{Equation 7}$$

$k_{cath}$  et  $k_{an}$  s'expriment en fonction de la surtension  $\eta = E - E^\circ$  :

$$k_{\text{cath}} = k^{\circ} \exp\left(-\alpha n \frac{F}{RT} \eta\right) \quad \text{Equation 8}$$

$$k_{\text{an}} = k^{\circ} \exp\left((1-\alpha)n \frac{F}{RT} \eta\right) \quad \text{Equation 9}$$

$k^{\circ}$  est la constante de vitesse de transfert de charge

$\alpha$  représente le coefficient de transfert.

Ainsi, le courant circulant dans la solution est fonction du potentiel imposé à l'électrode indicatrice selon l'expression suivante :

$$i = nFAk^{\circ} \left\{ C_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left(-\alpha n \frac{F}{RT} \eta\right) + C_{\text{Red}}(0, t) \exp\left((1-\alpha)n \frac{F}{RT} \eta\right) \right\} \quad \text{Equation 10}$$

Cette équation caractérise la réaction électrochimique. Celle-ci peut se simplifier dans les conditions suivantes :

- le transfert électronique est rapide devant la diffusion des espèces. A la surface de l'électrode la loi de Nernst s'applique :

$$\frac{C_{\text{Ox}}(0, t)}{C_{\text{Red}}(0, t)} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{\circ})\right) \quad \text{Equation 11}$$

- la réaction électrochimique est totalement irréversible, seul le terme anodique ou le terme cathodique doit être pris en compte,
- le transfert de masse est rapide devant de transfert électronique, il n'y a pas de gradient de concentration,  $C_{\text{Ox}}(x, t) = C_{\text{Ox}}^*$  et  $C_{\text{Red}}(x, t) = C_{\text{Red}}^*$

Dans les autres cas, la concentration en Ox et en Red à la surface de l'électrode peut être déterminée par la résolution des équations de diffusion et de convection (on rappelle que la migration ionique est négligée) :

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} \right) + v_{\text{sol}} \left( \frac{\partial C_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right) \quad \text{Equation 12}$$

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Red}} \left( \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x^2} \right) + v_{\text{sol}} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x} \right) \quad \text{Equation 13}$$

( $v_{\text{sol}}$  représente la vitesse du fluide au voisinage de la surface de l'électrode)

En l'absence de convection, on retrouve la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \left( \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad \text{Equation 12'}$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{\partial t} = D_{Red} \left( \frac{\partial^2 C_{Red}(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad \text{Equation 13'}$$

Pour étudier un système électrochimique, on peut donc soit mesurer l'évolution de l'intensité lorsque le potentiel est contrôlé, soit l'inverse, c'est à dire mesurer l'évolution du potentiel lorsque l'intensité est imposée.

Dans le cadre de cette étude nous avons travaillé à potentiel contrôlé. Sauf mention contraire, les différentes expériences ont été effectuées en régime de diffusion naturelle, c'est à dire en l'absence de convection. Les équations caractéristiques permettant de définir la concentration en Ox et en Red à la surface de l'électrode sont donc les équations 12' et 13'.

Les deux techniques qui ont été utilisées sont la voltampérométrie et la chronoampérométrie. Elles sont présentées ci-après.

### 3.2.1.2 La voltampérométrie ou voltammétrie

Cette technique électrochimique consiste à mesurer la variation de l'intensité lorsque le potentiel de l'électrode de travail varie linéairement entre deux bornes fixées. La courbe intensité-potentiel obtenue est appelée voltampérogramme. La morphologie de ces courbes permet de caractériser les réactions chimiques mises en jeu. En effet, lorsque le balayage de potentiel est effectué de façon décroissante à partir du potentiel d'équilibre, il se produit une réaction de réduction :



Lorsque le potentiel diminue, la vitesse de cette réaction augmente. Il s'ensuit une croissance de la valeur absolue du courant de réduction (cf Figure 9-c). Quand la vitesse de disparition de Ox devient trop grande, sa concentration à la surface de l'électrode s'annule. A partir de cet instant, le gradient de concentration en Ox au voisinage de l'électrode décroît lorsque le potentiel diminue encore (cf Figure 9-b ) entraînant ainsi une décroissance du flux de diffusion de Ox à la surface de l'électrode. Le courant étant proportionnel à ce flux de diffusion, on observe donc une décroissance du courant.

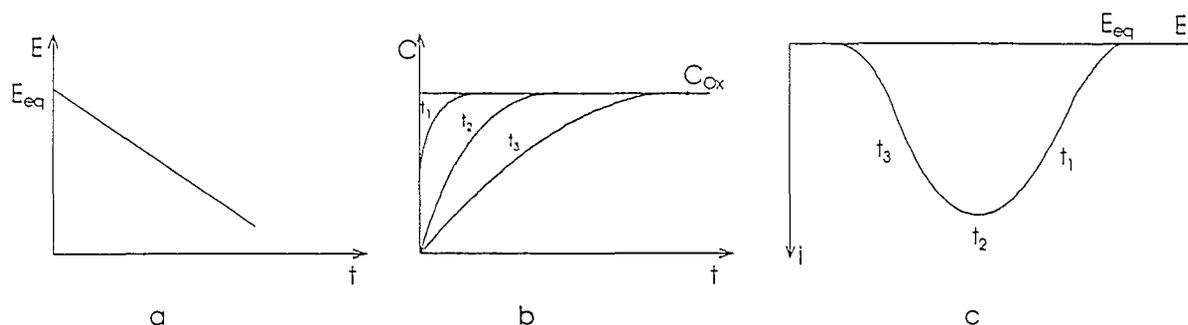


Figure 9 : a : Variation du potentiel dans le temps  
 b : Evolution de la concentration en Ox au voisinage de l'électrode  
 c : Allure de la courbe  $i$ - $E$

L'existence d'une réaction électrochimique se matérialise donc sur le voltampérogramme par un "pic". Lorsqu'une réaction de réduction se produit, le courant du pic est négatif par convention. Il est positif lorsqu'une réaction d'oxydation a lieu.

En régime de diffusion linéaire semi-infinie, l'équation de la vague peut être obtenue en résolvant l'équation 9 et les équations de diffusion. Lorsqu'aucune simplification ne peut être effectuée cette résolution est assez complexe.

L'expression du courant de pic (extremum de la vague) dépend de la vitesse de la réaction de transfert électronique, de sa réversibilité, et également du mode de transport de l'espèce électroactive.

Ainsi, lorsque ce transport a lieu uniquement par diffusion, il a été montré, [81] que pour une réaction réversible ou irréversible l'expression du courant de pic est proportionnelle à la concentration de la substance électroactive dans la solution et à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel :

*réaction électrochimique réversible :*

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^* \quad \text{Equation 14}$$

*réaction électrochimique irréversible :*

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^* \quad \text{Equation 15}$$

Lorsque l'espèce électroactive est adsorbée à la surface de l'électrode, le courant de pic varie linéairement selon la vitesse de balayage de potentiel et est proportionnel à la quantité d'espèce adsorbée à la surface de l'électrode :

réaction électrochimique réversible :

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_{Ox}^* \quad \text{Equation 16}$$

réaction électrochimique irréversible :

$$i_p = \frac{n \alpha n_a F^2}{2,718RT} v A \Gamma_{Ox}^* \quad \text{Equation 17}$$

Le potentiel auquel cette vague apparaît dépend de la valeur du potentiel standard de la réaction électrochimique considérée, mais également de la nature du matériau de l'électrode et de son état de surface, notamment de la présence d'espèces adsorbées. Cette technique permet donc de localiser le potentiel auquel les différentes réactions électrochimiques ont lieu.

Le balayage de potentiel peut être effectué de façon alternée entre deux potentiels choisis. La technique utilisée s'appelle alors la voltampérométrie cyclique. Dans ce cas, lorsqu'au balayage aller il s'est produit la réaction  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , c'est à dire pour un balayage décroissant à partir du potentiel d'équilibre, lors de l'inversion du sens du balayage du potentiel la seule espèce présente au voisinage de l'électrode est l'espèce Red. Au balayage retour il se produit donc la réaction inverse :  $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$ . L'allure classique d'un voltampérogramme obtenu est représentée sur la Figure 10.

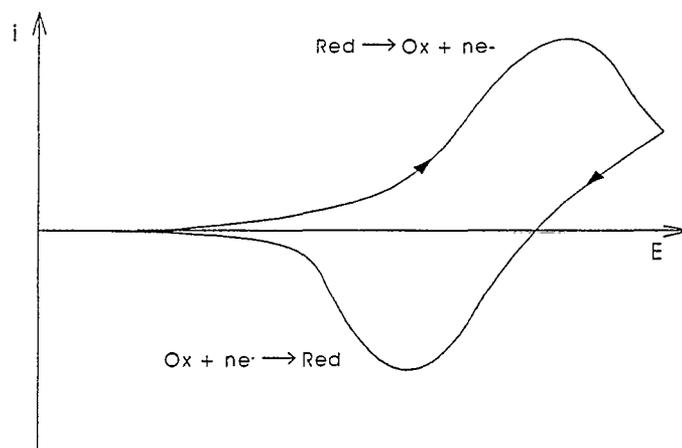


Figure 10 : Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel lors d'une voltampérométrie cyclique

La valeur du potentiel et de l'intensité de pic de la vague d'oxydation retour dépend de la réversibilité de la réaction électrochimique étudiée.

Plusieurs cycles successifs peuvent ainsi être effectués et les différences observées sur les voltampérogrammes d'un cycle à l'autre permettent de détecter et de caractériser les éventuelles étapes intermédiaires à un processus de transfert électronique.

C'est donc la méthode la plus appropriée pour l'étude de la réduction de l'acide nitrique qui, d'après la bibliographie, s'effectue selon un mécanisme mettant en jeu plusieurs réactions chimiques consécutives et antécédentes à l'étape de transfert électronique proprement dite. Pourtant, jusqu'à présent, cette méthode n'a jamais été utilisée pour cette étude, et, de ce fait, il n'existe pas dans la bibliographie de voltampérogramme obtenus pour une solution d'acide nitrique concentrée.

### **3.2.1.3 La voltampérométrie hydrodynamique**

Cette méthode n'a pas été utilisée pour cette étude. Cependant, les aspects théoriques de celle-ci sont présentés afin de permettre une meilleure compréhension des phénomènes rencontrés au cours d'expériences de macroélectrolyses présentées au paragraphe 3.2.2.3.

Le principe global de cette méthode est identique à celui de la voltampérométrie effectué en régime de diffusion linéaire semi infinie : l'évolution de l'intensité est étudiée lorsque un balayage linéaire de potentiel à faible vitesse est imposé à l'électrode indicatrice. La solution au voisinage de l'électrode est agitée grâce à la mise en rotation de la tige à l'extrémité de laquelle se trouve l'électrode indicatrice. Ce type d'électrode est appelé électrode tournante à disque. Par ce mode d'agitation le profil de vitesse du fluide se trouvant à proximité de l'électrode est parfaitement déterminé.

Lorsqu'une réaction électrochimique a lieu à la surface de l'électrode, par l'application d'une surtension par rapport au potentiel à courant nul, on suppose qu'il existe une couche de diffusion constante d'épaisseur  $\delta_0$  au voisinage de la surface de l'électrode. A l'extérieur de cette couche, la convection maintient une concentration en espèce électroactive homogène et identique à celle du sein de la solution. A l'intérieur de cette couche, le transfert de masse n'a lieu que par diffusion et l'intensité du courant échangé est donc proportionnelle au flux d'espèce électroactive selon l'équation 4. Cette couche est appelée couche de Nernst ou couche diffusionnelle.

L'intérêt de cette méthode provient du fait que si le balayage de potentiel est suffisamment lent, l'état stationnaire est atteint à chaque instant.

L'allure de la courbe "intensité-potentiel" obtenue lors d'une expérience menée en voltampérométrie hydrodynamique est sensiblement différente des voltampérogrammes obtenus en voltampérométrie en régime diffusionnel. En effet, l'existence d'une réaction électrochimique se manifeste par l'existence d'une vague ; lorsque la concentration de l'espèce électroactive à la surface de

l'électrode s'annule cette vague ne présente plus un extremum mais un palier (cf Figure 11). L'intensité mesurée à ce palier est appelée intensité limite.

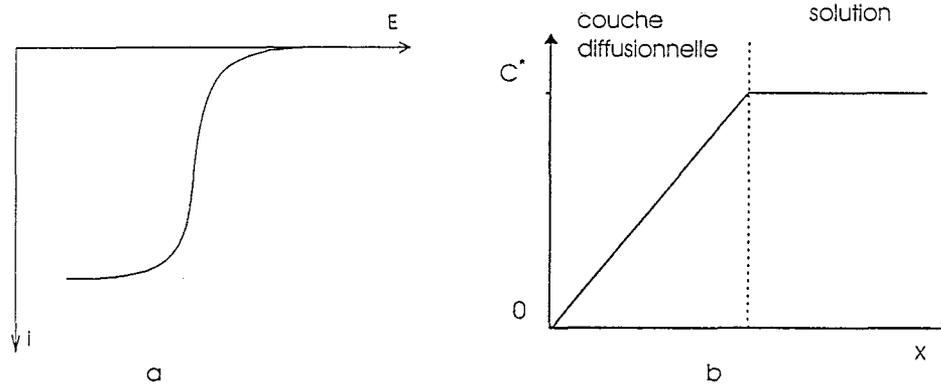


Figure 11 : a. Allure d'une courbe intensité-potentiel obtenue en voltampérométrie hydrodynamique (cas d'une réaction de réduction)  
b. Concentration en espèce électroactive à la surface de l'électrode lorsque l'intensité atteint un palier

L'allure de cette courbe peut s'expliquer de la façon suivante :

la croissance, en valeur absolue, de l'intensité, lorsqu'une surtension par rapport au potentiel à courant nul est imposée à l'électrode indicatrice, est due au même phénomène que celui présenté lors de la description d'un voltampérogramme tracé en régime de diffusion linéaire (cf 3.2.1.2).

Lorsque la surtension est suffisamment élevée, la concentration en espèce électroactive au voisinage de l'électrode s'annule. Cependant la concentration de cette espèce à l'extérieur de la couche diffusionnelle reste constante grâce à la convection forcée. Par conséquent, lorsque la surtension continue d'augmenter, le flux d'espèce électroactive reste constant et, par suite l'intensité mesurée reste constante.

La hauteur de ce palier, appelée intensité limite, est proportionnelle à la vitesse d'agitation de la solution et à la concentration en espèce électroactive au sein de la solution. Dans le cas où l'agitation de la solution est réalisée par une électrode à disque tournant, la valeur de l'intensité limite s'exprime par :

$$i_{\text{lim}} = 0,62 n F A D_o^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_o^*$$

Equation 18

### 3.2.1.4 Chronoampérométrie

La seconde technique utilisée pour compléter les expériences de voltampérométrie est la chronoampérométrie. Cette technique électrochimique consiste à appliquer un échelon de potentiel à l'électrode indicatrice, cf Figure 12 , et à étudier l'évolution de l'intensité dans le temps. Les conditions de transfert de masse sont celles de diffusion linéaire.

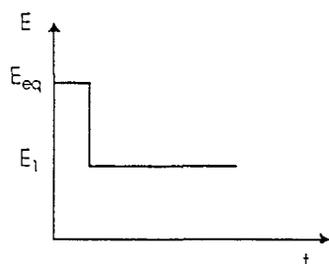


Figure 12: Echelon de potentiel entre  $E_{eq}$  et  $E_1$

Généralement le potentiel  $E_{eq}$  correspond au potentiel d'équilibre et le potentiel  $E_1$  correspond à un potentiel où une réaction électrochimique a lieu.

Si le potentiel  $E_1$  est choisi de façon à ce que la réaction  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  se produise, alors, la brusque variation du potentiel de  $E_{eq}$  à  $E_1$  entraîne la réduction instantanée de  $Ox$  qui se trouve au voisinage de l'électrode. Cette réduction met en jeu un courant de forte intensité. La réduction de  $Ox$  entraîne un appauvrissement de la concentration de cette espèce à la surface de l'électrode (Figure 13-a ). Le gradient de concentration en  $Ox$  décroît dans le temps, et, par suite le courant de réduction décroît (Figure 13-b ).

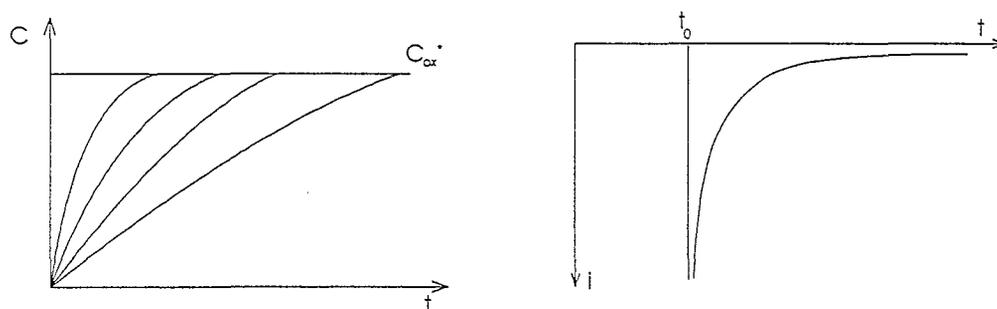


Figure 13 : a : Evolution de la concentration en  $Ox$  à la surface de l'électrode  
b : Evolution de l'intensité dans le temps

Lorsque le potentiel  $E_1$  est choisi de façon à ce que la concentration de  $Ox$  à la surface de l'électrode soit nulle, on peut obtenir facilement l'expression de l'évolution de l'intensité du courant. L'établissement de cette relation découle de la résolution de l'équation de diffusion de l'espèce  $Ox$  et

de l'expression du courant en fonction du flux de Ox vers la surface de l'électrode (équations 4 et 11). L'équation obtenue appelée équation de Cottrell est :

$$i(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Equation 19}$$

Cette équation met en évidence que le courant décroît en  $1/t^{1/2}$  lorsque le potentiel est brutalement porté à une valeur où un processus électrochimique a lieu.

Le sens du courant peut être inversé en imposant un double échelon de potentiel :

- dans un premier temps le potentiel est porté de  $E_{eq}$  à  $E_1$ . L'espèce Ox se réduit et, à la surface de l'électrode la seule espèce présente est l'espèce Red,
- dans un deuxième temps le potentiel est porté à une valeur  $E_3$  choisi dans une zone où l'espèce Red est oxydable. Il se produit donc la réaction d'oxydation du composé Red et l'évolution du courant est semblable à celle décrite précédemment.

Cette technique, appelée chronoampérométrie à double échelon de potentiel, permet d'étudier le comportement électrochimique des espèces engendrées à l'électrode.

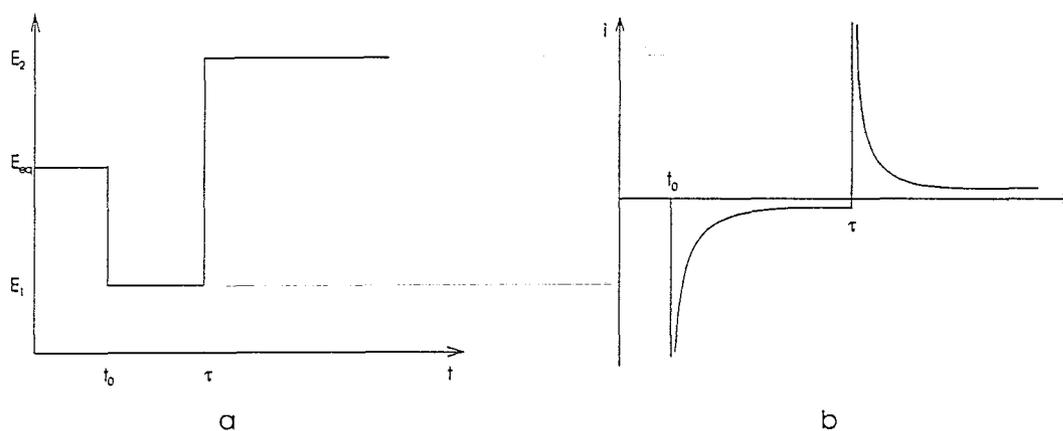


Figure 14 : a - Double échelon de potentiel  
b : Evolution du courant dans le temps lors d'un double échelon de potentiel

Dans le cadre de cette étude, les valeurs des potentiels  $E_2$  et  $E_3$  sont choisis à l'issue des observations effectuées lors des expériences menées pour les solutions nitriques en voltampérométrie cyclique.

### 3.2.2 Présentation des techniques de macroélectrolyse utilisées

#### 3.2.2.1 Electrolyse en couche mince

La technique de l'électrolyse en couche mince consiste à emprisonner un très petit volume de la solution dans une couche mince contre la surface de l'électrode. Dans ces conditions, cette surface est grande devant le volume de la solution et on peut ainsi obtenir une électrolyse totale. Cette méthode présente en outre l'avantage d'éliminer les phénomènes de convection naturelle dans l'électrolyte.

Les expériences peuvent être réalisées en imposant un potentiel constant (analogue à la chronoampérométrie) ou en imposant un potentiel variant linéairement (analogue à la voltampérométrie).

Dans le premier cas, si le potentiel imposé est celui où la réaction  $Ox + ne^- \Rightarrow Red$  est complète (concentration en Ox à la surface de l'électrode nulle), l'évolution de l'intensité du courant est la suivante :

$$i(t) = i(0) \exp(-p t) \quad \text{Equation 20}$$

avec  $p = \frac{\pi^2 D_{Ox}}{l}$  ( $l$  représente l'épaisseur de la couche mince)

Dans le second cas, c'est à dire lors d'un balayage de potentiel, l'allure caractéristique d'un voltampérogramme est présenté sur la Figure 15. Le balayage de potentiel doit se faire avec une vitesse très lente de façon à ce que toutes les espèces présentes dans la couche mince soient électrolysées.

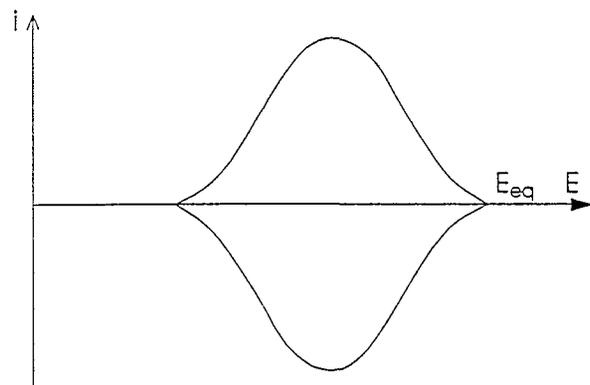


Figure 15 : Allure d'un voltampérogramme obtenu en configuration couche mince

L'intensité de pic est proportionnelle à la vitesse de balayage du potentiel. Pour une réaction électrochimique réversible son expression est :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v V C_{Ox}^*}{4RT} \quad \text{Equation 21}$$

La comparaison entre la valeur de l'intensité de pic dans une configuration type "couche mince" et la valeur de l'intensité de pic dans une configuration classique (équation 14) pour une réaction électrochimique réversible met en évidence que la voltampérométrie en couche mince est une

méthode plus sensible. En effet on a :  $\frac{i_p(\text{mince})}{i_p(\text{micro})} = \frac{3,49 n^{1/2} v^{1/2}}{A D_{Ox}^{1/2}}$

Pour  $A = 0,031 \text{ cm}^2$ ,  $D_{Ox} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v = 0,005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $n = 2$ , on a :

$$i_p(\text{mince}) = 1,13 \cdot 10^5 i_p(\text{micro})$$

L'aire de la partie cathodique du voltampérogramme est égale à la quantité d'électricité ayant servi à réduire le composé Ox ( $Q_c = n F N_{Ox}$ ). Toute différence entre l'aire cathodique et l'aire anodique met en évidence l'existence d'un processus complexe et en particulier d'une réaction chimique couplée.

### 3.2.2.2 Technique de spectroélectrochimie

Cette technique consiste à coupler une méthode de spectroscopie à une électrolyse réalisée dans une configuration couche mince. Ceci permet ainsi de suivre les produits détruits ou formés à différents potentiels.

Dans un milieu aussi complexe que l'acide nitrique, cette identification est essentielle pour permettre la compréhension du processus permettant la production de vapeurs nitreuses. En effet, la cinétique des éventuelles réactions chimiques mises en jeu dans la solution au voisinage de l'électrode peut favoriser la formation de certains composés qui n'auraient pas été mis en évidence lors des expériences de voltampérométrie et de chronoampérométrie.

En ce qui concerne l'aspect spectroscopie, plusieurs domaines de longueur d'onde variant de l'infrarouge aux rayons X en passant par l'UV-visible peuvent être utilisés. Mais dans le cadre de notre étude où l'objectif recherché est de caractériser les espèces présentes en solution au voisinage de l'électrode ainsi que les espèces adsorbées sur l'électrode, le domaine le plus approprié est celui de l'infrarouge.

Le couplage de cette technique, développé par Bewick et coll [82] et Beden et Lamy [83], avec la voltampérométrie en configuration couche mince est appelé la méthode SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy). La réflectivité de la surface de l'électrode est enregistrée à intervalles de temps réguliers lorsque le potentiel varie linéairement de façon alternée.

La vitesse de variation du potentiel doit être suffisamment lente (environ 1 mV/s) pour que l'obtention du spectre, qui n'est pas immédiate puisqu'elle requiert l'acquisition de 64 interférogrammes, s'effectue dans un domaine de potentiel aussi petit que possible.

Les spectres représentant la réflectivité de la surface de l'électrode ne peuvent être exploités directement car le rapport signal sur bruit est trop faible. Par conséquent, c'est la variation relative de réflectivité obtenue entre le point désiré (temps ou potentiel) et un point de référence qui est prise en compte. Cette grandeur représente l'opposé de l'absorbance de la solution.

La variation relative de réflectivité est :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_2 - R_1)}{R_1} \quad \text{Equation 22}$$

$R_1$  représente la réflectivité de la surface de l'électrode au temps  $t_1$  ou au potentiel  $E_1$ . Il s'agit de la réflectivité de référence.

$R_2$  représente la réflectivité de la surface de l'électrode au potentiel ou au temps étudié (potentiel  $E_2$  ou temps  $t_2$ ).

Lorsque la définition de la variation relative de réflectivité est telle que le point de référence se trouve à un temps  $t_1$  inférieur au temps étudié, temps  $t_2$ , la formation d'une espèce entre ces deux instants au voisinage de l'électrode se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption orientée vers le bas.

Le choix de la référence permet d'exploiter les résultats de plusieurs façons. On peut en effet prendre pour celle-ci la réflectivité de la surface de l'électrode lorsqu'aucun courant ne circule ou à un potentiel bien défini.

La distinction entre la détection d'espèces adsorbées à la surface de l'électrode ou d'espèces en solution s'effectue en faisant varier l'angle de polarisation de l'onde incidente ; lorsque celle-ci est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, polarisation "s", les espèces majoritairement détectées sont les espèces en solution, lorsque l'onde incidente est polarisée parallèlement au plan d'incidence, polarisation "p", les espèces détectées sont les espèces adsorbées et les espèces en solution.

Cette méthode permet ainsi d'étudier l'évolution de l'interface électrode-solution à chacune des différentes "vagues" d'oxydation ou de réduction observées dans l'acide nitrique. Les éventuelles espèces intermédiaires peuvent être mises en évidence ; on peut déterminer la nature des produits de réaction et déceler les éventuels phénomènes d'adsorption.

### 3.2.2.3 *Electrolyses de solutions d'acide nitrique*

Les électrolyses de solutions nitriques effectuées dans les conditions d'une macroélectrolyse permettent à la fois d'étudier l'évolution de la densité de courant ou du potentiel de la cathode et d'analyser les différents composés produits. Le transfert de matière des espèces vers l'électrode est assuré par convection et par diffusion.

Dans un premier temps, ces électrolyses ont été réalisées en mode potentiostatique, c'est à dire à potentiel imposé. Le choix du potentiel de travail résulte des différentes observations effectuées en voltampérométrie. Les résultats obtenus dans ces conditions sont complémentaires de ceux obtenus lors des expériences de spectroélectrochimie.

Lorsque le potentiel d'électrolyse est choisi de façon à ce que seule la réaction  $Ox + ne^- \Rightarrow Red$  a lieu, le rendement en courant de la transformation de Ox en Red est égal à 100 %.

Dans ces conditions, la vitesse de disparition de Ox est proportionnelle au courant selon la relation :

$$i(t) = -nFV \left( \frac{dC_{Ox}^*(t)}{dt} \right) \quad \text{Equation 23}$$

la décroissance de la concentration de Ox dans la cellule entraîne une diminution de l'intensité du courant échangé entre l'électrode et la solution (cf Figure 16).

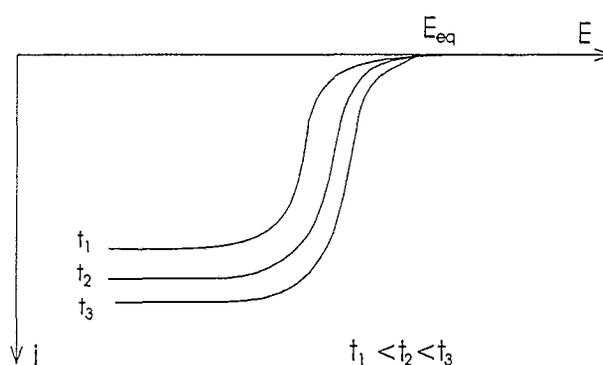


Figure 16 : Evolution de l'intensité au cours d'une électrolyse

La loi de variation de  $C_{Ox}$  et de  $i$  au cours du temps peut être établie dans le cas où l'électrolyse est réalisée à un potentiel où la réaction électrochimique est limitée par le transfert de matière, c'est à dire à un potentiel où l'intensité prend la valeur de l'intensité limite. Lorsque la réaction électrochimique est réversible, la variation de la concentration de Ox au voisinage de l'électrode suit une loi cinétique du premier ordre (équation 24) [81] (les calculs sont détaillés en annexe 5) :

$$C_{Ox}^*(t) = C_{Ox}^*(0) \exp \left( -\frac{D_{Ox} A}{\delta_0 V} t \right) \quad \text{Equation 24}$$

La variation de l'intensité du courant est :

$$i(t) = i(0) \exp \left( -\frac{D_{Ox} A}{\delta_0 V} t \right) \quad \text{Equation 25}$$

A est la surface de l'électrode, V le volume de la solution électrolysée (électrolyte),  $\delta_0$  est l'épaisseur de la couche diffusionnelle au voisinage de l'électrode et  $D_{Ox}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox.

Les équations 24 et 25 montrent donc qu'au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé dans un domaine où la réaction est limitée par le transfert de masse, la concentration d'espèce électroactive et l'intensité du courant décroissent exponentiellement au cours du temps.

Le calcul du nombre apparent d'électrons échangés, et la comparaison avec le nombre réel d'électrons échangés, permet de mettre en évidence l'existence de réactions chimiques couplées :

$$n_{\text{app}} = \frac{Q_t}{FV(C_{\text{Ox}}(0) - C_{\text{Ox}}(t))} = \frac{Q_t}{F(N_{\text{Ox}}(0) - N_{\text{Ox}}(t))} \quad \text{Equation 26}$$

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement d'un électrolyseur pilote est effectuée lors d'électrolyses en mode intensostatique.

### 3.3 Electrodes

#### 3.3.1 Choix du matériau des électrodes

Les différents matériaux de cathode envisageables pour réduire des solutions d'acide nitrique concentrées ont été cités au chapitre I. Les matériaux qui présentent à la fois une bonne activité catalytique, une bonne sélectivité quant à la nature des composés azotés et dont la surtension vis à vis du dégagement de l'hydrogène est élevée sont les matériaux carbonés tels que les carbones composites. Cependant, ces différents matériaux n'ont pas fait l'objet de nombreuses études en électrochimie, et il serait audacieux de se lancer dans une étude mécanistique en ayant pour inconnues à la fois le comportement électrochimique de l'électrode et celui de la solution.

Les seuls matériaux de cathode qui peuvent être utilisés pour notre étude et dont le comportement électrochimique est connu sont donc les métaux nobles. Parmi ceux-ci, il a été choisi de travailler sur une cathode de platine. Ceci permet ainsi de comparer les résultats obtenus avec ceux présentés dans la bibliographie.

Dans la mesure où l'anode n'est pas le siège de réactions primordiales lors de la réduction de l'acide nitrique, le choix du matériau d'anode s'est porté sur un matériau résistant à la corrosion en milieu acide et ne posant pas de problèmes électrochimiques spécifiques. Le platine a donc également été retenu comme matériau d'anode.

### 3.3.2 Traitement de l'électrode de platine

Avant chaque expérimentation, il est nécessaire de s'assurer que l'état de surface de l'électrode de platine est reproductible. En effet, les réactions électrochimiques mettent en jeu des réactions hétérogènes liquide-solide telles que les réactions de transfert de charge ou d'adsorption, et celles-ci dépendent fortement de l'historique du matériau de l'électrode.

Dans le cas du platine, un état de surface reproductible est obtenu après une activation électrochimique en milieu acide sulfurique  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette activation consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de façon alternée entre deux valeurs prédéfinies correspondant au dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène, jusqu'à ce que le voltampérogramme obtenu soit stable et corresponde au voltampérogramme caractéristique de l'acide sulfurique sur platine présenté sur la Figure 17.

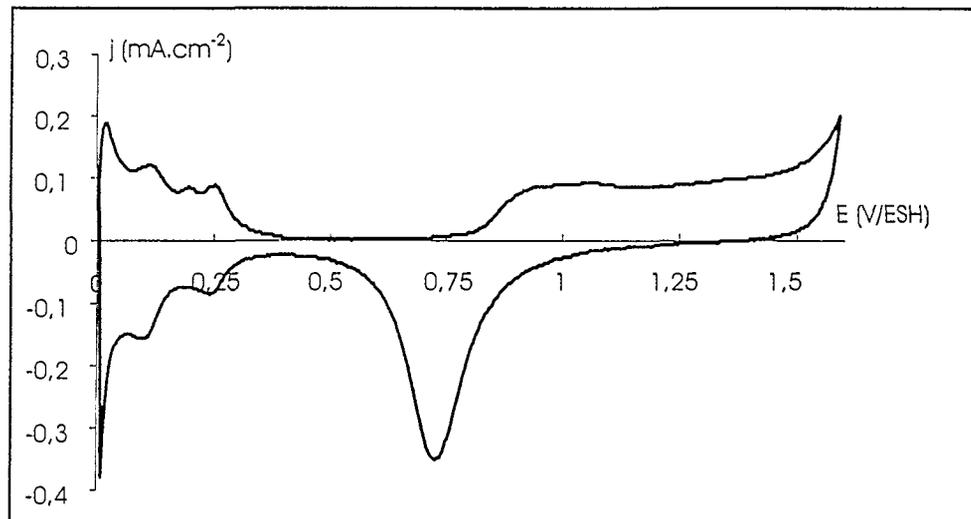
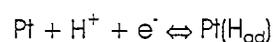


Figure 17 : Voltampérogramme obtenu pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sur platine (50 mV/s -  $25^\circ\text{C}$ )

Les différents pics qui apparaissent sur ce voltampérogramme correspondent à des processus d'adsorption et de désorption de l'oxygène et de l'hydrogène.

La zone de potentiel comprise entre  $0,4 \text{ V/ESH}$  et  $0,05 \text{ V/ESH}$  est généralement appelée la "zone hydrogène". Lors des variations décroissantes du potentiel, le premier pic observé à  $0,25 \text{ V/ESH}$  correspond à une première étape d'adsorption du proton selon la réaction :



E. 23

Le deuxième pic à  $0,1 \text{ V/ESH}$  correspond à une deuxième étape d'adsorption selon la réaction :



Lors des variations croissantes du potentiel les deux pics observés correspondent à la désorption de l'hydrogène selon les réactions inverses aux réactions E.23 et E.24.

L'adsorption et la désorption de l'oxygène sur l'électrode de platine ont lieu entre 0,6 V/ESH et 1,4 V/ESH. Le massif observé lors des variations croissantes du potentiel correspond à la formation d'une couche d'oxyde sur le platine. Celle-ci débute à 0,8 V/ESH et s'effectue en plusieurs étapes. Le pic observé aux alentours de 0,8 V/ESH lors des variations décroissantes du potentiel correspond à la réduction de cette couche d'oxyde.

Plusieurs types d'oxydes peuvent ainsi se former à la surface de l'électrode de platine. Lorsque la borne anodique est inférieure à 1,5 V/ESH, l'oxyde formé est un oxyde compact, anhydre et monocouche appelé "PtO". Lorsque la borne anodique est supérieure à 1,5 V/ESH, il se forme un oxyde poreux, hydraté et se déposant sur des épaisseurs supérieures à la monocouche [84].

La Figure 18 présente l'état de la surface de l'électrode de platine en fonction du potentiel auquel l'activation est interrompue en milieu sulfurique.

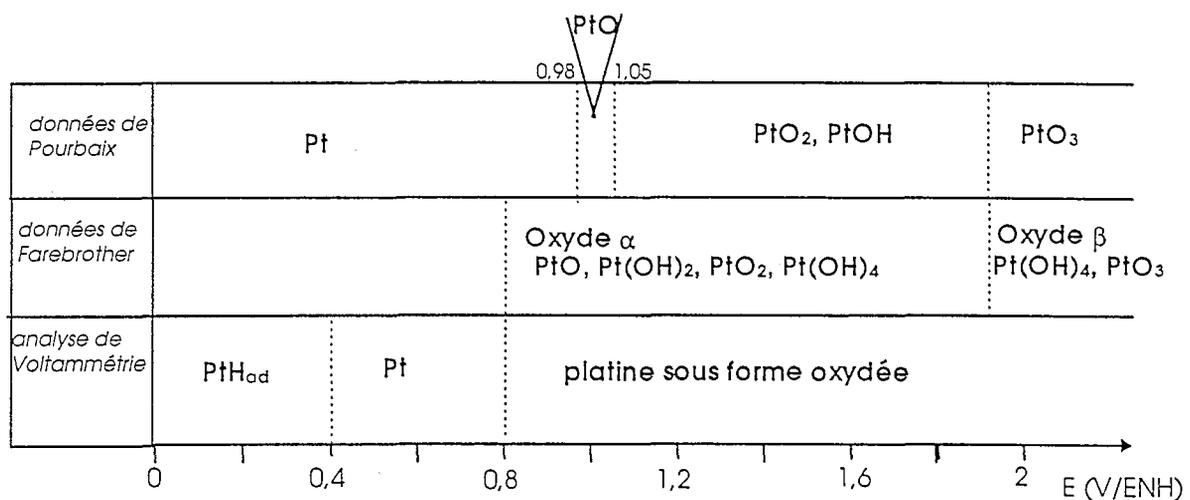


Figure 18 : Etat de la surface de l'électrode de platine selon la valeur du potentiel auquel l'activation a été interrompue dans l'acide sulfurique ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) [30] [85]

### 3.4 Dispositifs expérimentaux et conditions opératoires

#### 3.4.1 Méthodes de microélectrolyses (voltampérométrie et chronoampérométrie)

Le montage utilisé lors des études électroanalytiques est représenté sur la figure 1 de l'annexe 4. C'est un montage classique à trois électrodes.

L'électrode de travail est un disque de platine de  $0,031 \text{ cm}^2$  de surface géométrique, inséré dans un cylindre de téflon monté sur une électrode tournante (EDI) de marque Tacussel. Avant chaque expérience, cette électrode subit le prétraitement électrochimique décrit au paragraphe précédent. L'électrode auxiliaire est un fil de platine dont la surface est  $0,12 \text{ cm}^2$ , surface supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter toute limitation par les réactions électrochimiques mises en jeu à cette électrode.

Le potentiel de la cathode est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. Afin d'éviter la contamination de la solution étudiée suite à la diffusion des ions chlorure contenus dans l'électrode de référence, cette dernière est plongée dans une allonge en verre de type AL120 Tacussel terminée par un fritté. Cette allonge contient une solution d'acide nitrique  $1 \text{ M}$  ce qui permet ainsi un bon transport des ions. Par cette méthode, la diffusion des ions chlorure provenant de l'électrode est négligeable [84].

Le potentiostat est de marque EGG modèle 263. Le potentiel de la cathode est piloté par un logiciel développé par EGG (EChem) qui permet également l'acquisition des données.

La concentration d'acide nitrique des solutions étudiées doit être la plus proche de celle utilisée lors de la mise en oeuvre du procédé à l'échelle industrielle. En effet, pour que les résultats obtenus lors d'études électroanalytiques soient comparables à ceux obtenus au cours d'électrolyses, il est primordial que, dans un cas ou dans l'autre, les différents composés présents dans la solution réagissent entre eux selon des réactions chimiques ayant les mêmes caractéristiques thermodynamiques et cinétiques. La concentration des solutions nitriques utilisée doit donc être supérieure à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  afin d'éviter tout dégagement d'hydrogène (cf chapitre I).

Par ailleurs, on n'utilise pas d'électrolyte support afin d'éviter des interactions entre celui-ci et la solution nitrique. En effet, celles-ci sont susceptibles de modifier les équilibres chimiques entre les différents composés azotés dans la solution. Toutefois, selon la bibliographie, la molécule d'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$ , et l'ion nitrate,  $\text{NO}_3^-$ , ne sont jamais les espèces électroactives du processus de réduction de l'acide nitrique. Le transfert électronique s'effectue entre la cathode et une espèce intermédiaire qui est déjà présente dans la solution. Selon les auteurs cette espèce est  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  (cf chapitre II) et la migration de celle-ci peut être assurée par les ions nitrate qui se trouvent dans la solution. Dans ce cas, le transport par migration des espèces vers la surface de l'électrode est négligé devant le transport par diffusion ou par convection.

Pour des raisons identiques à celles évoquées lors du choix de la concentration, la température doit être la même lors d'électrolyses et lors d'études électroanalytiques. La température expérimentale généralement employée est de  $25^\circ\text{C}$ .

Avant chaque expérience, l'oxygène présent dans la solution est éliminé par un bullage d'argon pendant 15 minutes. La pureté de l'argon utilisé est de 99,99 % et celui-ci circule préalablement dans un barboteur contenant une solution d'acide nitrique de même concentration que celle étudiée. Ceci permet de "saturer" le gaz en composés azotés gazeux présents sous forme solvatée en milieu nitrique et évite de modifier les éventuels équilibres chimiques existant dans la solution.

### 3.4.2 Electrolyse en couche mince

La couche mince est réalisée en plaquant, dans la solution électrolytique, un disque de platine inséré dans un tube de verre contre une face plane en verre (cf annexe 4). L'électrode de référence ainsi que la contre électrode sont placées à l'extérieur de la couche mince. Il faut cependant veiller à ce que la référence soit située le plus près possible de l'électrode de travail.

Dans ces conditions il est très difficile d'obtenir un volume identique pour chaque expérience et le calcul du volume emprisonné dans la couche mince s'effectue à l'aide d'un "traceur". Il s'agit d'un composé dont le domaine d'électroactivité ne coïncide pas avec celui des espèces présentes dans l'électrolyte et dont la concentration et le comportement électrochimique sont connus. Le volume de la solution est alors déterminé en mesurant la densité de courant de pic obtenu lors d'une voltampérométrie par la relation (cf équation 21) :

$$V = \frac{4RTi_p}{n^2 F^2 \nu C_{\text{traceur}}^*}$$

### 3.4.3 Méthode de spectroélectrochimie

Le montage utilisé est un montage à trois électrodes. Cependant, en raison de son utilisation, la géométrie de cette cellule schématisée sur la Figure 19 est particulière.

Il s'agit d'un tube de verre de 4 cm de diamètre au fond duquel est "collé" un disque de  $\text{CaF}_2$  jouant le rôle de fenêtre infrarouge. La solution étudiée est introduite dans la cellule en quantité suffisante de façon que les trois électrodes dont la position dans la cellule est décrite ci-après, soient en contact avec celle-ci.

L'électrode de travail est un disque de platine soudé à un tube de verre qui peut coulisser à l'intérieur de la cellule. Celle-ci est plaquée contre la fenêtre en  $\text{CaF}_2$ .

L'électrode de référence qui, dans ce cas est une électrode à hydrogène  $\text{Pt} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2$ , est plongée dans un capillaire de Luggin en verre. Celui-ci est fixe et son extrémité est située au fond de la cellule à côté de la fenêtre en  $\text{CaF}_2$ . Il est rempli par une solution de même nature que celle étudiée.

La contre électrode est un fil de platine également placé au fond de la cellule.

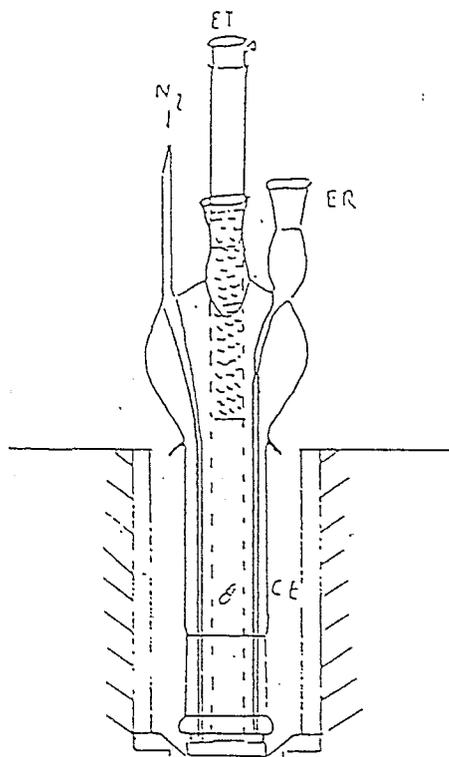


Figure 19 : Schéma de la cellule utilisée lors d'expériences de spectroélectrochimie

Cette cellule est ensuite placée dans un spectrophotomètre infrarouge de façon que le rayon infrarouge traverse le volume de solution emprisonné entre l'électrode de travail et la fenêtre en CaF<sub>2</sub>. L'épaisseur de la solution est très faible, de l'ordre de quelques microns, afin que le fort coefficient d'absorption de l'eau dans l'infrarouge ne gêne pas trop les mesures. Pour supprimer les interférences avec le dioxyde de carbone et l'eau contenus dans l'atmosphère, le vide est effectué sur le parcours du rayon infrarouge.

Avant chaque expérience, les positions de la cellule et de l'électrode sont réglées de façon que la réflectivité de l'électrode soit maximale.

La partie électrochimique comprend un générateur de tension HI-TEK INSTRUMENT associé à un potentiostat WENKING PGS LB81. Les résultats sont enregistrés sur une table traçante XY KIPP and ZONEN BD90. L'acquisition de données spectroscopiques est réalisée avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type BRUKER IFS66V. La source infrarouge est un "global" refroidi à l'azote liquide.

La liaison entre le module électrochimique et le module spectroscopique est assurée par un logiciel, le logiciel OPUS, permettant de piloter à la fois le potentiostat et le spectrophotomètre et d'enregistrer les spectres acquis.

Pour ces expériences, le choix de la concentration d'acide nitrique utilisée nécessite des études préalables. En effet, l'utilisation d'une fenêtre en  $\text{CaF}_2$  exclut la possibilité de travailler avec des solutions nitriques de concentration aussi élevée que celle utilisée lors d'électrolyses de solutions nitriques à l'échelle pilote.

Avant chaque expérience, l'électrode de platine est polie avec du silicate d'alumine. Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible de "nettoyer" celle-ci de façon électrochimique par des cycles dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf paragraphe 3.3.2). Toutefois on a pu constater qu'à l'issue d'un polissage manuel de l'électrode, le signal obtenu au cours d'une voltampérométrie cyclique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  est pratiquement identique à celui obtenu avec une électrode nettoyée électrochimiquement.

L'oxygène présent dans la solution est éliminé par un bullage d'azote  $\text{U}$  pendant 15 minutes avant chaque expérience.

#### 3.4.4 Macroélectrolyses

Lors des expériences de macroélectrolyses, le montage électrique utilisé est là aussi un montage à trois électrodes. Ce montage n'est pas nécessaire dans le cas d'électrolyses en mode potentiostatique où seules une cathode et une anode suffisent. Cependant, l'électrode de référence permet d'indiquer quel est le processus mis en jeu à la cathode en donnant la valeur du potentiel pris par celle-ci. L'ensemble du dispositif utilisé est présenté en annexe 3. La cathode et l'anode sont identiques. Il s'agit de deux cylindres de platine de 3 cm de hauteur, 5 cm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur. Ils sont soudés à un fil de platine de 2 mm de diamètre qui permet ainsi leur maintien dans la cellule et assure la connexion électrique.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) de marque Tacussel, plongée dans une allonge en verre terminée par un fritté. Afin d'éviter que les bulles de gaz produites lors de l'électrolyse se déposent sur ce fritté et isolent l'électrode de référence de la solution, l'allonge en verre est recourbée vers le haut à son extrémité. Celle-ci est remplie d'acide nitrique de même concentration que la solution électrolysée.

La cathode et l'anode sont placées dans deux compartiments de  $250 \text{ cm}^3$  séparés par une membrane échangeuse d'ions en Nafion. Le schéma de la cellule utilisée est présenté en annexe 4. Les produits gazeux générés sont évacués de la cellule par un gaz vecteur, de l'azote, circulant au dessus du catholyte. Ces composés sont envoyés vers un analyseur de gaz à travers une ligne chauffée à  $60 \text{ °C}$  afin d'éviter toute condensation du  $\text{NO}_2$  ( $T_{\text{eb}} = 21,4 \text{ °C}$  sous 1 atm). L'analyseur de

gaz type binos 4 de marque Rosemount permet d'analyser NO, NO<sub>2</sub> et l'hydrogène. Celui-ci donne la fraction en pourcentage volumique que contient l'ensemble gaz vecteur + gaz produits de chacun de ces gaz. Par le biais d'une carte électronique d'acquisition, ces valeurs sont reportées et enregistrées sur un micro-ordinateur.

L'évolution de la composition de la solution lors de l'électrolyse est contrôlée par des prises d'échantillon liquide à intervalles de temps réguliers. Pour éviter la décomposition de l'acide nitreux susceptible d'intervenir entre le moment où les échantillons sont prélevés et le moment où ils sont dosés, ceux-ci sont dilués trois fois dans de la soude de concentration égale à 10 mol.L<sup>-1</sup>. Cette méthode permet de stabiliser l'échantillon en déplaçant l'équilibre HNO<sub>3</sub> / NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans le sens de formation des ions nitrate et l'équilibre HNO<sub>2</sub> / NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans le sens de formation des ions nitrite.

Il faut également signaler que NO<sub>dissous</sub>, NO<sub>2dissous</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3dissous</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4dissous</sub> présents dans l'électrolyte réagissent avec les ions OH<sup>-</sup> pour conduire à la formation d'ion nitrite. En effet, les réactions d'absorption des oxydes d'azote schématisées sur la Figure 19 mettent en évidence que ces différents composés peuvent se trouver sous forme solvatée en solution.

Absorption de NO<sub>2</sub> :

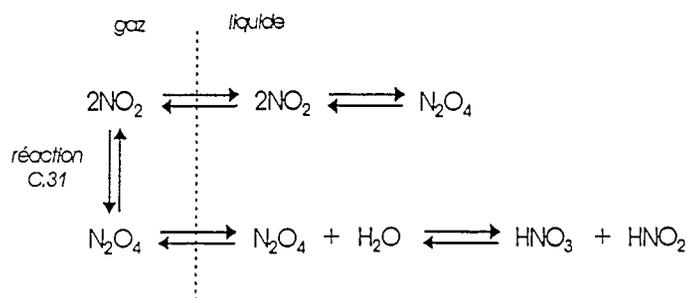


Figure 20 - a : Schéma de l'absorption du dioxyde d'azote seul [86]

Absorption de NO et de NO<sub>2</sub> :

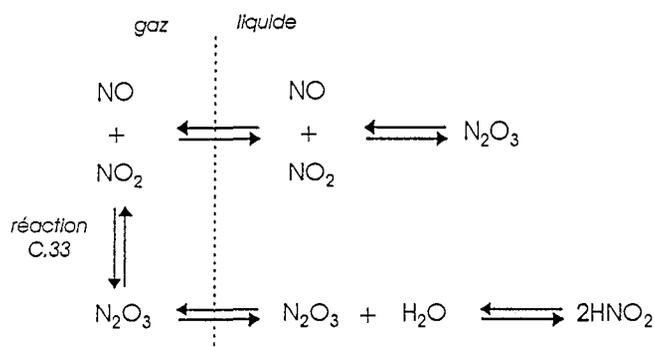


Figure 20 - b : Schéma de l'absorption du monoxyde et du dioxyde d'azote [86]

En phase liquide les réactions de formation du tétraoxyde d'azote d'une part et du dioxyde d'azote d'autre part sont totalement déplacées dans le sens de formation de ces deux composés (cf chapitre 3). Par conséquent on peut supposer que, les seuls composés azotés qui seront présents dans la solution sont :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ . La concentration respective de  $\text{N}_2\text{O}_3$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  dépend de la proportion en  $\text{NO}$  et en  $\text{NO}_2$  dans la phase gazeuse située au dessus de l'électrolyte. En effet, si ces deux composés se trouvent en quantité égale, l'absorption de ces deux composés a lieu conjointement selon la réaction de formation de  $\text{N}_2\text{O}_3$  (réaction C.33), cf 2.2.2.2. Dans ce cas on peut supposer que la concentration en  $\text{N}_2\text{O}_4$  en solution est négligeable.

Lorsque l'échantillon prélevé est piégé en milieu alcalin, les acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  sont totalement neutralisés et le trioxyde d'azote réagit selon la réaction (supposée totale [86]) :



Une mole d'ion nitrite dosé correspond donc à une mole de  $\text{HNO}_2$  plus une demi mole de  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Soit : } [\text{NO}_2^-]_{\text{dosé}} = [\text{HNO}_2]_{\text{solution}} + 2[\text{NO}]_{\text{solution}} + 2[\text{NO}_2^{\text{C.33}}]_{\text{solution}}$$

Une mole d'ion nitrate dosé correspond à une mole d'acide nitrique en solution.

En revanche, si dans la phase gaz le dioxyde d'azote se trouve en plus grande quantité que le monoxyde d'azote, alors l'excès de dioxyde d'azote réagit selon la réaction de formation du  $\text{N}_2\text{O}_4$ , réaction C.31.

En milieu alcalin, outre la réaction C. 62 et les réactions de dissociation de l'acide nitrique et de l'acide nitreux, il se produit la réaction totale suivante [86] :



Une mole d'ion nitrate dosé correspond donc à une mole de  $\text{HNO}_3$  plus une mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

$$\text{Soit : } [\text{NO}_3^-]_{\text{dosé}} = [\text{HNO}_3]_{\text{solution}} + \frac{1}{2}[\text{NO}_2^{\text{C.31}}]_{\text{solution}}$$

Une mole d'ion nitrite dosé correspond à une mole de  $\text{HNO}_2$ , une demi mole de  $\text{N}_2\text{O}_3$  et une mole de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

$$\text{Soit : } [\text{NO}_2^-]_{\text{dosé}} = [\text{HNO}_2]_{\text{solution}} + 2[\text{NO}]_{\text{solution}} + 2[\text{NO}_2^{\text{C.33}}]_{\text{solution}} + \frac{1}{2}[\text{NO}_2^{\text{C.31}}]_{\text{solution}}$$

où  $[\text{NO}_2^{\text{C.31}}]$  représente la quantité de  $\text{NO}_2$  ayant réagit selon la réaction C.31,

et  $[\text{NO}_2^{\text{C.33}}]$  représente la quantité de  $\text{NO}_2$  ayant réagit selon la réaction C.33. On rappelle que l'on a :

$$[\text{NO}_2^{\text{C.33}}] = [\text{NO}]$$

Il est difficile de définir la signification exacte du dosage des ions nitrite et des ions nitrate lorsque le monoxyde d'azote se trouve en excès par rapport au dioxyde d'azote. En effet, celui-ci s'absorbe selon une réaction lente et non totale.

On considèrera que la présence de  $N_2O_4$  dans la solution a une influence négligeable sur le dosage de l'acide nitrique, ce composé se trouvant en très large excès dans la solution (concentration supérieure à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

L'acidité de l'électrolyte est suivie grâce à des échantillons non piégés dans la soude.

Les méthodes de dosage utilisées par l'analyseur pour doser les composés gazeux ainsi que celles utilisées pour doser les composés liquides sont décrites au paragraphe 3.7.

Le générateur de courant utilisé est un potentiostat de type 50 A - 20 V. Il est piloté par le biais d'une IMT 101 en utilisant le logiciel Voltmaster 2 qui permet également l'acquisition des données. L'ensemble potentiostat, IMT et logiciel est de marque Tacussel.

La concentration d'acide nitrique des solutions électrolysées est comprise entre  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le refroidissement des deux compartiments s'effectue par la circulation d'un mélange eau-éthylène glycol dans la double enveloppe des compartiments anodique et cathodique. Celui-ci est nécessaire pour évacuer les calories engendrées par la chute ohmique dans la cellule. La température d'électrolyse est comprise entre 25 et 40 °C.

Avant chaque expérience, l'oxygène présent dans la solution est éliminé par un bullage d'azote  $U$ . Les électrodes subissent également un prétraitement. Mais, pour des raisons pratiques il n'est pas possible de leur faire subir un prétraitement électrochimique. Aussi celles-ci sont-elles décapées par des vapeurs d'acide sulfurique concentré.

### **3.5 Analyse chimique des composés azotés**

Les principaux composés azotés mis en jeu lors de l'électrolyse de l'acide nitrique ont été présentés au chapitre II. Certains d'entre eux se trouvent sous forme aqueuse, certains autres sous forme gazeuse. Les différents moyens d'analyse utilisés, que ce soit en phase gazeuse ou en phase aqueuse, sont présentés ci-après.

### 3.5.1 Analyse en phase aqueuse

L'analyse des composés présents dans la phase aqueuse est effectuée lors des expériences de macroélectrolyse.

Bien que les échantillons aient été préalablement dilués trois fois dans de la soude 10 M (paragraphe 3.4.4) le dosage des différents composés azotés est très délicat. En effet, la présence des ions nitrate en très grande quantité interfère sur de nombreuses mesures. Les composés dosés sont les ions nitrate, les ions nitrite.

Les échantillons qui n'ont pas été piégés dans la soude permettent de doser les ions  $H^+$ .

#### 3.5.1.1 Dosage des ions nitrate

La méthode de dosage employée utilise la propriété des ions nitrate à absorber les rayons UV à 301 nm. Le coefficient d'extinction molaire est égal à  $0.625 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

Afin d'éliminer les ions nitrite qui absorbent dans un domaine de longueur d'onde assez proche de celui des ions nitrate, l'échantillon dosé est dilué trois fois dans de l'acide sulfamique qui permet de détruire les ions nitrite selon la réaction :



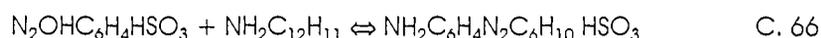
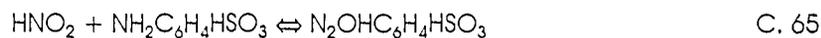
#### 3.5.1.2 Dosage des ions nitrite

Deux méthodes de dosage des ions nitrite ont été utilisées selon la concentration des échantillons à doser.

- Lorsque la concentration des ions nitrite dans l'échantillon est supérieure à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la méthode utilisée est le dosage direct par spectroscopie UV - visible à 354 nm. A cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction molaire des ions nitrite est égal à  $2,42 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il faut signaler que celui-ci a été obtenu avec des solutions étalon contenant des ions nitrate. Afin de ne pas être trop gêné par la présence des ions nitrate, on dilue préalablement deux fois les échantillons dans NaOH 5 M.
- Lorsque la concentration des ions nitrite est comprise entre  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  le dosage se fait par la méthode de Griess. Cette méthode consiste à doser par spectroscopie UV - visible à 504 nm le composé engendré par la réaction des ions nitrite sur le réactif de Griess composé d'un mélange d' $\alpha$ -naphtylamine et d'acide sulfanilique. Cette méthode utilise la propriété que possède l'acide nitreux à réagir sur un mélange

d'acide sulfanilique et d' $\alpha$ -naphthylamine pour donner un colorant azoïque rouge,  $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , avec  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ . Le coefficient d'extinction a pour valeur  $4282 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le dosage s'effectue selon le mode opératoire suivant :

Une solution d' $\alpha$ -naphthylamine est préparée en dissolvant 0,1 g dans 20 mL d'eau chaude. La solution est ensuite complétée à 200 mL par de l'acide acétique 30% volumique.

Une solution d'acide sulfanilique est préparée en dissolvant 0,5 g dans 150 mL d'acide acétique 30 % volumique.

Ces deux solutions sont mélangées juste avant le dosage et 1 mL d'échantillon est ajouté à 10 mL du réactif.

### 3.5.2 Analyse en phase gazeuse

Les composés gazeux produits lors d'électrolyses de solutions d'acide nitrique sont dosés par un analyseur de gaz de marque Rosemount. Celui-ci permet de doser l'hydrogène, le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote et le tétraoxyde d'azote.

L'hydrogène est dosé par conductivité thermique.

Le dosage du monoxyde d'azote s'effectue par l'absorption d'une radiation infrarouge correspondant au nombre d'onde spécifique de NO. Cette radiation IR entraîne un échauffement des molécules de NO et, par suite, une augmentation de la pression dans la cellule de mesure. Le gaz comprimé est alors évacué vers une chambre d'expansion. La valeur du débit de gaz circulant entre la cellule de mesure et la chambre d'expansion est proportionnelle à la concentration de NO dans le gaz étudié. Ce débit est mesuré par un détecteur micro-débit constitué de deux résistances placées dans un pont de Wheastone.

Le dosage du dioxyde d'azote s'effectue selon le même principe que le dosage du monoxyde d'azote. Mais dans ce cas la radiation qui permet l'échauffement des molécules de  $\text{NO}_2$  se trouve dans le domaine UV visible à une longueur d'onde spécifique d'absorption du  $\text{NO}_2$ . Cette méthode permet également de doser le tétraoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , mais ne permet pas de faire de distinction entre  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### 3.5.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Il s'agit de la méthode d'analyse utilisée lors des expériences utilisant le couplage électrochimie - spectroscopie infrarouge. Cette méthode est mise en oeuvre en phase aqueuse (cf 3.4.3) mais il est probable que les composés analysés sont des composés gazeux directement générés à la cathode.

Les nombres d'onde d'absorption dans l'infrarouge des principaux composés azotés susceptibles d'être mis en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique sont présentés dans le Tableau 5. Ces valeurs, issues de la bibliographie, ont été obtenues à 25 °C à partir de gaz purs pour les composés  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  et  $N_2O_4$ , de vapeurs pour  $HNO_3$  et  $HNO_2$  et de composés solides pour  $NO_3^-$  et pour  $NO_2^-$ .

On peut ainsi constater qu'une grande partie des bandes d'absorption des composés azotés risque d'être masquée par la bande d'absorption de l'eau, large bande centrée à  $1640\text{ cm}^{-1}$ . C'est le cas notamment du dioxyde d'azote  $NO_2$  dont la bande principale se trouve à  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, les spectres doivent être réalisés pour des solutions d'acide nitrique préparées avec de l'eau ( $H_2O$ ) déminéralisée mais également pour des solutions préparées avec de l'eau deutérée ( $D_2O$ ). En effet, la bande d'absorption du  $D_2O$  est décalée par rapport à celle de  $H_2O$ .

Dans le cas d'une molécule diatomique, le nombre d'onde d'absorption IR se calcule par :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k^*}{\mu}} \quad \text{Equation 27}$$

où  $\sigma$  est le nombre d'onde

$c$ , la vitesse de la lumière,

$\mu$ , la masse réduite, ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ ),  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses molaires des deux

atomes de la molécule considérée)

$k^*$ , la constante de force entre les deux atomes

Le nombre d'onde d'absorption IR de la molécule de  $D_2O$  se déduit donc du nombre d'onde d'absorption de  $H_2O$ . On peut également déterminer de la même façon le nombre d'onde du

composé OHD, susceptible d'être présent dans la solution  $HNO_3 + D_2O$ .

$$\frac{\sigma_{D_2O}}{\sigma_{H_2O}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{D_2O}}} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_{OHD}}{\sigma_{H_2O}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{OHD}}}$$

On obtient donc :

$$\sigma_{D_2O} = 1140\text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma_{OHD} = 1426\text{ cm}^{-1}$$

Composé	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Observations
HNO <sub>3</sub>	870,885,895 1326 1780-1680 >2980	déformation des liaisons O-H élongation H-N (entraîne des remontées de la ligne de base)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1350 1375	obtenue à partir de NaNO <sub>3</sub> solide
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1260 1745 2980 3160	plus forte bande plus forte bande observable en l'absence de HNO <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub>	1625 1660-1650 2250-2190 2940-2840	plus forte bande élongation des liaisons O=N
HNO <sub>2</sub>	800-1000 1260-1292	déformation des liaisons O-H
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1270	obtenue à partir de NaNO <sub>2</sub> solide
NO	1875 1908 1925-1830 1950-1800	plus forte bande structure de NO
N <sub>2</sub> O	2240	plus forte bande

Tableau 5 : Nombre d'onde d'absorption des bandes IR des différents composés azotés [87] [88]

## CHAPITRE IV

*ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT  
ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE*

## 4.1 Comportement électrochimique de l'acide nitrique

Afin de déterminer le comportement électrochimique de l'acide nitrique, des voltampérogrammes ont été tracés pour des solutions nitriques entre les potentiels correspondant aux dégagements de l'hydrogène et de l'oxygène. Plusieurs concentrations d'acide nitrique ont été étudiées. Cela a permis de mettre en évidence le rôle important de ce paramètre sur les processus mis en jeu. De ce fait, la description des voltampérogrammes est effectuée parallèlement à une étude de l'influence de la concentration d'acide nitrique.

### 4.1.1 Description des voltampérogrammes obtenus

Des voltampérogrammes obtenus pour des solutions nitriques de différentes concentrations sont représentés sur les figures 21.a, 21.b, et 21.C. Dans chaque cas, il s'agit du premier cycle. Celui-ci a été obtenu selon la procédure décrite au paragraphe 3.3.2.

Trois domaines de concentration d'acide nitrique ont été définis :

1.  $[\text{HNO}_3] < 5,8 \text{ mol.L}^{-1}$
2.  $5,8 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{HNO}_3] < 7 \text{ mol.L}^{-1}$
3.  $[\text{HNO}_3] > 7 \text{ mol.L}^{-1}$

Les phénomènes observés évoluent de façon continue d'un domaine à l'autre et les limites de ces domaines sont relativement arbitraires.

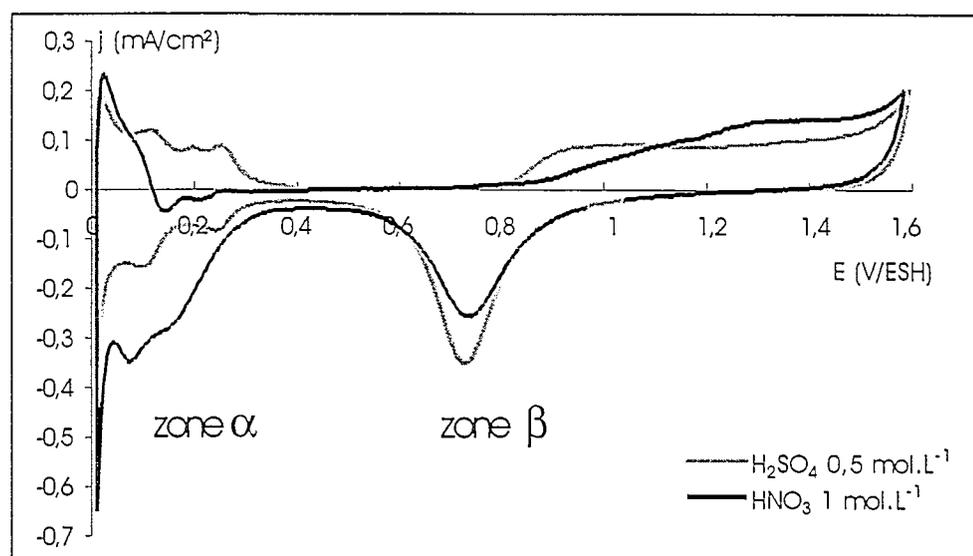


Figure 21-a : Voltampérogramme type obtenu pour la première gamme de concentration  $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

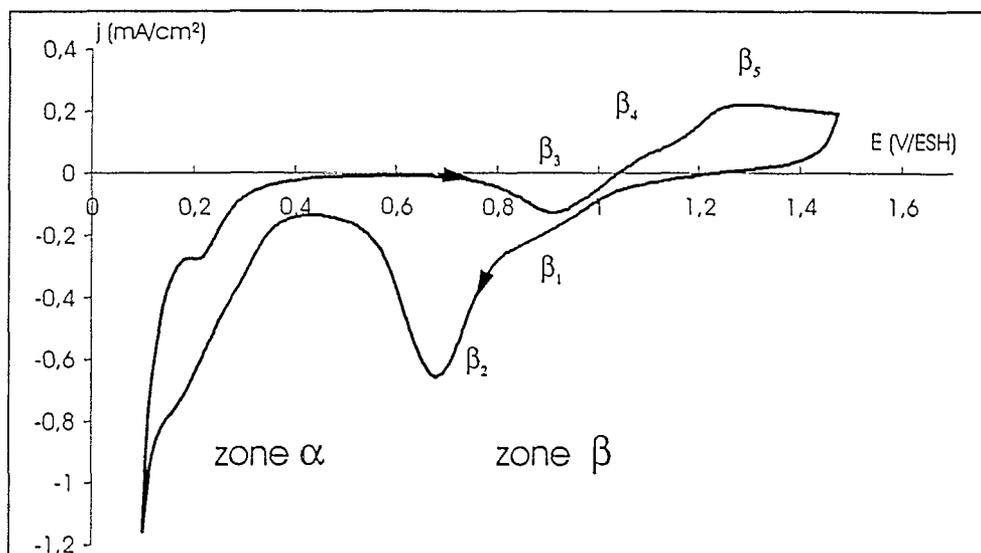


Figure 21-b : Voltampérogramme type obtenu pour la deuxième gamme de concentration  
 $[HNO_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

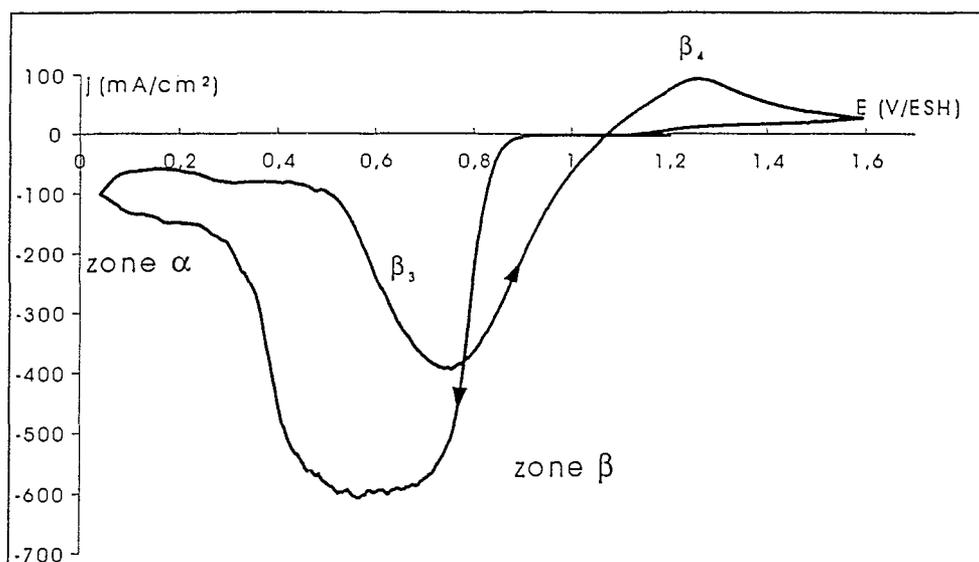


Figure 21-c : Voltampérogramme type obtenu pour la troisième gamme de concentration  
 $[HNO_3] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Les voltampérogrammes obtenus pour des solutions appartenant au premier domaine de concentration d'acide nitrique diffèrent de ceux observés en milieu sulfurique 0,5 M principalement dans la zone d'adsorption et de désorption des protons, c'est à dire entre 0,05 V/ESH et 0,3 V/ESH. La densité de courant des pics de réduction observés lors des variations décroissantes du potentiel est plus élevée, en valeur absolue, en milieu nitrique qu'en milieu sulfurique.

Lors des variations croissantes du potentiel, la densité de courant reste légèrement négative, indiquant ainsi qu'un phénomène de réduction a toujours lieu. Par la suite, les processus électrochimiques mis en jeu en milieu nitrique dans cette zone de potentiel seront dénommés **processus  $\alpha$** .

On observe également quelques différences par rapport au voltampérogramme tracé en milieu sulfurique dans le domaine de potentiel d'adsorption et de désorption de l'oxygène. En effet, le plateau correspondant à l'adsorption de l'oxygène, ou à l'oxydation du platine, débute à un potentiel plus anodique et la densité de courant correspondante est plus élevée en milieu nitrique qu'en milieu sulfurique. En revanche, le pic de désorption de l'oxygène, ou de réduction de l'oxyde de platine, a une densité de courant plus faible en milieu nitrique qu'en milieu sulfurique. Par la suite, les phénomènes mis en jeu dans la zone oxygène seront dénommés **processus  $\beta$** .

Lorsque la concentration d'acide nitrique augmente, mais reste inférieure à  $5,8 \text{ mol.L}^{-1}$ , on observe, dans le domaine de potentiel du processus  $\alpha$ , une augmentation, en valeur absolue, des densités de courant observées lors des variations décroissantes du potentiel (cf Figure 22). Lors des variations croissantes de potentiel, la densité de courant reste négative et croît également, en valeur absolue, avec la concentration d'acide nitrique.

Dans le domaine de potentiel du processus  $\beta$ , on constate une très légère augmentation de la densité de courant du plateau d'oxydation du platine et une diminution de la densité de courant de la vague correspondant à la réduction de cet oxyde.

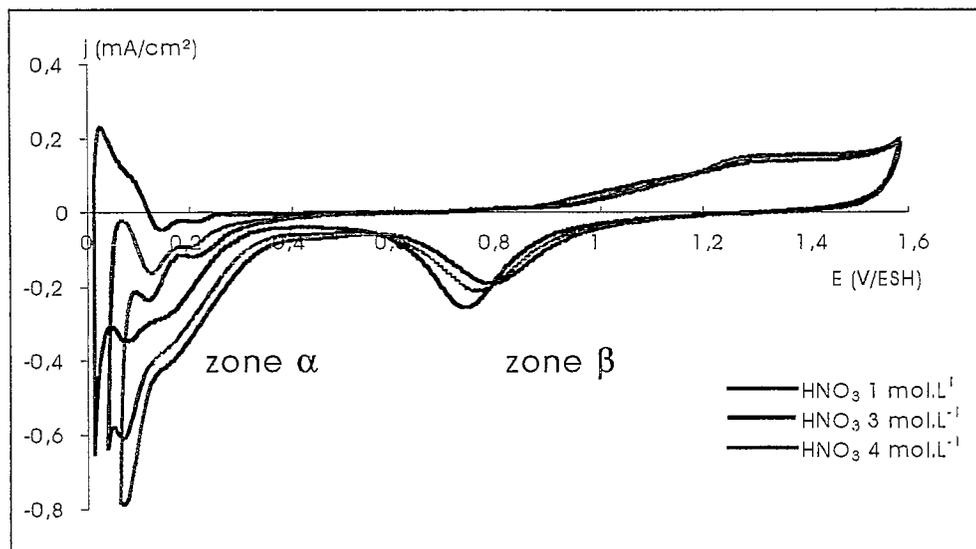


Figure 22 : Influence de la concentration de  $\text{HNO}_3$  ( $[\text{HNO}_3] < 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$   
(premier cycle)

Pour une concentration en acide nitrique supérieure à  $5,8 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est à dire dans le deuxième domaine de concentration, les phénomènes liés au processus  $\alpha$  sont toujours observés et la densité de courant varie avec la concentration d'acide nitrique de la même façon que précédemment. En

revanche, le processus  $\beta$  est fortement modifié car plusieurs vagues de réduction et d'oxydation se substituent à la seule vague de réduction à 0,85 V/ESH et au plateau d'oxydation entre 1,2 V/ESH et 1,4 V/ESH.

Les différentes vagues du processus  $\beta$  (cf Figure 21-b) ainsi que les conditions dans lesquelles elles sont observées sont récapitulées dans le tableau suivant :

	Conditions d'observations	Potentiel (V/ESH)
vague $\beta_1$	E décroissant	0,85
vague $\beta_2$	E décroissant	0,6
vague $\beta_3$	E croissant	0,8 -0,9
vague $\beta_4$	E croissant	1,1
vague $\beta_5$	E croissant	1,25

Tableau 6: Présentation des différentes réactions électrochimiques mises en jeu entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH avec  $[\text{HNO}_3] \in [5,8 \text{ mol.L}^{-1}, 7 \text{ mol.L}^{-1}]$

La densité de courant des différentes vagues d'oxydation et de réduction augmente fortement, en valeur absolue, avec la concentration d'acide nitrique. On a par ailleurs remarqué qu'il est difficile d'obtenir des valeurs répétables pour les densités de courant des vagues  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_5$ . La Figure 23 représente les variations de la densité de courant de ces différentes vagues en fonction de la concentration de l'acide nitrique. Les variations de la vague  $\beta_4$ , mal définie, n'a pas été représentée.

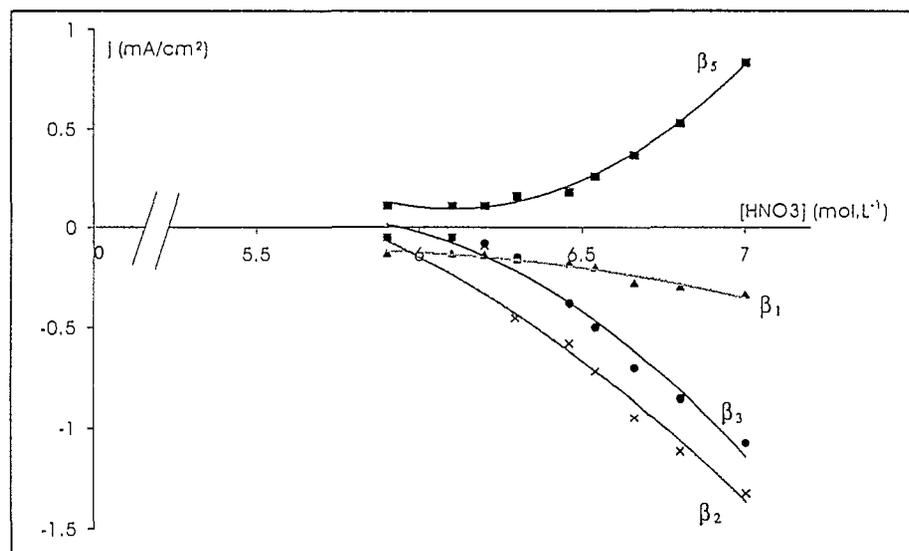


Figure 23 : Influence de la concentration de  $\text{HNO}_3$  sur la densité de courant des processus observés dans la zone  $\beta$  ( $[\text{HNO}_3] \in [5,8 \text{ mol.L}^{-1}, 7 \text{ mol.L}^{-1}]$ ),  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$

Pour une concentration d'acide nitrique supérieure à  $7 \text{ mol.L}^{-1}$ , le processus  $\beta$  ne présente, lors des variations décroissantes du potentiel, qu'une seule vague comprise entre  $0,85 \text{ V/ESH}$  et  $0,4 \text{ V/ESH}$  et qui de plus est mal définie. Lors des variations croissantes du potentiel, les vagues  $\beta_3$  et  $\beta_4$  sont observées.

La densité de courant de ces différentes vagues est 1000 fois supérieure aux densités de courant atteintes dans une solution d'acide nitrique de concentration égale à  $6,3 \text{ mol.L}^{-1}$  (cf Figure 21-b).

A partir d'une concentration d'acide nitrique supérieure à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$ , on observe la formation de microbulles à la surface de l'électrode lors des variations du potentiel. Celles-ci diminuent la surface réelle de l'électrode et entraînent un "nivellement" du signal qui n'évolue plus lorsque la concentration d'acide nitrique croît.

#### 4.1.2 Discussion

Les voltampérogrammes obtenus relatifs aux solutions nitriques ont permis de mettre en évidence l'existence de deux domaines de potentiel dans lesquels des phénomènes de réduction sont observés :

1. entre  $0,05 \text{ V/ESH}$  et  $0,3 \text{ V/ESH}$  (processus  $\alpha$ )
2. entre  $0,5 \text{ V/ESH}$  et  $1,3 \text{ V/ESH}$  (processus  $\beta$ ).

L'étude du processus  $\alpha$  a déjà fait l'objet de nombreux travaux et il a été établi qu'il correspond à la réduction de l'acide nitrique selon le mécanisme d'Ellingham [61],[13].

Ce mécanisme de réduction déjà présenté au chapitre 2 est rappelé ci-dessous. Dans un premier temps, les protons réagissent électrochimiquement et conduisent à la formation d'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode de platine :

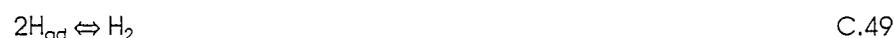


Dès lors, deux réactions chimiques concurrentes ont lieu ;

l'une conduit à la production d'acide nitreux :



l'autre engendre de l'hydrogène gazeux:



Ceci permet donc de comprendre pourquoi la présence d'acide nitrique affecte fortement le processus d'adsorption des protons. La consommation d'hydrogène adsorbé par la réaction C.48 explique la disparition des pics de désorption de l'hydrogène lors des variations positives du potentiel.

Par la suite, l'étude du processus  $\alpha$  n'est pas développée et seul le processus  $\beta$ , peu étudié jusqu'à présent, est approfondi.

La nature du processus  $\beta$  dépend de la concentration d'acide nitrique et il existe un domaine de concentration d'acide nitrique limite en ce qui concerne l'allure du processus  $\beta$ . La frontière se situe aux alentours de 5,8 - 6 mol.L<sup>-1</sup> pour une vitesse de balayage de potentiel égale à 50 mV.s<sup>-1</sup>.

En dessous de cette concentration, le processus  $\beta$  ne présente qu'une vague de réduction et un plateau d'oxydation. Il s'agit vraisemblablement des vagues correspondant à la réaction d'oxydation de la surface du platine (O(Pt)) et à la réaction de réduction de cette surface oxydée (R(PtO)). Cependant, lorsque la concentration d'acide nitrique augmente, la densité de courant de la vague de réduction diminue alors que la vague d'oxydation augmente. Cette vague d'oxydation correspond sans doute à deux réactions électrochimiques d'oxydation compétitives : l'oxydation du platine (O(Pt)), et une oxydation d'un autre composé. Il n'est pas possible, a priori, d'identifier ce composé ni sa nature physique (espèce adsorbée ou en solution) mais la quantité de ce dernier au voisinage de l'électrode augmente avec la concentration d'acide nitrique.

Au dessus de la concentration limite, l'augmentation de la densité de courant du plateau d'oxydation confirme cette hypothèse. Les différentes vagues de réduction observées correspondent probablement à différentes étapes de réduction de ce composé.

La croissance de la vague  $\beta_1$  avec la concentration de HNO<sub>3</sub> et pour une concentration supérieure à la concentration limite correspond à la superposition de deux réactions de réduction. La réduction de l'oxyde de platine, R(PtO) et une autre réaction R(1) de réduction d'une espèce dont la concentration au voisinage de l'électrode augmente avec celle de l'acide nitrique.

L'allure non classique des voltampérogrammes pour une solution nitrique de concentration supérieure à la concentration limite montre que les phénomènes observés lors du processus  $\beta$  sont relativement complexes. Il n'est donc pas possible de caractériser simplement les différentes réactions électrochimiques mises en jeu.

Les vagues de réduction et d'oxydation observées sur les voltampérogrammes relatifs au milieu nitrique se déroulent à des potentiels où l'activité électrochimique de l'électrode de platine est importante et une étude préalable sur l'influence de l'état de la surface de l'électrode de platine sur les phénomènes observés s'avère nécessaire.

## 4.2 Influence de l'état de la surface de l'électrode de platine

Pour chacune des expériences décrites ci-après, le prétraitement de l'électrode a lieu selon le mode opératoire suivant :

- activation de l'électrode de travail dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- arrêt de l'activation à un potentiel  $E_{\text{arrêt}}$ ,
- maintien de l'électrode dans la solution sulfurique au potentiel  $E_{\text{arrêt}}$  pendant un temps  $t = 1$  minute,
- rinçage de l'électrode à l'eau distillée en vérifiant que la surface de l'électrode est toujours recouverte d'une goutte de liquide dont le rôle est de maintenir la surface de platine à l'abri de l'air,
- immersion de l'électrode dans la solution d'étude préalablement désaérée et en suppression d'argon.

La valeur du potentiel  $E_{\text{arrêt}}$  conditionne l'état de la surface de l'électrode de platine pour l'expérience (cf paragraphe 4.3.2).

### 4.2.1 Etude en l'absence de polarisation

Lorsque l'électrode de platine est plongée dans la solution nitrique, on constate une évolution de la valeur du potentiel d'abandon pris par l'électrode.

Cette évolution est fonction de l'état de la surface de l'électrode, oxydée ou non, mais aussi de la concentration de l'acide nitrique dans la solution. On peut ainsi distinguer d'une part, le cas où la surface n'est pas oxydée ou a été oxydée en milieu sulfurique à un potentiel inférieur à  $1,7 \text{ V/ESH}$  et d'autre part, le cas où la surface a été oxydée à un potentiel supérieur à  $1,7 \text{ V/ESH}$ .

#### 4.2.1.1 $E_{\text{arrêt}}$ en milieu sulfurique $< 1,7 \text{ V/ESH}$

Dès que l'électrode est plongée dans la solution nitrique, le potentiel d'abandon croît à partir d'une valeur initiale généralement comprise entre  $0,94 \text{ V/ESH}$  et  $1,05 \text{ V/ESH}$  jusqu'à une valeur finale comprise entre  $1,1 \text{ V/ESH}$  et  $1,2 \text{ V/ESH}$ . La valeur du potentiel initial est assez approximative car, dans certaines conditions, la croissance est si rapide que la mesure de ce potentiel n'a pu être effectuée avec précision.

L'allure de la variation du potentiel de l'électrode plongée dans la solution nitrique en fonction du temps est représentée sur la Figure 24.

Dans certains cas, la croissance du potentiel n'est pas immédiate et celui-ci prend pendant un certain temps une valeur stable (Figure 24-a). Cette phase d'apparente stabilité du potentiel d'abandon peut être considérée comme un temps d'induction. Cependant, ce temps d'induction n'est pas observé pour toutes les expériences et aucune conclusion n'a pu être déduite quant à sa durée en fonction de divers paramètres.

En plus de l'existence d'une phase d'induction dans certaines conditions, la croissance du potentiel de l'électrode a lieu en deux phases. Au cours de la première phase, la croissance est rapide et quasiment linéaire en fonction du temps puis, lors de la deuxième phase, la croissance du potentiel se ralentit. Cette deuxième phase est observée aux alentours du potentiel final.

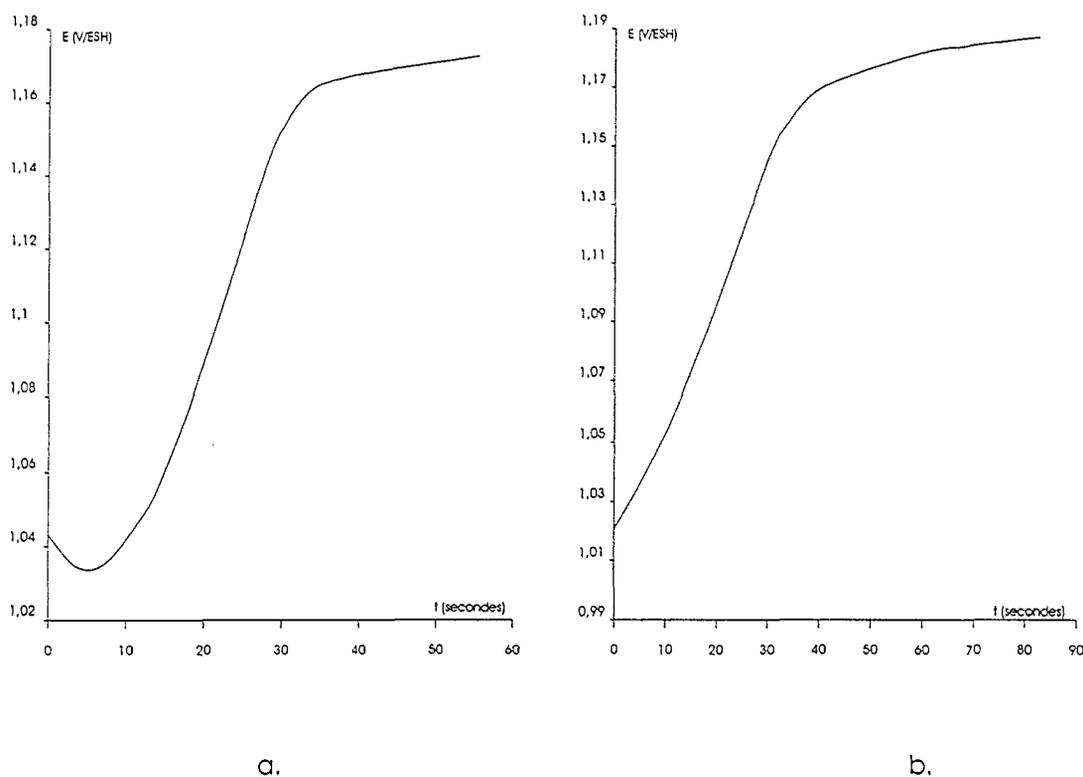


Figure 24 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de platine au contact d'une solution nitrique ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ; (a : existence d'un temps d'induction ; b : croissance immédiate du potentiel)

La vitesse de croissance du potentiel, lorsque l'électrode est plongée dans la solution, est difficile à mesurer car elle n'est pas répétable d'une expérience à l'autre. Généralement, la valeur finale est atteinte au bout d'une durée d'immersion de l'électrode égale à 2 minutes.

Lorsque la valeur du potentiel pris par l'électrode est stable, on constate qu'une agitation de la solution au voisinage de l'électrode entraîne une décroissance du potentiel jusqu'à la valeur de 1 V/ESH.

#### 4.2.1.2 $E_{\text{arrêt}}$ en milieu sulfurique > 1,7 V/ESH

Dans ce cas, lorsque l'électrode est plongée dans la solution nitrique, le potentiel d'abandon décroît à partir d'une valeur dépendante du potentiel auquel a été formé l'oxyde, jusqu'à une valeur stable comprise entre 1,15 et 1,25 V/ESH.

L'évolution du potentiel se déroule en deux phases. Pendant la première phase, la décroissance du potentiel d'abandon est très rapide, tandis que pendant la seconde phase, c'est à dire au voisinage du potentiel final, la décroissance est lente.

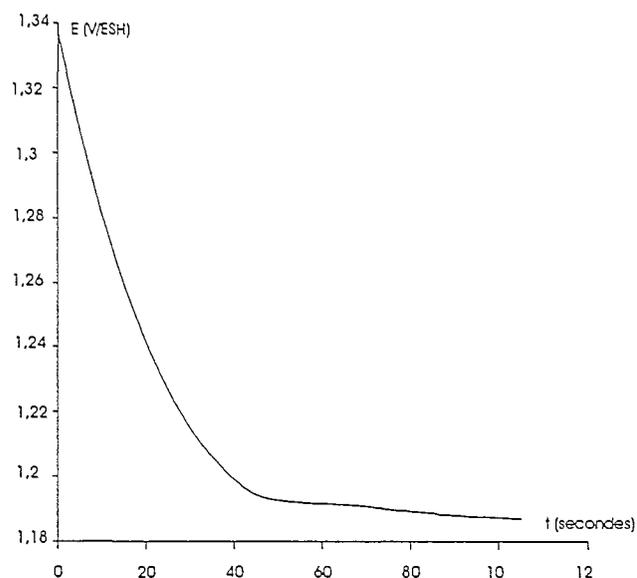


Figure 25 : Evolution du potentiel d'abandon pris par l'électrode de platine en milieu nitrique lorsque celle-ci a été oxydée à un potentiel très anodique ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ).

Lorsque le potentiel d'abandon s'est stabilisé, après 2 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution nitrique, on constate qu'une agitation de la solution au voisinage de l'électrode n'affecte pas la valeur du potentiel d'abandon.

#### 4.2.1.3 Discussion

La variation du potentiel d'abandon pris par l'électrode montre qu'une réaction d'oxydoréduction se produit lorsque l'électrode est plongée dans la solution nitrique. Cette réaction d'oxydoréduction est en réalité la somme de deux demi-réactions électrochimiques et le potentiel d'abandon pris par l'électrode est un potentiel mixte.

La réaction d'oxydoréduction observée peut correspondre à une réaction entre deux espèces en solution, catalysée par le platine. Les seules espèces susceptibles d'être présentes dans la solution sont des composés azotés tels que  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , en plus de  $\text{HNO}_3$ . La présence de ces composés résulte de "l'historique" de la solution, c'est à dire de son mode de préparation et de la façon dont

celle-ci a été stockée (cf paragraphes 2.2.1.2 et 2.2.1.3). Cependant, la quantité de ces différents composés dans la solution est très faible.

En effet, le dosage de l'acide nitreux présent dans des solutions nitriques de diverses concentrations a été effectué selon la méthode de Griess présentée au chapitre 3 et il apparaît que la concentration d'acide nitreux présent dans la solution nitrique a une valeur inférieure à la limite de détection qui se trouve aux alentours de  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>.

On suppose cependant que, en raison de son mode de fabrication utilisé dans l'industrie (cf 2.2.1.3), les solutions nitriques contiennent de l'acide nitreux en très faible quantité.

Le calcul de la pression partielle de NO et de NO<sub>2</sub> au dessus de la solution a été effectué à partir des constantes thermodynamiques des réactions de dismutation du dioxyde d'azote et de dismutation de l'acide nitreux (réactions C.16 et C.17 présentées au chapitre 2). La concentration d'acide nitreux a été supposée constante quelle que soit la concentration d'acide nitrique et pour les calculs, deux valeurs de concentration d'acide nitreux ont été utilisées : [HNO<sub>2</sub>] =  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> et [HNO<sub>2</sub>] =  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les valeurs obtenues pour différentes concentrations d'acide nitrique sont présentées dans le Tableau 7. Les résultats obtenus sont très approximatifs dans la mesure où d'une part, la concentration en acide nitreux est très incertaine et n'est probablement pas constante pour différentes concentrations en acide nitrique et, d'autre part, l'aspect cinétique des différentes réactions n'a pas été pris en compte.

[HNO <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[HNO <sub>3</sub> ] = 4 mol.L <sup>-1</sup>		[HNO <sub>3</sub> ] = 6 mol.L <sup>-1</sup>		[HNO <sub>3</sub> ] = 8 mol.L <sup>-1</sup>	
	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
P(NO) (atm)	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
P(NO <sub>2</sub> ) (atm)	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$

Tableau 7 : Concentration des différents composés azotés présents dans la solution nitrique

Bien que les valeurs présentées dans ce tableau ne constituent que des ordres de grandeur, il apparaît que la teneur en NO, NO<sub>2</sub> et HNO<sub>2</sub> dans une solution nitrique de concentration moyenne égale à 6 mol.L<sup>-1</sup> est négligeable.

L'évolution du potentiel correspond à une réaction d'oxydoréduction entre l'électrode de platine et une espèce en solution qui, d'après les conclusions présentées ci-dessus, ne peut être que l'acide nitrique.

Le Tableau 8 présente les valeurs des différents couples redox du platine et de l'acide nitrique pour une concentration en acide nitrique égale à 6 mol.L<sup>-1</sup>. Ces valeurs ont été calculées à partir des potentiels des différents couples redox donnés par Pourbaix. Les hypothèses suivantes ont été retenues :

- $[H^+] = [HNO_3]$ ,
- $HNO_3$  et  $HNO_2$  se trouvent sous forme moléculaire,
- $[HNO_2] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $P(NO) = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$ ,  $P(NO_2) = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$
- la température est de  $25^\circ\text{C}$ .

Ces valeurs montrent que, mis à part sous sa forme d'oxyde  $PtO_2$ , le platine, sous n'importe quelle autre état physique, est thermodynamiquement oxydable par l'acide nitrique.

Couples redox du platine	$PtO_2/PtO_3$	$Pt/Pt^{2+}$	$PtO/PtO_2$	$Pt/PtO$	$Pt^{2+}/PtO_2$
$E^\circ$ (V/ESH)	2,04	1,12	1,09	1,03	0,92

Couples redox des espèces en solution	$H_2O/O_2$	$HNO_3/HNO_2$	$HNO_3/NO$	$HNO_3/NO_2$
$E^\circ$ (V/ESH)	1,26	1,19	1,17	1,16

Tableau 8 : Valeurs des potentiels standard des différents couples redox du platine et de l'acide nitrique pour  $[HNO_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$

L'état physique du platine dépend de la valeur du potentiel  $E_{\text{arrêt}}$  (cf paragraphe 4.2.1). Ainsi, lorsque  $E_{\text{arrêt}} < 1,7 \text{ V/ESH}$ , l'acide nitrique est réductible par le platine. Il n'est pas possible de prévoir quels sont les produits de réduction parmi les composés  $HNO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$  ou  $N_2$ . La Figure 26 permet de comprendre la croissance du potentiel d'abandon lorsque l'électrode est plongée dans la solution nitrique (transition entre la Figure 26-a et la Figure 26-b). A titre d'exemple, sur cette figure, les couples mis en jeu sont les couples  $Pt/PtO$  et  $HNO_2/HNO_3$ . La valeur finale du potentiel d'abandon correspond à un potentiel mixte électrode de platine - solution nitrique.

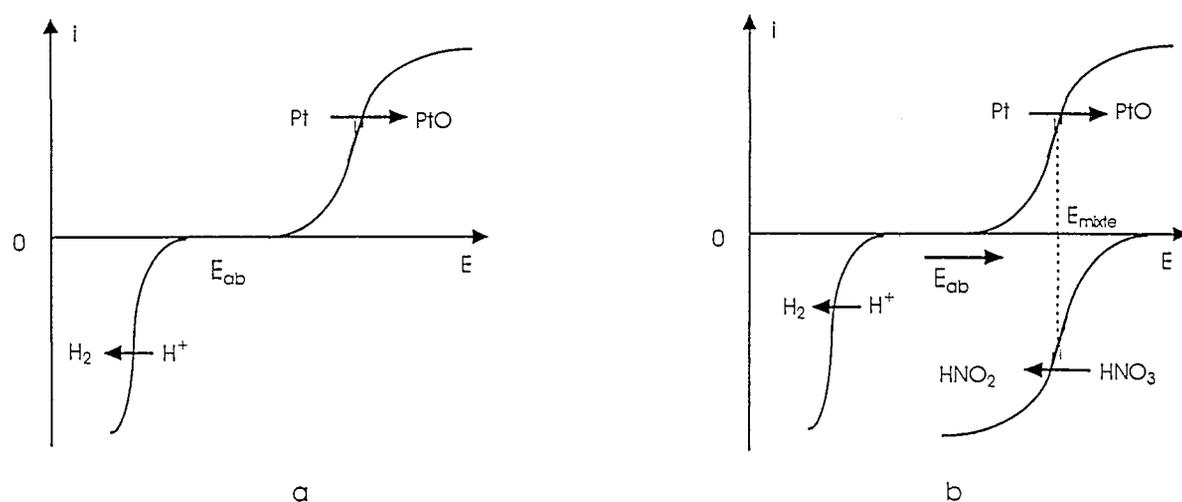


Figure 26 : Schéma des courbes intensité-potential pour l'interface platine / solution électrolytique

a. électrode de platine plongée dans une solution ne contenant pas de  $HNO_3$

b. électrode de platine plongée dans une solution contenant  $HNO_3$

Ces différentes observations montrent donc que si l'expérience n'a pas lieu immédiatement après l'immersion de l'électrode de platine dans la solution nitrique, alors l'électrode se trouve sous une forme oxydée.

Lorsque  $E_{\text{arrêt}}$  est supérieur à 1,7 V/ESH, la surface de platine est sous la forme oxydée  $\text{PtO}_3$ . Cet état de surface est instable dans l'eau (cf Figure 27). Par conséquent, dès que le potentiel de l'électrode n'est plus imposé, la réduction du  $\text{PtO}_3$  par l'eau a lieu. Cette réaction continue à se produire lorsque l'électrode est plongée dans la solution nitrique, ce qui entraîne une décroissance du potentiel.

La valeur finale du potentiel d'abandon qui est un potentiel mixte entre les couples  $\text{PtO}_2 / \text{PtO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$  est schématisée sur la Figure 28.

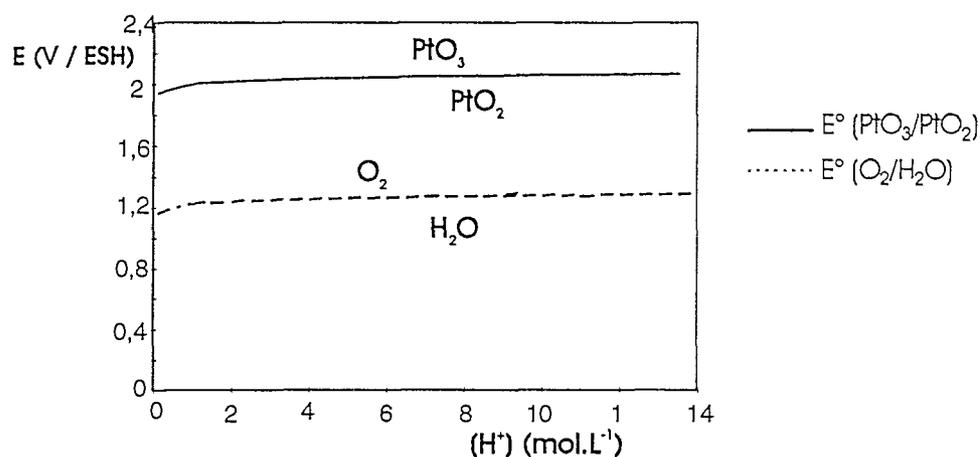


Figure 27 : Diagramme potentiel -  $[\text{H}^+]$  des couples  $\text{PtO}_2 / \text{PtO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$

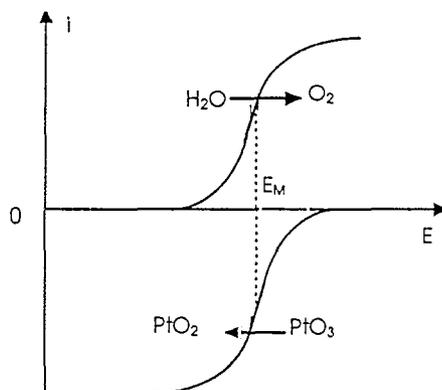


Figure 28 : Schéma de la réaction spontanée de réduction du  $\text{PtO}_3$  par l'eau.

## 4.2.2 Influence de l'état de surface de l'électrode sur la morphologie des voltampérogrammes

Les résultats obtenus au paragraphe précédent montrent que l'étude de l'état de la surface de l'électrode n'est complète que si les paramètres suivants sont étudiés :

- influence de la valeur du potentiel auquel l'électrode est maintenue lors du prétraitement en milieu sulfurique,
- influence de la durée d'immersion de l'électrode dans la solution.

Les voltampérogrammes sont effectués en faisant varier le potentiel de façon décroissante à partir de la valeur du potentiel d'abandon. Cette méthode permet de ne pas modifier l'état de la surface de l'électrode en l'oxydant ou en la réduisant. Les résultats présentés concernent des observations effectuées uniquement sur le premier cycle des voltampérogrammes obtenus en milieu nitrique. En effet, on ne peut tirer aucune conclusion des cycles suivants dans la mesure où les éventuels oxydes présents à la surface de l'électrode ont été réduits lors des variations décroissantes du potentiel et où de nouveaux oxydes ont été formés au cours des variations croissantes pour un potentiel supérieur à 0,8 V/ESH

Les expériences ont été menées pour des solutions nitriques de concentration comprise entre 5,8 mol.L<sup>-1</sup> et 7 mol.L<sup>-1</sup> pour les raisons énoncées au paragraphe 4.1.2.

La présence d'hydrogène adsorbé sur l'électrode de platine n'a entraîné aucune perturbation particulière des voltampérogrammes. Par conséquent, les résultats présentés ci-après ne concernent que l'influence de la présence ou non d'un oxyde sur l'électrode de platine.

### 4.2.2.1 Influence de la présence d'un oxyde sur l'électrode

Les résultats présentés au paragraphe 4.2.1.1 montrent que l'électrode est toujours recouverte d'un oxyde lorsqu'elle est plongée en milieu nitrique, à condition d'avoir été immergée pendant un temps supérieur à 2 minutes. Lors des expériences présentées ci-après, le balayage de potentiel est effectué après une durée d'immersion dans la solution nitrique constante égale à 3 minutes.

Les voltampérogrammes tracés pour les solutions d'acide nitrique de concentration comprise entre 5,8 et 7 mol.L<sup>-1</sup> et présentés au paragraphe précédent, mettent en évidence que les différentes vagues de réduction du processus  $\beta$  apparaissent à des potentiels proches du potentiel de réduction de l'oxyde de platine. De ce fait, il est souvent difficile de définir si ces vagues représentent la réduction de l'oxyde de platine ou la réduction de l'acide nitrique.

Il est cependant possible de différencier les vagues observées en maintenant l'électrode de platine à des potentiels différents dans la solution sulfurique et en comparant les voltampérogrammes tracés dans la solution nitrique.

Ainsi, lorsque l'électrode est recouverte d'un oxyde formé dans des conditions de polarisation très anodique, le voltampérogramme tracé dans la solution nitrique possède un seul pic de réduction (cf Figure 29). Il s'agit du pic de réduction de l'oxyde de platine dénommé R(PtO). Le potentiel de cette vague est inférieur au potentiel "habituel" de réduction de l'oxyde de platine en milieu sulfurique qui se situe généralement aux alentours de 0,8 V/ESH. Ce phénomène expliqué par Farebrother [85] est dû au fait que la réduction d'un oxyde formé à des potentiels très anodiques nécessite plus d'énergie que la réduction de l'oxyde de platine formé à un potentiel inférieur à 1,7 V/ESH.

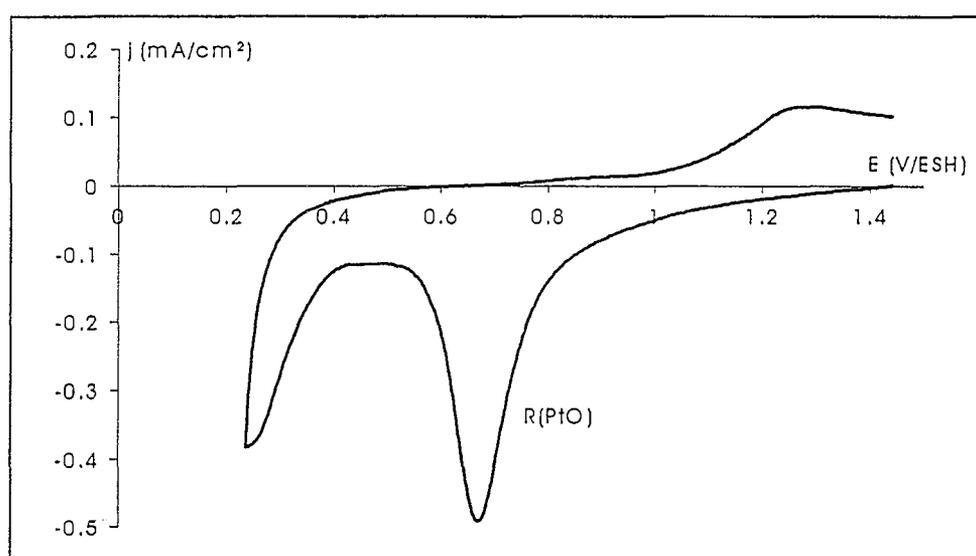


Figure 29 : Voltampérogramme d'une solution de HNO<sub>3</sub> obtenu à l'aide d'une électrode de platine [HNO<sub>3</sub>] = 6,5 mol.L<sup>-1</sup>,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à 2 V/ESH pendant 5 minutes en milieu sulfurique

Conformément aux conclusions de Farebrother [85], la valeur du potentiel de réduction de l'oxyde de platine dans l'acide nitrique augmente lorsque le potentiel auquel celui-ci a été formé dans la solution sulfurique décroît. Lorsque l'électrode est recouverte d'un oxyde formé à un potentiel inférieur à 1,7 V/ESH, la vague R(PtO) présente deux épaulements, l'un situé aux alentours de 0,9 V/ESH, l'autre aux alentours de 0,6 V/ESH (cf Figure 30). La densité de courant de ces deux épaulements augmente lorsque l'oxyde de platine est formé à des potentiels de moins en moins anodiques. On peut supposer que ceux-ci correspondent à la première et à la deuxième vague de réduction observées pour l'acide nitrique, c'est à dire aux vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

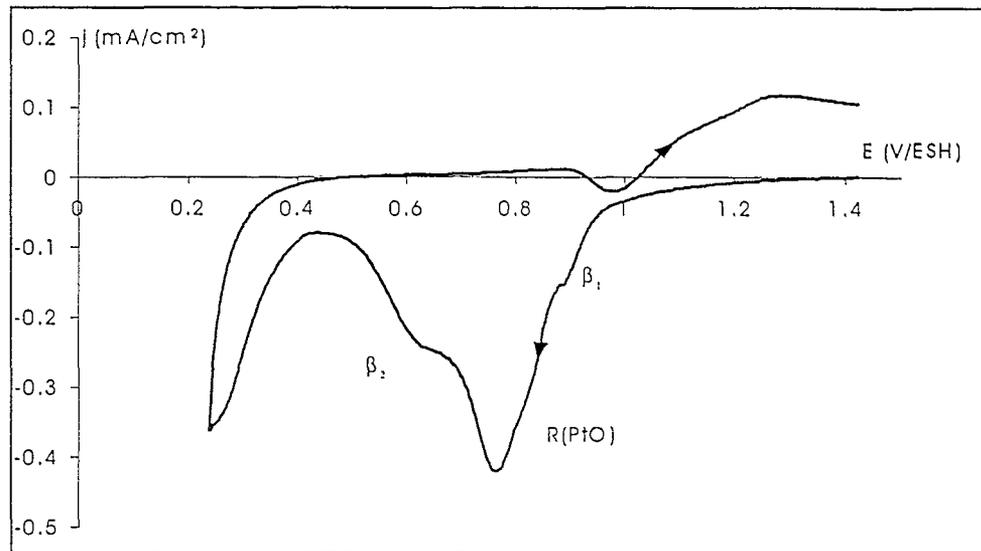


Figure 30 : Voltammogramme d'une solution de  $\text{HNO}_3$  obtenu à l'aide d'une électrode de platine  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à  $1,5 \text{ V/ESH}$  pendant 5 minutes en milieu sulfurique

Lorsque l'oxyde de platine est formé en milieu sulfurique à un potentiel inférieur à  $1 \text{ V/ESH}$ , il est difficile de distinguer la vague de réduction  $\text{R(PtO)}$  sur les voltampérogrammes. Celle-ci est probablement masquée par la vague  $\beta_2$  ou confondue avec la vague  $\beta_1$ .

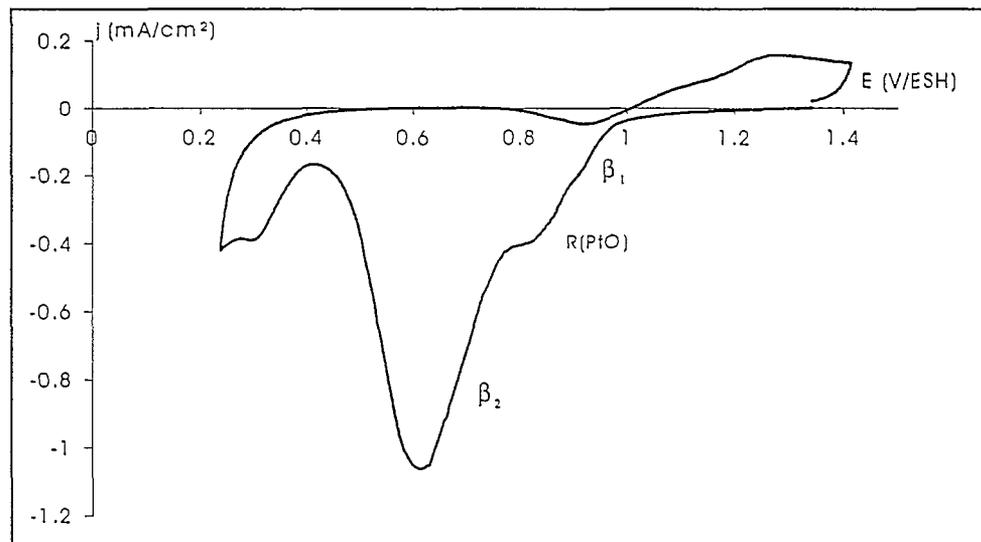


Figure 31 : Voltammogramme d'une solution de  $\text{HNO}_3$  obtenu à l'aide d'une électrode de platine  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à  $1 \text{ V/ESH}$  pendant 5 minutes en milieu sulfurique

Les valeurs du potentiel auxquelles les vagues  $\text{R(PtO)}$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont observées en milieu nitrique  $6 \text{ mol.l}^{-1}$  sont récapitulées dans le Tableau 9. Les densités de courant de ces différentes vagues sont

données à titre indicatif car celles-ci ne sont pas rigoureusement répétables d'une expérience à l'autre.

Il apparaît donc que dans la zone de potentiel 1 V/ESH- 0,5 V/ESH, les voltampérogrammes obtenus en milieu nitrique présentent, lors des variations décroissantes du potentiel, trois vagues de réduction. Deux d'entre-elles correspondent à la réduction d'espèces présentes dans la solution nitrique, la troisième correspond à la réduction de l'oxyde de platine.

La position de la vague R(PtO), d'une part, et la densité de courant de  $\beta_1$  et de  $\beta_2$ , d'autre part dépendent fortement de l'état de la surface de l'électrode de platine. En particulier la présence d'un oxyde sur l'électrode de platine formé à un potentiel très anodique, supérieur à 1,5 V/ESH, inhibe totalement la réduction de l'acide nitrique puisque, dans ces conditions, les vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  n'apparaissent plus sur les voltampérogrammes.

Lorsque l'oxyde est formé par une oxydation électrochimique suite à un maintien à un potentiel inférieur à 1 V/ESH en milieu sulfurique, ou par une oxydation chimique par l'acide nitrique, les vagues R(PtO) et  $\beta_1$  sont confondues et les densités de courant des vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  restent stables.

$E_{\text{maintien}}$ (V/ESH)	Vague R(PtO)		Vague $\beta_1$		Vague $\beta_2$	
	Potentiel (V/ESH)	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Potentiel (V/ESH)	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Potentiel (V/ESH)	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )
2	0,65	-0,5	--	--	--	--
1,7	0,7	-0,4	--	--	--	--
1,5	0,75	-0,4	--	--	--	--
1,3	0,78	-0,4	0,88	-0,15	0,6	-0,2
1	0,8	-0,35	0,9	-0,2	0,6	-1,12
0,9	0,8		0,9	-0,25	0,6	-1,3
0,7			0,9	-0,24	0,6	-1,43

Tableau 9 : Valeurs des potentiels des vagues R(PtO),  $\beta_1$  et  $\beta_2$ ,  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , en fonction de la valeur du potentiel auquel l'électrode de travail a été préalablement maintenue en milieu sulfurique

T= 23 °C

#### 4.2.2.2 Influence de la durée d'immersion de l'électrode dans la solution nitrique

L'influence de la durée d'immersion dans la solution nitrique a été étudiée uniquement avec une électrode n'ayant pas été préalablement oxydée électrochimiquement dans la solution sulfurique. Avant chaque expérience, l'électrode est prétraitée selon la procédure décrite au paragraphe 4.1 avec  $E_{\text{arrêt}} = 0,5 \text{ V/ESH}$  et  $t_{\text{arrêt}} = 5 \text{ minutes}$ . Dans ces conditions, l'électrode n'est pas recouverte d'oxyde.

Par ailleurs, l'influence de la durée d'immersion de l'électrode n'a pas été étudiée lorsque celle-ci est recouverte d'un oxyde formé à un potentiel supérieur à  $1 \text{ V/ESH}$  dans la mesure où un phénomène inhibiteur de la réduction de l'acide nitrique intervient.

Les densités de courant des vagues de réduction  $\beta_1$  et  $\beta_2$  en fonction de la durée d'immersion sont reportées sur la figure ci-dessous. La valeur de la densité de courant de la vague  $\beta_1$  est assez approximative car celle-ci est mal définie et subit l'influence de la vague  $\beta_2$ .

On observe que la densité de courant des vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  augmente en valeur absolue avec la durée d'immersion de l'électrode.

Suite aux conclusions mentionnées au paragraphe 4.2.1.3, on pourrait supposer que l'augmentation de la densité de courant de la vague  $\beta_1$  correspond à l'augmentation de la quantité d'oxyde de platine à la surface de l'électrode lorsque l'électrode se trouve au contact de la solution nitrique. Cependant l'existence et la croissance de la vague  $\beta_2$  met en évidence que la réduction d'un autre composé intervient.

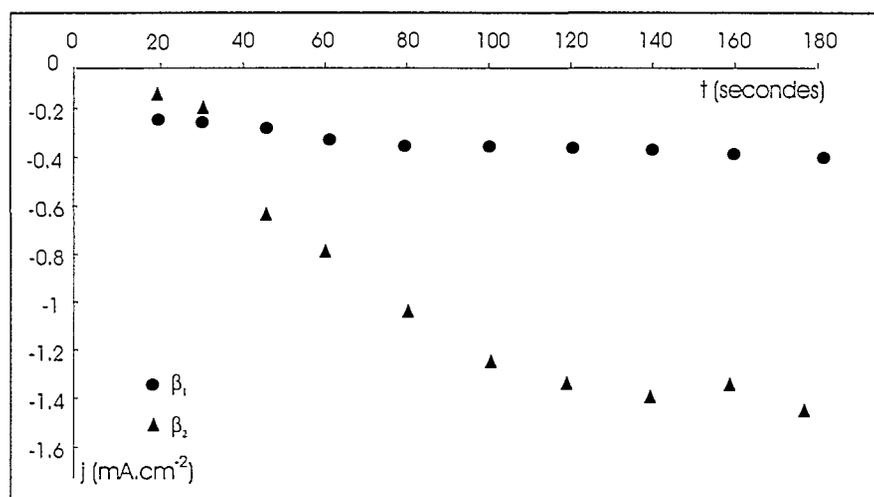


Figure 32 : Influence de la durée d'immersion de l'électrode de platine dans la solution nitrique sur la densité de courant des vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . Solution  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Afin de déterminer si ce composé se trouve adsorbé à la surface de l'électrode ou tout simplement dans la solution au voisinage de l'électrode, il a été procédé à l'expérience suivante :

- prétraitement de l'électrode en milieu sulfurique (cf §4.2), puis arrêt au potentiel  $E_{\text{arrêt}} = 0,5 \text{ V/ESH}$  pendant  $t_{\text{arrêt}} = 5 \text{ minutes}$ ,
- immersion de l'électrode dans la solution nitrique pendant 3 minutes,
- agitation de la solution au voisinage de l'électrode.

Immédiatement après l'agitation, un voltampérogramme est tracé et la densité de courant des vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  a fortement diminué (cf Figure 33). Le composé réduit lors de la vague  $\beta_2$  se trouve donc dans la solution au voisinage de l'électrode et non adsorbé à la surface de celle-ci.

Sa présence au voisinage de l'électrode affecte également la vague  $\beta_1$  qui correspond donc bien à la superposition de deux réactions électrochimiques : la réduction de l'oxyde de platine et la réduction d'un composé présent en solution.

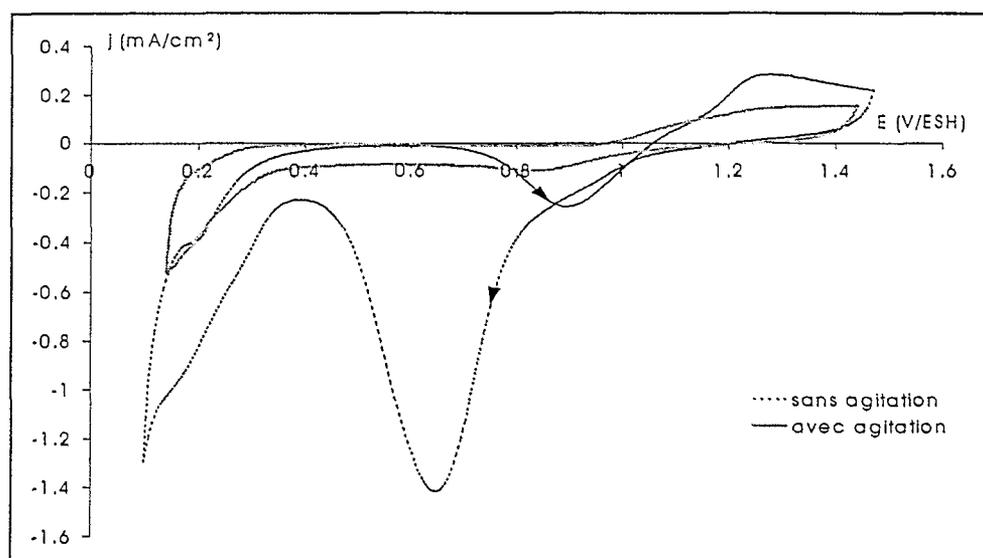


Figure 33 : Variation de la densité de courant des vagues de réduction après une agitation de la solution au voisinage de l'électrode,  $[\text{HNO}_3] = 6,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

#### 4.2.3 Conclusion

Pour la réduction de l'acide nitrique, le caractère inhibiteur attribué à l'oxyde de platine formé à un potentiel supérieur à  $1,5 \text{ V/ESH}$ , est en réalité lié à l'absence de l'espèce catalytique au voisinage de l'électrode. En effet, cette espèce n'a pas été formée car l'acide nitrique n'est pas réductible par l'oxyde de platine formé à un potentiel si anodique ( cf 4.2.1.2).

Cette espèce est probablement un composé azoté de degré d'oxydation inférieur à V. Il peut s'agir de l'un ou l'autre des différents composés présentés dans le Tableau 8.

Par la suite, les différentes expériences de voltammétrie sont menées selon la procédure rappelée ci-dessous :

- activation de l'électrode de travail dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- arrêt de l'activation au potentiel  $E_{\text{arrêt}} = 0,5 \text{ V/ESH}$ ,
- maintien de l'électrode dans la solution sulfurique à ce potentiel pendant 3 minutes,
- rinçage de l'électrode à l'eau distillée en vérifiant que la surface de l'électrode est toujours recouverte d'une goutte de liquide dont le rôle est de maintenir la surface de platine à l'abri de l'air,
- immersion de l'électrode dans la solution d'étude préalablement désaérée et en suppression d'argon pendant 3 minutes,

Dans ces conditions, l'électrode est toujours recouverte d'un oxyde formé par la réaction d'oxydation chimique du platine par l'acide nitrique (cf 4.2.1.3) et lors de la variation du potentiel, la réduction de cet oxyde a lieu au potentiel de la vague  $\beta_1$ .

### 4.3 Influence de la vitesse de balayage de potentiel et de l'agitation de la solution

#### 4.3.1 Influence de la vitesse de balayage de potentiel

Pour les différentes vagues mises en jeu lors du processus  $\beta_1$ , l'augmentation de la vitesse de balayage provoque une diminution des densités de courant. En revanche, la variation du potentiel en fonction de ce paramètre est difficile à quantifier car les différentes vagues s'étendent sur un grand domaine de potentiel (cf Figure 34).

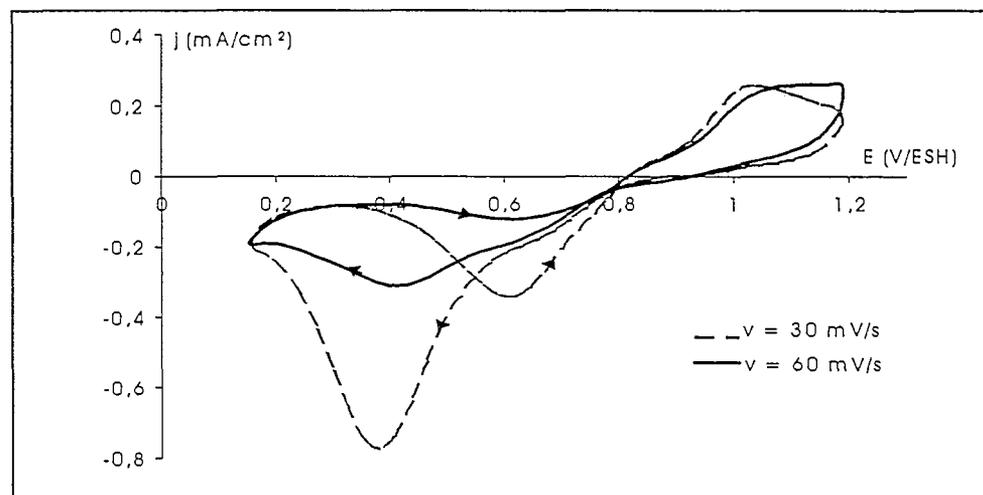


Figure 34 : Influence de la vitesse de balayage sur la morphologie des voltammogrammes, (premier cycle),  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

La décroissance de la densité de courant n'est pas identique pour chacune des vagues. La variation de la densité de courant de pic des vagues  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_5$  en fonction de la vitesse de balayage de potentiel est représentée sur la Figure 35. Lorsque les pics  $\beta_1$  et  $\beta_4$  sont mal définis, notamment aux faibles vitesses de balayage pour le premier, et aux vitesses de balayage élevées pour le second, les densités de courant ont été mesurées aux potentiels respectifs de 0,85 V/ESH et 1,25 V/ESH. La variation du pic  $\beta_4$ , mal défini quelle que soit la vitesse de balayage, n'a pu être étudiée.

Au delà d'une zone limite de vitesse de balayage, les vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ne sont plus observables. L'allure du voltammogramme obtenu est similaire à celui relatif à une solution nitrique de concentration inférieure à la concentration limite ; dans le domaine de potentiel compris entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH, seuls une vague de réduction à 0,8 V/ESH et un plateau d'oxydation situé aux alentours de 1,2 V/ESH sont observés. Le sens de variation de la densité de courant de ces deux vagues est inversé : celle-ci croît en fonction de la vitesse de balayage et cette croissance est linéaire pour la vague de réduction.

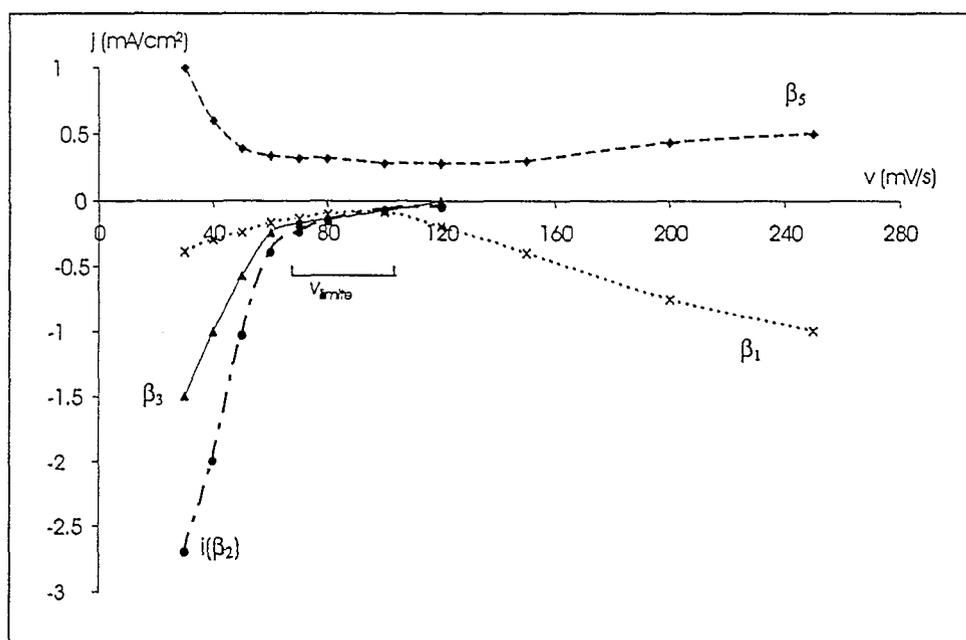


Figure 35 : Variation de la densité de courant des différentes vagues en fonction de la vitesse de balayage de potentiel,  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

La zone limite croît avec la concentration d'acide nitrique. Cette croissance est représentée sur la Figure 36 qui met en évidence le couplage entre les paramètres concentration limite d'acide nitrique et vitesse de balayage.

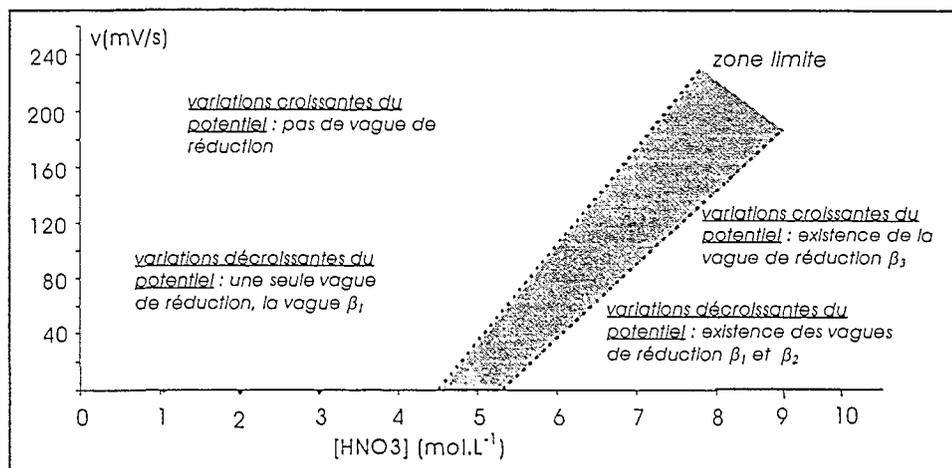


Figure 36 : Vitesse de balayage limite en fonction de la concentration d'acide nitrique,  $T = 23^{\circ}\text{C}$

#### 4.3.2 Influence de l'agitation de la solution

L'agitation de la solution est réalisée par la mise en mouvement de l'électrode à disque tournant et on observe que l'agitation de la solution entraîne une diminution de la densité de courant des différentes vagues de réduction et d'oxydation. Cette diminution est particulièrement marquée pour les vagues  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_5$  (cf Figure 37).

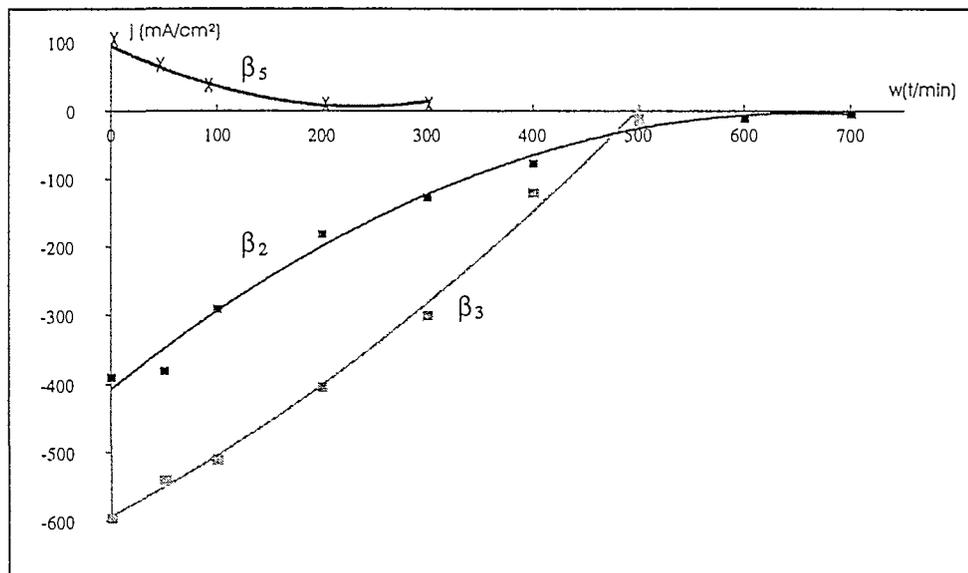


Figure 37 : Influence de l'agitation de la solution sur la densité de courant des vagues  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  des voltampérogrammes, (premier cycle),  $[\text{HNO}_3] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^{\circ}\text{C}$

Lorsque l'agitation est supérieure à une certaine valeur, dénommée agitation limite, les vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$  disparaissent. L'allure du voltammogramme est alors identique à celle obtenue dans une solution

d'acide nitrique de concentration inférieure à la concentration limite. La valeur de l'agitation limite dépend de la concentration d'acide nitrique de la solution.

### 4.3.3 Discussion

Les influences de l'agitation de la solution et de la variation de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes tracés en milieu nitrique ne sont pas en accord avec le comportement habituel obtenu dans le cas d'une étape de transfert de masse et d'une étape de transfert électronique.

Théoriquement, une agitation de la solution doit entraîner une augmentation de la densité de courant des différentes vagues de réduction et d'oxydation observées. En effet, l'agitation améliore le renouvellement à la surface de l'électrode des espèces électroactives consommées lors de la réaction électrochimique.

En milieu nitrique, l'effet inverse étant observé, les espèces électroactives sont donc éloignées du voisinage de l'électrode lorsque la solution est agitée. Ceci met ainsi en évidence que les espèces électroactives sont présentes en moins grande quantité au sein de la solution.

Cette conclusion peut être illustrée par l'hypothèse suivante : les espèces électroactives sont engendrées au voisinage de l'électrode par une réaction chimique, successive à une première réaction électrochimique (cf Figure 38). Le schéma réactionnel est le suivant :

- réaction électrochimique initiale :  $X + n_0 e^- \rightleftharpoons Y$  (a)
- réaction chimique successive :  $Y + S \rightleftharpoons X'$  (b)
- réaction de réduction de  $X'$  :  $X' + n_0' e^- \rightleftharpoons Y'$  (c')

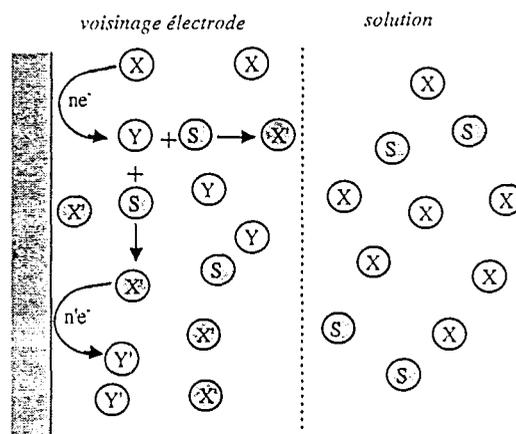


Figure 38 : Existence d'une réaction chimique successive à une réaction électrochimique (mécanisme ECE)

Ce schéma n'est probablement qu'un schéma simplifié du processus réel mis en jeu. Il est en effet possible que la réaction chimique (b) engendre non seulement l'espèce  $X'$  mais également d'autres

espèces électroactives ou que plusieurs réactions électrochimiques ou chimiques successives soient mises en jeu.

Le schéma réactionnel présenté sur la Figure 38 montre que le processus est initié par la réduction de l'espèce X présente dans la solution nitrique. L'espèce S, également présente dans la solution nitrique, joue le rôle de réactif pour la réaction (b).

La variation des densités de courant des différentes vagues lors d'une variation de la vitesse de balayage confirme cette hypothèse.

La densité de courant étant proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive (cf chapitre 3) en milieu nitrique, une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution apparente de la concentration d'espèce électroactive.

Si la cinétique de la réaction (b) est relativement simple, la concentration de X' au voisinage de l'électrode est une fonction croissante du temps. Par conséquent, lorsque la vitesse augmente, la durée de l'expérience diminue et la concentration de X' au voisinage de l'électrode est plus faible.

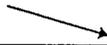
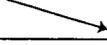
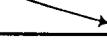
vitesse de balayage	
durée expérience	
densité de courant	
[X] (voisinage électrode)	

Tableau 10 : Variation des densités de courant de pic et de la concentration en espèce électroactive lors d'une augmentation de la vitesse de balayage du potentiel

Lorsque la vitesse de balayage du potentiel de l'électrode est trop élevée, la concentration de X' au voisinage de l'électrode est négligeable. Ceci se manifeste d'une part par une disparition des vagues de réduction correspondant aux réactions  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , et, d'autre part, par l'inversion de la variation en fonction de la vitesse de balayage de la vague de réduction  $\beta_1$  et de la vague d'oxydation  $\beta_4$ .

La densité de courant de la vague  $\beta_1$  est une fonction linéaire de la vitesse de balayage lorsque celle-ci est supérieure à la vitesse de balayage limite. Cette variation est caractéristique de la réduction d'une espèce adsorbée. Il s'agit probablement de la réduction de l'oxyde de platine R(PtO). La densité de courant de la vague d'oxydation  $\beta_4$  croît certainement linéairement en fonction de la vitesse de balayage de potentiel. Néanmoins, ceci n'a pu être mis en évidence car cette vague est mal définie, (il s'agit plutôt d'un plateau), et il est difficile de mesurer exactement la densité de courant de pic.

Ces observations montrent que la vague de réduction de l'espèce X est peu visible sur les voltampérogrammes. La concentration de cette espèce dans la solution est donc

vraisemblablement très faible. Cette hypothèse est confirmée par l'apparente stabilité des densités de courant pour une agitation de la solution supérieure à l'agitation limite. Par conséquent, il est très difficile de localiser le potentiel auquel l'espèce X est réduite.

Ainsi, les phénomènes observés lors du processus  $\beta$  pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à la concentration limite sont essentiellement liés à l'existence de la réaction chimique couplée (b) et en particulier à la présence de l'espèce X' au voisinage de l'électrode. Le comportement similaire des vagues  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_4$  vis à vis de la vitesse de balayage, de l'agitation de la solution et de la concentration en acide nitrique montre que la concentration des espèces électroactives responsables de ces vagues est proportionnelle à la concentration de X'.

Des études complémentaires sont nécessaires pour établir les relations qui existent entre ces différentes vagues de réduction et d'oxydation et pour caractériser les espèces électroactives effectivement mises en jeu.

#### ***4.4 Etude de cycles successifs de balayage de potentiel***

##### **4.4.1 Résultats expérimentaux**

La stabilité des cycles successifs de balayage de potentiel dépend de la concentration d'acide nitrique et pour les solutions de concentration inférieure à la concentration limite, l'allure des voltampérogrammes n'est pas nettement modifiée d'un cycle à l'autre.

Lorsque la concentration d'acide nitrique augmente et se situe aux alentours de  $5,5 \text{ mol.L}^{-1}$  une légère croissance de la densité de courant des vagues mises en jeu lors du processus  $\beta$  est observée entre plusieurs cycles successifs. On observe en effet une faible croissance de la vague  $\beta_1$  et des vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$ . Au bout d'un certain nombre de cycles, un léger épaulement apparaît au potentiel de la vague  $\beta_2$  ainsi qu'au potentiel de la vague  $\beta_3$ . Les vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$  se dessinent de plus en plus nettement lorsque des cycles continuent à être effectués avec la même solution.

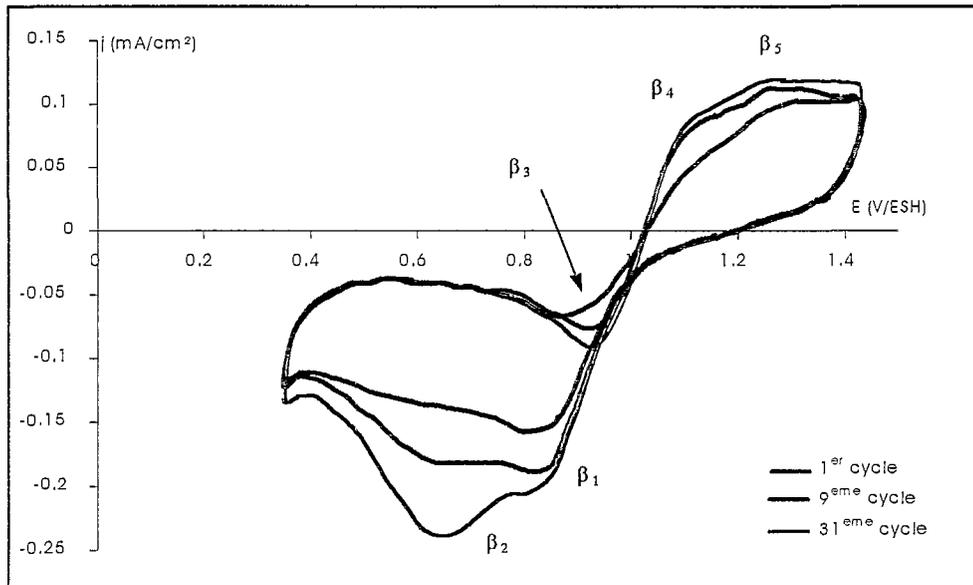


Figure 39 : Voltammogrammes successifs effectués pour  $[\text{HNO}_3] 5,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Le nombre de cycles nécessaires pour observer l'apparition des vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$  diminue lorsque la concentration d'acide nitrique augmente. Ainsi, à partir d'une certaine concentration proche de la concentration limite, on peut voir apparaître la vague  $\beta_2$  et la vague  $\beta_3$  au deuxième cycle alors que celles-ci n'étaient pas visibles lors du premier cycle.

La Figure 40 présentée ci-après montre bien l'évolution de ces deux vagues ainsi que de la vague  $\beta_5$  entre deux cycles.

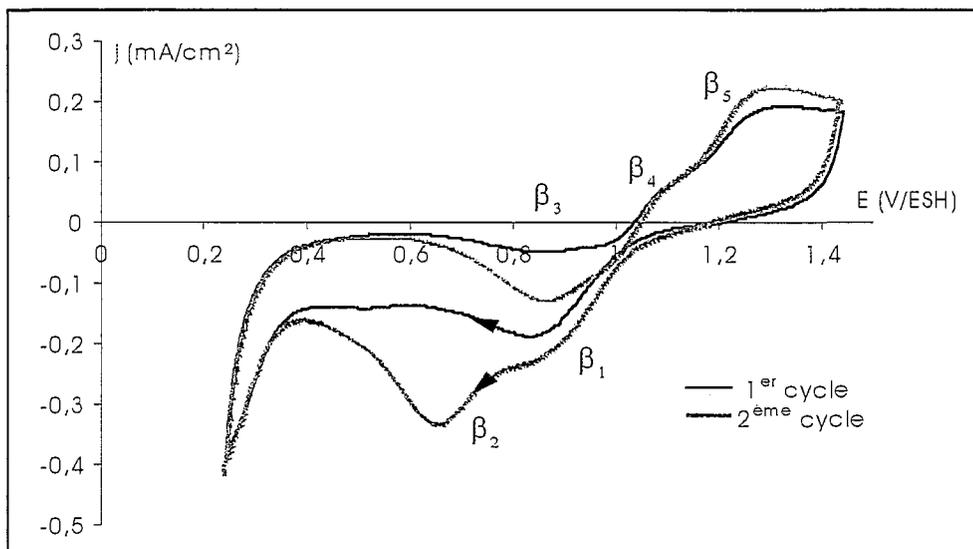


Figure 40.a : Voltampérommes successifs pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (premier et deuxième cycle),  $T = 23^\circ\text{C}$

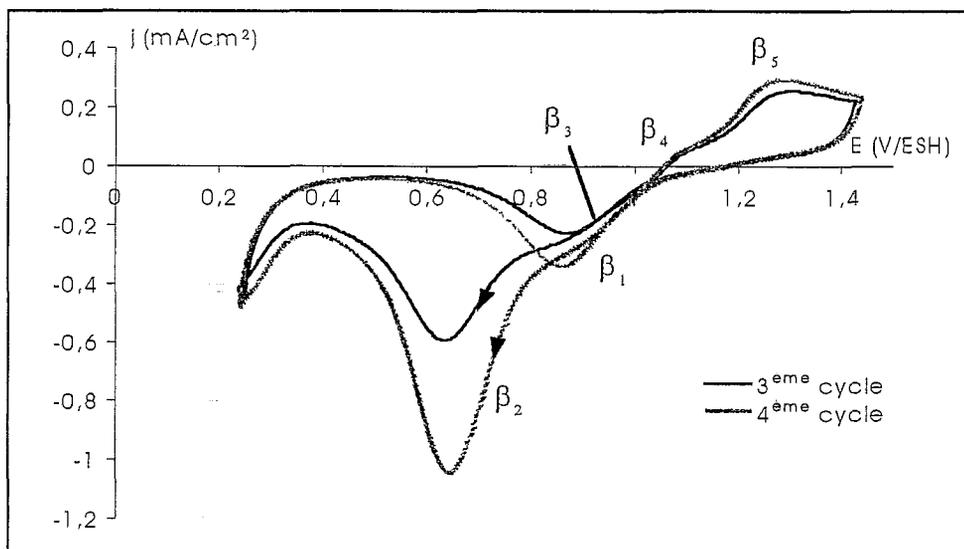


Figure 40.b : Voltampérogrammes successifs pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (troisième et quatrième cycle),  $T = 23^\circ\text{C}$

Ce phénomène s'accroît fortement pour une concentration d'acide nitrique supérieure à  $7 \text{ mol.L}^{-1}$ , et on peut même observer une augmentation de la densité de courant d'un facteur 100 entre le premier et le deuxième cycle (cf Figure 41).

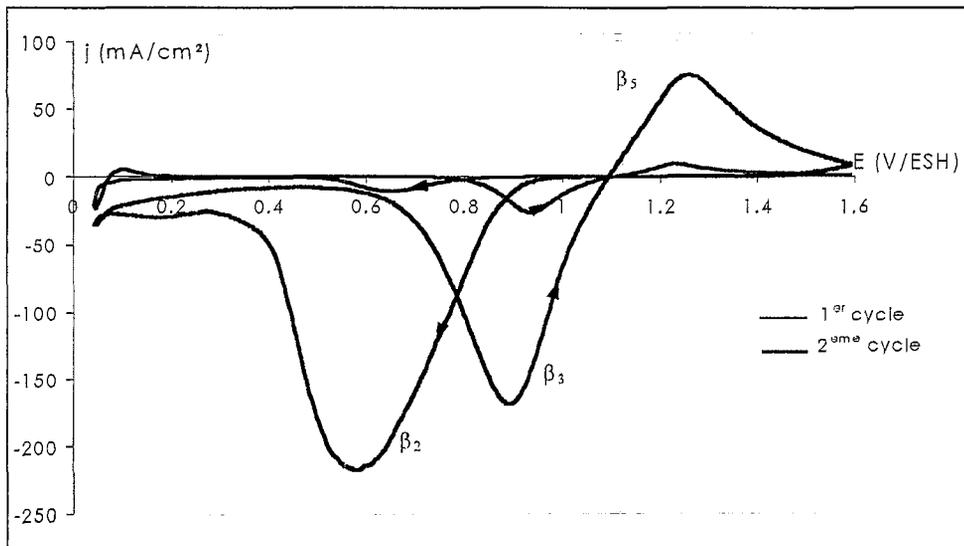


Figure 41 : Croissance de la densité de courant entre le premier cycle et le deuxième cycle pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 7 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Lorsque la densité de courant est trop importante, des bulles de gaz apparaissent à la surface de l'électrode et il apparaît un phénomène de « saturation » de l'électrode déjà mis en évidence lors de l'étude de voltampérogrammes tracés pour des solutions nitriques de concentration supérieure à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$ . Par la suite, les cycles successifs effectués sont apparemment stables. Pour la même

raison on n'observe pratiquement pas de modification d'un cycle à l'autre pour des voltampérogrammes tracés pour des solutions de  $\text{HNO}_3$  de concentration supérieure à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$

Ces différentes courbes (cf § 4.1 et § 4.3) mettent en évidence que les densités de courant des vagues  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_4$  varient beaucoup plus rapidement que les densités de courant des autres vagues en fonction du nombre de cycles.

#### 4.4.1 Conclusion

Les phénomènes constatés lorsque plusieurs cycles de potentiel sont effectués en milieu nitrique sont comparables à ceux observés lorsque la concentration d'acide nitrique augmente ou lorsque la vitesse de balayage de potentiel diminue (cf §4.1 et 4.3). Cette observation montre que la solution au voisinage de l'électrode s'enrichit en espèces électroactives d'un cycle à l'autre. L'importance de l'espèce  $X'$ , engendrée par une réaction chimique couplée dont l'existence a été mise en évidence lors des paragraphes précédents permet d'expliquer ce phénomène.

En effet, la concentration de  $X'$  dépend de l'avancement de la réaction chimique couplée :



Ce degré d'avancement est fonction de la durée de l'expérience, et tant que celle-ci est trop courte, les vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$  n'apparaissent pas sur les voltampérogrammes.

La durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction (b) soit suffisant est fonction de la concentration d'acide nitrique. Elle est équivalente à plusieurs cycles ou à un seul cycle lorsque la solution possède une concentration d'acide nitrique supérieure à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  pour une vitesse de balayage égale à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Cette influence de la concentration montre que la vitesse de la réaction (b) augmente avec la concentration d'acide nitrique.

### 4.5 Etudes chronoampérométriques

#### 4.5.1 Observations dans le cas d'une microélectrolyse classique

La chronoampérométrie consiste à étudier l'évolution de l'intensité du courant lorsque le potentiel de la cathode est maintenu à une valeur fixe. Pour cette étude, le potentiel est brutalement porté d'une valeur égale au potentiel d'abandon à une valeur où une réaction électrochimique se produit.

Les différentes valeurs de potentiel choisies résultent des observations effectuées en voltampérométrie. Elles sont généralement comprises entre le potentiel d'abandon et  $0,5 \text{ V/ESH}$ . En effet, dans ce domaine de potentiel, quelle que soit la concentration d'acide nitrique, des processus

de transferts électroniques responsables des vagues  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ont lieu, qu'il s'agisse de la réduction de l'oxyde de platine,  $R(\text{PtO})$ , ou de la réduction des espèces  $X$  ou  $X'$  (cf § 4.3 et 4.4).

Par conséquent, lorsque le potentiel est brutalement amené à une valeur inférieure au potentiel d'abandon, l'existence d'un transfert électronique se traduit par la brusque apparition d'un courant de réduction (cf Figure 42).

La solution n'étant pas agitée, la concentration d'espèce électroactive au voisinage de l'électrode ou adsorbée à sa surface diminue. Il en résulte une décroissance au cours du temps, en valeur absolue, de la densité de courant échangée (cf paragraphe 3.2.1.4, figure 13). Afin de simplifier la présentation des phénomènes observés, cette phase de décroissance a été dénommée "première phase".

Lorsqu'au voisinage de l'électrode la concentration en espèce électroactive s'annule, le courant se stabilise à une valeur résiduelle pratiquement nulle. Il s'agit de la "deuxième phase".

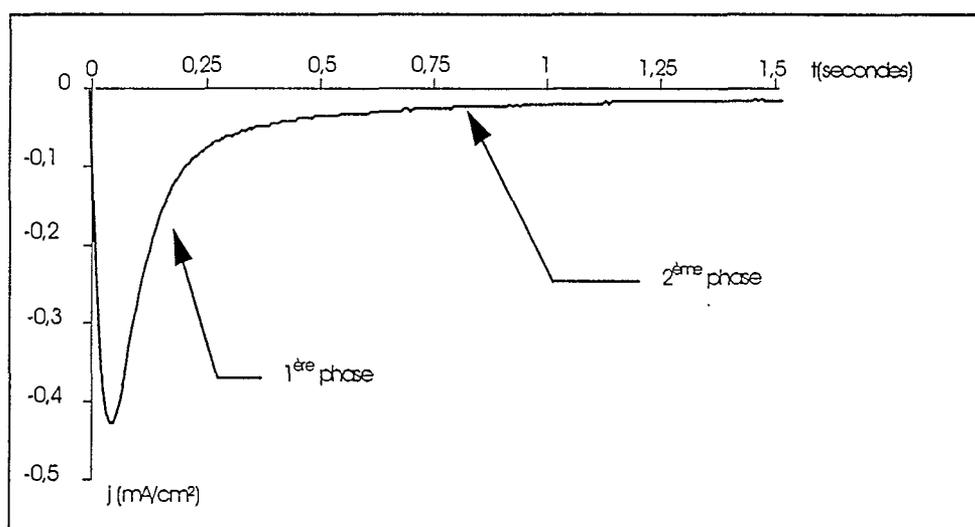


Figure 42 : Agrandissement de la Figure 43, chronoampéromètre tracé pour  $\text{HNO}_3$  6,3 mol.L<sup>-1</sup>,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premières secondes)

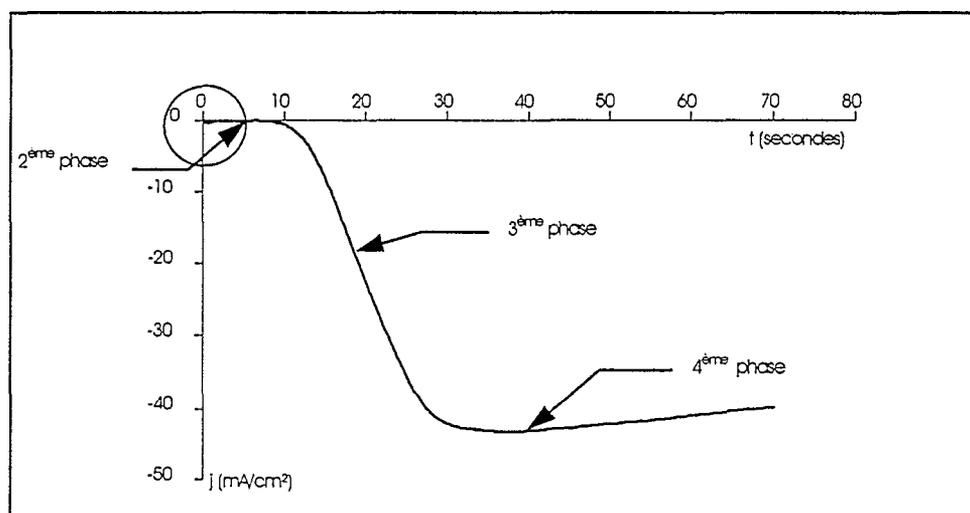


Figure 43 : Chronoampéromètre obtenu pour  $\text{HNO}_3$  6,3 mol.L<sup>-1</sup>,  $E = 0,8 \text{ V/ESH}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Ces deux premières phases, représentées sur la Figure 42 correspondent à l'allure classique d'un chronoampéromètre.

La durée de la deuxième phase est quasi infinie pour des solutions d'acide nitrique de concentration inférieure à la concentration limite. En revanche, celle-ci a une valeur finie pour les solutions de concentration supérieure à la concentration limite et une troisième phase correspondant à l'apparition d'un courant de réduction apparaît.

A l'issue de la troisième phase, le courant prend une valeur pratiquement stable très élevée en valeur absolue, qui correspond à la quatrième phase (cf Figure 43).

La Figure 42 représente un agrandissement de la Figure 43 pour les deux premières secondes de la chronoampérométrie.

La durée de la deuxième phase dépend de la concentration en acide nitrique et de la valeur du potentiel. La variation de cette durée en fonction du potentiel imposé à l'électrode est représentée qualitativement sur la Figure 44.

Aucune corrélation n'a pu être établie entre le potentiel imposé et la valeur de la densité de courant atteinte lors de la quatrième phase. De plus, celle-ci n'est pas répétable pour deux expériences identiques (cf Figure 45).

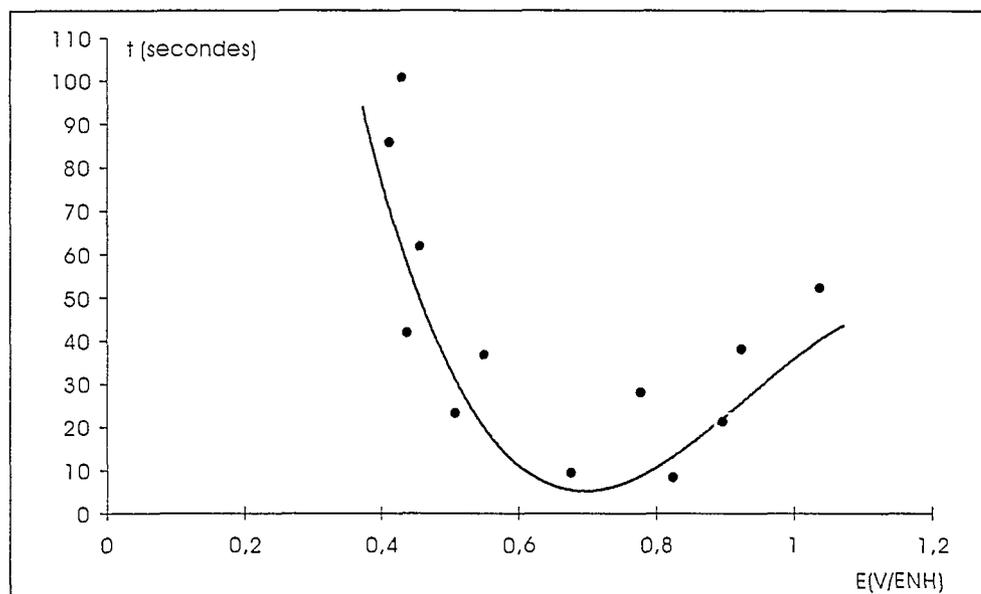


Figure 44 : Variation de la durée de la deuxième phase en fonction du potentiel,  
[HNO<sub>3</sub>] = 6,3 mol.L<sup>-1</sup>, T = 23°C

Une augmentation de la concentration d'acide nitrique entraîne une augmentation, en valeur absolue, de la valeur de la densité de courant. Celle-ci atteint cependant une valeur limite, voisine

de 300 mA/cm<sup>2</sup>, en raison de phénomènes de "saturation" causés par la présence de microbulles de gaz à la surface de l'électrode (cf § 4.1).

Lorsque la durée de l'expérience est suffisamment longue, on observe des oscillations irrégulières de la densité de courant autour d'une valeur moyenne légèrement décroissante en valeur absolue (cf Figure 45). La valeur de la densité de courant lors de la quatrième phase dépend probablement de la convection naturelle mal maîtrisée dans les expériences.

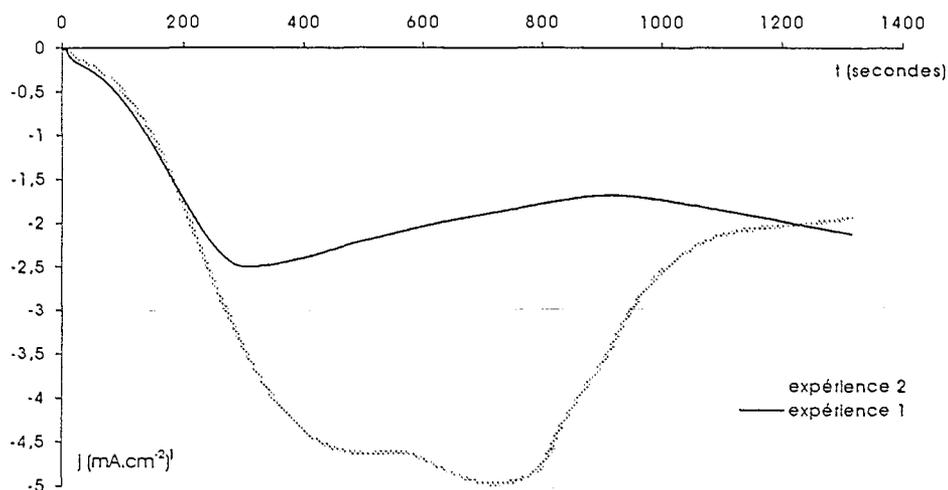


Figure 45 : Chronoampérométries effectuées à 0,77 V/ESH pour HNO<sub>3</sub> 5,9 mol.L<sup>-1</sup>. T = 23°C (Les expériences 1 et 2 ont été réalisées dans des conditions apparemment identiques)

Une agitation de la solution par la mise en mouvement de l'électrode à disque tournant au cours de la quatrième phase entraîne une disparition totale du courant de réduction. Lorsque l'agitation cesse, la densité de courant croît à nouveau en valeur absolue (cf Figure 45).

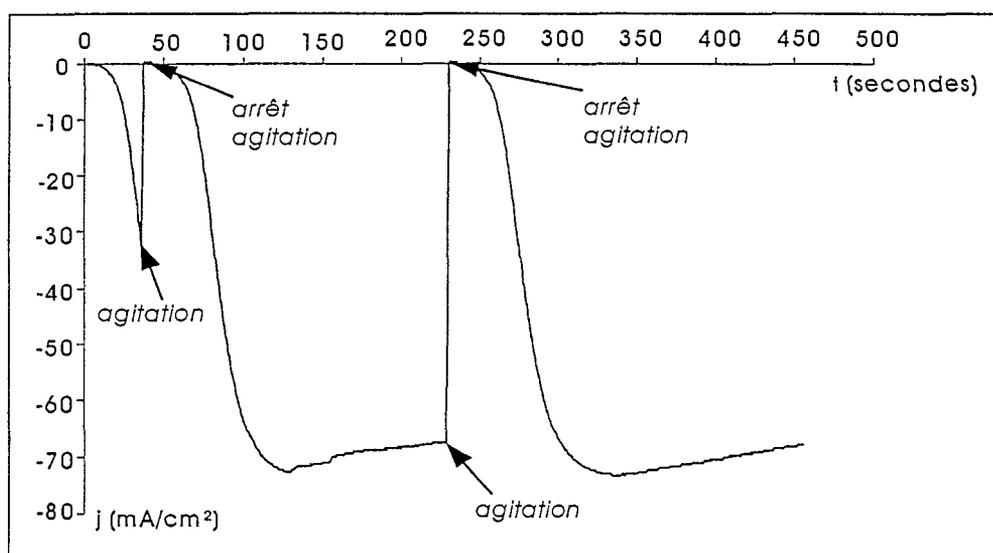


Figure 46 : Effet de l'agitation sur la quatrième phase d'un chronoampéromogramme tracé pour HNO<sub>3</sub> = 6,5 mol.L<sup>-1</sup>, E = 0,8 V/ESH, T = 23°C

### 4.5.2 Discussion

Les observations des études de chronoampérométrie rejoignent les résultats de voltampérométrie quant à l'existence d'une concentration limite d'acide nitrique. Au dessus de cette concentration, les chronoampérogrammes obtenus n'ont pas une allure classique : la deuxième phase, pendant laquelle la densité de courant résiduelle est pratiquement nulle, a une durée finie et est suivie d'une troisième phase où un nouveau courant de réduction apparaît.

La durée de la deuxième phase est suffisamment courte (cf Figure 44) pour que la densité de courant due à l'apport par diffusion ou par convection des espèces électroactives du sein de la solution vers la surface de l'électrode soit négligeable devant la densité de courant atteinte lors de la troisième phase. Par conséquent, cette densité de courant correspond à la réduction d'une espèce qui se trouve présente au voisinage de l'électrode uniquement à l'issue des phases 1 et 2.

Cette observation confirme l'hypothèse faite aux paragraphes 4.3 et 4.4 concernant l'existence d'une réaction chimique couplée à une réaction électrochimique entre 0,5 V/ESH et 1 V/ESH se produisant lors de la phase 1.

Le Tableau 11 montre que l'existence de la réaction électrochimique responsable de la vague  $\beta_1$  lors de la phase 1 est la condition nécessaire pour que la troisième phase d'évolution de la densité du courant soit observée sur les chronoampérogrammes tracés pour le milieu nitrique.

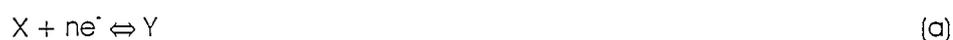
Cette troisième phase matérialise l'existence de la réaction chimique couplée et confirme l'hypothèse que la réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique qui se produit lors de la vague  $\beta_1$ .

	$[\text{HNO}_3] < C_{\text{limite}}$	$[\text{HNO}_3] > C_{\text{limite}}$	
	$E < E_{\text{ab}}$	$0,8 \text{ V/ESH} < E < E_{\text{ab}}$	$E < 0,8 \text{ V/ESH}$
Réactions électrochimiques lors de la phase 1	R(PtO)	R(PtO), $\beta_1$	R(PtO), $\beta_1$ , $\beta_2$
Observation 3 <sup>ème</sup> phase	non	oui	oui

Tableau 11 : Conditions de potentiel et de concentration pour lesquelles la troisième phase est observée

Le mécanisme réactionnel qui a lieu en milieu nitrique lorsque le potentiel est brutalement porté à un potentiel auquel la réaction électrochimique (a) se produit est donc le suivant :

L'espèce X présente au voisinage immédiat de l'électrode est réduite selon :



Parallèlement à cette réaction, l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode est également réduit :



Sous l'influence de ces deux réactions électrochimiques, la concentration de X au voisinage de l'électrode et de O adsorbé décroît et entraîne une diminution du courant de réduction. La densité de courant échangée lors de ces deux réactions électrochimiques se matérialise sur le chronoampérogramme par la phase 1.

Lorsque la concentration de X et de O<sub>adsorbé</sub> est très faible, le courant de réduction est pratiquement nul. Il s'agit de la phase 2.

Consécutivement à la réaction (a), le composé Y réagit selon la réaction (b) pour engendrer une espèce électroactive X' :

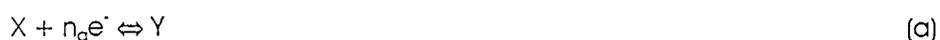


La durée de la deuxième phase, pendant laquelle aucune réaction électrochimique ne se produit, correspond au temps nécessaire pour que le degré d'avancement de cette réaction soit suffisant. Lorsque la quantité de X' produite est suffisante, il se produit la réaction (c) responsable de la croissance, en valeur absolue, de l'intensité lors de la troisième phase :



Un tel mécanisme réactionnel ne peut cependant pas expliquer la forte croissance, en valeur absolue, lors de la troisième phase ni la densité de courant très importante et quasiment stable atteinte lors de la quatrième phase. Seul un phénomène catalytique, dont l'existence a déjà été envisagée au paragraphe 4.4 peut être à l'origine de ces observations.

La réaction chimique couplée est donc vraisemblablement une réaction catalytique et les espèces X et X' d'une part et Y et Y' d'autre part sont identiques. On peut donc présumer qu'à l'issue de la deuxième phase, le processus réactionnel est le suivant :



Ce système de réactions correspond en fait à la réduction indirecte de S par le composé Y.

Une très légère agitation de la solution au voisinage de l'électrode entraîne une disparition du courant de réduction, que ce soit lors de la troisième phase, ou lors de la quatrième phase (cf Figure 46). Ce comportement, en désaccord avec le comportement classique, déjà observé lors d'expériences de voltampérométrie cyclique, est attribué à l'éloignement de l'espèce électroactive du voisinage de l'électrode lorsque la solution est agitée.

Les conclusions précédentes ayant mis en évidence que cette espèce électroactive est le composé X, il apparaît donc qu'il se trouve en plus grande quantité au voisinage de l'électrode qu'au sein de la solution. Ceci permet donc de conclure que la stoechiométrie de la réaction (b) est supérieure à 1 en ce qui concerne la production de X et le bilan des réactions (a) + (b) est :



La concentration de X au voisinage de l'électrode ne cesse donc d'augmenter lorsque le système de réaction (a) + (b) est amorcé. Ceci permet d'expliquer la forte croissance de la densité de courant lors de la troisième phase.

Les différents facteurs susceptibles de limiter cette densité de courant sont la cinétique des réactions (a) et (b) et la concentration de S au voisinage de l'électrode.

Le tableau suivant représente le nombre de coulombs échangés entre l'électrode et la solution à différents stades d'une chronoampérométrie effectuée pour  $\text{HNO}_3$   $6,3 \text{ mol.L}^{-1}$  (cf Figure 43). Cette quantité de coulombs est convertie en nombre de moles. Les calculs ont été effectués avec des valeurs de  $n_a$  égales à 1 ou 2.

	Fin de la phase 1 (t = 1 s)		Fin de la phase 3 (t = 30 s)		Phase 4 (t = 50 s)		Phase 4 (t = 70 s)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Coulomb	$-9,3 \cdot 10^{-6} \text{ C}$		$-0,014 \text{ C}$		$-0,04 \text{ C}$		$-0,066 \text{ C}$	
Nombre de moles électrolysées	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$

Tableau 12 : Quantité d'électricité échangée à différents stades de la chronoampérométrie

On peut supposer que, lors des phases 3 et 4, l'espèce électrolysée est l'acide nitrique car il s'agit de la seule espèce présente dans la solution en aussi grande quantité. La solution étudiée contient en effet :

- $0,36$  mole d'acide nitrique ( $60 \text{ cm}^3$ ,  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  d' $\text{HNO}_3$ ),
- au plus  $6 \cdot 10^{-8}$  mole d'acide nitreux si l'on suppose la concentration d'acide nitreux égale à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (cf paragraphe 4.2).

Par conséquent, on peut en déduire que l'acide nitrique est réduit indirectement lors du système catalytique ((a) + (b)).

La quatrième phase correspond à une phase stationnaire où s'équilibrent les différents processus mis en jeu, c'est à dire la réaction électrochimique (a), la réaction chimique (b), le transport d' $\text{HNO}_3$  du sein de la solution vers la surface de l'électrode et le transport de X du voisinage de l'électrode vers le

sein de la solution. Les légères "oscillations" ainsi que la non répétabilité de la densité de courant lors de la quatrième phase sont certainement dues à la difficulté de maîtriser la convection naturelle dans ce système.

La deuxième phase, au cours de laquelle le courant échangé est pratiquement nul, est assimilable à un temps d'induction du processus catalytique composé des réactions (a) et (b).

La durée du temps d'induction dépend de la concentration d'acide nitrique et de la valeur du potentiel imposé (cf Figure 44). On constate notamment une augmentation de sa durée lorsque le potentiel est porté à une valeur à laquelle la réaction  $\beta_2$  a également lieu. Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans ce cas, le composé Y est à la fois engagé dans la réaction chimique (b) et dans la réaction électrochimique (c) :



La durée de la deuxième phase caractérise la cinétique de la réaction (b) : plus la réaction (b) est rapide, plus le temps nécessaire pour que le degré d'avancement de cette réaction soit suffisant est court. Par conséquent, si l'on suppose que la cinétique de la réaction chimique (b) obéit à une loi simple de type  $v = k [B]^\alpha [S]^\beta$  avec  $\alpha, \beta > 0$ , la variation de la durée de la deuxième phase, représentée sur la Figure 44, est due à la présence, en plus ou moins grande quantité, de Y au voisinage de l'électrode. Cette quantité dépend de la cinétique respective des réactions (a), (b) et (c).

Le tableau suivant représente de façon schématique la variation de la cinétique des réactions (a), (b) et (c) et permet de caractériser l'étape conditionnant le temps d'induction en fonction du potentiel.

	0,6 V/ENH	0,8 V/ENH	$E_{ab}$	
	augmentation	constante	diminution	variation de $t_2$
	très rapide	très rapide	augmentation	vitesse de (a)
	diminution	constante	augmentation	vitesse de (b)
	augmentation	nulle	nulle	vitesse de (c)
vitesse respective de la réaction (b) devant la vitesse de la réaction (c)	cinétique de la réaction (b)	vitesse de formation de Y par la réaction (a)	étape limitante	

Tableau 13 : Etape limitante en fonction du potentiel

## 4.6 Etudes de macroélectrolyse avec une cellule de type "couche mince"

L'objectif des expériences de macroélectrolyse présentées ci-après est de confirmer les conclusions précédentes quant à l'existence d'une réaction chimique couplée et catalytique lors du processus  $\beta$  mis en jeu en milieu nitrique. De plus, lors des expériences menées en configuration "couche mince", la convection naturelle, susceptible de jouer un rôle important sur les phénomènes électrochimiques observés (cf 4.6.2), est éliminée.

La cellule utilisée pour ces expériences est celle décrite au chapitre 3.

Sauf mention contraire, préalablement à chaque expérience, l'électrode subit un prétraitement identique à celui présenté § 4.2.3 mis à part que, pour des raisons techniques dues à la durée de la réalisation de la couche mince, l'électrode est immergée dans la solution pendant une durée comprise entre 5 et 10 minutes avant que le potentiel ne soit imposé.

On peut supposer que les conséquences de cette modification du prétraitement de l'électrode sont négligeables dans la mesure où le système électrode de platine - solution nitrique est équilibré après une durée d'immersion de l'électrode égale à 2 minutes (cf § 4.2.1.2).

### 4.6.1 Expériences de voltampérométrie

Ces expériences ont été effectuées pour des solutions nitriques de différentes concentrations. Cependant, il apparaît de fortes perturbations sur les voltampérogrammes tracés pour des solutions nitriques de concentration supérieure à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  (cf Figure 47 et Figure 48). Ces perturbations ont été attribuées à la formation de microbulles de gaz lors des variations décroissantes du potentiel. La présence de ces bulles de gaz est à éviter car elles peuvent "casser" la couche mince en créant une légère surpression dans le volume de liquide emprisonné.

Bien qu'aucune donnée quantitative ne puisse être tirée des voltampérogrammes présentés sur les Figure 47 et Figure 48, on peut cependant remarquer que plusieurs vagues de réduction et d'oxydation sont observées entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH.

Ainsi, lors des variations décroissantes du potentiel, on distingue une première vague de réduction assez large et comprise entre 1 V/ESH et 0,8 V/ESH. Il s'agit probablement de la vague  $\beta_1$ . Cette vague est suivie d'un épaulement et on peut supposer qu'il s'agit d'une esquisse de la vague  $\beta_2$ .

Lors des variations croissantes du potentiel, la densité de courant reste légèrement négative et on observe la vague de réduction  $\beta_3$  entre 0,9 V/ESH et 1V/ESH. Cette vague est suivie des vagues

d'oxydation  $\beta_4$ , et  $\beta_5$ . On remarque que la densité de courant de la vague  $\beta_4$  est supérieure à celle de la vague  $\beta_5$ , ce qui n'est pas le cas en voltampérométrie classique.

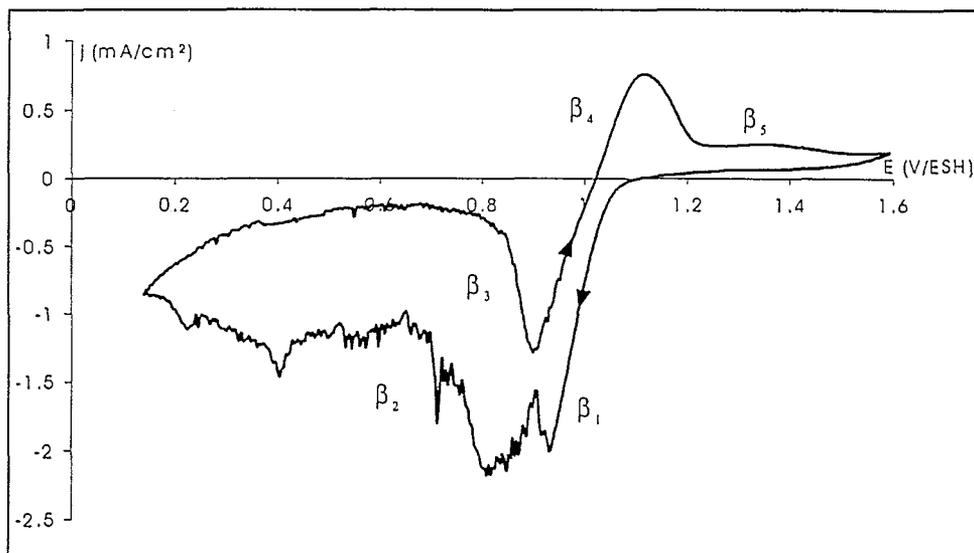


Figure 47 : Voltampérogramme obtenu dans le cas d'une configuration "couche mince"  
 $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

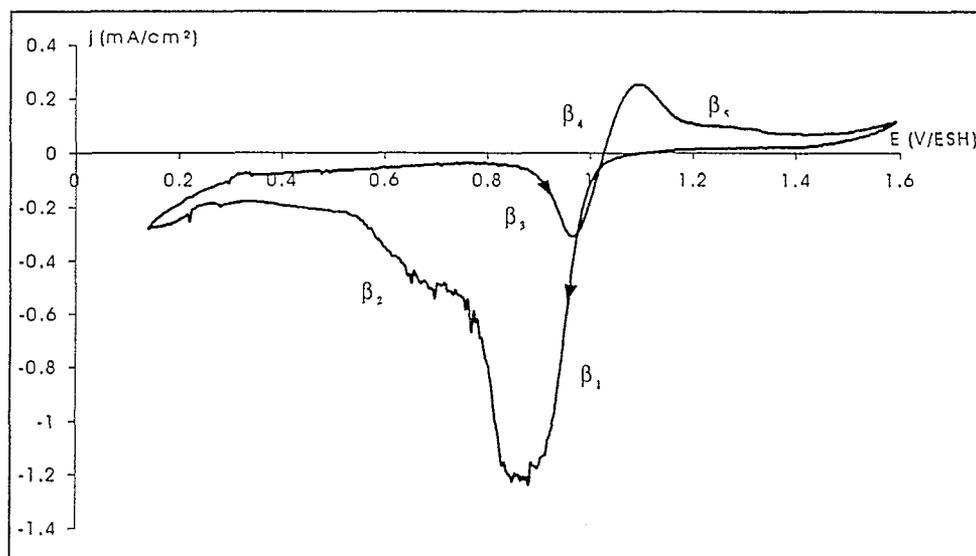


Figure 48 : Voltampérogramme obtenu en configuration couche mince ,  $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$  ,  
 $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Afin d'éliminer les interactions liées à la présence de bulles de gaz sur l'électrode, les voltampérométries ont été effectuées pour des solutions de concentration inférieure à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . On constate que, lorsque la concentration d'acide nitrique de la solution étudiée devient plus faible, il est nécessaire de diminuer la vitesse de balayage de potentiel pour pouvoir observer les différentes vagues du processus  $\beta$ .

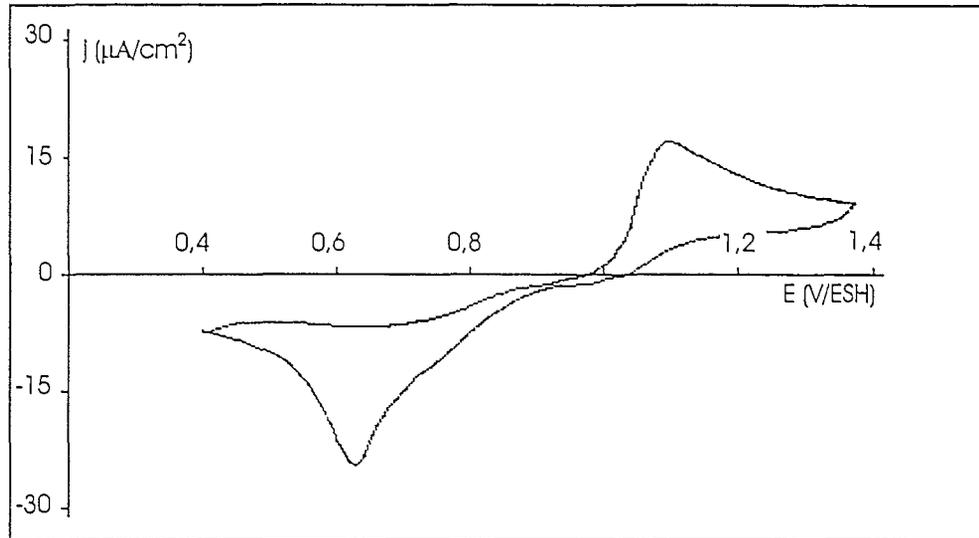


Figure 49 : Voltampérométrie obtenue en configuration couche mince ,  
 $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

Cependant, lorsque la vitesse de balayage est trop faible, des phénomènes supplémentaires sont observés : les vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  semblent confondues et les densités de courant de ces deux vagues et de  $\beta_3$  oscillent. Ces oscillations s'accroissent lorsque la vitesse de balayage diminue (cf Figure 50 et Figure 51).

Par ailleurs on constate que les vagues d'oxydation, (vagues  $\beta_4$  et  $\beta_5$ ) disparaissent lorsque la vitesse de balayage de potentiel diminue.

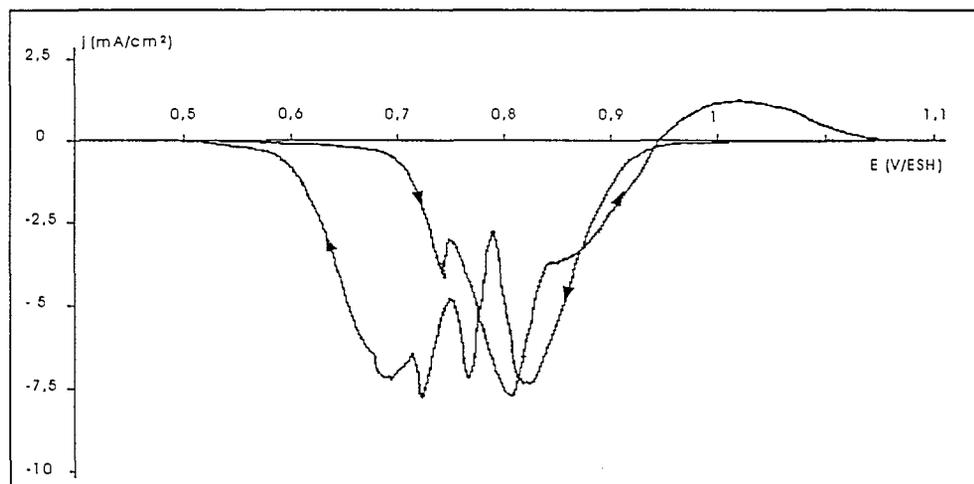


Figure 50 : Voltampérométrie obtenue en configuration couche mince ,  
 $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$

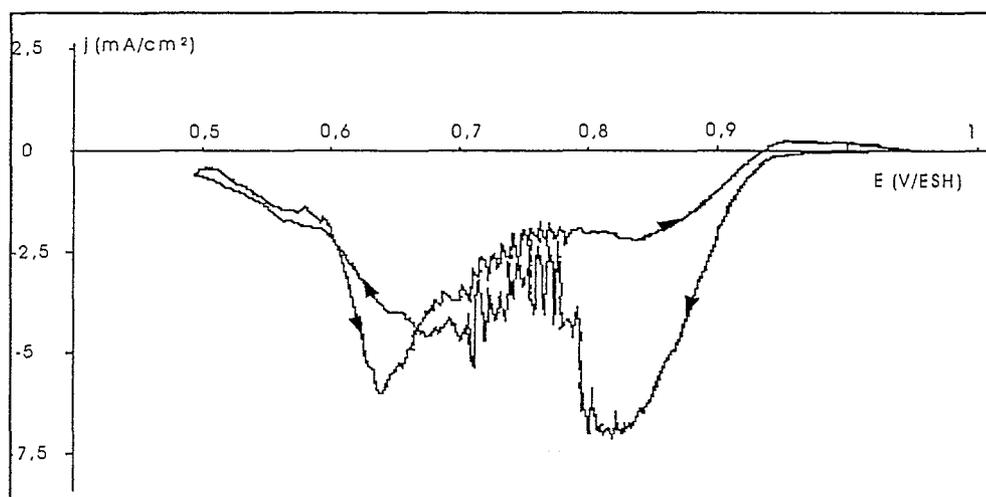


Figure 51: Voltampérométrie obtenue en configuration couche mince ,  
 $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

#### 4.6.2 Expériences de chronoampérométrie

Les expériences de chronoampérométrie ont uniquement été réalisées dans le domaine de potentiel dans lequel le processus  $\beta$  est observé. Le but de ces expériences était d'approfondir les résultats observés précédemment ainsi que ceux obtenus lors des chronoampérométries réalisées en configuration classique (cf §4.5), notamment en ce qui concerne la quatrième phase d'évolution de l'intensité en l'absence de toute convection naturelle.

L'étude de la première et de la deuxième phase d'évolution de la densité de courant ne présentant pas d'intérêt particulier dans le cas d'une cellule de type couche mince, les chronoampérométries n'ont pas été réalisées selon la même procédure que celle décrite au paragraphe précédent. En effet, au lieu de porter brutalement le potentiel d'une valeur d'équilibre à une valeur où un processus électrochimique a lieu, nous avons fait varier linéairement celui-ci de la valeur d'équilibre jusqu'à la valeur désirée pour la chronoampérométrie (cf Figure 52). La vitesse de variation linéaire est égale à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Le temps initial mentionné sur la Figure 52 correspond au temps à partir duquel le potentiel est stabilisé à une valeur fixe. Seule l'évolution de l'intensité à partir du temps initial est prise en compte par la suite. Pour les raisons évoquées au paragraphe précédent les solutions étudiées sont des solutions de concentration égale à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

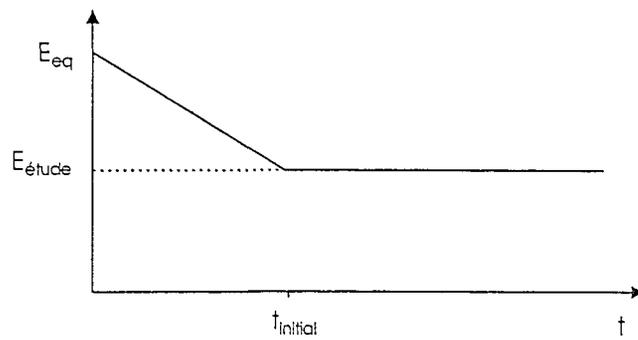


Figure 52 : Evolution du potentiel lors d'une chronoampérométrie effectuée dans une cellule type "couche mince"

Quelle que soit la valeur du potentiel pris par la cathode, la valeur de la densité du courant reste pratiquement stable au cours du temps (cf Figure 53). Pour certaines valeurs du potentiel, des oscillations régulières sont observées autour de cette valeur stable (Figure 54).

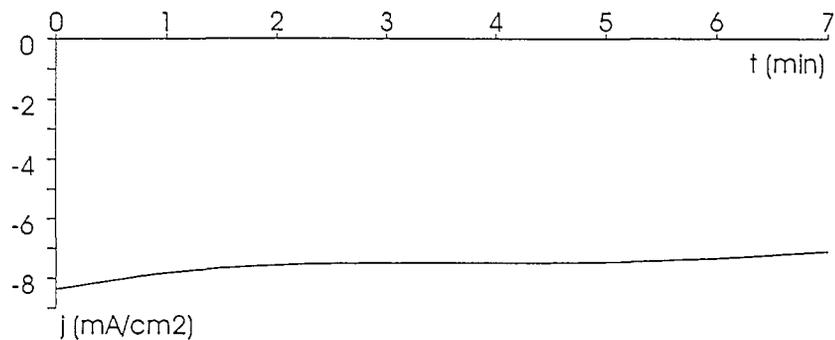


Figure 53 : Chronoampérogramme obtenu pour une solution d'acide nitrique 2,5 mol.L<sup>-1</sup>, avec une cellule de type couche mince ( $E = 0,9$  V/ESH)

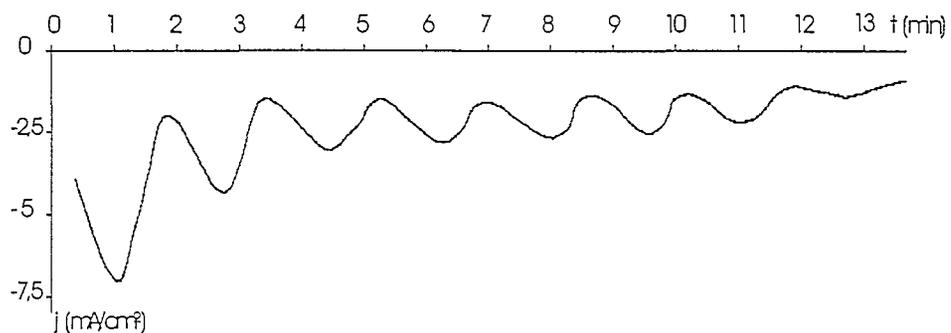


Figure 54 : Chronoampérogramme obtenu pour une solution d'acide nitrique 2,5 mol.L<sup>-1</sup>, avec une cellule de type couche mince ( $E = 0,75$  V/ESH)

### 4.6.3 Discussion

Les différentes courbes présentées ci-dessus ne peuvent être exploitées de façon quantitative car le volume de la couche mince n'est pas connu. Il aurait en effet fallu ajouter une quantité connue de "traceur" à la solution qui soit électroactif uniquement entre 0,3 et 0,4 V/ESH (cf chapitre 3).

Cependant, malgré leur aspect qualitatif, ces expériences menées en configuration couche mince confirment la complexité du mécanisme du processus  $\beta$  mis en jeu en milieu nitrique entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH. En effet, l'intérêt de la couche mince réside dans le fait que la totalité des espèces électroactives présentes dans la solution sont électrolysées que ce soit lors d'une chronoampérométrie<sup>1</sup> ou lors d'une voltampérométrie. Par conséquent, l'allure des courbes obtenues lors des différentes expériences menées en configuration couche mince confirme que les réactions électrochimiques mises en jeu ne sont pas simples.

D'une part, l'existence d'une vague de réduction lors des variations croissantes du potentiel pour  $E > 0,7$  V/ESH met en évidence que, pour ce potentiel une espèce réductible est à nouveau présente au voisinage de l'électrode. D'autre part, la diminution très lente de la densité de courant lorsque le potentiel est fixé à une valeur donnée permet de supposer que l'espèce réductible est sans cesse régénérée au voisinage de l'électrode.

Les phénomènes observés lors des expériences menées en configuration couche mince permettent de confirmer que le mécanisme de réduction de l'acide nitrique établi aux paragraphes précédents. Celui-ci est composé d'une réaction électrochimique couplée à une réaction chimique catalytique suivie d'une réaction électrochimique.

Ainsi, lors des variations décroissantes du potentiel on peut supposer que la densité de courant de réduction observée est due à la réduction de l'espèce X :



L'espèce X est régénérée à la surface de l'électrode par la réaction chimique de réduction de l'acide nitrique :



L'ensemble des réactions (a) + (b) est responsable de la quasi-stabilité de la densité de courant lorsque le potentiel prend une valeur fixe. On peut cependant supposer qu'un autre phénomène est

---

<sup>1</sup> D'après Bard [81], lorsqu'un échelon de potentiel est imposé dans une zone où la réaction  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  est très rapide (concentration en O à la surface de l'électrode nulle), l'électrolyse est complète à 99% en moins de 0,1 seconde (épaisseur de la couche mince =  $10^{-3}$  cm,  $D_O = 5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>).

mis en jeu car le courant de réduction est toujours observé et ne semble tendre vers une valeur nulle que très lentement (cf Figure 53 et Figure 54). Or l'espèce  $\text{HNO}_3$  qui limite le processus (a) + (b) ne se trouve pas en concentration infinie ( $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Ce phénomène, déjà observé lors d'expériences menées en chronoampérométrie classique (cf 4.6), n'est donc pas à attribuer à la convection naturelle. Il peut être dû à une légère diffusion de  $\text{HNO}_3$  provenant de la solution située à l'extérieur de la couche mince. Une autre réaction chimique, mettant notamment le composé Y en jeu, peut également être responsable de ce nouvel apport en  $\text{HNO}_3$ .

Lorsque le potentiel continue à décroître, l'espèce Y est à son tour réductible :



et, on peut supposer que les oscillations observées sur les voltampérogrammes pour de très faibles vitesses de balayage ou sur les chronoampérogrammes, traduisent la compétition entre la cinétique des réactions (b) et (c).

Lorsque le potentiel est suffisamment faible, la cinétique de la réaction (c) est rapide et la totalité de Y est réduit en Z.

Lors des variations croissantes du potentiel, dès que le composé Y n'est plus réductible, on observe une nouvelle vague de réduction. Celle-ci est probablement due au système autocatalytique constitué des réactions (a) + (b). On peut cependant s'interroger sur la raison de la présence de X au voisinage de l'électrode : soit ce composé provient de la solution située à l'extérieur de la couche mince suite à un phénomène de diffusion, soit ce composé a été engendré par une réaction chimique.

La vague d'oxydation observée aux alentours de 1,1 V/ESH peut être due à l'oxydation de X ou de Y. La disparition de cette vague d'oxydation pour de très faibles vitesses de balayage n'a pu être interprétée.

Par ailleurs, l'observation des différentes vagues du processus  $\beta$  pour des solutions de concentration de  $\text{HNO}_3$  égale à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  infirme l'hypothèse selon laquelle le processus catalytique constitué des réactions (a) + (b) a lieu uniquement pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à la concentration limite. On peut seulement en déduire que les densités de courant atteintes sont beaucoup plus faibles, en valeur absolue, pour des solutions de concentration d'acide nitrique inférieure à la concentration limite. Les différentes vagues mises en jeu sont observées lors des expériences menées en couche mince en raison de la plus forte sensibilité de cette méthode (cf § 3.2.2.1).

## 4.7 Caractérisation des composés mis en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique

### 4.7.1 Identification de l'espèce initiatrice

Les résultats présentés précédemment ont mis en évidence que le processus de réduction indirecte de l'acide nitrique est initié par la réduction d'une espèce déjà présente dans la solution nitrique. Celle-ci, dénommée X, est ensuite régénérée par une réaction chimique entre son produit de réduction et l'acide nitrique. Par conséquent, le rôle de cette espèce, assimilable à un catalyseur de la réduction de l'acide nitrique, est très important. C'est pourquoi son identification est nécessaire pour approfondir la compréhension du mécanisme de réduction de l'acide nitrique.

A ce stade de l'étude, quelques informations sur la nature de l'espèce X ont déjà été obtenues :

1. l'espèce X se trouve en très faible quantité dans la solution nitrique. En effet, lorsque la vitesse de balayage de potentiel est trop rapide, l'influence de la réaction chimique catalytique est négligeable et aucune vague susceptible de correspondre à la réduction de l'espèce X n'est observée sur les voltampérogrammes (cf 4.3.3).
2. l'espèce X est probablement un produit de la réduction de l'acide nitrique par le platine sous forme Pt, PtO, Pt<sup>2+</sup> (cf 4.2.1.3 et 4.2.3).
3. en milieu nitrique, X est réductible à un potentiel inférieur à 1 V/ESH. Cette observation ne permet pas cependant de conclure que, dans un milieu autre que l'acide nitrique, la vague de réduction de X débute à 1 V/ESH. En effet, l'existence d'une réaction chimique couplée peut affecter la valeur du potentiel auquel cette espèce est réductible [89].
4. il est fort peu probable que X soit l'acide nitrique ou l'ion nitrate. Les observations effectuées au paragraphe 4.1 ont en effet mis en évidence que les densités de courant atteintes ne sont pas proportionnelles à la concentration d'acide nitrique.

Afin d'identifier X, l'étude de l'influence de l'ajout de différents composés à la solution nitrique sur le comportement électrochimique de l'acide nitrique a été entreprise. Les expériences ont été réalisées en voltampérométrie cyclique dans les conditions d'une microélectrolyse classique et les voltampérogrammes obtenus ont été comparés aux voltampérogrammes obtenus pour une solution d'acide nitrique "pure".

Le choix des composés à ajouter à la solution nitrique a été effectué suite aux informations sur la nature de X présentées ci-dessus. Il s'agit :

- des ions nitrate,  $\text{NO}_3^-$ , afin de confirmer leur électro-inactivité dans le domaine de potentiel du processus  $\beta$ ,
- des ions  $\text{H}^+$ ,
- de l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ , éventuel produit de la réduction de l'acide nitrique par le platine,
- du monoxyde d'azote,  $\text{NO}$ , pour les mêmes raisons que l'acide nitreux,
- de l'acide sulfamique, agent anti-nitreux.

L'influence de l'ajout de dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , ou bien de sa forme dimère,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , à la solution nitrique n'a pu être étudiée en raison des difficultés rencontrées pour manipuler ce gaz ( $T_{\text{eb}} = 21,4 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $P = 1 \text{ atm}$ ). De plus, il est fort probable qu'en milieu aqueux ce composé se transforme instantanément en  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  selon les réactions C.17 ou C.21 étudiées au paragraphe 2.2.2.2 :



Les résultats présentés dans le Tableau 14 n'ont qu'un aspect qualitatif dans la mesure où, d'une part, il est difficile d'obtenir des résultats répétables et, d'autre part, les composés  $\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}$  sont relativement instables en milieu nitrique (existence de réactions chimiques).

Bien que l'existence réelle d'une concentration limite d'acide nitrique ait été infirmée lors des expériences effectuées en configuration "couche mince", cette notion a cependant été conservée lors de ces études qui sont réalisées dans des conditions de voltampérométrie classique. Ainsi, les différents composés ont été ajoutés à des solutions de concentration inférieure et supérieure à la concentration limite.

Afin de ne pas modifier la concentration de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{H}^+$  de la solution étudiée, ces composés ont été ajoutés en très petite quantité (1 mL maximum dans une solution de 60 mL).

Composé ajouté	Observations pour $[\text{HNO}_3] < C_{\text{lim}}$	Observations pour $[\text{HNO}_3] > C_{\text{lim}}$
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{NaNO}_3$ dilué dans l'eau)	Aucune modification	Aucune modification
$\text{H}^+$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 18 M)	Diminution de la valeur de la concentration limite	Forte augmentation de la densité de courant des vagues $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ et $\beta_5$ .
$\text{NO}_2^-$ ( $\text{NaNO}_2$ dilué dans l'eau)	Diminution de la valeur de la concentration limite. Apparition des vagues $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ et $\beta_5$ .	Forte augmentation de la densité de courant des vagues $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ et $\beta_5$ .
NO (gaz)	Diminution de la valeur de la concentration limite. Apparition des vagues $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ et $\beta_5$ .	Forte augmentation de la densité de courant des vagues $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ et $\beta_5$ .
Acide sulfamique	aucune modification	Disparition des vagues $\beta_2$ , et $\beta_3$ . Voltampérogramme analogue à celui obtenu dans une solution nitrique de concentration inférieure à la concentration limite.

Tableau 14 : Influence de l'ajout de différents composés sur le comportement électrochimique de l'acide nitrique

La disparition totale des vagues  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , lors de l'ajout d'acide sulfamique, met en évidence que l'espèce X initiatrice du processus de réduction a été consommée par l'acide sulfamique. Ce composé est généralement utilisé en tant qu'agent anti nitreux car la réaction C.63 est totale :



Cette observation associée à la forte croissance des densités de courant lors de l'ajout d'acide nitreux à la solution nitrique permet de conclure que le composé X est l'acide nitreux.

Par ailleurs, il est fort probable que l'augmentation des densités de courant des vagues  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_5$ , lorsque un barbotage de NO est effectué dans la solution nitrique traduit la formation d'acide nitreux dans la solution nitrique suite à la réaction :



Ce composé peut se trouver sous forme non dissociée,  $\text{HNO}_2$ , ou sous forme dissociée,  $\text{NO}^+$ , l'ion nitrosonium. La forme,  $\text{NO}_2^-$ , ion nitrite, n'a pas été mentionnée car elle se trouve en quantité négligeable en milieu acide.

L'influence positive de l'ajout d'ions  $H^+$  à la solution nitrique d'une part, et l'apparente existence d'une concentration limite en acide nitrique dont la valeur diminue lors d'ajout de  $H^+$  d'autre part, permettent de supposer que c'est sous la forme  $NO^+$  que l'acide nitreux initie et catalyse la réduction indirecte de l'acide nitrique. En effet, la réaction chimique (C.34) engendrant l'ion nitrosonium est très sensible à une augmentation de la concentration en  $H^+$  (cf §2.2.3.1).



Il a notamment été montré [49], en milieu sulfurique et perchlorique, que pour une acidité supérieure à 6 - 7 M, l'acide nitreux se trouve majoritairement sous forme d'ion  $NO^+$ . L'extrapolation de ces résultats à une solution nitrique permettrait de comprendre que le processus catalytique de réduction indirecte de l'acide nitrique n'est pas observé pour des solutions nitriques de concentration inférieure à 5 mol.L<sup>-1</sup> quelle que soit la vitesse de balayage car l'ion  $NO^+$  est présent en très faible quantité.

Néanmoins, les résultats observés en configuration couche mince ne sont pas en accord avec cette conclusion car les vagues caractéristiques du processus de réduction de l'acide nitrique sont observées dans des solutions de concentration très inférieure à 6 mol.L<sup>-1</sup>.

Il est par conséquent difficile de définir sous quelle forme l'acide nitreux initie la réduction de l'acide nitrique. Il est possible que ce soit à la fois sous la forme  $HNO_2$  et  $NO^+$ .

#### 4.7.2 Etude du comportement électrochimique de l'acide nitreux

Le comportement électrochimique de l'acide nitreux a déjà fait l'objet de nombreuses études (cf chapitre 3) et seuls les phénomènes mis en jeu dans le domaine de potentiel compris entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH sont relatés ici (domaine de potentiel du processus  $\beta$ ).

Les solutions d'acide nitreux sont préparées à partir de la dissolution de  $NaNO_2$  dans une solution d'acide sulfurique 6 mol.L<sup>-1</sup>. Cette solution ainsi préparée est relativement instable car un dégagement de vapeurs rousses, probablement un mélange d'oxydes d'azote, est observé. Par conséquent les résultats présentés ci-après n'ont qu'un caractère qualitatif.

Avant chaque voltampérométrie, l'électrode subit le prétraitement décrit au paragraphe 4.2.3, et le balayage de potentiel est effectué de façon décroissante à partir du potentiel d'abandon.

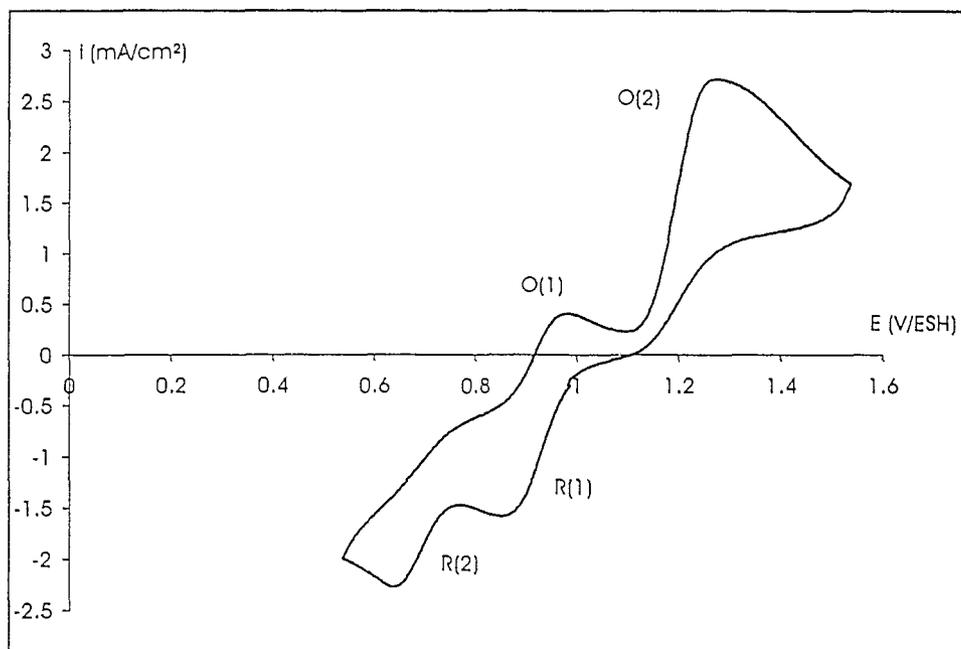


Figure 55 : Voltampérométrie tracé pour une solution d' $\text{HNO}_2$   
( $\text{NaNO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M)  $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

L'identification des différents composés mis en jeu lors de ces vagues d'oxydation et de réduction n'a pas été effectuée lors de cette étude car les données de la bibliographie sont nombreuses. Selon Dutta et Landolt [56] et Heckner et Schmid [76] ces vagues sont attribuées aux réactions suivantes :

Les vagues R(1) et O(1) sont associées et correspondent à la réaction électrochimique réversible :



L'ion  $\text{NO}^+$  a été préalablement engendré par la réaction (C.35).

La vague R(2) correspond à la réaction irréversible de réduction de NO en  $\text{N}_2\text{O}$ . Cette réaction est composée de plusieurs étapes :



La vague O(2) correspond à l'oxydation de l'acide nitreux en acide nitrique :



On constate qu'une distinction est effectuée entre le comportement électrochimique de l'acide nitreux et celui de l'ion nitrosonium. Deux hypothèses peuvent expliquer ces données bibliographiques:

1. la première est que la solution contient à la fois l'acide nitreux sous forme  $\text{HNO}_2$  et l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ ,
2. la seconde est que le comportement électrochimique de  $\text{HNO}_2$  et de  $\text{NO}^+$  est identique. Par conséquent, la vague R(1) correspond également à la réduction de l'acide nitreux (réaction  $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ) et la vague O(2) correspond également à l'oxydation de l'ion  $\text{NO}^+$  (réaction  $\text{NO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{e}^- + 3\text{H}^+$ ).

Il convient donc de compléter ces données bibliographiques pour mieux définir les analogies entre le comportement électrochimique de  $\text{HNO}_2$  et de  $\text{NO}^+$ .

Pour cela, des voltampérogrammes ont été tracés pour des solutions de différentes acidités. La synthèse des différents résultats obtenus ainsi que les conclusions qui ont été déduites sont présentées dans le Tableau 15.

Acidité de la solution	$[\text{H}^+] < 1 \text{ M}$	$1 \text{ M} < [\text{H}^+] < 5 \text{ M}$	$5 \text{ M} < [\text{H}^+] < 10 \text{ M}$	$10 \text{ M} < [\text{H}^+]$
Nature des espèces présentes en solution (cf chap 3)	$\text{NO}_2^-$ majoritaire, $\text{HNO}_2$ minoritaire	$\text{HNO}_2$	coexistence : $\text{HNO}_2, \text{NO}^+$	$\text{NO}^+$
Vague R(1)	non observée	esquisse	bien définie	
Vague R(2)	non observée	large pallier entre 0,6 V/ESH et 0,3 V/ESH	bien définie	
Vague O(1)	non observée	observée, de mieux en mieux définie lorsque $[\text{H}^+]$ augmente		
Vague O(2)	bien définie			esquisse, de moins en moins bien définie lorsque $\text{H}^+$ augmente

Tableau 15 : Evolution des différentes vagues d'oxydation et de réduction observées dans des solutions de  $\text{NaNO}_2$  préparées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en fonction de  $[\text{H}^+]$

Les résultats présentés dans le Tableau 15 mettent en évidence que la réduction et l'oxydation de l'azote (III) est plus ou moins aisée selon la forme sous laquelle ce composé se trouve. Ainsi, c'est sous la forme d'ion  $\text{NO}^+$  qu'il est plus facilement réductible et c'est sous la forme d'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$  ou d'ion  $\text{NO}_2^-$  qu'il est plus facilement oxydable.

Le potentiel des différentes vagues de réduction et d'oxydation observées pour les solutions d'acide nitreux coïncide avec les vagues observées en milieu nitrique.

Cette observation confirme l'hypothèse proposée au paragraphe précédent selon laquelle l'espèce initiatrice du processus de réduction de l'acide nitrique est un composé azoté de degré d'oxydation (III) réduit lors de la vague  $\beta_1$ . On peut supposer que, pour des solutions de concentration supérieure à la concentration limite, ce composé est l'ion nitrosonium,  $\text{NO}^+$ , et pour des solutions de concentration inférieure à la concentration limite, il s'agit de l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ .

Le fait que l'ion  $\text{NO}^+$  soit plus facile à réduire que la molécule de  $\text{NO}_2$  explique l'apparente existence d'une concentration limite. Cette concentration limite n'est pas liée à la concentration de  $\text{HNO}_3$  mais à celle de  $\text{H}^+$ . Lorsque l'acidité de la solution n'est pas suffisamment élevée, l'azote (III) se trouve majoritairement sous forme de  $\text{HNO}_2$  non détectable par voltampérométrie classique. En revanche lorsque l'acidité de la solution augmente, la proportion d'azote (III) se trouvant sous la forme d'ion  $\text{NO}^+$  augmente, la réduction de l'espèce initiatrice est plus facile et, par conséquent, les densités de courant de réduction atteintes sont plus élevées. De plus, il est fort probable que d'autres phénomènes liés à l'influence de l'acidité ou de la concentration d'acide nitrique jouent un rôle sur la cinétique des réactions chimiques.

Par ailleurs, on peut supposer que la vague d'oxydation  $\beta_5$  observée en milieu nitrique correspond à l'oxydation de l'acide nitreux.

#### 4.7.3 Identification des produits de réduction de l'acide nitrique par spectroélectrochimie

L'identification des composés produits au voisinage de l'électrode au cours d'un balayage de potentiel ne peut être effectuée par une méthode électrochimique classique.

La deuxième méthode d'analyse utilisée est la spectroscopie infrarouge couplée à l'électrochimie. Les aspects théoriques de cette technique de spectroélectrochimie ont été présentés au chapitre 3. La cellule utilisée est une cellule de type "couche mince", la concentration de la solution d'acide nitrique utilisée pour ces expérimentations est choisie égale à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , concentration optimale permettant une bonne observation des phénomènes de réduction intervenant dans le domaine de potentiel compris entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH et pour laquelle la production de composés gazeux à la surface de l'électrode n'est pas trop gênante. Les solutions nitriques étudiées ont été préparées avec de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) déminéralisée mais également avec de l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) pour les raisons évoquées au paragraphe 3.5.3.

Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible de prétraiter l'électrode de façon électrochimique (cf 4.2.3). Cependant, avant chaque expérience un polissage manuel a été effectué avec du silicate d'alumine. On a constaté, qu'à l'issue de ce polissage le signal obtenu lors d'une voltampérométrie cyclique effectuée en milieu sulfurique 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, est relativement proche du signal obtenu lorsque l'électrode de platine est prétraitée électrochimiquement.

Avant chaque expérience, l'électrode est plongée pendant 30 minutes dans la solution. Cette durée correspond au temps nécessaire pour ajuster la position de la cellule et de l'électrode de façon à ce que la réflectivité de cette dernière soit maximale.

#### 4.7.3.1 Résultats obtenus par la méthode SPAIRS (variation linéaire du potentiel)

Les expériences ont été effectuées en faisant décroître linéairement le potentiel à partir du potentiel d'abandon et en enregistrant à intervalle de temps réguliers la réflectivité de la surface de l'électrode. Les résultats de voltampérométrie cyclique montrent que les vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$  observées en milieu nitrique lors des variations décroissantes du potentiel sont assez proches l'une de l'autre. Pour distinguer la nature des espèces produites à l'une ou l'autre des vagues de réduction, l'enregistrement de la réflectivité de la surface de l'électrode doit avoir lieu à des potentiels très rapprochés. L'obtention d'un spectre nécessite l'acquisition de 128 interférogrammes. Elle est de ce fait relativement longue. Par conséquent, afin de réduire l'écart de potentiel entre deux spectres, les vitesses de balayage de potentiel très faibles ont été utilisées (0,5 mV.s<sup>-1</sup> et 0,1 mV.s<sup>-1</sup>).

La Figure 56 présente les variations relatives de réflectivité<sup>1</sup> de l'électrode enregistrées dans une solution d'acide nitrique diluée dans H<sub>2</sub>O lorsqu'un balayage de potentiel est effectué à la vitesse de 0,5 mV.s<sup>-1</sup>. Les réflectivités ont été enregistrées toutes les 100 secondes, c'est à dire à des intervalles de potentiel de 50 mV.

Sur la Figure 56.a, la réflectivité prise en référence est celle obtenue lorsqu'aucun courant ne traverse l'électrode, lorsque le potentiel de l'électrode est égal au potentiel d'abandon.

Sur la Figure 56.b, la référence est pour chaque spectre, l'avant dernière réflectivité de la surface enregistrée, c'est à dire celle obtenue 100 secondes plus tôt. Ces deux représentations permettent ainsi de mieux évaluer la formation et la disparition des différentes espèces à la surface de l'électrode en fonction du potentiel.

<sup>1</sup>La variation relative de réflectivité, ou  $\Delta R/R$  est égale à (cf § 3.2.2.1) :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{E_2} - R_{E_1}}{R_{E_1}} \quad \text{où } R_{E_1} \text{ représente la réflectivité de référence enregistrée à un potentiel } E_1,$$

et  $R_{E_2}$  représente la réflectivité enregistrée au potentiel étudié,  $E_2$ .

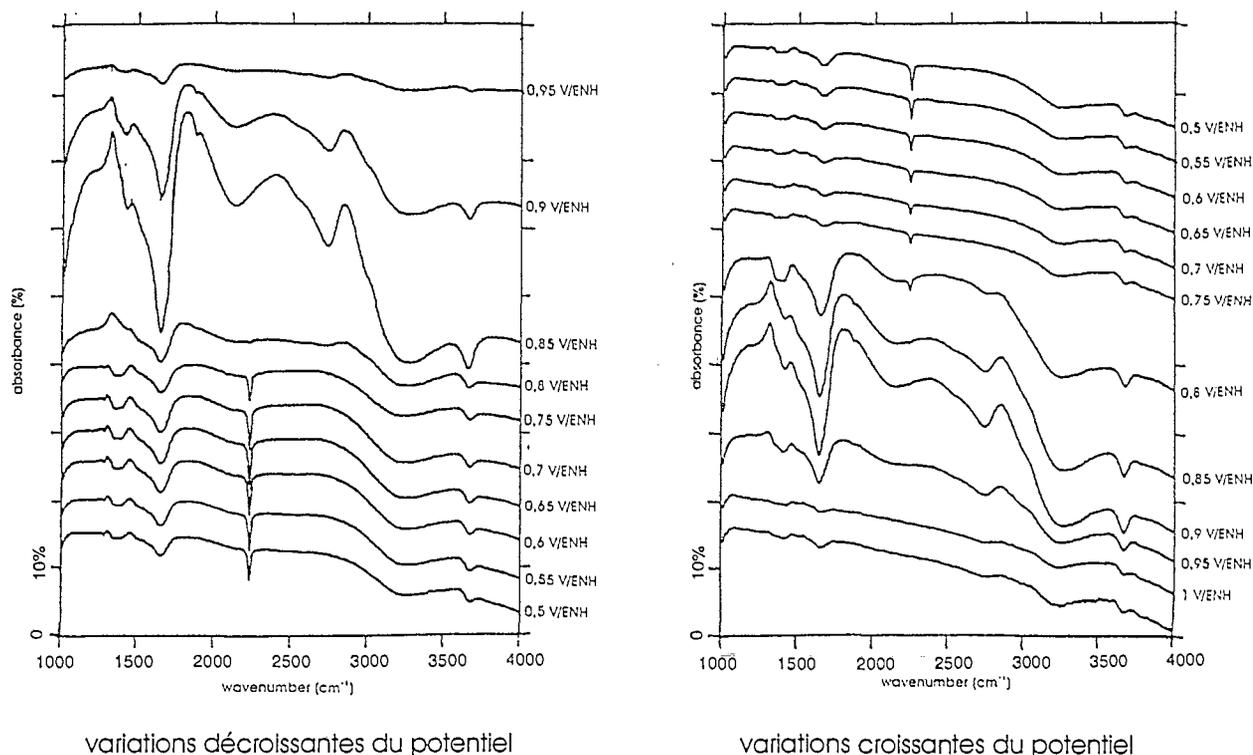


Figure 56.a :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$  2,5 mol.L<sup>-1</sup> (solvant H<sub>2</sub>O), T = 23°C  
 polarisation p ;  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; référence prise pour  $E = E_{\text{abandon}}$

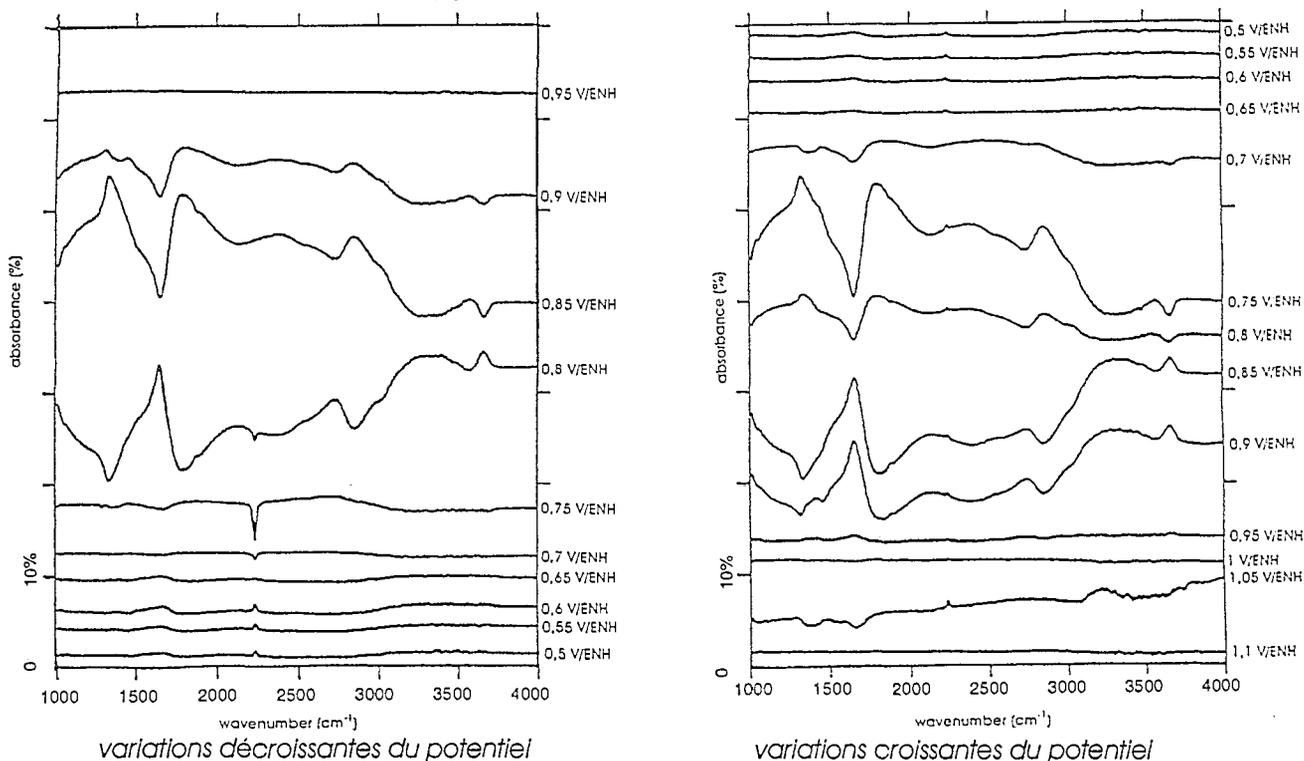


Figure 56.b :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$  2,5 mol.L<sup>-1</sup> (solvant H<sub>2</sub>O), T = 23°C  
 polarisation p ;  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; la réflectivité précédente est prise pour référence

Lorsque le potentiel varie de façon décroissante à partir du potentiel d'abandon, ce n'est que pour un potentiel inférieur à 0,9 V/ESH que des modifications de la réflectivité de la surface de l'électrode sont observées.

Ces modifications sont "brutales" entre 0,9 V/ESH et 0,75 V/ESH car le signal est fortement perturbé par rapport au signal de référence. Ce phénomène traduit une variation très importante de la réflectivité de la surface de l'électrode et a été attribué à la présence de microbulles de gaz sur la surface de l'électrode. On peut supposer que ces microbulles résultent de la génération électrochimique de composés gazeux car cette brutale modification de la réflectivité de la surface de l'électrode intervient exactement au potentiel où la densité de courant croît en valeur absolue. Par conséquent, dans cette zone de potentiel, les  $\Delta R/R$  sont difficilement exploitables.

On remarque cependant que les perturbations des  $\Delta R/R$  se manifestent notamment par l'apparition de deux bandes d'absorption dirigées vers le bas à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , et à  $2740\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont larges et mal définies. La première coïncide avec le nombre d'onde de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}$ . En revanche il n'a pas été possible d'identifier la seconde.

Pour un potentiel inférieur à 0,75 V/ESH, l'allure des  $\Delta R/R$  est beaucoup moins perturbée. Ceci met en évidence que la réflectivité de la surface est proche de la réflectivité initiale et indique que les microbulles ont disparu de la surface de l'électrode. Ces composés gazeux se sont dissous dans la solution ou ont été consommés chimiquement ou électrochimiquement.

A ce potentiel, on observe l'apparition d'une bande d'absorption bien définie à  $2240\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence de  $\text{N}_2\text{O}$  à la surface de l'électrode. Celui-ci est formé approximativement entre 0,8 V/ESH et 0,65 V/ESH. Lorsque le potentiel continue à décroître, la quantité de  $\text{N}_2\text{O}$  présente au voisinage de l'électrode diminue faiblement. On observe en effet une très légère inversion de l'orientation de la bande d'absorption de ce composé sur la Figure 56.b.

Lorsque le sens de balayage du potentiel est inversé, c'est à dire lorsque le potentiel varie de façon croissante,  $\text{N}_2\text{O}$  reste toujours présent au voisinage de l'électrode et, entre 0,75 V/ESH et 1 V/ESH, les  $\Delta R/R$  présentent des fortes perturbations. Celles-ci sont probablement liées à la formation de microbulles à la surface de l'électrode, phénomène déjà observé dans ce domaine de potentiel lors des variations décroissantes du potentiel.

Pour un potentiel supérieur à 1,1 V/ESH, aucune nouvelle bande d'absorption n'est observée sur les  $\Delta R/R$  bien que les voltampérogrammes présentent une vague d'oxydation dans cette zone de potentiel.

Les Figure 57.a et Figure 57.b représentent les variations relatives des réflectivités obtenues lors d'une expérience réalisée dans des conditions identiques à celle présentée précédemment ( $v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ ), mis à part que la solution d'acide nitrique étudiée est préparée dans du  $\text{D}_2\text{O}$ .

Dès que le potentiel décroît à partir du potentiel d'abandon, les fortes perturbations des  $\Delta R/R$  apparaissent à nouveau entre 0,95 V/ESH et 0,7 V/ESH. Malgré celles-ci, plusieurs bandes d'absorption sont observées.

Les bandes d'absorption à  $1090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1210 \text{ cm}^{-1}$  et  $1480 \text{ cm}^{-1}$  n'ont pu être attribuées. Il peut s'agir de combinaisons entre les différents atomes mis en jeu (D, H, O et N).

La bande à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  est la bande d'absorption caractéristique du  $\text{NO}_2$ . Cette bande apparaît entre 0,9 V/ESH ET 0,8 V/ESH.

On observe également un épaulement à  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . Ce nombre d'onde correspond au nombre d'onde d'absorption du tétraoxyde d'azote,  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Cependant aucune conclusion ne peut être déduite d'une bande si faible.

La bande à  $1865 \text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence de NO au voisinage de l'électrode entre 0,9 et 0,8 V/ESH.

Ces différentes bandes d'absorption disparaissent lorsque le potentiel est inférieur à 0,7 V, et à partir de ce potentiel, la bande caractéristique du  $\text{N}_2\text{O}$  est observée.

Lorsque les variations du potentiel ont lieu de façon croissante,  $\text{N}_2\text{O}$  reste toujours présent au voisinage de la surface de l'électrode. Entre 0,75 V/ESH et 1 V/ESH, les  $\Delta R/R$  présentent à nouveau de fortes perturbations indiquant la présence de bulles de gaz au voisinage de l'électrode. Les bandes d'absorption caractéristiques de NO,  $\text{NO}_2$ , ainsi que "l'épaulement" à  $1750 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au nombre d'onde du  $\text{N}_2\text{O}_4$  sont observées.

Ces différentes bandes d'absorption disparaissent lorsque le potentiel est supérieur à 1 V/ESH, et on peut supposer que ces espèces ont été consommées soit électrochimiquement soit chimiquement. Aucune bande d'absorption caractéristique n'est observée pour un potentiel supérieur à 1 V/ESH.

Les intensités des différentes bandes d'absorption présentées sur les  $\Delta R/R$  ne permettent pas de conclure quant à la quantité respective de  $\text{NO}_2$ , NO et  $\text{N}_2\text{O}$  présents au voisinage de l'électrode. Il n'est en effet pas possible de comparer les intensités des bandes d'absorption correspondant à des composés différents.

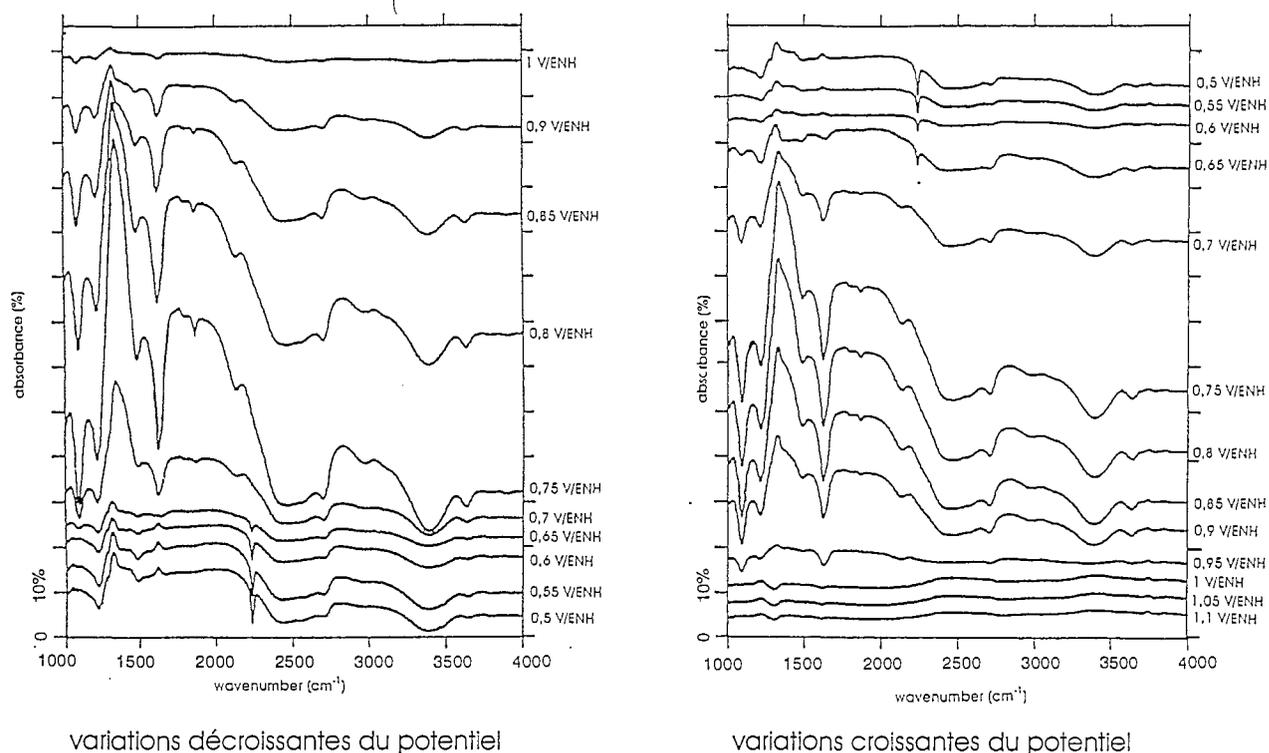


Figure 57.a :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$  2,5 mol.L<sup>-1</sup> (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $T = 23^\circ\text{C}$

polarisation p ;  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; référence prise pour  $E = E_{\text{abandon}}$

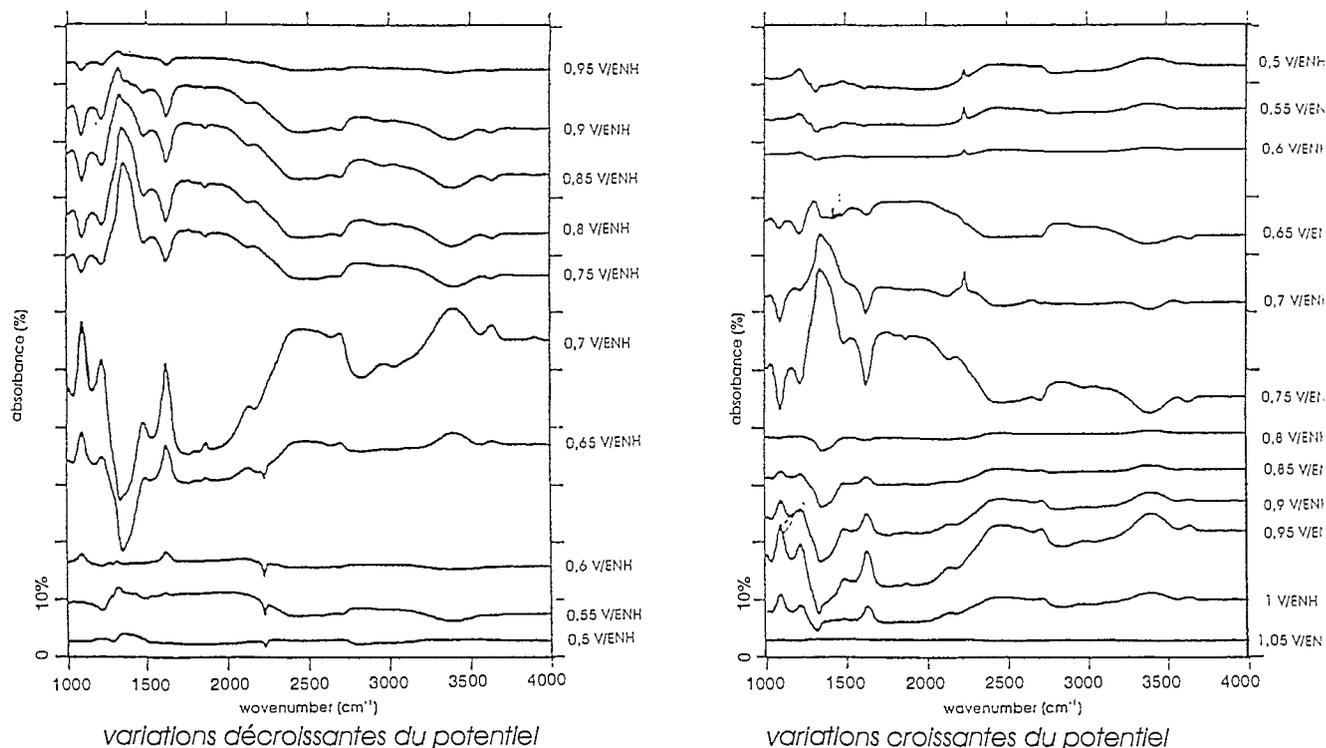


Figure 57.b :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$  2,5 mol.L<sup>-1</sup> (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $T = 23^\circ\text{C}$

polarisation p ;  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ; la réflectivité précédente est prise pour référence

Afin de mieux observer l'apparition et la disparition des différents composés azotés à la surface de l'électrode, l'intensité de chaque pic a été mesurée selon la méthode présentée sur la Figure 58.

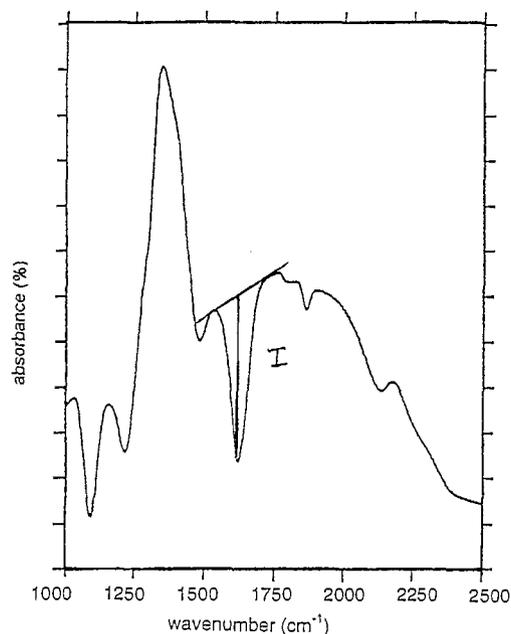


Figure 58 : Calcul de la densité optique d'une bande

La mesure a été effectuée pour les pics caractéristiques de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  pour une série de  $\Delta R/R$  obtenus lors des variations décroissantes du potentiel et calculés par rapport à la référence prise au potentiel d'abandon (cf.a). Les intensités ainsi obtenues sont proportionnelles à la quantité de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  accumulés au voisinage de l'électrode au cours du balayage de potentiel. Les intensités réduites définies par  $I_R = \frac{I_{\text{mesuré}}}{I_{\text{max}}}$  sont reportées sur la Figure 59.

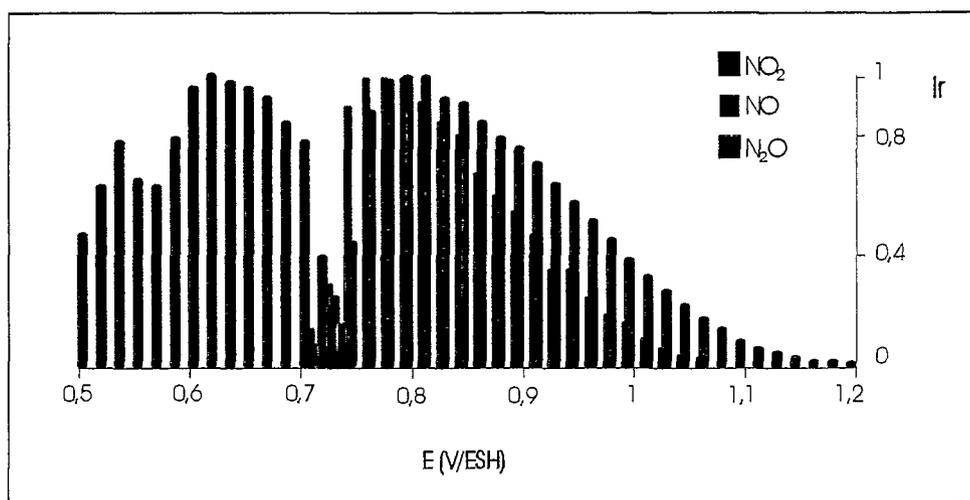


Figure 59 : Quantités normées de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  accumulées au voisinage de l'électrode lors d'un balayage décroissant du potentiel

Aucune différence n'a été observée entre les réflectivités obtenues lorsque le rayon infrarouge est polarisé perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence. Ceci indique que les espèces détectées se trouvent uniquement dans la solution au voisinage de l'électrode et non adsorbées sur l'électrode (cf 3.1.2.2.1). Toutefois, les conditions expérimentales utilisées ne permettent pas une conclusion catégorique. Il est en effet probable que les bandes d'absorption des composés  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  soient trop intenses et masquent les bandes plus faibles des éventuels composés adsorbés. Pour éviter ce phénomène, les études devraient être effectuées avec des solutions nitriques diluées (environ  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cependant, pour cette concentration, l'existence du processus de réduction de l'acide nitrique dans le domaine de potentiel compris entre  $0,5 \text{ V/ESH}$  et  $1 \text{ V/ESH}$  n'est pas certaine, et, s'il a lieu, il est fort probable que celui-ci ne soit observable que pour de très faibles vitesses de balayage de potentiel ( $< 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

#### **4.7.3.2 Résultats obtenus pour un potentiel fixé égal à $0,9 \text{ V/ESH}$**

Les résultats obtenus en électrochimie classique lors d'expériences de chronoampérométrie ont mis en évidence que lorsque le potentiel reste fixé à une valeur inférieure au potentiel d'abandon, la densité de courant reste négative indiquant qu'une réaction électrochimique de réduction se produit. Afin de déterminer quels sont les composés produits, cette expérience a été renouvelée en enregistrant à intervalles de temps réguliers la réflectivité de la surface de l'électrode. Nous avons fait varier le potentiel de façon décroissante à partir du potentiel d'abandon jusqu'à la valeur de  $0,9 \text{ V/ESH}$  à laquelle il a été maintenu. Les  $\Delta R/R$  obtenus pour différents temps après que l'électrode ait atteint le potentiel de  $0,9 \text{ V/ESH}$ , et présentés sur la Figure 60 ont été calculés par rapport à la réflectivité de la surface lorsque le potentiel de la cathode est égal au potentiel d'abandon.

Les bandes d'absorption caractéristiques de  $\text{NO}_2$  (à  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) et de  $\text{NO}$  (à  $1865 \text{ cm}^{-1}$ ) sont observées. Afin d'étudier l'accumulation de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  au voisinage de l'électrode, les valeurs des intensités des bandes d'absorption de ces deux composés ont été mesurées selon la méthode présentée sur la Figure 58.

Les valeurs reportées sur la Figure 61 représentent l'accumulation au cours du temps de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  à la surface de l'électrode lorsque le potentiel est fixé à  $0,9 \text{ V/ESH}$ . Cette accumulation a été traduite en terme de pourcentage par rapport à la quantité initiale au voisinage de l'électrode de chacun de ces deux composés. On rappelle en effet que lorsque  $E = 0,9 \text{ V/ESH}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  ont déjà été produit au voisinage de l'électrode lors de la variation décroissante du potentiel.

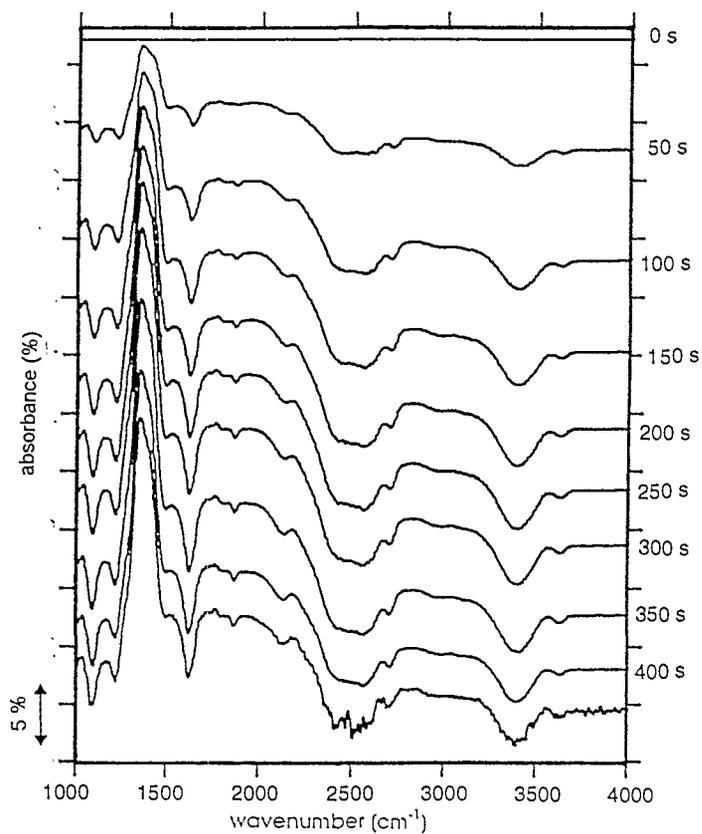


Figure 60 :  $\Delta R/R$  obtenu dans  $\text{HNO}_3$  2,5 mol.L<sup>-1</sup> (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $E = 0,9$  V/ESH, référence : réflectivité de la surface obtenue à 0,9 V/ESH,  $T = 23^\circ\text{C}$

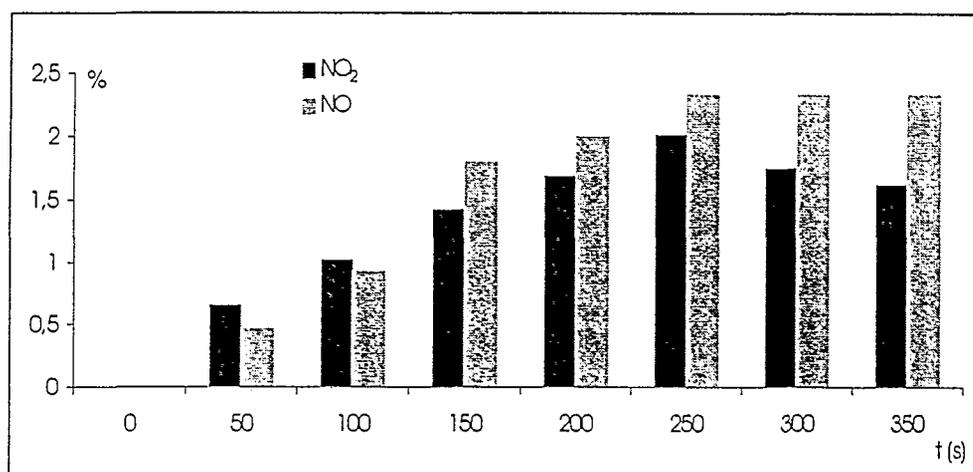


Figure 61 : Accumulation de NO et de  $\text{NO}_2$  au voisinage de l'électrode,  $[\text{HNO}_3] = 2,5$  mol.L<sup>-1</sup>  
 $E = 0,9$  V/ESH

### 4.7.3.3 Discussion

Les résultats obtenus lors des expériences de spectroélectrochimie mettent en évidence la production des composés NO et NO<sub>2</sub> entre 1 V/ESH et 0,75 V/ESH et la production du composé N<sub>2</sub>O entre 0,75 V/ESH et 0,6 V/ESH. L'observation de microbulles de gaz entraînant des fortes perturbations de la réflectivité de la surface de l'électrode entre 0,9 V/ESH et 0,75 V/ESH montre que les composés NO et NO<sub>2</sub> produits se trouvent probablement sous forme gazeuse.

Selon les résultats obtenus au paragraphe précédent, l'espèce électroactive initiatrice du processus de réduction en milieu nitrique est l'azote (III) sous la forme d'acide nitreux, HNO<sub>2</sub> ou d'ion nitrosonium, NO<sup>+</sup>.

L'apparition de NO à la surface de l'électrode permet de supposer qu'en milieu nitrique, la réduction de l'azote (III) est identique à celle observée en milieu sulfurique (cf 4.7.2). Selon l'acidité de la solution, il s'agit des réactions :



ou



La production de NO<sub>2</sub> au voisinage de l'électrode peut s'expliquer par la réduction de l'ion nitronium, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> mentionnée par Topol [73]:



Il est cependant fort peu probable que dans les conditions d'acidité étudiées (2,5 M), cette réaction soit réellement celle qui conduit à la production de dioxyde d'azote. En effet, la quantité d'ion nitronium dans la solution nitrique est non négligeable uniquement pour une concentration supérieure à 8 mol.L<sup>-1</sup> (cf chapitre 3).

Par conséquent, on peut supposer que le dioxyde d'azote est formé par une réaction chimique consécutive à la réaction électrochimique de réduction de l'acide nitreux en monoxyde d'azote. D'après les précédents résultats (cf 4.3 et 4.4), il existe, en milieu nitrique, une réaction chimique consécutive à la réduction de l'acide nitreux. Cette réaction consiste en la réduction indirecte de l'acide nitrique par le produit de réduction de l'acide nitreux et régénère l'acide nitreux avec une stoechiométrie supérieure à 1.

On peut donc supposer que cette réaction est la réaction C.13, réaction de réduction de l'acide nitrique par le monoxyde d'azote :



L'ensemble des deux réactions E.10 ( $\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}$ ) et C.13 correspond ainsi au processus catalytique de réduction indirecte de l'acide nitrique. Ces différentes conclusions sont en accord avec le mécanisme de la réduction de l'acide nitrique proposé par Schmid [63](cf chapitre 3).

Deux réactions chimiques entre les différents composés azotés peuvent conduire à la production du dioxyde d'azote. Il s'agit des réactions suivantes :



Les résultats expérimentaux ne permettent pas de définir laquelle des deux réactions présentées ci-dessus est à l'origine de l'apparition du dioxyde d'azote. Cependant, les données de la bibliographie (cf 2.2.1.4 et 2.2.2.2), montrent que le dioxyde d'azote est formé par la réaction C. 21, réaction rapide [8], plutôt que par la réaction -C.17 dont l'équilibre est déplacé dans le sens de l'absorption du dioxyde d'azote.

La disparition du monoxyde d'azote et l'apparition du protoxyde d'azote au voisinage de l'électrode pour un potentiel inférieur à 0,75 V/ESH ainsi que les données concernant le comportement électrochimique de l'acide nitreux (cf 4.7.2) permet de supposer que la réaction électrochimique suivante s'est produite :



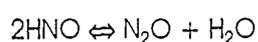
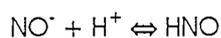
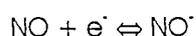
La réduction électrochimique de  $\text{NO}_2$  n'ayant jamais été mentionnée dans la bibliographie, c'est vraisemblablement une réaction chimique qui est responsable de la disparition de  $\text{NO}_2$  du voisinage de l'électrode. Cette réaction peut être la réaction (C.17). Cependant il a été montré (cf 2.2.2.2) qu'en présence de monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  s'absorbe plutôt selon la réaction (-C.16).



Cette réaction est thermodynamiquement déplacée dans le sens de l'absorption des oxydes d'azote et la cinétique d'absorption est rapide (cf 2.2.2.2).

---

<sup>2</sup> Cette réaction est en fait la somme de plusieurs réactions :



L'existence de cette réaction montre donc que le composé NO disparaît du voisinage de l'électrode suite à une réaction électrochimique et à une réaction chimique (-C.16). La présence du N<sub>2</sub>O au voisinage de l'électrode lorsque le sens de balayage du potentiel est inversé met en évidence que ce composé est chimiquement et électrochimiquement inerte.

L'apparition de NO et de NO<sub>2</sub> entre 0,7 V/ESH et 1 V/ESH lors des variations croissantes du potentiel s'explique par la combinaison des réactions électrochimiques et chimiques :



Pour un potentiel supérieur à 1 V/ESH, les composés NO et NO<sub>2</sub> disparaissent du voisinage de l'électrode. Leur disparition peut être attribuée à l'oxydation électrochimique de ces deux composés, oxydation qui pourrait intervenir lors des vagues  $\beta_4$  ou  $\beta_5$ .

Il a notamment été montré (§ 4.7.2 et figure 55) que le monoxyde d'azote s'oxyde à 1,1 V/ESH, potentiel où la vague  $\beta_4$  est observée selon la réaction -E.10 :



On rappelle cependant que l'oxydation électrochimique de NO<sub>2</sub> n'a jamais été mentionnée dans la bibliographie. Par conséquent, la disparition de ce composé du voisinage de l'électrode fait certainement suite à l'absorption de celui-ci dans la solution selon la réaction -C.16 ou C.17 :



Les différentes réactions mises en jeu mettent en évidence la production de HNO<sub>2</sub> au voisinage de l'électrode. Cependant, celui-ci n'a pas été observé lors des expériences de spectroscopie.

#### 4.7 RESUME - SYNTHÈSE

Les résultats obtenus précédemment ont permis de proposer un mécanisme réactionnel pour les phénomènes observés en milieu nitrique entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH.

La réduction de l'acide nitrique est initiée par la réduction de l'azote sous l'état d'oxydation (III). Pour une acidité de la solution inférieure à 6 M, l'espèce initiatrice est l'acide nitreux, HNO<sub>2</sub>. Pour une acidité de la solution supérieure à 6 M, les espèces initiatrices sont l'acide nitreux et l'ion nitrosonium, NO<sup>+</sup>.

La présence de l'azote sous l'état d'oxydation (III) dans la solution au voisinage de l'électrode fait suite à une réaction d'oxydoréduction entre l'acide nitrique et l'électrode de platine : la surface de platine est oxydée en PtO, PtO<sub>2</sub> ou PtO<sub>3</sub>, et l'acide nitrique est réduit en NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> ou NO (cf § 4.2). Il n'est pas possible de déterminer lequel de ces trois composés est effectivement produit au voisinage de l'électrode mais s'il s'agit du composé NO ou du composé NO<sub>2</sub> ou d'un mélange des deux, ceux-ci réagissent avec la solution pour conduire à la formation d'acide nitreux selon les réactions :

NO seul :



NO<sub>2</sub> seul :



mélange de NO et de NO<sub>2</sub> :



Puis, si l'acidité de la solution est suffisante, alors l'acide nitreux réagit avec les protons selon la réaction C.35 :

$$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad \text{C. 35}$$

La quantité d'azote (III) présente au voisinage de l'électrode dépend du nombre d'atome de platine et la difficulté rencontrée pour obtenir des concentrations d'acide nitreux ou de NO<sup>+</sup> identiques pour chaque expérience se traduit par l'obtention de voltampérogrammes et de chronoampérogrammes non répétables.

Les observations expérimentales effectuées pour le milieu nitrique et les conclusions qui en ont été déduites sont présentées dans les tableaux présentés ci-après. Parmi les différents composés azotés engendrés lors du processus de réduction, la présence de dioxyde d'azote n'a pu être expliquée à partir des résultats expérimentaux et il a été fait appel aux données de la littérature notamment en ce qui concerne la rapidité de la réaction C. 21 [8] :



Le dioxyde d'azote est à tout instant en équilibre avec sa forme dimère, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, par conséquent les conclusions relatives au composé NO<sub>2</sub> sont aussi valables pour le composé N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- E compris entre 1 V/ESH et 0,8 V/ESH

Observations expérimentales	Mécanisme réactionnel
<p><u>Voltampérométrie cyclique</u> : <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- observation d'une vague de réduction lors des variations décroissantes du potentiel, la vague <math>\beta_1</math>,</li> <li>- observation d'une vague de réduction lors des variations croissantes du potentiel, la vague <math>\beta_3</math>,</li> <li>- pour une vitesse de balayage <math>&lt; v_{lim}</math>, diminution de la densité de courant de <math>\beta_1</math> et <math>\beta_3</math> lors d'une augmentation de la vitesse de balayage,</li> <li>- pour une vitesse de balayage <math>&gt; v_{lim}</math>, variation linéaire de <math>\beta_1</math> avec la vitesse de balayage,</li> <li>- diminution de la densité de courant de <math>\beta_1</math> et <math>\beta_3</math> lors d'une agitation, de la solution</li> <li>- croissance de la densité de courant d'un cycle à l'autre.</li> </ul> <p><u>Chronoampérométrie</u> : <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- existence d'une troisième phase de croissance de la densité de courant en valeur absolue,</li> </ul> <p><u>Electrochimie couche mince</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- existence d'une vague de réduction lors des variations croissantes du potentiel lors d'une voltampérométrie,</li> <li>- existence d'un courant de réduction quasiment stable lors d'une chronoampérométrie.</li> </ul> <p><u>Spectroélectrochimie</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- apparition de <math>NO_2</math> et de <math>NO</math> au voisinage de l'électrode</li> </ul> <p><u>Etude du comportement électrochimique de <math>HNO_2</math></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la première vague de réduction de <math>HNO_2</math> a lieu au même potentiel que celui de la vague <math>\beta_1</math>.</li> </ul> <p><u>Ajout de <math>NaNO_2</math></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant des vagues <math>\beta_1</math> et <math>\beta_3</math>,</li> </ul> <p><u>Ajout de <math>H^+</math></u> :</p> <p><i>solution initiale <math>[H^+] &lt; 6 M</math></i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant de la vague <math>\beta_1</math></li> </ul> <p>apparition de la vague <math>\beta_3</math> en voltampérométrie cyclique.</p> <p><i>solution initiale <math>[H^+] &gt; 6 M</math></i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant de <math>\beta_1</math> et <math>\beta_3</math>,</li> </ul>	<p>superposition de deux réactions électrochimiques :</p> <p><u>la réduction de l'oxyde de platine</u> :</p> $PtO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pt + H_2O$ <p><u>la réduction de l'azote (III)</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pour <math>[H^+] &lt; 6 M</math></li> </ul> $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O \quad E.21$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- pour <math>[H^+] &gt; 6 M</math></li> </ul> $HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O \quad C.35$ $NO^+ + e^- \rightleftharpoons NO \quad E.10$ <p><u>Cette réaction électrochimique est suivie d'une réaction chimique catalytique</u> :</p> $HNO_3 + 2NO + H_2O \rightleftharpoons 3HNO_2 \quad C.13$ <p><u>et de la réaction de formation de <math>NO_2</math></u> :</p> $2HNO_3 + NO \rightleftharpoons 3NO_2 + H_2O \quad C.21$

- E compris entre 0,8 V/ESH et 0,5 V/ESH

Observations expérimentales	Mécanisme réactionnel
<p><u>Voltampérométrie cyclique</u> : <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- observation d'une vague de réduction lors des variations décroissantes du potentiel, la vague <math>\beta_2</math>,</li> <li>- diminution de la densité de courant de <math>\beta_2</math> lors d'une augmentation de la vitesse de balayage ,</li> <li>- croissance de la densité de courant de <math>\beta_2</math> d'un cycle à l'autre.</li> </ul>	<p>Deux réactions électrochimiques se produisent :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <u>la réduction de l'azote (I)</u> :  <math>2NO + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow N_2O</math> E.22</li> </ul>
<p><u>Chronoampérométrie</u> : <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- augmentation du temps d'induction préliminaire à la troisième phase de croissance, en valeur absolue, de la densité de courant lorsque le potentiel imposé diminue.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <u>la réaction de réduction de l'azote (III)</u> : (réaction E.10 ou E.21)</li> </ul>
<p><u>Electrochimie couche mince</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- existence d'un courant de réduction quasiment stable lors d'une chronoampérométrie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pour <math>[H^+] &lt; 6 M</math>  <math>HNO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow NO + H_2O</math> E.21</li> </ul>
<p><u>Spectroélectrochimie</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- disparition de <math>NO_2</math> et de <math>NO</math> au voisinage de l'électrode et apparition de <math>N_2O</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pour <math>[H^+] &gt; 6 M</math>  <math>HNO_2 + H^+ \Leftrightarrow NO^+ + H_2O</math> C.35</li> <li><math>NO^+ + e^- \Rightarrow NO</math> E.10</li> </ul>
<p><u>Etude du comportement électrochimique d'<math>HNO_2</math></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la deuxième vague de réduction d'<math>HNO_2</math> a lieu au même potentiel que la vague <math>\beta_2</math>.</li> </ul>	<p><u>sui</u>vie des réactions chimiques C.13 et C.21 :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>HNO_3 + 2NO + H_2O \Leftrightarrow 3HNO_2</math> C.13</li> <li><math>2HNO_3 + NO \Leftrightarrow 3NO_2 + H_2O</math> C.21</li> </ul>
<p><u>Ajout de <math>NaNO_2</math></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant de la vague <math>\beta_2</math>.</li> </ul>	<p>Il y a une compétition entre les réactions E.22, C.13 et C.21.</p>
<p><u>Ajout de <math>H^+</math></u> :</p> <p>solution initiale <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-apparition de la vague <math>\beta_2</math> en voltampérométrie cyclique.</li> </ul> <p>solution initiale <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant de <math>\beta_2</math>.</li> </ul>	<p>Lorsque le potentiel est suffisamment faible, la totalité du monoxyde d'azote réagit selon la réaction E.22 et la réaction catalytique de régénération d'azote III (réaction C.13) n'a plus lieu.</p>

Lorsque la concentration des solutés  $NO$  et  $NO_2$  dépasse la solubilité limite, il y a désorption de ces deux composés selon les réactions C.16 et C.17 :



On peut supposer que ces deux réactions sont responsables de la disparition du monoxyde et du dioxyde d'azote du voisinage de l'électrode pour un potentiel inférieur à 0,75 V/ESH lors des expériences menées en spectroélectrochimie.

## - E compris entre 1 V/ESH et 1,3 V/ESH (oxydation)

Observations expérimentales	Mécanisme réactionnel
<p><u>Voltampérométrie cyclique</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- observation d'un plateau d'oxydation entre 1,1 V/ESH et 1,3 V/ESH.</li> </ul> <p><u>Voltampérométrie cyclique</u> : <math>[H^+] &gt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- observation de deux vagues d'oxydation, la vague <math>\beta_1</math> à 1,1 V/ESH et la vague <math>\beta_2</math> à 1,25 V/ESH. La vague <math>\beta_1</math> est mal définie.</li> <li>- pour une vitesse de balayage <math>&lt; v_{lim}</math>, diminution de la densité de courant de <math>\beta_2</math> lors d'une augmentation de la vitesse de balayage .</li> <li>- pour une vitesse de balayage <math>&gt; v_{lim}</math>, augmentation de <math>\beta_2</math> avec la vitesse de balayage.</li> <li>- diminution de la densité de courant de <math>\beta_2</math> lors d'une agitation de la solution.</li> <li>- croissance de la densité de courant de <math>\beta_2</math> d'un cycle à l'autre.</li> </ul> <p><u>Electrochimie couche mince</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la vague <math>\beta_1</math> est bien définie, alors que la vague <math>\beta_2</math> est mal définie.</li> </ul> <p><u>Spectroélectrochimie</u> : <math>[H^+] &lt; 6 M</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- disparition des composés NO et NO<sub>2</sub> du voisinage de l'électrode formés entre 0,8 V/ESH et 1 V/ESH lors des variations croissantes du potentiel.</li> </ul> <p><u>Etude du comportement électrochimique d'HNO<sub>2</sub></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'oxydation de la molécule de HNO<sub>2</sub> et de l'ion nitrite a lieu à 1,25 V/ESH.</li> <li>- la vague d'oxydation à 1,1 V/ESH correspond à l'oxydation du monoxyde d'azote formé lors de la réduction de l'acide nitreux.</li> </ul> <p><u>Ajout de NaNO<sub>2</sub></u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- croissance de la densité de courant de la vague <math>\beta_2</math>.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><u>VAGUE <math>\beta_1</math></u></p> <p><u>oxydation du monoxyde d'azote</u> :</p> $NO \rightleftharpoons NO^+ + e^-$ <p>ou</p> $NO + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + H^+ + e^-$ <p><i>(on peut supposer que cette vague est mal définie car elle apparaît à un potentiel proche de celui du processus catalytique de réduction de l'azote (III), NO<sup>+</sup> ou HNO<sub>2</sub>, mis en jeu en milieu nitrique).</i></p> <p style="text-align: center;"><u>VAGUE <math>\beta_2</math></u></p> <p>superposition de deux réactions électrochimiques :</p> <p><u>l'oxydation du platine</u> :</p> $Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^-$ <p><u>l'oxydation de l'azote III</u>:</p> $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + 2H^+ + 2e^-$

Les différents processus réactionnel mis en jeu sont récapitulés sur le voltampérogramme présenté sur la figure 62 obtenu dans une solution d'acide nitrique de concentration égale à 6,3 mol.L<sup>-1</sup>.

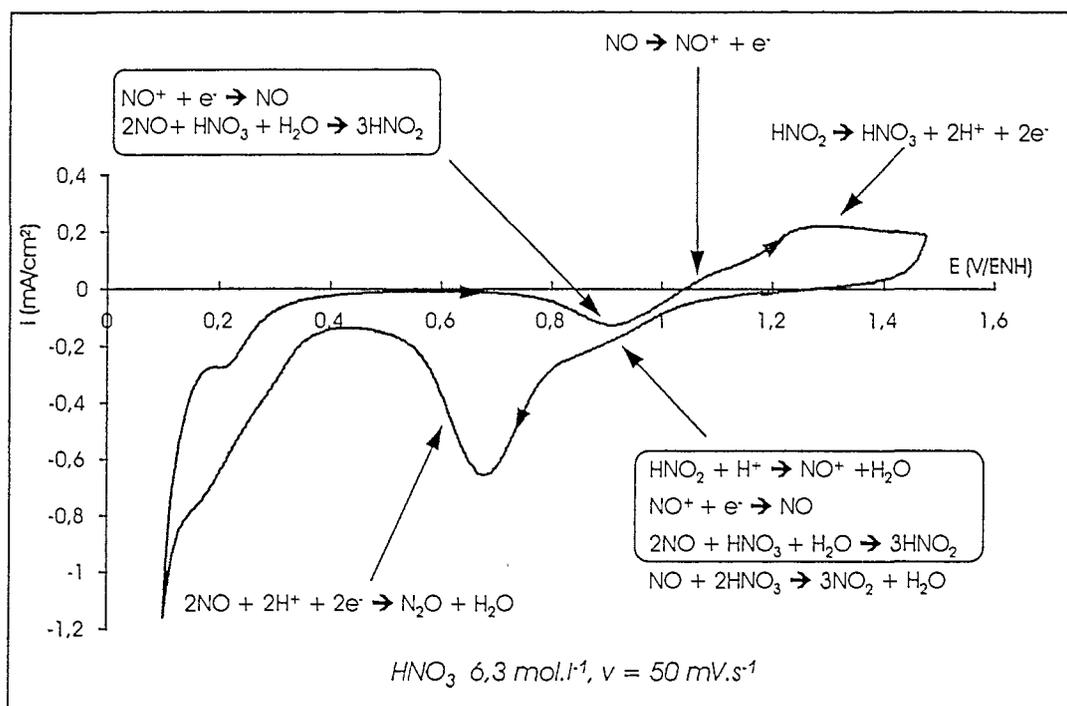


Figure 62 : Récapitulatif des mécanismes réactionnels mis en jeu en milieu nitrique entre 0,5 V/ESH et 1,4 V/ESH

## CHAPITRE V

### *ELECTROLYSE DE SOLUTIONS D'ACIDE NITRIQUE*

## 5.1 INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est d'étudier l'électrolyse de solutions nitriques. Ces expérimentations permettent de compléter les résultats présentés au chapitre 4 et notamment d'étudier la composition chimique finale des produits gazeux obtenus lorsque des paramètres tels que l'agitation de la solution, le transfert liquide-gaz et les réactions chimiques dans la phase gazeuse interviennent.

Parallèlement à ces mesures chimiques, l'évolution de la densité de courant lors d'électrolyses en mode potentiostatique, ou du potentiel pris par la cathode lors d'électrolyses en mode intensiostatique, sont mesurées et permettent de mieux caractériser le processus cathodique.

Ces différentes expérimentations permettent d'effectuer des propositions afin de guider le choix d'un procédé d'électrolyse d'acide nitrique concentré en vue de produire les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>.

## 5.2 Electrolyses en mode potentiostatique

### 5.2.1 Méthode d'interprétation des résultats

#### 5.2.1.1 Evolution de l'électrolyte

Les électrolyses ont été réalisées pour des solutions d'acide nitrique de concentration égale à 9 mol.L<sup>-1</sup>. Des prises d'échantillons à intervalles de temps régulier permettent de suivre l'évolution de la concentration de H<sup>+</sup>, de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans l'électrolyte. Les mesures de ces différentes concentrations sont données avec une précision de 2 %. De ce fait, la variation du nombre de moles d'HNO<sub>3</sub> au cours de l'électrolyse est donnée avec une précision de 30%<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Soit une solution d'acide nitrique, avec [HNO<sub>3</sub>]<sup>o</sup> = 9 mol.L<sup>-1</sup> V<sub>électrolyte</sub> = 0,25 L soit n<sub>HNO<sub>3</sub></sub><sup>o</sup> = 2,25 mol au bout de 3 heures d'électrolyse à 5 A, le calcul théorique de la variation de concentration d'acide nitrique donne : dn<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,28 mol,; soit [HNO<sub>3</sub>]<sup>f</sup> = 7,88 mol.L<sup>-1</sup>

Le dosage de cette même solution en début d'électrolyse conduit à :

$$[\text{HNO}_3]^\circ = 9 \pm 0,18 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit, } n_{\text{HNO}_3}^\circ = 2,25 \pm 0,045 \text{ mol}$$

Le dosage de la solution en fin d'électrolyse conduit à :

$$[\text{HNO}_3]^f = 7,88 \pm 0,16 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit, } n_{\text{HNO}_3}^f = 1,97 \pm 0,04 \text{ mol}$$

soit dn<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 0,28 ± 0,085 mol ; l'erreur sur la variation du nombre de moles de HNO<sub>3</sub> est donc de ± 30 %.

Par conséquent, les calculs quantitatifs faisant intervenir la variations du nombre de moles de  $\text{HNO}_3$  lors de l'électrolyse ne pourront être effectués. En particulier le nombre apparent d'électrons échangés (cf 3.2.2.3) ne sera pas calculé.

### 5.2.1.2 Evolution de la phase gazeuse

Les composés gazeux produits sont évacués à l'aide d'un gaz vecteur,  $\text{N}_2$ , vers un analyseur de gaz permettant le dosage de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  (cf chapitre 3). Cet analyseur indique le pourcentage à un instant "t" de l'un et l'autre de ces deux composés présents dans le gaz.

Afin de permettre des calculs de rendement, il est nécessaire de convertir ces valeurs en litres ou en nombre de moles produites. Un débitmètre mesure le débit de gaz en sortie de l'électrolyseur. Cependant, il est très difficile d'assurer une étanchéité parfaite de la cellule et la valeur indiquée par ce débitmètre ne peut être prise pour effectuer un calcul quantitatif rigoureux.

Par conséquent la conversion des "pourcents" en litres ou en moles est effectuée par la méthode suivante :

On a

$$\% \text{NO} = \frac{Q_{\text{NO}}}{Q_{\text{NO}} + Q_{\text{N}_2}}$$

$$\% \text{NO}_2 = \frac{Q_{\text{NO}_2}}{Q_{\text{NO}_2} + Q_{\text{N}_2}}$$

$$\text{soit : } Q_{\text{NO}} = \frac{\% \text{NO} \cdot Q_{\text{N}_2}}{(\% \text{NO} - 1)}$$

$$Q_{\text{NO}_2} = \frac{\% \text{NO}_2 \cdot Q_{\text{N}_2}}{(\% \text{NO}_2 - 1)}$$

On a par ailleurs  $Q_{\text{NOx}} = Q_{\text{NO}} + Q_{\text{NO}_2}$

La quantité de  $\text{NO}$  ou de  $\text{NO}_2$  produite depuis le début de l'expérience est connue en calculant le

$$\text{terme : } \int_0^t Q_{\text{NO}_x} dt$$

Cette méthode de calcul ne peut s'appliquer que si  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont les seuls composés produits au cours de l'électrolyse. Les résultats obtenus lors d'expériences de spectroélectrochimie (§ 4.7.3) montrent que ceci est valable lorsque le potentiel de la cathode est supérieur à 0,8 V/ESH. Pour des valeurs de potentiel inférieures, la conversion des "pourcents" en litres ne peut être effectuée.

### 5.2.1.3 Réactions mises en jeu

L'interprétation des résultats obtenus lors d'électrolyses en mode potentiostatique ou en mode intensiostatique requiert la connaissance des grandes lignes du processus électrochimique mis en jeu. Pour effectuer un calcul du rendement de l'électrolyse, il est en effet nécessaire de connaître :

1. la nature de l'espèce électroactive,
2. le nombre d'électrons échangés,
3. la cinétique des éventuelles réactions chimiques couplées.

Les conclusions du chapitre précédent montrent que la réduction de l'acide nitrique a lieu de façon indirecte et met en jeu plusieurs réactions chimiques. Dans la mesure où parmi les différentes réactions chimiques possibles entre les composés azotés, seules deux d'entre elles sont indépendantes (cf chapitre 2), la réduction de l'acide nitrique peut être représentée par plusieurs systèmes d'équations. Par la suite, seulement deux systèmes d'équations sont considérés. Le premier a été défini à l'issue des résultats présentés au chapitre 4, le second est celui communément utilisé dans la bibliographie.

Premier système		Second système	
$2 (\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O})$	E. 9'	$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	E. 6
$\text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HNO}_2$	C. 13	$2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 16
$\text{NO} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 21	$3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-C. 13

Tableau 16 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'électrolyse de solutions nitriques

La réaction E.9' ne représente pas exactement les phénomènes mis en jeu. En effet, celle-ci est le bilan des réactions :



Par souci de simplification, c'est la réaction E.9' qui est considérée par la suite plutôt que la somme des réactions C.34 + E.9.

Le premier système traduit exactement les phénomènes mis en jeu : la réduction de l'acide nitrique a lieu de façon indirecte et est initiée par la réduction électrochimique de l'acide nitreux, le monoxyde d'azote est directement produit à l'électrode, et le dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , est produit par une réaction chimique.

Le second système ne reflète pas les phénomènes mis en jeu. En effet, il ne met pas en évidence que l'acide nitrique n'est pas électroactif, ni que l'acide nitreux joue un rôle initiateur et catalytique. De plus, selon cette représentation, les composés NO et NO<sub>2</sub> sont issus de la décomposition de l'acide nitreux.

L'interprétation des résultats obtenus en utilisant le premier système de réaction nécessite la connaissance de la cinétique des différentes réactions mises en jeu. Or ce point n'a pas pu être approfondi en raison de l'aspect qualitatif des résultats obtenus en microélectrolyse (cf chapitre 4). De plus, la résolution mathématique du problème est assez complexe puisqu'il s'agit d'un système d'équation aux dérivées partielles d'ordre 2 non linéaire (cf annexe 5). Par conséquent, les résultats seront interprétés en utilisant le second système d'équations qui a l'avantage de présenter les résultats de façon globale et ne nécessite pas de calculs trop complexes.

Il est difficile de donner la véritable expression du rendement faradique en utilisant l'un ou l'autre des deux mécanismes réactionnels présentés dans le tableau 16. Par conséquent deux définitions approximatives de ce rendement ont été utilisées.

La première expression suppose que la totalité des NO<sub>x</sub> produites provient du dégazage de l'acide nitreux. Le rendement faradique s'exprime selon la formulation suivante :

$$\rho = \frac{2F(n_{\text{HNO}_2} + n_{\text{NO}} + n_{\text{NO}_2})}{Q}$$

où  $n_{\text{HNO}_2}$  = nombre de moles d'HNO<sub>2</sub> formées à un instant  $t$ ,

$n_{\text{NO}}$  = nombre de moles de NO formées à un instant  $t$ ,

$n_{\text{NO}_2}$  = nombre de moles de NO<sub>2</sub> formées à un instant  $t$ ,

$Q$  : quantité d'électricité échangée à un instant  $t$ .

La seconde définition du rendement faradique a été définie par Viers [19], et suppose que l'acide nitreux, le dioxyde d'azote et le monoxyde d'azote sont tous trois produits par la réduction directe de l'acide nitrique :

$$\rho = \frac{F(2n_{\text{HNO}_2} + 3n_{\text{NO}} + n_{\text{NO}_2})}{Q}$$

## 5.2.2 Mesures chimiques

### 5.2.2.1 Evolution de l'électrolyte

Parmi les différentes observations effectuées lors de l'électrolyse de solutions nitriques, il est important de mentionner celles concernant l'évolution de la couleur de la solution. En effet, celle-ci incolore au départ devient jaune en début d'électrolyse puis verte par la suite. Ces différentes teintes peuvent être attribuées à la présence de  $N_2O_4$  (couleur jaune) et de  $N_2O_3$  (couleur bleue) dans la solution.

L'analyse de la composition de l'électrolyte montre que celui-ci s'enrichi en acide nitreux. Tant que la concentration de ce composé dans la solution reste inférieure à une valeur approximative de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , la variation de concentration est linéaire dans le temps. Puis, au delà d'une concentration égale à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  la vitesse de formation de l'acide nitreux se ralentit et sa concentration semble se stabiliser aux alentours de  $0,5 - 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  (cf figure 63).

Cette valeur limite correspond probablement à la concentration maximale d'acide nitreux en solution. En effet, ce composé est instable, (cf § 2.2.3.2), et peut se décomposer en NO et en  $NO_2$  selon l'une ou l'autre des deux réactions suivantes :

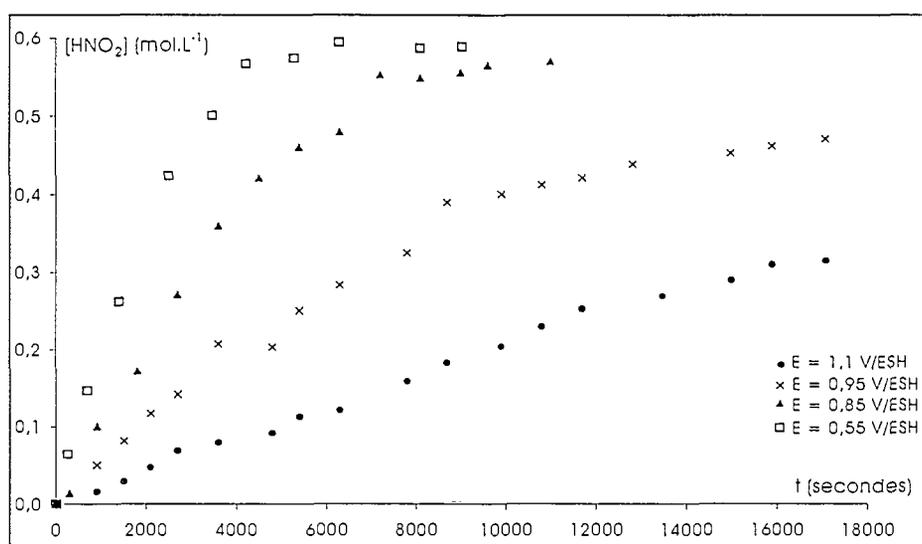


Figure 63 : Evolution de la concentration en acide nitreux lors d'électrolyses en mode potentiostatique

$$[HNO_3]_{\text{initial}} = 9 \text{ mol.L}^{-1}, V_{\text{catholyte}} = 250 \text{ mL}, S_{\text{électrodes}} = 60 \text{ cm}^2, T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 5.2.2.2 Evolution de la phase gazeuse

Lors d'électrolyses effectuées à un potentiel supérieur à 0,85 V/ESH aucun dégagement gazeux n'est observé directement sur la surface de la cathode. Ceci permet de supposer que le débit gazeux mesuré en sortie, cf figure 64, résulte probablement du dégazage d'un composé présent dans la solution.

En revanche, lorsque le potentiel imposé est inférieur à 0,85 V/ESH, des bulles de gaz incolores apparaissent à la surface de l'électrode. Celles-ci, minimales en début d'électrolyse, s'intensifient dans le temps. Parallèlement on observe une brutale augmentation du débit de gaz produits (cf figure 64).

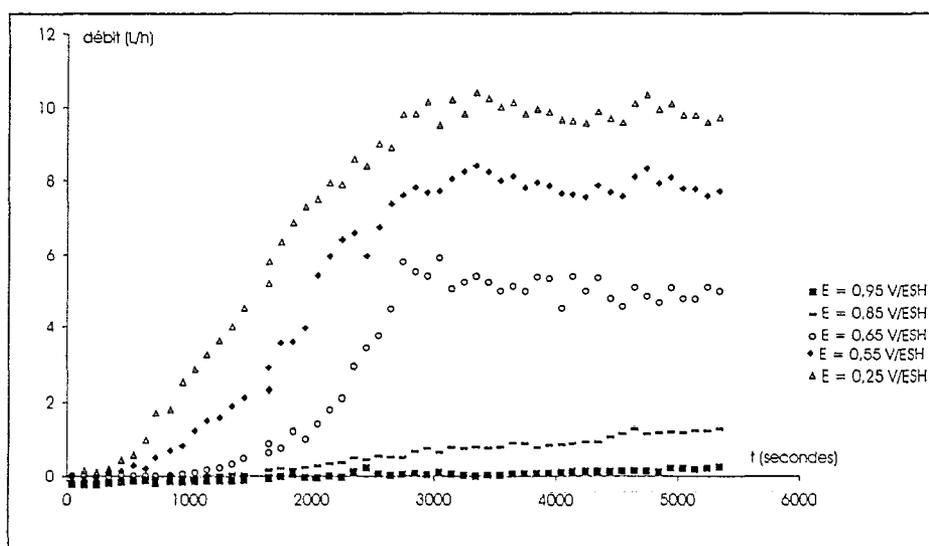


Figure 64 : Evolution du débit de gaz produits au cours d'électrolyses effectuées à différents potentiels

$$[\text{HNO}_3]_{\text{initial}} = 9 \text{ mol.L}^{-1}, V_{\text{catholyte}} = 250 \text{ mL}, S_{\text{électrodes}} = 60 \text{ cm}^2, T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

Lorsque le potentiel imposé est inférieur à 0,85 V/ESH, le débit de gaz produits reste pratiquement constant, il s'établit une sorte de "régime stationnaire" déjà observé lors de précédents travaux [19].

Pendant la phase préliminaire à ce "régime stationnaire", on constate quelques fluctuations du rapport de  $\text{NO}_2$  sur  $\text{NO}$  produits. Lorsque le "régime stationnaire" est atteint on constate que, quelle que soit la valeur du potentiel imposé, ce rapport décroît dans le temps. De plus, celui-ci diminue avec la valeur du potentiel imposé. Il est supérieur à 1 seulement en début d'électrolyse (lors des 2000 premières secondes de l'électrolyse) ou pour un potentiel d'électrolyse supérieur à 1 V/ESH. La valeur de ce rapport n'est pas donnée en début d'expérience car les pourcentages mesurés sont inférieurs à l'erreur d'analyse.

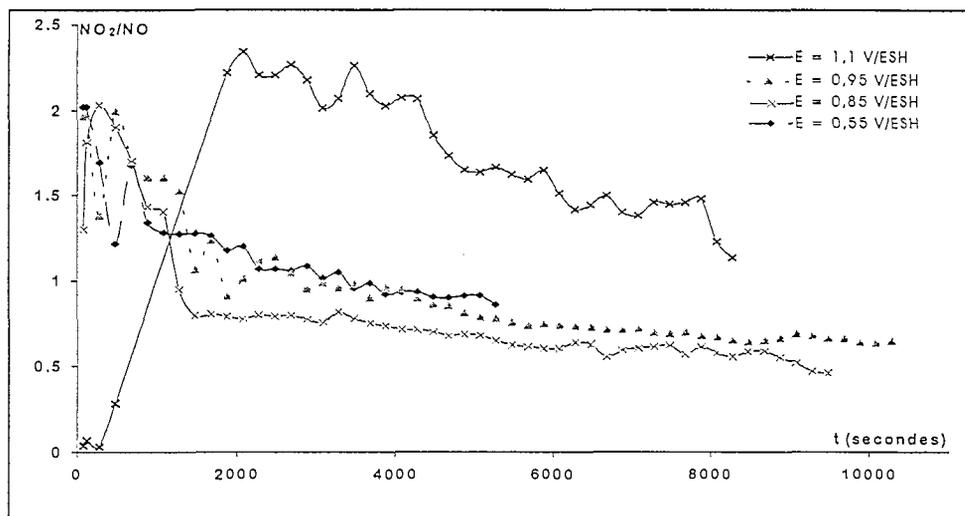


Figure 65 : Evolution du rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}$  en fonction de la valeur du potentiel imposé,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.2.2.3 Discussion

Il est assez délicat de donner une interprétation à ces différentes observations dans la mesure où les réactions chimiques et électrochimiques ont lieu simultanément et où leur cinétique respective n'est pas connue.

On peut cependant supposer, en s'appuyant sur les réactions mises en jeu lors du premier mécanisme réactionnel présenté dans le tableau 16, qu'il se produit les phénomènes suivants :

en début d'électrolyse, le monoxyde d'azote formé à la cathode réagit avec de l'acide nitrique pour former de l'acide nitreux selon la réaction C.13 ( $2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HNO}_2$ ) ou du dioxyde d'azote selon la réaction C.21 ( $\text{NO} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Tant que la solution n'est pas saturée en acide nitreux, ces deux réactions sont déplacées dans le sens de la formation de l'acide nitreux. Une autre réaction chimique intervient également, il s'agit de l'absorption conjointe du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote selon la réaction C.16 ( $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2$ ).

Lorsque la solution est saturée en  $\text{HNO}_2$ , l'absorption des composés gazeux dans la solution est faible et l'on peut alors observer l'augmentation du débit de gaz produits. Le "pseudo" régime stationnaire atteint correspond à une sorte d'équilibre entre ces différentes réactions d'absorption et de désorption et la consommation de  $\text{HNO}_2$  par réduction électrochimique (réaction E.9'). Le régime stationnaire est atteint au bout d'un temps plus court lorsque la réaction E.9' est rapide, c'est à dire pour une surtension cathodique élevée. Il faut cependant noter que si celle-ci est trop élevée et que le potentiel de la cathode est inférieur à  $0,8 \text{ V/ESH}$ , le monoxyde d'azote peut se réduire en protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ , indésirable pour le procédé (cf § 4.7.3). D'ailleurs il est fort probable que la forte augmentation du débit gazeux observée pour des potentiels inférieurs à  $0,85 \text{ V/ESH}$  (cf figure 64) est due à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  à la cathode dont les capacités à s'absorber dans la solution nitrique sont beaucoup plus faibles que celles de  $\text{NO}$  (cf § 2.2.5.1).

La présence en plus grande quantité de dioxyde d'azote que de monoxyde d'azote dans les produits gazeux lorsque la réaction E.9' est lente, c'est à dire pour un potentiel élevé (1,1 V/ESH - cf figure 65), met en évidence que la réaction C.21 est probablement plus rapide que la réaction C.13. Cette différence de cinétique entre ces deux réactions s'estompe lorsque le potentiel est plus faible. En effet, l'acide nitreux formé par la réaction C.13 est alors immédiatement consommé électrochimiquement, E.9', créant ainsi un déplacement de l'équilibre C.13 dans le sens de formation de l'acide nitreux. Ceci entraîne une augmentation de la proportion de monoxyde d'azote réagissant selon la réaction C.13 et donc une diminution de la quantité de NO<sub>2</sub> formé par la réaction C.21.

### 5.2.3 Mesures électriques

Au cours de l'électrolyse à potentiel imposé, la densité de courant augmente rapidement, en valeur absolue, en début d'électrolyse puis prend une valeur constante pendant une durée au moins supérieure à 5 heures.

Cette valeur est d'autant plus élevée, en valeur absolue, que le potentiel imposé est faible.

Potentiel imposé (V/ESH)	Densité de courant mesurée (mA.cm <sup>2</sup> )
1,1	30
0,95	62,5
0,85	117
0,65	147
0,55	192
0,25	238

Tableau 17 : Valeurs de la densité de courant en fonction du potentiel imposé,  
[HNO<sub>3</sub>] = 9 mol.L<sup>-1</sup>, T = 40°C

En raison de la mauvaise précision du dosage de la variation du nombre de moles de HNO<sub>3</sub> au cours de l'électrolyse, le nombre d'électrons apparents échangés n'a pu être calculé.

Pour un potentiel supérieur à 0,85 V/ESH, on peut calculer le rendement de l'électrolyse car il est raisonnable de supposer que la phase gazeuse contient uniquement les composés NO et NO<sub>2</sub> en plus de l'azote vecteur dont le débit reste constant.

En l'absence de réaction chimique couplée, celui-ci devrait être pratiquement égal à 100 %.

Les valeurs du rendement faradique sont présentées dans le tableau 18.

	E = 0,85 V/ESH		E = 0,95 V/ESH		E = 1,1 V/ESH	
2000 s	$\rho_1$ : 70 %	$\rho_2$ : 70%	$\rho_1$ : 83%	$\rho_2$ : 85 %	$\rho_1$ : 81 %	$\rho_2$ : 86 %
3000 s	$\rho_1$ : 75 %	$\rho_2$ : 75 %	$\rho_1$ : 89%	$\rho_2$ : 88 %	$\rho_1$ : 86 %	$\rho_2$ : 83 %
4000 s	$\rho_1$ : 81 %	$\rho_2$ : 82%	$\rho_1$ : 76 %	$\rho_2$ : 76 %	$\rho_1$ : 73 %	$\rho_2$ : 71 %
6000 s	$\rho_1$ : 81 %	$\rho_2$ : 79 %	$\rho_1$ : 72,5 %	$\rho_2$ : 74 %	$\rho_1$ : 79 %	$\rho_2$ : 78 %

Tableau 18 : Rendement faradique de l'électrolyse à différent potentiel ( $\rho_1$  est le rendement calculé par la méthode proposée par Viers,  $\rho_2$  est le rendement calculé par l'autre méthode (cf 5.2.1.3))

On constate peu de différences entre les valeurs obtenues par l'une ou l'autre des deux méthodes présentées. La valeur moyenne du rendement d'électrolyse se situe aux alentours de 80 %. Cette faible valeur, pour une électrolyse en mode potentiostatique, confirme l'existence de réactions chimiques couplées et notamment de réactions de recombinaison du dioxyde d'azote en acide nitrique qui seraient :



### 5.3 Etude en mode intentiostatique

Les différentes expériences présentées ci-dessous ont été réalisées avec la même vitesse d'agitation.

La valeur du potentiel pris par la cathode dépend de la concentration d'acide nitrique et on peut distinguer une concentration limite en dessous de laquelle le potentiel de la cathode reste toujours inférieur à 0,05 V/ESH lorsque l'on fait circuler une densité de courant même très faible ( $j = 1 \text{ mA.cm}^2$ ). La valeur de cette concentration limite se situe aux alentours de  $7 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Au dessus de cette concentration limite, lorsque la densité de courant imposée est faible ( $1 \text{ mA.cm}^2$ ) le potentiel de la cathode prend pendant quelques secondes une valeur comprise entre 0 et 0,5 V/ESH puis prend une valeur comprise entre 1,1 et 1,12 V/ESH (cf figure 66).

La durée pendant laquelle le potentiel reste entre 0 et 0,05 V/ESH augmente avec la valeur absolue de la densité de courant imposé. Cette durée est assimilable à une phase d'initiation et, on peut supposer que pendant celle-ci, de l'acide nitreux est formé au voisinage de l'électrode. Le "saut" du potentiel de la cathode intervient lorsque la concentration en acide nitreux est suffisante. A cet instant la réduction électrochimique de ce composé a lieu. Elle est suivie de la réaction chimique couplée catalytique régénérant l'acide nitreux (cf tableau 16 - système 1).

Le mécanisme réactionnel se produisant lors de la phase d'initiation est probablement celui proposé par Ellingham et rappelé ci-dessous :



L'augmentation de la durée du temps d'initiation lorsque la densité de courant augmente en valeur absolue, cf figure 66, est certainement due à l'existence de la réaction électrochimique de production de l'hydrogène. En effet, ce dégagement gazeux à l'électrode accélère la décomposition de l'acide nitreux présent au voisinage de l'électrode en gaz NO et NO<sub>2</sub>.

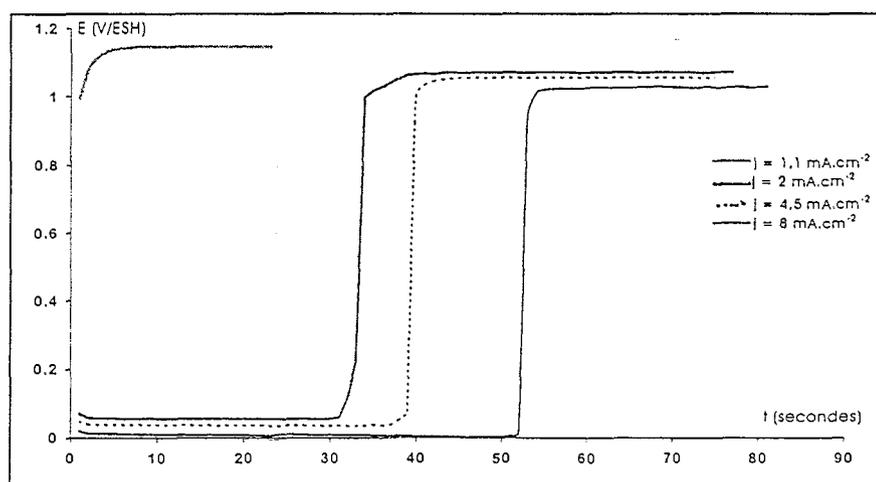


Figure 66 : Evolution du potentiel de la cathode pour différentes valeurs de densité de courant,  
 $[\text{HNO}_3] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Par conséquent, pour que le potentiel de la cathode reste compris dans la zone de production exclusive d'oxydes d'azote, il est nécessaire d'augmenter progressivement, en valeur absolue, la densité de courant imposée.

Cette phase d'initiation peut également être effectuée "chimiquement" en ajoutant préalablement à la solution du nitrite de sodium, NaNO<sub>2</sub>.

La valeur du potentiel dépend de la valeur de l'intensité finale et de la concentration en acide nitrique (cf tableau 19).

j (mA.cm <sup>-2</sup> )	[HNO <sub>3</sub> ] = 6 mol.L <sup>-1</sup>	[HNO <sub>3</sub> ] = 6 mol.L <sup>-1</sup> + NaNO <sub>2</sub> 0,001 mol.L <sup>-1</sup>	[HNO <sub>3</sub> ] = 9 mol.L <sup>-1</sup>
0,83	0,053	1,1	--
1,7	0,055	--	--
8,3	--	1,01	--
17	--	0,96	--
33	--	0,89	1,08
67	--	0,79	1,045
53	--	-0,06	--
100	--	--	1,02
130	--	--	0,815
160	--	--	0,61

Tableau 19 : Valeur du potentiel de la cathode à différentes intensités (en V/ESH)

Le potentiel de la cathode reste stable pendant plusieurs heures. Ceci signifie que la concentration de l'espèce électroactive reste pratiquement constante au cours de l'électrolyse. Il a par ailleurs été montré que l'espèce électroactive n'est pas l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub>, mais est l'acide nitreux HNO<sub>2</sub>. Par conséquent les électrolyses en mode intensistatique sont indirectement assimilables à des électrolyses en mode potentiostatique. On peut donc relier la quantité de NO<sub>x</sub> produite et le rapport NO<sub>2</sub>/NO en fonction de l'intensité imposée de même que l'on a relié ces grandeurs au potentiel (cf § 5.2.2.2). Cependant, ces résultats ont été obtenus pour une géométrie d'électrolyseur, une agitation de la solution et une concentration en acide nitrique données et ne peuvent pas être numériquement extrapolés à tous les types d'appareils.

#### 5.4 Propositions pour la conception d'un électrolyseur industriel

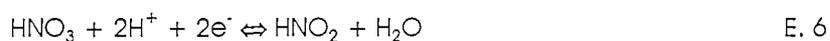
A partir des différents résultats obtenus, il n'est pas possible de dimensionner exactement un électrolyseur de taille industrielle car la valeur de la densité de courant opératoire optimale pour la réduction de l'acide nitrique en oxydes d'azote n'a pu être déterminée. Néanmoins, cette étude permet de donner quelques réponses aux différentes questions que l'on peut se poser sur la conception du procédé. Ces réponses ne s'appliquent que pour un électrolyseur dont la cathode est en platine. La transposition à un autre matériau de cathode requiert des études fondamentales afin de déterminer la zone de potentiel dans laquelle l'acide nitrique se réduit et la nature du processus réactionnel mis en jeu.

On rappelle par ailleurs que l'esquisse d'une installation de production d'oxydes d'azote a été proposée en 1991 par Madic [27]. Celle-ci, dimensionnée pour une densité de courant opératoire

égale à 1500 A.m<sup>2</sup> et un débit d'oxyde d'azote égal à 502,5 mol.h<sup>-1</sup>, est constituée d'un ensemble de cellules d'électrolyses à compartiment unique de forme cylindrique.

Le débit de production d'oxydes d'azote spécifié en sortie de l'appareil d'électrolyse dépend du flux de plutonium à traiter par jour et les schémas d'usine étant assez évolutifs, il est nécessaire de prévoir un procédé capable de produire entre 300 et 500 mol.h<sup>-1</sup> d'oxydes d'azote.

Pour les différentes propositions présentées ci-dessous on suppose que le mécanisme global de la réduction de l'acide nitrique est constitué d'une première étape conduisant à la production d'acide nitreux :



suivi d'une deuxième étape de dégazage de l'acide nitreux en oxydes d'azote :



On suppose que l'étape de dégazage, non abordée dans ce rapport, a un rendement de 100 %.

#### Peut-on effectuer des électrolyses en mode intentiostatique ?

Il a été montré que, pour ce procédé, la nature des composés engendrés dépend de la valeur du potentiel de la cathode : notamment si celui-ci est inférieur à 0,8 V/ESH, N<sub>2</sub>O peut être produit, ou s'il est inférieur à 0 V/ESH de l'hydrogène peut être produit. Il convient donc de s'interroger sur la possibilité de concevoir un procédé de production d'oxydes d'azote sélectif et assurant une sécurité optimale vis à vis du dégagement hydrogène et qui soit opéré en mode intentiostatique comme l'exigent en général les conditions industrielles.

Les électrolyses réalisées en discontinu ont montré que le potentiel de la cathode reste stable lorsque un courant est imposé aux électrodes plongées dans une solution nitrique de concentration supérieure à 7 mol.L<sup>-1</sup>. Cette stabilité du potentiel a été attribuée à la présence d'acide nitreux dans la solution, et à l'existence d'un processus catalytique de réduction.

Ceci montre donc qu'en milieu nitrique les électrolyses en mode intentiostatique correspondent indirectement à des électrolyses en mode potentiostatique, il suffit de déterminer la valeur de l'intensité pour laquelle le potentiel de la cathode se trouve dans la zone de production exclusive d'oxydes d'azote.

Quelle est la valeur optimale de la densité de courant opératoire ?

La valeur optimale de la densité de courant opératoire dépend de la géométrie, de l'hydraulique de la cellule d'électrolyse et de la nature de l'électrolyte, notamment de la concentration de  $\text{HNO}_3$  et de la concentration de  $\text{HNO}_2$ . Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer des essais préliminaires sur la cellule d'électrolyse utilisée afin de déterminer la densité de courant pour laquelle le potentiel de la cathode est compris entre 0,8 V/ESH et 1 V/ESH.

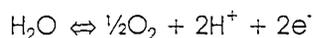
La densité de courant optimale obtenue pour la cellule d'électrolyse utilisée lors des expériences présentées au paragraphe 5.3.1 est égale à  $1300 \text{ A.m}^2$  pour des conditions d'agitation données. Les différents calculs présentés par la suite sont effectués avec cette valeur qui est assez proche de celle recommandée par Viers [19] pour une cathode en titane.

Faut-il choisir un électrolyseur à compartiments séparés ?

Les résultats présentés précédemment ne permettent pas de conclure sur ce point dans la mesure où il n'a pas été étudié l'influence des réactions d'oxydation anodique et des réactions d'oxydation par l'oxygène des différents composés produits à la cathode. Néanmoins, au vu du grand nombre de réactions chimiques en solution, il est conseillé d'effectuer, dans un premier temps, des essais avec un électrolyseur à compartiments séparés avant de passer dans un deuxième temps à un électrolyseur à compartiments unique. Ceci permet de quantifier l'importance des réactions parasites d'oxydation anodique et d'oxydation par l'oxygène sur le rendement de production des oxydes d'azote.

Est-on gêné par la présence de composés gazeux dans l'électrolyte ?

A l'anode on observe le dégagement d'oxygène par la réaction :



Il n'a pas été observé de dégagement gazeux directement à la cathode lors d'électrolyses effectuées à des potentiels supérieurs à 0,85 V/ESH. En revanche, en dessous de ce potentiel un fort dégagement gazeux apparaît.

Ces dégagements gazeux peuvent être gênants pour plusieurs raisons :

- ils créent une chute ohmique très importante en certains points de l'électrolyseur abaissant la valeur du rendement faradique,
- dans le cas où l'électrolyseur retenu est à compartiments séparés, il apparaît une différence de pression entre les deux compartiments pouvant entraîner des "fuites" à

travers le séparateur si celui-ci est un diaphragme poreux. On peut cependant éviter cet inconvénient en utilisant comme séparateur une membrane dont la résistance à la pression peut aller jusqu'à 3 bars.

Quelle doit être la géométrie de l'électrolyseur ?

La dimension de l'appareil d'électrolyse, et en particulier la surface totale de la cathode, est fonction du débit d'oxydes d'azote souhaité en sortie, de la densité de courant opératoire et du nombre d'électrons échangés. En prenant les valeurs de  $1300 \text{ A.m}^2$  pour la densité de courant opératoire, de  $300 \text{ mol.h}^{-1}$ , pour le débit d'oxydes d'azote attendu en sortie et en supposant que le rendement de l'électrolyse est égal à 80 % (cas d'un électrolyseur à compartiments séparés), la surface de la cathode a pour valeur :

$$\text{on a, } A = \frac{nFN}{jt} = \frac{2 \times 96484 \times 300}{1300 \times 0,8 \times 3600} = 15,4 \text{ m}^2$$

Par la suite cette valeur est arrondie à  $16 \text{ m}^2$ . L'intensité du courant total est donc de 20800 A.

Pour que l'ensemble d'électrolyse soit le plus compact possible on peut envisager un appareil d'électrolyse constitué d'un regroupement de cellules unitaires. Madic [27] a ainsi proposé un électrolyseur constitué de faisceaux de cellules cylindriques. Dans le cas où l'électrolyseur choisi est à compartiments séparés, la géométrie la plus simple est un ensemble de cellules planes de type "filtre presse" (figure 67). De plus, outre sa compacité, un appareil d'électrolyse constitué de cellules unitaires présente également l'avantage d'être modulable en fonction du débit d'oxydes d'azote requis en sortie. Il suffit alors de définir les conditions de fonctionnement, notamment la densité de courant opératoire et l'hydrodynamique, pour une cellule et l'extrapolation à une taille industrielle est simplement réalisée en multipliant le nombre de cellules.

Par exemple, si on suppose que chaque cellule unitaire est constituée de deux électrodes planes de  $0,2 \text{ m}^2$  de surface (hauteur 0,5 m, largeur 0,4 m), séparée par une membrane en Nafion, alors le débit de  $\text{NO}_x$  requis en sortie nécessite l'utilisation de 80 cellules fonctionnant en parallèle.

Le choix d'un électrolyseur de type électrode volumique n'est pas, a priori, à retenir. En effet, le paramètre "potentiel" est primordial pour la sélectivité du procédé de production d'oxydes d'azote et, dans ce type d'appareil, il est très difficile d'assurer un potentiel homogène en tout point de la cathode.

Par ailleurs, pour optimiser la réduction autocatalytique de l'acide nitrique, il est intéressant d'utiliser un réacteur à recyclage (cf figure 67) afin de renvoyer une partie de la solution sortant chargée en acide nitreux et en oxydes d'azote dissous à l'entrée de l'électrolyseur. Ceci présente en plus l'avantage d'assurer constamment la présence d'acide nitreux dans l'électrolyte et évite ainsi que le potentiel de la cathode "chute" à une valeur proche du potentiel de dégagement de l'hydrogène.

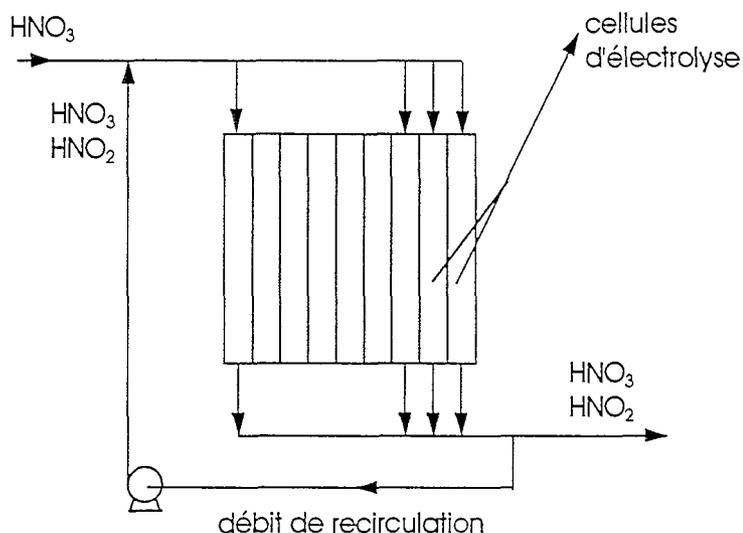


Figure 67 : Schéma de l'appareil d'électrolyse (cas de cellules planes type "filtre presse")

Quelle est la puissance électrique requise pour produire  $300 \text{ mol.h}^{-1}$  de vapeurs nitreuses ?

La puissance nécessaire dépend de la densité de courant opératoire, donc de la géométrie de l'électrolyseur, et de la distance entre la cathode et l'anode. Cette puissance a cependant été calculée pour l'exemple précédent, c'est à dire pour un électrolyseur de type "filtre-pressé" constitué d'un ensemble de 80 cellules unitaires ayant pour électrode des plaques de  $0,2 \text{ m}^2$  séparées par une membrane en Nafion et fonctionnant à une densité de courant égale à  $1300 \text{ A.m}^2$ .

On suppose par ailleurs que la distance inter-électrode est de 5 cm.

La tension d'électrolyse se calcule de la manière suivante (cf figure 68) :

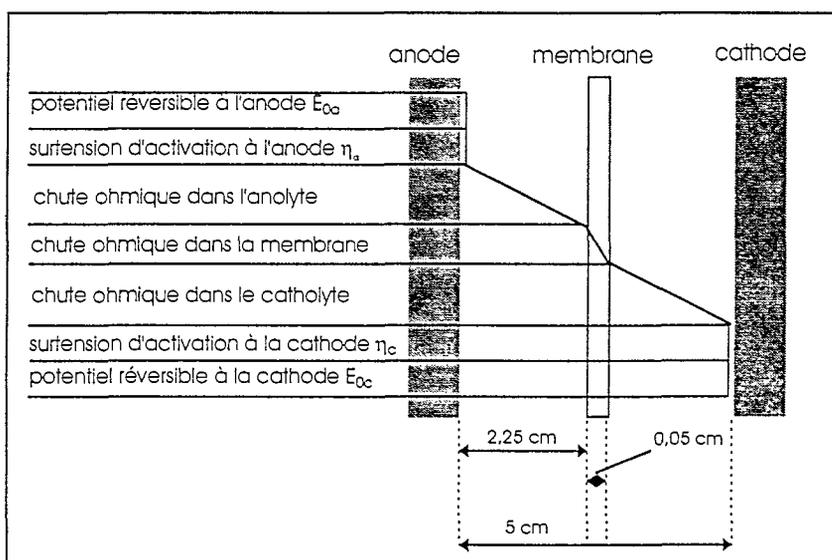


Figure 68 : Décomposition de la tension d'électrolyse

Les chutes ohmiques anodique et cathodique sont négligées car les électrodes de platine sont très conductrices. On a donc :

$$U = E_{0a} - E_{0c} + \eta_a + |\eta_c| + U_{ohm}$$

où  $U_{ohm}$  représente la chute ohmique dans l'anolyte, le catholyte et la membrane.

□ *Calcul de la chute ohmique dans l'électrolyte*

Pour une concentration en acide nitrique égale à  $9 \text{ mol.L}^{-1}$ , la chute ohmique dans l'anolyte et dans le catholyte est :

$$U_{ohm(an)} = U_{ohm(cath)} = \frac{e}{\chi S} i$$

Où  $e$  représente l'épaisseur de l'électrolyte en cm,  $S$ , sa surface en  $\text{cm}^2$ ,  $\chi$  la conductivité de la solution en  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (cf annexe 3) et  $i$  la valeur du courant circulant dans la cellule en Ampère.

$$U_{ohm(an)} = U_{ohm(cath)} = \frac{2,5}{0,77 \times 2000} \times 0,260 = \underline{0,38 \text{ V}}$$

□ *Calcul de la chute ohmique dans la membrane*

La conductivité d'une membrane en Nafion de type 450 a été mesurée en milieu nitrique 6 M par Logette [90] et est égale à  $0,97 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Si l'on suppose que cette valeur est pratiquement la même en milieu nitrique 9 M, la chute ohmique dans la membrane est : (*l'épaisseur de la membrane est égale à 0,05 cm*)

$$U_{\text{ohm(memb)}} = \frac{0,05}{0,97 \times 2000} \times 260 = \underline{0,007 \text{ V}}$$

- ( $E_{0a} + \eta_a$ ) correspond au potentiel de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène. Cette valeur a été mesurée sur platine en milieu sulfurique 2 M et est égale à 2,3 V/ESH.
- ( $E_{0c} + \eta_c$ ) correspond au potentiel où le mécanisme de réduction de l'acide nitrique intervient ; La valeur choisie est 0,815 V/ESH. Il s'agit du potentiel mesuré lors des électrolyses effectuées en mode intentiostatique à 1300 A.m<sup>-2</sup> (cf 5.3.1).

La tension d'électrolyse dans chaque cellule unitaire est donc égale à :  $U = \underline{2,32 \text{ V}}$

La puissance totale nécessaire pour produire 300 mol.h<sup>-1</sup> d'oxydes d'azote est donc :

$$P = 2,32 \times 20800 = \underline{48,3 \text{ kW}}$$

## 5.5 Conclusion

Ces différentes propositions mettent donc en évidence que la réalisation d'un procédé de production de vapeurs nitreuses par voie électrochimique fonctionnant en mode intentiostatique est possible. En effet, grâce au caractère autocatalytique de la réduction de l'acide nitrique, le potentiel de la cathode peut rester compris dans un domaine où seule la production exclusive de vapeurs nitreuses a lieu. La densité de courant opératoire et l'hydrodynamique optimales dépendent de la géométrie de l'électrolyseur. Il n'est donc pas possible de dimensionner *a priori* une cellule d'électrolyse et des essais préliminaires sont nécessaires pour déterminer les conditions opératoires de fonctionnement du procédé.

CONCLUSION GENERALE

La production d'oxydes d'azote par réduction électrochimique d'acide nitrique sur une électrode de platine a lieu dans deux domaines de potentiel : entre 0,05 V/ESH et 0,3 V/ESH et entre 0,5 V/ESH et 1 V/ESH. En voltampérométrie cyclique, les phénomènes de réduction apparaissant dans le domaine de potentiel le plus faible sont observés quelle que soit la concentration de la solution nitrique étudiée alors que des conditions expérimentales particulières sont requises pour observer la réduction de l'acide nitrique dans le domaine de potentiel le plus élevé. De ce fait, au cours de la plupart des études antérieures seuls les phénomènes de réduction intervenant entre 0,05 et 0,3 V/ESH ont été considérés. Afin de compléter les connaissances, les phénomènes électrochimiques intervenant dans le domaine de potentiel le plus élevé ont été abordés dans cette étude.

Dans un premier temps, les conditions expérimentales adéquates pour que ces phénomènes puissent être observés ont été définies. Elles dépendent principalement de la présence ou non d'acide nitreux dans la solution nitrique, de la concentration d'acide nitrique et de l'état de la surface de l'électrode.

L'acide nitreux joue le rôle d'initiateur du processus de réduction. Lorsque l'acidité de la solution est inférieure à 6 M, ce composé se trouve majoritairement sous sa forme moléculaire et la réduction de celui-ci n'engendre qu'un faible signal électrique qui n'est détectable qu'en configuration couche mince, méthode beaucoup plus sensible qu'une méthode de microélectrolyse classique. Lorsque l'acidité de la solution est supérieure à 6 M, une partie de l'acide nitreux se trouve sous forme ionique, l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$ , dont la réduction fournit un signal électrique détectable par les méthodes de microélectrolyse classique. Ceci met donc en évidence que les phénomènes de réduction mis en jeu entre 0,5 V/ESH et 1 V/ESH peuvent être observés en voltampérométrie cyclique uniquement lorsque la solution nitrique est suffisamment concentrée.

Le rôle du paramètre concentration de la solution nitrique ne se borne pas seulement à assurer une quantité minimum d'ions  $\text{H}^+$  dans la solution électrolysée. En effet, la présence d'acide nitreux dans une solution nitrique résulte du mode de fabrication industrielle de l'acide nitrique qui a lieu par absorption d'oxydes d'azote dans l'eau et, par conséquent, il est fort probable que la quantité d'acide nitreux se trouvant dans la solution augmente avec la concentration d'acide nitrique.

Une autre source est également à l'origine de la présence d'acide nitreux dans la solution nitrique. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction entre l'électrode de platine et l'acide nitrique qui engendre au voisinage de l'électrode de l'acide nitreux. Cette réaction d'oxydoréduction n'existe que si la surface n'est pas recouverte d'un oxyde formé à un potentiel très anodique ( $> 1,5$  V/ESH).

En voltampérométrie cyclique, les phénomènes électrochimiques mis en jeu entre 0,5 et 1 V/ESH peuvent donc être observés dans une solution nitrique de concentration supérieure à 6 mol.L<sup>-1</sup> sur

une électrode de platine dont la surface n'a pas été préalablement oxydée. Grâce à la définition de ces conditions opératoires idéales, un mécanisme réactionnel a pu être proposé dans un deuxième temps.

L'acide nitreux, espèce initiatrice du processus de réduction se réduit en monoxyde d'azote, NO, lequel réduit alors chimiquement l'acide nitrique. Le produit de cette réaction d'oxydoréduction est l'acide nitreux. Entre 0,5 V/ESH et 1 V/ESH, la réduction de l'acide nitrique a donc lieu de façon indirecte et est régie par une réaction électrochimique suivie d'une réaction chimique couplée catalytique. Le bilan global de ces deux réactions est la réduction de l'acide nitrique en acide nitreux. Il n'est cependant pas souhaitable d'utiliser cette représentation qui masque le rôle de l'acide nitreux et ne met pas en évidence la production de monoxyde d'azote à la cathode.

La présence de NO<sub>2</sub>, détectée au voisinage de l'électrode par les expériences de spectroélectrochimie et observée dans les produits gazeux lors d'électrolyses quantitatives de solution nitrique, montre qu'une autre réaction chimique est couplée au processus électrochimique. Cette réaction chimique n'a pas pu être identifiée expérimentalement et il est fort probable qu'il y ait non pas une seule mais plusieurs autres réactions chimiques couplées au processus catalytique de réduction indirecte de l'acide nitrique. Cet enchevêtrement de réactions chimiques et électrochimiques rend la compréhension du mécanisme réactionnel très complexe.

Lorsque le potentiel pris par la cathode est inférieur à 0,8 V/ESH, la production du protoxyde d'azote, N<sub>2</sub>O, due à la réduction électrochimique du monoxyde d'azote, est observée à la cathode. Pour éviter la présence de composés parasites lors de la production d'oxydes d'azote par réduction d'acide nitrique, il est donc souhaitable que le potentiel de la cathode soit toujours supérieur à 0,8 V/ESH.

Grâce au caractère catalytique du processus indirect de réduction de l'acide nitrique, cette condition peut être réalisée lors d'une électrolyse en mode intensiostatique. Pour cela, il convient d'assurer, notamment par une boucle de recirculation de l'électrolyte, une concentration minimale en acide nitrique et en acide nitreux au voisinage de l'électrode. La densité de courant opératoire se situe aux alentours de 1300 A.m<sup>2</sup>. Elle dépend cependant de la géométrie et de l'hydraulique de la cellule d'électrolyse et des essais préalables sont nécessaires pour ajuster cette valeur.

Néanmoins, un dimensionnement optimal de l'appareil d'électrolyse requiert la connaissance des lois cinétiques régissant l'ensemble des réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu. Or, en raison de la complexité de ces différentes réactions en milieu nitrique, aucune loi cinétique n'a pu être déterminée par les études expérimentales.

Aussi deux directions sont envisageables pour aboutir à la conception d'un procédé industriel de génération des vapeurs nitreuses.

La première est de définir au mieux, en utilisant les résultats présentés dans cette étude, un électrolyseur et d'optimiser son fonctionnement par une série d'essais. Dans ces conditions, l'appareil est considéré comme une "boite noire" où la réduction de l'acide nitrique a lieu selon une réaction correspondant au bilan global de l'ensemble des réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu réellement. Cette façon de procéder risque d'être longue, de ne pas conduire à la meilleure définition de l'appareil d'électrolyse et de masquer certains phénomènes importants entraînant l'incompréhension d'éventuelles dérives de fonctionnement.

La deuxième consiste à s'aider de l'outil modélisation qui permet de mettre en évidence l'importance relative d'une réaction par rapport à une autre. Des valeurs approximatives peuvent être, dans un premier temps, utilisées pour les réactions dont les constantes cinétiques ne sont pas données dans la bibliographie, ces valeurs pouvant être, dans un deuxième temps, affinées par des résultats obtenus lors d'expérimentations menées en parallèle.

## ANNEXES

## ANNEXE 1

## Liste des réactions chimiques

$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\overline{\text{TBP}} \Leftrightarrow \overline{(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\overline{\text{TBP}})}$	C. 1
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{NO}_3^- + 2\overline{\text{TBP}} \Leftrightarrow \overline{(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\overline{\text{TBP}})}$	C. 2
$2\text{Pu}^{4+} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$	C. 3
$\text{NH}_3\text{OH} + \text{Pu}^{4+} \Leftrightarrow \text{Pu}^{3+} + 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	C. 4
$2\text{NH}_3\text{OH} + 4\text{Pu}^{4+} \Leftrightarrow 4\text{Pu}^{3+} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	C. 5
$\text{U}^{4+} + 2\text{HNO}_2 \Leftrightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO} + 2\text{H}^+$	C. 6
$\text{HNO}_2 + \text{NH}_3\text{OH}^+ \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	C. 7
$\text{Pu}^{3+} + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	C. 8
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{HNO}_2 \Leftrightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	C. 9
$\text{H N}_3 + \text{HNO}_2 \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	C. 10
$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	C. 11
$\text{Pu}^{3+} + \text{N}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{NO} + \text{NO}_3^-$	C. 12
$2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3\text{HNO}_2$	C. 13
$2\text{Pu}^{3+} + \text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{Pu}^{4+} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 14
$\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2 \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaNO}_3$	C. 15
$2\text{HNO}_2 \Leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 16
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	C. 17
$2\text{HNO}_3 + \text{HCHO} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	C. 18
$\text{NO}_2 + \text{HCHO} \Rightarrow \text{NO} + \text{HCOOH}$	C. 19
$2\text{NO}_2 + \text{HCOOH} \Rightarrow 2\text{HNO}_2 + \text{CO}_2$	C. 20
$\text{NO} + 2\text{HNO}_3 \Rightarrow 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 21
$\text{HNO}_3 + \text{HCOOH} \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 22
$\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{NO}_2$	C. 23
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{HNO}_3$	C. 24
$2\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	C. 25
$\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	C. 26
$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	C. 27
$2\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	C. 28

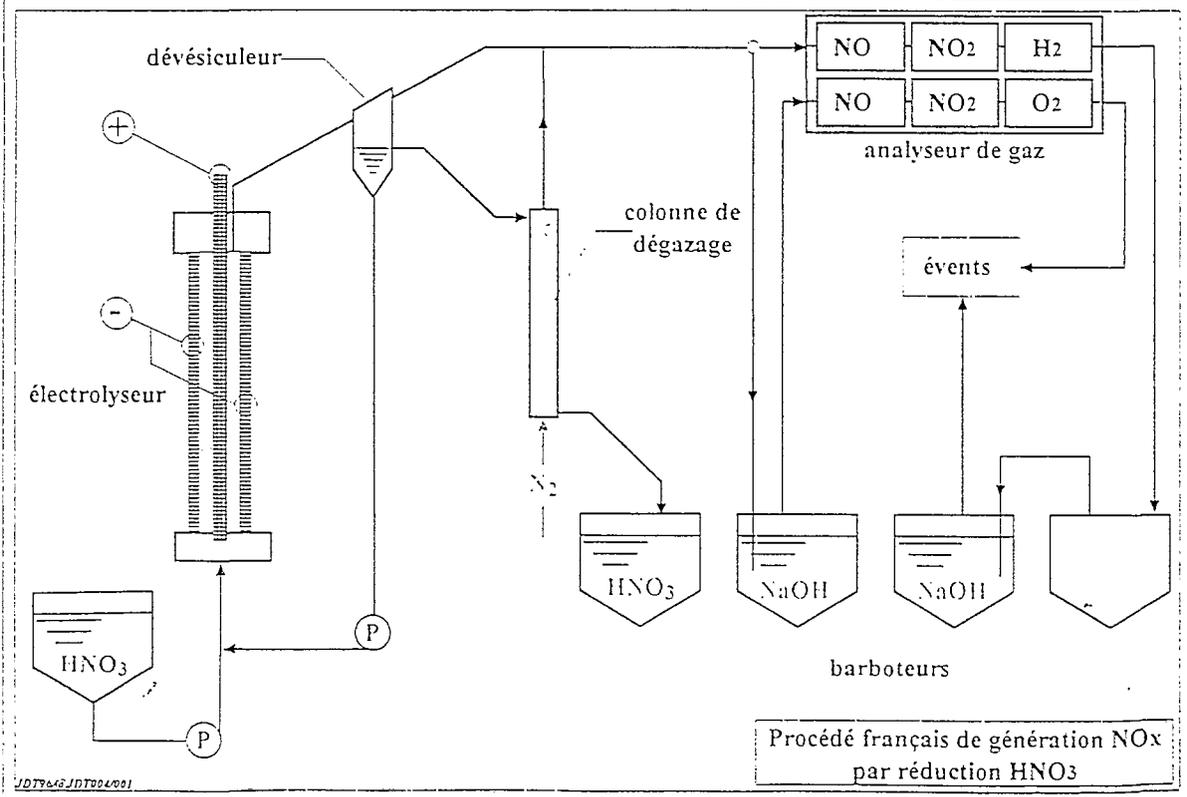
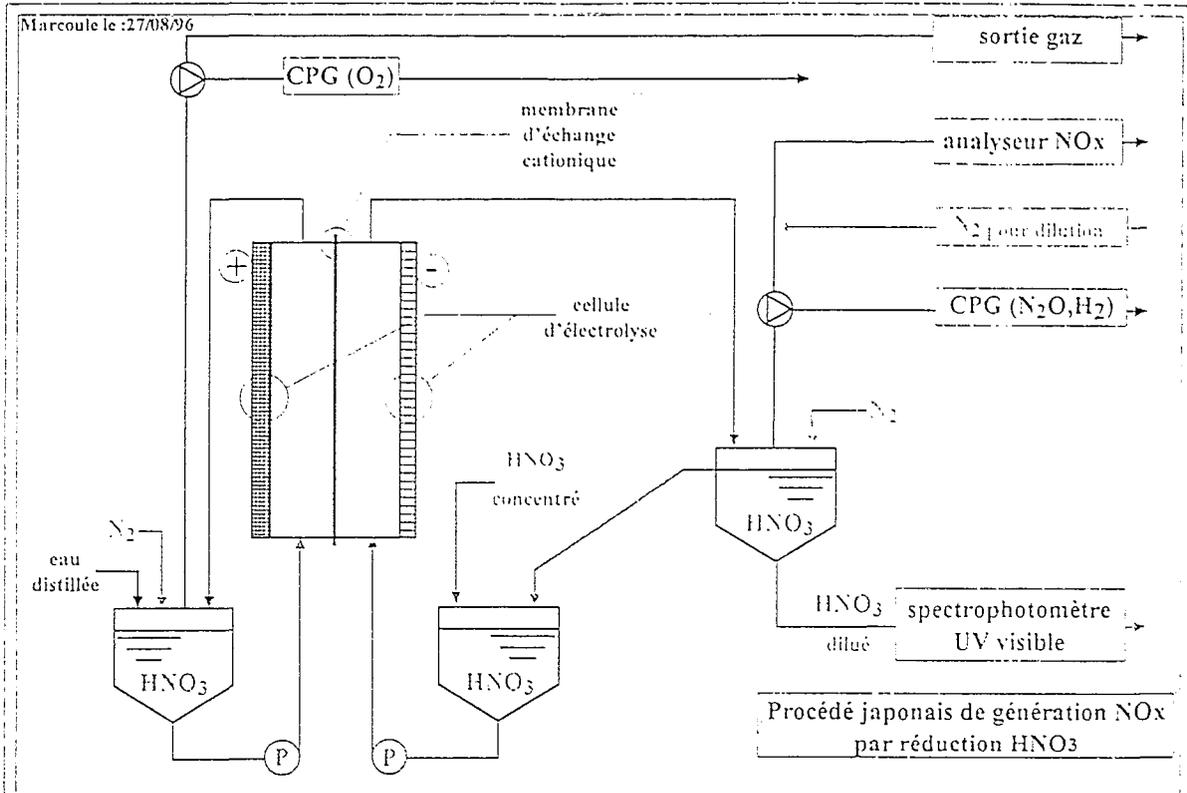
$4\text{HNO}_3 \Leftrightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	C. 29
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \Leftrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	C. 30
$2\text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	C. 31
$\text{N}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$	C. 32
$\text{NO} + \text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	C. 33
$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{HNO}_2$	C. 34
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	C. 35
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{NO}_2^+$	C. 36
$\text{HNO}_2 + \text{NO}^+ \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	C. 37
$\text{H}_2\text{NO}_2^+ \Leftrightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	C. 38
$\text{NO}^+ + \text{NO}_3^- \Leftrightarrow 2\text{NO}_2$	C. 39
$2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{HNO}_3$	C. 40
$4\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{HNO}_2$	C. 41
$4\text{NO} + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{NO}^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	C. 42
$\text{NO}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HNO}$	C. 43
$\text{HNO} + \text{HNO}_2 \Leftrightarrow 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	C. 44
$2\text{HNO} \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	C. 45
$2\text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_5^+ \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	C. 46
$\text{HNO}_2 + \text{NH}_4^+ \Leftrightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$	C. 47
$\text{HNO}_3 + 2\text{H}_{\text{ad}} \Leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 48
$2\text{H}_{\text{ad}} \Leftrightarrow \text{H}_2$	C. 49
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HNO}_2$	C. 50
$\text{NO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{NO}_2^+ \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	C. 51
$2\text{H}_2\text{NO}_2_{\text{ad}} + \text{N}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow 4\text{HNO}_2$	C. 52
$\text{H}_2\text{NO}_2_{\text{ad}} \Rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	C. 53
$\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{HNO}_3_{\text{ad}}$	C. 54
$\text{NO}_3^- \Leftrightarrow \text{NO}_3^-_{\text{ad}}$	C. 55
$\text{HNO}_3_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \Rightarrow \text{X} + \text{H}_{\text{ad}} \Rightarrow \text{HNO}_2_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$	C. 56
$\text{NO}_3^-_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \Rightarrow \text{Y} + \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{HNO}_2_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$	C. 57
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	C. 58
$\text{HN}_3 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{N}_3^+$	C. 59
$\text{NH}_3\text{OH}^+ \Leftrightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+_{\text{ad}}$	C. 60
$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_{\text{ad}} \Leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	C. 61
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	C. 62
$\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow 2\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	C. 63
$\text{NH}_2\text{HSO}_3 + \text{NO}_2^- \Rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	C. 64

## Liste des réactions électrochimiques

$N_2H_5^+ \Rightarrow N_2 + 5H^+ + 4e^-$	E. 1
$N_2H_5^+ \Rightarrow NH_4^+ + \frac{1}{2}N_2 + H^+ + e^-$	E. 2
$NH_3OH^+ \Rightarrow \frac{1}{2}N_2O + 3H^+ + \frac{1}{2}H_2O + 2e^-$	E. 3
$Pu^{3+} \Rightarrow Pu^{4+} + e^-$	E. 4
$H^+ + e^- \Rightarrow \frac{1}{2}H_2$	E. 5
$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow HNO_2 + H_2O$	E. 6
$H^+ + e^- \Leftrightarrow H_{od}$	E. 8
$NO_2 + e^- \Leftrightarrow NO_2^-$	E. 9
$NO^+ + e^- \Leftrightarrow NO$	E. 10
$H_2NO_2^+ + e^- \Leftrightarrow H_2NO_{2od}$	E. 11
$H^+ + e^- \Leftrightarrow H_{od}$	E. 12
$HNO_3 + H^+ + e^- \Rightarrow X' + H^+ + e^- \Rightarrow HNO_{2od} + H_2O$	E. 13
$NO_3^-_{od} + H^+ + e^- \Rightarrow Y' + 2H_+ + 2e^- \Rightarrow HNO_{2od} + H_2O$	E. 14
$NO_2^+ + e^- \rightarrow NO_2$	E. 15
$HNO_2 \Leftrightarrow H^+ + NO_2 + e^-$	E. 16
$NO + e^- \Rightarrow NO^-$	E. 17
$HNO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow NH_2OH$	E. 18
$2H_2N_3^+ + 2e^- \Leftrightarrow N_2H_4 + 2N_2$	E. 19
$NH_3OH^+_{od} + e^- \Leftrightarrow NH_2OH + H_{od}$	E. 20
$HNO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow NO + H_2O$	E. 21
$2NO + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow N_2O + H_2O$	E. 22

# ANNEXE 2

*Schéma des procédés actuellement utilisés pour la génération de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*



## ANNEXE 3

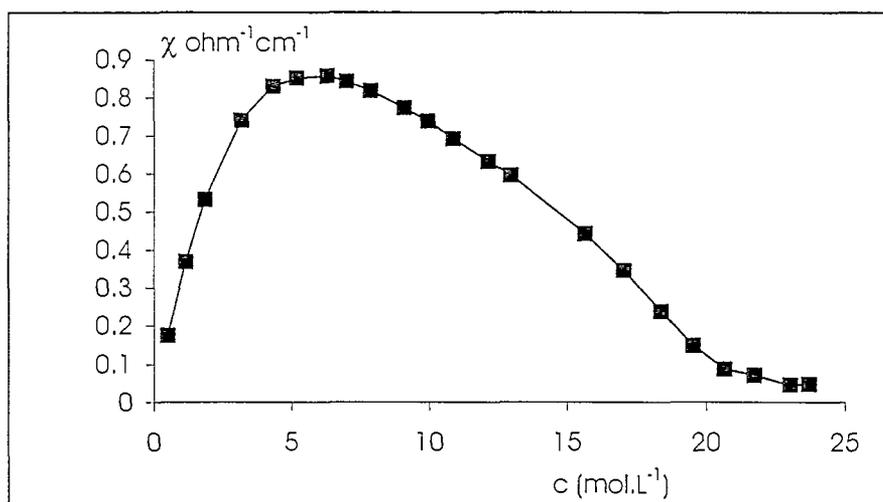
## Propriétés physiques de l'acide nitrique

DENSITE [91]:

	[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )			
	2,6	5,6	9,2	14,4
T = 15°C	1,0865	1,1838	1,2836	1,3984
T = 20 °C	1,0842	1,18	1,2783	1,3913
T = 25 °C	1,0818	1,1763	1,2732	1,3841
T = 40 °C	1,0739	1,1645	1,257	

CONDUCTIVITE [91]:

La conductivité de solutions d'acide nitrique de différentes concentrations à 25 °C est représentée sur la figure ci dessous.



## VISCOSITE [19]:

La valeur de la viscosité de solutions d'acide nitrique en fonction de leur concentration est reportée dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont valables pour une température de 25 °C.

[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	0,99	2,01	2,81	3,74	4,86	5,67	7,26	8,9	11,92
v (poise)	0,0091	0,0095	0,0099	0,0104	0,0112	0,0119	0,0133	0,0149	0,0176

VALEURS DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES DIFFERENTS CONSTITUANTS D'UNE SOLUTION NITRIQUE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS (d'après Davis et De Bruin [31]) : (pour T = 25 °C)

$\gamma_s$  représente le coefficient d'activité de la solution,

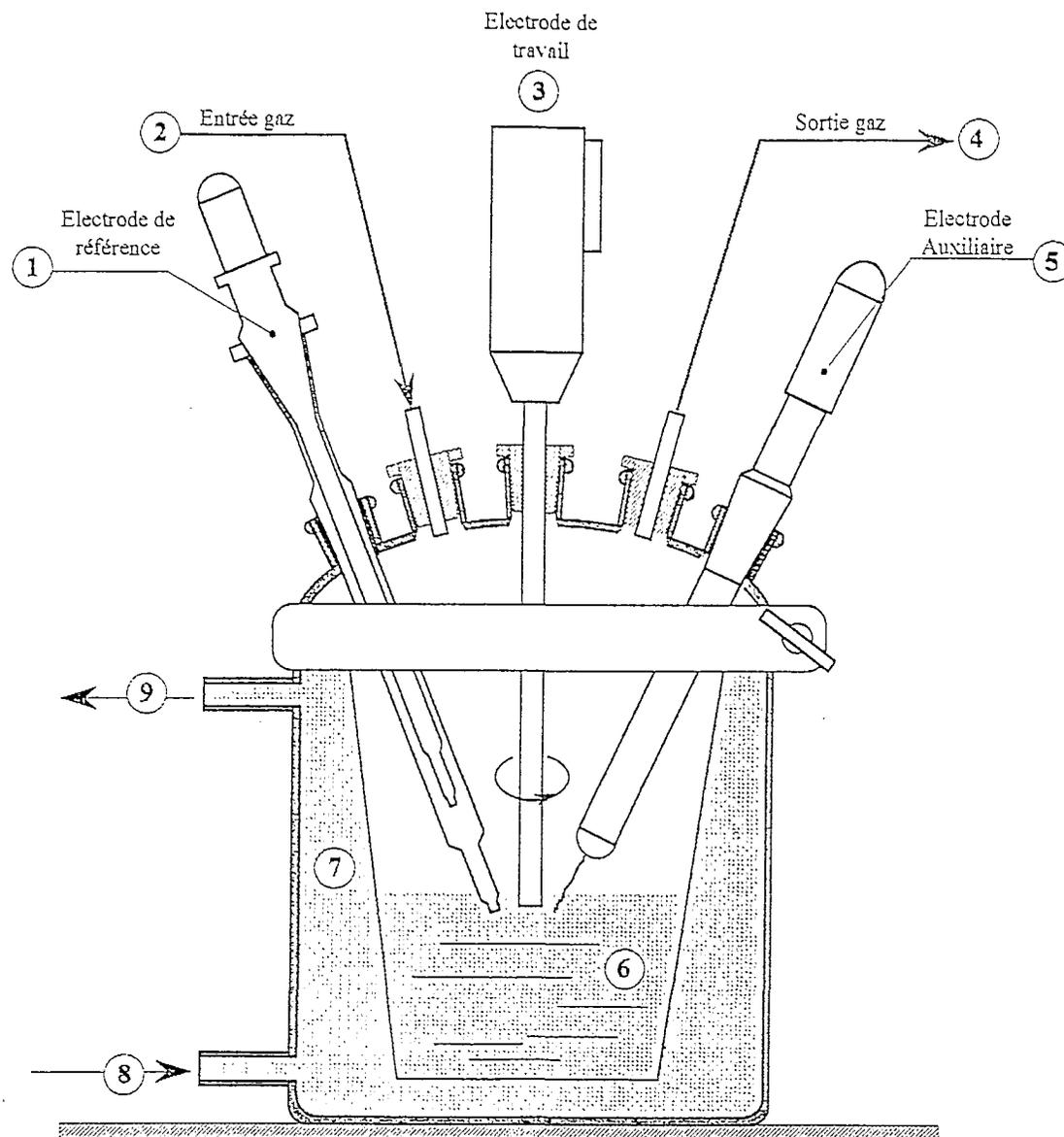
$\gamma^*$  est le coefficient d'activité ionique ;  $\gamma^* = \gamma(\text{H}^+) \gamma(\text{NO}_3^-)$

$\gamma_n$  représente le coefficient d'activité de l'acide nitrique non dissocié

[HNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_s$	$\gamma^*$	$\gamma_n$	degré de dissociation	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
0	1	1	1	1	1
0.1	0.793	0.796	1.031	0.996	0.99755
1	0.746	0.766	1.36	0.973	0.9697
2	0.869	0.906	1.84	0.948	0.9298
3	1.05	1.149	2.49	0.914	0.877
4	1.315	1.52	3.35	0.866	0.816
5	1.625	2.01	4.49	0.809	0.752
6	1.97	2.63	5.99	0.748	0.688
7	2.36	3.46	7.96	0.682	0.624
8	2.78	4.49	10.54	0.62	0.563
9	3.24	5.79	13.9	0.559	0.502
10	3.75	7.48	18.3	0.501	0.444
11	4.3	9.75	23.6	0.441	0.395
12	4.95	13	30.8	0.381	0.339
13	5.69	17.7	40	0.321	0.286
14	6.57	25.3	53	0.26	0.235

## ANNEXE 4

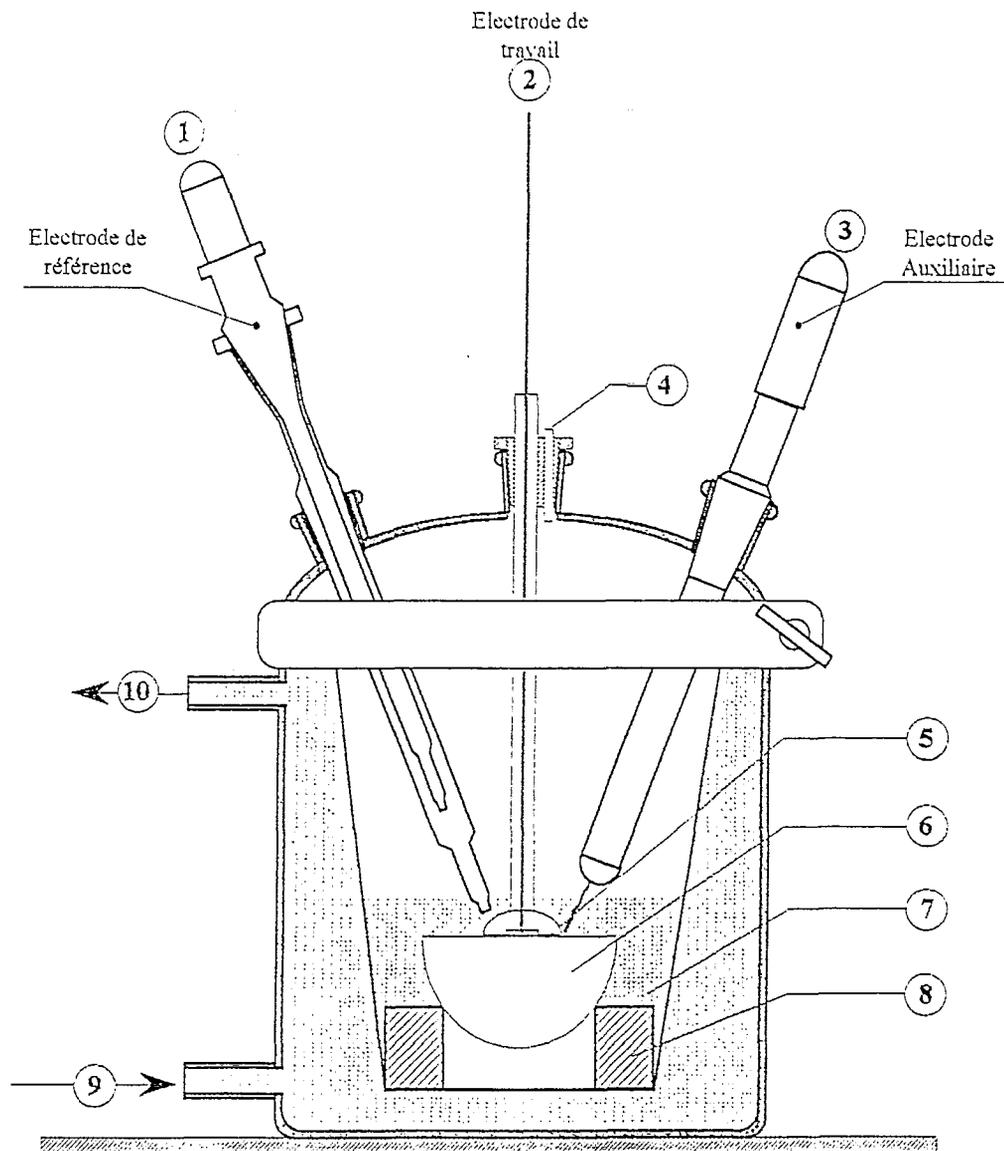
## SCHEMA DE LA CELLULE UTILISEE LORS DES EXPERIENCES DE MICROELECTROLYSE



JTD96@JDT001:001

Nomenclature des éléments du dispositif	
1	électrode au calomel saturé
2	gaz vecteur Ar
3	EDI 101 T (facusell)
4	vers événements
5	fil de platine ( $S = 0,4 \text{ cm}^2$ )
6	électrolyte ( $V = 60 \text{ mL}$ )
7	double enveloppe
8 - 9	liquide thermostaté

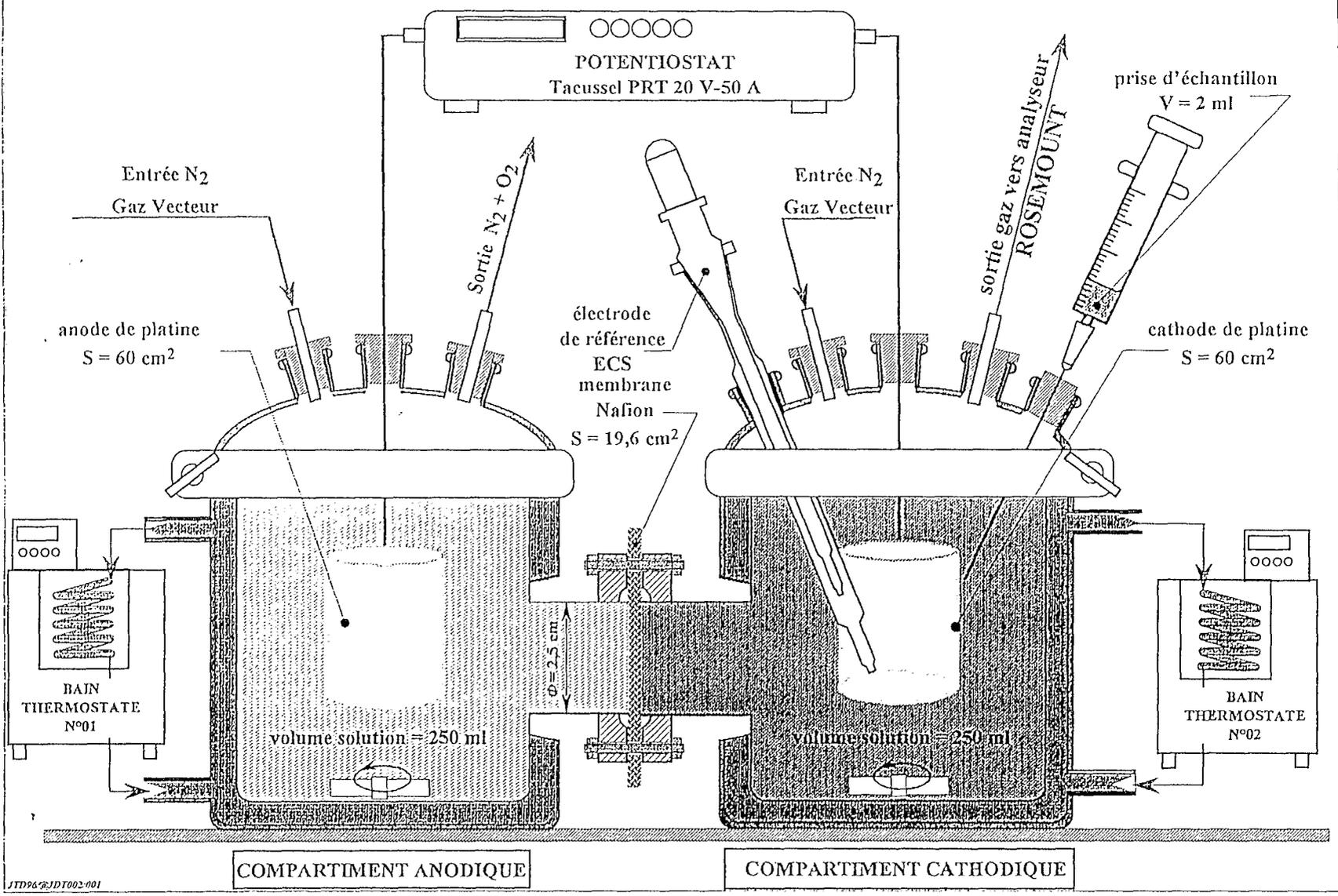
**SCHEMA DE LA CELLULE UTILISEE LORS DES EXPERIENCES DE MACROELECTROLYSE  
EN CONFIGURATION « COUCHE-MINCE »**



JTD96-QJDT003-001

Nomenclature des éléments du dispositif	
1	électrode au calomel saturé
2	fil de platine inséré dans un tube de verre
3	fil de platine $S = 0,4 \text{ cm}^2$
4	vers événements
5	couche mince
6	demi-bille en verre
7	électrolyte
8	support téflon
9 - 10	liquide thermostaté

### SCHÉMA DE LA CELLULE UTILISÉE LORS DES EXPÉRIENCES DE MACROÉLECTROLYSE



## ANNEXE 5

### *Etude approfondie des réactions électrochimiques et chimiques mises en jeu dans une solution nitrique entre 0,8 V/ESH et 1 V/ESH*

Lorsqu'une électrolyse est effectuée dans une solution nitrique en mode potentiostatique avec E compris entre 0,8 V/ESH et 1 V/ESH, la production d'acide nitreux et d'oxydes d'azote a lieu selon les réactions :



On rappelle que, lorsque l'acidité de la solution est supérieure à 6 mol.L<sup>-1</sup>, la réaction E. 21 est en réalité la somme des réactions C. 35 et E. 10 :



Cependant, par souci de simplification, c'est la réaction électrochimique E. 21 qui sera considérée par la suite. Bien que cela ne soit pas exact, on suppose également que HNO<sub>3</sub> est totalement dissocié et que [H<sup>+</sup>] = [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

Aucune donnée sur la cinétique de la réaction C.21 n'ayant été trouvée dans la littérature, cette réaction a été considérée comme étant la somme des réactions -C.16 et -C.17 :



Les valeurs des constantes cinétiques et thermodynamiques des réactions E.21, C.13, -C.16 et -C.17 sont présentées dans le tableau ci-après

Réaction	Loi cinétique	$k^+$	$k^-$	ref
E.21	<i>non connue</i>			
C.13	$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = k_{\text{C.13}}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C.13}}^- \frac{[\text{HNO}_2]^4}{P_{\text{NO}}^2}$	$0,027 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$0,77 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$	[40][41] [42]
-C.16	$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{-C.16}}^+ [\text{HNO}_2]^2 - k_{\text{-C.16}}^- [\text{NO}][\text{NO}_2]$	$9,51 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[48][29]
-C.17	$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{-C.17}}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{-C.17}}^- [\text{NO}_2]^2$	$0,054 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	

Les expressions des vitesses des réactions chimiques C.13, -C.16 et -C.17 sont parfois données en fonction des pressions partielles de NO et de NO<sub>2</sub> au dessus de la solution liquide, et parfois en fonction de la concentration de ces deux composés dans la solution.

Afin d'homogénéiser les différentes équations, les lois cinétiques sont, par la suite, exprimées par rapport aux concentrations. Pour cela, Pleth [29] a utilisé le coefficient d'absorption Bunsen du monoxyde d'azote,  $\beta_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]RT}{P_{\text{NO}}}$ , pour T = 25 °C,  $\beta_{\text{NO}} = 0,045 \text{ atm}^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Au cours de l'électrolyse, on suppose que la convection maintient une concentration uniforme au sein de la solution et qu'il existe, au voisinage de l'électrode, une couche stagnante de diffusion d'épaisseur  $\delta_D$ . L'épaisseur de cette couche de diffusion est généralement de l'ordre de quelques microns.

Par souci de simplification on suppose que la réaction électrochimique est rapide pour les conditions électriques (potentiel ou intensité) choisies.

La description mathématique du système de réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu dépend des cinétiques respectives des réactions E.21, C.13, -C.16 et -C.17. Deux cas sont alors envisageables :  
 - dans le premier cas, les réactions chimiques couplées sont lentes devant la réaction électrochimique E.21,  
 - dans le deuxième cas, les réactions chimiques couplées sont rapides devant la réaction électrochimique.

Les réactions mises en jeu dans l'un ou l'autre des deux cas sont présentées ci-après.

Cependant, celles-ci ne peuvent pas être exploitées dans la mesure où la cinétique de la réaction E.21, n'est pas connue.

Premier cas : les réactions chimiques couplées sont suffisamment lentes devant la réaction électrochimique E.21.

Dans ce cas, on peut supposer que ces réactions ont lieu à l'extérieur de la couche de diffusion. Lorsqu'une surtension est imposée à la cathode, le flux de  $\text{HNO}_2$  du sein de la solution vers la surface de l'électrode est obtenu en résolvant l'équation de Fick :

$$\frac{\partial[\text{HNO}_2]}{\partial t} = D_{\text{HNO}_2} \left( \frac{\partial^2 [\text{HNO}_2]}{\partial x^2} \right)$$

Si la valeur du potentiel imposé est telle que la réaction électrochimique de réduction de l'acide nitreux, réaction E.21, est très rapide, alors le gradient de concentration en  $\text{HNO}_2$  à l'intérieur de la couche limite est constant :  $\frac{\partial[\text{HNO}_2](x,t)}{\partial t} = 0$ , la concentration en  $\text{HNO}_2$  à la surface de l'électrode

est nulle :  $[\text{HNO}_2]_0 = 0$  et pour  $x = \delta_0$ ,  $[\text{HNO}_2] = [\text{HNO}_2]^*$

Le profil de concentration en  $\text{HNO}_2$  dans la double couche de diffusion est donc :

$$[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{HNO}_2]^*}{\delta_0} x \quad (\text{pour } 0 < x < \delta_0)$$

On a donc :

$$D_{\text{HNO}_2} \left( \frac{\partial[\text{HNO}_2]}{\partial x} \right) = \frac{D_{\text{HNO}_2} [\text{HNO}_2]^*}{\delta_0}$$

La valeur du courant est : (un électron est échangé par mole de  $\text{HNO}_2$  réduite)

$$i = F A D_{\text{HNO}_2} \left( \frac{\partial[\text{HNO}_2]}{\partial x} \right) = \frac{D_{\text{HNO}_2} [\text{HNO}_2]^*}{\delta_0}$$

Par ailleurs, la vitesse de disparition de  $\text{HNO}_2$  du sein de la solution est liée au courant échangé entre l'électrode et la solution par la loi de Faraday :

$$\frac{i}{FV} = \frac{-d[\text{HNO}_2]}{dt}$$

d'où :

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} = \frac{D_{\text{HNO}_2} A}{\delta_0 V} [\text{HNO}_2]$$

La cinétique de disparition de  $\text{HNO}_2$  par la réaction électrochimique E.10 obéit donc à une loi cinétique du premier ordre. Si on pose  $p_0 = \frac{D_{\text{HNO}_2} A}{\delta_0 V}$ , on a :

$$[\text{HNO}_2] = [\text{HNO}_2]^0 \exp(-p_0 t)$$

Le système de réactions peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} &= -p_0 [\text{HNO}_2] + \left( k_{C.13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{C.13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) \\ &\quad + 2 \times \left( -k_{C.16}^+ [\text{HNO}_2]^2 + k_{C.16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) + \frac{1}{2} \left( -k_{C.17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{C.17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= p_0 [\text{HNO}_2] - \frac{2}{3} \left( k_{C.13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{C.13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) + \left( k_{C.16}^+ [\text{HNO}_2]^2 - k_{C.16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= \left( k_{C.16}^+ [\text{HNO}_2]^2 - k_{C.16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) + \left( k_{C.17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{C.17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} &= \frac{-1}{3} \left( k_{C.13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{C.13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) + \frac{1}{2} \left( -k_{C.17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{C.17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{H}^+]}{dt} &= -p_0 [\text{HNO}_2] + \frac{-1}{3} \left( k_{C.13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{C.13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( -k_{C.17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{C.17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \end{aligned}$$

avec, pour conditions initiales :

$$[\text{HNO}_2] = [\text{HNO}_2]^* \text{ (on peut prendre pour valeur approximative } 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{H}^+] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{NO}] = [\text{NO}]^*$  (pour la résolution mathématique de ces équations il est nécessaire de prendre une valeur initiale non nulle)

$$[\text{NO}_2] = 0$$

Deuxième cas : les réactions chimiques couplées sont rapides et ont lieu à l'intérieur de la couche de diffusion.

Dans ces conditions il est nécessaire de faire intervenir ces réactions dans l'équation de diffusion, et le système de réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HNO}_2]}{dt} &= D_{\text{HNO}_2} \left( \frac{\partial^2 [\text{HNO}_2]}{\partial x^2} \right) + \left( k_{\text{C},13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C},13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) \\ &\quad + 2 \times \left( -k_{\text{C},16}^+ [\text{HNO}_2]^2 + k_{\text{C},16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) + \frac{1}{2} \left( -k_{\text{C},17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{\text{C},17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= D_{\text{NO}} \left( \frac{\partial^2 [\text{NO}]}{\partial x^2} \right) - \frac{2}{3} \left( k_{\text{C},13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C},13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) + \left( k_{\text{C},16}^+ [\text{HNO}_2]^2 - k_{\text{C},16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) \\ \frac{d[\text{H}^+]}{dt} &= D_{\text{H}^+} \left( \frac{\partial^2 [\text{H}^+]}{\partial x^2} \right) + \frac{-1}{3} \left( k_{\text{C},13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C},13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( -k_{\text{C},17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{\text{C},17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= \left( k_{\text{C},16}^+ [\text{HNO}_2]^2 - k_{\text{C},16}^- [\text{NO}][\text{NO}_2] \right) + \left( k_{\text{C},17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C},17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \\ \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} &= \frac{-1}{3} \left( k_{\text{C},13}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] - k_{\text{C},13}^- \frac{\beta^2_{\text{NO}} [\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 R^2 T^2} \right) + \frac{1}{2} \left( -k_{\text{C},17}^+ [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-] + k_{\text{C},17}^- [\text{NO}_2]^2 \right) \end{aligned}$$

Les conditions initiales étant les mêmes que celles présentées précédemment, les conditions aux limites sont :

pour  $x = 0$  (à la surface de l'électrode)

$$\begin{aligned} [\text{HNO}_2](0,t) &= 0 \\ [\text{NO}](0,t) &= [\text{HNO}_2]^* \\ [\text{NO}_2](0,t) &= 0 \\ [\text{H}^+](0,t) &= [\text{NO}_3^-](0,t) = 9 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

pour  $x = \infty$  (loin de l'électrode, au sein de la solution)

$$\begin{aligned} [\text{HNO}_2](\infty,t) &= [\text{HNO}_2]^* \\ [\text{NO}](\infty,t) &= [\text{NO}]^* \text{ (différent de 0)} \\ [\text{NO}_2](\infty,t) &= [\text{NO}_2]^* \\ [\text{H}^+](\infty,t) &= [\text{NO}_3^-](\infty,t) = 9 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

## BIBLIOGRAPHIE

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Remarque : en raison du caractère confidentiel lié à la mise au point d'un procédé industriel, les rapports parus en diffusion restreinte ne peuvent pas être portés à la connaissance du public et sont mentionnés sous forme de "communication personnelle".

1. M. BOURGEOIS  
"Rétraitement du combustible"  
Techniques de l'ingénieur, B VIII, B3650
2. M. TACHON, J.P. CHARVILLAT, J.P. ROUX  
Communication personnelle
3. M. TACHON, J. LAFONT, J. SALMON  
Communication personnelle
4. M. TACHON, J.P. ROUX  
Communication personnelle
5. E. DUKE  
J. Am. Chem. Soc., 82, 9, 1960
6. E. VIALARD  
Communication personnelle
7. P. HUGONIN, J.P. GOUMONDY, E. ZELLNER  
Communication personnelle
8. E. VIALARD  
Communication personnelle
9. I. BISEL  
Communication personnelle
10. H. SCHMIEDER, F. BAUMGÄRTNER, H. GOLDACKER, H. HAUSBERGER, E. WARNECKE  
International Solvent Extraction Conference, LYON, 8 septembre 1974
11. M. TACHON  
Communication personnelle
12. M. TACHON  
Communication personnelle
13. B. CAMES  
Mémoire de thèse Ingénieur CNAM (à soutenir)
14. E. VIALARD  
Communication personnelle
15. H. SCHMIEDER  
Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, septembre 1984
16. J.P. GOUMONDY  
Communication personnelle
17. F. ALLIER  
Communication personnelle

18. T. GILARDI  
Communication personnelle
19. P. VIERS  
Thèse de l'université de Paris VI, décembre 1990
20. Y. SUZUKI, K. SUZUKI, M. SHIBUYA, F. IWAMOTO, M. FUJISO, Y. MORIYA  
"Nox generation method from recovered nitric acid by electrolysis"  
Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD), p 741-744,  
14-18 avril 1991, Sendai (Japon)
21. G. KREISA  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 66-71, (1987)
22. L. BLANDEAU  
Communication personnelle
23. E. FUENTEN  
Communication personnelle
24. C. AUDUREAU, L. LEMAIRE  
Communication personnelle
25. I. BISEL  
Communication personnelle
26. G. BREIDENBACH  
Thèse de Doctorat, Université Johann Wolfgang Goethe, Frankfurt am Main, 1980
27. C. MADIC  
Communication personnelle
28. Y. SUZUKI, M. SHIBUYA, F. IWAMOTO, K. SUZUKI, Y. OTHOU, E. OCHI  
"Reduction of radioactive low-level liquid waste in a reprocessing plant  
application of electrolysis to nitric acid decomposition (2)"  
Global'95, Versailles, 1996, 1260-1267
29. W. J. PLIETH  
Encyclopedia of electrochemistry of the elements", A.J. Bard, New York, (1978)  
Vol VIII, 5, 321-479
30. M. POURBAIX  
Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier Villard, PARIS 1963
31. W. DAVIS, H.J. DE BRUIN  
J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1069-1083, (1964)
32. D.J. MILLEN  
J. Chem. Soc., 2600 -2606, (1950)
33. S.A. STERN, J.T. MULLHAUPT, W.B. KAY  
Chem. Revs., 60, 185-207, (1960)
34. E.G. TAYLOR, L.M. LYNNE, A.G. FOLLOWS  
Can. J. Chem., 29, 439, (1951)
35. J.W. MELLOR  
"A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry"  
Longmans, Green and CO, London, 1958  
vol VIII, p 583
36. W.C. REYNOLD et W.H. TAYLOR  
J. Chem. Soc., 101, 131, (1912)

37. A.J. BARD  
"Standard potentials in aqueous solution", A.J. BARD., (1980)  
p 125
38. E. MARTIN  
"Acide nitrique - historique des procédés de fabrication"  
Les techniques de l'ingénieur, J4, J 6020
39. P. PASCAL  
"Nouveau traité de chimie minérale", Masson et Cie, PARIS, (1956)  
Tome X, p 506
40. E. ABEL, H. SCHMIDT  
Z. Phys. Chem., 134, 279-299, (1928)
41. E. ABEL, H. SCHMIDT  
Z. Phys. Chem., 136, 419-429, (1928)
42. E. ABEL, H. SCHMIDT  
Z. Phys. Chem., 136, 430-436, (1928)
43. M.GRATZEL, A. HENGLEIN, J.LILIE, G.BECK  
Ber. Bunseng. Chem., 73, 646-653, (1969)
44. M.GRATZEL, A. HENGLEIN, S. TANIGUSHI  
Ber. Bunseng. Chem., 74, 292-298, (1970)
45. M.GRATZEL, S. TANIGUSHI, A. HENGLEIN  
Ber. Bunseng. Chem., 74, 646-653, (1970)
46. P. PASCAL  
"Nouveau traité de chimie minérale", Masson et Cie, PARIS, (1956)  
Tome X, p 392
47. E. VIALARD  
Thèse, Université Paris VI, mars 1979
48. E. ABEL  
Monatsh. Chem, 80, 379, 771(1949)
49. N.S. BAYLISS, D.W.WATTS  
Aust. J. Chem., 9, 319-322, (1956)
50. A. MASCHKA  
Mh. Chem., 84, 853-872, (1953)
51. B.G. SNIDER, D.C. JOHNSON  
Anal. Chim. Acta, 105, 9-23, (1979)
52. V.S. SHMIDT, V.N. SHESTERIKOV, MG. GERSTIN, S.G. NOVOZHILOV, V.N. RUBISOV,  
V.I. SHCHERBATYKH  
Radiokhimiya, 17, 44-51, (1975)
53. N.S. BAYLISS, D.W. WATTS  
Aust. J. Chem., 16, 927-932, (1963)
54. J. KNOX, D.M. REID  
J. Soc. Chem. Ind., 38, 105-108, (1919)
55. J.N. ARMOR  
J. Chem. Eng. Data, 19, 82, (1974)
56. D. DUTTA, D. LANDOLT  
J. Electrochem. Soc., 119, 1320-1325, (1972)

57. A. TREININ, E. HANON  
J. Am. Chem. Soc., 92, 5821-5828, (1970)
58. H.N. HECKNER  
J. Electroanal. Chem., 83, 51-63, (1977)
59. T.D.B. MORGAN, G. STEDMAN, M.N. HUGHES  
J. Chem. Soc. Phys. Org., 344-349 (1968)
60. J.R. PEMBRIDGE, G. STEDMAN  
J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 11, 1657-1663, (1979)
61. H.J.T. ELLINGHAM  
J. Chem. Soc., 1565-1579, (1932)
62. K. VETTER  
Z. Physik. Chem., 194, 199-206, (1950),
63. G. SCHMID, G. KRICHEL  
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68, 677-681, (1964)
64. I.V. OKNIN  
Zh. Prikl. Khim., 24, 167, (1951),
65. N.I. ALEKSEEVA, Y.D. ZYTNER, V.A. NIKOL'SKII  
Zh. Prikl. Khim., 43, 2463-2468, (1970),
66. N.I. ALEKSEEVA, Y.D. ZYTNER, V.A. NIKOL'SKII  
Zh. Prikl. Khim., 44, 198-200, (1971),
67. J.F. VAN DER PLAS, E. BARENDRECHT  
J. R. N. Chem. Soc., 5, 133-136, (1977)
68. J. F. VAN DER PLAS, E. BARENDRECHT,  
Electrochim. Acta, 25, 1463-1469, (1980)
69. G. HORANYI, E. M. RIZMAYER  
J. Electroanal. Chem., 140, 347-366, (1982)
70. J.W. MELLOR  
"A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry ", Longmans,  
NEW YORK (1967),  
vol VIII, p 589
71. M. FARADAY  
Experimental researches in electricity, Richard and John Edward TAYLOR, LONDRES, 1839
72. H.N HECKNER  
J. Electroanal. Chem.,44, 9-20, (1973)
73. L. E. TOPOL, R. A. OSTERYOUNG, J.H. CHRISTIE  
J. Electrochem. Soc., 112, 861-864, (1965)
74. G. SCHMID, M. LOBECK  
Ber.Bunseges. Phys. Chem., 73, 189, (1969)
75. E. JULIEN, M. COMTAT  
Rev. Chim. Miner., 6, 885, (1969)
76. B.G. HECKNER, G. SCHMID  
Electrochim. Acta, 16, 131-141, (1971)
77. J. MASEK  
Collect. Czech. Chem. Commun., 25, 3137, (1960)

78. H. P. STOUT  
Trans. Faraday. Soc., 41, 63, (1945)
79. D. MOELLER, K.H. HECKNER  
Z. Chem. , 11, 157, (1971)
80. J. TAFEL  
Z. Anorg. Allg. Chem., 31, 289, (1902)
81. A.J. BARD  
Electrochimie, principes, méthodes et applications, MASSON, PARIS, 1983
82. A. BEWICK, K. KUNIMATSU, B. S. PONS  
Electrochim. Acta, 25,465, (1980)
83. J. BEDEN, C. LAMY  
Spectroelectrochem., Theory and practice, Ch. 5, 189  
Ed. R. J. Gale, Plenum Press, New York, (1988)
84. C. LE NAOUR  
Thèse de l'université de Paris XI, mai 1994
85. M. FAREBROTHER, M. GOLEDZINOWSKI, G. THOMAS, V.I BIRSS  
J. Electroanal. Chem., 100, 469-488, (1991)
86. M. AOKI, H. TANAKA, H. KOMIYAMA, H. INOUE  
J. Chem. Eng. Japan, 15, 362-367, (1982)
87. M.T. GAUDEZ  
Communication personnelle
88. J.B. LEFERS and P.J. VAN DEN BERG  
Analytical Chemistry, (1980), 52, 1424-1426
89. B. TREMILLON  
"Electrochimie analytique et réactions en solution ", MASSON, PARIS, 1993  
Tome 2
90. S. LOGETTE  
Thèse en cours au CEN VALRHO
91. C. MATISSE  
Communication personnelle

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Présentation des ajustages rédox du plutonium lors des cycles d'extraction U/Pu/PF
- Figure 2 : Diagramme de Latimer des différents composés azotés
- Figure 3 : Fractions molaires de  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  et en  $\text{NO}^+$  en fonction de la concentration massique d'acide sulfurique et d'acide perchlorique, d'après Bayliss et Watts
- Figure 4 : Activité des ions  $\text{H}^+$  dans une solution d'acide nitrique à différentes concentrations, d'après Shmidt
- Figure 5 : Voltampérogramme obtenu pour une solution de  $\text{NO}_2^+$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 M +  $\text{NaNO}_3$ ).  
Vitesse de balayage de potentiel =  $0,9 \text{ V.s}^{-1}$
- Figure 6 : Voltampérogramme obtenu pour une solution de  $\text{NaNO}_2$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $v = 1 \text{ V min}^{-1}$  [56]
- Figure 7 : Voltampérogramme obtenu pour une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  saturée en monoxyde d'azote (réduction uniquement,  $v = 1 \text{ V/min}$ ) [56]
- Figure 8 : Les différentes étapes mises en jeu lors d'une réaction électrochimique
- Figure 9 : a : Variation du potentiel dans le temps  
b : Evolution de la concentration en Ox au voisinage de l'électrode  
c : Allure de la courbe  $i$ -E
- Figure 10 : Variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel lors d'une voltampérométrie cyclique
- Figure 11 : a . Allure d'une courbe intensité-potentiel obtenue en voltampérométrie hydrodynamique (cas d'une réaction de réduction)  
b. Concentration en espèce électroactive à la surface de l'électrode lorsque l'intensité atteint un palier
- Figure 12 : Echelon de potentiel entre  $E_{\text{eq}}$  et  $E_1$
- Figure 13 : a : Evolution de la concentration en Ox à la surface de l'électrode  
b : Evolution de l'intensité dans le temps
- Figure 14 : a : Double échelon de potentiel  
b : Evolution du courant dans le temps lors d'un double échelon de potentiel
- Figure 15 : Allure d'un voltampérogramme obtenu en configuration couche mince
- Figure 16 : Evolution de l'intensité au cours d'une électrolyse
- Figure 17 : Voltampérogramme obtenu pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sur platine ( $50 \text{ mV/s}$  -  $25^\circ\text{C}$ )
- Figure 18 : Schéma de la cellule utilisée lors d'expériences de spectroélectrochimie
- Figure 19 : Etat de la surface de l'électrode de platine selon la valeur du potentiel auquel l'activation a été interrompue dans l'acide sulfurique ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ )[30]
- Figure 20 : a : Schéma de l'absorption du dioxyde d'azote seul  
b : Schéma de l'absorption du monoxyde et du dioxyde d'azote
- Figure 21 : a : Voltampérogramme type obtenu pour la première gamme de concentration ( $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

b : Voltampérogramme type obtenu pour la deuxième gamme de concentration  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

c : Voltampérogramme type obtenu pour la troisième gamme de concentration  $[\text{HNO}_3] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$

- Figure 22 : Influence de la concentration de  $\text{HNO}_3$  ( $[\text{HNO}_3] < 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$  (premier cycle)
- Figure 23 : Influence de la concentration de  $\text{HNO}_3$  sur la densité de courant des processus observés dans la zone  $\beta$  ( $[\text{HNO}_3] \in [5,8 \text{ mol.L}^{-1}, 7 \text{ mol.L}^{-1}]$ ),  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$
- Figure 24 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de platine au contact d'une solution nitrique ( $T = 23^\circ\text{C}$ )  
 a : existence d'un temps d'induction  
 b : croissance immédiate du potentiel)
- Figure 25 : Evolution du potentiel d'abandon pris par l'électrode de platine en milieu nitrique lorsque celle-ci a été oxydée à un potentiel très anodique ( $T = 23^\circ\text{C}$ ).
- Figure 26 : Schéma des courbes intensité-potential pour l'interface platine / solution électrolytique  
 a. électrode de platine plongée dans une solution ne contenant pas d' $\text{HNO}_3$   
 b. électrode de platine plongée dans une solution contenant  $\text{HNO}_3$
- Figure 27 : Diagramme potentiel -  $[\text{H}^+]$  des couples  $\text{PtO}_2 / \text{PtO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$
- Figure 28 : Schéma de la réaction spontanée de réduction du  $\text{PtO}_3$  par l'eau.
- Figure 29 : Voltammogramme d'une solution de  $\text{HNO}_3$  obtenu à l'aide d'une électrode de platine  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à 2 V/ESH pendant 5 minutes en milieu sulfurique
- Figure 30 : Voltammogramme d'une solution de  $\text{HNO}_3$  obtenu à l'aide d'une électrode de platine  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à 1,5 V/ESH pendant 5 minutes en milieu sulfurique
- Figure 31 : Voltammogramme d'une solution de  $\text{HNO}_3$  obtenu à l'aide d'une électrode de platine  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premier cycle), électrode de platine préalablement maintenue à 1 V/ESH pendant 5 minutes en milieu sulfurique
- Figure 32 : Influence de la durée d'immersion de l'électrode de platine dans la solution nitrique sur la densité de courant des vagues  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . Solution  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 33 : Variation de la densité de courant des vagues de réduction après une agitation de la solution au voisinage de l'électrode,  $[\text{HNO}_3] = 6,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 34 : Influence de la vitesse de balayage sur la morphologie des voltammogrammes, (premier cycle),  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 35 : Variation de la densité de courant des différentes vagues en fonction de la vitesse de balayage de potentiel,  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 36 : Vitesse de balayage limite en fonction de la concentration d'acide nitrique,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 37 : Influence de l'agitation de la solution sur la densité de courant des vagues  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  des voltammogrammes, (premier cycle),  $[\text{HNO}_3] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 38 : Existence d'une réaction chimique successive à une réaction électrochimique (mécanisme ECE)
- Figure 39 : Voltammogrammes successifs effectués pour  $[\text{HNO}_3] = 5,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 40 : a : Voltammogrammes successifs pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (premier et deuxième cycle),  $T = 23^\circ\text{C}$

- Figure 40 : b : Voltammogrammes successifs pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  (troisième et quatrième cycle),  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 41 : Croissance de la densité de courant entre le premier cycle et le deuxième cycle pour une solution  $[\text{HNO}_3] = 7 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 42 : Agrandissement de la Figure 43, chronoampérogramme tracé pour  $\text{HNO}_3$   $6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , (premières secondes)
- Figure 43 : Chronoampérogramme obtenu pour  $\text{HNO}_3$   $6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E = 0,8 \text{ V/ESH}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 44 : Variation de la durée de la deuxième phase en fonction du potentiel,  $[\text{HNO}_3] = 6,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 45 : Chronoampérométries effectuées à  $0,77 \text{ V/ESH}$  pour  $\text{HNO}_3$   $5,9 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $T = 23^\circ\text{C}$  (Les expériences 1 et 2 ont été réalisées dans des conditions apparemment identiques)
- Figure 46 : Effet de l'agitation sur la quatrième phase d'un chronoampérogramme tracé pour  $\text{HNO}_3 = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E = 0,8 \text{ V/ESH}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 47 : Voltampérogramme obtenu dans le cas d'une configuration "couche mince"  $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 48 : Voltampérogramme obtenu en configuration couche mince,  $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 49 : Voltampérogramme obtenu en configuration couche mince,  $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 50 : Voltampérogramme obtenu en configuration couche mince,  $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$
- Figure 51 : Voltampérogramme obtenu en configuration couche mince,  $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 52 : Evolution du potentiel lors d'une chronoampérométrie effectuée dans une cellule type "couche mince"
- Figure 53 : Chronoampérogramme obtenu pour une solution d'acide nitrique  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec une cellule de type couche mince ( $E = 0,9 \text{ V/ESH}$ )
- Figure 54 : Chronoampérogramme obtenu pour une solution d'acide nitrique  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec une cellule de type couche mince ( $E = 0,75 \text{ V/ESH}$ )
- Figure 55 : Voltampérogramme tracé pour une solution d' $\text{HNO}_2$  ( $\text{NaNO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ M}$ )  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 56 :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (solvant  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $T = 23^\circ\text{C}$ , polarisation p,  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$   
a : référence prise pour  $E = E_{\text{abandon}}$   
b : la réflectivité précédente est prise pour référence
- Figure 57 :  $\Delta R/R$  obtenu pour  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $T = 23^\circ\text{C}$ , polarisation p,  $v_{\text{balayage}} = 0,5 \text{ mV.s}^{-1}$   
a : référence prise pour  $E = E_{\text{abandon}}$   
b : la réflectivité précédente est prise pour référence
- Figure 56 : Calcul de la densité optique d'une bande
- Figure 59 : Quantités normées de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , et  $\text{N}_2\text{O}$  accumulées au voisinage de l'électrode lors d'un balayage décroissant du potentiel
- Figure 57 :  $\Delta R/R$  obtenu dans  $\text{HNO}_3$   $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (solvant  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $E = 0,9 \text{ V/ESH}$ , référence : réflectivité de la surface obtenue à  $0,9 \text{ V/ESH}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$
- Figure 58 : Accumulation de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  au voisinage de l'électrode,  $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $E = 0,9 \text{ V/ESH}$

- Figure 62 : Récapitulatif des mécanismes réactionnels mis en jeu en milieu nitrique entre 0,5 V/ESH et 1,4 V/ESH
- Figure 63 : Evolution de la concentration en acide nitreux lors d'électrolyses en mode potentiostatique  
 $[\text{HNO}_3]_{\text{initial}} = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{catholyte}} = 250 \text{ mL}$ ,  $S_{\text{électrodes}} = 60 \text{ cm}^2$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Figure 64 : Evolution du débit de gaz produits au cours d'électrolyses effectuées à différents potentiels  
 $[\text{HNO}_3]_{\text{initial}} = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{catholyte}} = 250 \text{ mL}$ ,  $S_{\text{électrodes}} = 60 \text{ cm}^2$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Figure 65 : Evolution du rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}$  en fonction de la valeur du potentiel imposé,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Figure 66 : Evolution du potentiel de la cathode pour différentes valeurs d'intensité  
 $[\text{HNO}_3] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Figure 67 : Schéma de l'appareil d'électrolyse (cas de cellules planes type "filtre presse")
- Figure 68 : Décomposition de la tension d'électrolyse

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 : Nature des différents produits de réduction de l'acide nitrique à différentes concentrations en acide nitrique, sur plusieurs matériaux de cathode et à plusieurs densités de courant.
- Tableau 2 : Les différents composés azotés
- Tableau 3 : Composition d'une solution aqueuse nitrique en fonction de sa concentration
- Tableau 4 : Valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et de  $K_{c,21}$  pour différentes concentrations d'acide nitrique à 25°C
- Tableau 5 : Nombre d'onde d'absorption des bandes IR des différents composés azotés
- Tableau 6 : Présentation des différentes réactions électrochimiques mises en jeu entre 0,5 V/ESH et 1,3 V/ESH avec  $[\text{HNO}_3] \in [5,8 \text{ mol.L}^{-1}, 7 \text{ mol.L}^{-1}]$
- Tableau 7 : Concentration des différents composés azotés présents dans la solution nitrique
- Tableau 8 : Valeurs des potentiels standard des différents couples redox du platine et de l'acide nitrique pour  $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$
- Tableau 9 : Valeurs des potentiels des vagues  $R(\text{PtO})$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$ ,  $[\text{HNO}_3] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , en fonction de la valeur du potentiel auquel l'électrode de travail a été préalablement maintenue en milieu sulfurique
- Tableau 10 : Variation des densités de courant de pic et de la concentration en espèce électroactive lors d'une augmentation de la vitesse de balayage du potentiel
- Tableau 11 : Conditions de potentiel et de concentration pour lesquelles la troisième phase est observée
- Tableau 12 : Quantité d'électricité échangée à différents stades de la chronoampérométrie
- Tableau 13 : Etape limitante en fonction du potentiel
- Tableau 14 : Influence de l'ajout de différents composés sur le comportement électrochimique de l'acide nitrique
- Tableau 15 : Evolution des différentes vagues d'oxydation et de réduction observées dans des solutions de  $\text{NaNO}_2$  préparées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en fonction de  $[\text{H}^+]$
- Tableau 16 : Mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'électrolyse de solutions nitriques
- Tableau 17 : Valeurs de la densité de courant en fonction du potentiel imposé,  $[\text{HNO}_3] = 9 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$
- Tableau 18 : Rendement faradique de l'électrolyse à différent potentiel
- Tableau 19 : Valeur du potentiel de la cathode à différentes intensités (en V/ESH)