

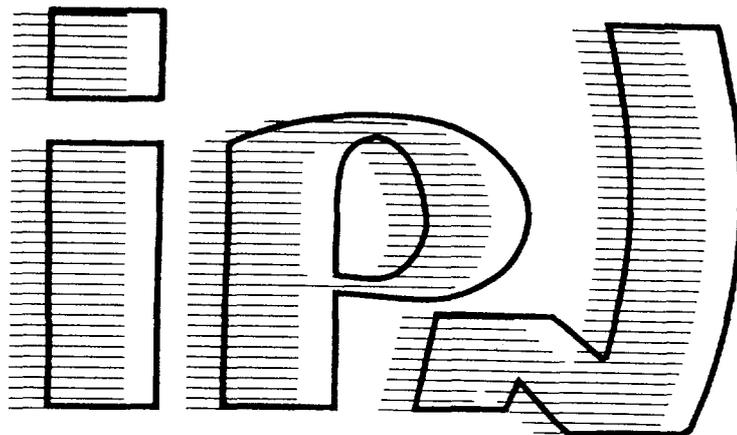
I.P.N. - 91406 ORSAY CEDEX



FR9910003

CNRS - IN2P3 UNIVERSITÉ PARIS - SUD
institut de physique nucléaire

Gestion INIS
Doc. enreg. le : 13/1/98
N° TDM :
Destination : I,I+D,D



7 novembre 1997

IPNO-T-97.10

Thèse présentée par

Olivier COURSON

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université de Paris XI Orsay

Sujet : **ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRO-
CHIMIQUE DU TECHNETIUM SUR MERCURE
EN MILIEU ACETIQUE TAMPONNE.**

30 - 06

R

ORSAY

N° D'ORDRE : 5000

<p>UNIVERSITE DE PARIS-SUD U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY</p>
--

THESE

présentée

pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY

PAR

Olivier COURSON

SUJET : **ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU TECHNETIUM SUR
MERCURE EN MILIEU ACETIQUE TAMPONNE.**

Soutenu le 7 novembre 1997 devant la Commission d'examen

M.M.	R.	GUILLAUMONT	Président
	J.	DEVYNCK	Rapporteur
	M.	KEDDAM	Rapporteur
	M.	CARRIER	
	F.	DAVID	
	A.	MASLENNIKOV	

30 - 06

A Claire,

A mes parents,

A mes grands-parents.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier M. le Professeur Robert Guillaumont pour m'avoir permis de préparer le DEA de Rayonnement, Radioéléments et Radiochimie, et d'avoir accepté de présider ce jury de thèse ainsi que M. Jean-Claude Krupa pour m'avoir accueilli au sein du groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Jacques Devynck, de l'École Supérieure de Physique Chimie, et M. Michel Keddam, de l'Université Paris VI, pour avoir accepté d'être rapporteur, ainsi qu'à M. Michel Carrier, de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et M. Alexandre Mastennikov, de l'Institut de Physique Chimie de Moscou, pour avoir pris part à ce jury de thèse.

Je ne peux pas trouver de termes assez forts pour remercier Mlle Claire Le Naour, qui m'a soutenu et aidé durant toute la durée de ma thèse et au cours de la rédaction. Je lui adresse ici ma profonde gratitude.

Je remercie M. François David, directeur de cette thèse, qui m'a laissé libre de mes actions et de mes décisions tout au long de ce travail.

Je remercie M. Michel Carrier, pour m'avoir consacré un peu de son temps et de m'avoir permis d'utiliser son matériel électrochimique (stand de coulométrie et appareillage annexe) qui a apporté des résultats intéressants concernant la proposition d'un mécanisme de réduction du pertechnétate.

Je tiens à remercier, enfin, toutes les personnes du groupe de Radiochimie, qui m'ont permis durant ces trois années de réaliser ce travail

dans une ambiance fort sympathique, ainsi que les personnes de la reprographie qui ont toujours fait diligence pour reproduire ce manuscrit.

Ces remerciements ne pourraient se terminer sans que je remercie énormément Claire, qui m'a soutenu et parfois « supporté » au quotidien, ainsi que mes parents et mes grands-parents qui ont constamment crus en moi. Je remercie aussi certains membres de ma famille qui ont été « désignés d'office » pour relire et corriger les fautes de ce présent manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. LE TECHNETIUM.....	5
I.1. GENERALITES.....	6
I.2. PROPRIETES EN SOLUTION DES DIFFERENTS DEGRES D'OXYDATION DU TECHNETIUM.....	8
I.2.1. <i>Le technétium au degré d'oxydation VII</i>	8
I.2.2. <i>Le technétium au degré d'oxydation VI</i>	10
I.2.3. <i>Le technétium au degré d'oxydation V</i>	12
I.2.4. <i>Le technétium au degré d'oxydation IV</i>	12
I.2.4.1. Les espèces en solution	13
I.2.4.2. Le dioxyde de technétium	15
I.2.5. <i>Autres degrés d'oxydation</i>	17
I.3. REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU PERTECHNETATE.....	18
I.3.1. <i>Réduction en milieu acide</i>	18
I.3.2. <i>Réduction en milieu basique</i>	21
I.4. DONNEES THERMODYNAMIQUES	22
I.5. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS	25
II. GENERALITES SUR LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES ET SUR L'INTERFACE ELECTRODE-SOLUTION	28
II.1. REACTION ELECTROCHIMIQUE	29
II.2. POLAROGRAPHIE ET VOLTAMPEROMETRIE.....	31
II.2.1. <i>La polarographie</i>	31
II.2.2. <i>La voltampérométrie à variation linéaire de potentiel</i>	33
II.3. LA CAPACITE DIFFERENTIELLE	35
II.3.1. <i>Structure de la double couche</i>	35
II.3.2. <i>Expression de la capacité de double couche</i>	36
II.3.3. <i>Modélisation de systèmes électrochimiques</i>	40
II.3.3.1. Cas d'une réaction rédox simple	41
II.3.3.2. Cas d'une réaction d'électrosorption	42
II.3.4. <i>Détermination directe de la capacité différentielle</i>	44
II.4. CONCLUSION.....	45

III. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DU TECHNETIUM EN MILIEU ACETIQUE

SUR MICROELECTRODE	46
III.1. CARACTERISATIONS DU PERTECHNETATE UTILISE	48
<i>III.1.1. Etude spectrophotométrique.....</i>	<i>48</i>
<i>III.1.2. Analyse radiochimique</i>	<i>49</i>
III.2. ETUDE POLAROGRAPHIQUE ET VOLTAMPEROMETRIQUE DU TECHNETIUM EN MILIEU TAMPON ACETIQUE SUR MICROELECTRODE	51
<i>III.2.1. Protocole expérimental.....</i>	<i>51</i>
<i>III.2.2. Principe de la polarographie tridimensionnelle.....</i>	<i>52</i>
<i>III.2.3. Comportement de l'électrolyte support.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.4. Comportement polarographique et voltampérométrique du pertechnétate.....</i>	<i>57</i>
III.2.4.1. Etude électrochimique à pH 4,6.....	57
a) Comportement électrochimique.....	57
b) Analyse.....	64
III.2.4.2. Effet du pH	66
III.2.4.3. Conclusions	72
III.3. L'INTERFACE ELECTRODE - SOLUTION	74
<i>III.3.1. Etude de la capacité différentielle de l'électrolyte support.....</i>	<i>75</i>
<i>III.3.2. Etude de la capacité différentielle en présence de technétium.....</i>	<i>77</i>
III.3.2.1. Variation de C_d en fonction du potentiel et du temps	77
III.3.2.2. Etude de l'influence de la concentration.....	80
III.3.2.3. Analyse et interprétation.....	81
a) Modèle d'adsorption utilisé	82
b) Application du modèle.....	84
III.4. SYNTHÈSE DE L'ETUDE ELECTROANALYTIQUE.....	87

IV. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU TECHNETIUM SUR MACROELECTRODE

(COULOMETRIE).....	89
IV.1. APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES	90
IV.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	91
<i>IV.2.1 Variation de la concentration de technétium en solution.....</i>	<i>92</i>
<i>IV.2.2 Variation du courant.....</i>	<i>95</i>
IV.3. DISCUSSION.....	98
<i>IV.3.1. Electrolyse entre -0,3 et -0,7 V : Réduction de Tc(VII) en Tc(III).....</i>	<i>99</i>

IV.3.1.1 Variations de C_{Tc}	99
IV.3.1.2 Stabilité du film de technétium déposé.....	101
IV.3.2. <i>Electrolyse à des potentiels inférieurs à -1 V</i>	104
IV.3.3. <i>Analyse des courbes intensité - temps</i>	105
IV.4. SYNTHÈSE DES ETUDES ELECTROCHIMIQUES SUR MICRO- ET MACROELECTRODE	107
V. ETUDE DU TECHNETIUM EN PRESENCE DE COMPLEXANT	111
V.1. PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR REDISSOLUTION	112
V.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU TECHNETIUM EN PRESENCE DE L'ION TETRABUTYLAMMONIUM	114
V.2.1. <i>La capacité différentielle en présence de l'ion tétrabutylammonium</i>	115
V.2.2. <i>Comportement électrochimique de l'ion tétrabutylammonium (TBA)</i>	117
V.2.3. <i>Polarographie du technétium en présence de ligand</i>	119
V.2.4. <i>Synthèse des résultats</i>	122
V.3. ANALYSE DU TECHNETIUM PAR REDISSOLUTION.....	123
CONCLUSION	128
ANNEXES.....	132
ANNEXE 1 : REACTIFS ET APPAREILLAGE	133
1. <i>Réactifs</i>	133
2. <i>Cellules électrochimiques</i>	133
3. <i>Mesures électrochimiques</i>	135
4. <i>Mesures par scintillation liquide</i>	136
5. <i>Mesures spectrophotométriques</i>	137
ANNEXE 2 : LA PROGRAMMATION LABVIEW	138
ANNEXE 3 : CINÉTIQUE FORMELLE	141
1. <i>Modèle 1</i>	141
2. <i>Modèle 2</i>	142
ANNEXE 4 : COURBES BIDIMENSIONNELLES	144
ANNEXE 5 : COURBES EXPERIMENTALES	150
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	154

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Le technétium

Figure I-1 : Schéma de désintégration du technétium 99	7
Figure I-2 : Répartition des espèces de Tc(IV) à I = 0,1 M ($\mathcal{C}_{Tc} = 5.10^{-5}$ M)	14
Figure I-3 : Dissolution de TcO ₂ en milieu NaNO ₃	17
Figure I-4 : Polarogrammes de TcO ₄ ⁻ 5.10 ⁻⁴ M en milieu 0,5 M NaHSO ₄ + Na ₂ SO ₄ . ..	18
Figure I-5 : Diagramme potentiel - pH du technétium ($\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M).....	25

Chapitre II : Généralités sur les techniques électrochimiques et sur l'interface électrode/solution

Figure II-1 : Schéma des processus pouvant intervenir dans une réaction électrochimique	30
Figure II-2 : Polarogramme d'un système rédox.....	31
Figure II-3 : Voltampérogramme d'un système rédox.....	33
Figure II-4 : Modèle de la double couche de Stern	36
Figure II-5 : Modèle de courbe capacité - potentiel	39
Figure II-6 : Circuit équivalent d'une réaction rédox.....	41
Figure II-7 : Variation de l'impédance dans le plan de Nyquist.....	42
Figure II-8 : Circuit équivalent d'une réaction d'électrosorption.....	43
Figure II-9 : Impédance lors d'une réaction d'électrosorption.....	44

Chapitre III : Etudes électrochimiques du technétium en milieu acétique sur microélectrode

Figure III-1 : Spectres d'absorption du pertechnétate utilisé dans l'eau et en milieu tampon acétique 0,1 M ($\mathcal{C}_{Tc} = 6.10^{-4}$ M)	49
Figure III-2 : Spectre γ de la solution mère de pertechnétate de potassium (Temps de comptage : 7900 s ; Volume : 1mL)	50
Figure III-3 : Principe de la polarographie tridimensionnelle.....	53
Figure III-4 : Comportement électrochimique du tampon acétique 0,1 M (pH 4,6 et 1) : a) Polarogramme, b) Voltampérogramme ($v = 1 \text{ V.s}^{-1}$).....	56
Figure III-5 : Polarogramme de TcO ₄ ⁻ 10 ⁻⁴ M en milieu acétique tamponné 0,1 M (pH 4,6).....	57

Figure III-6 : Polarogramme de $\text{TcO}_4^- 10^{-4}$ M en milieu acétique tamponné 0,1 M entre 0 et - 1 V	59
Figure III-7 : Polarogramme de $\text{TcO}_4^- 10^{-4}$ M en milieu acétique tamponné 0,1 M entre - 0,9 et - 1,5 V	59
Figure III-8 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 4,6 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-3}$ M)	61
Figure III-9 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 4,6 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M)	63
Figure III-10 : Variations des potentiels de demi-vague en fonction du temps de mesure	64
Figure III-11 : Polarogramme de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 3,1 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M)	67
Figure III-12 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 3,1 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M).....	68
Figure III-13 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique 0,1 M à pH 1,9 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M)	69
Figure III-14 : Voltampérogramme de TcO_4^- en milieu acétique 0,1 M à pH 1,9 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M)	70
Figure III-15 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique 0,1 M à pH 1 ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M)	71
Figure III-16 : Capacité différentielle de l'électrode de mercure en milieu tampon acétique 0,1 M (pH 4,6).	77
Figure III-17 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et - 0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M).....	78
Figure III-18 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre - 0,7 V et - 1,5 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M).....	79
Figure III-19 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et - 0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-5}$ M).....	80
Figure III-20 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre - 0,7 V et - 1,5 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M).....	81
Figure III-21 : Modèle de cinétique d'adsorption.....	82

Figure III-22 : Schéma électronique équivalent au modèle d'adsorption.....	83
Figure III-23 : Taux de recouvrement entre - 0,4 V et - 0,5 V ($C_{Tc} = 10^{-4}$ M)	85
Figure III-24 : Taux de recouvrement entre - 1,1 V et - 1,4 V ($C_{Tc} = 10^{-4}$ M)	86

Chapitre IV : Etude électrochimique du technétium sur macroélectrode

Figure IV-1 : Variation de C_{Tc} entre - 0,3 V et - 0,45 V ($C_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M).....	93
Figure IV-2 : Variation de C_{Tc} entre - 0,5 V et - 0,7 V ($C_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M).....	93
Figure IV-3 : Variation de C_{Tc} entre - 1 V et - 1,4 V ($C_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M).....	93
Figure IV-4 : Variation de C_{Tc} en fonction du potentiel électrolyse	94
Figure IV-5 : Courants lors de la coulométrie ($C_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M)	95
Figure IV-6 : Potentiel d'électrode après 3 h de coulométrie à - 0,45 V	103
Figure IV-7 : Evolution du sommet du pic d'intensité observé lors de macroélectrolyses de Tc(VII)	106
Figure IV-8 : Voltampérogrammes avec prépolarisation (temps de prépolarisation= 20 s, $C_{Tc} = 10^{-4}$ M)	108

Chapitre V : Etude du technétium en présence de complexant

Figure V-1 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-4} M.....	116
Figure V-2 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-6} M.....	116
Figure V-3 : Cinétique d'adsorption de TBA dans le puits de capacité.....	117
Figure V-4 : Voltampérogrammes de TBA $4 \cdot 10^{-3}$ M	118
Figure V-5 : Influence de la concentration de TBA sur les vagues de réduction de Tc(VII)	119
Figure V-6 : Influence de la concentration de TBA sur les pics catalytiques.....	120
Figure V-7 : Variation du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en TBA.....	121
Figure V-8 : Variation de la capacité de double couche suivant la concentration de TBA.....	122

Figure V-9 : Analyse par redissolution cathodique ($C_{TBA} = 5.10^{-3}$ M, $C_{Tc} = 10^{-6}$ M, potentiel de prépolarisation = - 0,1 V, $v = 1$ V.s ⁻¹)	124
Figure V-10 : Analyse par redissolution cathodique ($C_{TBA} = 5.10^{-3}$ M, $C_{Tc} = 10^{-6}$ M, potentiel de prépolarisation = - 0,4 V, temps de prépolarisation = 20 s)..	125
Figure V-11 : Analyse par redissolution adsorptive ($C_{TBA} = 5.10^{-5}$ M, $C_{Tc} = 2.10^{-8}$ M, potentiel de prépolarisation = - 0,1 V).....	126

Annexes

Figure A-1 : Cellule polarographique.....	134
Figure A-2 : Cellule de coulométrie	135
Figure A-3 : Schéma du montage de mesure de la capacité différentielle.....	136
Figure A-4 : Face-avant du programme de polarographie impulsionnelle	139
Figure A-5 : Diagramme du programme de polarographe impulsionnelle.....	140
Figure A-6 :Variations du courant limite correspondant à la vague V1 obtenue en polarographie (E = - 0,5 V, tampon acétique 0,1 M, pH 4,6)	150
Figure A-7 :Variations du courant limite correspondant à la vague V2 obtenue en polarographie (E = - 0,92 V, tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6)	150
Figure A-8 : Variations du courant limite de la vague V1 en fonction de la concentration en technétium de la solution (E = - 0,5 V, tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6)	151
Figure A-9 : Variations du courant limite de la vague V2 en fonction de la concentration en technétium de la solution (E = - 0,9 V, tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6)	152
Figure A-10 : Ajustement des variations de la capacité différentielle au cours du temps (E = - 0,5 V)	153
Figure A-11 : Variation de C_{Tc} entre - 0,3 et -0,4 V ($C_{Tc} = 2.10^{-4}$ M)	153

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Le technétium

Tableau I-1 : Propriétés des éléments du groupe 7	6
Tableau I-2 : Réduction de Tc(VII) en milieu acide chlorhydrique.....	9
Tableau I-3 : Produit de solubilité de $TcO_2 \cdot 2H_2O$ et $TcO(OH)_2$	15
Tableau I-4 : Coulométrie de Tc(VII) en milieu acide.....	19
Tableau I-5 : Enthalpies libres de formation à 298 K	23
Tableau I-6 : Potentiels normaux de quelques couples rédox du technétium	24

**Chapitre II : Généralités sur les techniques électrochimiques et sur l'interface
electrode-solution**

Tableau II-1 : Réaction électrochimique limitée par la diffusion	34
Tableau II-2 : Réaction électrochimique limitée par l'adsorption	34

**Chapitre III : Etudes électrochimiques du technétium en milieu acétique sur
microélectrode**

Tableau III-1 : Caractéristiques radioactives de ^{99}Tc , ^{98}Tc et ^{137}Cs	50
Tableau III-2 : Analyse logarithmique des polarogrammes tridimensionnels ($\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M)	65
Tableau III-3 : Caractéristiques de la réduction Tc(VII) \rightarrow Tc(III) sur mercure ($\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M, pH 4,6)	72
Tableau III-4 : Caractéristiques de la réduction Tc(III) \rightarrow Tc(0) sur mercure ($\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M, pH 4,6)	74

Chapitre IV : Etude électrochimique du technétium sur macroélectrode

Tableau IV-1 : Quantité de charge théorique	96
Tableau IV-2 : Bilans de coulométrie ($\mathcal{C}_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M)	97
Tableau IV-3 : Constantes de vitesse de formation et de disparition du dépôt noir.....	101
Tableau IV-4 : Variations du potentiel aux électrodes après 3 heures d'électrolyse à - 0,45 V	103
Tableau IV-5 : Constantes de vitesse de disparition du technétium en solution lors d'électrolyse à -1,3 V et -1,4 V.....	104

Chapitre V : Etude du technétium en présence de complexant

Tableau V-1 : Détermination de certains ions par ADSV sur mercure	114
--	------------

Annexes

Tableau A-1 : Caractéristiques chimiques de produits utilisés.....	133
---	------------

INTRODUCTION

Le technétium est un radioélément artificiel dont l'isotope de masse 99 est essentiellement produit lors du séjour du combustible nucléaire en réacteur. Ce produit de fission à vie longue ($T_{1/2} = 214\ 000$ ans) rentre dans la problématique de gestion actuelle des déchets nucléaires ^[GUI-97].

La chimie de cet élément est à l'origine d'une maîtrise insuffisante de son comportement au cours des différentes étapes du procédé de retraitement PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction). Dans l'environnement, sa chimie est encore moins maîtrisable.

Le procédé PUREX ^[PAS-87], utilisé en outre, à l'usine de La Hague, entre autre, fait intervenir :

- * une dissolution du combustible usé en milieu acide nitrique,
- * des cycles d'extraction par solvant (Tributylphosphate dilué dans un hydrocarbure paraffinique), dont les rôles sont dans un premier temps, d'extraire l'uranium et le plutonium, et dans un deuxième temps de séparer l'uranium du plutonium (partition U/Pu).

Le technétium se distribue dans les phases aqueuses et organiques et dans les fines de dissolution intermétalliques. A l'heure actuelle, le bilan matière, relatif au technétium dissout contenu dans les différents flux d'extraction, est excédentaire, posant ainsi un problème lors de la modélisation du comportement de cet élément dans le procédé. Ceci peut s'expliquer par l'incertitude relative aux prises d'échantillons.

Les méthodes d'analyse, bien que performantes (ICP/AES et fluorescence X), permettent, pour des solutions mono-élémentaires, des détections de l'ordre de $0,8\ \text{fg.mL}^{-1}$ (ICP/AES) voire $10^7\ \text{atomes.mL}^{-1}$ (fluorescence X) ^[TRA-93]. Mais, dans le contexte du retraitement, ces méthodes sont limitées par les interférences liées à la présence de quantités importantes d'uranium et de plutonium.

Dans le contexte environnemental, il est connu que l'ion pertechnétate (TcO_4^-) est très mobile à la différence des espèces cationiques réduites, fortement adsorbées sur les minéraux ^[RAR-83]. Pour des raisons de sûreté, liées à un éventuel stockage des déchets nucléaires (combustibles en l'état ou verre nucléaires issus du retraitement) en site

géologique, il est nécessaire de comprendre le comportement chimique et rédox de cet élément, et de développer des méthodes d'analyse de traces dans les eaux naturelles.

En vue d'une meilleure détection du technétium dans l'environnement et dans le procédé PUREX, la mise au point d'une méthode d'analyse sensible et sélective semble importante.

Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire concernant l'analyse par redissolution sur mercure (« stripping ») de l'uranium en présence de cupferron (limite de détection 10^{-11} M) [OUG-92], nous avons étudié la possibilité d'utiliser la voltampérométrie par redissolution adsorptive pour détecter des traces de technétium dans des solutions issues soit du procédé PUREX, soit de prélèvements d'eaux naturelles. La plupart des méthodes d'analyse électrochimique de Tc(VII), décrites dans la littérature, reposent sur des phénomènes de complexation ou d'associations en milieu mixte de TcO_4^- par :

- * des chlorures de tétraphénylarsonium, en milieu chloroforme, sensibilité : $3 \cdot 10^{-8}$ M [ELR-90] ;
- * l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) en milieu HCl 3 M, sensibilité : 10^{-9} M, dans de cas, le protocole expérimental, très délicat à mettre en œuvre, nécessite au préalable un dépôt de TOPO sur une électrode de graphite [TOR-88].

Pour répondre aux exigences liées à la variété des environnements physico-chimiques : milieu proche de la neutralité pour les mesures dans l'environnement et acide nitrique pour le procédé PUREX, l'électrolyte support doit être aqueux et non mixte comme dans les études décrites précédemment. Notre choix s'est porté sur un milieu acétique tamponné (0,1 M, pH 4,6) dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

- le pH est proche de 7, se rapprochant ainsi de celui des eaux naturelles ;
- la solution est tamponnée en pH ;
- la solution aqueuse est non complexante vis-à-vis des ions pertechnétate, mais stabiliserait les espèces Tc(VI), Tc(V) et Tc(IV) [RUS-78].

Cependant, la mise au point d'une telle technique requiert, au préalable, une parfaite connaissance du comportement électrochimique sur mercure du technétium dans ce milieu. C'est pourquoi l'essentiel de notre travail a porté sur l'étude des mécanismes de réduction de

Tc(VII) en Tc(0). Il est en effet apparu que la chimie du technétium était plus complexe et méconnue que pouvait le laisser penser l'examen des travaux publiés.

Le présent mémoire est divisé en cinq parties. Dans une première partie, nous décrirons les caractéristiques chimiques des différentes espèces de technétium et plus particulièrement celles de Tc(IV), ainsi que le comportement électrochimique sur mercure du technétium (VII) en milieux acide et basique. La chimie est complexe du fait de l'existence des espèces réduites comprises entre Tc(VII) et Tc(0) voire Tc(-I). Dans la seconde partie, nous détaillerons les techniques électrochimiques développées et automatisées au laboratoire. Les méthodes utilisées sont la polarographie impulsionnelle à échelon croissant, la voltampérométrie à variation linéaire de potentiel et la mesure de capacité différentielle de double couche. Les troisième et quatrième parties sont consacrées à l'étude du comportement redox sur micro- et macroélectrode de mercure. L'apport du paramètre temps en polarographie tridimensionnelle qui a permis de mettre en évidence des étapes de réduction intermédiaires lors du passage de Tc(VII) à Tc(III) et de Tc(III) à Tc(0) est particulièrement décrit ainsi que la mesure de la capacité différentielle, dérivée de l'impédancemétrie. En effet, cette dernière technique a montré l'existence d'espèces de technétium aux degrés d'oxydation IV et 0, fortement adsorbées sur mercure. Les résultats issus des études sur microélectrode ont été confirmés par les expériences de coulométrie, objet du chapitre IV. Enfin, la dernière partie est consacrée à la détermination de Tc(VII) par la méthode de voltampérométrie par redissolution en le «complexant» par l'ion tétrabutylammonium (TBA).

En conclusion, après avoir rappelé les résultats essentiels établis dans cette étude, nous proposerons un mécanisme de réduction de Tc(VII) en milieu acétique tamponné sur mercure.

CHAPITRE I

LE TECHNÉTIUM

La chimie en solution du technétium est riche et complexe du fait de l'existence de nombreux degrés d'oxydation, plus ou moins stables selon les conditions rédox. Dans ce chapitre, après quelques généralités sur le technétium, sont regroupées des données relatives aux différentes formes chimiques de cet élément, observables en solution. Nous décrirons par la suite, la réduction électrochimique de Tc(VII), essentiellement sur électrode de mercure, et citerons les données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Enfin, nous exposerons les objectifs de cette étude.

I.1. Généralités

Le technétium ($Z = 43$) a été découvert en 1937 par Perrier et Ségré^[PER-37a, PER-37b]. A l'état fondamental, cet élément de transition du groupe 7 a la configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^6 5s^1$. A la différence de ses homologues : le manganèse et le rhénium, le technétium possède un seul électron sur sa dernière couche s. La présence de 7 électrons de valence est à l'origine de l'existence de nombreux degrés d'oxydation.

Le tableau I-1 regroupe quelques propriétés des éléments du groupe 7^[GRE-84]. En général, les propriétés physico-chimiques du technétium sont plus proches de celles du rhénium que du manganèse.

	Mn	Tc	Re
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	$[\text{Kr}] 4d^6 5s^1$	$[\text{Xe}] 5d^5 6s^2$
Nombre d'isotopes naturels	1 (^{55}Mn)	0	2 ($^{185,187}\text{Re}$)
Electronégativité (Pauling)	1,5	1,9	1,9
Température de fusion (°C)	1244	2200	3180
Rayon ionique (pm)			
VII, coordinence : 6	46	56	53
IV, coordinence : 6	53	64,5	63
Densité à 25 °C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,45	11,5	21,0

Tableau I- 1 : Propriétés des éléments du groupe 7^[GRE-84]

Le technétium ne possède aucun isotope stable : c'est le radioélément le plus léger de la classification périodique. A l'heure actuelle, 30 isotopes de masse comprise entre 86 et 115 ont été découverts [PFE-95], dont 3 à vie longue :

$${}^{97}\text{Tc} (T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6 \text{ a}), {}^{98}\text{Tc} (T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ a}) \text{ et } {}^{99}\text{Tc} (T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^5 \text{ a}) \text{ [BRO-78].}$$

Le radionucléide ${}^{99}\text{Tc}$ est produit naturellement par la fission spontanée de l'uranium 238. Mais sa présence, en quantité pondérable, est essentiellement liée au séjour en réacteur du combustible nucléaire où il représente environ 6 % en masse des produits de fission : une tonne de combustible irradié contient en effet environ 1 kg de ${}^{99}\text{Tc}$ [LIE-93]. Il s'agit d'un radionucléide à vie longue, dont la gestion, actuellement, est problématique.

L'isotope ${}^{99}\text{Tc}$ est un émetteur β^- pur de faible énergie (292 keV). Son isomère ${}^{99m}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6 \text{ h}$) est émetteur γ . Le schéma de désintégration de ces 2 isotopes est représenté sur la figure I-1.

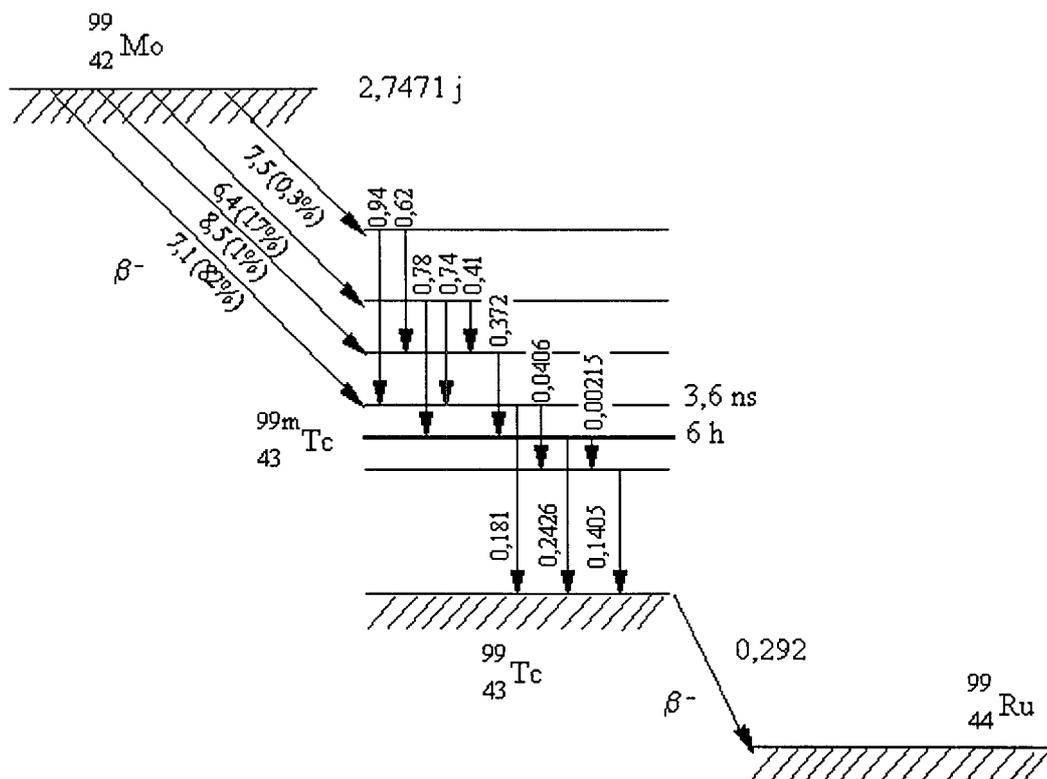


Figure I-1 : Schéma de désintégration du technétium 99

(Energies exprimées en MeV) [BRO-78]

Si le radionucléide ^{99}Tc est très peu utilisé, il n'en est pas de même en ce qui concerne le technétium 99 métastable qui joue un rôle prédominant en médecine nucléaire. Sa courte période et sa détection aisée ($E_{\gamma} = 140 \text{ keV}$) sont à l'origine de son utilisation en imagerie médicale (cerveau, thyroïde) sous forme de TcO_4^- , et sous forme d'autres produits radiopharmaceutiques (Tc(IV) ou Tc(V)) pour la scintigraphie des os, des poumons, du coeur....^[JON-95].

I.2. Propriétés en solution des différents degrés d'oxydation du technétium

De nombreux composés de technétium ont été synthétisés, composés dans lesquels le technétium peut présenter les degrés d'oxydation +VII à -I. En solution aqueuse, acide, neutre ou basique et en absence d'agent réducteur, le degré 7 est le plus stable. Les espèces Tc(IV) et surtout Tc(III) sont sensibles à l'oxydation ; les espèces Tc(V) et Tc(VI) sont très instables et dismutent. De plus, sous irradiation, les espèces réduites de technétium s'oxydent conduisant à la formation de Tc(VII)^[TAG-95].

I.2.1. Le technétium au degré d'oxydation VII

Au degré d'oxydation VII, le technétium en solution non réductrice est présent sous forme d'anion pertechnétate TcO_4^- . Toutefois, en milieu très acide, il peut également exister sous la forme d'acide pertechnétique HTcO_4 ^[SCH-78]. La valeur du pK_a de cet acide, encore controversée, peut être considérée proche de 0^[RUL-67, ZEL-88].

Les sels alcalins de pertechnétate sont généralement très solubles. Par exemple, Shvedov et al.^[SHV-63] ont déterminé par des mesures électrophorétiques les constantes de dissociation du pertechnétate en solution aqueuse, relatives à l'équilibre (I.1) :



Ils rapportent des constantes de dissociation à 20 °C de $0,122 \pm 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le pertechnétate de potassium et $0,23 \pm 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ pour CsTcO_4 . De plus, Schwochau ^[SCH-83] rapporte des solubilités dans l'eau à 20 °C de 2,13 et 0,412 g pour 100 mL respectivement pour KTcO_4 et CsTcO_4 .

Les ions pertechnétates sont facilement réductibles en Tc(IV), sous forme d'oxyde plus ou moins hydraté, ou en d'autres degrés d'oxydation. De nombreux réducteurs chimiques ont été utilisés : hydrazine, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, Fe^{2+} , NO_3^- , SO_3^{2-} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Zn^{2+} , Pu^{3+} et U^{4+} afin de réaliser des séparations en vue d'analyse ou de synthèse, notamment de produits radiopharmaceutiques ^[MOM-93, SCH-78, SPI-83, ZEL-87].

Stables en milieu nitrique, les ions TcO_4^- sont en revanche réduits par les acides halogénés concentrés, en Tc(V) et Tc(IV). Ainsi, selon les conditions opératoires, le technétium VII, en présence d'acide chlorhydrique concentré, est réduit en Tc(V) avec formation d'oxo-chloro-complexes tels que TcOCl_5^{2-} ^[RAJ-81, SPI-71, TRZ-65], ou en Tc(IV) avec formation de TcOCl_3^- ^[POZ-65], TcCl_6^{2-} ^[SCH-78] et TcCl_5^- ^[KAW-93]. Les principaux agents réducteurs, en milieu halogéné, sont reportés dans le tableau I-2.

Agent réducteur	Concentration en HCl (M)	Degré d'oxydation du technétium
H_3PO_2	12	Tc(III)
HCl + KI	12	Tc(IV)
HCl ^a	12	Tc(V)
HCl ^b	12	Tc(IV)
KI + HI	12	Tc(IV)
HF, 2-4 N	6 - 10	Tc(V) et Tc(IV)
Zn	12,3	Tc(II), Tc(IV) et Tc(V)
Zn + Hg	4,5	Tc(III) et Tc(IV)

Tableau I-2 : Réduction de Tc(VII) en milieu acide chlorhydrique ^[SPI-81].

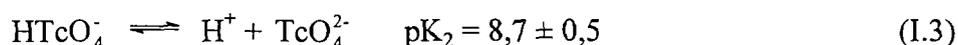
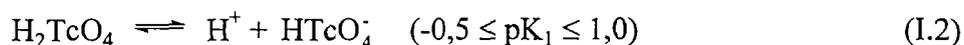
^a Réaction rapide à température ambiante ; ^b Après 3 jours

A l'heure actuelle, la littérature ne fait pas mention de complexe en solution aqueuse dans lequel serait engagé l'anion TcO_4^- . Les ions pertechnétate forment des paires d'ions et des composés avec des entités cationiques comme les ions tétraalkylammonium. La solubilité de ces composés a fait l'objet d'une étude récente au laboratoire, en milieu nitrique [GUE-94]. Selon Guerman et al. [GUE-88], la solubilité des pertechnétates de tétraalkylammonium serait indépendante de la force ionique (I) pour $I < 5$; de plus, elle diminuerait considérablement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, passant de 0,135 à $8,8 \cdot 10^{-6}$ M pour un nombre de carbone égal respectivement à 1 et 7.

Compte tenu de l'extrême stabilité de Tc(VII) dans différents milieux, et sous irradiation, l'étude des degrés d'oxydation inférieurs, souvent très instables, nécessite généralement une réduction chimique ou électrochimique de l'élément. L'identification de la forme chimique des intermédiaires intervenant dans la réduction est très délicate. Dans ce qui suit, nous nous attacherons à détailler les formes probables des degrés d'oxydation inférieurs du technétium, proposées dans la littérature.

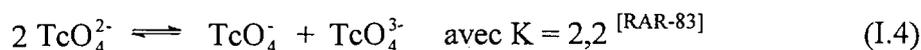
I.2.2. Le technétium au degré d'oxydation VI

Des études réalisées en phase solide ont permis d'identifier sans ambiguïté l'anion tétraoxotechnétate VI, TcO_4^{2-} qui, en milieu acide, peut exister sous deux formes protonées : HTcO_4^- et H_2TcO_4 [RAR-83]. La dissociation des acides H_2TcO_4 et HTcO_4^- est décrite par les équilibres [KRY-79] :

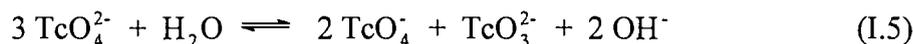


Très instable en milieu aqueux en absence d'agent complexant, le technétium VI dismute en Tc(VII) et Tc(V) puis en Tc(IV).

En milieu alcalin, l'espèce TcO_4^{2-} , issue de la réduction à 1 électron de TcO_4^- , dismute selon la réaction :

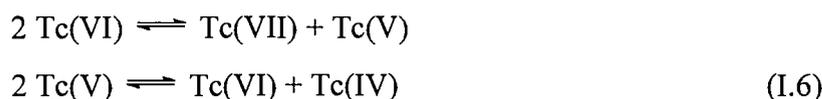


ou :



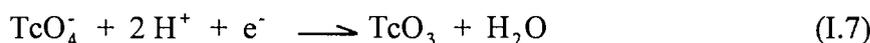
Pihlar ^[PIH-79] a déterminé la constante de vitesse de la réaction (I.4), égale à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L.s}^{-1}$.

En milieu acide, la dismutation de Tc(VI) est complexe, d'où des résultats très controversés. Ainsi, Krychkov et al. ^[KRY-79] supposent un mécanisme de la forme :



sans toutefois préciser les formes chimiques des espèces Tc(VI) et Tc(IV).

En étudiant la réduction de Tc(VII) en milieu acide, Pihlar ^[PIH-79] montre que la vitesse de l'étape limitante est du second ordre par rapport à la concentration de H^+ ; il fait donc intervenir l'intermédiaire TcO_3 selon :

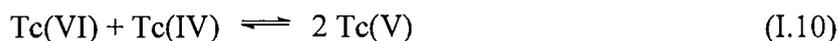


L'espèce TcO_3 proposée, très instable ^[RAR-83], conduirait ensuite aux réactions :



Mais la loi de vitesse déterminée par Pihlar serait due non pas à la réaction (I.7), mais à la protonation de l'ion pertechnétate en milieu acide (§I.2.1) ^[RAR-83].

Par ailleurs, les études spectrophotométriques de Crouthamel ^[CRO-57] concernant la réduction du pertechnétate en milieu H_2SO_4 indiquent une réaction chimique entre Tc(VI) et Tc(IV) selon le schéma :



Cette réaction serait suivie d'un processus lent de type :



I.2.3. Le technétium au degré d'oxydation V

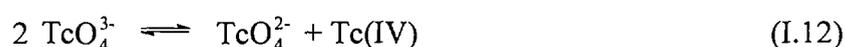
En solution aqueuse non complexante, différentes formes de Tc(V) ont été proposées :

- des espèces monomères cationiques : TcO^{3+} , TcO_2^+ , $\text{TcO}(\text{OH})_2^+$, $\text{TcO}(\text{OH})^{2+}$;
- des espèces monomères anioniques : TcO_3^- , TcO_4^{3-} ;
- des espèces neutres : $\text{TcO}(\text{OH})_3$, $\text{TcO}_2(\text{OH})$;
- des espèces polymères.

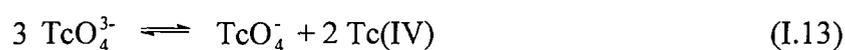
Beaucoup n'ont jamais été identifiées, même en milieu complexant (TcO^{3+} , TcO_2^+) [RAR-83].

Comme dans le cas de Tc(VI), le technétium au degré d'oxydation 5 est instable en solution aqueuse et dismute.

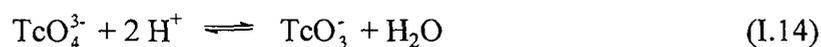
En milieu neutre, l'espèce TcO_4^{3-} dismute [RAR-83] selon le schéma :



En milieu phosphate tamponné (pH 7), Bratu et al. [BRA-75] considèrent la réaction de dissociation suivante :



En milieu acide, Munze [MUN-68] suggère la décomposition :



I.2.4. Le technétium au degré d'oxydation IV

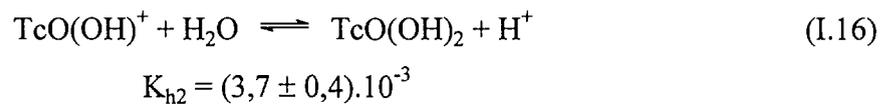
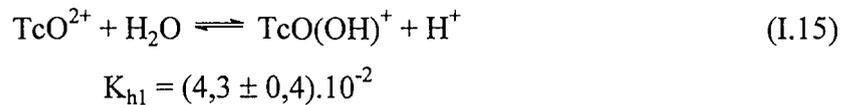
Le technétium (IV) est stable en absence de tout agent oxydant. Il présente la particularité d'exister sous une grande variété de formes chimiques, solubles ou non, selon le pH de la solution. Ainsi, la littérature fait mention des espèces Tc^{4+} , TcO^{2+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$, $[\text{TcO}(\text{OH})_2]_2$, TcO_2 , $x\text{H}_2\text{O}$, TcO_3^{2-} et TcO_4^{4-} [RAR-83].

1.2.4.1. Les espèces en solution

L'ion simple Tc^{4+} , en raison de sa très forte tendance à l'hydrolyse, n'a jamais été observé même en présence de complexant. En revanche, les complexes de la forme $TcCl_6^{2-}$ sont à l'origine de développement de méthodes d'analyse du technétium [SCH-78].

En milieu acide non complexant, l'espèce TcO^{2+} prédomine aux pH inférieurs à 1,5. L'augmentation du pH favorise les réactions d'hydrolyse entraînant la formation d'hydroxocation, d'hydroxyde, d'oxyde hydraté et de formes polymériques colloïdales.

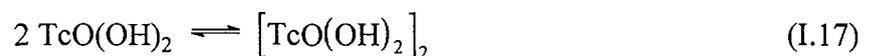
En déterminant par électrophorèse les mobilités ioniques des ions $Tc(IV)$ présents dans des solutions de pH compris entre 1 et 2,5, Gorski et al. [GOR-69] ont évalué les constantes d'hydrolyses K_{h1} et K_{h2} associées aux équilibres suivants :



Lorsque le pH devient supérieur à 4, le technétium (IV) précipite sous forme de $TcO_2 \cdot 2H_2O$ [SPI-76], qui est le produit thermodynamiquement stable en solution alcaline. Toutefois, dans ces milieux, les formes anioniques TcO_4^- et TcO_3^{2-} ont également été proposées comme intermédiaires réactionnels.

Par ailleurs, aux concentrations élevées de technétium apparaissent des formes polymères [MEY-86] probablement colloïdales [GUE-73].

Ainsi, lors de mesures spectrophotométriques dans l'UV, Sundrehagen [SUN-79] a observé une variation du coefficient d'extinction molaire avec la concentration de technétium en solution. Selon cet auteur, cette variation s'expliquerait par la formation d'une espèce dimère selon la réaction :



La constante d'équilibre K_{dim} , a été estimée à $3,14 \pm 0,28 \cdot 10^6$. Précisons que, grâce à la mise en oeuvre de la même technique spectrophotométrique, Sundrehagen a également évalué la seconde constante d'hydrolyse K_{h2} à $9,3 \cdot 10^{-3}$, c'est-à-dire une valeur du même ordre de grandeur que celle de Gorski et al. [GOR-69].

A partir des constantes de Gorski et al., un diagramme de répartition des espèces peut être établi (figure I-2).

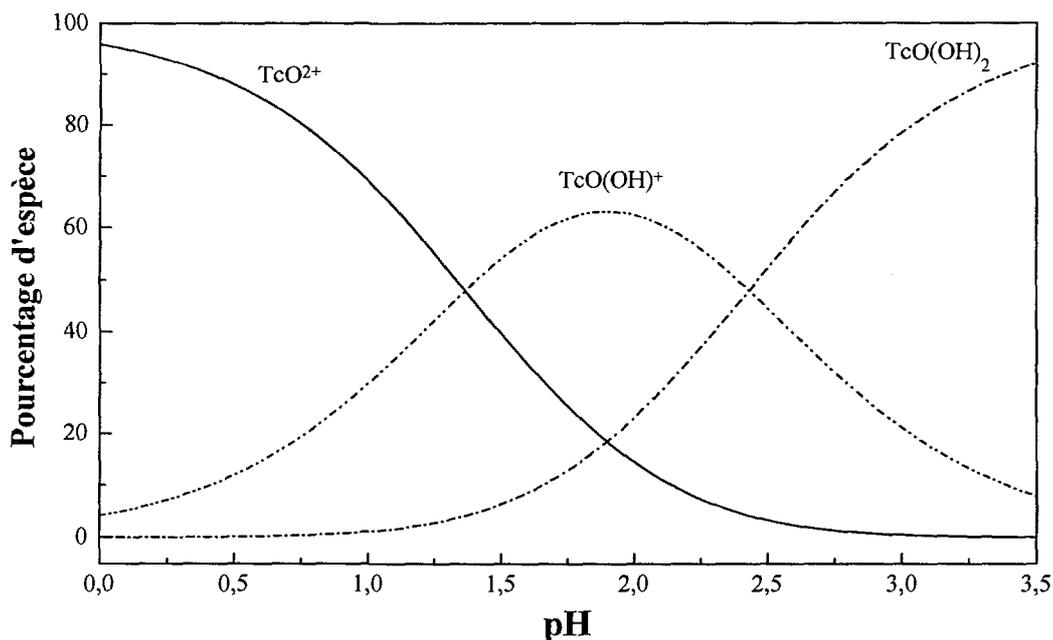
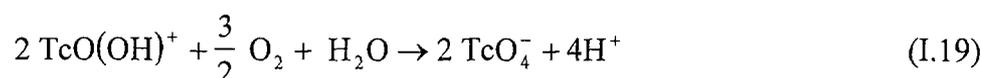
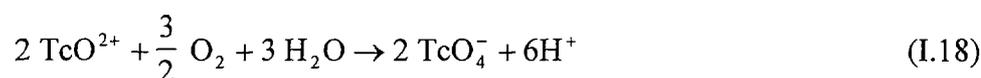


Figure I-2 : Répartition des espèces de Tc(IV) à $I = 0,1 \text{ M}$ ($\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

L'analyse du diagramme de répartition des espèces indique une prédominance de TcO(OH)^+ entre pH 1,5 et 2. A des pH inférieurs à 1, seules les espèces TcO(OH)^+ et TcO^{2+} coexistent, alors que pour des pH supérieurs à 4, seul existe TcO(OH)_2 en solution, dont l'hydrolyse conduit à la formation de TcO_2 insoluble.

De plus, en présence d'oxygène, les formes de Tc(IV) solubles sont facilement oxydables en TcO_4^- suivant les réactions [LIE-87] :



I.2.4.2. Le dioxyde de technétium

Si le degré d'oxydation 4 est stable dans des conditions réductrices, les espèces solubles ne prédominent qu'aux pH très acides. Les phénomènes d'hydrolyse induits par l'augmentation du pH entraînent la formation de $\text{TcO}(\text{OH})_2$, puis de l'oxyde hydraté aux pH supérieurs à 3-4 [GME-82, RAR-83, SPI-76]. Cet oxyde, de couleur noire, est amorphe, à la différence du dioxyde anhydre TcO_2 , de même structure que MoO_2 (groupe rutile, type Ag_2Te) [SCH-78].

L'identification des espèces de Tc(IV) en solution est toujours sujette à controverse. Les espèces envisagées sont $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$ et $\text{Tc}(\text{OH})_4$ [CAR-71, ISH-94].

La solubilité et le mécanisme de dissolution de l'oxyde hydraté, produit par réduction chimique de Tc(VII) ou électrodéposé sur un matériau d'électrode, ont fait l'objet de nombreuses études [MEY-86, SPI-76].

Les valeurs estimées des produits de solubilité K_s de $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{TcO}(\text{OH})_2$ sont regroupées dans le tableau I-2. Il apparaît ainsi que l'espèce $\text{TcO}(\text{OH})_2$ est la plus soluble. La solubilité de l'espèce hydratée est probablement supérieure à celle de l'oxyde anhydre TcO_2 [MEY-86].

Tc(IV)	log K_s
$\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-31 [ALL-79]
	-33,45 [RAR-83]
$\text{TcO}(\text{OH})_2$	-24,2 [SPI-76]

Tableau I-3 : Produit de solubilité de $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{TcO}(\text{OH})_2$.

La majorité des auteurs souligne le fait que les mesures de solubilité comme l'étude de la dissolution dépendent considérablement du mode de préparation de l'oxyde (hydraté ou non), ainsi que de son vieillissement [LIE-87, MEY-86]. De plus, la présence de complexants ou d'oxydants en solution modifie le comportement de l'espèce solubilisée au degré d'oxydation (IV). L'étude de l'équilibre



est donc délicate, et la détermination de la solubilité du dioxyde est difficile à mettre en oeuvre expérimentalement [CAR-55, CAR-71, COB-53, GME-82, GOR-69, OWU-77, RAR-83, SUN-79] . Ainsi, selon les conditions opératoires, différents mécanismes de dissolution peuvent être envisagés :

- dissolution sans changement de degré d'oxydation, avec ou sans complexation de l'espèce solubilisée ;
- dissolution suivie de l'oxydation de l'espèce solubilisée ;
- dissolution oxydante (éventuellement réductrice) du composé solide ;
- dissolution oxydante par son propre rayonnement.

Afin de déterminer l'étape limitante dans la dissolution de TcO_2 (s), Lieser et al. ont étudié l'influence du pH, de la température et de la présence d'oxygène dissous en milieu NaNO_3 0,1 M et NaCl saturé, sur la dissolution d'un dioxyde de technétium particulier : TcO_2 anhydre et cristallisé de surface spécifique égale à $2,63 \pm 0,27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [LIE-87]. Selon Lieser et al., quelles que soient les conditions expérimentales adoptées, l'équilibre (I.20) n'est jamais observé, et la seule forme détectée en solution est TcO_4^- provenant de l'oxydation d'espèces solubles de Tc(IV).

L'étape limitante serait une réaction chimique à la surface de TcO_2 . De plus, la présence d'ions chlorures dans la sphère de coordination des atomes de technétium de surface aurait un effet accélérateur dans la dissolution de TcO_2 , qui disparaîtrait en solution acide. Les auteurs attribuent ce phénomène à la stabilisation de Tc(IV) en présence de Cl⁻ (complexation), entraînant un ralentissement de l'oxydation en TcO_4^- [LIE-87].

L'effet de la présence d'oxygène dissous est illustré sur la figure I-3. Dans des conditions anaérobies (teneur en oxygène comprise entre 0,02 et 0,05 % volumique), la très faible dissolution observée serait liée à la présence d'oxygène résiduel sorbé en surface ; même si les conditions de potentiel rédox et de pH correspondent au domaine de stabilité de TcO_4^- , une très faible teneur en oxygène permet de réduire d'un facteur 100 la vitesse de dissolution en milieu NaNO_3 (pH 5,7). Ainsi, l'étape limitante serait une réaction chimique avec l'oxygène à la surface de TcO_2 [LIE-87].

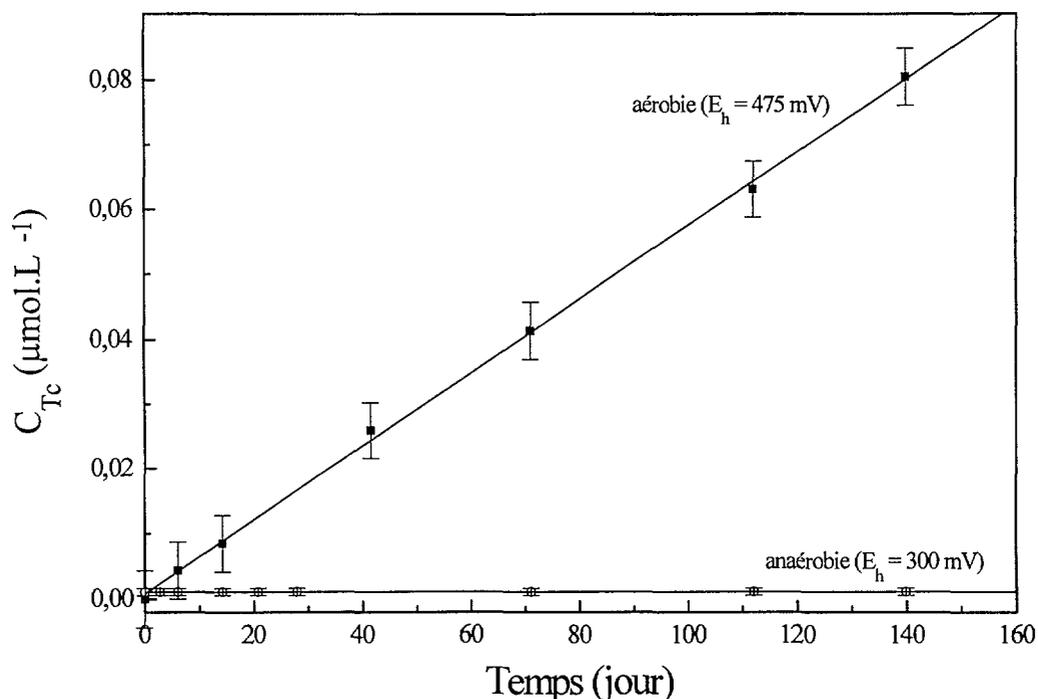
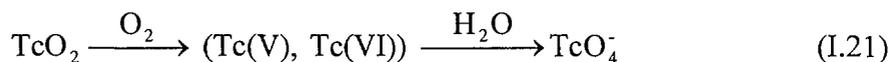


Figure I-3 : Dissolution de TcO_2 en milieu $NaNO_3$ [LIE-87]

(■ aérobie, ○ anaérobie ; 3 mg de TcO_2 , 100 mL de $NaNO_3$ 0,1 M, 20°C, pH 5,7)

Le schéma de dissolution de TcO_2 serait donc le suivant :



I.2.5. Autres degrés d'oxydation

Au degré d'oxydation 3, le technétium peut exister sous les formes Tc^{3+} , TcO^+ , $Tc(OH)^+$, $TcO(OH)$ et $Tc(OH)_3$ [GRA-77, RAR-83]. Salaria et al. suggèrent également l'existence de l'oxyde de technétium insoluble Tc_2O_3 [SAL-63a].

De Zoubov et al. [ZOU-57] indiquent une stabilité de Tc^{2+} en solution vers pH 1, mais en absence de complexant cette espèce dismute selon le schéma :



La constante d'équilibre de cette dismutation a été estimée à $K = 3.10^3$ [MAG-74].

L'espèce $Tc(I)$ est instable mais elle peut exister dans certains complexes par exemple, $Tc(CN)_6^{5-}$ [SCH-78].

Le Tc(0) est la forme métallique stable.

I.3. Réduction électrochimique du pertechnétate

Le comportement électrochimique du technétium a fait l'objet de nombreuses études, dans différents milieux (alcalin, neutre, acide), en vue d'accéder au mécanisme de réduction et d'identifier les degrés d'oxydation.

Dans cette partie, l'étude bibliographique est axée essentiellement sur la réduction électrochimique de Tc(VII) sur mercure. Etant donnée l'étroite dépendance des mécanismes impliqués vis-à-vis du pH, nous présenterons les résultats issus des différentes techniques électrochimiques, successivement dans les milieux acide et basique.

I.3.1. Réduction en milieu acide

Le comportement polarographique du technétium en milieu acide est illustré sur la figure I-4. Selon la nature de l'électrolyte, un décalage en potentiel peut être observé ^[GRA-77]. Par ailleurs, en milieu concentré (H_2SO_4 2 à 10 M, $HClO_4$ 4 M), les vagues sont très mal définies ^[MAG-59, MIL-60].

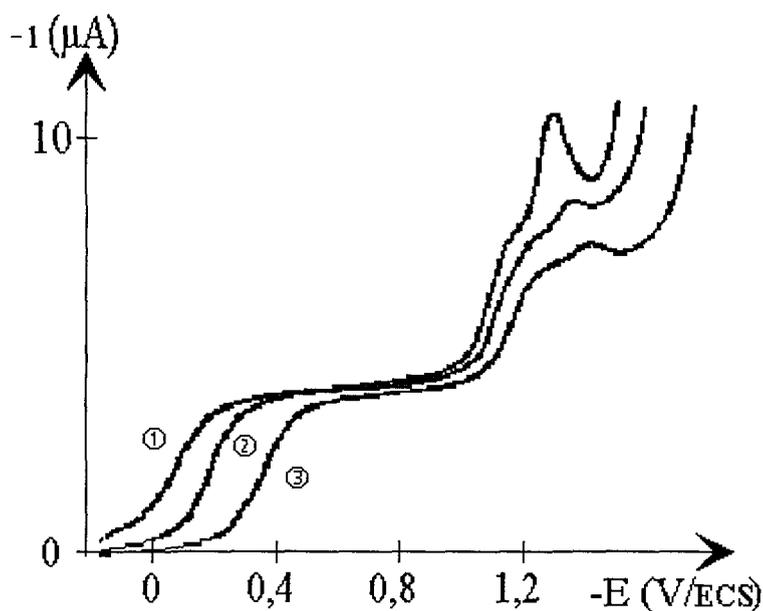


Figure I-4 : Polarogrammes de TcO_4^- $5 \cdot 10^{-4}$ M en milieu $0,5$ M $NaHSO_4 + Na_2SO_4$

① pH 1,06 ② pH 2,04 ③ pH 2,98 ^[GRA-77]

La vague (entre 0 et - 0,4 V/ECS) sur la figure I-4 est relatif à un processus contrôlé par la diffusion [GRA-77, RUS-78, SAL-63a, SAL-63b]. Le potentiel de demi-vague associé varie linéairement avec le pH de la solution [RUL-67, RUS-78, SAL-63a]. Selon Russel [RUS-78], cette dépendance avec le pH indique que l'étape limitante est probablement



Cette vague traduit un processus rédox irréversible, dans lequel le nombre d'électrons échangés serait de 3 ou 4, selon les auteurs et la technique électrochimique mise en oeuvre. Par exemple, Salaria et al. [SAL-63a, SAL-63b] constatent que lors d'une électrolyse au potentiel de demi-vague sur nappe de mercure, le nombre d'électrons échangés est égal à 3, alors que pour une polarisation à un potentiel du plateau, le nombre d'électrons est de 4. Lors de certaines macroélectrolyses (coulométries), ces auteurs obtiennent des composés insolubles brun foncé (Tc_2O_3) ou noir (TcO_2) (Tableau I-3).

pH	Electrolyte	Potentiel appliqué (V/ECS)	Nombre d'électrons échangé	Phénomène observé	Espèce réduite formée
-0,3 °	1 M H_2SO_4	+ 0,12	3,05	Précipité brun	Tc_2O_3
-0,3 °	1 M H_2SO_4	- 0,05	4,09	Précipité noir	$\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,8 °	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,03	3,05	Précipité brun	Tc_2O_3
2 (7) °	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,16	3,08	Précipité brun	Tc_2O_3
1,1 (1,3) °	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,3	3,81	Solution verte	Tc(V)
1 ° ^a	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,3	3,92	Solution verte	Tc(V)
1,1 ° ^{a,c}	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,3	3,94	Solution verte	Tc(V)
1,75 ° ^{a,c}	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,3	3,05	Précipité brun	Tc_2O_3
1,75 ° ^{a,b}	0,5 M (HCl + KCl)	- 0,5	3,74	Solution verte	Tc(V)

Tableau I- 4 : Coulométrie de Tc(VII) en milieu acide [SAL-63a, SAL-63b]

Le nombre entre parenthèses indique le pH en fin de l'électrolyse. ^a De l'acide (HCl) a été ajouté au cours de l'expérience afin de conserver le pH constant ; ^b 9,35 mg de technétium dans la solution ; ^c 18,7 mg pour les autres.

La divergence entre les résultats issus d'expériences de polarographie et de coulométrie peut s'expliquer par la différence dans la fenêtre de temps inhérente à chaque technique. Ainsi, Munze suggère que l'étape supplémentaire à 1 électron observée en coulométrie est trop lente pour être détectée par polarographie [MUN-64, RAR-83].

La deuxième vague vers - 1,0 V sur la figure I-4 est contrôlée par la diffusion, lorsque la variable est le temps de goutte, mais elle ne l'est pas lorsque la variable est la concentration de technétium en solution [RUS-78, SAL-63a]. Cette vague irréversible et indépendante du pH, est associée à un transfert de 7 ou 8 électrons.

Mais la détermination du nombre d'électrons échangés est délicate en raison de la proximité de la vague de réduction catalytique des protons (vers - 1,3 V/ECS sur la figure I-4). Deux hypothèses ont été suggérées concernant cette vague catalytique :

- par analogie au comportement électrochimique du rhénium [LIN-42a, LIN-42b], la réduction des protons serait catalysée par des ions Tc^- .
- la présence de technétium métallique recouvrant la surface de l'électrode, diminuerait la surtension d'hydrogène.

Grassi conclut également à une interaction entre une espèce réduite et le mercure [GRA-77].

De plus, à ces potentiels, apparaît visiblement un film à la surface de l'électrode, probablement $Tc(0)$ [SAL-63a]. Grassi, en milieu $KCl + HCl$ 0,5 M, montre par radiopolarographie, la présence d'un amalgame ou d'un dépôt métallique à des potentiels inférieurs à - 0,8 V/ECS. Il suggère la formation de $Tc(0)$ sans toutefois exclure la possibilité d'avoir un composé insoluble dont le degré d'oxydation serait différent.

En milieu acide, la réduction électrochimique de TcO_4^- fait donc intervenir des intermédiaires insolubles, de la forme Tc_2O_3 , TcO_2 (probablement hydraté) et Tc métal. Sur électrode solide (or, platine), caractérisée par un domaine d'électroactivité moins étendu en zone cathodique, le technétium peut être massivement déposé aux potentiels correspondant au dégagement de H_2 . Un mécanisme faisant intervenir une interaction entre TcO_4^- (ou $HTcO_4$) et l'hydrogène adsorbé conduisant à la formation de TcO_2 a tout d'abord été proposé. Mais récemment, Horányi et al. [HOR-93] ont observé l'électrodépôt d'un composé de technétium à

des potentiels supérieurs au potentiel d'adsorption d'hydrogène, sur des électrodes d'or ou d'or platiné. Selon le potentiel, il pourrait d'agir de TcO_2 ou Tc_2O_3 .

I.3.2. Réduction en milieu basique

En milieu basique, le comportement polarographique de technétium VII est caractérisé par 2 vagues.

La première vague vers - 0,8 V/ECS, décalée vers les potentiels cathodiques par rapport à ce qui s'observe en milieu acide, traduit également un processus irréversible, contrôlé par la diffusion, mais cette fois-ci, indépendant du pH ^[COL-60, RUS-78]. Le fait que la réduction de Tc(VII) en milieu basique commence à un potentiel indépendant de la composition du milieu conduit Russel et al. à conclure que l'étape limitante est la réduction de TcO_4^- selon la réaction ^[RUS-78] :



Mais en raison de l'instabilité de Tc(VI), cette réaction à 1 électron n'est pas observée en polarographie. Hurst ^[HUR-80] et Deutsch et al. ^[DEU-78] montrent par voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage rapide sur mercure que la réoxydation de Tc(VI) n'apparaît pas, prouvant ainsi la rapidité de la dismutation.

Par chronoampérométrie, Kissel et al. ^[KIS-69] montrent que l'ajout de gélatine en milieu alcalin modifie le mécanisme réductionnel. En effet, en absence de gélatine, la réduction du pertechnétate conduirait à TcO_4^{3-} , alors qu'en présence de 0,005 % de gélatine, un électron serait échangé. Le potentiel est estimé à $-0,63 \pm 0,05$ V/ENH en milieu basique ^[KIS-69].

Ainsi, selon de nombreux auteurs, la première vague mettrait en jeu 2 électrons ^[COL-60, MIL-60, RUS-78]. Elle serait associée à la réduction :



Toutefois, des nombres d'électrons échangés de 3 et 4 ont également été mentionnés, ainsi que des valeurs non entières. Selon Russel et al., la formation de Tc(VI) serait suivie de réactions rapides (hydrolyse, réduction de H_2O par des intermédiaires réactionnels) conduisant à un mélange de degré d'oxydation, parmi lesquels, TcO_2 ^[RUS-78].

En utilisant les nombreuses études électrochimiques visant à déterminer le potentiel standard du couple $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_3^{3-}$, Rard évalue le potentiel normal à force ionique nulle à $E_{(I=0)} = -0,6 \text{ V/ENH}^{[\text{RAR-83}]}$.

La seconde vague, vers $-1,2 \text{ V/ECS}$, est également irréversible et contrôlée par la diffusion dans certains milieux. Elle correspond à un transfert de 3 ou 5 électrons, conduisant à la formation de produits de réduction non réoxydables, à la différence de la première vague [RUS-78].

I.4. Données thermodynamiques

Les différentes études décrites dans la littérature indiquent que tous les processus rédox impliquant le technétium en solution aqueuse, sont irréversibles. De plus, le comportement polarographique du technétium dépend étroitement du pH de la solution. Quel que soit l'électrolyte support, le mécanisme de réduction électrochimique de Tc(VII) (sur mercure ou électrode solide) s'avère complexe et non encore élucidé. En effet, d'une part, les transferts électroniques sont couplés à des phénomènes d'adsorption, à des réactions chimiques (hydrolyse, dimérisation, dismutation) et à des interférences avec la réduction des protons. D'autre part, la très grande instabilité de certaines espèces réduites rend leur identification très délicate. De plus, aux difficultés liées à l'ambiguïté sur la nature des espèces de technétium en solution, s'ajoute la mise en évidence d'intermédiaires ou de produits de réactions insolubles ($\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{TcO}(\text{OH})_2$; $\text{Tc}(0)$), induisant des modifications de surface d'électrode au cours du processus de réduction.

Par conséquent, la détermination du nombre d'électrons échangés dans les différentes étapes de réduction aboutit à des résultats souvent différents selon les auteurs et selon la technique électrochimique utilisée, caractérisée chacune, par une échelle de temps particulière.

Or l'établissement d'un diagramme potentiel - pH requiert impérativement des données thermodynamiques fiables, auxquelles il est difficile d'accéder par une technique électrochimique, dans le cas du technétium, en raison de l'irréversibilité de l'ensemble des

processus rédox. Néanmoins, Rard ^[RAR-83] et Martinot et al. ^[MAR-85] ont publié une revue critique des données thermodynamiques relatives au technétium. Les tableaux I-4 et I-5 regroupent les valeurs des énergies libres de formation des différentes espèces de technétium et des potentiels normaux de certains couples rédox.

Degré d'oxydation	Espèces chimiques	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Tc(VII)	TcO ₄ ⁻	- 621,1 ± 10,0	[BUS-72]
	HTcO ₄	- 590,6	[COB-75]
	H ₂ TcO ₄	- 613,6 ± 12,1	[COB-75]
Tc(VI)	TcO ₄ ²⁻	- 562,2 ± 10,0	[RAR-83]
Tc(V)	TcO ₄ ³⁻	- 505,3 ± 11,2	[RAR-83]
Tc(IV)	TcO ²⁺	- 100,6 ± 10,5	[RAR-83]
	TcO(OH) ⁺	- 331,3 ± 10,5	
	TcO(OH) ₂	- 556,0 ± 10,5	
	[TcO((OH) ₂) ₂]	- 1149,2 ± 21,3	
	TcO ₂ , 2H ₂ O	- 836,3 ± 7	
Tc(III)	Tc ³⁺	- 193,4 ± 10,4	[RAR-83]

Tableau I- 5 : Enthalpies libres de formation à 298 K de Tc(VII), Tc(VI), Tc(V), Tc(IV) et Tc(III)

Couple	Réaction	E° (V/ENH)	Réf.
VII/VI	$\text{HTcO}_4 + e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{TcO}_4$	- 0,113	[HIR-65]
	$\text{TcO}_4^- + e^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{TcO}_4$	- 0,078	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HTcO}_4$	- 0,095	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + e^- \leftrightarrow \text{TcO}_4^{2-}$	- 0,610	[RAR-83]
VII/V	$\text{TcO}_4^- + 2e^- \leftrightarrow \text{TcO}_4^{3-}$	- 0,600	[RAR-83]
VII/IV	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TcO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,660	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,638	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,595	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	- 0,509	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \frac{1}{2}[\text{TcO}(\text{OH})_2]_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,659	[RAR-83]
	$\text{TcO}_4^- + 3e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,747	[MEY-91]
VII/III	$\text{TcO}_4^- + 4e^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,563	[GUE-56]
VII/0	$\text{TcO}_4^- + 7e^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,485	[RAR-83]
VI/V	$\text{TcO}_4^{2-} + e^- \leftrightarrow \text{TcO}_4^{3-}$	- 0,590	[KRY-79]
VI/IV	$\text{H}_2\text{TcO}_4 + 2e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{TcO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,030	[AST-76]
	$\text{TcO}_4^{2-} + 2e^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	- 0,459	[KIS-69]
V/IV	$\text{TcO}_4^{3-} + e^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	- 0,329	[PIH-79]
	$\text{TcO}_4^{3-} + e^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TcO}^{2+} + 6\text{OH}^-$	- 1,785	[RAR-83]
IV/III	$\text{TcO}^{2+} + e^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,319	[RUL-63]
	$\text{TcO}(\text{OH})^+ + e^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,387	[RAR-83]
	$\text{TcO}(\text{OH})_2 + e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,516	[RAR-83]
IV/0	$\text{TcO}^{2+} + 4e^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,354	[CRO-57]
	$\text{TcO}(\text{OH})_2 + 4e^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Tc} + 4\text{OH}^-$	- 0,425	[SPI-83]
III/0	$\text{Tc}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Tc}$	+ 0,366	[RAR-83]

Tableau I- 6 : Potentiels normaux de quelques couples rédox du technétium

A partir des potentiels normaux des couples rédox, le diagramme potentiel - pH est représenté sur la figure I-5 [LIE-87].

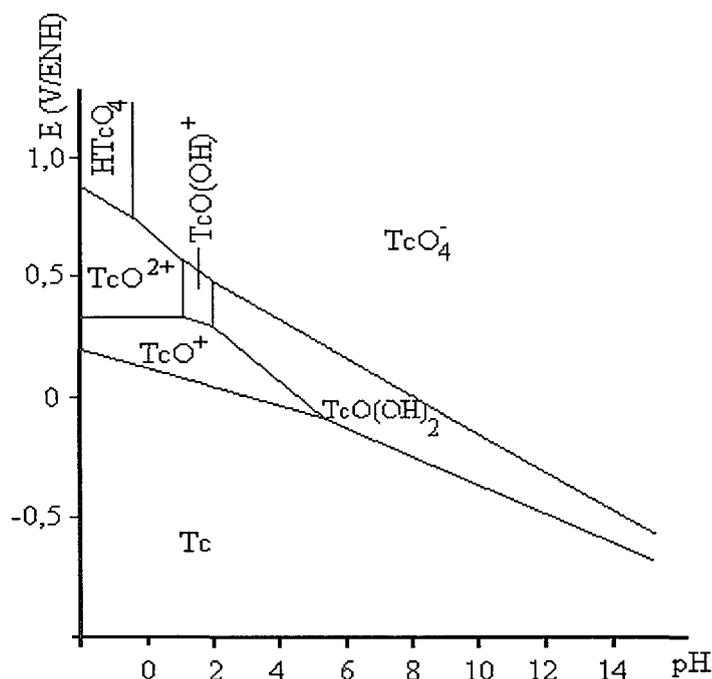


Figure I-5 : Diagramme potentiel - pH du technétium ($E_{Tc} = 10^{-4} M$).

Il apparaît ainsi que Tc(VII) est le degré d'oxydation le plus stable. Le diagramme n'admet aucune zone de stabilité de Tc(V), Tc(VI), Tc(II) et Tc(I). Les espèces V et IV sont instables et dismutent. Toutefois, dans certains milieux complexants, Tc(VI) et Tc(V) peuvent former des complexes stables. De plus, la présence de TcO(OH)₂ dans un large domaine de pH favorise la précipitation de Tc(IV), sous forme de dioxyde.

1.5. Synthèse bibliographique et objectifs

Le radioélément technétium présente un intérêt considérable dans des contextes variés tels que la médecine nucléaire, le retraitement du combustible nucléaire. La synthèse de produits radiopharmaceutiques, l'analyse du technétium dans les différents flux du procédé PUREX ou dans les eaux naturelles, nécessitent la connaissance du mécanisme de réduction de Tc(VII) dans différents milieux, le développement de méthodes d'analyse sélectives et

sensibles, ainsi que des données thermodynamiques en vue de modéliser le comportement géochimique de cet élément.

L'étude bibliographique présentée dans ce premier chapitre, montre que le technétium peut exister sous un grand nombre de degrés d'oxydation, aussi bien en phase solide qu'en solution. En phase aqueuse, l'instabilité de certaines espèces rend leur identification problématique, et par suite, l'ambiguïté sur la nature des espèces en solution est à l'origine d'une littérature très controversée. De plus, la plupart des potentiels normaux issus de la littératures ne correspondent pas aux résultats obtenus lors de mesures électrochimiques, prouvant ainsi des hypothèses plus ou moins exactes lors des calculs thermodynamiques. En revanche, il est établi qu'en milieu aqueux, dans des conditions non réductrices, ainsi que sous irradiation, le degré d'oxydation stable est Tc(VII) sous forme de TcO_4^- (éventuellement protoné en milieu très acide). Cette espèce ne formerait pas de complexe, mais des paires d'ions, en particulier avec les tétraalkylammonium, à la différence des degrés d'oxydation inférieurs, que la présence de certains ligands permet de stabiliser. Formellement, l'étude de la réduction de Tc(VII) dans différents milieux permet d'accéder à des données sur les intermédiaires (degré d'oxydation, éventuellement forme chimique, potentiels normaux) lorsque leur vie moyenne est compatible avec la fenêtre temps de la technique mise en oeuvre. C'est pourquoi le comportement électrochimique du technétium a fait l'objet d'un grand nombre d'études sur électrode solide et sur mercure, à l'aide de techniques variées : voltampérométrie cyclique, coulométrie, polarographie, radiopolarographie...

L'ensemble de ces études a permis de mettre en évidence :

- l'irréversibilité de tous les processus rédox impliquant le technétium,
- l'existence d'intermédiaires ou de produits de réaction insolubles : $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{TcO}(\text{OH})_2$, et Tc(0),
- une très forte dépendance du comportement électrochimique du technétium vis-à-vis du pH de la solution électrolytique,
- une interférence entre la réduction des protons et le processus de réduction de Tc(III) en Tc métal,
- des désaccords quant au nombre d'électrons échangés dans les différentes étapes de la réduction.

Compte tenu de la complexité du comportement chimique et rédox du technétium, le développement d'une méthode électrochimique d'analyse sur mercure dans un contexte nucléaire ou environnemental, requiert, au préalable, une meilleure connaissance du mécanisme de réduction de Tc(VII) dans le milieu choisi, à savoir, un milieu tamponné acétique 0,1 M (pH 4,6). Etant données ses capacités à tamponner la solution et éventuellement, à stabiliser les degrés d'oxydation instables, tels que Tc(IV), Tc(V) voire Tc(VI), le tampon acétique apparaît être adapté à notre étude.

A cet effet, nous avons mis en oeuvre, d'une part, des techniques électrochimiques classiques : polarographie, voltampérométrie cyclique, avec ou sans prépolarisation de l'électrode, coulométrie. D'autre part, nous avons développé une nouvelle technique polarographique en ajoutant le paramètre temps aux deux paramètres intensité et potentiel. La polarographie tridimensionnelle permet ainsi d'étudier l'évolution des polarogrammes et d'élargir considérablement la fenêtre temps inhérente à la polarographie classique. Par conséquent, il devient possible de visualiser :

- de nouveaux signaux caractéristiques d'intermédiaires très instables lorsque l'imposition du potentiel s'effectue sur une durée de l'ordre du dixième de seconde,
- des modifications de signaux «connus» lorsque le processus rédox global est couplé à des réactions chimiques ou (et) surfacique lentes (fenêtre temps supérieure à plusieurs dizaines de secondes).

Par ailleurs, la mise en évidence, par certains auteurs, d'intermédiaires insolubles fortement sorbés à la surface de l'électrode, nous a conduit à développer une technique de détermination de la capacité différentielle, également tridimensionnelle. L'introduction du paramètre temps permet d'associer une composante cinétique aux processus de sorption, de désorption, de réarrangement surfacique, observés classiquement sur les courbes capacité - potentiel. Aussi, comme dans le cas de la polarographie tridimensionnelle, l'élargissement de la fenêtre temps devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes interfaciaux impliquant certains degrés d'oxydation du technétium.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITES SUR LES

TECHNIQUES

ÉLECTROCHIMIQUES ET SUR

L'INTERFACE

ÉLECTRODE-SOLUTION

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur la notion de réaction électrochimique, nous présenterons le principe des différentes techniques utilisées dans ce travail et les paramètres caractéristiques des processus rédox auxquels elles permettent d'accéder. Dans un premier temps, seront décrites les techniques « classiques » comme la polarographie et la voltampérométrie : nous exposerons le principe de l'analyse des courbes intensité - potentiel en fonction de certains paramètres expérimentaux. Toutefois, lors de la mise en oeuvre de ces techniques, des phénomènes interfaciaux comme l'adsorption sont difficilement quantifiables. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, l'interface électrode-solution fera l'objet d'une description détaillée en vue d'explicitier le principe de la détermination de la capacité différentielle de double couche.

Dans toute la suite, nous nous limiterons au cas où l'électrode de travail est une goutte de mercure de surface fixe (pas de croissance dans le temps).

Les mesures électrochimiques sont ainsi effectuées sur des surfaces d'électrode reproductibles ne nécessitant pas de prétraitement chimique ou électrochimique. De plus, en solution aqueuse, l'avantage principal de ces électrodes est le large domaine d'électroactivité que confère le mercure : la forte surtension de la réduction de l'hydrogène et l'oxydation du mercure à des potentiels supérieurs à 0 V/Ag/AgCl permet d'accéder, selon l'électrolyte choisi, à un domaine d'étude pouvant s'étendre entre 0 V et - 2 V/Ag/AgCl voire - 2,3 V.

II.1. Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique se limite rarement à un simple transfert électronique entre un métal (électrode) et une solution électrolytique contenant l'espèce électroactive à étudier. En effet, au niveau de l'interface électrode-solution, de nombreux processus peuvent se produire : réactions chimiques plus ou moins complexes, sorption, désorption...

La figure II-1 illustre l'ensemble des processus interfaciaux pouvant intervenir dans une réaction électrochimique. Sur ce schéma ,

- les réactions (1) représentent le transfert de masse, c'est-à-dire le transfert d'une espèce du sein de la solution vers la surface de l'électrode (et inversement) par migration, diffusion ou (et) convection,
- le transfert électronique est symbolisé par les réactions (5),
- les réactions chimiques (2), qui précèdent ou suivent le transfert électronique (protonation, dimérisation ou décomposition catalytique à la surface de l'électrode),
- les réactions surfaciques telles que l'adsorption (3), la désorption (4) ou l'électrodépôt (3).

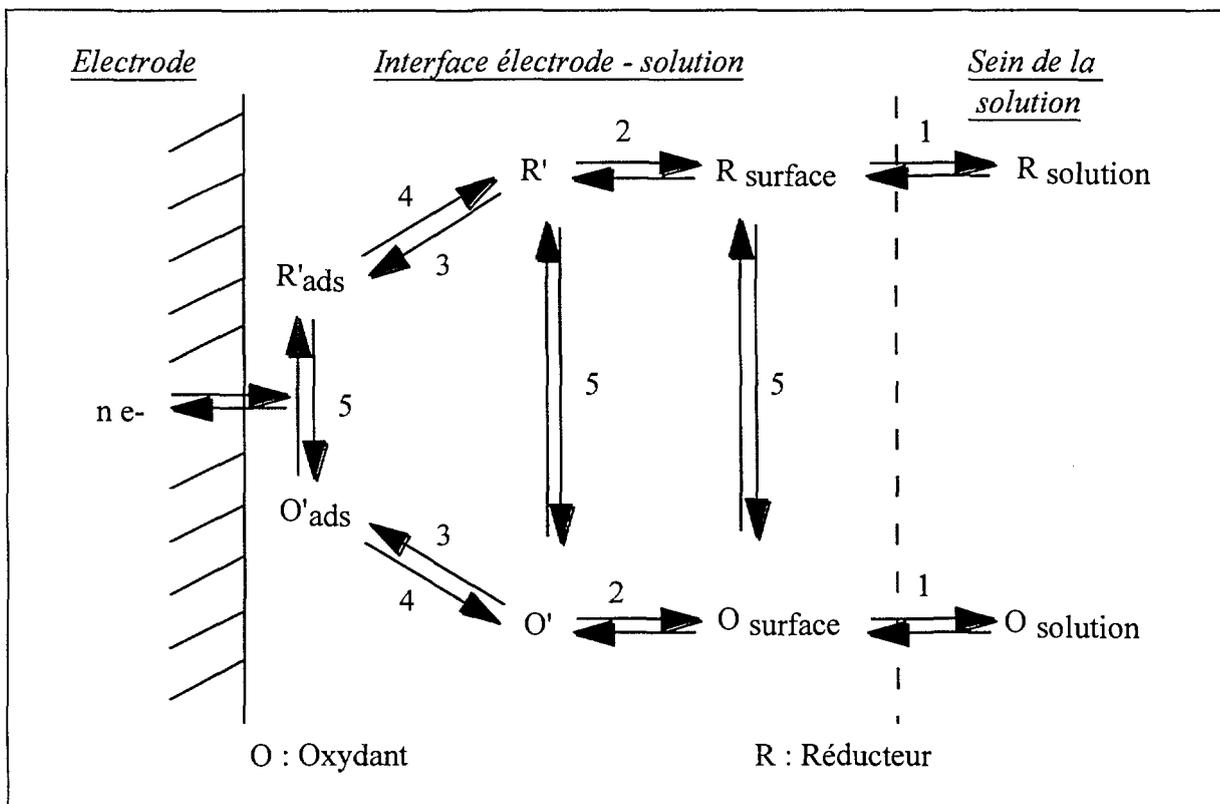


Figure II- 1 : Schéma des processus pouvant intervenir dans une réaction électrochimique

Malgré la complexité des phénomènes mis en jeu, l'électrochimie constitue un puissant outil d'études de nombreux systèmes chimiques. Les progrès réalisés dans la conception des générateurs et des électrodes, des méthodes d'acquisition ont permis le développement de techniques électrochimiques variées, complémentaires, et d'une plus grande sensibilité.

II.2. Polarographie et voltampérométrie

II.2.1. La polarographie

Le principe de la polarographie consiste à appliquer un potentiel sur une goutte de mercure et à enregistrer l'intensité. La goutte, et par conséquent les espèces au voisinage de l'électrode, sont renouvelées à chaque changement de potentiel.

Sur la figure II-2 est schématisée l'allure d'un polarogramme, avec les deux paramètres accessibles : $E_{1/2}$, potentiel de demi-vague et i_d , l'intensité limite. Le potentiel $E_{1/2}$ est caractéristique d'un couple rédox, tandis que l'intensité i_d est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce électroactive.

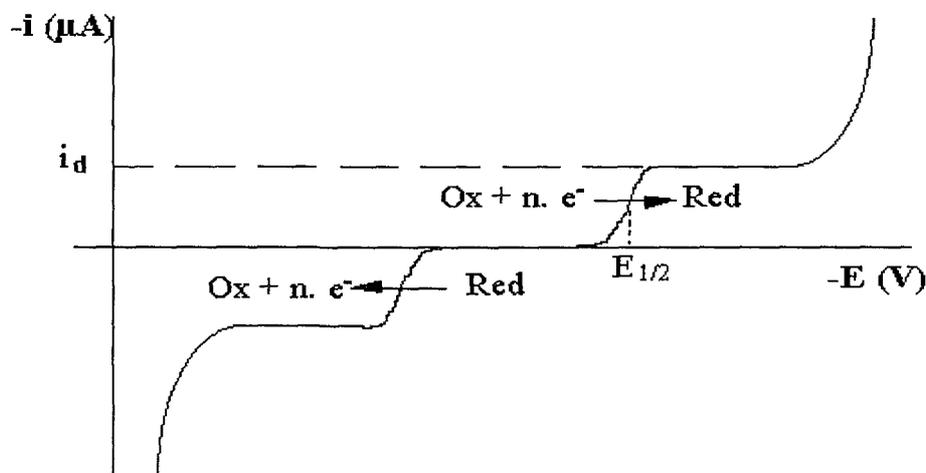


Figure II- 2 : Polarogramme d'un système rédox

La polarographie peut donc être utilisée comme outil analytique. Toutefois, cette technique ne permet pas de différencier des éléments ayant des potentiels normaux proches de quelques dizaines de millivolts. Sa limite de détection est de l'ordre de 10^{-5} M. L'utilisation de techniques polarographiques modifiées telles que la polarographie à vague carrée ou la polarographie différentielle permettent d'augmenter les limites de détection afin de détecter des concentrations d'espèces jusqu'à 10^{-7} M ^[ECC-91].

D'un point de vue théorique, en milieu non complexant, dans le cas de systèmes réversibles, l'équation de Nernst (II.1) peut être appliquée :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Réd}}} \quad (\text{II.1})$$

où : E° : potentiel normal du couple rédox ;

n : nombre d'électrons échangés ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

F : nombre de Faraday ($96\,486 \text{ C.mol}^{-1}$) ;

T : température (K) ;

a_{Ox} et $a_{\text{Réd}}$: activités de l'oxydant et du réducteur, respectivement.

L'intensité limite i_d quant à elle permet d'accéder au coefficient de diffusion D_0 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) dans le cas de système simple et limité par la diffusion grâce à la relation de Cottrel ^[BAR-83].

$$i_d = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

où : A : surface de l'électrode (cm^2) ;

D_0 : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ;

C_0 : concentration initiale (M) ;

t : temps de mesure de l'intensité (s) ;

Dans ce cas, l'équation de la vague polarographique, relative à une réduction, se met sous la forme ^[BAR-83] :

$$E = E_{1/2}^{\text{rev}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \quad (\text{II.3})$$

où : $E_{1/2}^{\text{rev}}$: potentiel de demi-vague correspondant à la réduction réversible ;

i : intensité.

Dans le cas de systèmes irréversibles, l'équation (II.3) devient :

$$E = E_{1/2}^{\text{irrev}} + \frac{0,0542}{\alpha n} \log \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \quad (\text{II.4})$$

où : $E_{1/2}^{\text{irrev}}$: potentiel de demi-vague correspondant à la réduction irréversible ;

α : critère de réversibilité.

En pratique, l'analyse logarithmique de la vague au voisinage de $E_{1/2}$ permet donc, si le système est Nernstien, d'accéder au nombre d'électrons échangés (proportionnel à la pente de la transformée logarithmique), au potentiel $E_{1/2}^{rev}$ (ou $E_{1/2}^{irrev}$) et par suite au potentiel normal apparent du couple rédox étudié.

L'étude des variations du potentiel de demi-vague et de la hauteur d'une vague polarographique en fonction des différents paramètres (concentrations, pH, nature de l'électrolyte, taille de la goutte, ...) permet donc de caractériser un système électrochimique (réversibilité, identification de l'étape limitante, détermination du nombre d'électrons échangés...).

II.2.2. La voltampérométrie à variation linéaire de potentiel

Le principe de cette méthode consiste à appliquer un potentiel variant linéairement avec le temps sur une même goutte de mercure. Dans ces conditions, les espèces ne sont pas renouvelées au voisinage de la surface de l'électrode : l'appauvrissement progressif en espèce électroactive conduit à l'observation, sur les courbes (i, E) de pic(s) et non plus de plateau(x) (figure II-3).

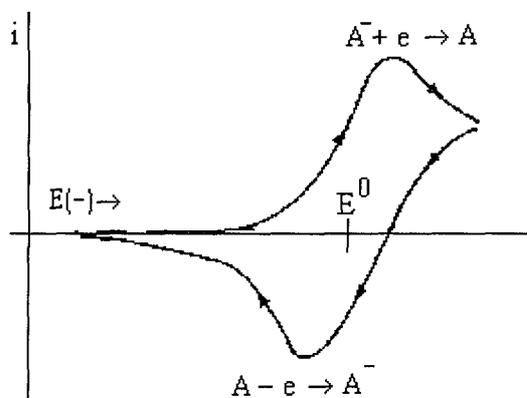


Figure II- 3: Voltampérogramme d'un système rédox

La caractéristique essentielle de cette technique est la possibilité de faire varier la vitesse de balayage de potentiel (classiquement de 1 mV.s^{-1} à 1000 V.s^{-1}) et donc d'accéder à une fenêtre temps plus large qu'en polarographie. Ainsi, l'utilisation de très faibles vitesses permet de se rapprocher des conditions stationnaires. Inversement, la mise en oeuvre de vitesses élevées peut permettre l'observation de réactions rédox impliquant un intermédiaire

chimiquement peu stable. Par ailleurs, le fait de ne pas renouveler la goutte de mercure pendant toute la durée du balayage peut entraîner la formation d'un film surfacique, éventuellement passivant.

Les variations du potentiel E_p et l'intensité i_p du pic en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration de l'espèce en solution permettent de déterminer le critère de réversibilité et la nature de l'étape limitante, telle que la diffusion (Tableau II-1) ou l'adsorption (Tableau II-2) ^[LEG-82].

Dans les tableaux II-1 et II-2, D_0 , a^0 , k et v désignent le coefficient de diffusion, l'activité de l'espèce réagissant, la constante de vitesse et la vitesse de balayage.

Transfert	E_p	I_p
réversible	$E^0 + \frac{0,0285}{n}$	$0,446 n F \sqrt{\frac{n F D_0}{RT}} \sqrt{v} a^0$
irréversible	$E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \left[\ln \left(\sqrt{\frac{\alpha n F D_0 v}{k RT}} \right) + 0,78 \right]$	$0,496 n F \sqrt{\frac{\alpha n F D_0 v}{RT}} a^0$

Tableau II-1 : Réaction électrochimique limitée par la diffusion

Transfert	E_p	I_p
réversible	E^0	$0,25 \frac{n^2 F^2}{RT} a^0 v$
irréversible	$E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT k} \right)$	$0,368 \frac{\alpha n^2 F^2}{RT} a^0 v$

Tableau II-2 : Réaction électrochimique limitée par l'adsorption

On peut envisager d'effectuer une inversion du sens du balayage, permettant de visualiser ou non le signal correspondant à la réaction inverse du balayage aller. La position et l'intensité du pic retour en fonction des bornes d'inversion, de la vitesse de balayage, des

concentrations... fournissent également des informations sur la réversibilité du système et sur le comportement de l'espèce électroactive étudiée.

II.3. La capacité différentielle

La mesure de la capacité différentielle permet de caractériser dans certains cas, les réactions intervenant dans la double couche. Généralement, une variation de la capacité en fonction du potentiel est significative d'une réaction spécifique (adsorption, désorption, réarrangement), comme nous le verrons par la suite.

II.3.1. Structure de la double couche

Au contact d'un électrolyte, la surface d'une électrode se charge électriquement, de façon différente suivant le potentiel appliqué. Les ions présents en solution, subissant des forces attractives ou répulsives, se répartissent au niveau de l'interface.

Plusieurs modèles de structure de l'interface ont été proposés. Nous considérerons le modèle de Stern, dérivé du modèle initial de Helmholtz (figure II-4). La couche située le plus près de l'électrode est appelée *couche interne* ou *couche d'Helmholtz* ou *couche de Stern*. Elle contient soit les molécules de solvant, soit certaines espèces adsorbées. De façon schématique, l'interface électrode-solution est constituée de deux plans parallèles : le plan interne de Helmholtz (PIH) et le plan externe de Helmholtz (PEH). Le modèle de Stern assimile donc l'interface à un ensemble de « sous-couches ». La première sous-couche, limitée par le PIH, est le lieu des centres électriques des ions adsorbés alors que le PEH est celui des ions solvatés les plus proches de la surface de l'électrode. Il en résulte que ceux-ci ne peuvent s'approcher du métal qu'à une distance x_2 , définie par le PEH et ne peuvent pas s'adsorber.

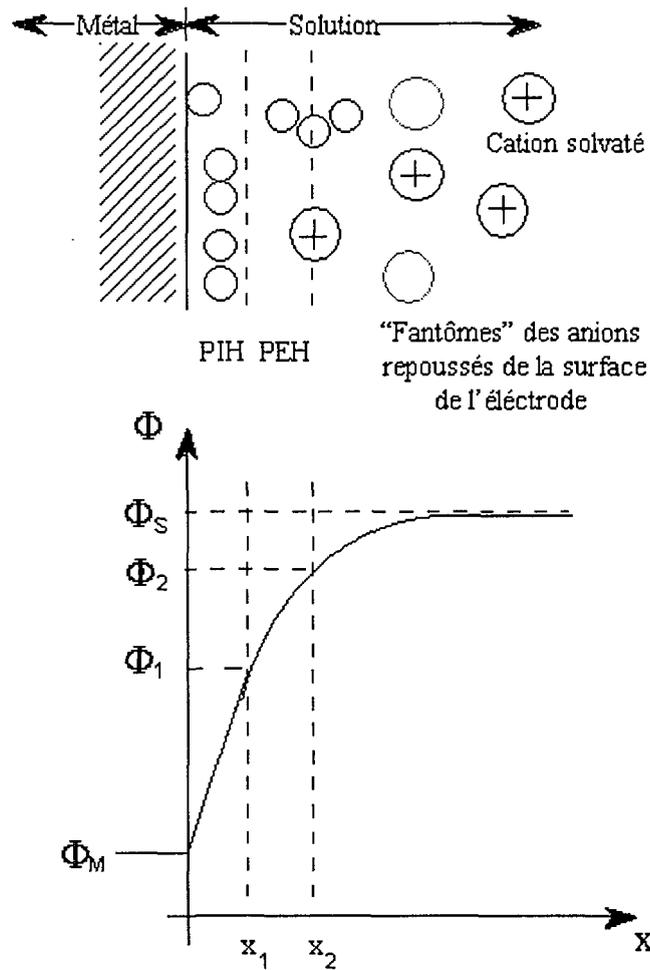


Figure II- 4 : Modèle de la double couche de Stern ^[BAR-83]

(Φ_M , Φ_1 , Φ_2 , Φ_S sont respectivement les potentiels à la surface, aux points x_1 , x_2 et au sein de la solution)

II.3.2. Expression de la capacité de double couche ^[BOC-93]

La couche interne peut être occupée par des espèces ioniques, non solvatées et de signe opposé à celui du métal. L'excès de densité de charge σ^S dans la double couche est donc la somme des excès de densité de charge du PIH (σ^i), et du PEH (σ^d). L'électroneutralité conduit à l'expression suivante de l'excès de charge du métal (σ^M) :

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (\text{II.5})$$

Etant donné que σ est le rapport de la densité de charge (q) sur l'aire de l'électrode, nous pouvons écrire :

$$-q_M = q_S = q^- + q^+ = z_- F\Gamma_- + z_+ F\Gamma_+ \quad (\text{II.6})$$

avec Γ_+ , Γ_- : concentration interfaciale des cations et des anions ;

z_+ , z_- : charge des cations et des anions ;

les indices M et S symbolisent le métal et la solution.

Une valeur négative de q traduit une accumulation d'ions négatifs à l'interface et inversement. Le maximum d'électrocapillarité correspond à la situation $q_S = -q_M = 0$, c'est-à-dire que les densités de charges des ions positifs et négatifs sont égales, caractérisant ainsi le point de charge nulle (PCN).

En assimilant la double couche à un condensateur plan, la relation entre la densité de charge (q) et le potentiel de l'électrode (E) s'écrit :

$$E = \frac{4\pi\delta}{\varepsilon} q = \Phi_M - \Phi_S \quad (\text{II.7})$$

où δ est l'épaisseur séparant les deux plaques ($\delta = x_2 - x_1$, selon le schéma de la figure II.4) et ε la constante diélectrique de la solution dans l'épaisseur δ .

Mais ce modèle ne rend pas compte de la complexité de l'interface : la capacité du «condensateur plan» de double couche dépend non seulement du système électrode - solution mais également du potentiel. Aussi, Stern, en considérant les différents plans constitutifs de la double couche, définit la capacité différentielle C_d selon :

$$C_d = \frac{dq}{dE} \quad (\text{II.8})$$

Par ailleurs, le potentiel appliqué peut se décomposer suivant :

$$\Phi_M - \Phi_S = (\Phi_M - \Phi_1) + (\Phi_1 - \Phi_S) \quad (\text{II.9})$$

L'épaisseur de la couche diffuse, dépend directement de la concentration ionique totale de la solution ^[BAR-83, BOC-70]. Il en découle que le potentiel et la structure de la double couche

varient entre la surface de l'électrode et la solution. Toute variation dans la nature des espèces présentes à l'interface affecte la vitesse des réactions électrochimiques. En effet, si l'on considère une espèce non adsorbée, donc présente seulement au niveau du PEH, le potentiel auquel elle est soumise n'est plus Φ_S mais Φ_2 . Ainsi, il est possible d'écrire l'équation (II.9) sous cette forme :

$$\frac{d(\Phi_M - \Phi_S)}{dq_M} = \frac{1}{C_{M \rightarrow PIH}} + \frac{1}{C_{M \rightarrow PEH}} \frac{dq_d}{dq_M} = \frac{1}{C} \quad (\text{II.10})$$

Etant donné que

$$\begin{cases} q_M = q_{CA} + q_d \\ \frac{1}{C_{M \rightarrow PEH}} = \frac{1}{C_{M \rightarrow PIH}} + \frac{1}{C_{PEH}} \end{cases} \quad (\text{II.11}) \text{ et } (\text{II.12})$$

où : $C_{M \rightarrow PIH}$, $C_{M \rightarrow PEH}$ et C_{PEH} sont respectivement les « capacités » définies par rapport à la charge totale et aux potentiels dans le PIH, le (PIH+PEH) et le PEH ;

q_d , la densité de charge de la couche diffuse (PEH) ;

q_{CA} , la densité de charge du PIH.

C , la capacité de la double couche ou différentielle.

on a

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M \rightarrow PIH}} + \left(\frac{1}{C_{PEH}} - \frac{1}{C_{M \rightarrow PIH}} \right) \frac{dq_{CA}}{dq_M} \quad (\text{II.13})$$

L'expression (II.13) montre que la capacité C est constante lorsque le second terme (dq_{CA}/dq_M) est nul. Dans ces conditions, la concentration d'ions adsorbés dans la couche interne d'Helmholtz ne varie pas avec la charge de l'électrode. C'est également le cas lorsqu'aucun phénomène d'adsorption n'a lieu à l'interface.

Un phénomène d'adsorption est donc caractérisé par une augmentation de la pente dq_{CA}/dq_M , jusqu'à un maximum d'où l'observation d'une «bosse» sur la courbe de capacité (figure II-5). Ce phénomène s'explique par le fait qu'en dessous d'un certain potentiel, correspondant au maximum de capacité, les ions situés dans la couche double se réarrangent

afin de faciliter l'adsorption. Au dessus de ce potentiel, les ions s'adsorbent de plus en plus facilement, entraînant donc une diminution de la capacité de double couche (figure II-5).

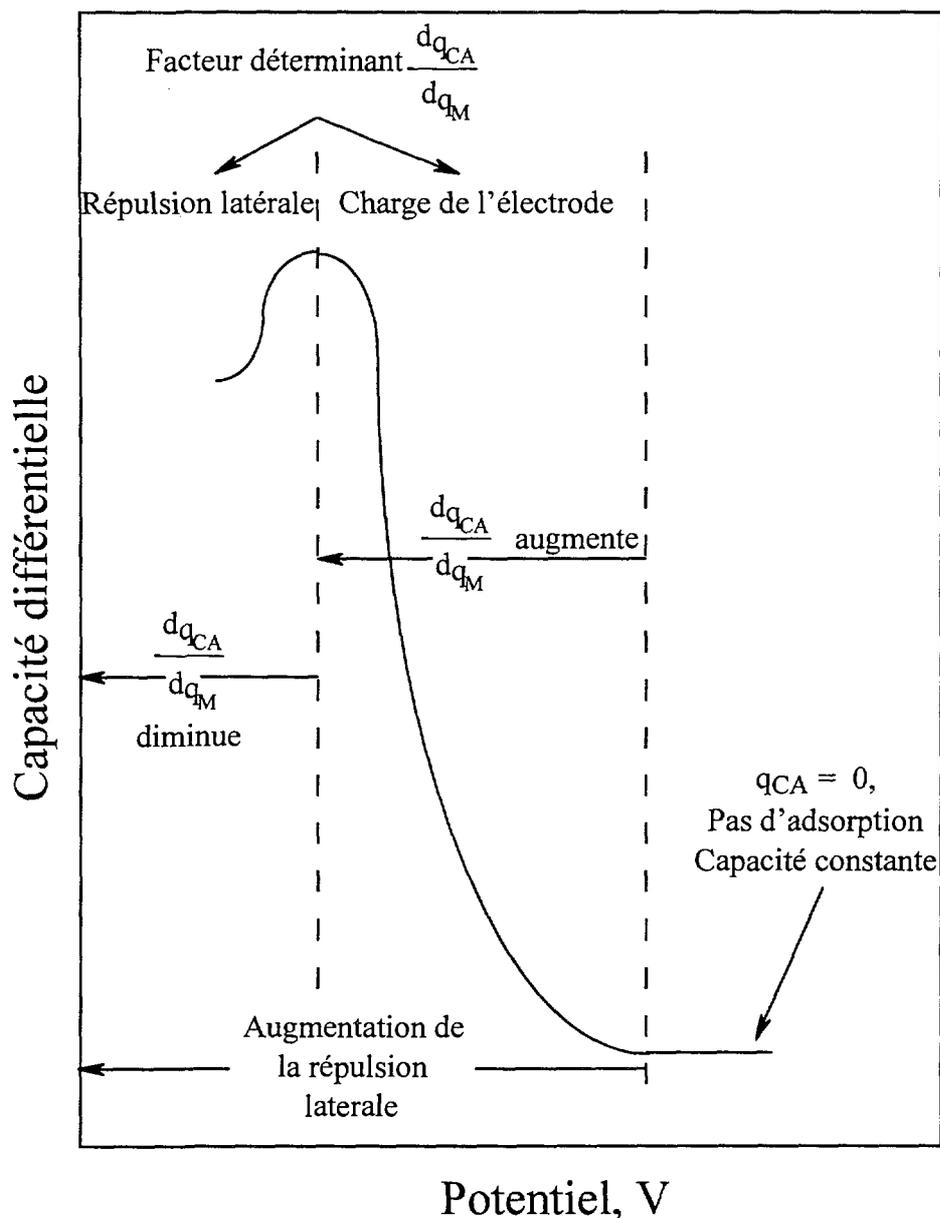


Figure II- 5 : Modèle de courbe Capacité - potentiel ^[BOC-70]

La capacité différentielle est la grandeur la plus utilisée pour caractériser l'interface électrode-solution, parce qu'elle est mesurable actuellement avec précision à l'aide des techniques notamment d'impédance ou de voltampérométrie à courant alternatif (AC). Des hypothèses sur les modèles structuraux de la double couche peuvent ainsi être formulées. A titre d'exemple, Papadopoulos et al. ^[PAP-92a] utilisant la voltampérométrie AC, ont étudié les

phénomènes interfaciaux de différentes espèces organiques qui s'adsorbent sur l'électrode de mercure.

Par ailleurs, les valeurs de la capacité contiennent l'information électrocapillaire. En effet, les courbes électrocapillaires peuvent être obtenues à partir des valeurs de capacités par double intégration :

$$\gamma = \iint_{E_1}^{E_2} C_d \cdot dE \quad (\text{II.14})$$

où : E_1 et E_2 sont les potentiels correspondant aux bornes d'intégration,

γ : tension superficielle.

Cette technique permet de s'affranchir des mesures et de la connaissance du potentiel de charge nulle (PCN). On utilise les valeurs de capacité en tant que résultats de base, car la construction des courbes $\sigma^M = f(E)$ et $\gamma = f(E)$ à partir de C_d nécessite une intégration qui présente l'intérêt de moyenniser les incertitudes expérimentales. Au contraire, la différentiation des mesures de tension superficielle amplifie ces incertitudes. De plus, il est possible grâce à ces techniques, d'étudier l'interface électrode solide - solution pour laquelle les mesures de tension superficielle sont très délicates.

II.3.3. Modélisation de systèmes électrochimiques

Les techniques comme l'impédancemétrie et la polarographie à courant alternatif, permettent de quantifier les variations de la surface de l'électrode en fonction du potentiel. Elles reposent sur le fait que l'interface peut être assimilée à un circuit électronique («RC») comme le montre la figure II-6. Ce modèle est le plus fréquemment utilisé sur microélectrodes, du fait qu'il n'est applicable que lorsque les réactions rédox entraînent des variations négligeables des concentrations interfaciales en oxydant et réducteur.

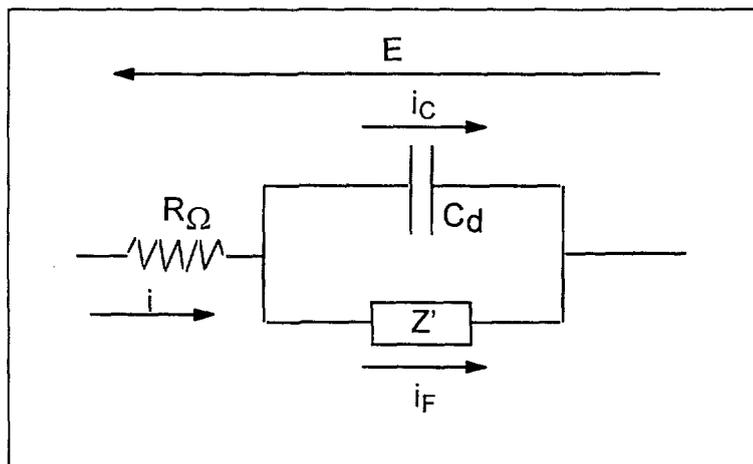


Figure II- 6 : Circuit équivalent d'une réaction rédox

Lorsque l'on applique un potentiel E entre les électrodes de travail et auxiliaire, il en résulte le passage d'un courant i dans la solution de résistance R_{Ω} , puis à travers l'interface ($i_C + i_F$). Les courants i_C et i_F désignent respectivement les fractions capacitive et faradique du courant i.

Toutefois, pour des fréquences élevées, l'impédance faradique, dite de Warburg, Z' (figure II-6), est assimilée à une résistance de transfert R_t [BAR-83].

II.3.3.1. Cas d'une réaction rédox simple

En considérant la figure II-6, l'impédance du circuit peut s'exprimer de la façon suivante [GAB-84] :

$$Z(\omega) = \frac{\bar{E}}{\bar{I}} = R_{\Omega} + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j \cdot C_d \cdot \omega} \quad (\text{II.15})$$

Les parties imaginaire et réelle de $Z(\omega)$ permettent de déterminer le déphasage φ de la réponse du système de la manière suivante :

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im}(Z(\omega))}{\text{Re}(Z(\omega))} = \frac{-R_t^2 C_d \omega}{R_{\Omega} (1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2) + R_t} \quad (\text{II.16})$$

Le graphe de $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist (figure II-7) est un demi-cercle dont le diamètre est égal à la résistance R_t et l'origine est R_{Ω} . La mesure à basse pulsation, de la résistance R_t et celle de la pulsation ω_0 ($1/R_t C_d$) du sommet de l'arc de cercle permettent la

détermination de la valeur de la capacité du condensateur. L'utilisation d'un amplificateur Lock-In, en déterminant au préalable le déphasage, permet d'accéder directement à la valeur de la capacité de double couche C_d .

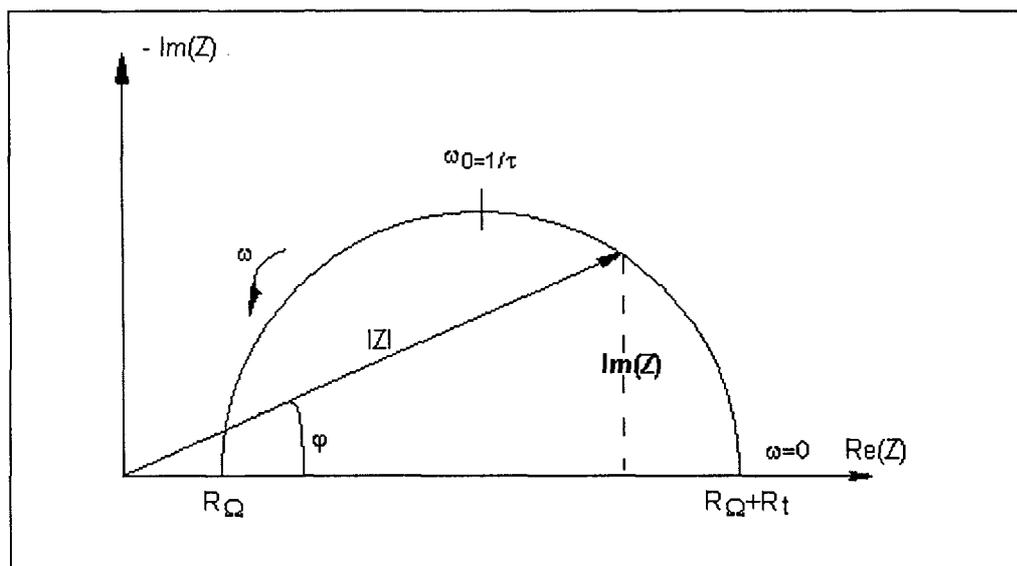


Figure II- 7 : Variations de l'impédance dans le plan de Nyquist

II.3.3.2. Cas d'une réaction d'électrosorption ^[DIA-96]

La réaction d'électrosorption s'écrit :



où A^+ représente le cation à l'interface,

A_s , le cation adsorbé ;

s , un site libre,

et k_R, k_O les constantes de vitesse de la réduction et de l'oxydation, respectivement.

Lors de cette réaction, une espèce s'adsorbe en se réduisant. L'expression du courant est définie comme la somme des courants faradique et capacitif, selon le schéma de la figure II-6 :

$$i(t) = i_f(t) + i_c(t) = F \Gamma \frac{d\theta_A}{dt} + C_d \frac{dE}{dt} \quad (II.18)$$

où : θ_A est le taux de recouvrement de la surface par l'espèce A adsorbée.

Dans le cas d'un phénomène d'adsorption, la surface de l'électrode, c'est-à-dire la quantité de sites disponibles, va dépendre du taux de recouvrement par l'espèce A. Le courant faradique de l'expression (II.18) varie donc proportionnellement à la surface libre restante d'où le terme correctif $d\theta_A/dt$.

L'impédance d'un tel système peut être symbolisée par le circuit équivalent de la figure II-8.

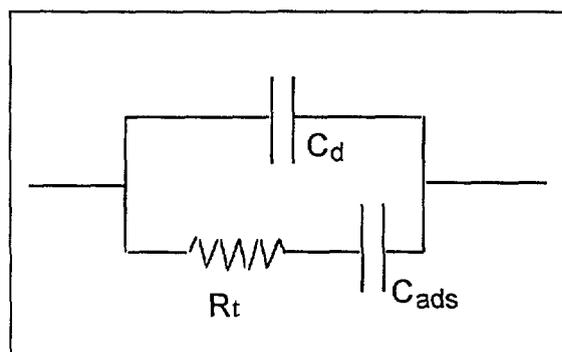


Figure II- 8 : Circuit équivalent d'une réaction d'électrosorption

Il en résulte l'expression suivante de $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = K \frac{1 + j\omega\tau_N}{j\omega - \omega^2\tau_D} \quad (\text{II.19})$$

avec $K = 1/(C_d + C_{ads})$; $\tau_N = R_t C_{ads}$; $\tau_D = R_t C_d C_{ads} / (C_d + C_{ads})$

La forme du graphe de l'impédance d'électrode dépend de la valeur des composants du circuit électrique équivalent. Deux allures de graphes sont représentées sur la figure II-9, dans le plan de Nyquist, pour différentes valeurs des composants. Ainsi, pour des valeurs de capacité de double couche suffisamment faibles devant la capacité induite par l'espèce adsorbée, nous avons la courbe A. La mesure à basse pulsation permet la mesure de la capacité d'adsorption et l'extrapolation sur l'axe des réels de la résistance. La capacité de double couche peut alors être mesurée à l'aide de la pulsation ω_D ($1/\tau_D$) au sommet du demi-cercle.

La détermination des paramètres, C_d , C_{ads} et R_t ne peut plus être faite de manière graphique, lorsque la capacité de double couche n'est pas négligeable par rapport à celle d'adsorption (figure II-9).

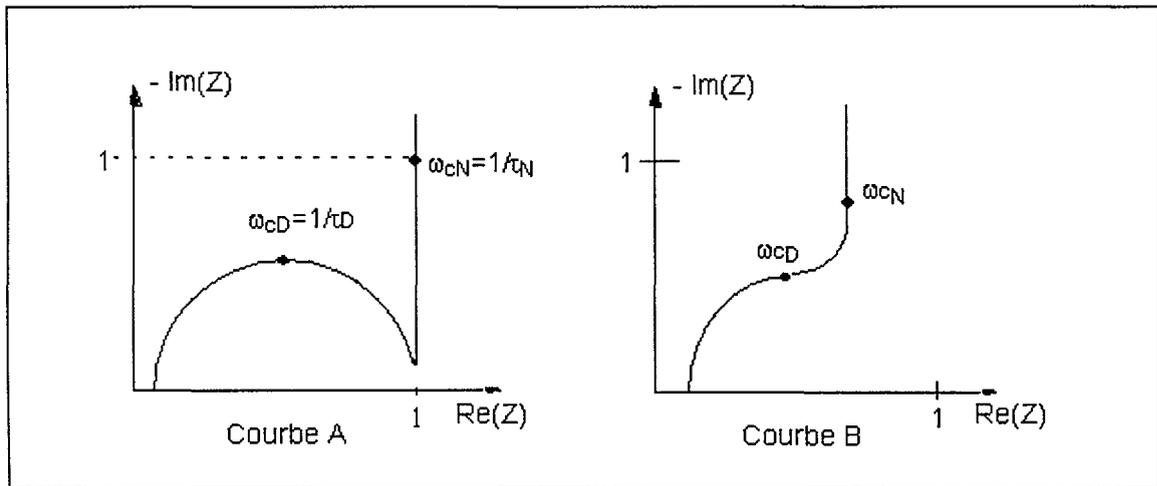


Figure II- 9 : Impédance lors d'une réaction d'électrosorption

II.3.4. Détermination directe de la capacité différentielle

Le principe de la mesure consiste à surposer à un potentiel un signal alternatif de faible amplitude, quelques millivolts, et à mesurer la réponse du système. Le potentiel continu a pour rôle de fixer les concentrations moyennes de l'oxydant et du réducteur à l'interface. En effet, si l'on impose :

$$E(t) = A_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{II.20})$$

la réponse du système est un signal alternatif d'amplitude A_1 et déphasé de φ de la forme :

$$I(t) = A_1 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (\text{II.21})$$

où : A_0 et A_1 sont les amplitudes des signaux ;

ω , la période du signal alternatif ;

φ , le déphasage.

Le circuit équivalent décrivant généralement l'interface solide - liquide est identique à celui reporté sur la figure II-6. Pour des fréquences élevées, l'impédance Z peut-être assimilée à une résistance de transfert R_t . Ainsi, la partie imaginaire de l'admittance complexe du circuit est donc directement proportionnelle à la capacité de double couche.

II.4. Conclusion

D'après notre étude bibliographique, le technétium se caractérise par un comportement chimique et électrochimique très complexe. La réduction de Tc(VII) peut en effet, conduire à la formation d'espèces insolubles et de nombreux états d'oxydation intermédiaires, plus ou moins stables.

Les techniques électrochimiques apparaissent donc parfaitement adaptées à l'étude du comportement du technétium en solution. La polarographie et la voltampérométrie à variation linéaire de potentiel sont des outils puissants et complémentaires permettant l'étude de nombreux processus électrochimiques. Ainsi, en faisant varier les paramètres inhérents à chacune des deux techniques et en appliquant les modèles de cinétique électrochimique développés dans la littérature [BAR-83, TRE-93], il est possible de déterminer l'étape lente, le nombre d'électrons échangés (et donc d'identifier les états d'oxydation), le degré de réversibilité du transfert de charge, le potentiel rédox (normal ou apparent)...

Pour accéder à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, il est intéressant de coupler ces techniques avec celles permettant d'évaluer la capacité différentielle de double couche. Cette étude directe de l'interface électrode - solution devrait permettre de mettre en évidence les processus d'adsorption, les changements d'espèces dans la double couche..., phénomènes que l'on s'attend à observer dans le cas de la réduction de Tc(VII).

CHAPITRE III

ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU TECHNÉTIUM EN MILIEU ACÉTIQUE SUR MICROÉLECTRODE

Avertissement

Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode Ag/AgCl saturé.

Les courbes bidimensionnelles correspondant aux courbes tridimensionnelles présentées dans ce chapitre sont reportées, avec la même légende, en annexe 4.

Nous noterons entre crochets($[\]$), les concentrations à l'équilibre et \mathcal{C} , les concentrations initiales d'élément.

Nous utiliserons le terme consacré « d'adsorption » bien qu'il s'agisse, en toute rigueur, de sorption car il nous est impossible de déterminer s'il s'agit de chimisorption ou de physisorption. De même, le terme de désorption sera utilisé plutôt que celui de « dé-adsorption ».

L'objet de ce chapitre est d'accéder à une meilleure compréhension du mécanisme de réduction du pertechnétate sur mercure en milieu acétique tamponné. A cet effet, nous avons développé au laboratoire, des programmes informatiques permettant l'acquisition d'un paramètre supplémentaire : le temps. Cette «nouvelle» technique, appelée polarographie tridimensionnelle ou 3D permet de visualiser aisément une éventuelle évolution des polarogrammes.

Après avoir caractérisé le comportement du technétium sur mercure, grâce à la mise en oeuvre de cette technique et de la voltampérométrie à variation linéaire de potentiel, nous décrirons l'interface électrode-solution par l'intermédiaire de sa capacité différentielle de double couche.

III.1. Caractérisations du pertechnétate utilisé

Le pertechnétate de potassium, pur à 99,99 %, produit au Centre de Recherche Industrielle de « Mayak » (Russie) nous a été fourni par l'intermédiaire du Pr. V. Peretrukhine de l'Institut de Physique et Chimie de Moscou. Une solution mère a été préparée par dissolution de 72,1 mg de KTcO_4 solide dans 5 mL d'eau distillée. Cette dissolution a été rapide et totale (absence de résidu). La solution concentrée a permis de préparer une solution mère de TcO_4^- de concentration 0,01 M.

Cette solution a été analysée par spectrophotométrie et spectrométrie γ .

III.1.1. Etude spectrophotométrique

L'analyse spectrophotométrique UV - Visible a été réalisée sur deux solutions dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $\mathcal{E}_{\text{Tc}} = 6.10^{-4}$ M ; solvant : eau ;
- $\mathcal{E}_{\text{Tc}} = 6.10^{-4}$ M ; solvant : milieu tampon acétique 0,1 M.

Le spectre de la solution aqueuse, présenté sur la figure III-1, montre trois pics d'absorption caractéristiques de TcO_4^- à 244 nm ($\epsilon = 6190 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 248 nm ($\epsilon = 6190 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 287 nm ($\epsilon = 2340 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), conformément à ce qui est décrit dans la littérature ^[GME-82].

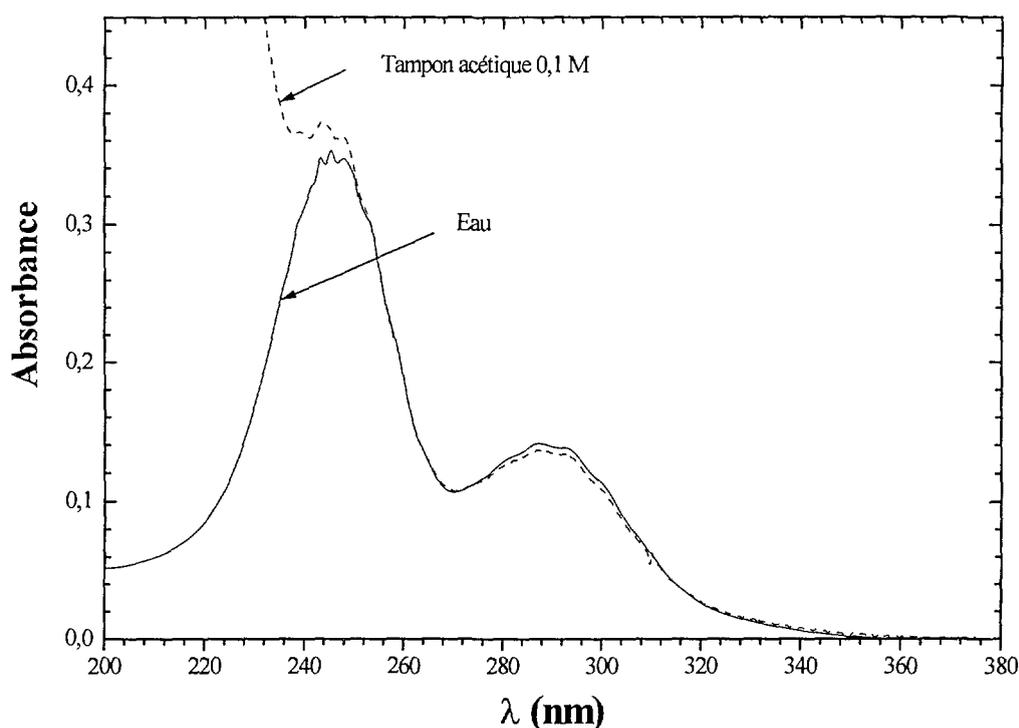


Figure III-1 : Spectres d'absorption du pertechnétate utilisé, dans l'eau (—) et en milieu tampon acétique 0,1 M (- - -) ($C_{Tc} = 6.10^{-4} M$; référence = eau)

En milieu acétique, milieu choisi pour l'étude électrochimique, aucun phénomène de déplacement des pics d'absorption n'est observé (figure III-1), ce qui permet de conclure à l'absence d'interaction entre TcO_4^- et l'ion acétate. Par ailleurs, aucun pic caractéristique des autres degrés d'oxydation n'est observé, ni dans l'eau, ni en milieu acétique.

Les résultats obtenus par spectrophotométrie indiquent des concentrations en Tc(VII) de $6,1.10^{-4} M$ dans l'eau et $5,8.10^{-4} M$ dans l'acétate. Le technétium, dans la solution mère, est donc présent uniquement sous la forme pertechnétate.

III.1.2. Analyse radiochimique

L'analyse radiochimique a été réalisée par spectrométrie γ à l'aide d'un détecteur semi-conducteur GeHP de 40 % d'efficacité et de 1,75 keV de résolution à 1,33 MeV, préalablement étalonné en énergie et en efficacité. Le spectre gamma de la solution mère 0,01 M est représenté sur la figure III-2.

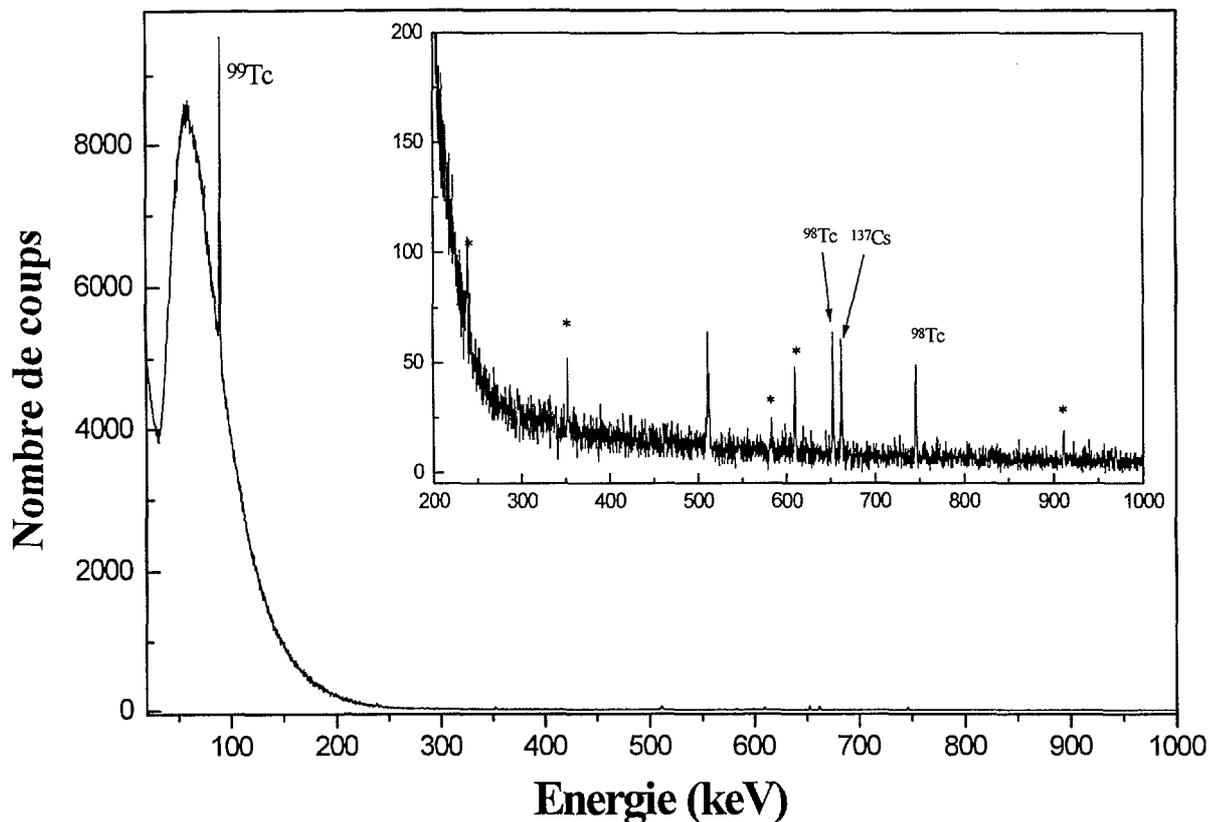


Figure III-2 : Spectre γ de la solution mère de pertechnétate de potassium (Temps de comptage : 7900 s ; Volume : 1mL)

Les pics marqués d'un astérisque sont inhérents au lieu du comptage

Le spectre montre plusieurs pics dont les principaux peuvent être attribués aux radionucléides suivants : ^{99}Tc , ^{98}Tc et ^{137}Cs . Leurs caractéristiques radioactives sont reportées dans le tableau III-1.

Isotope	Mode de décroissance	Période	Energie γ principale (keV)	Intensité correspondante (%)
^{99}Tc	β^-	$2,1 \cdot 10^5$ a	89,6	$6,5 \cdot 10^{-4}$
^{98}Tc	β^-	$4,2 \cdot 10^6$ a	652,4	98
			745,4	100
^{137}Cs	β^-	30,1 a	661,6	84,2

Tableau III-1: Caractéristiques radioactives de ^{99}Tc , ^{98}Tc et ^{137}Cs [BRO-78]

Les activités spécifiques en ^{137}Cs (42 Bq.mL^{-1}) et en ^{98}Tc (36 Bq.mL^{-1}) sont négligeables par rapport à celle en ^{99}Tc ($630\,000 \text{ Bq.mL}^{-1}$). La préparation du pertechnétate de potassium à partir d'une solution contenant des produits de fission explique la présence des radionucléides ^{137}Cs et ^{98}Tc .

III.2. Etude polarographique et voltampérométrique du technétium en milieu tampon acétique sur microélectrode

III.2.1. Protocole expérimental

Toutes les études électrochimiques sur microélectrode ont été réalisées à l'aide d'une électrode à goutte de mercure de surface fixe dans le temps (goutte pendante), en boîte à gants.

Le protocole expérimental mis en oeuvre sur microélectrode est identique pour toutes les techniques utilisées dans ce travail (polarographie, voltampérométrie et mesure de capacité différentielle). Le montage à 3 électrodes est représenté sur la figure A-1 (annexe 1). L'électrode de travail est une goutte pendante de mercure, la référence un fil d'argent introduit dans un pont électrolytique rempli d'une solution d'AgCl/KCl saturée et l'auxiliaire un fil de platine.

Dans un premier temps, un volume de 10 mL de tampon acétique 0,1 M, introduit dans la cellule du stand EGMA (Tacussel), est désaéré à l'aide d'azote I (99 %), saturé en eau, et agité pendant 30 minutes. Une mesure électrochimique est ensuite effectuée afin de vérifier l'absence d'oxygène dissous dans la solution et d'obtenir une référence. Une quantité connue de solution contenant le technétium est alors introduite (de 10 à 100 μl). Le mélange est désaéré et agité pendant 5 minutes ; la mesure est ensuite effectuée sous atmosphère inerte et sans agitation.

Le dégazage, l'agitation, le maintien sous atmosphère inerte, la chute de goutte et l'imposition du potentiel sont pilotés par l'ordinateur et le programme LabView (annexe 2). De plus, afin d'obtenir une surface électroactive reproductible, le système impose, lors de la formation de la goutte de mercure, un potentiel de 0 V. Le temps de formation de la goutte, conditionné par le temps d'ouverture du capillaire, et le potentiel de formation de celle-ci (E_0), ont été fixés respectivement à 1 s et 0 V. La surface électroactive correspondant à ce temps d'ouverture a été déterminée par 3 pesées de 200 gouttes. Cette surface a ainsi pu être estimée à $0,453 \pm 0,005 \text{ mm}^2$.

Dans ce travail, nous avons adopté un mode opératoire légèrement différent de celui de la polarographie à goutte tombante : après l'imposition d'un potentiel (fixe ou variant linéairement avec le temps), la solution est, par précaution, homogénéisée et désaérée pendant 5 minutes afin d'éliminer l'oxygène dissous, formé éventuellement lors de la mesure électrochimique. Cette étape, malgré le maintien sous atmosphère inerte du ciel de cuve, est nécessaire, notamment dans le cas de mesures longues (supérieures à 1 minute).

III.2.2. Principe de la polarographie tridimensionnelle

Cette nouvelle technique, développée au laboratoire, repose sur le même principe que la polarographie à échelon croissant, mais son principal intérêt réside dans le fait que l'on mesure le courant pendant un certain laps de temps, lors de la polarisation de l'électrode à un potentiel donné ^[DAV-94, PAP-92c].

Le principe de la technique de polarographie tridimensionnelle est schématisé sur la figure III-3. Un potentiel E_0 est tout d'abord imposé pendant la formation de la goutte de mercure. Puis, sur cette goutte de surface constante (goutte pendante), on applique un potentiel E_1 , pendant un temps t_{pulse} . Le système d'acquisition, développé grâce au logiciel LabView, permet d'enregistrer les valeurs du courant résultant de l'imposition du potentiel E_1 , à des intervalles de temps réguliers Δt .

La chute de la goutte est alors provoquée au temps $t_0 + t_{\text{pulse}}$ (figure III-3), et une nouvelle goutte est formée dans les mêmes conditions que précédemment. Un nouveau potentiel $E_2 = E_1 + \Delta E$ est imposé et l'intensité correspondante enregistré, et ainsi de suite.

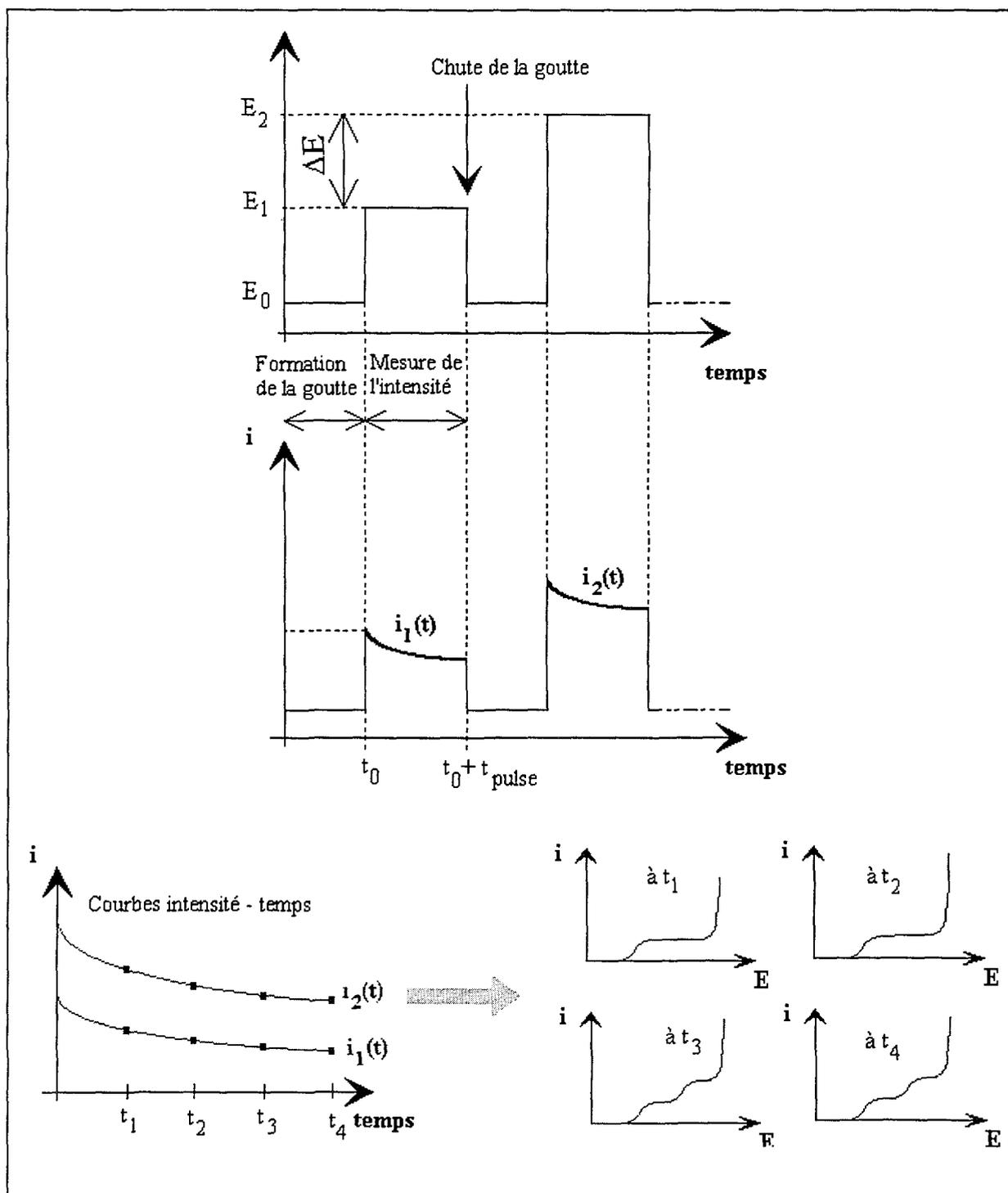


Figure III- 3 : Principe de la polarographie tridimensionnelle

(t_0 : temps d'ouverture du capillaire ; E_0 : potentiel appliqué pendant t_0 ; t_{pulse} : temps d'imposition du pulse de potentiel ($E_1 = E_0 + \Delta E$, $E_2 = E_0 + 2 \Delta E...$) ; $i_1(t)$ variation du courant correspondant au potentiel imposé E_1 ; t_1, t_2, t_3 et t_4 : temps de mesure du courant).

En fin d'expérience se trouvent associées, à chaque valeur de potentiel, n valeurs de couples (i,t) où $n = \frac{t_{\text{pulse}}}{\Delta t}$. Il est alors possible de reconstruire n courbes « polarographiques » (i,E) à deux dimensions, chaque courbe étant associée à une valeur particulière de t , par exemple t_3 sur la figure III-3. L'effet du paramètre temps peut également être visualisé directement à l'aide d'une représentation à 3 dimensions (E,i,t) , comme nous le verrons par la suite [PAP-91, PAP-92b].

Cette technique permet de mettre en évidence une éventuelle évolution des polarogrammes en fonction du temps. Rappelons qu'en polarographie classique, le temps de goutte généralement utilisé est de l'ordre de 1 à 4 secondes. Grâce à cette technique, il est possible d'étudier les variations des polarogrammes sur des échelles de temps beaucoup plus larges. Il est évident que l'échelle de temps dépend de la taille de la goutte choisie, des caractéristiques de la solution électrolytique (viscosité, ...) et de phénomènes capacitifs liés à l'appareillage utilisé. Dans le cas de solution acétique tamponnée et pour une surface d'électrode de $0,453 \text{ mm}^2$, le temps de mesure peut varier de 10 ms à 200 secondes. Expérimentalement, les variations de l'intensité seront enregistrées entre 0,2 et 200 s.

Les polarogrammes tridimensionnels sont donc de la forme $i = f(E,t)$. La variable temps supplémentaire, en offrant une fenêtre temps plus élargie, permet de visualiser des phénomènes différents de ceux observés en polarographie classique. Par exemple, des temps de mesure élevés de quelques dizaines à quelques centaines de secondes, rendent possible l'observation de réactions lentes à la surface de l'électrode ou en solution au voisinage de la surface. Les signaux électrochimiques de nouveaux intermédiaires réactionnels, résultant de la transformation lente d'un produit observé en polarographie classique (tast), peuvent donc être visualisés.

Inversement, aux temps inférieurs à la seconde, et selon le temps de réponse de l'ensemble de l'appareillage électrochimique, des intermédiaires très instables intervenant dans des réactions rapides pourront être visualisés.

Les polarogrammes présentés dans ce travail ont été enregistrés toutes les 0,2 s pendant 20 secondes. Il a été en effet vérifié, lors d'études préliminaires, que les

polarogrammes n'évoluent plus au delà de 20 s, ce qui permet de limiter la durée des expériences.

III.2.3. Comportement de l'électrolyte support

L'électrolyte support est une solution de tampon acétique 0,1 M de pH 4,6. Afin d'étudier l'influence du pH sur la réduction du pertechnétate, des solutions acétiques de même force ionique (0,1 M), ont été préparées. L'ajustement aux pH 3,1 et 4,6 a été réalisé à l'aide des mélanges d'acétate de sodium et d'acide acétique 0,1 M. Dans cette gamme de pH, l'électrolyte reste tamponné. En revanche, aux pH inférieurs à 3, l'ajustement a été réalisé par ajout de faible volume d'acide perchlorique concentré à la solution acétique tamponnée à pH 3,1. Dans ces conditions, l'électrolyte ne peut plus être considéré comme tamponné.

La figure III-4 présente un polarogramme du tampon acétique de pH 4,6. Le domaine d'électroactivité sur mercure s'étend de 0 V à -1,5 V. Ce domaine est limité en zone cathodique par la réduction des protons et en zone anodique par l'oxydation du mercure. Une diminution du pH de l'électrolyte se traduit par une diminution de la surtension cathodique (figure III-4a). Ainsi, pour une solution de pH 1, le « mur » du solvant débute vers -1 V alors qu'il n'apparaît qu'à partir de -1,2 V à pH 3,1. Nous observons les mêmes effets du pH sur le domaine d'électroactivité en voltampérométrie (figure III-4b).

Les différents polarogrammes et voltampérogrammes enregistrés ne font apparaître aucun signal électrochimique de l'acide acétique (ou de l'acétate) sur l'ensemble du domaine d'étude. En polarographie tridimensionnelle, aucune variation des différents tracés au cours du temps n'est observée quel que soit le pH.

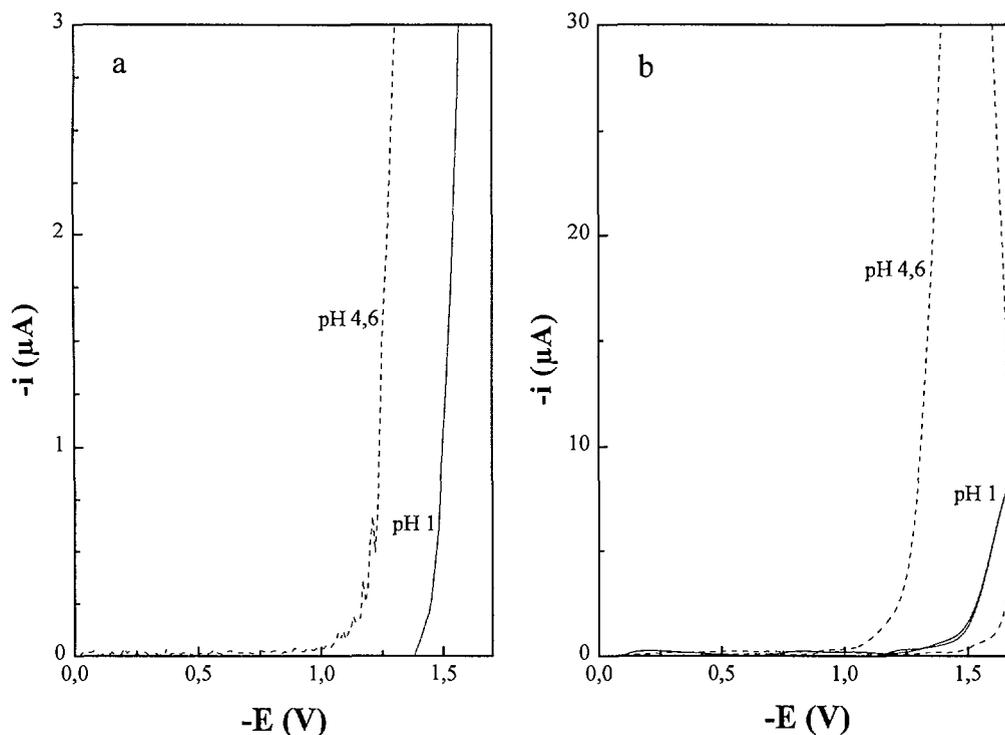


Figure III-4: Comportement électrochimique du tampon acétique 0,1 M :
a) Polarogramme ($t = 2$ s), b) Voltampérogramme ($v = 1$ V.s⁻¹)

Le tampon acétique apparaît donc parfaitement adapté à une étude électrochimique (absence de phénomène rédox interférant). De plus, l'absence des signaux correspondant aux processus de réduction de l'oxygène dissous et du peroxyde d'hydrogène permet de valider le protocole expérimental.

Dans toute la suite, dans un souci de clarté, les «blancs», correspondant à l'électrolyte support, ne seront pas représentés sur les différentes figures reportées dans les paragraphes suivants.

III.2.4. Comportement polarographique et voltampérométrie du pertechnétate

III.2.4.1. Etude électrochimique à pH 4,6

a) Comportement électrochimique

La figure III-5 présente un polarogramme tridimensionnel obtenu lors de la réduction de TcO_4^- en milieu acétique, entre 0 et -1,5 V et pour des temps de mesure compris entre 0,2 et 20 s. Compte tenu des importantes différences dans les ordres de grandeur des intensités enregistrées dans les zones 0 V \leftrightarrow -1 V (quelques μA) et -1 V \leftrightarrow -1,5 V (quelques dizaines de μA), nous avons représenté le polarogramme de la figure III-5, sur une échelle plus dilatée, suivant les 2 zones de potentiel considérées (figures III-6 et III-7).

De plus, du fait des modifications des polarogrammes au cours du temps, nous décrirons par la suite, les phénomènes observés «aux temps courts» et «aux temps longs» (supérieurs à 8 secondes). Cette limite, apparemment arbitraire, est liée au fait, qu'au delà de 8 s, la première vague, observée entre -0,25 et -0,5 V, se dédouble.

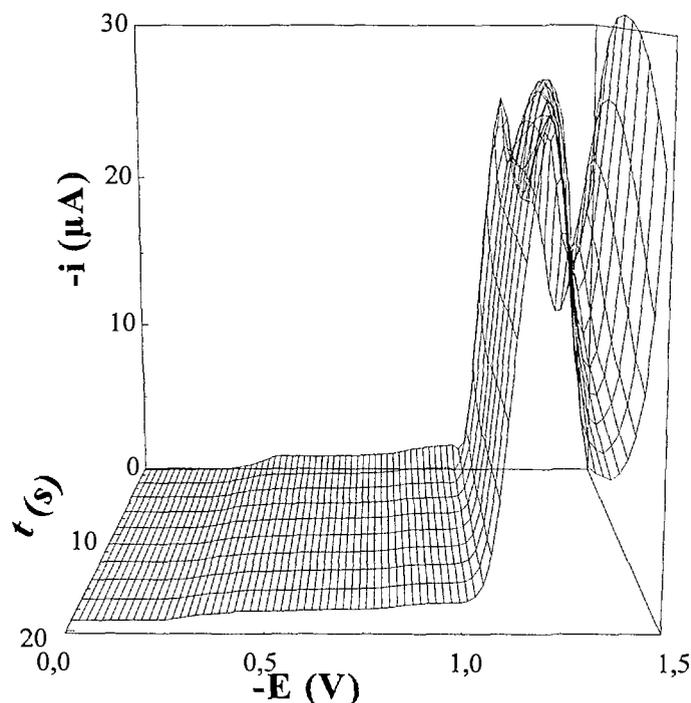


Figure III-5: Polarogramme de $\text{TcO}_4^- 10^{-4} \text{ M}$ en milieu acétique tamponné 0,1 M (pH 4,6)

* Aux temps courts

Les polarogrammes sont caractérisés par 2 vagues et 2 pics. La première vague (V1) débute vers -0,25 V et atteint un plateau à -0,55 V (figure III-6). La seconde vague (V2) commence vers -0,8 V et se termine à -1 V. Le rapport des intensités limites des 2 vagues (i_{d1}/i_{d2}) est de 2/1.

Aux potentiels plus négatifs se dessinent 2 pics de réduction (V3 et V4) dont les maxima se situent respectivement à -1,05 V et -1,35 V (figure III-7). Les intensités des pics V3 et V4 sont 30 à 50 fois supérieures à celles des vagues V1 et V2.

* Aux temps longs

Le pied de la première vague (V1) tend à se décaler vers les potentiels anodiques. Cette première vague V1 se dédouble en deux «nouvelles» vagues V1' et V1'' qui s'étendent respectivement entre -0,2 et -0,35 V, et entre -0,35 et -0,55 V. La somme des intensités limites de V1' et V1'' est identique à celle de V1 : la présence de la vague V1' n'influe donc pas sur l'intensité du plateau formé par V1. Le rapport des intensités limites des 2 vagues V1' et V1'' ($i_{dV1'}/i_{dV1''}$) est de 3/1.

La vague V2 est, quant à elle, indépendante du temps : l'intensité limite du plateau correspondant reste constante quel que soit le temps de mesure.

Les 2 pics V3 et V4 se transforment en un seul pic V5 à partir de 3 secondes, qui s'étend entre -1,05 et -1,35 V (figure III-7).

Quel que soit le temps de mesure, les intensités des plateaux à -0,55 V (vague V1 ou (V1'+V1'')) et à -0,9 V (V2) varient linéairement avec la concentration de technétium en solution, pour des concentrations comprises entre 10^{-5} M et 10^{-3} M. Les figures afférentes sont représentées en annexe 5. A ces potentiels, les processus électrochimiques sont donc cinétiquement contrôlés par la diffusion des espèces électroactives.

De plus, le dédoublement de la vague V1 décrit précédemment pour une concentration de pertechnétate de 10^{-4} M est observé quelle que soit la valeur de \mathcal{E}_{Tc} . Mais ce phénomène apparaît d'autant plus rapidement que \mathcal{E}_{Tc} est élevé : ainsi, la vague V1 se dédouble aux temps de mesure supérieurs à 6 secondes lorsque $\mathcal{E}_{Tc} = 5 \cdot 10^{-3}$ M, et aux temps supérieurs à 10 s lorsque $\mathcal{E}_{Tc} = 10^{-5}$ M.

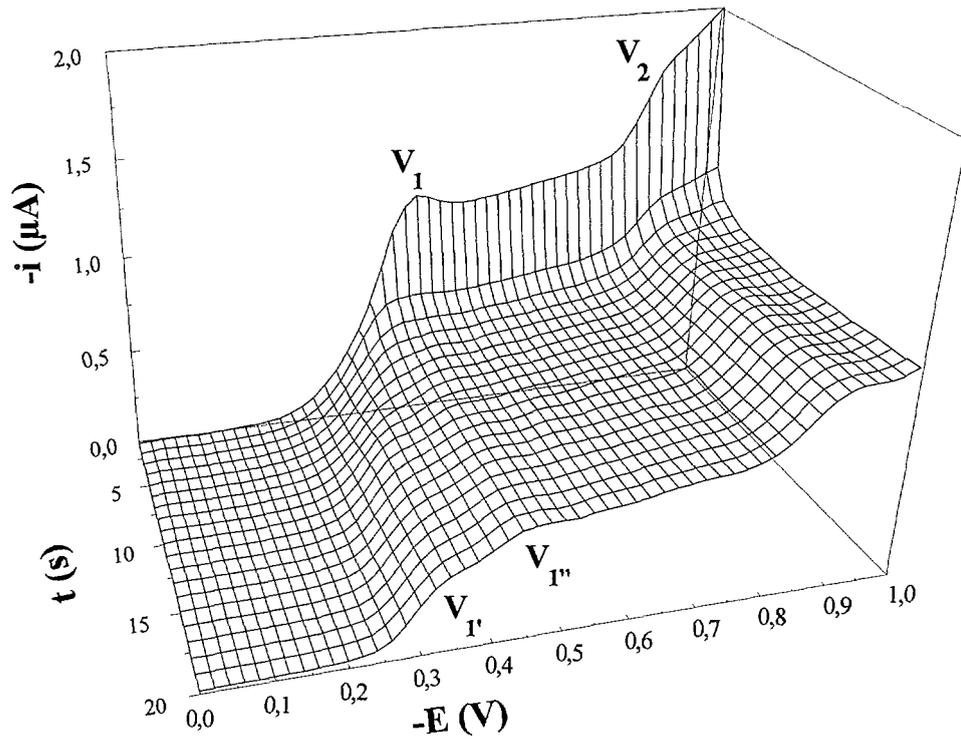


Figure III-6: Polarogramme de $\text{TcO}_4^- 10^{-4} \text{ M}$ en milieu acétique tamponné $0,1 \text{ M}$ entre 0 et -1 V

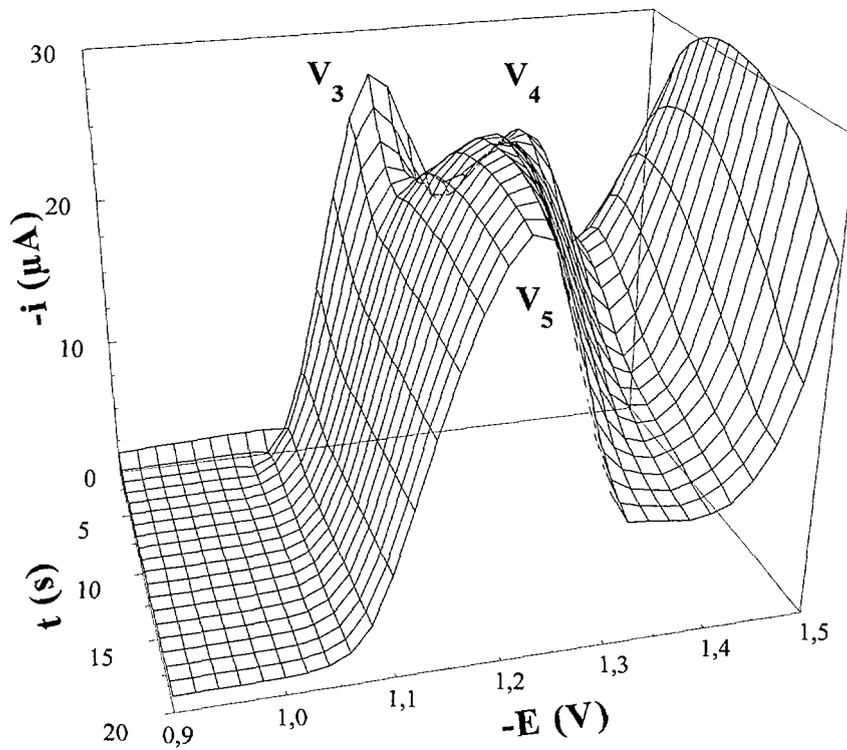


Figure III-7: Polarogramme de $10^{-4} \text{ M TcO}_4^-$ en milieu acétique tamponné $0,1 \text{ M}$ entre $-0,9$ et $-1,5 \text{ V}$

Quelques courbes intensité-potentiel obtenues par voltampérométrie à différentes vitesses de balayage de potentiel sont représentées sur la figure III-8, pour une concentration de technétium égale à 10^{-3} M : la réponse électrochimique du système varie considérablement suivant la vitesse de balayage. Ce dernier paramètre conditionne en effet la fenêtre temps de la technique utilisée.

Aux vitesses élevées ($2,5 \text{ V.s}^{-1} \leq v \leq 10 \text{ V.s}^{-1}$) nous voyons apparaître un pic P1, large, entre -0,4 et -0,85 V, dont le potentiel ne varie pas dans cette gamme de vitesse ($E_p = -0,65 \text{ V}$). Un épaulement P2 est décelable entre -0,95 V et -1,15 V. Lors du balayage retour, un signal d'oxydation apparaît entre -0,35 V et -0,25 V.

Lorsque la vitesse de balayage diminue ($v < 1 \text{ V.s}^{-1}$), le pic P1 situé entre -0,35 V et -0,7 V se dédouble en P1' et P1'' alors que P2 disparaît totalement ; le pic d'oxydation n'est plus significatif.

Pour des vitesses inférieures ($v < 0,5 \text{ V.s}^{-1}$), l'intensité de P1'' devient supérieure à celle de P1'. Le balayage retour montre un pic de réduction à -1,2 V ; le pic d'oxydation à -0,3 V n'est plus visible mais un courant d'oxydation s'observe aux potentiels supérieurs à -0,4 V. Pour des vitesses de balayage correspondant à des fenêtres temps analogues à la polarographie ($0,01 \text{ V.s}^{-1}$), les pics P1' et P1'' se situent entre -0,3 et -0,6 V et un troisième pic P3 d'intensité 10 fois supérieure apparaît à -1,1 V. Le pic de réduction présent lors du balayage anodique reste visible entre -0,9 et -1,2 V.

Les caractéristiques de tous les signaux observés en réduction varient en fonction de la vitesse de balayage, ce qui confirme l'irréversibilité de l'ensemble des processus rédox, déjà observée en polarographie.

Ce caractère irréversible a été également mis en évidence lors d'une étude de l'influence de la concentration sur les voltampérogrammes.

La figure III-9 reflète l'allure des courbes (i-E) obtenues pour des concentrations en technétium inférieures à 10^{-3} M.

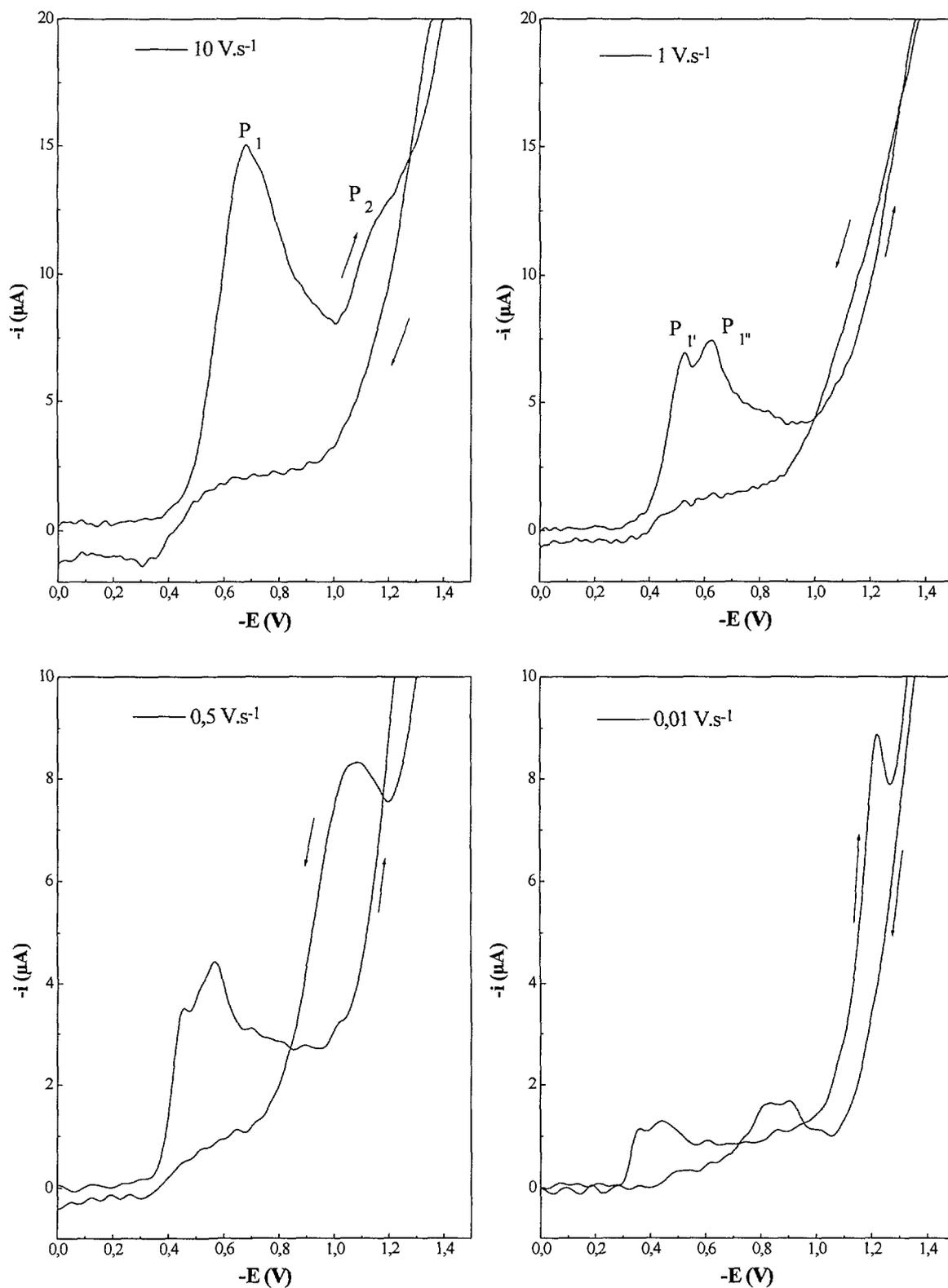


Figure III- 8 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 4,6

($C_{Tc} = 10^{-3} \text{ M}$)

Aux vitesses élevées ($5 \text{ V.s}^{-1} \leq v \leq 10 \text{ V.s}^{-1}$), le pic P1 est également présent entre - 0,5 et - 0,85 V, sa position est indépendante de v dans cette gamme de vitesse ($E_p = - 0,67 \text{ V}$). Le second pic P2 apparaît dédoublé, entre - 0,85 V et - 1,13 V. Lors du balayage retour (sens anodique), le courant reste négatif sur un grand domaine de potentiel compris entre - 1,5 V et - 0,6 V voire - 0,45 V à 5 V.s^{-1} . Un signal d'oxydation, très mal défini, est observé vers - 0,3 V.

Pour des vitesses de balayage comprises entre $2,5 \text{ V.s}^{-1}$ et $0,5 \text{ V.s}^{-1}$; le pic P1 se décale également vers les potentiels cathodiques lorsque v augmente.

Aux très faibles vitesses de balayage ($v < 0,5 \text{ V.s}^{-1}$), le pic P1 devient très mal défini, le pic P2 vers -0,9 V disparaît alors qu'un troisième pic apparaît vers - 1,2 V, situé près du mur du solvant.

En revanche, le signal de réduction observé précédemment, lors du balayage anodique retour (figure III-8), est absent aux concentrations inférieures à 10^{-3} M .

Par ailleurs, les voltampérogrammes obtenus à 10^{-4} M , en faisant varier la borne d'inversion (E_{inv}), montrent que le pic d'oxydation situé vers - 0,3 V n'apparaît que lorsque le potentiel d'inversion de - 0,9 V est atteint. Aux potentiels d'inversion inférieurs à - 1,4 V et pour des vitesses de balayages comprises entre 1 et 10 V.s^{-1} , le pic d'oxydation disparaît.

De plus, pour des vitesses de balayage inférieures à 1 V.s^{-1} , l'augmentation de E_{inv} (en valeur absolue) montre la formation du P1', entre - 0,3 V et - 0,45 V, alors que P1'' apparaît entre - 0,45 V et - 0,55 V.

La position et l'intensité de tous les pics de réduction observés varient en fonction de la vitesse de balayage et de la concentration de technétium en solution, caractérisant ainsi des phénomènes irréversibles.

Les techniques de polarographie tridimensionnelle et de voltampérométrie s'avèrent complémentaires : les signaux V1 et P1, d'une part, V2 et P2, d'autre part, traduisent probablement les mêmes processus irréversibles, que nous allons maintenant tenter d'interpréter.

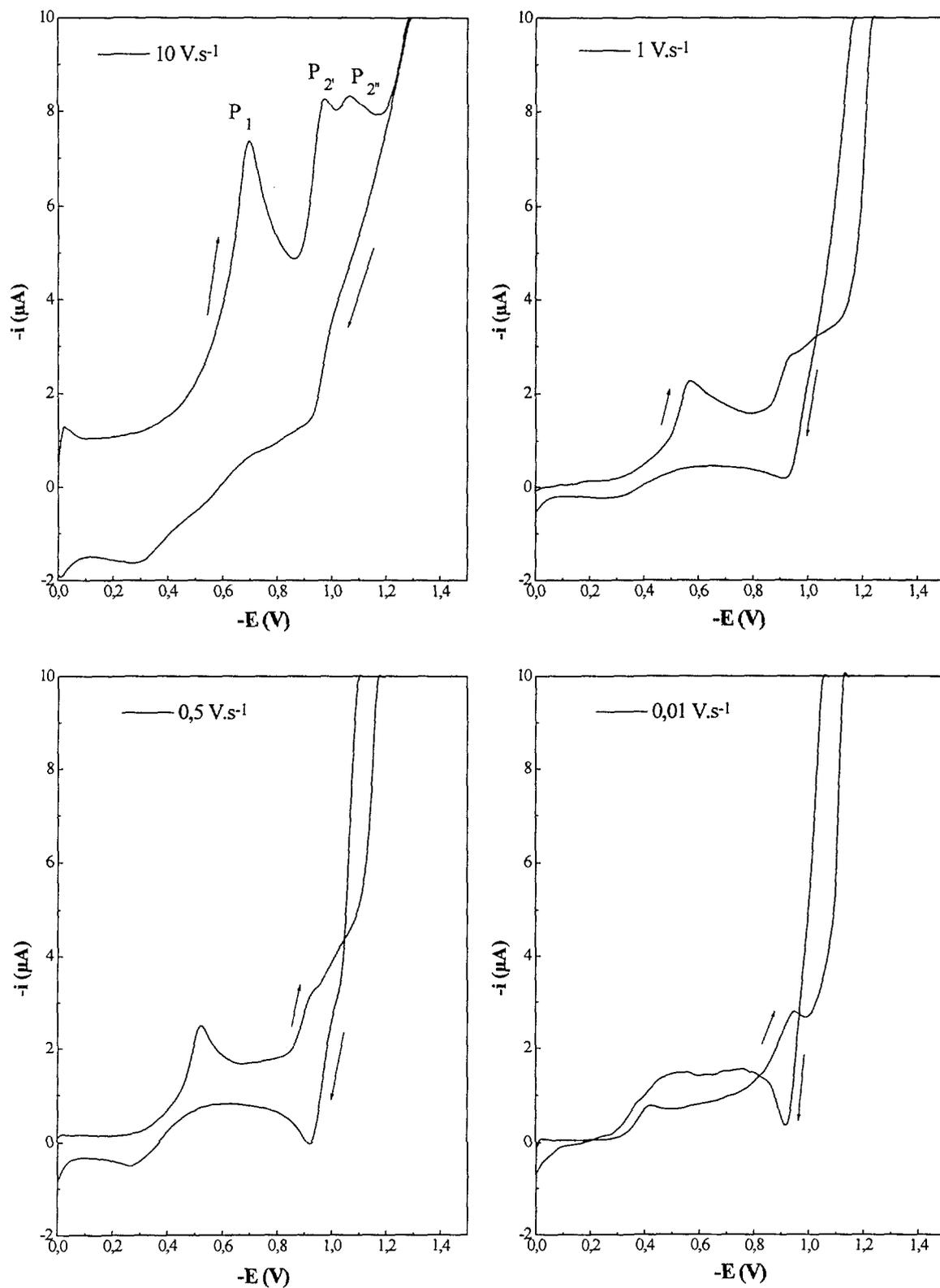


Figure III-9 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 4,6
 ($C_{Tc} = 10^{-4} M$)

b) Analyse

Classiquement, l'analyse des courbes (i,E) en polarographie et en voltampérométrie, consiste à déterminer respectivement les potentiels de demi-vague, le nombre d'électrons échangés et les intensités et potentiels de pic.

Mais les voltampérogrammes décrits précédemment se caractérisent par la présence de pics plus ou moins dédoublés selon les conditions opératoires adoptées. Une analyse rigoureuse de ces signaux ne peut être réalisée qu'en modélisant, au préalable, les réactions électrochimiques impliquées.

En vue de déterminer les potentiels de demi-vague et le nombre d'électrons échangés, l'analyse logarithmique des vagues polarographiques a été réalisée pour chaque temps de mesure, sur les vagues V1 (ou V1' et V1'') et V2. Nous détaillerons par la suite les résultats obtenus à partir du polarogramme 3D correspondant à une concentration de technétium de 10^{-4} M.

Le potentiel de demi-vague de V1 diminue, en valeur absolue, de 80 mV durant les 2 premières secondes et reste voisin de -0,34 V jusqu'à son dédoublement (figure III-10). Pour les temps supérieurs à 8 secondes, l'analyse logarithmique conduit à l'observation d'une faible diminution du potentiel de demi-vague de V1' (entre -0,32 V (t = 8 s) et -0,28 V (t = 20 s)) et à $E_{1/2} \sim -0,42$ V pour V1''. En ce qui concerne la vague polarographique V2, $E_{1/2}$ diminue pendant la première seconde pour atteindre rapidement un palier vers -0,84 V.

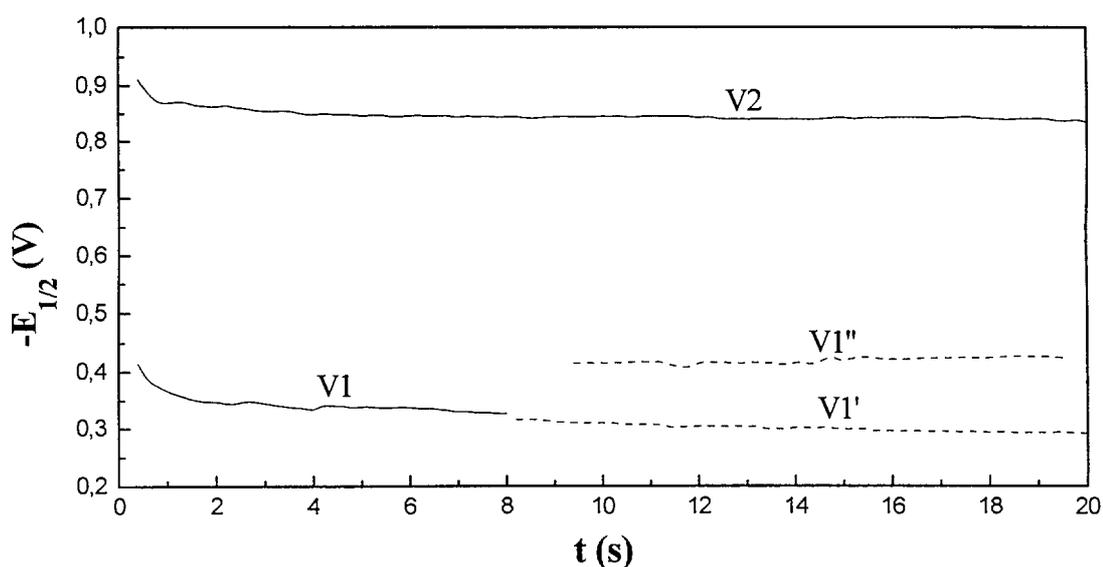


Figure III-10 : Variations des potentiels de demi-vague en fonction du temps de mesure

Le tableau III-2 regroupe les résultats obtenus lors de l'analyse logarithmique des polarogrammes enregistrés pour $C_{Tc} = 10^{-4}$ M. Les pentes déterminées sont indépendantes du temps de mesure.

Compte tenu de l'irréversibilité de l'ensemble des processus rédox observés, il est difficile d'accéder au nombre d'électrons échangés et ainsi d'interpréter rigoureusement les valeurs des pentes déterminés.

Temps de mesure	Vague polarographique $E_{1/2}$	Pente de la transformée logarithmique (mV)
1 s < t < 7 s	V1 -0,34 V à 7 s	67 ± 1
8 s < t < 20 s	V1' (-0,32 V → -0,28 V)	27 ± 2
	V1'' (-0,42 V) $i_{dV1'}/i_{dV1''} = 3/1$	33 ± 1
1 s < t < 20 s	V2 $E_{1/2} = -0,84$ V $i_{dV1}/i_{dV2} = 4/3$	44 ± 3

Tableau III- 2 : Analyse logarithmique des polarogrammes tridimensionnels ($C_{Tc} = 10^{-4}$ M)

Les données, reportées dans le tableau III-2 correspondant à $C_{Tc} = 10^{-4}$ M, ne diffèrent pas d'une manière significative pour les autres concentrations étudiées. Les différents rapports d'intensité limite sont identiques quelle que soit la concentration.

D'après les valeurs rassemblées dans le tableau III-2, les hypothèses suivantes, concernant le mécanisme associé aux vagues V1, V1' et V1'' peuvent être avancées :

- ⇒ Le rapport des intensités limites $i_{dV1'}/i_{dV1''} = 3/1$ serait en faveur du passage de Tc(VII) en Tc(IV) puis en Tc(III). En considérant que l'irréversibilité des deux processus est sensiblement équivalente, les valeurs des pentes, proportionnelles aux nombres d'électrons échangés, devraient conduire à un rapport 3/1. Ce qui n'est pas vérifié.
- ⇒ Les valeurs des pentes associées à V1' et V1'' sont identiques et approximativement égales à la moitié de celle associée à V1. Par conséquent,

les vagues V1' et V1'' traduiraient le passage $Tc(VII) \rightarrow Tc(V) \rightarrow Tc(III)$, ce qui est en contradiction avec les rapports des intensités.

L'incompatibilité entre les deux mécanismes proposés ci-dessus, pourrait être expliquée par l'existence d'une réaction intermédiaire de dismutation. En effet, l'étude bibliographique a montré une forte tendance à la dismutation de Tc(V) et Tc(VI). Par ailleurs, Tachi et al. [TAC-60] démontrent que la présence de réactions chimiques, régénérant le réactif et succédant à un premier transfert électronique, surestime l'intensité limite liée à ce transfert. Ainsi, la vague V1' pourrait être associée à la réduction de Tc(VII) en Tc(V). Cette réaction serait suivie de la dismutation rapide de Tc(V) en Tc(VI) et Tc(IV), puis celle de Tc(VI) en Tc(V) et Tc(VII). Dans ces conditions, la vague V1'' correspondrait à la transformation de Tc(IV) en Tc(III), mais le nombre d'électrons échangés d'après la valeur de la pente doit être strictement supérieur à 1. Ainsi, la vague V1'' pourrait traduire la réduction d'un mélange de degrés d'oxydation (Tc(IV), Tc(V) voire Tc(VI)) en Tc(III).

Concernant la vague V2, le rapport des intensités limites i_{dV1}/i_{dV2} suggère la réduction de Tc(III) en Tc(I) et non Tc(III) en Tc(0) comme ce qui est généralement décrit dans la littérature.

En supposant une diffusion sphérique semi-infinie, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés à partir des valeurs des intensités limites des vagues polarographiques V1 et V2. pour un coefficient de diffusion des ions pertechnétates de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, nous obtenons $6,85 \pm 0,12$ et $5,15 \pm 0,10$ électrons échangés correspondant respectivement à V1 et V2.

III.2.4.2. Effet du pH

A pH 3,1, le comportement polarographique du technétium se caractérise par la présence de 3 vagues (figure III-11). La première vague débute pour des potentiels de - 0,15 V et atteint un plateau à - 0,22 V. Le début de la seconde commence à - 0,7 V et se termine à - 0,85 V. La troisième débute vers - 0,9 V et le plateau est atteint à - 1,1 V. Les potentiels de demi-vague déterminés par analyse logarithmique restent constants à partir de 5 secondes,

hormis celui correspondant à la première vague qui diminue au cours du temps. Ainsi, $E_{1/2-1}$, $E_{1/2-2}$ et $E_{1/2-3}$ sont respectivement égaux à : $-0,13 \pm 0,02$ V, $-0,84 \pm 0,02$ V et $-1,05 \pm 0,01$ V.

A des potentiels plus cathodiques, un pic apparaît vers $-1,3$ V dont l'intensité et la position restent constantes durant toute la durée de la mesure. L'intensité importante, vis-à-vis des vagues polarographiques, suggère la présence d'un phénomène catalytique.

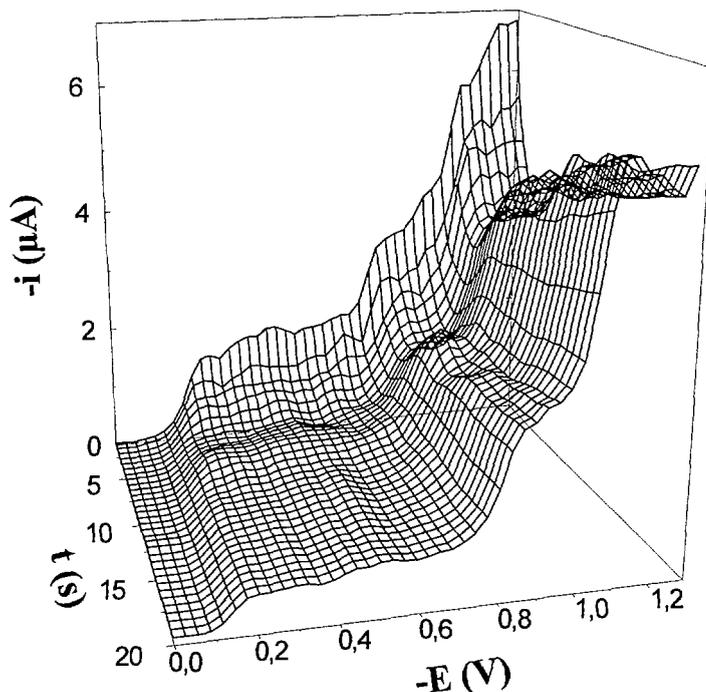


Figure III-11 : Polarogramme de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 3,1
($C_{Tc} = 10^{-4}$ M)

L'intensité ne varie pas de façon exponentielle impliquant une variation de la pente des transformées logarithmiques.

Les voltampérogrammes obtenus montrent, aux vitesses élevées ($1V.s^{-1} < v < 10V.s^{-1}$) 2 pics larges plus ou moins dédoublés, (P1 et P2) qui se situent entre $-0,3$ V et $-0,8$ V pour les premiers et entre $-0,85$ V et $-1,15$ V pour les seconds (figure III-12).

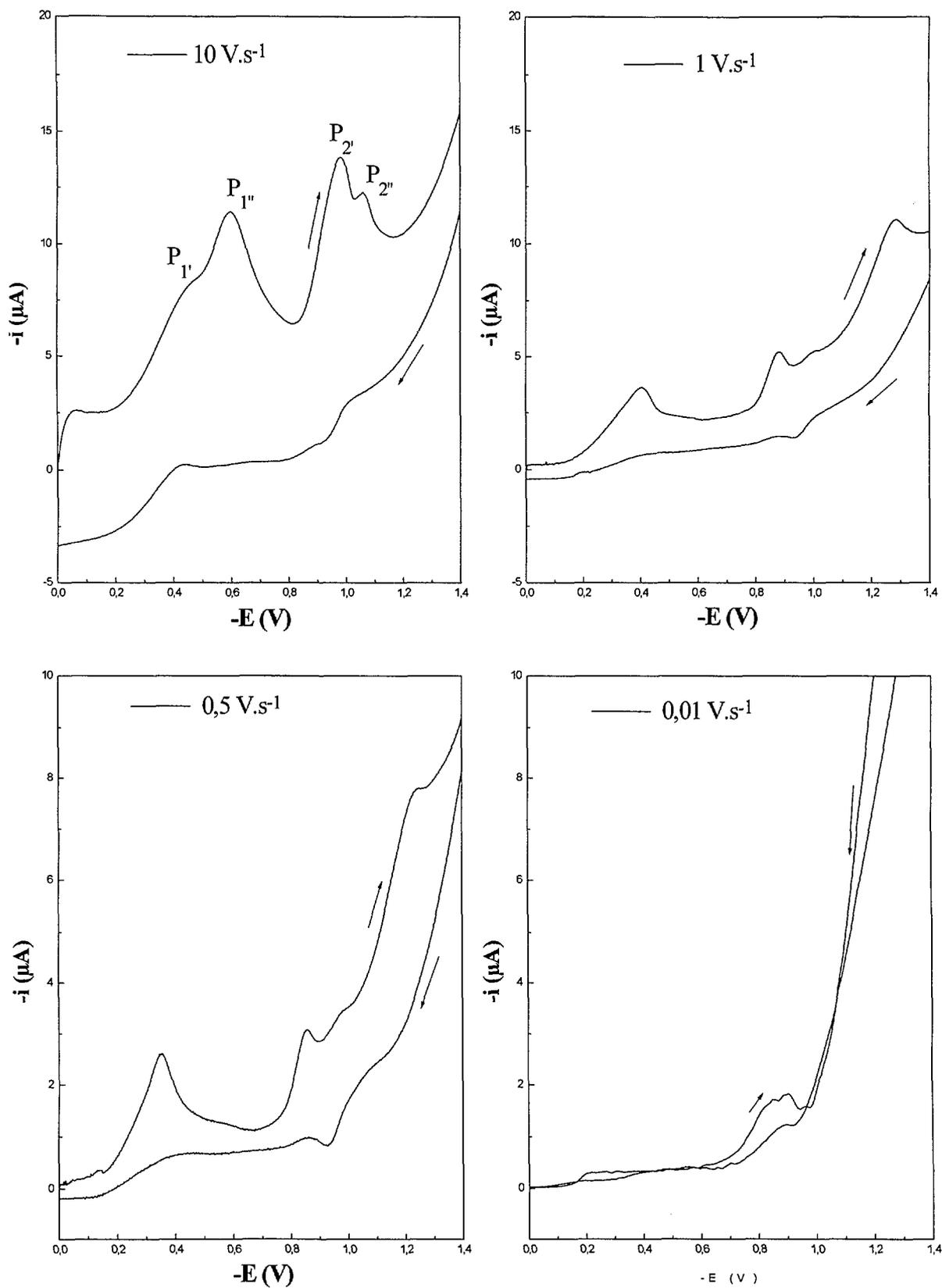


Figure III-12 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 3,1

($C_{Tc} = 10^{-4} \text{ M}$).

Lors du balayage retour, un phénomène identique à celui observé à pH 4,6 apparaît à -1 V et se déplace vers les potentiels anodiques lorsque la vitesse de balayage diminue. Pour des vitesses inférieures à 1 V.s^{-1} , le pic présent à -0,6 V, second pic de P1 dédoublé, a disparu pour ne laisser qu'un seul pic dont la position et l'intensité varient en fonction de la vitesse de balayage. Le troisième pic (P2') semble ne plus varier suivant la vitesse de balayage alors que le quatrième (P2'') tend à disparaître lors de faibles vitesses ($0,01 \text{ V.s}^{-1}$). Le pic de réduction du balayage retour est beaucoup plus prononcé pour des vitesses de 50 mV.s^{-1} .

A pH 1,9 et 1, les polarogrammes tridimensionnels montrent une seule vague polarographique correspondant à la vague V2 obtenue à pH 4,6. La vague de réduction débute à partir de -0,75 V et le plateau est atteint aux potentiels de -0,85 V. De plus, les pics catalytiques V3 et V4 vers -1,2 V ne sont plus détectables en raison du rétrécissement du domaine d'électroactivité (figure III-4).

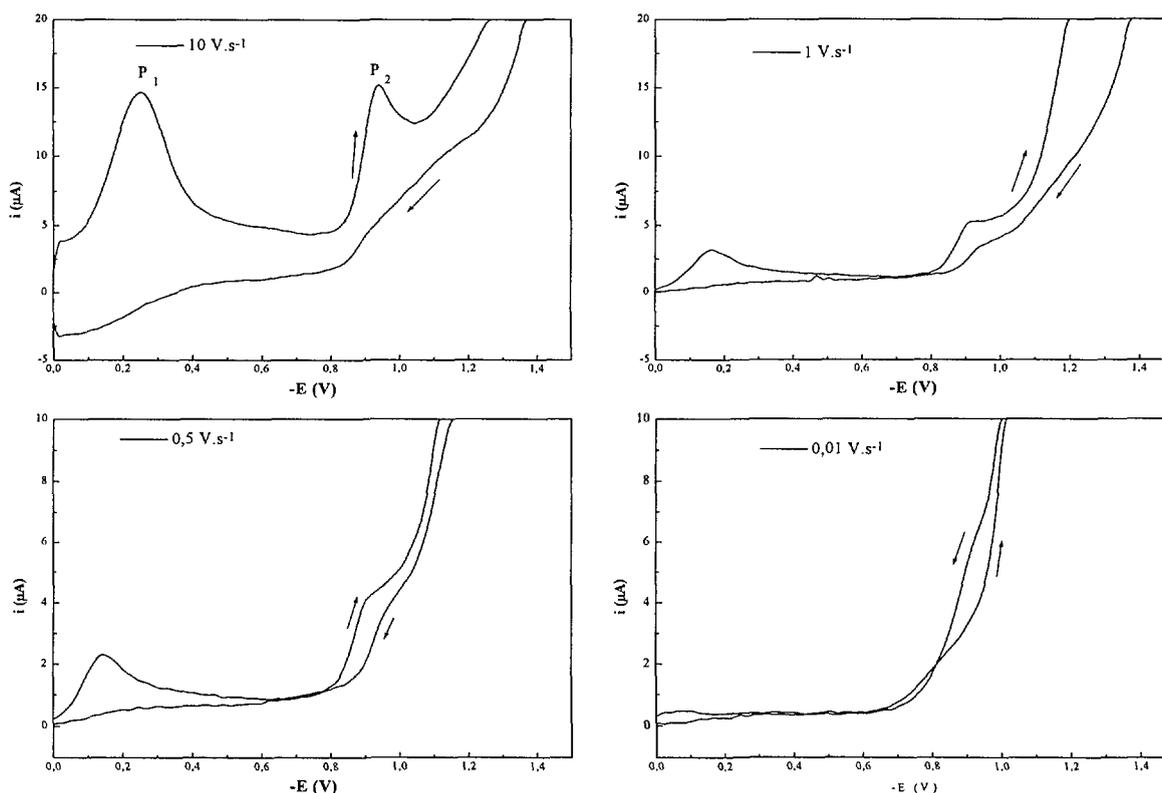


Figure III-13 : Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique $0,1 \text{ M}$ à pH 1,9
 ($C_{\text{Tc}} = 10^{-4} \text{ M}$)

A pH 1,9, pour des vitesses de balayage élevées ($1 \text{ V.s}^{-1} < v < 10 \text{ V.s}^{-1}$) les voltampérogrammes se caractérisent par la présence de 2 pics à $-0,25 \text{ V}$ et $-0,95 \text{ V}$ (figure III-13). L'intensité des pics de réduction et le potentiel du premier pic varient selon la vitesse alors que le potentiel du second pic reste indépendant. Cependant, à des faibles vitesses ($0,01 \text{ V.s}^{-1}$), l'intensité du second pic est trop faible pour le discerner de la réduction du solvant. Le tracé du voltampérogramme correspondant au balayage retour indique un phénomène perturbateur qui gêne le retour de l'intensité à $0 \mu\text{A}$.

La figure III-14 représente un voltampérogramme ($v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$), obtenu avec une borne d'inversion de potentiel de $-0,6 \text{ V}$ (pH 1,9).

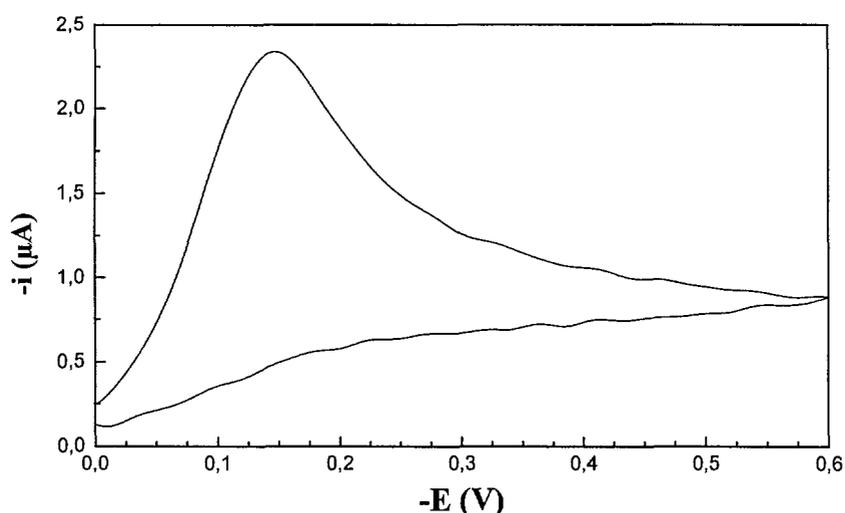


Figure III-14 : Voltampérogramme de TcO_4^- en milieu acétique $0,1 \text{ M}$ à pH 1,9
($C_{\text{Tc}} = 10^{-4} \text{ M}$)

A ce pH, l'analyse des caractéristiques du pic formé entre $-0,05 \text{ V}$ et $-0,3 \text{ V}$ peut être réalisée étant donné l'absence de second pic de réduction. Les variations de E_p et i_p en fonction de la vitesse de balayage indiquent que la réaction électrochimique impliquée est irréversible et limitée par la diffusion du fait de $n\sqrt{\alpha n} = 2,5$ (cf. tableau II.1).

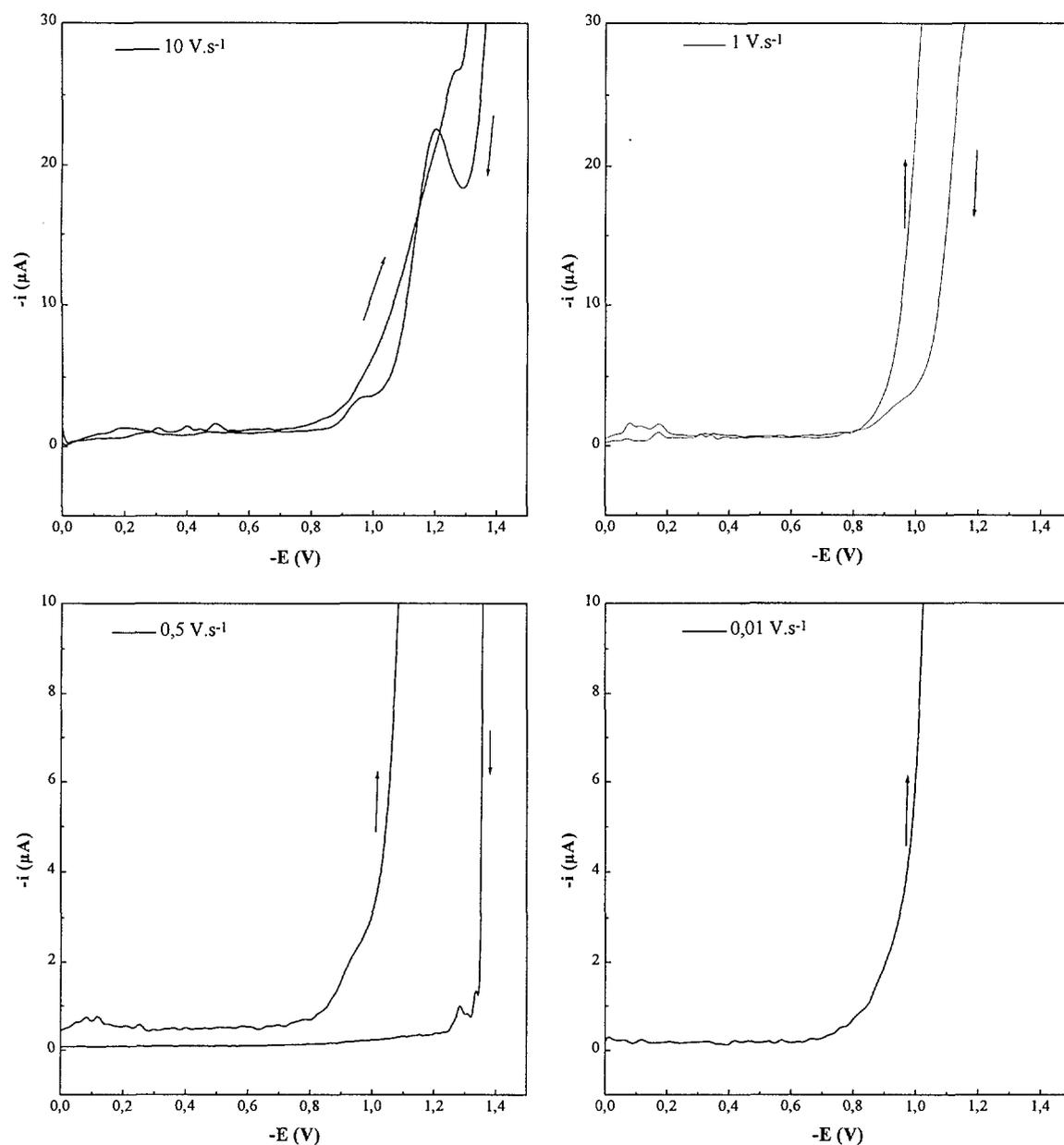


Figure III-15: Voltampérogrammes de TcO_4^- en milieu acétique 0,1 M à pH 1
 ($C_{Tc} = 10^{-4} M$)

A pH 1, le pic situé vers - 0,4 V n'est plus observé mais on peut distinguer une légère modification du tracé vers - 0,9 V (figure III-15). De plus, à $10 V.s^{-1}$, un pic de faible intensité est décelable dans le mur du solvant vers - 1,2 V qui est suivi, lors du balayage retour, par un pic réduction à - 1,3 V. Aux vitesses de balayage plus faibles, inférieures à $0,05 V.s^{-1}$, les 2 pics de réduction ont totalement disparu.

III.2.4.3. Conclusions

L'étude de la réduction de TcO_4^- sur mercure en milieu acétique, par les techniques de polarographie tridimensionnelle et voltampérométrie, caractérisant des processus irréversibles et limités par la diffusion conformément à ce qui est décrit dans la littérature, a permis de mettre en évidence de nombreux signaux. Nous avons reporté dans les tableaux III-3 et III-4 les évolutions des réponses électrochimiques que nous avons attribuées aux réductions $Tc(VII) \rightarrow Tc(III)$ et $Tc(III) \rightarrow Tc(I)$.

Paramètre d'étude	Vague 1 <i>Polarographie</i>	Pic 1 <i>Voltampérométrie</i>
		Fenêtre temps 0,2 à 20 s $-0,2 \text{ V} \leftrightarrow -0,55 \text{ V}^*$
Temps ou vitesse de balayage	$\nearrow t \Rightarrow$ dédoublement	$\nearrow v \Rightarrow \nearrow i_p$ et $\searrow E_{p1}$ $t > 25 \text{ ms} \Rightarrow$ dédoublement
Concentration	$\nearrow C_{Tc} \Rightarrow \searrow$ temps d'apparition du dédoublement	$C_{Tc} > 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow$ dédoublement
pH	$\searrow \text{pH} \Rightarrow \nearrow E_{1/2}$ Disparition à $\text{pH} < 3,1$	$\text{pH} 1$: pas de signal $\text{pH} 3,1$: dédoublement ($v > 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) $\text{pH} 4,6$: dédoublement ($v < 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tableau III- 3 : Caractéristiques de la réduction $Tc(VII) \rightarrow Tc(III)$ sur mercure

* $C_{Tc} = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} 4,6$

En effet, les variations du potentiel de demi-vague au cours du temps ainsi que celles du potentiel de pic avec la vitesse de balayage indiquent une irréversibilité de la réaction correspondant à V1 et P1. Cependant, cette caractéristique ne peut pas être confirmée par la voltampérométrie en raison de la présence d'un dédoublement de P1. Toutefois, à $\text{pH} 1,9$, pour une borne d'inversion de $-0,6 \text{ V}$, la pente de $0,5$, correspondant aux variations de $\log i_p$

en fonction de $\log v$, confirme que le caractère limitant de la réaction est la diffusion de TcO_4^- à l'électrode.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature, en particulier ceux de Salaria et al. [SAL-63a, SAL-63b], Russel et al. [RUS-78, RUS-82] et Rulfs et al. [RUL-63, RUL-67], qui associent cette réaction à la réduction de Tc(VII) en Tc(III), mettant en jeu 4 électrons. Cependant, dans ce travail, l'apport de la polarographie tridimensionnelle a mis en évidence le dédoublement de la première vague polarographique (V1), suivant le temps et la concentration de pertechnétate en solution, ce qui est confirmé par la voltampérométrie à $\mathcal{C}_{\text{Tc}} = 10^{-4}$ M et aux vitesses de balayage élevées ($v > 2,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). Il apparaît donc la présence d'une étape intermédiaire dans la réduction de Tc(VII) en Tc(III).

L'analyse logarithmique des vagues nous a conduit à proposer un schéma réactionnel de type ECE :

- transfert de charge : $\text{Tc(VII)} + 2e^- \rightarrow \text{Tc(V)}$;
- dismutations : $2 \text{Tc(V)} \rightarrow \text{Tc(IV)} + \text{Tc(VI)}$
 $2 \text{Tc(VI)} \rightarrow \text{Tc(V)} + \text{Tc(VII)}$;
- transfert de charge : $\text{Tc(IV)} + 1 e^- \rightarrow \text{Tc(III)}$.

En ce qui concerne le deuxième signal à pH 4,6 (V2 / P2) (tableau III-4), les variations du potentiel du pic de voltampérométrie indiquent un caractère irréversible. De plus, l'intensité limite étant proportionnelle à la concentration de technétium en solution, ce processus est également limité par la diffusion.

Compte tenu du rapport (4/3) des intensités limites de V1 et de V2, la zone $-0,7 \text{ V} \leftrightarrow -0,9 \text{ V}$ correspond à la réduction de Tc(III) en Tc(I). En voltampérométrie, le dédoublement de P2 serait le reflet du passage de Tc(III) en Tc(II) puis de Tc(II) en Tc(I). Russell [RUS-82] mentionne, en effet, que les vagues plus cathodiques peuvent être attribuées à une réduction de Tc(III) en Tc(II), Tc(I) ou Tc(0). La réduction en Tc(0) n'interviendrait qu'aux potentiels inférieurs à $-1,1 \text{ V}$ et serait couplée à la réduction catalytique des protons.

Paramètre d'étude	Vague 2 <i>Polarographie</i>	Pic 2 <i>Voltampérométrie</i>
		Fenêtre temps 0,2 à 20 s $E_{1/2} = -0,84 \text{ V}^*$
Temps ou vitesse de balayage	indépendante	$\nearrow v \Rightarrow \nearrow i_p$ et $\searrow E_{p1}$
Concentration	$\nearrow C_{Tc} \Rightarrow \nearrow i_d$ et $E_{1/2}$ constant	$\searrow C_{Tc} \Rightarrow$ dédoublement ($v > 5 \text{ V.s}^{-1}$)
pH	indépendante	pH 1 : pas de signal ($v < 1 \text{ V.s}^{-1}$) pH > 2 : dédoublement

Tableau III-4: Caractéristiques de la réduction $Tc(III) \rightarrow Tc(I)$ sur mercure

* $C_{Tc} = 10^{-4} \text{ M}$, pH 4,6

La vague V3 ($E_{1/2} = -1,05 \text{ V}$) à pH 3,1 corrobore cette hypothèse. L'effet du pH est conforme aux résultats de Russell et al. et Salaria et al. : la variation linéaire du potentiel de demi-vague de V1 indique que des protons sont impliqués dans la réduction de $Tc(VII)$ en $Tc(IV)$ à la différence de la vague V2.

Une explication des pics catalytiques sera avancée après l'étude de l'interface électrode/solution par la mesure de la capacité différentielle de double couche.

III.3. L'interface électrode-solution

L'étude du comportement électrochimique du technétium sur mercure par polarographie et voltampérométrie a permis de caractériser certaines étapes intervenant lors de la réduction de $Tc(VII)$ en $Tc(0)$. Afin de compléter cette étude et de mettre en évidence des phénomènes de sorption/désorption, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'interface électrode/solution, en étudiant les variations de la capacité différentielle de la double couche.

A cet effet, nous avons utilisé la même cellule et le même protocole expérimental que lors de l'étude électroanalytique (figure A-1, annexe 1). Les caractéristiques de l'appareillage

permettant d'imposer un signal alternatif et de mesurer le courant à un déphasage donné, sont reportées dans l'annexe 1.

Les mesures de la capacité différentielle (C_d) ont été réalisées en surperposant, à une valeur fixe de potentiel, un signal alternatif de faible amplitude (20 mV) et de fréquence 223,5 Hz. La fréquence a été choisie de façon à s'affranchir de signaux alternatifs correspondant à des fréquences multiples de 50 Hz (réseau électrique) et à permettre d'assimiler l'impédance du système à une capacité pure (§ II-3), ce qui a été vérifié lors d'expériences préliminaires. Un amplificateur Lock-In permet de mesurer, suivant un déphasage d'environ 90°, l'amplitude du signal retour. L'étalonnage de la réponse de l'amplificateur Lock-In a été réalisé, au préalable, par mesure du signal correspondant à une capacité étalon.

Ainsi, l'utilisation simultanée de l'amplificateur Lock-In et du système LabView, permet d'enregistrer les variations de la capacité de double couche lors de l'imposition du potentiel. Ainsi, l'expression théorique des variations de C_d au cours du temps est décrite par la somme de deux exponentielles, selon :

$$C_d(t) = a_0 + a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{II.1})$$

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 , τ_1 et τ_2 sont fonctions du modèle utilisé.

Dans ce travail, l'intensité permettant de déterminer C_d a été enregistrée sur une échelle de temps comprise entre 0,4 s et 40 s, compte tenu du temps de réponse des divers appareils utilisés.

III.3.1. Etude de la capacité différentielle de l'électrolyte support

La figure III-16 présente les variations de la capacité différentielle caractéristique du système mercure/tampon acétique 0,1 M (pH 4,6). Pour chaque potentiel, la valeur de la capacité est indépendante du temps : il n'y a donc pas de modification significative de l'interface mercure/tampon acétique en fonction du temps, lors de l'imposition d'un potentiel donné.

Pour des potentiels compris entre -0,1 V et -0,8 V, la capacité différentielle est constante (environ $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) : l'interface électrode-solution est inchangée.

Aux potentiels plus cathodiques se dessine une « bosse » entre -0,9 et -1,2 V. Cette forme peut être caractéristique d'une restructuration de la couche diffuse, car la valeur de la capacité, au delà de -1,2 V, tend à revenir à la valeur de $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. De plus, ce phénomène de réarrangement tridimensionnelle de la double couche, entre -0,9 V et -1,2 V, ne se traduit pas par une variation de grande amplitude des valeurs de C_d . Seules les espèces présentes dans le PEH sont probablement modifiées.

Etant données les faibles variations de la capacité différentielle, observées sur tout le domaine d'étude, nous pouvons conclure que la concentration des ions spécifiquement adsorbés dans le plan interne d'Helmholtz est indépendante de la polarisation de l'électrode. La présence de molécules d'acétate et d'acide acétique ne devrait donc pas interférer avec les phénomènes interfaciaux impliquant le technétium.

Les résultats relatifs au comportement du tampon acétique sur mercure sont à rapprocher des études réalisées sur l'adsorption de l'acide acétique sur divers métaux nobles [ARK-78, WIE-81]. Même si la littérature reste controversée quant à l'identification de l'espèce adsorbée (acide dissocié ou non), le processus d'adsorption de l'acide acétique sur platine est décrit comme réversible. De plus, ce processus s'effectuerait sur la première couche de molécules d'eau et non directement sur la surface de platine [WIE-81].

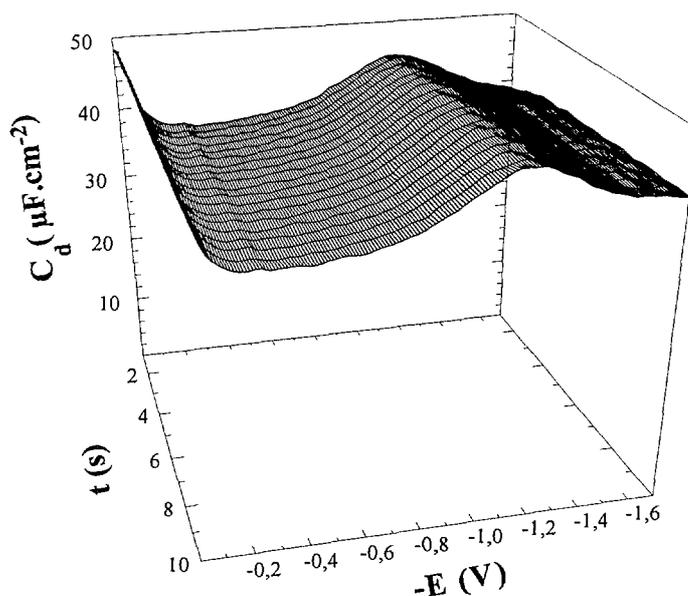


Figure III- 16 : Capacité différentielle de l'électrode de mercure en milieu tampon acétique 0,1 M (pH 4,6).

III.3.2. Etude de la capacité différentielle en présence de technétium

III.3.2.1. Variation de C_d en fonction du potentiel et du temps

Compte tenu des résultats issus des études polarographiques et voltampérométriques, les mesures ont été réalisées en milieu acétique tamponné 0,1 M (pH 4,6) entre 0 V et -1,5 V. Il a été démontré précédemment que la capacité différentielle imposée par l'électrolyte support est pratiquement indépendante du temps et du potentiel.

Comme lors de la présentation des polarogrammes 3D, les résultats des mesures de C_d seront exposés suivant deux domaines de potentiels. Le premier, entre 0 V et - 0,9 V, correspond à la réduction de Tc(VII) en Tc(III) et le second, entre - 0,7 V et - 1,5 V, est associé à la réduction de Tc(III) en Tc(I) puis Tc(0), couplée à la réduction catalytique des protons.

La figure III-17 représente les variations de la capacité différentielle entre 0 et -0,9 V en fonction du potentiel et du temps.

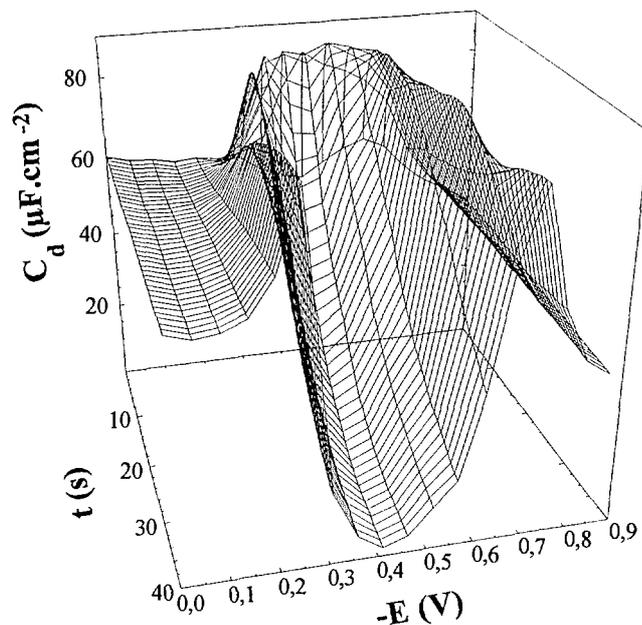


Figure III- 17 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et - 0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $C_{Tc} = 10^{-4}$ M).

Pour des potentiels compris entre 0 et -0,2 V, la capacité différentielle est égale à $59 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle ne dépend ni du temps, ni du potentiel appliqué. L'interface électrode/solution reste donc identique. La valeur de la capacité est toutefois supérieure à celle caractérisant l'interface mercure/tampon acétique, d'où la présence probable de technétium au sein de la couche double.

Aux potentiels inférieurs à -0,2 V apparaît un « puits » d'adsorption dont la largeur et la profondeur augmentent au cours du temps. Un minimum s'observe vers -0,4 V : ce phénomène traduit une modification des ions spécifiquement adsorbés dans le PIH. L'espèce produite lors de la réduction de TcO_4^- à -0,4 V, est fortement adsorbée sur la goutte de mercure, entraînant une diminution importante de la valeur de C_d .

Les pics de part et d'autre du puits d'adsorption peuvent être associés à une réaction rédox venant perturber la mesure de la capacité (§ II.3.3). Ainsi, la réaugmentation de C_d

suivie du pic à -0,8 V (figure III-17) traduirait un phénomène de désorption de l'espèce adsorbée à -0,4 V, couplé à un transfert électronique.

Dans la zone -0,7 \leftrightarrow -1,5 V (figure III-18), les courbes de capacité se caractérisent par la présence d'un palier entre -0,9 V et -1 V, d'amplitude égale à 40 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aux potentiels inférieurs à -1 V s'observe une nouvelle diminution de la capacité. Le puits est cette fois-ci beaucoup moins marqué et devient indépendant du temps lorsque t est supérieur à 10 secondes.

Au delà de -1,2 V, la morphologie des courbes de capacité caractérise un phénomène de réarrangement de la couche, nettement visible à partir d'un temps de 5 secondes, pour un potentiel imposé de -1,35 V.

Dans cette zone de potentiel ($E < -1,2$ V), une autre forme réduite de Tc(VII) s'adsorbe donc sur mercure.

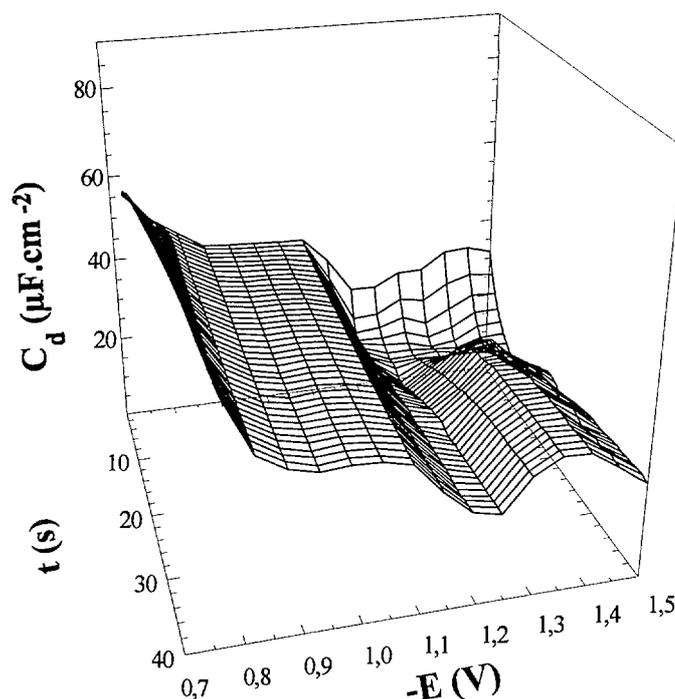


Figure III- 18 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre - 0,7 V et - 1,5 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $C_{Tc} = 10^{-4}$ M).

Les phénomènes décrits précédemment pour une concentration de pertechnétate égale à 10^{-4} M sont également observés pour des concentrations inférieures. Les variations de la

capacité différentielle de double couche sont identiques hormis un décalage dans le temps et une variation de l'amplitude de l'ensemble des signaux. Les modifications issues des variations de la concentration de technétium en solution font l'objet du paragraphe suivant.

III.3.2.2. Etude de l'influence de la concentration

Les figures III-19 et III-20 illustrent les variations de la capacité différentielle en fonction du potentiel et du temps lorsque $\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-5}$ M.

Dans la zone de réduction de Tc(VII) en Tc(III) (-0,1 V \leftrightarrow -0,9 V), les variations observées sont similaires à celles de la figure III-17.

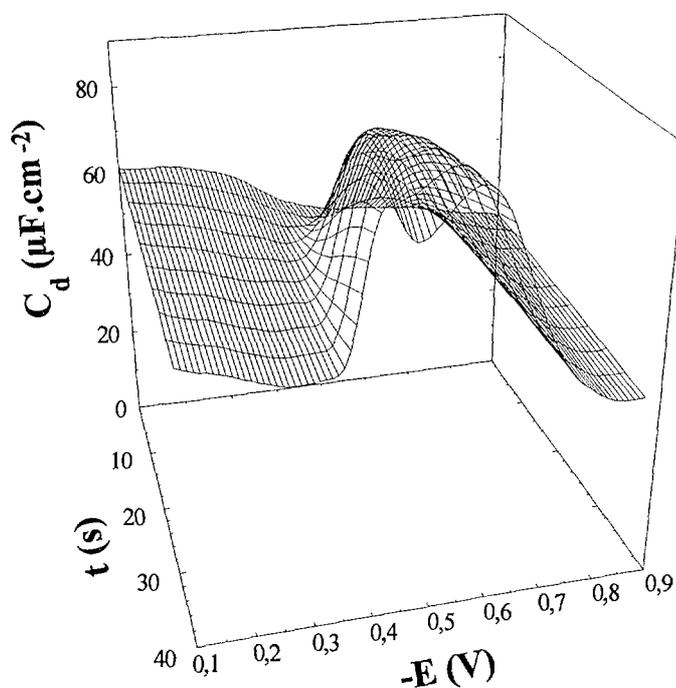


Figure III- 19 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et -0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-5}$ M).

Les variations de la capacité différentielle du système Hg/Tc - tampon acétique dans le temps sont proportionnelles à la concentration de pertechnétate en solution : le maximum de capacité, à -0,4 V, est obtenu pour des temps de mesure de l'ordre de 1,2 s lorsque $\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M, alors qu'il n'apparaît qu'à 12 s lorsque $\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-5}$ M. Les résultats obtenus dans

la gamme de concentrations étudiées ($10^{-4} \leftrightarrow 10^{-6}$ M) indique une cinétique d'ordre 1 par rapport la concentration de technétium en solution.

Dans la zone $-0,7$ V \leftrightarrow $-1,5$ V (figure III-20), l'amplitude des signaux caractéristiques d'un phénomène d'adsorption et d'un réarrangement de la double couche est beaucoup plus faible que sur la figure III-18. Néanmoins, les signaux restent visibles jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M. De plus, dans le domaine de concentration étudiée (10^{-3} à 10^{-6} M), la capacité différentielle est proportionnelle à la concentration initiale de Tc(VII) introduite.

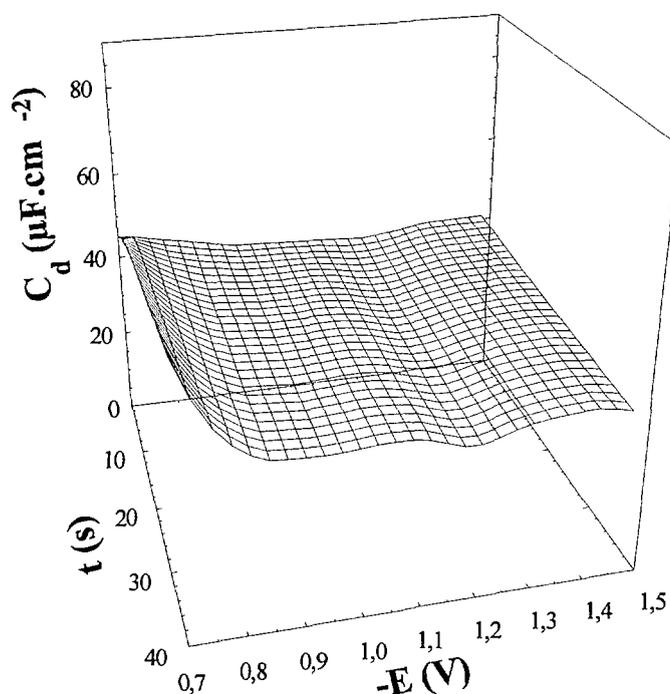


Figure III-20 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre $-0,7$ V et $-1,5$ V (tampon acétique $0,1$ M ; pH 4,6 ; $C_{Tc} = 10^{-5}$ M).

III.3.2.3. Analyse et interprétation

Compte tenu des données bibliographiques et des résultats de notre étude électroanalytique, il est vraisemblable que la réduction de Tc(VII) sur mercure, en milieu

tampon acétique de pH 4,6, fait intervenir des intermédiaires fortement adsorbés, plus ou moins stables :

- dans le domaine compris entre -0,3 V et -0,9 V, des phénomènes d'adsorption/désorption couplés à un transfert de charge sont à l'origine de l'observation d'un « puits » de capacité (diminution importante de la valeur de la capacité) ;
- aux potentiels inférieurs à -1,1 V, un autre phénomène d'adsorption, suivi d'un réarrangement de la double couche, sans désorption, apparaît.

Par ailleurs, toutes les étapes intervenant lors de la réduction de Tc(VII) en Tc(I) sont irréversibles.

Afin d'évaluer les cinétiques de recouvrement de la surface électroactive, nous considérerons le modèle utilisé par Bernabeu et al. ^[BER-89] décrivant l'adsorption de protéines sur platine et graphite.

a) Modèle d'adsorption utilisé

Ce modèle considère 2 réactions consécutives se produisant au niveau de l'interface électrode/solution. La figure III-21 montre une première réaction correspondant à une adsorption irréversible d'une espèce 0 de la solution. La seconde réaction caractérise la transformation de l'espèce 1 adsorbée en une espèce 2 également adsorbée. Ce schéma réactionnel admet ainsi qu'une espèce adsorbée peut être impliquée dans une réaction chimique ou un transfert de charge. Il peut donc s'appliquer à l'étude de phénomènes interfaciaux mettant en jeu des processus de réduction électrochimique.

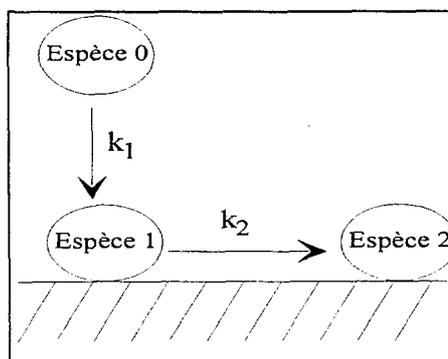


Figure III-21 : Modèle de cinétique d'adsorption

Nous admettrons que les deux réactions, caractérisées par les constantes cinétiques k_1 et k_2 , sont irréversibles. Les équations des cinétiques de recouvrement s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_2\theta_1 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = k_2\theta_1 \end{cases} \quad \text{(III.2)}$$

où : θ_1, θ_2 sont les taux de recouvrement des espèces 1 et 2 ;

k_1, k_2 , les constantes de vitesse des réactions de formation des espèces 1 et 2.

état stationnaire : $\theta_1 = 0$ et $\theta_2 = 1$

La résolution du système (III.2) conduit aux fonctions :

$$\theta_1(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad \text{(III.3)}$$

$$\theta_2(t) = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \quad \text{(III.4)}$$

Lorsqu'une espèce s'adsorbe, l'interface mercure/solution est modifiée. Formellement, la capacité différentielle totale peut se décomposer en plusieurs capacités en parallèle (figure III-22).

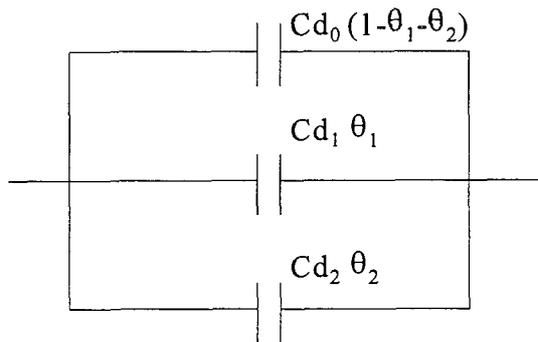


Figure III- 22 : Schéma électronique équivalent au modèle d'adsorption

A partir de ce schéma, nous pouvons admettre que

$$C_d(t) = C_{d_0} (1 - \theta_1(t) - \theta_2(t)) + C_{d_1} \theta_1(t) + C_{d_2} \theta_2(t) \quad \text{(III.5)}$$

où : C_{d_0} correspond à la capacité obtenue avec l'électrolyte support ;

C_{d_1}, C_{d_2} sont les capacités résultantes de l'adsorption des espèces 1 et 2.

D'après les équations (III.3) et (III.4), l'expression (III.1) s'écrit :

$$C_d(t) = C_{d2} + (C_{d0} + X C_{d1} - Y C_{d2})e^{-k_1 t} + X (-C_{d1} + C_{d2})e^{-k_2 t} \quad (III.6)$$

avec : $X = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ et $Y = \frac{k_2}{k_2 - k_1}$

En comparant (III.6) à (III.1), on obtient les paramètres de l'équation (III.1) :

$$\begin{cases} a_0 = C_{d2} \\ a_1 = C_{d0} + X C_{d1} - Y C_{d2} \\ a_2 = X C_{d1} + X C_{d2} \\ \tau_1 = 1/k_1 \\ \tau_2 = 1/k_2 \end{cases} \quad (III.7)$$

Cependant, ce modèle n'est applicable qu'en l'absence de phénomène de désorption. En revanche, il permet de rendre compte de processus d'adsorption couplé à des réactions chimiques ou (et) des transferts de charge.

b) Application du modèle

Ce modèle a été appliqué aux variations expérimentales de la capacité différentielle sur les deux zones de potentiel traduisant un phénomène d'adsorption : entre - 0,3 V et - 0,6 V et à partir de - 1,1 V. Un exemple d'ajustement de nos valeurs expérimentales avec ce modèle est reporté en annexe 5. Afin de différencier les différents taux de recouvrement θ , nous utiliserons les notations θ_1, θ_2 pour les espèces adsorbées dans la première zone et θ_1', θ_2' pour celles adsorbées dans la seconde.

Les variations des taux de recouvrement θ_1 et θ_2 , issus des valeurs expérimentales de C_d en fonction du temps, sont représentées sur la figure III-23 pour 3 potentiels (- 0,4V ; - 0,45 V ; - 0,5 V). En toute rigueur, l'étude cinétique devrait se limiter aux potentiels supérieurs au minimum du puits. Cependant, ce modèle reste applicable pour des faibles vitesses de désorption.

La cinétique de recouvrement montre que la valeur maximale de θ_1 est atteinte d'autant plus rapidement que le potentiel est cathodique : à - 0,4 V, θ_{max} correspond à $t = 4$ s

alors que pour $-0,5\text{ V}$, $t = 2\text{ s}$. Les courbes de θ_2 indiquent qu'environ 94 % de la surface électroactive est recouverte par l'espèce 2 à 40 secondes et cela pour des potentiels compris entre $-0,3\text{ V}$ et $-0,5\text{ V}$.

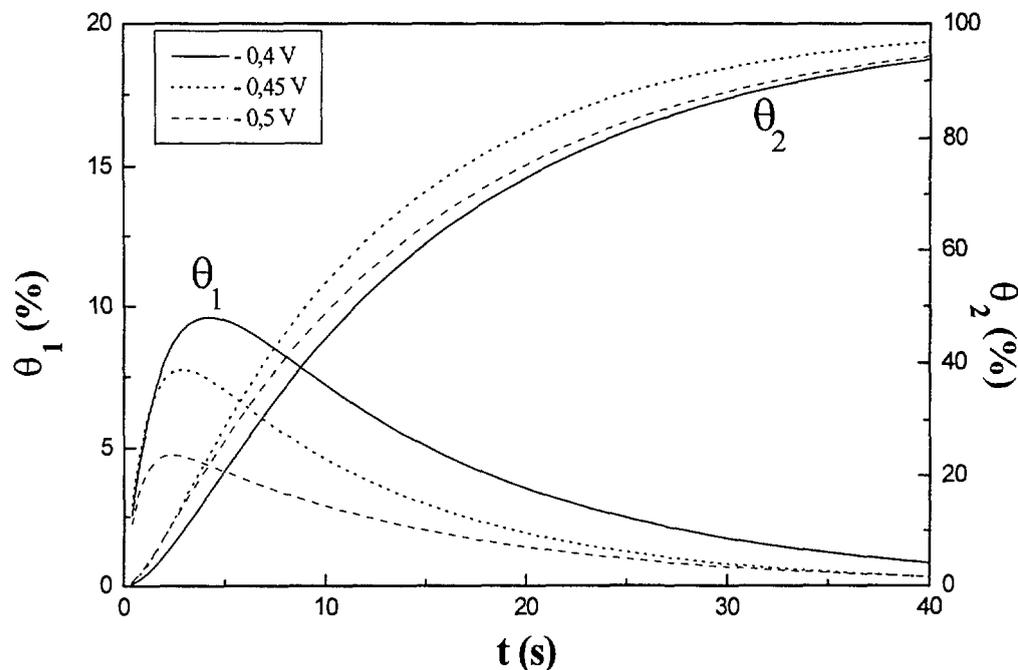


Figure III- 23 : Taux de recouvrement entre $-0,4\text{ V}$ et $-0,5\text{ V}$ ($C_{Tc} = 10^{-4}\text{ M}$).

Dans la zone de formation du technétium métallique ($E < -1,1\text{ V}$), l'application du modèle conduit aux variations des taux de recouvrement θ'_1 et θ'_2 en fonction du temps, représentés sur la figure III-24.

La cinétique du taux de recouvrement de θ'_1 à $-1,1\text{ V}$ reflète une transformation lente de l'espèce 1 en 2. Aux potentiels inférieurs, il existe un maximum à θ'_1 dont l'amplitude diminue avec la diminution du potentiel (à $-1,2\text{ V}$, $\theta'_1 = 85\%$; à $-1,4\text{ V}$, $\theta'_1 = 37\%$). De plus, le temps d'obtention du maximum augmente lorsque le potentiel varie de $-1,1\text{ V}$ à $-1,3\text{ V}$. Au delà de cette valeur, le maximum est atteint au bout de 5 s.

De plus, l'analyse des variations des taux de recouvrement θ'_1 et θ'_2 indique que la transformation de l'espèce 1 en 2 augmente d'autant plus vite que le potentiel est plus cathodique (figure III-24).

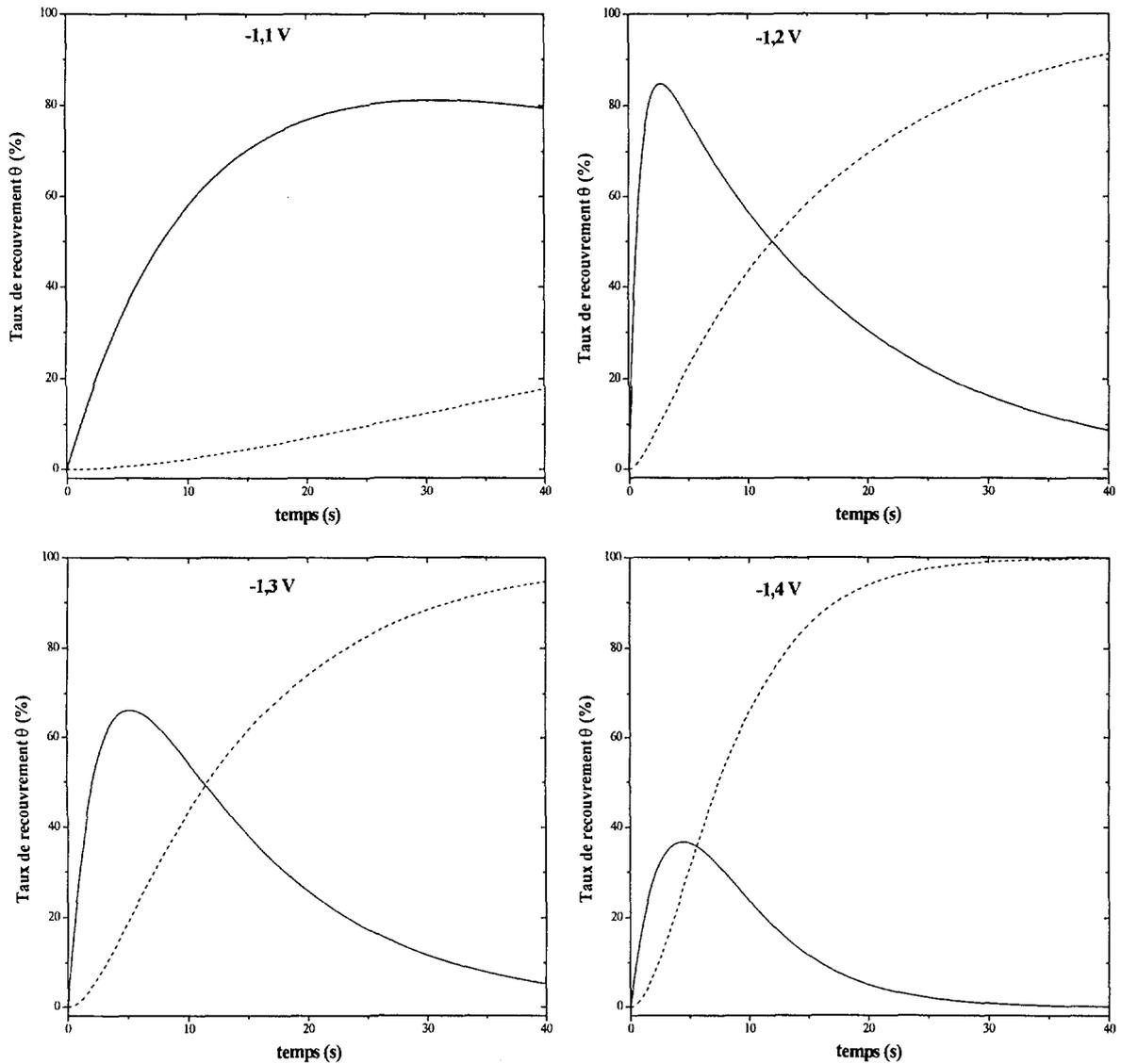


Figure III-24 : Taux de recouvrement entre - 1,1 V et - 1,4 V

$$(\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4} M, \text{--- } \theta'_1, \text{---} \theta'_2).$$

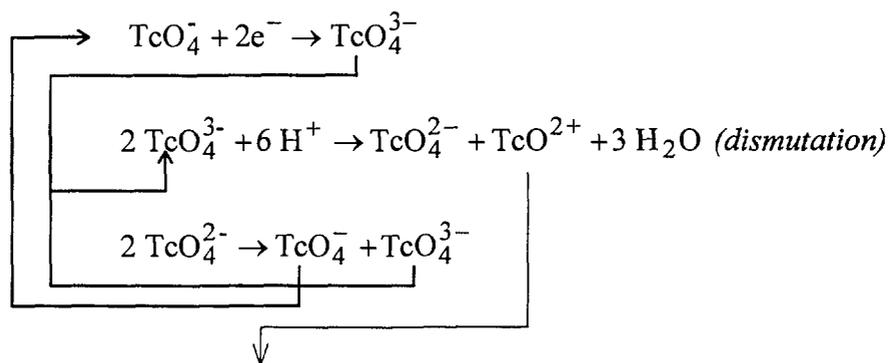
Le modèle mathématique considéré permet d'estimer les valeurs de capacités individuelles des états 1 et 2 recouvrant la surface de l'électrode. Leurs valeurs respectives sont $20,8 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $26,3 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le fait que la capacité Cd_1 soit constante signifie que la même espèce 1 s'adsorbe entre - 1,1 V et - 1,4 V. Cette conclusion est également valable pour l'espèce 2.

Il y a donc 2 espèces adsorbées dans ce domaine. Toutefois, l'espèce 2 prédomine aux temps longs.

III.4. Synthèse de l'étude électroanalytique

Dans la zone de réduction de Tc(VII) en Tc(III) (- 0,25 V ↔ - 0,55 V), les techniques polarographiques et voltampérométriques ont permis de mettre en évidence la présence d'intermédiaires au degré d'oxydation IV, V voire VI. Dans cette même zone, les mesures de capacité différentielle montrent un pic de réduction suivi d'un phénomène de forte adsorption jusqu'aux potentiels de - 0,4 V. Ainsi, la réduction de Tc(VII) en Tc(IV) suivrait le schéma réactionnel suivant :

- réduction et dismutation :



- hydrolyse-précipitation : $\text{TcO}^{2+} \rightarrow \text{TcO}(\text{OH})^+ \rightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TcO}_2, n\text{H}_2\text{O}$

Du fait de la consommation de 6 protons lors de la réduction, le pH au niveau de l'interface devient très élevé, favorisant l'hydrolyse de TcO^{2+} , comme l'indiquent Spitsyn et al. [SPI-76]. Aux potentiels inférieurs à - 0,4 V, la capacité réaugmente, traduisant un processus de désorption correspondant à la zone de potentiel de réduction de Tc(IV) en Tc(III) ($E_{1/2} = - 0,42$ V, en polarographie). Les variations de la capacité différentielle obtenues dans ce travail ne permettent pas de différencier un mécanisme de dissolution/réduction d'une pure dissolution rédox. Par ailleurs, l'augmentation de largeur du puits de capacité avec le temps pourrait refléter une compétition entre une réduction et une adsorption.

Dans la zone de réduction de Tc(III) en Tc(I) (- 0,7 V ↔ - 1 V), la réduction conduit probablement à la formation d'espèces non adsorbables, dont la structure et la charge ne modifient pas de façon significative la valeur de la capacité différentielle. Effectivement, la valeur de C_d est voisine de celle obtenue avec l'électrolyte support.

Aux potentiels inférieurs à - 1,1 V, C_d diminue à nouveau, caractérisant une nouvelle adsorption d'espèces sur la surface de mercure. La présence de pics catalytiques en polarographie, débutant à - 1,1 V, suggère la réduction des protons couplée à la formation de Tc(0). L'existence de technétium métal, probablement sous forme d'amalgame, semble confirmée par la diminution de la surtension d'hydrogène observée en présence de technétium (figures III-6 et III-7).

Les trois techniques utilisées pour étudier le comportement électrochimique du technétium sur mercure se sont donc avérées complémentaires et ont conduit à des résultats cohérents.

CHAPITRE IV

ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU TECHNÉTIUM SUR MACROÉLECTRODE

Les études bibliographique et expérimentale sur microélectrode (polarographie, voltampérométrie et mesure de capacité de double couche) ont montré la variété et la complexité des réactions électrochimiques impliquant le technétium.

Ainsi, les réductions de Tc(VII) en Tc(III) et Tc(III) en Tc(0) font intervenir plusieurs degrés d'oxydation intermédiaires, dont certains sont fortement sorbés sur le mercure. L'utilisation d'une électrode de grande surface, en permettant l'observation des variations macroscopiques des concentrations des espèces électroactives lors d'électrolyse à potentiel imposé, constitue une voie d'approche complémentaire dans l'étude du comportement électrochimique du technétium. En effet, l'enregistrement de l'intensité (ou l'utilisation d'un intégrateur), donnant accès à la quantité de charge, permet, en théorie, de déterminer le nombre d'électrons échangés (lors d'un transfert de charge) et donc, d'identifier les degrés d'oxydation impliqués dans les réactions électrochimiques étudiées.

Dans ce chapitre, nous décrivons les phénomènes observés lors d'électrolyses de Tc(VII) sur nappe de mercure, à différents potentiels compris entre - 0,1 V et - 1,4 V.

IV.1. Appareillage et conditions opératoires

La cellule de coulométrie, schématisée sur la figure A-2 (annexe 1), nous a été prêtée par Michel Carrier (INSTN, Saclay, France).

L'électrode de travail est une nappe de mercure de 4,9 cm² de surface ; l'électrode auxiliaire est un fil de platine introduit dans un pont électrolytique rempli de tampon acétique 0,1 M. L'électrode de référence est un fil d'argent introduit dans un pont électrolytique rempli d'une solution d'AgCl/KCl saturé.

Le générateur est un potentiostat Tacussel PJT 35-2 connecté aux trois électrodes et dont la sortie correspondant à l'intensité circulant entre l'électrode de travail et l'auxiliaire est reliée au système d'acquisition de l'ordinateur. L'intensité est mesurée toutes les 10 secondes durant l'expérience. Nous avons ensuite accès à la quantité de charge, par intégration.

Un volume de 10 mL de solution contenant Tc(VII), introduit dans la cellule, est agité et désaéré pendant 33 minutes. Dans les 3 dernières minutes, le mercure est introduit afin de

limiter la quantité de Tc(VII) spontanément adsorbé (la littérature mentionne en effet, l'existence de phénomènes de pré-réduction de Tc(VII) par simple contact avec le mercure) et de garantir une surface électroactive initiale reproductible. Lorsque le circuit est fermé, nous vérifions, avant chaque expérience que le potentiel aux électrodes est toujours voisin de la même valeur, soit + 0,230 V. Au cours de l'électrolyse, la solution est agitée, le ciel de cuve maintenu sous atmosphère inerte (N_2 saturé en eau) et le courant est enregistré. Des aliquotes de 50 μ L de solution sont prélevées périodiquement. La concentration de technétium en solution est déterminée par scintillation liquide.

Nos conditions expérimentales correspondent à un rapport surface d'électrode sur volume de solution A/V égal à $0,49 \text{ cm}^{-1}$.

Les électrolyses ont été réalisées sous sorbonne non fermée et non en boîte à gants, du fait de la nécessité d'effectuer de nombreux prélèvements et de les analyser dans un autre local. Cette contrainte, en raison des consignes de radioprotection, nous oblige à utiliser des concentrations de technétium inférieures à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. C'est pourquoi les macroélectrolyses ont été réalisées avec $C_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et $C_{Tc} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Nous avons choisi d'effectuer ces électrolyses aux potentiels : - 0,1 V, - 0,3 V, - 0,4 V, - 0,45 V, - 0,5 V, - 0,6 V, - 0,7 V et - 0,8 V correspondant au puits de capacité (§ III.3.2.), et - 1 V, - 1,2 V, - 1,3 V et - 1,4 V correspondant au domaine où le technétium métallique est attendu.

Rappelons que la méthode d'analyse par scintillation liquide des échantillons prélevés ne permet pas de caractériser la forme chimique du technétium. En revanche, elle permet de mettre en évidence toute variation de la concentration en solution de l'élément radioactif étudié.

IV.2. Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous décrirons les variations de la concentration de technétium en solution (C_{Tc}) en fonction de la durée d'électrolyse. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux variations de l'intensité.

IV.2.1. Variation de la concentration de technétium en solution

Les figures IV-1 à IV-3 présentent les variations de la concentration C_{Tc} pour différents potentiels imposés, correspondant à une concentration initiale $\mathcal{C}_{Tc} = 4,6.10^{-5}$. Les variations de C_{Tc} pour $\mathcal{C}_{Tc} = 2.10^{-4}$ M sont reportées sur la figure A-11 (annexe 5) et présentent les mêmes caractéristiques. Les figures IV-1 à IV-3 mettent en évidence une très nette différence dans l'allure des variations de la concentration C_{Tc} en fonction du temps suivant le potentiel imposé.

Lors des électrolyses à -0,1 V et à -0,3 V, aucune variation de C_{Tc} n'est observée (figure III-1). En revanche, aux potentiels inférieurs à -0,3 V apparaissent des variations significatives de la concentration de technétium en solution. A -0,4 V s'observe une décroissance exponentielle de C_{Tc} , alors qu'à -0,45 V, cette décroissance est précédée d'une variation linéaire de C_{Tc} en fonction du temps sur plus d'une vingtaine de minutes.

La forme des courbes obtenues à -0,5 V et -0,6 V se caractérise par l'existence d'un minimum de C_{Tc} , et donc d'une quantité maximale de technétium sur la surface du mercure. La concentration de technétium en solution augmente après 50 minutes et 30 minutes pour les potentiels -0,5 V et -0,6 V respectivement. A ce potentiel ($E = -0,6$ V), l'énergie fournie au système permet donc de réduire l'espèce adsorbée.

Entre -1 et -1,2 V, les variations de C_{Tc} en solution sont moins marquées mais ne font pas apparaître de rupture dans la vitesse de disparition du technétium en solution. En revanche, aux potentiels plus négatifs (-1,3 et -1,4 V), on observe un changement après environ 30 minutes d'électrolyse. Après une diminution rapide de C_{Tc} (sur trente minutes), la variation relative de concentration de technétium restant en solution, sur 150 minutes d'électrolyse est de l'ordre de 22 % à -1,3 V et 54 % à -1,4 V alors que pour les 30 premières minutes, elle est de 39 % à -1,3 V et 64 % à -1,4 V. Il apparaît ainsi que la formation de l'espèce sorbée, générée à ce potentiel, est plus rapide dans les 30 premières minutes.

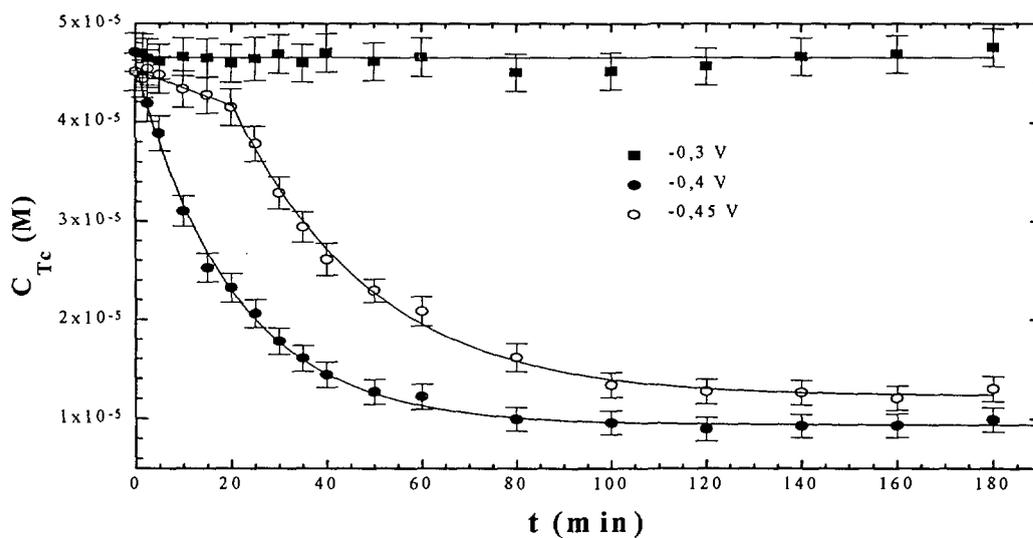


Figure IV-1 : Variation de C_{Tc} entre - 0,3 V et - 0,45 V ($\mathcal{E}_{Tc} = 4,6.10^5 M$)

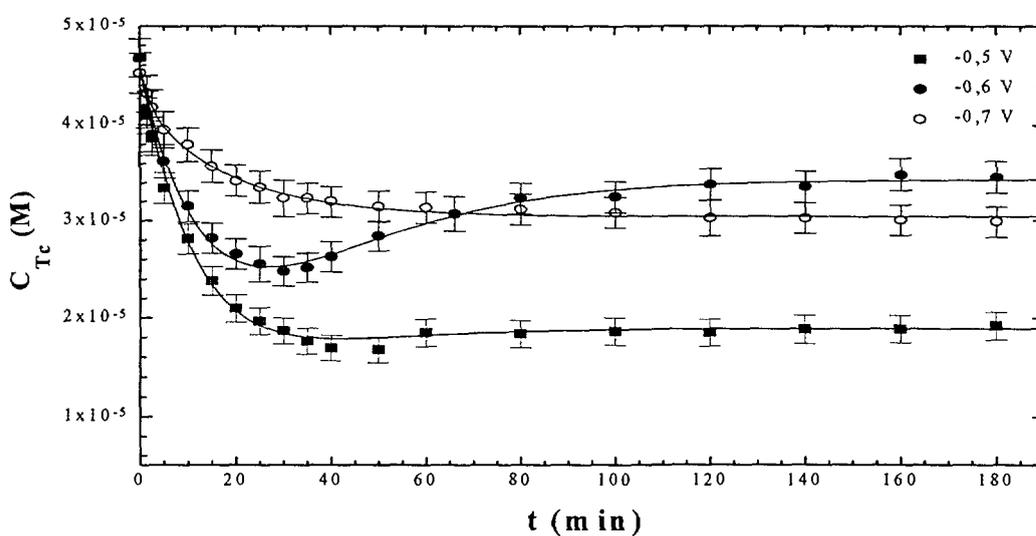


Figure IV-2 : Variation de C_{Tc} entre - 0,5 V et - 0,7 V ($\mathcal{E}_{Tc} = 4,6.10^5 M$)

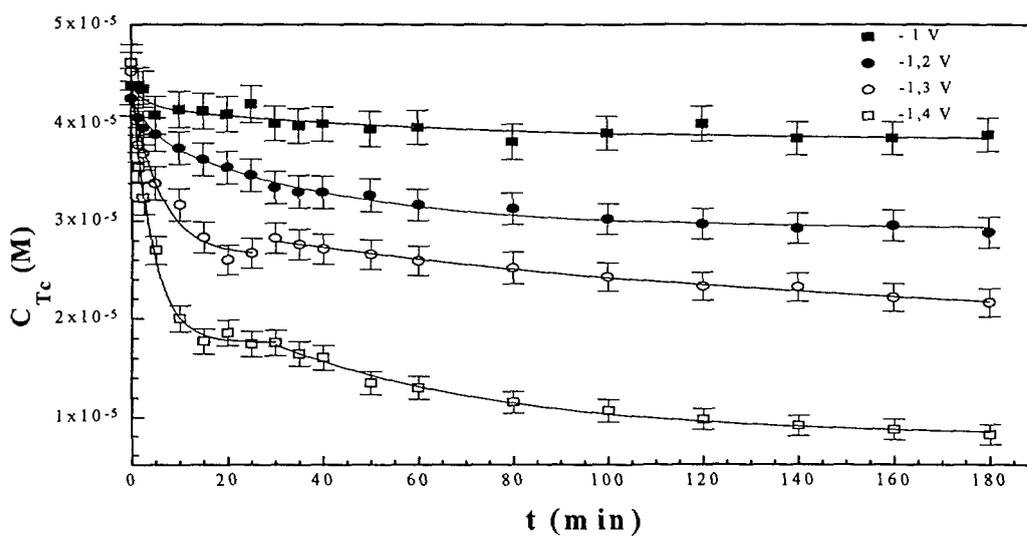


Figure IV-3: Variation de C_{Tc} entre - 1 V et - 1,4 V ($\mathcal{E}_{Tc} = 4,6.10^5 M$)

Ce phénomène peut être expliqué par une saturation de la surface de l'électrode par l'espèce réduite. La cinétique, plus lente observée aux temps supérieurs à 30 minutes, pourrait être attribuée à la diffusion du technétium métallique dans le mercure.

Ainsi la morphologie des courbes $C_{Tc} = f(t)$ dépend considérablement du potentiel imposé. Compte tenu des résultats issus de l'étude électroanalytique, l'observation de cette évolution confirme l'existence de 2 zones de forte adsorption (à -0,4 et -1,4 V), correspondant à une importante diminution de la quantité de technétium restant en solution : environ 80 % du technétium a en effet disparu de la solution en fin d'électrolyse.

Nous avons représenté sur la figure IV-4, les variations de C_{Tc} en fonction du potentiel imposé, pour des temps d'électrolyse de 30 et 180 minutes. Le profil de la courbe ainsi obtenu fait apparaître deux zones de forte adsorption entre -0,3 V et -0,5 V, ainsi qu'au delà de -1,1 V, confirmant ainsi les résultats déduits des variations de capacité différentielle (figure III-17).

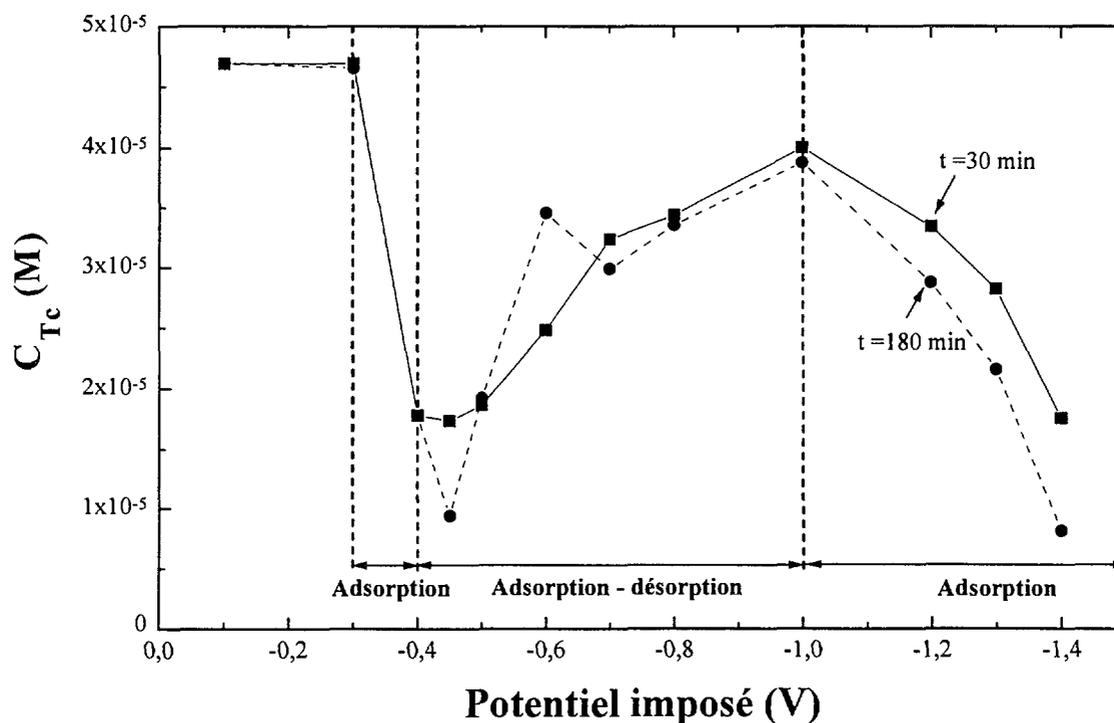


Figure IV- 4 : Variation de C_{Tc} en fonction du potentiel d'électrolyse.

IV.2.2. Variations du courant

Les variations du courant observées lors de l'imposition des différents potentiels mettent en évidence une réduction électrochimique complexe. Quatre exemples de courbes sont illustrés sur la figure IV-5 correspondant à des polarisations de -0,3, -0,45, -1 et -1,3 V. Toutes les courbes se caractérisent par la présence d'un pic de courant suivi d'une variation quasi-exponentielle classique. Ce phénomène n'est pas un artefact et se produit de façon plus ou moins marquée, quel que soit le potentiel imposé, et pour les deux concentrations étudiées.

En effet, dans le cas où le processus de réduction correspond à un phénomène classique, tel que $M^x + ne^- \rightarrow M^{x-n}$, la variation du courant durant l'électrolyse, est de la forme d'une exponentielle décroissante. Précisons que cette forme inhabituelle des courbes intensité-temps a déjà été observée mais reste inexpliquée [MIL-82]. Dans ces conditions, l'intégration des courbes $i = f(t)$ en vue de déterminer la quantité de charge et donc d'accéder au nombre d'électrons échangés, est problématique.

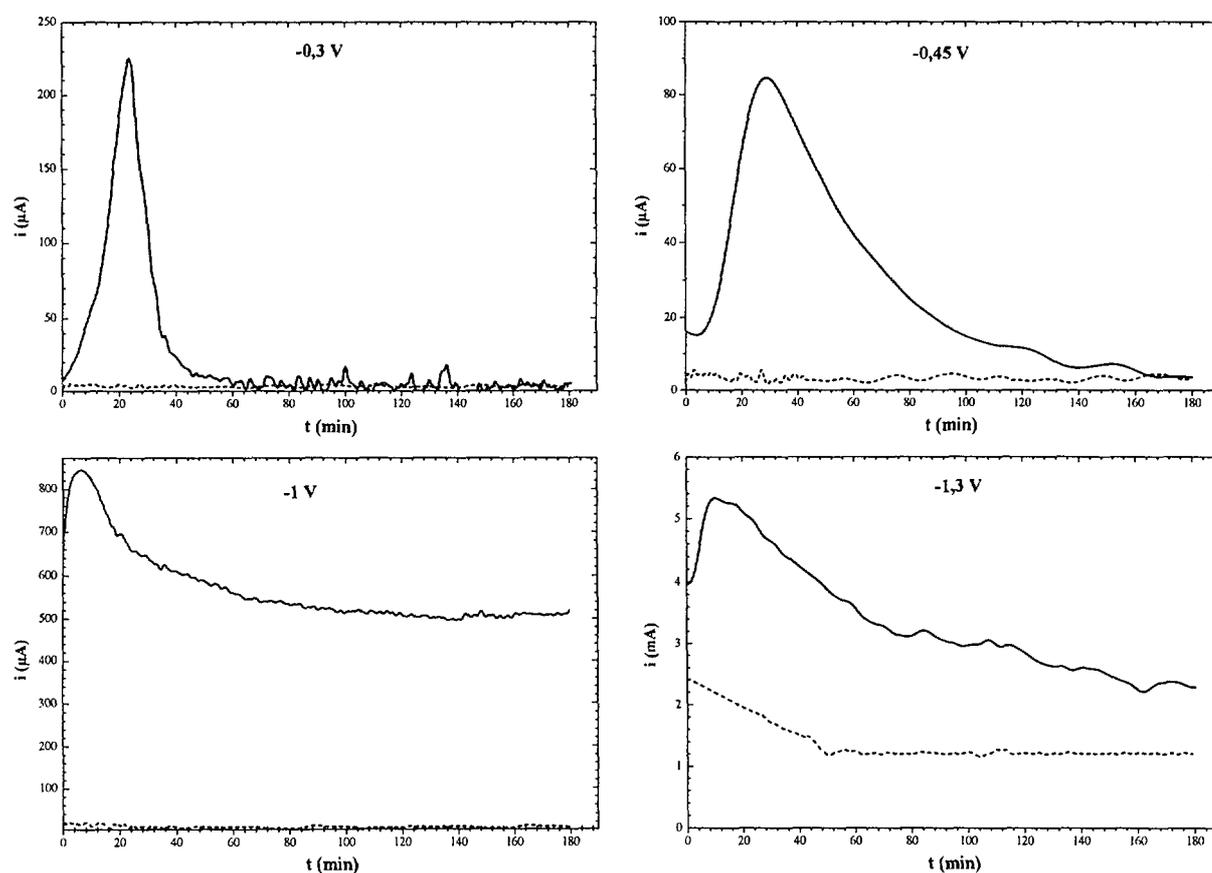


Figure IV- 5 : Variations du courant d'électrolyse en fonction du temps

(— $C_{Tc} = 4,6.10^{-5} M$, tampon acétique 0,1 M)

L'application de la loi classique :

$$Q = n F N \quad (\text{IV.1})$$

où F désigne la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$),

n le nombre d'électrons échangés,

N le nombre de moles transformées de l'espèce électroactive,

est en effet limitée à des systèmes rédox simples, de stoechiométrie connue, et associée à un rendement électrochimique de 100 %.

Le tableau IV-1 regroupe les quantités de charge théoriques associées à la transformation totale de Tc(VII) en différents degrés d'oxydation. Dans le tableau IV-2 sont reportées les valeurs expérimentales des quantités de charge déterminées par intégration des variations de l'intensité en fonction du temps et corrigées de la contribution de l'électrolyte support.

Réduction	Quantité de charge théorique (C)	Nombre d'électrons échangés
Tc(VII) \rightarrow Tc(IV)	0,133	3
Tc(VII) \rightarrow Tc(III)	0,178	4
Tc(VII) \rightarrow Tc(I)	0,266	6
Tc(VII) \rightarrow Tc(0)	0,311	7

Tableau IV- 1 : Quantité de charge théorique

$E_{\text{imposé}}$ (V/Ag/AgCl sat)	C_{Tc} final (M)	Quantité ^a de Tc dans ou sur la phase mercure (%)	Quantité de charge expérimentale (C)	« Nombre d'électrons » échangés
-0,1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0	0	0
-0,3	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0	0,208	N.D.
-0,4	$9,4 \cdot 10^{-6}$	80,1	0,193	5,5
-0,45	$9,2 \cdot 10^{-6}$	71,1	0,212	6,0
-0,5	$1,9 \cdot 10^{-5}$	60,1	0,267	10,2
-0,6	$3,4 \cdot 10^{-5}$	26,8	0,285	24,6
-0,7	$3,0 \cdot 10^{-5}$	33,3	0,492	31,9
-0,8	$3,3 \cdot 10^{-5}$	26,1	0,537	42,8
-1,0	$3,8 \cdot 10^{-5}$	12,5	0,633	82,0
-1,2	$2,9 \cdot 10^{-5}$	31,4	9,378	571,7
-1,3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	56,9	9,459	350,1
-1,4	$7,9 \cdot 10^{-6}$	82,5	N.D.	N.D.

Tableau IV- 2 : Bilans de coulométrie ($C_{\text{Tc}} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) (Durée d'électrolyse : 3 heures)

^a D'après le dosage en solution du technétium par scintillation liquide

Compte tenu de la difficulté à mettre en oeuvre expérimentalement des électrolyses quantitatives assurant la transformation de 100 % de la quantité de Tc(VII) introduite initialement, l'évaluation du nombre d'électrons échangés a été effectué en appliquant la relation :

$$Q = n F \Delta N \quad (\text{IV.2})$$

où ΔN est le nombre de moles effectivement transformées.

Cette méthode est évidemment discutable car elle suppose d'une part, que le technétium restant en solution est sous la forme Tc(VII) et, d'autre part, que pour chaque potentiel, la réaction électrochimique ne conduit qu'à un seul degré d'oxydation. Néanmoins, les valeurs de n ainsi obtenues peuvent être comparées à celles du tableau IV-1. D'après les tableaux IV-1 et IV-2, il apparaît clairement que les hypothèses formulées pour le calcul de n sont fausses :

- à - 0,3 V, aucune variation de la concentration de technétium en solution n'est détectée, alors qu'une quantité de charge a circulé dans la cellule, à la différence de ce qui est observé à - 0,1 V. De plus, cette quantité de charge (0,208 C) est supérieure à celle attendue pour un transfert de 2, 3 et même 4 électrons.
- aux potentiels inférieurs à - 0,4 V, les quantités de charge déterminées sont toutes nettement supérieures aux valeurs associées à des réductions de Tc(VII), conduisant à un seul degré d'oxydation. Les valeurs des nombres d'électrons échangés ne peuvent pas être exploitées pour l'identification des degrés d'oxydation. Pour les électrolyses réalisées entre - 0,3 V et - 1 V, l'obtention d'une quantité de charge expérimentale de l'ordre de 2 à 3 fois supérieure aux valeurs du tableau IV-1, pourrait refléter l'existence de réactions de dismutation impliquant les espèces Tc(V) et Tc(VI), faussant par là-même le bilan de charge. Les différentes réactions de dismutation conduisent à la formation de nouvelles espèces de Tc(VII) qui tendent à se réduire pour reformer du Tc(V). Par contre, aux potentiels inférieurs à - 1 V, la formation de Tc(0) apparaît couplée à la réduction du solvant (protons, eau).

IV.3. Discussion

L'étude sur macroélectrode a mis en évidence deux zones de potentiel dans lesquelles la plus grande partie du technétium initialement en solution, se retrouve adsorbé sur la nappe de mercure après 3 heures d'électrolyse. Afin d'interpréter les phénomènes observés, nous nous proposons de discuter les résultats relatifs à chacune des deux zones, correspondant à la réduction respectivement de Tc(VII) en Tc(III) (avec Tc(V) et Tc(IV) comme intermédiaires), et de Tc(III) en Tc(0). En effet, la présence de Tc(V) dans le mécanisme de réduction du pertechnétate a été démontré dans le chapitre III.

Au préalable, il est nécessaire de rappeler que, quel que soit le potentiel imposé, il est vraisemblable qu'un processus de pré-réduction de Tc(VII) sur mercure se produit pendant les 3 minutes de contact entre le mercure et la solution acétique contenant Tc(VII), s'accompagnant d'une dissolution oxydante du mercure. Etant donné que toutes les

expériences de coulométrie ont été effectuées dans les mêmes conditions, les conséquences de cette pré-réduction sont identiques, ce qui signifie que le degré d'avancement de tout processus d'adsorption pouvant impliquer une passivation partielle de la surface est le même avant chaque électrolyse.

IV.3.1. Electrolyse entre - 0,3 et - 0,7 V : réduction de Tc(VII) en Tc(III)

IV.3.1.1. Variations de C_{Tc}

La réduction de Tc(VII) en Tc(III), impliquant le transfert de 4 électrons entre deux espèces de structure très différente, fait nécessairement intervenir plusieurs étapes intermédiaires. De plus, l'échelle de temps inhérente aux expériences de coulométrie, peut permettre le déroulement de certaines réactions (dismutation, réactions surfaciques...) trop lentes pour être observées à l'aide des techniques polarographiques et voltampérométriques. Or ces réactions peuvent « fausser » le bilan de charge.

En effet, considérons les macroélectrolyses réalisées à - 0,3, - 0,4 et - 0,45 V. La quantité de charge est identique et d'après les résultats de l'étude électroanalytique, cette zone de potentiel est associée à la réduction de Tc(VII) en Tc(III). Mais les variations de la concentration de technétium en solution indiquent qu'environ 80 % du technétium initial se retrouve sorbé sur le mercure lorsque les potentiels appliqués sont - 0,4 et - 0,45 V, alors qu'à - 0,3 V, pour une même quantité de charge injectée, le technétium reste sous une forme soluble.

Expérimentalement, toutes les coulométries réalisées à des potentiels compris entre - 0,4 et - 0,7 V ont conduit à l'observation d'un dépôt noir à la surface de l'électrode. Ainsi, pour des potentiels inférieurs à - 0,4 V, la surface électroactive varie tout au long de l'expérience ce qui peut expliquer des nombres d'électrons échangés importants (théorie d'Avrami) ^[BAR-83]. La littérature mentionne l'existence de différentes espèces de Tc(III) en solution aqueuse, plus ou moins hydrolysées mais elle ne fait pas référence à l'existence d'espèces insolubles. En revanche, notre étude bibliographique (§ I.2.4.) a mis en évidence

des formes insolubles impliquant Tc(IV) : $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$ voire $\text{Tc}(\text{OH})_4$ instables en présence d'oxydant. Ainsi, la quantité de charge ayant circulée dans la cellule lors de l'électrolyse à - 0,5 V (0,267 C) est supérieure à la valeur théorique de 0,174 C (tableaux IV-1 et IV-2), ce qui signifierait que le pertechnétate est réduit en Tc(I). Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu lors de l'étude sur microélectrode. En effet, aux potentiels supérieurs à - 0,8 V, Tc(VII) ne peut être réduit qu'en Tc(III). Cette observation montre que les nombres d'électrons échangés sont excédentaires dès - 0,3 V. Il est fort probable que les réactions de dismutation interviennent dans le mécanisme de réduction de Tc(VII) en Tc(III).

De telles électrolyses, à défaut de permettre une détermination sans ambiguïté du nombre d'électrons échangés, peuvent constituer un moyen de séparer le technétium de solutions aqueuses, et donc éventuellement de l'isoler vis-à-vis d'autres éléments. Aussi, dans un premier temps, nous avons tenté d'évaluer la constante cinétique de formation du dépôt noir dans nos conditions expérimentales, à partir des variations de concentrations de technétium en solution, à - 0,4, - 0,5, - 0,6 et - 0,7 V.

A cet effet, nous avons appliqué les lois de la cinétique formelle en schématisant l'évolution $\text{Tc}(\text{VII}) - \text{Tc}(\text{IV})_s - \text{Tc}(\text{IV})_{\text{aq}}$ ou $\text{Tc}(\text{III})_{\text{aq}}$ par :



où A est TcO_4^- ;

B une espèce insoluble ;

C une espèce produite à partir de B

k_1 , k_2 et k_3 les constantes de vitesses.

Par ailleurs, la concentration de technétium en solution déterminée par scintillation liquide impose les conditions suivantes :

$$\text{à } t = 0 : C_{\text{Tc}} = C_{A_0}$$

$$\text{à } t : C_{\text{Tc}} = C_A + C_C$$

La résolution du système d'équations différentielles rendant compte de la vitesse de formation et de disparition de l'espèce insoluble, est détaillée en annexe 3. L'ajustement de nos valeurs expérimentales avec ce modèle a permis d'estimer les valeurs de k_1 , k_2 et k_3

(tableau IV-3) pour 4 potentiels d'électrolyse. Les courbes d'ajustement correspondantes sont illustrées sur les figures IV-1 et IV-2.

$E_{\text{imposé}}$ (V/Ag/AgCl sat)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_3 (min^{-1})	χ^2
-0,4	$(4,93 \pm 0,42) 10^{-2}$	$(7,35 \pm 1,11) 10^{-1}$	$2,86 \pm 1,11$	$8,42 10^{-4}$
-0,5	$(6,02 \pm 0,30) 10^{-2}$	$(2,83 \pm 0,36) 10^{-2}$	$(4,04 \pm 0,56) 10^{-2}$	$9,03 10^{-4}$
-0,6	$(3,71 \pm 0,22) 10^{-2}$	$(1,26 \pm 0,30) 10^{-2}$	$(5,02 \pm 0,80) 10^{-2}$	$9,1 10^{-4}$
-0,7	$(5,35 \pm 0,25) 10^{-2}$	$(3,25 \pm 0,23) 10^{-1}$	$(1,66 \pm 0,28) 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV- 3 : Constantes de vitesse de formation et de disparition du dépôt noir

Précisons que ces valeurs ne sont qu'un outil permettant d'estimer une vitesse de « confinement » du technétium sur le mercure (ou à la surface), et par conséquent d'estimer son élimination d'une phase aqueuse : elles ne reflètent en aucun cas la réalité des processus à l'électrode mais indiquent seulement que le modèle choisi pour ajuster les points expérimentaux est bien adapté.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la stabilité du film noir électrodéposé.

IV.3.1.2. Stabilité du film de technétium électrodéposé

Après 3 heures d'électrolyse à -0,45 V, nous avons enregistré les variations de potentiel de l'électrode de mercure au cours du temps, en circuit ouvert, sans agiter la solution mais en maintenant le ciel de cuve sous atmosphère inerte. La figure IV-6 présente les variations observées pour des concentrations initiales de Tc(VII) de $2 \cdot 10^{-4}$ et $4,6 \cdot 10^{-5}$ M. Dès l'arrêt de l'imposition du potentiel de -0,45 V, le potentiel de l'électrode de mercure (recouverte du dépôt noir), augmente et tend vers la valeur du potentiel initial d'autant plus rapidement que la concentration de technétium initialement introduit est élevée. L'expérience réalisée en milieu acétique seul, indique un retour au potentiel d'équilibre au bout d'une minute.

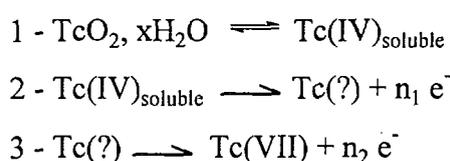
La valeur initiale de 0,23 V n'est toutefois pas atteinte après 500 minutes et les concentrations de technétium en solution sont de $1,16 \cdot 10^{-4}$ M et $4,51 \cdot 10^{-5}$ M, pour des concentrations initiales respectives de $2 \cdot 10^{-4}$ M et $4,6 \cdot 10^{-5}$ M. Dans les deux cas, les courbes présentant l'allure d'une courbe de titrage, possèdent par 2 points d'inflexion, dont les caractéristiques, déterminées à l'aide des dérivées secondes, sont regroupées dans le tableau IV-4. Le temps d'obtention du premier point d'inflexion est d'autant plus long que la quantité de technétium sur la surface de mercure est importante.

Les variations des potentiels observés lorsque $\mathcal{C}_{Tc} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ M font apparaître un «plateau» à -0,28 V, qui est difficilement décelable lorsque $\mathcal{C}_{Tc} = 2 \cdot 10^{-4}$ M. Le potentiel correspondant au premier point d'inflexion dépend donc de la concentration initiale de technétium. Les courbes obtenues à $2 \cdot 10^{-4}$ M et à $4,6 \cdot 10^{-5}$ M diffèrent, montrant ainsi la possibilité d'une interaction entre les espèces situées à la surface de l'électrode et celles situées au sein de la solution.

Les temps d'obtention du potentiel « d'équilibre » reportés sur le tableau IV-4 sont différents suivant la concentration étudiée. Ces variations indiquent qu'une espèce présente au sein de la solution influe sur la désorption. Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la concentration de pertechnétate modifie peu le premier équilibre mais le second se trouve décalé dans le temps. Le déplacement du second équilibre pourrait caractériser l'oxydation d'une espèce réduite du technétium en TcO_4^- .

Cette observation suggère que la solubilisation de Tc(IV) adsorbé sur mercure est couplée à une oxydation par les ions pertechnétates en solution ou par l'oxygène résiduel [LIE-87].

Dans l'hypothèse où le dépôt noir est une forme plus ou moins hydratée de TcO_2 , les variations de potentiel observées sur la figure IV-6 pourraient être associées à une solubilisation de cette espèce sans changement de degré d'oxydation, puis à l'oxydation en plusieurs étapes de l'espèce solubilisée TcO_4^- . Le mécanisme de redissolution du film noir pourrait s'écrire :



Ce mécanisme est à rapprocher de celui proposé par Lieser et al. [LIE-87] sur la dissolution de TcO_2 anhydre cristallisé (§ I.2.4.2).

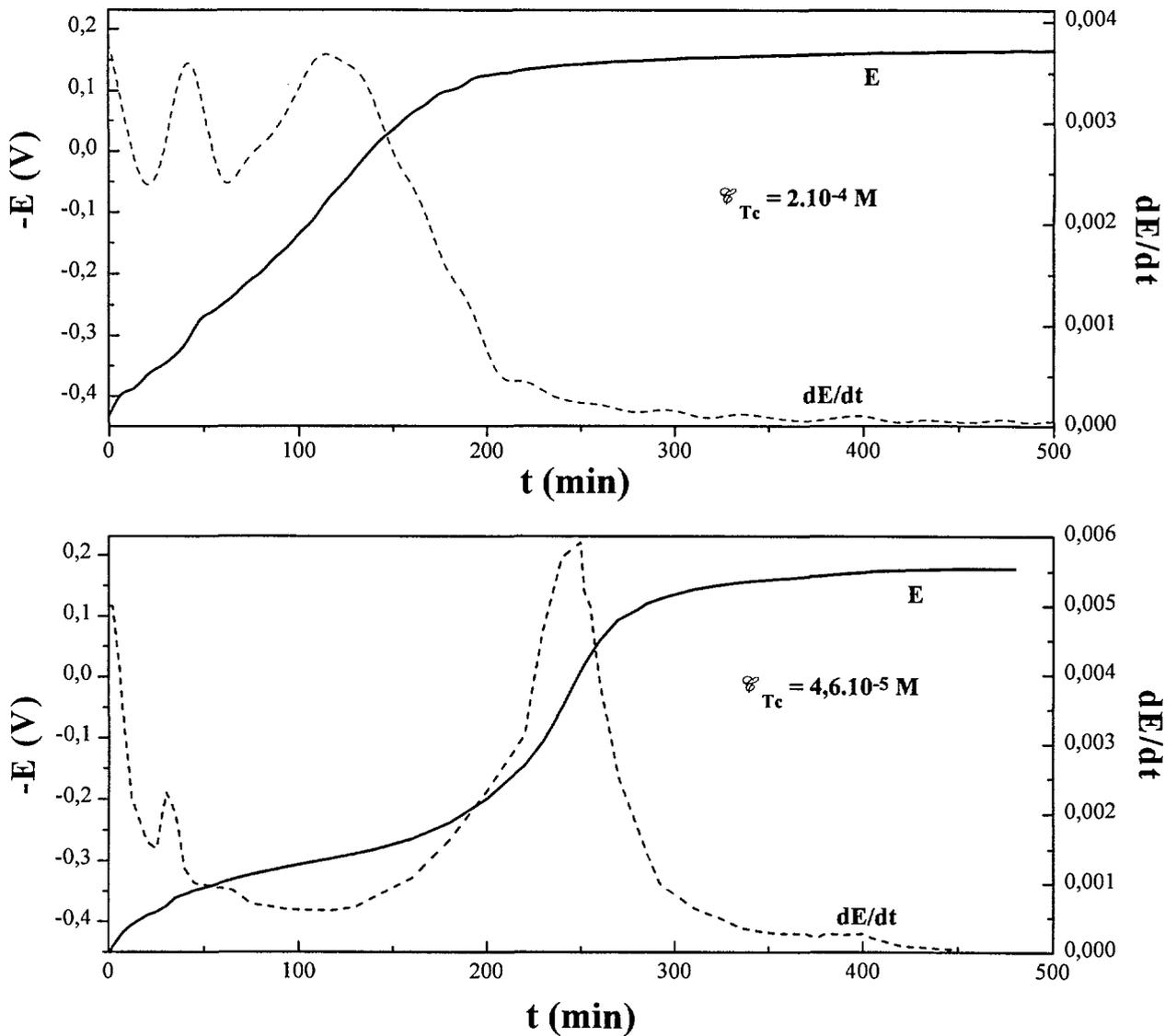


Figure IV- 6 : Potentiel d'électrode après 3 h de coulométrie à - 0,45 V ($A = 4,9 \text{ cm}^2$)

C_{Tc} initiale (M)	C_{Tc} finale (M)	E inflexion (V)	Temps du point d'inflexion (min)
2.10^{-4} M	$3,1.10^{-6}$	-0,305 -0,082	40 115
$4,6.10^{-5}$ M	$9,2.10^{-6}$	-0,375 -0,021	30 245

Tableau IV- 4 : Variations du potentiel d'électrode après 3 h d'électrolyse à - 0,45 V

IV.3.2. Electrolyse à des potentiels inférieurs à - 1 V

Pour des potentiels inférieurs à - 1 V et en considérant les résultats obtenus sur microélectrode, le modèle décrit par la réaction (IV-3), ne peut pas schématiser le mécanisme de réduction de Tc(III) en Tc(0). En effet, lorsque le potentiel imposé atteint - 1,3 V et - 1,4 V, les variations de C_{Tc} diffèrent de celles obtenues pour des potentiels précédents. Elles semblent être de forme exponentielle décroissant caractéristique du mécanisme classique :



où D, espèce soluble ;
E, espèce insoluble ;
 k_1 , vitesse de la réaction.

Lorsque le potentiel imposé est égal à - 1,3 V, un dégagement gazeux intense se produit dès le début de l'électrolyse pendant plus d'une trentaine de minutes. Ce dégagement n'apparaît que pour des temps supérieurs à 30 minutes lorsque la nappe de mercure est polarisée à - 1,4 V. Il est donc nécessaire de déterminer les constantes de vitesse : avant ($k_{1'}$) et après 30 minutes ($k_{1''}$), comme l'indiquent les courbes obtenues à - 1,3 V et - 1,4 V (figure IV-3). Nous avons reporté dans le tableau IV-5 les valeurs de ces constantes pour les deux potentiels.

$E_{\text{imposé}}$ (V/Ag/AgCl sat)	$k_{1'}$ (min^{-1}) $t < 30 \text{ min}$	$k_{1''}$ (min^{-1}) $t > 30 \text{ min}$
-1,3	$(1,67 \pm 0,47) 10^{-1}$	$(7,58 \pm 1,71) 10^{-3}$
-1,4	$(2,44 \pm 0,21) 10^{-1}$	$(1,96 \pm 0,25) 10^{-2}$

Tableau IV- 5 : Constantes de vitesse de disparition du technétium en solution lors d'électrolyses à - 1,3 V et - 1,4 V

Le changement de cinétique correspond à la zone de potentiel dans laquelle les courbes de la capacité différentielle se caractérisent par une « bosse » (§ III.3.2.). Il confirme l'hypothèse d'un réarrangement de la double couche. De plus, les deux cinétiques de première

ordre obtenues suggèrent que la réduction du technétium en $Tc(0)$ débute sur une surface d'électrode de mercure jusqu'à saturation de celle-ci et se termine sur une surface modifiée par le dépôt de $Tc(0)$. Le phénomène de dégagement gazeux observé entre - 1,3 V et - 1,4 V et un nombre d'électrons échangés de l'ordre de plusieurs centaines, laisse envisager une réaction catalytique. Il est donc probable que la présence de technétium métal à la surface de l'électrode permet de réduire la surtension d'hydrogène et donc de réduire les protons de la solution.

IV.3.3. Interprétation des courbes intensité - temps

Les variations de l'intensité au cours de l'électrolyse se caractérisent par la présence d'un pic, correspondant à une intensité i_{max} , quel que soit le potentiel imposé et pour les deux concentrations de technétium étudiées. Un profil de courbe, tout à fait similaire a déjà été observé par Miller et al. ^[MIL-82]. Lors d'électrolyses de TcO_4^- en milieu tripolyphosphate, les variations du courant en fonction du temps ne sont pas de la forme exponentielle décroissante classique mais présentent un maximum. Les auteurs suggèrent la formation d'un film à la surface de l'électrode inhibant toute réaction chimique et électrochimique, qui serait détruit au cours de l'électrolyse.

La forme ainsi que la position dans le temps du pic observé sur la figure IV-5, pourrait refléter un défaut d'espèces réactionnelles, ou (et) la formation d'espèces adsorbées modifiant la surface de la nappe. De façon plus précise, nous avons représenté sur la figure IV-7, les variations du temps d'obtention de i_{max} en fonction du potentiel d'électrolyse. Cette représentation fait apparaître 3 domaines : $E \geq - 0,4 \text{ V}$, $- 0,4 \text{ V} > E > - 1 \text{ V}$ et $E < - 1,2 \text{ V}$; dans lesquels les variations observées sont linéaires.

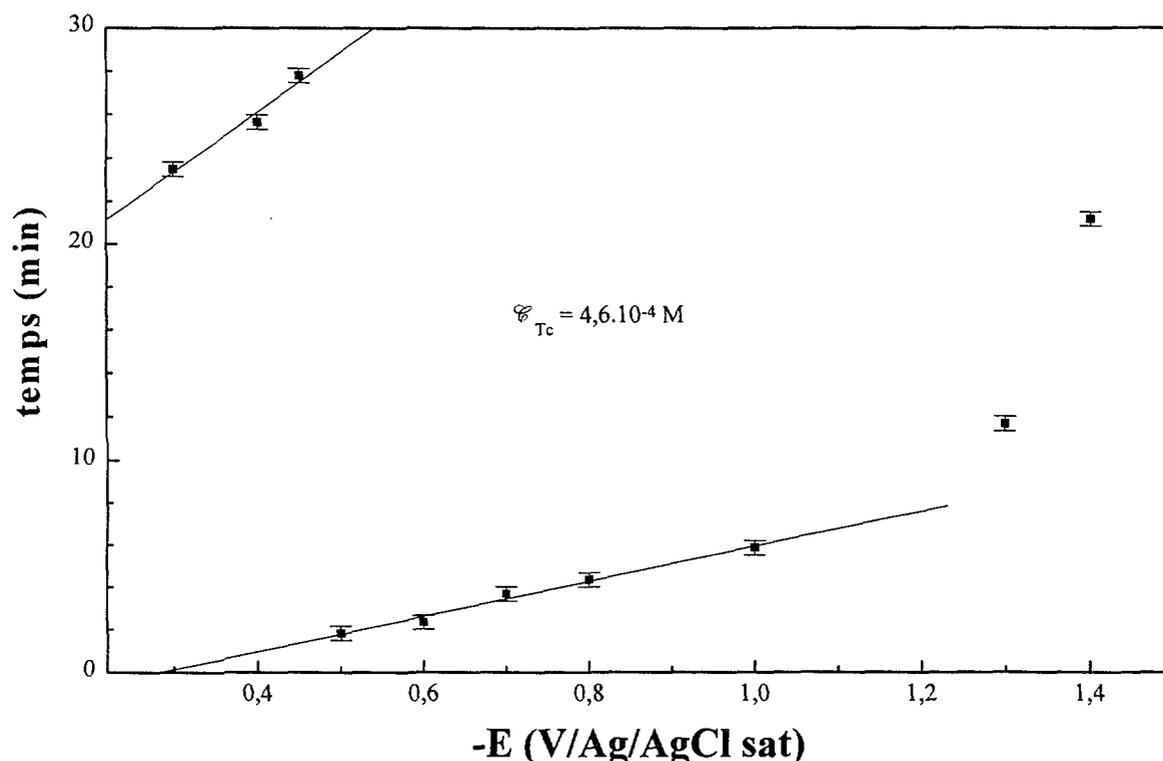


Figure IV- 7 : Evolution du sommet du pic d'intensité observé lors de macroélectrolyses de Tc(VII)

Compte tenu de l'électrolyte support utilisé, le retard à l'observation d'une décroissance exponentielle de l'intensité peut être attribué à un défaut en protons au voisinage de la surface de l'électrode. En effet, le pH de la solution acétique conduit à une concentration de protons libres de $2,5 \cdot 10^{-5} M$. La quantité de protons ainsi disponible inhiberait la réduction des ions pertechnétate.

La diminution de la concentration en technétium de la solution conduit à une autre hypothèse beaucoup plus probable. En effet, l'augmentation de l'intensité peut s'expliquer par la théorie de la germination (croissance de germes bidimensionnels) ^[BOC-93]. Considérons des germes de dépôt répartis à la surface de l'électrode : le front de croissance de ces germes augmente régulièrement au cours de l'électrolyse jusqu'au moment où leur périphérie se rejoint, conduisant à une surface des germes supérieure à celle de l'électrode. A partir de ce moment, la surface totale des germes diminue exponentiellement jusqu'à une valeur limite correspondant à la surface de l'électrode. Cette théorie considérant une variation de surface électroactive pourrait expliquer les variations d'intensité observées (théorie d'Avrami).

La présence visible d'un dépôt noir aux potentiels compris entre - 0,4 V et - 0,7 V et d'un autre dépôt à partir de - 1,1 V corrobore cette théorie.

Cependant, il est vraisemblable que le phénomène surfacique soit également lié au déficit de protons à l'interface.

IV.4. Synthèse des études électrochimiques sur micro- et macroélectrode

L'étude du comportement électrochimique du technétium en milieu tampon acétique, sur micro- et macroélectrode de mercure, objets respectivement des chapitres III et IV, a clairement mis en évidence deux zones de potentiel dans lesquelles des espèces issues de la réduction de Tc(VII) sont fortement adsorbées.

Dans la zone - 0,3 V \leftrightarrow - 0,8 V, la réduction de TcO_4^- en Tc(III) fait intervenir au moins un intermédiaire : Tc(IV), fortement sorbé sur mercure. Cette espèce est à l'origine du puits de capacité observé entre - 0,35 V et - 0,6 V (figure III-15) et au pourcentage élevé de technétium (~80 %) sorbé sur la nappe de mercure après 3 heures d'électrolyse à - 0,4 V et - 0,45 V (tableau IV-1). Compte tenu des données bibliographiques, cet intermédiaire, observé sous forme de dépôt noir en coulométrie, serait une forme hydratée de TcO_2 , probablement $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rappelons que cette espèce résulte d'équilibres successifs d'hydrolyse et est instable en présence de tout agent oxydant. Nos expériences de coulométrie ont confirmé cette instabilité : le dépôt noir, formé après 3 heures d'électrolyse à - 0,45 V, disparaît progressivement et le potentiel d'électrode tend vers la valeur initiale (avant électrolyse). De plus, les voltampérogrammes obtenus, après avoir prépolarisé l'électrode, montrent des intensités 1000 fois supérieures à celles obtenues sans prépolarisation confirmant la présence d'une espèce adsorbée à des potentiels compris entre - 0,3 V et - 0,5 V (figure IV-8).

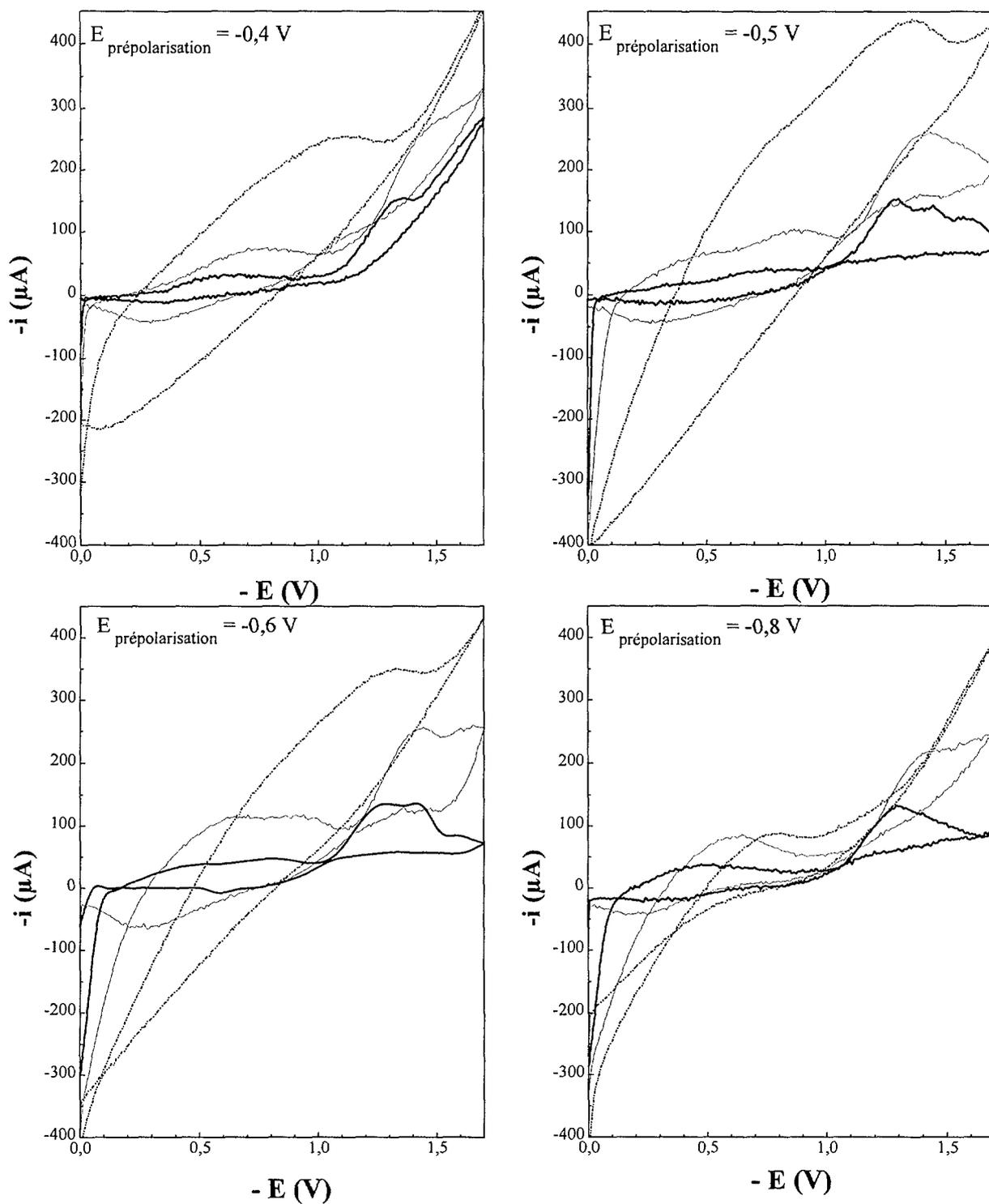


Figure IV- 8 : Voltampérogrammes avec prépolarisation (temps de prépolarisation = 20 s, $C_{Tc} = 10^{-4} M$, — $0,25 V.s^{-1}$, --- $1 V.s^{-1}$, $10 V.s^{-1}$)

En revanche, le dédoublement de la vague $Tc(VII) \rightarrow Tc(III)$ en fonction du temps, observé en polarographie tridimensionnelle, n'a pas été formellement attribué à un

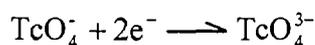
intermédiaire impliquant Tc(IV). En effet, si l'augmentation du temps de mesure peut favoriser des phénomènes d'hydrolyse de Tc(IV), des réactions de dismutation faisant intervenir Tc(V) ou Tc(VI) peuvent également se dérouler. Néanmoins, l'évolution de la capacité différentielle, a montré que la profondeur du puits augmente avec ce paramètre. De plus, les pentes issues de l'analyse logarithmique, indiquent que la réduction de Tc(VII) passe probablement par Tc(V). A - 0,3 V, potentiel où à lieu la première vague polarographique, nous n'observons pas de dépôt sur l'électrode, excluant ainsi la formation de TcO₂.

Par ailleurs, l'étude sur microélectrode a confirmé que le comportement polarographique du technétium dépend étroitement du pH de la solution électrolytique. La dépendance des potentiels de demi-vague et du pic montre que les protons sont impliqués dans la première étape du mécanisme de réduction de Tc(VII). Or la quantité de protons libres en solution en milieu acétique tamponné reste faible. Sur macroélectrode, ce déficit en protons au niveau de l'interface peut expliquer les variations expérimentales de l'intensité au cours du temps, observées lors de nos différentes électrolyses (figure IV-5). De plus, dans l'hypothèse où les protons sont consommés lors du processus de réduction, l'interface peut devenir localement basique malgré l'agitation, favorisant ainsi les phénomènes d'hydrolyse, notamment de Tc(IV), d'où la formation de TcO₂ hydraté, insoluble.

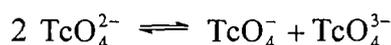
La formation de TcO₂ fortement sorbé sur mercure, entraîne une modification de surface électroactive au cours du temps. A ce phénomène s'ajoute le déroulement probable de réactions de dismutation. Dans ces conditions, les nombres d'électrons échangé, déterminés lors de nos expériences de coulométrie, sont difficilement exploitables. Néanmoins, ces électrolyses peuvent constituer une méthode intéressante de confinement (et donc de séparation) de macroquantité de technétium, sur mercure mais également sur métal noble et sur graphite ^[MAS-96].

En conclusion, dans la zone - 0,3 V ↔ - 0,8 V, à partir des résultats obtenus par polarographie tridimensionnelle, par voltampérométrie et par mesures de la capacité différentielle de l'interface, la réduction de Tc(VII) en Tc(III), en milieu tampon acétique 0,1 M comporte les étapes suivantes :

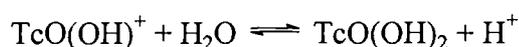
- Transfert de charge (*vague VI' et pic P1'*):



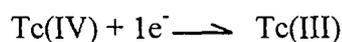
- Réactions de dismutation :



- Réactions chimiques (hydrolyse):



- Transfert de charge (*vague VI'' et pic P1''*) :



Aux potentiels inférieurs à -1 V, un second domaine d'adsorption a été mis en évidence à la fois par coulométrie et par la détermination de la capacité différentielle. Ce domaine correspond à la formation de Tc(0), probablement sous forme d'amalgame et de composés métalliques insolubles. La réduction de Tc(III) en Tc(0) est également complexe : elle fait non seulement intervenir les degrés d'oxydation inférieurs Tc²⁺ et Tc⁺ (pic P2' et P2'' obtenu en voltampérométrie), mais est également couplée à la réduction des protons.

Ainsi, la mise en oeuvre de techniques électrochimiques variées, tant sur micro- que sur macroélectrode a permis l'obtention de résultats parfaitement cohérents.

CHAPITRE V

ETUDE

DU TECHNETIUM

EN PRESENCE

DE COMPLEXANT

En vue d'analyser le technétium à des concentrations inférieures à 10^{-8} M, nous avons opté pour l'analyse par redissolution adsorptive en utilisant, comme contreaction l'ion tétrabutylammonium. En effet, ce réactif s'adsorbe sur mercure, et forme une paire d'ions avec le pertechnétate (TcO_4^-) [GUE-87, GUE-94].

Dans un premier temps, nous détaillerons le principe de l'analyse par redissolution. Puis nous décrirons les propriétés d'adsorption de l'ion tétrabutylammonium sur mercure, étudiées par la mesure de la capacité différentielle. Enfin nous exposerons les résultats obtenus lors de la mise en oeuvre de cette technique à l'analyse de traces de technétium en milieu acétique tamponné.

V.1. Analyse par redissolution

L'analyse par redissolution est une méthode électrochimique d'analyse qui, dans un premier temps, met en jeu, une préconcentration d'une espèce en solution à la surface de l'électrode. Après cette phase de sorption, le produit est soumis à une réaction rédox par une technique de voltampérométrie. Avec un étalonnage approprié et une durée de préconcentration donnée, on peut utiliser le signal obtenu (en général un pic de courant) pour déterminer la concentration de l'espèce à analyser. L'avantage de cette technique est lié à l'étape de préconcentration de la substance à doser (d'un facteur 100 à plus de 1000), ce qui permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} M [PAN-93, WAN-90a].

D'une façon générale, l'étape de préconcentration peut être réalisée directement par voie électrochimique (amalgamation, électrodépôt) ou par l'intermédiaire d'un « ligand » adsorbable, possédant éventuellement des propriétés rédox. L'ajout d'un complexant spécifique de l'élément à doser permet d'associer sélectivité et sensibilité, d'où l'intérêt de cette méthode d'analyse.

Après l'étape de préconcentration, en présence ou non de ligand spécifique, l'étape de redissolution peut être réalisée par l'application d'un balayage linéaire de potentiel, dans les sens anodique ou cathodique.

Les techniques d'analyse correspondantes portent alors le nom de voltampérométrie par redissolution anodique, cathodique ou adsorptive, lorsque l'étape de préconcentration est réalisée en présence de complexant.

Dans la suite, nous nous limiterons à décrire le principe de la voltampérométrie par redissolution anodique, dans le cas où l'étape de préconcentration d'un élément s'effectue par amalgamation, selon la réaction :



Le retour à la forme oxydée M^{n+} peut être obtenu par application d'un balayage de potentiel dans le sens anodique.

Le voltampérogramme résultant correspond à la dissolution anodique de l'amalgame, c'est-à-dire à la réaction inverse de (V.1), dont la vitesse dépend de nombreux paramètres : agitation de la solution lors de la phase de préconcentration, surface de l'électrode, temps de préélectrolyse... Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'agitation ou de la surface de l'électrode peuvent contribuer à l'amplification de la réponse mais ces deux paramètres sont limités par des critères de stabilité de la goutte de mercure (chute de la goutte...). De même, l'intensité du pic de dissolution augmente avec le temps de préélectrolyse jusqu'à saturation de la double couche, ou de la surface électroactive et peut même diminuer.

Dans le cas de l'analyse par redissolution adsorptive (ADSV), la préconcentration de l'élément à analyser résulte de sa complexation avec un ion adsorbé à la surface de l'électrode [KAL-89, NEI-90]. Lors de la redissolution, l'application d'une variation de potentiel peut entraîner la transformation électrochimique de l'élément, du complexe ou du ligand. Le tableau V-1 regroupe quelques résultats relatifs à l'analyse par redissolution avec balayage cathodique de certains éléments métalliques par ADSV [PAN-93].

Elément	Electrolyte support	Ligand	E _{préc.} (V/ENH)	E _{pic} (V/ENH)	Limite de détection (M)	Réf.
Cd	LiCl 0,05 M (pH 5,5-6,5)	2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMTD)	- 0,6	- 0,89	5.10 ⁻¹⁰	[LI-88]
Na	Tampon acétique	Solochrome violet RS	-0,6	- 0,98	1,8.10 ⁻⁹	[COT-83]
Tc	H ₂ SO ₄ (pH 2)	Thiocyanate (KSCN 0,02M)	-0,4	- 1,27	5.10 ⁻¹⁰	[FRI-86]
	NaOH 0,01 M (chloroforme)	Tétraphénylarsonium (éthanol)	- 0,26	- 1,6	3.10 ⁻⁸	[REE-90]
U	Tampon acétique	Bleu mordant 9	- 0,43	- 0,56	2.10 ⁻¹⁰	[WAN-87]
	NaCl (pH 3,5)	2-thenoytrifluoroacéto ne (TTA)	- 0,1	- 0,4	1.10 ⁻¹⁰	[MLA-89]
	NaCl (pH 3,6)	2-TTA- Tributylphosphate	- 0,1	- 0,4	1.10 ⁻⁹	[ZHA-89]
	Tampon acétique	Cupferron	0	- 0,2	1.10 ⁻¹¹	[OUG-92, DAV-94]
Zr	Tampon acétique	Solochrome violet RS	- 0,3	- 0,45	2,3.10 ⁻¹⁰	[WAN-90a] [HOP-89]
	HCl 0,15 M	Chlorure de phenylfluorone- hexade-cylpyridinium		- 0,78	1,1.10 ⁻¹⁰	[CHE-87]

Tableau V-1 : Détermination de certains ions par ADSV sur mercure

Ainsi par exemple, l'ADSV permet une détermination indirecte de traces d'espèces non électroactives comme le zirconium [WAN-90b]

V.2. Comportement électrochimique du technétium en présence de tétrabutylammonium

Les ions tétraalkylammoniums sont connus pour leurs propriétés de sorption sur mercure. De nombreuses études utilisant la mesure de la tension superficielle de la goutte de mercure en présence de sels de tétraalkylammoniums ont démontré une forte adsorption de ces espèces dans un large domaine de potentiel [FIR-73, HAY-72, HAY-73, PIR-74, VAN-78, VER-73, WAN-92,

^{WAN-93]}. Aussi, dans un premier temps, on exposera les résultats relatifs aux mesures de capacité différentielle de double couche en présence d'ions tétrabutylammonium (TBA), puis dans un deuxième temps, on décrira le comportement polarographique et voltampérométrique de cet ion sur mercure. Enfin, nous rapporterons le comportement électrochimique du technétium sur mercure, en présence de TBA, toujours en milieu tampon acétique.

V.2.1. La capacité différentielle en présence de l'ion tétrabutylammonium

Les mesures de capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de l'ion tétrabutylammonium (TBA) ont été effectuées pour des concentrations de TBA variant entre $5 \cdot 10^{-7}$ M et 10^{-4} M.

Les figures V-1 et V-2 illustrent les variations de C_d en fonction du potentiel et du temps, pour deux valeurs de concentration de TBA : 10^{-4} et 10^{-6} M. Quelle que soit la concentration de TBA, les variations de C_d en fonction du potentiel sont similaires : la forme des courbes se caractérise par la présence d'un «puits» de capacité entre -0,2 et -0,9 V. Ce «puits» correspond à l'adsorption des molécules de tétrabutylammonium sur la goutte de mercure.

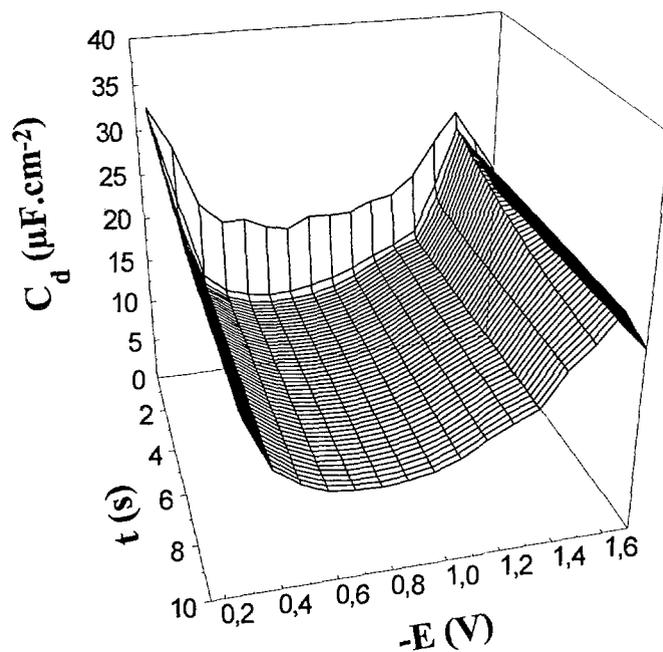


Figure V-1 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-4} M

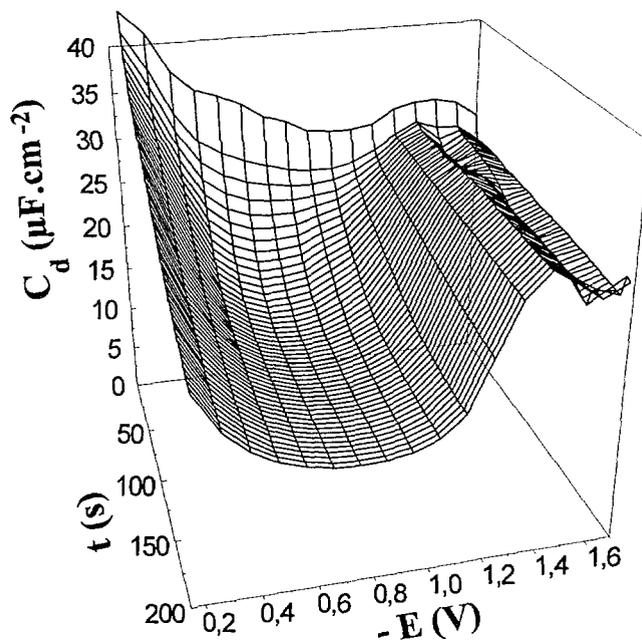


Figure V-2 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-6} M

Nous appellerons temps d'équilibre, le temps pour lequel la capacité différentielle devient constante pour un potentiel donné. L'analyse des variations de C_d au potentiel de $-0,6$ V, pour chaque concentration de TBA, montre que le temps d'équilibre augmente lorsque la concentration diminue (figure V-3). Lorsque $C_{TBA} = 10^{-4}$ M, la surface électroactive est saturée très rapidement par les molécules de tétrabutylammonium.

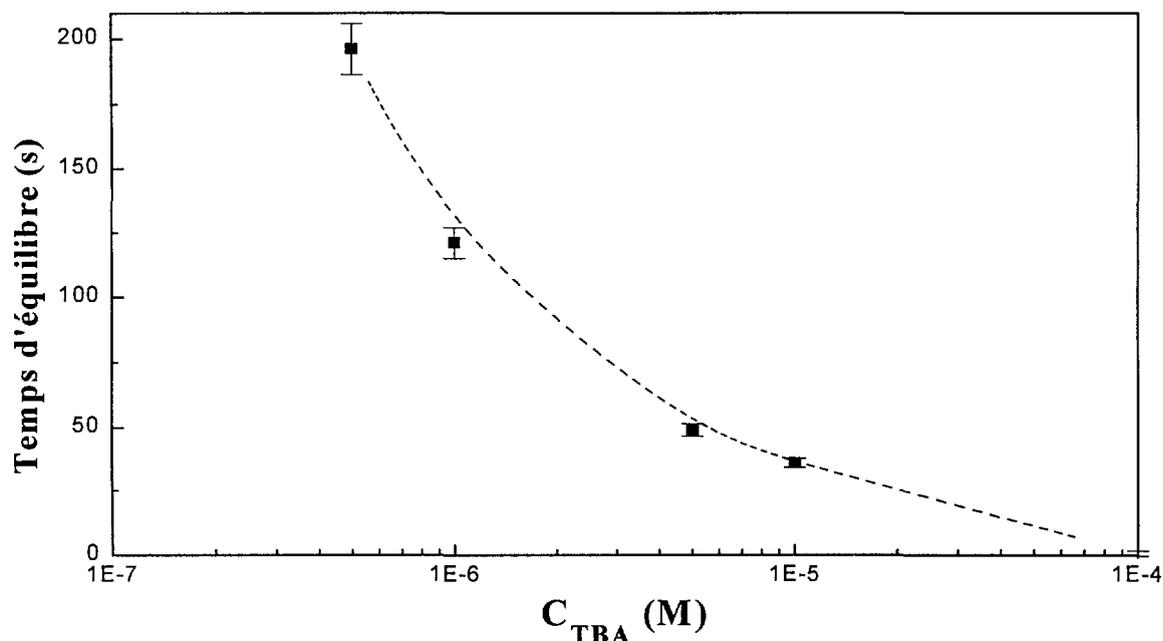


Figure V-3 : Cinétique d'adsorption de TBA dans le puits de capacité

Les résultats décrits lors de nos mesures de capacité sont analogues à ceux de Papadopoulos et al. ^[PAP-92a] : ces auteurs ont en effet montré par une autre technique (voltampérométrie à courant alternatif) et dans d'autres électrolytes supports, que le domaine d'adsorption du tétrabutylammonium s'étend entre $-0,2$ et $-0,9$ V/ECS. De plus, l'ordre de grandeur de C_d est confirmé par les études de Hayter et al. ^[HAY-72].

V.2.2. Comportement électrochimique de l'ion tétrabutylammonium (TBA)

L'étude du comportement électrochimique de TBA a été réalisée en milieu acétique tamponné à pH 4,6. Le mode opératoire des expériences est identique à celui utilisé lors de l'étude électrochimique du technétium seul.

L'enregistrement de polarogrammes sur des solutions contenant des concentrations variables de TBA a permis de vérifier :

- l'absence de réponse électrochimique des ions tétrabutylammonium dans la fenêtre temps étudiée (0,2 s \leftrightarrow 20 s);
- l'invariance du domaine d'électroactivité du tampon acétique (0 V \leftrightarrow - 1,5 V) jusqu'à des concentrations de TBA voisines de 10^{-2} M.

En voltampérométrie, le domaine d'électroactivité du tampon acétique de pH 4,6 n'est pas modifié en présence de TBA, quelle que soit la concentration mise en jeu. Par conséquent, le TBA ne modifie pas, de façon significative, les valeurs des surtensions anodiques et cathodiques sur mercure, dans l'électrolyte choisi.

Les voltampérogrammes présentés sur la figure V-4 ne montrent aucune réponse électrochimique de l'ion tétrabutylammonium entre - 0,4 V et - 1,5 V. Un pic de réduction apparaît aux potentiels supérieurs à - 0,2 V et pour des vitesses de balayage supérieures à $0,25 \text{ V.s}^{-1}$. Les variations du pic de réduction suivant la vitesse de balayage démontrent l'irréversibilité de cette réaction (figure V-4).

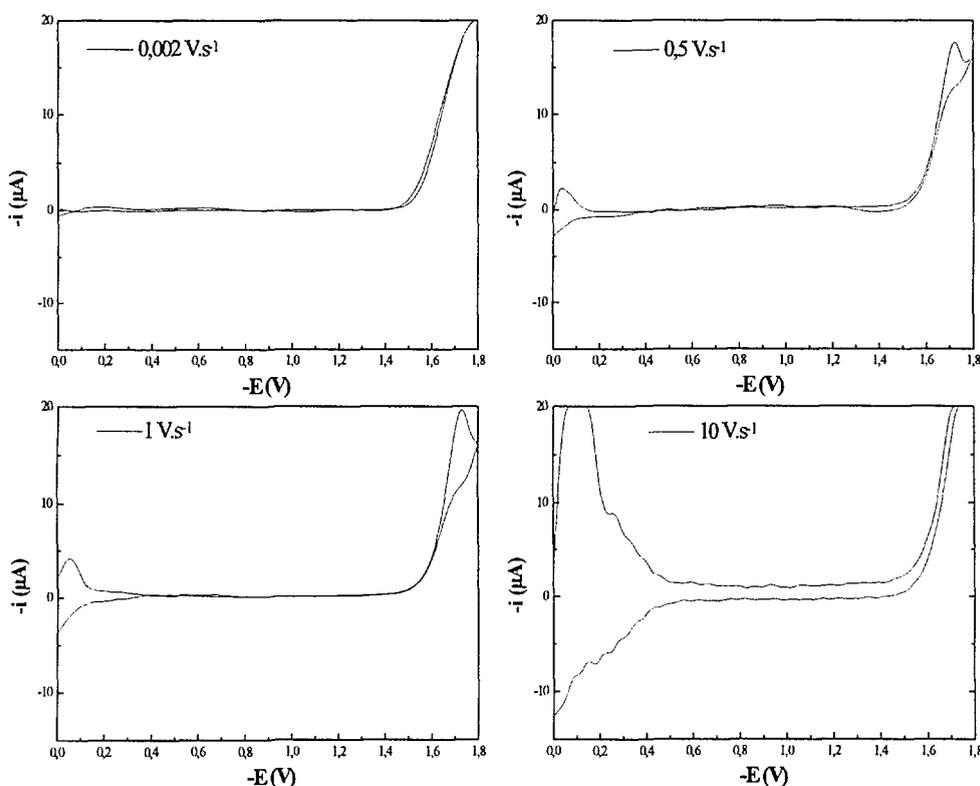


Figure V-4 : Voltampérogrammes de TBA 4.10^{-3} M

De plus, les variations de l'intensité et du potentiel du pic de réduction montrent un phénomène électrochimique limité par l'adsorption avec (cf. Tableaux II-1 et II-2) :

$$E_p = 0,0541 \ln v + 0,0212$$

$$\log I_p = 0,923 \log v + 0,622$$

Le terme $\alpha.n$ est ainsi égal à 2,1.

V.2.3. Polarographie du technétium en présence de l'ion tétrabutylammonium

Les polarogrammes enregistrés pour une concentration de technétium $5 \cdot 10^{-4}$ M et des concentrations variables de TBA, mettent en évidence un déplacement de la première vague polarographique V1 vers les potentiels plus cathodiques (Figure V-5), confirmant ainsi le pouvoir «complexant» de l'ion tétrabutylammonium vis-à-vis de l'ion TcO_4^- . Pour des rapports de concentration TcO_4^-/TBA compris entre 50 et 0,01, l'intensité limite de la première vague de réduction n'est pas constante : le processus électrochimique mis en jeu n'est pas limité par la diffusion.

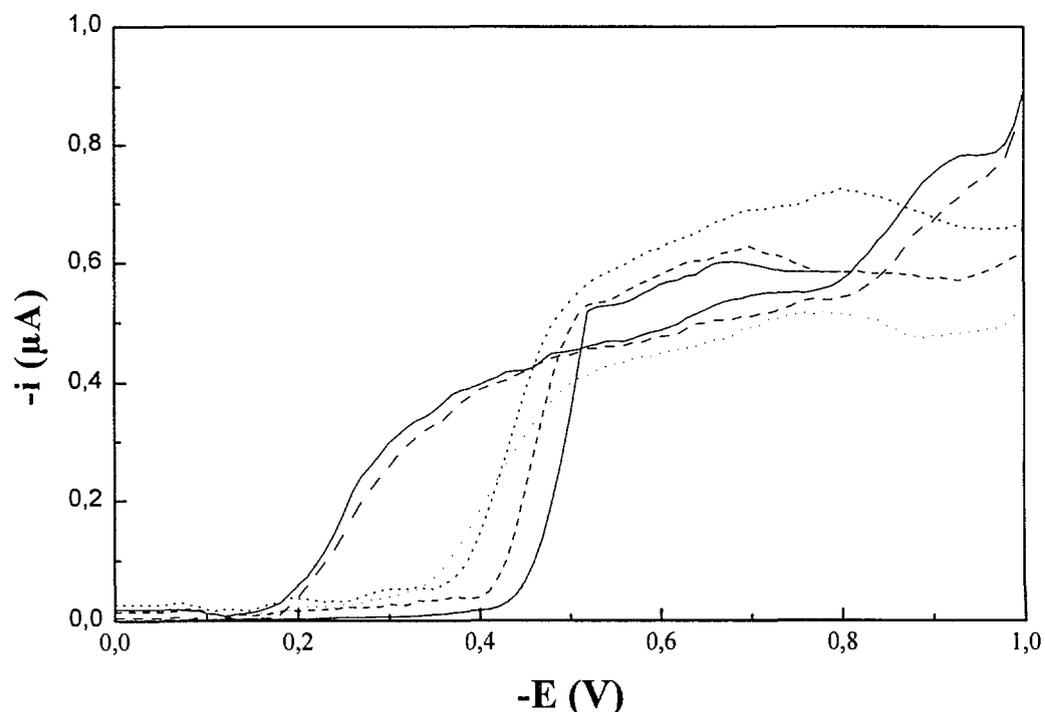


Figure V-5 : Influence de la concentration de TBA sur les vagues de réduction de Tc(VII) (temps de mesure = 3 s, — $C_{Tc} = 5 \cdot 10^{-4}$ M ; $C_{Tc} = 5 \cdot 10^{-4}$ M : --- $C_{TBA} = 10^{-5}$ M,

..... $C_{TBA} = 5 \cdot 10^{-5}$ M, -.-.- $C_{TBA} = 10^{-4}$ M, — $C_{TBA} = 5 \cdot 10^{-3}$ M)

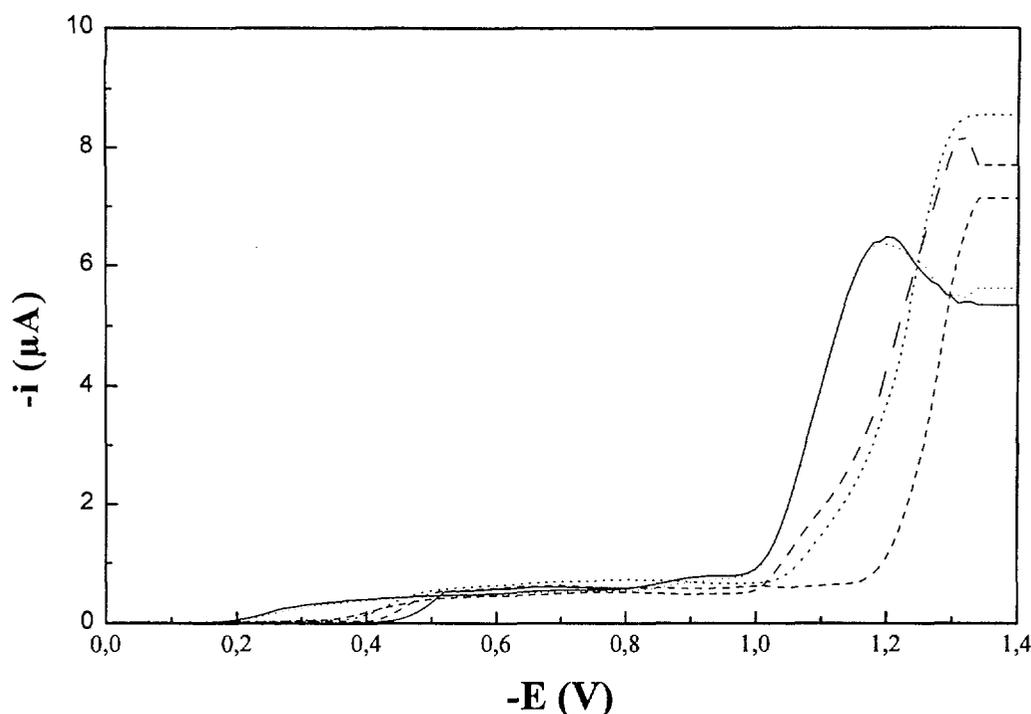
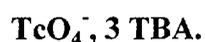


Figure V-6 : Influence de la concentration de TBA sur les pics catalytiques
 (temps de mesure = 3 s, — $\mathcal{C}_{Tc} = 5 \cdot 10^{-4} M$; $\mathcal{C}_{Tc} = 5 \cdot 10^{-4} M$:--- $\mathcal{C}_{TBA} = 10^{-5} M$,
 $\mathcal{C}_{TBA} = 5 \cdot 10^{-5} M$, -.-.- $\mathcal{C}_{TBA} = 10^{-4} M$, — $\mathcal{C}_{TBA} = 5 \cdot 10^{-3} M$)

Pour une concentration en pertechnétate fixée, l'augmentation de la concentration en tétrabutylammonium déplace, comme nous nous y attendons, la vague polarographique vers les potentiels plus négatifs. Ainsi, il apparaît que la formation de la paire d'ions stabilise la forme oxydée (Tc(VII)) et augmente l'énergie libre nécessaire à sa réduction.

Le tracé des courbes $E_{1/2} = f(\ln \mathcal{C}_{TBA})$ permet d'avoir accès au coefficient stoechiométrique p correspondant au nombre d'ions tétrabutylammonium mis en jeu lors de la « complexation ». La pente de la courbe doit être égale à $-\frac{p R T}{n F}$, soit $p/n = 1,58$ [BAR-83]. La figure V-7 représente la variation du potentiel de demi-vague de V1 en fonction de la concentration de tétrabutylammonium introduit. En considérant que la première vague V1' soit la réduction de la paire d'ions Tc(VII)/TBA en Tc(V), comme nous l'avons décrit dans les chapitres précédents, le nombre d'ion TBA, p est de 3. Ainsi, la paire d'ions formée est de la forme :



Cette valeur, différente de celle attendue ($p = 1$), s'explique par la présence de réactions irréversibles. La formule décrite précédemment surestime donc le nombre d'ions TBA entrant en jeu.

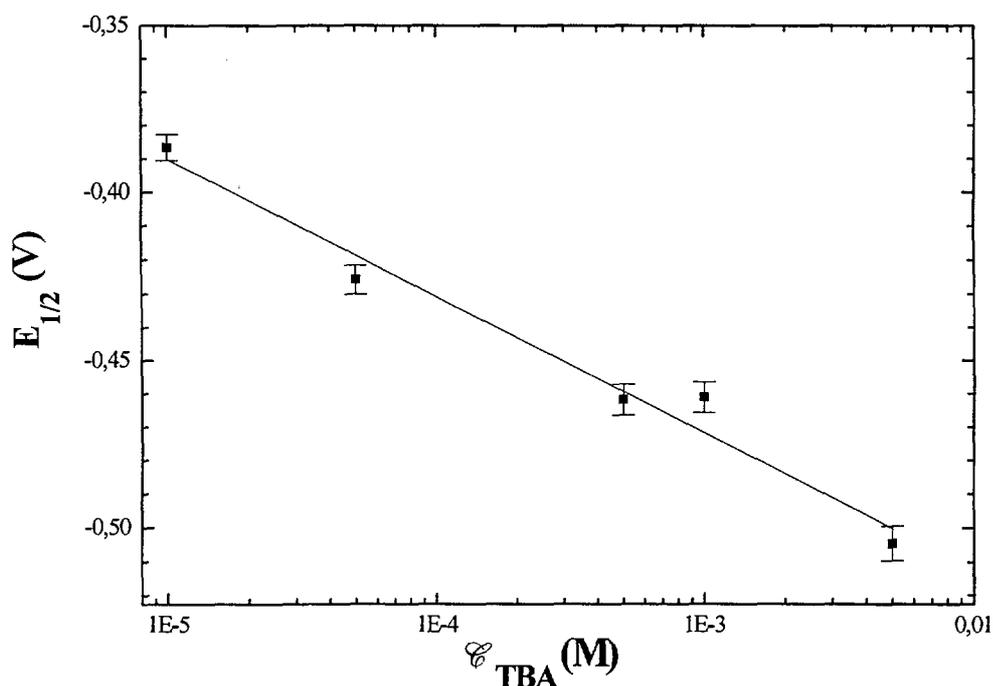


Figure V-7 : Variation du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en TBA

Pour les potentiels plus cathodiques ($E < -0,8$ V) et dès que le rapport $\frac{n_{Tc}}{n_{TBA}} = 5$ est atteint, la vague de réduction du technétium (V2) disparaît et l'intensité limite, qui augmentait avec la concentration de TBA, atteint un maximum. Lorsque le nombre de moles d'ions tétrabutylammonium est 10 fois supérieur à celui du technétium, un maximum polarographique apparaît vers - 0,6 V (Figure V-5).

Le pic catalytique de réduction, présent vers - 1,15 V, tend à se décaler vers les potentiels plus cathodiques lorsque la concentration en ions TBA augmente. Ainsi, à partir d'une concentration de TBA égale à $5 \cdot 10^{-3}$ M, le pic devient difficilement discernable, du fait de la proximité des signaux relatifs à la réduction des protons.

La disparition des signaux de réduction de la seconde vague (V2) peut s'expliquer par l'adsorption des ions tétrabutylammonium qui tendent, lors de forte concentration interfaciale à inhiber le transfert électronique ^[VER-72].

V.2.4. Synthèse des résultats

Les résultats obtenus par polarographie et par voltampérométrie montrent que la présence de TBA n'influe pas sur le domaine d'électroactivité du tampon acétique. Toutefois, les mesures de capacité confirment la très grande adsorption des ions tétrabutylammonium sur le mercure. Ainsi, la figure V-8 présente les variations de la capacité de double couche suivant la concentration de TBA. Nous pouvons constater que la cinétique d'adsorption et la valeur de C_d , obtenue à l'état stationnaire, est proportionnelle à la concentration de tétrabutylammonium en solution.

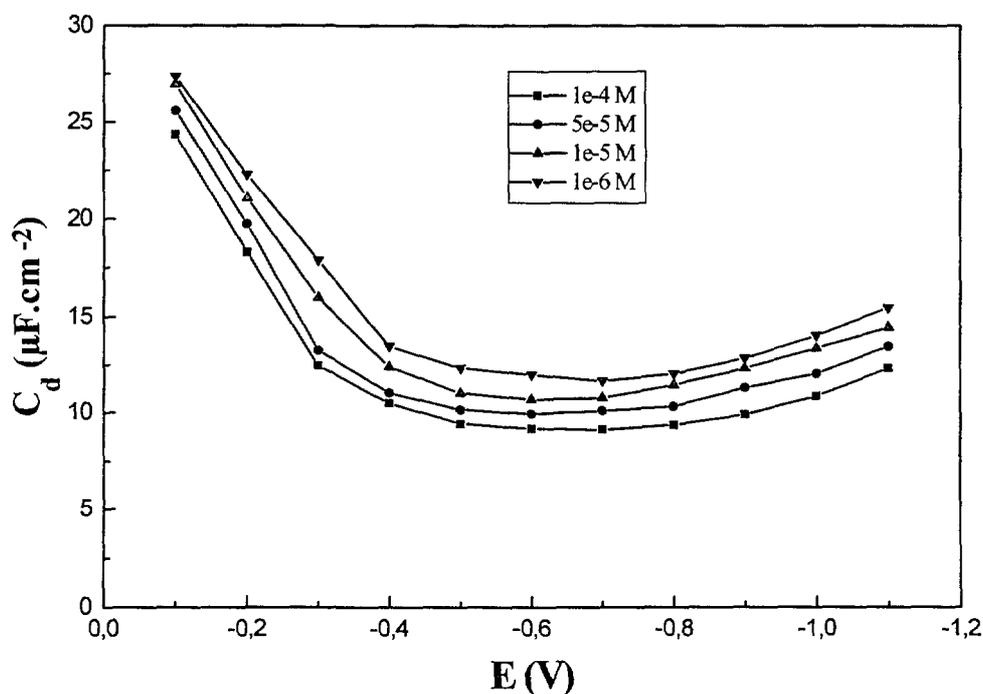


Figure V-8 : Variation de la capacité de double couche suivant la concentration de TBA

De plus, l'étude polarographique du technétium en présence de tétrabutylammonium, a mis en évidence une interaction entre le technétium et le TBA (déplacement de la vague V1 vers les potentiels plus cathodiques). Le rapport p/n (nombre de TBA sur nombre d'électron) a été estimé à $1,58 \pm 0,15$. Ce déplacement de V1 rend donc envisageable une étude par

redissolution adsorptive du technétium par interaction de celui-ci avec l'ion tétrabutylammonium.

V.3. Analyse par redissolution

L'analyse par redissolution adsorptive du technétium en présence d'ions tétrabutylammonium devrait permettre d'analyser des solutions contenant cet élément à l'état de traces. Notre étude sur l'influence de TBA sur l'électrode de mercure, en présence ou non de technétium a permis de déterminer les paramètres nécessaires à l'analyse par redissolution :

- le temps pour lequel le TBA s'adsorbe sur la surface (t_{ads}) ;
- le domaine de potentiel dans lequel les ions TBA s'adsorbent sur le mercure (E_{ads}).

Nous détaillerons par la suite les résultats obtenus pour des concentrations de technétium comprises entre 10^{-8} M et 10^{-5} M avec des concentrations des ions TBA variant de 10^{-4} M à $5 \cdot 10^{-3}$ M. De plus, nous étudierons les variations des réponses électrochimiques en fonction de la vitesse de balayage, du temps d'adsorption et du potentiel d'adsorption.

Les analyses effectuées en faisant varier le temps de prépolarisation ne montrent aucune variation des tracés des voltampérogrammes dans tout le domaine et quelle que soit la vitesse de balayage utilisée (figure V-9).

De plus, l'étude de l'influence du potentiel de prépolarisation montre qu'à partir de - 0,1 V, un pic d'oxydation vers - 0,1 V est détectable pour des concentrations de TBA 10^{-4} M et de technétium de 10^{-5} M. Lorsque l'on polarise l'électrode à des potentiels correspondant au puits décrit lors de la mesure de la capacité différentielle (entre - 0,3 V et - 0,5 V), il apparaît un pic de réduction vers - 1,4 V mais le pic d'oxydation disparaît (figure V-10). Pour des potentiels d'adsorption compris entre - 0,3 V et - 0,5V, domaine où les ions tétrabutylammonium s'adsorbent le plus facilement, le pic vers - 1,4 V ne se dessine que lors de balayage lents, inférieurs à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, et n'est proportionnel ni à la concentration de l'ion tétrabutylammonium ni au temps d'adsorption.

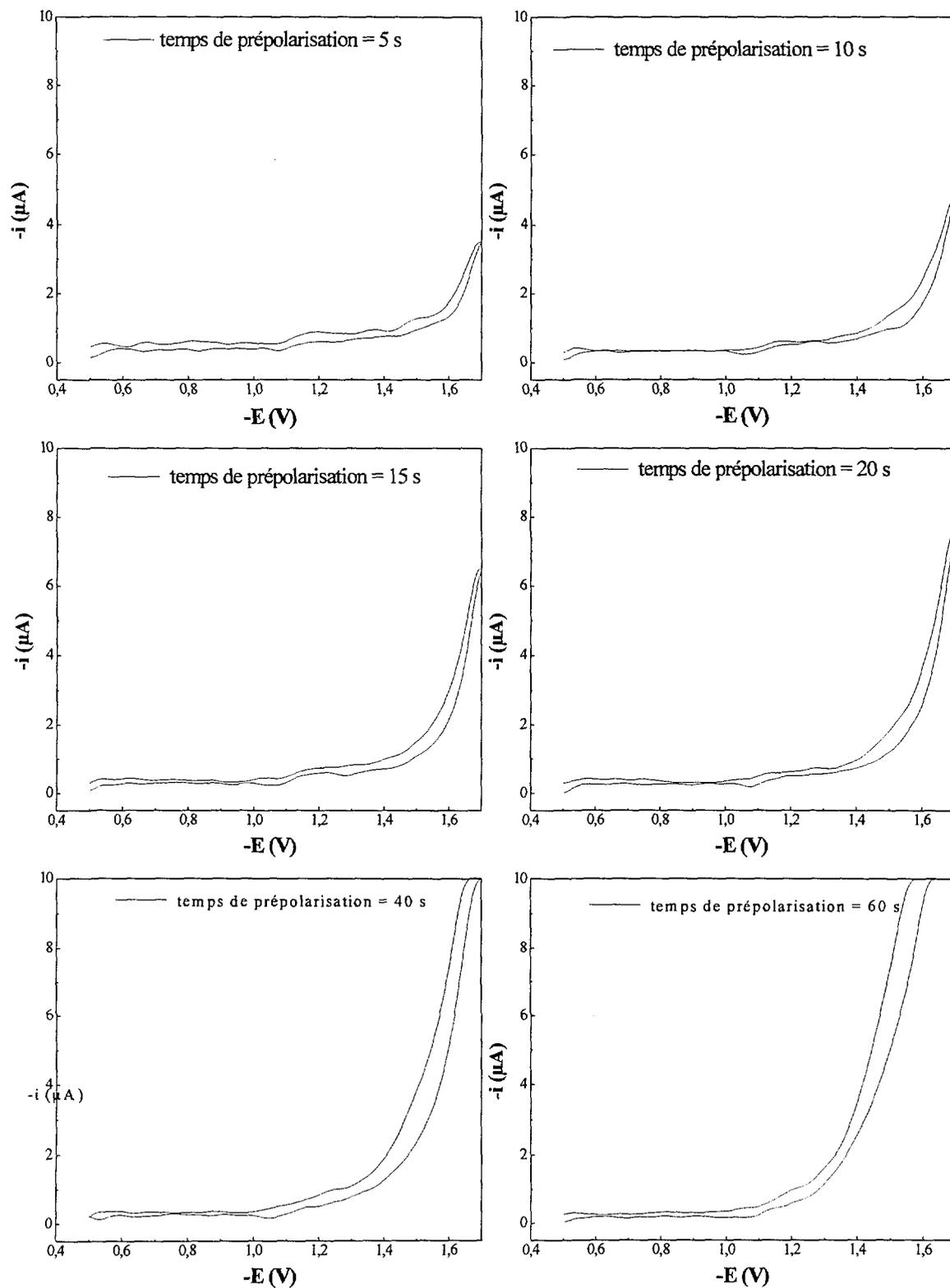


Figure V-9 : Analyse par redissolution cathodique ($C_{TBA} = 5.10^{-3} M$, $C_{Tc} = 10^{-6} M$, potentiel de pré-polarisation = $-0,1 V$, $v = 1 V.s^{-1}$)

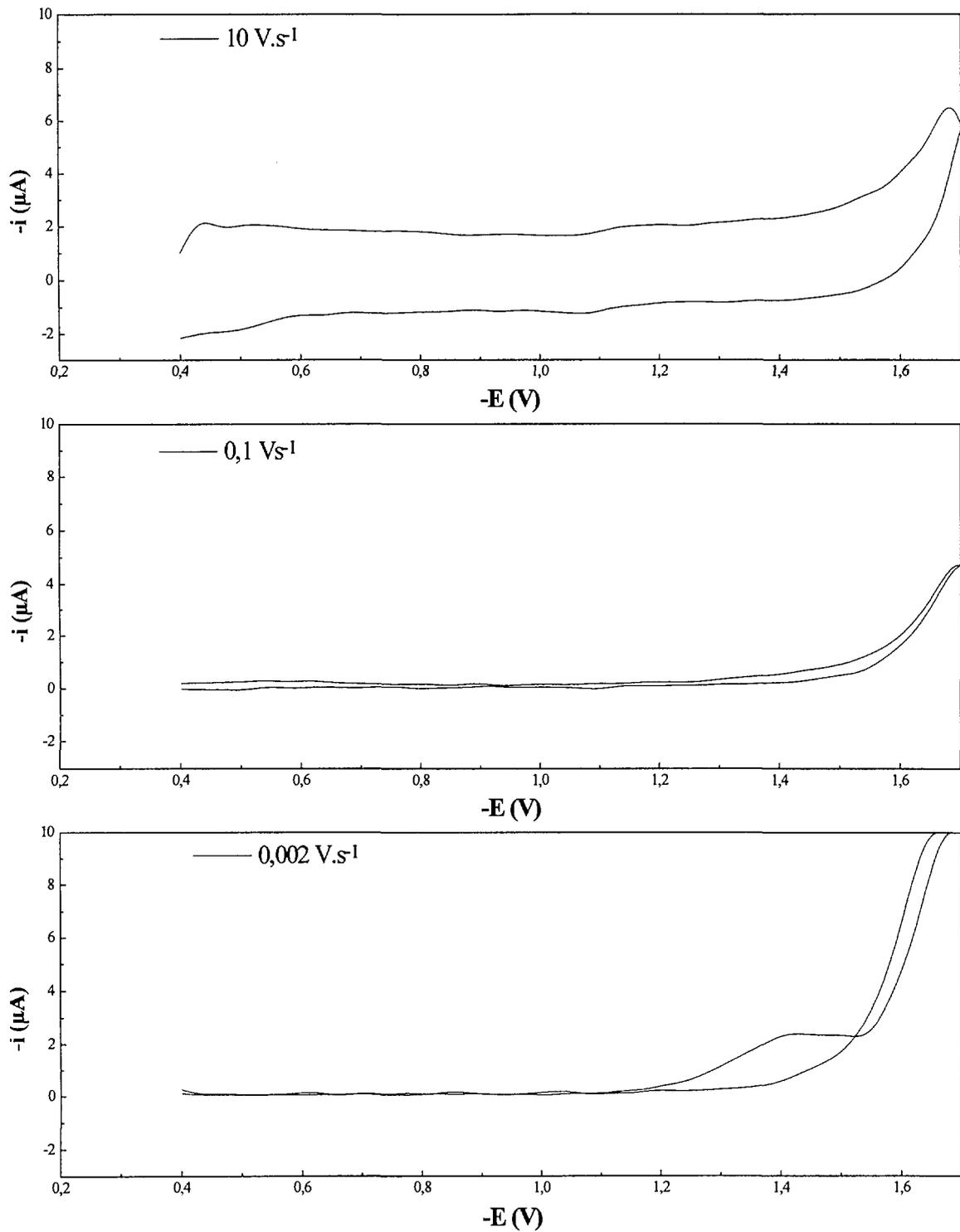


Figure V-10 : Analyse par redissolution cathodique ($C_{TBA} = 5.10^{-3} \text{ M}$, $C_{Tc} = 10^{-6} \text{ M}$,
Potentiel de pr epolarisation = - 0,4 V, Temps de pr epolarisation = 20 s).

A ce stade de notre étude, nos résultats issus de la mise en oeuvre de la technique d'analyse par redissolution adsorptive, ne nous ont pas permis d'observer des signaux reproductibles, proportionnels à la concentration de technétium en solution et donc exploitables pour le développement d'une méthode d'analyse. Toutefois, dans certaines conditions :

- Vitesses de balayage comprises entre 1 V.s^{-1} et 10 V.s^{-1} ;
- Temps d'adsorption compris entre 10 et 100 secondes ;
- Potentiel d'adsorption de $-0,1 \text{ V}$;
- Concentration en tétrabutylammonium : 5.10^{-5} M ;

il apparaît une réponse électrochimique lors du balayage retour (sens anodique) vers $-0,2 \text{ V}$.

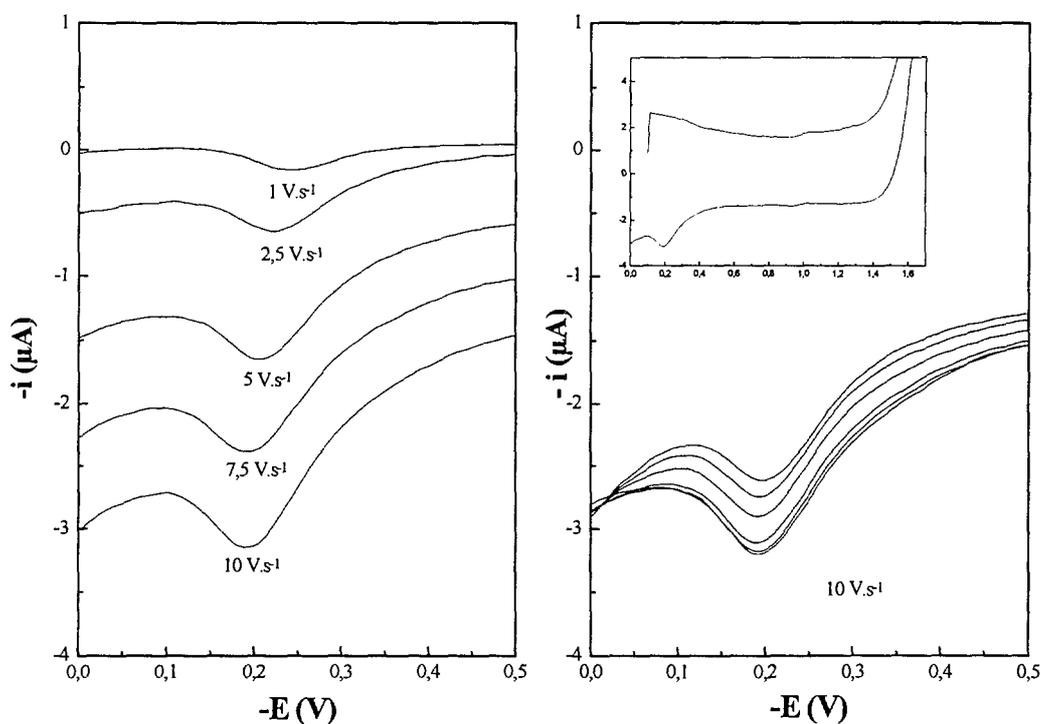


Figure V-11 : Analyse par redissolution adsorptive ($C_{TBA} = 5.10^{-5} \text{ M}$, $C_{Tc} = 2.10^{-8} \text{ M}$, Potentiel de prépolarisation = $-0,1 \text{ V}$, Temps de prépolarisation = 0 s , 10 s , 20 s , 50 s , 80 s , 100 s).

Toutefois, les variations de l'intensité du pic montrent que plus le temps de prépolarisation est important, plus l'intensité du pic est faible. Cependant, les signaux obtenus dans cette gamme de vitesse et de potentiels ne sont pas proportionnels à la concentration en technétium en solution.

L'absence de signaux de redissolution peut s'expliquer soit par la formation de TcO_2 lors de la prépolarisation ou soit par l'inhibition du transfert de charge par les ions tétraalkylammoniums comme le mentionne la littérature ^[VER-72]. La seconde hypothèse semble la plus vraisemblable du fait que la formation de TcO_2 n'intervient pas pour des potentiels de prépolarisation inférieurs à - 0,3 V.

CONCLUSION

Une meilleure connaissance des propriétés chimiques du technétium en solution est nécessaire, tant dans les contextes nucléaires (retraitement des combustibles usés, médecine) qu'environnemental (modélisation de phénomènes de migration ou diffusion dans la géosphère, analyse d'échantillons). En effet, la complexité du comportement chimique et électrochimique de cet élément est à l'origine d'une littérature très controversée, sur la nature des espèces en solution et sur le mécanisme de réduction de Tc(VII).

Compte tenu de la richesse de la chimie rédox du technétium (7 à 8 degrés d'oxydation identifiés), l'utilisation de techniques électrochimiques, en vue de déterminer le mécanisme de réduction de Tc(VII) et d'identifier les espèces réduites, est apparu parfaitement adapté à l'objectif de ce travail qui était d'étudier son comportement en milieu acétique tamponné.

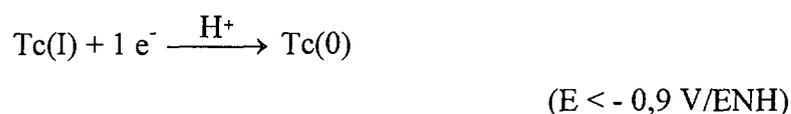
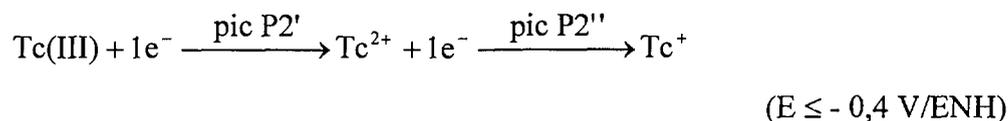
L'étude électrochimique du technétium sur mercure en milieu acétique tamponné, réalisée à l'aide des techniques d'acquisition développées au sein du laboratoire sous LabView, a permis d'établir l'évolution des tracés des polarogrammes et de la capacité différentielle de double couche. L'utilisation des techniques de polarographie ou voltampérométrie couplées aux mesures de la capacité différentielle de l'interface électrode/solution, jusqu'à présent inexploitées, a permis de rendre compte de phénomènes de sorption associés aux différentes réductions.

Nous avons conclu que la première vague polarographique, généralement attribuée à la réduction de Tc(VII) en Tc(III), se dédoublait, montrant aussi l'existence et le passage par une espèce réduite : Tc(IV). Les variations de la capacité différentielle et de la concentration en technétium, issue de l'étude sur macroélectrolyse, confirment la formation de sa forme insoluble : $\text{TcO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Les mesures de capacité différentielle ont permis d'étudier les cinétiques d'adsorption de TcO_2 et de recouvrement de l'électrode. Les variations macroscopiques de concentrations observés en «coulométrie», permettent, de confirmer les résultats sur microélectrode, et offrent éventuellement, la possibilité de précipiter quantitativement le technétium et ainsi de l'isoler.

Le deuxième vague issue du dédoublement de la première vague polarographique caractérise la réduction de Tc(IV) en Tc(III) ($E_{1/2} = -0,22$ V/ENH). Cependant, ce potentiel ne peut être attribué précisément à un couple rédox, étant données les possibilités de réduction de TcO_2 , de $TcO(OH)_2$, de $TcO(OH)^+$ voire même TcO^{2+} en Tc(III).

Cette réduction est suivie par :



Afin de confirmer le mécanisme proposé ci-dessus, une modélisation informatique est actuellement en cours de développement. Se basant sur les résultats issus de la polarographie, de la voltampérométrie à variation linéaire de potentiel et de la coulométrie (variations de i), cette simulation doit permettre de confirmer le mécanisme proposé et d'évaluer les constantes de dismutation et d'hydrolyse tout en tenant compte des variations de la surface électroactive.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Réactifs et appareillage

1. Réactifs

Le tableau A1-1 répertorie les caractéristiques des produits chimiques utilisés, ainsi que leur provenance.

Produits	Caractéristiques chimiques	Fournisseurs
Acétate de sodium à 3 molécules d'eau	R.P. NORMAPUR pour analyse (99 % min)	Prolabo
Acide acétique	R.P. NORMAPUR pour analyse (99,7 % min)	Prolabo
Acide perchlorique	R.P. NORMAPUR pour analyse (70 % min.)	Prolabo
Hydroxyde de tétrabutylammonium	En solution aqueuse à 40 %	Prolabo
Mercure	hexadistillé	Rhône Alpes Mercure

Tableau A-1 : Caractéristiques chimiques de produits utilisés

2. Cellules électrochimiques

Les mesures de polarographie, de voltampérométrie, de capacité différentielle ont été réalisées à l'aide de la cellule schématisée sur la figure A-1. Elle comporte deux arrivées d'azote dont le rôle est d'une part, de maintenir une atmosphère inerte lors de la mesure et d'autre part, de désaérer la solution avant l'expérience.

Le montage électrochimique comporte 3 électrodes connectées à un potentiostat. L'électrode de référence est une électrode de type Ag/AgCl saturée, composée d'un fil d'argent introduit dans un pont électrolytique contenant une solution de KCl saturé. L'électrode de travail est une goutte de mercure ($0,423 \text{ mm}^2$) se formant au bout d'un capillaire en verre d'environ $50 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre interne. Le contact avec le mercure est réalisé à l'aide d'une bague conductrice venant se fixer sur un disque de platine (modèle Radiometer). L'électrode auxiliaire est un fil de platine mis directement au sein de la solution.

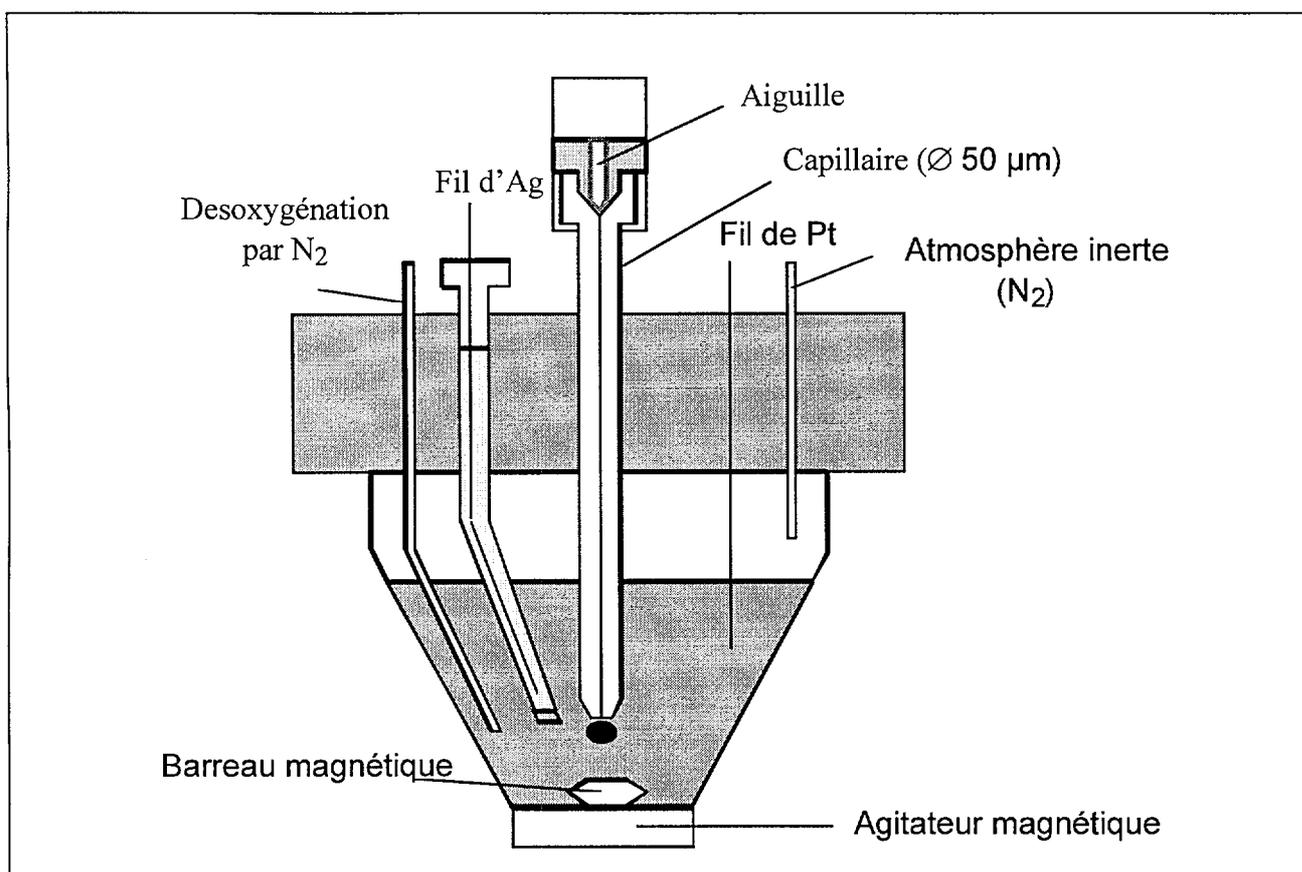


Figure A-1 : Cellule polarographique

Le montage utilisé lors des mesures de coulométrie est représenté sur la figure A-2.

L'électrode de travail est une nappe de mercure de $4,9\ \text{cm}^2$ dont le contact est réalisé par un fil de platine. L'électrode auxiliaire est un fil de platine et celle de référence un fil d'argent introduit dans un pont électrolytique contenant une solution de KCl saturé. L'électrode de référence est introduite dans un pont électrolytique de tampon acétique $0,1\ \text{M}$. La solution est désaérée par un bullage d'azote et est maintenue sous atmosphère inerte tout au long de l'expérience.

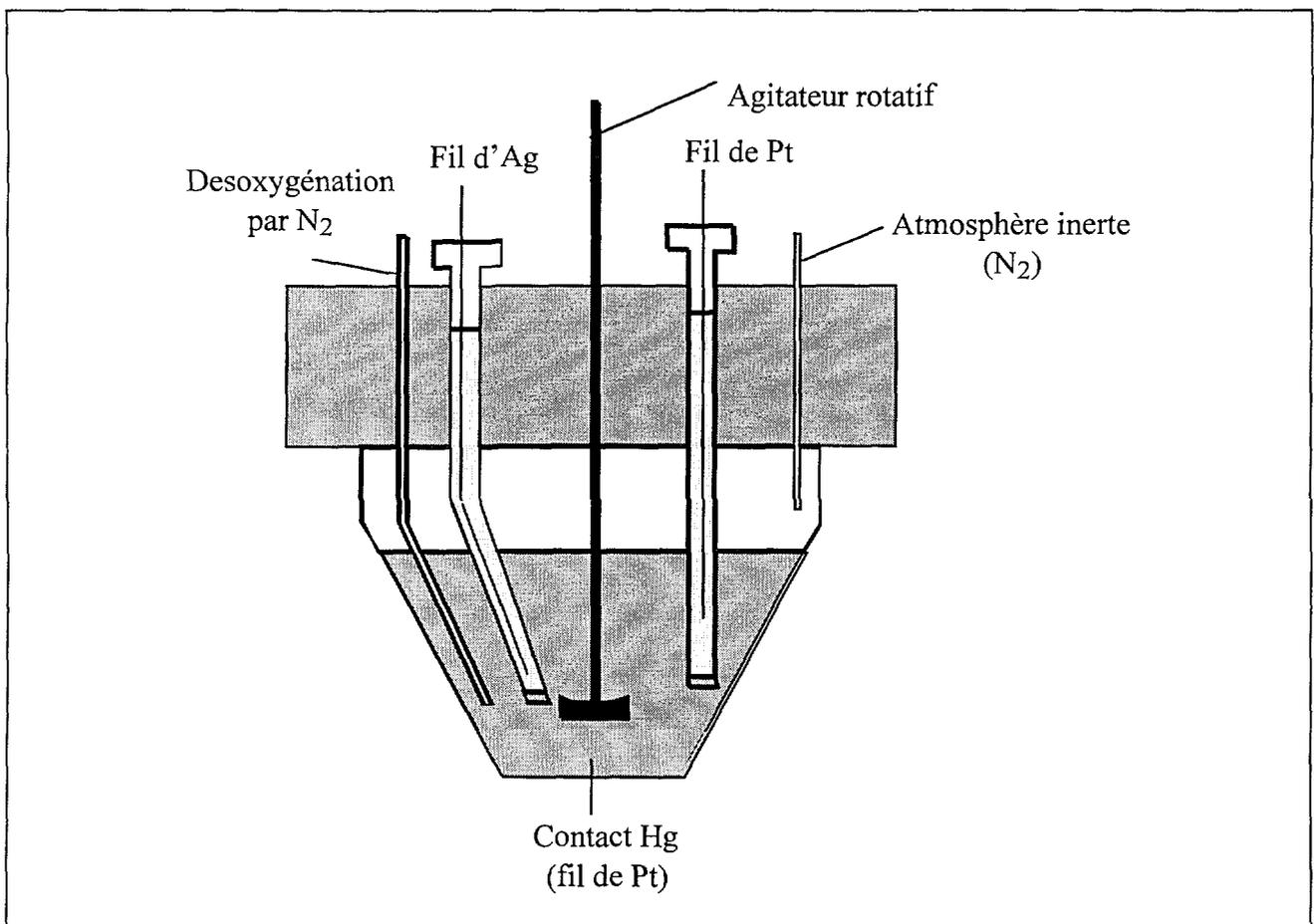


Figure A-2 : Cellule de coulométrie

3. Mesures électrochimiques

Les études polarographiques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur polarographique EG&G modèle 364 couplé à un stand EGMA (Radiometer) et à un système d'acquisition. L'intensité est enregistrée à partir de programmes développés sous LabVIEW. Le logiciel LabVIEW régit une carte d'acquisition 16 bit de fréquence d'échantillonnage de 55 000 points par seconde. Celle-ci possède un gain variable de 1 à 500, 8 canaux digitaux, une entrée et une sortie analogique de 10V pleine échelle.

Tous les potentiels mesurés sont par rapport au potentiel de l'électrode Ag/AgCl saturé.

Chaque mesure électrochimique est conduite de la façon suivante :

- 1- désoxygénation de la solution d'électrolyte support (10 mL) pendant 30 minutes,
- 2- ajout d'une quantité connue d'une solution de pertechnétate concentrée,
- 3- désoxygénation de la solution ainsi obtenue pendant 10 minutes,

4- lancement de l'analyse.

Les mesures de la capacité de double couche sont réalisées à l'aide d'un amplificateur Lock-In modèle 186A de Princeton Applied Research, d'un générateur de tension sinusoïdale à fréquence variable (ITT GX240) et du système utilisé en polarographie, décrit précédemment. La fréquence du générateur est choisie telle que celle-ci ne soit pas un multiple de la fréquence du réseau. Elle sera choisie égale à 223,5 Hz. La figure A-3 schématise le montage utilisé.

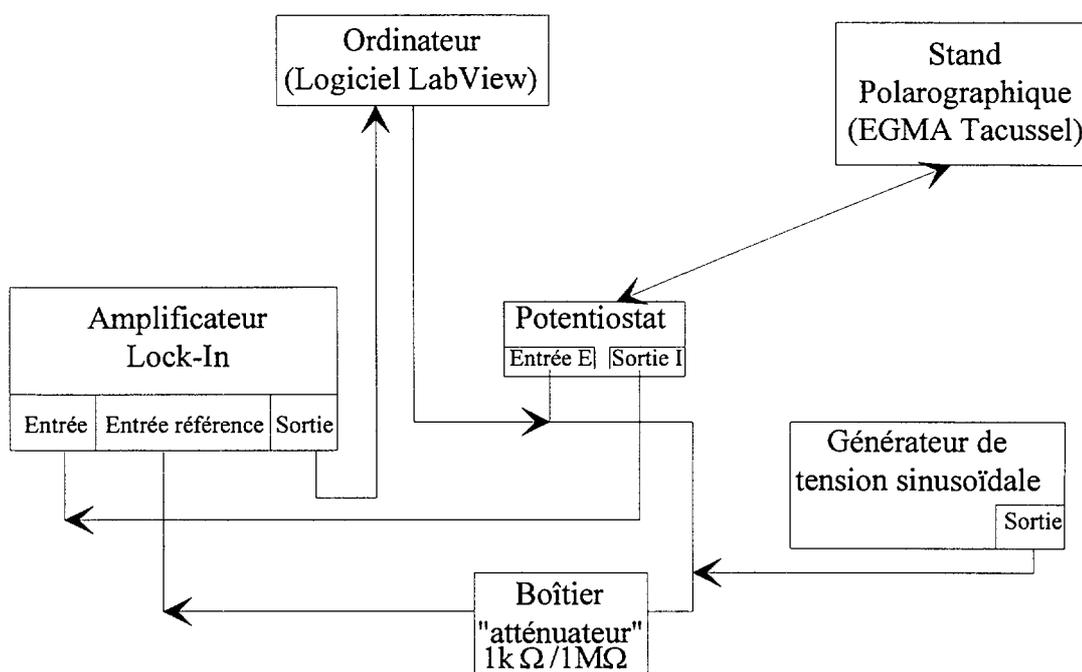


Figure A- 3 : Schéma du montage de mesure de la capacité différentielle

4. Mesures par scintillation liquide

Les mesures ont été faites à l'aide du scintillateur liquide $\alpha \beta$, TRICARB 5200 de Packard Instrument en utilisant l'Ultima Gold LLT comme liquide scintillant.

Les solutions soumises à analyse, sont composées de 5 mL de liquide scintillant et 50 μL de prise d'essai. Afin de connaître exactement l'activité, les flacons à scintillation sont pesés à vide, avec le scintillant et enfin avec l'aliquote de solution radioactive.

5. Mesures spectrophotométriques

La spectroscopie d'absorption sur le domaine UV-Visible à été réalisée, à température ambiante, à l'aide un spectrophotomètre VARIAN DMS 300 et des tubes anaérobiques en quartz (type QS 282 HELLMMA) avec un trajet optique de 1 cm.

ANNEXE 2 : La programmation LabView

LabVIEW est un logiciel de développement d'applications, comparable à la plupart des systèmes de développement en langage C ou Basic. Cependant, LabVIEW se distingue des autres logiciels sur un point important. En effet, la majorité d'entre eux s'articulent autour de langages à base de texte dont la programmation consiste à empiler des lignes de codes, tandis que LabVIEW utilise un langage de programmation graphique, pour créer un programme sous forme de graphiques.

LabVIEW comporte des bibliothèques de fonctions pour toute tâche de programmation. LabVIEW possède des bibliothèques dédiées à l'acquisition de données, au contrôle d'instruments (séries ou GPIB), ainsi qu'à l'analyse, à la représentation graphique et au stockage des données. LabVIEW comprend également des outils de développement de programmes classiques permettant de placer des points d'arrêt, d'animer l'exécution du programme en mettant en évidence le cheminement des données, et d'exécuter le programme pas à pas afin de faciliter son développement et sa mise au point.

Les programmes LabVIEW permettent de programmer toutes les techniques électrochimiques actuelles et de régir les commandes du stand polarographique. Ainsi, il est possible par son intermédiaire d'actionner :

- l'obturation de l'aiguille,
- le marteau,
- la vanne régissant la désoxygénation et l'atmosphère inerte.

Les techniques électrochimiques programmées sont les suivantes :

- Polarographie impulsionnelle,
- Chronoampérométrie,
- Polarographie tridimensionnelle (autre version de la chronoampérométrie),
- Voltampérométrie (linéaire ou cyclique),
- Voltampérométrie à vague carrée,
- Voltampérométrie par redissolution (anodique ou cathodique).

Les programmes LabVIEW sont appelés instrument virtuel car leur représentation et leur fonctionnement ressemble à ceux des instruments classiques. Il apparaît donc à l'écran une interface utilisateur identique à un instrument (figure A-4)

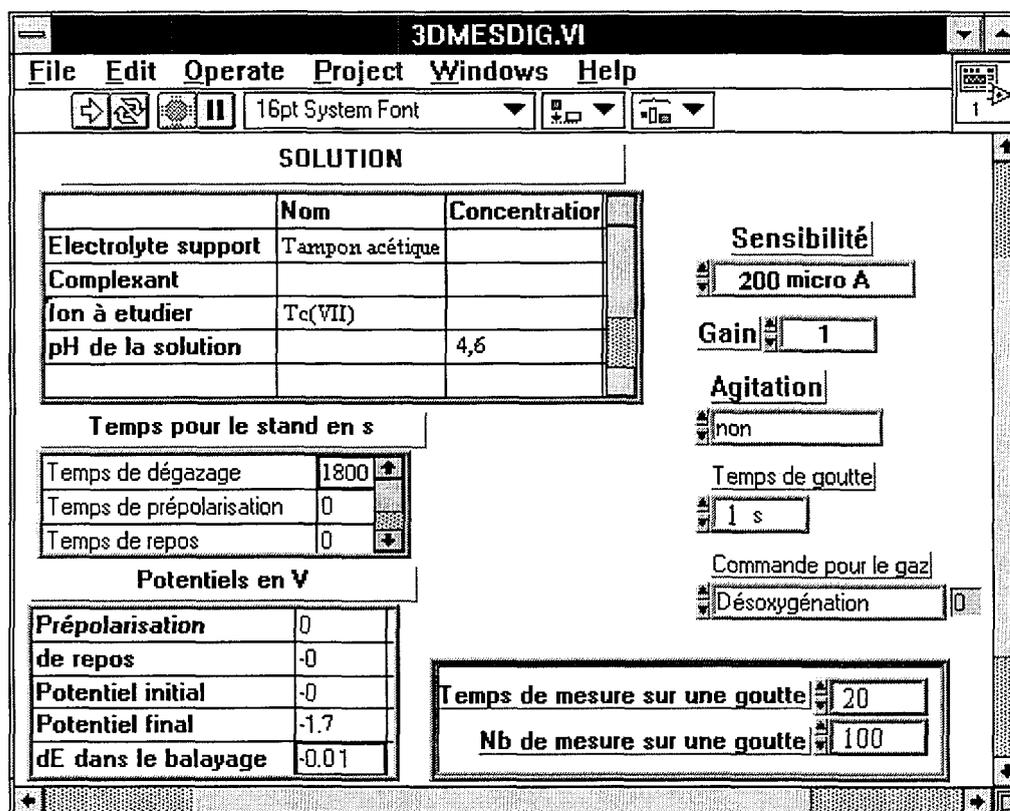


Figure A-4 : Face-avant du programme de polarographie impulsionnelle

La face-avant permet d'avoir accès aux paramètres de la technique utilisée (temps de formation de la goutte, potentiels initial et final, ...), alors que le diagramme du programme constitue le code source de l'instrument virtuel. Il permet de définir les objets qui envoient et reçoivent des données, exécutent des fonctions spécifiques et contrôlent le déroulement de l'exécution (figure A-5).

ANNEXE 3 : Cinétique formelle

1. Modèle 1

Le modèle de cinétique formelle utilisé est le suivant :



où A, et C sont des espèces solubles ;

B, une espèce insoluble ;

k_1 la vitesse de transformation de A en B ;

k_2 et k_3 les constantes de vitesses de l'équilibre entre B et C.

Les conditions aux limites sont telles que

$$\text{à } t = 0 \quad C_A = a \quad C_B = 0 \quad C_C = 0$$

$$\text{à } t \quad C_A = a - x \quad C_B = y \quad C_C = z$$

et quel que soit le temps, nous avons $x = y + z$.

En considérant les réactions d'ordre 1 par rapport aux concentrations, nous écrivons

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \\ \frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y + k_3z = (k_1 + k_3)x - (k_2 + k_3)y \\ \frac{dz}{dt} = k_2y - k_3z = -(k_2 + k_3)z + k_2x \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

En considérant les conditions aux limites, la résolution du système d'équations différentielles (A.2) conduit à

$$\begin{cases} C_A = a e^{-k_1 t} \\ C_B = a \left(\frac{k_3}{k_2 + k_3} - \frac{k_1 - k_3}{k_1 - k_2 - k_3} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_3)(k_1 - k_2 - k_3)} e^{-(k_2 + k_3)t} \right) \\ C_C = a \left(\frac{k_2}{k_2 + k_3} + \frac{k_2}{k_1 - k_2 - k_3} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_3)(k_1 - k_2 - k_3)} e^{-(k_2 + k_3)t} \right) \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Du fait que seules les espèces A et C interviennent dans la mesure par scintillation liquide, nous avons :

$$C_{Tc} = C_A + C_C = a \left(\frac{k_2}{k_2 + k_3} + \frac{k_1 - k_3}{k_1 - k_2 - k_3} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_3)(k_1 - k_2 - k_3)} e^{-(k_2 + k_3)t} \right) \quad (\text{A.4})$$

2. Modèle 2

Le modèle cinétique utilisé lors d'une amalgamation ou adsorption irréversible peut être décrit par :



où D, espèce soluble ;

E, espèce insoluble ;

k_3 , vitesse de la réaction.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0 \quad C_A = a \quad C_B = 0$$

$$\text{à } t \quad C_A = a - x \quad C_B = y$$

et quelque soit le temps, nous avons $a = y + z$.

Les variations des espèces D et E sont régis par le système :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_1 x \\ \frac{dy}{dt} = k_1 y \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

La résolution d'un tel système conduit à

$$\boxed{\begin{cases} C_A = ae^{-k_1 t} \\ C_B = a(1 - e^{-k_1 t}) \end{cases}} \quad (\text{A.7})$$

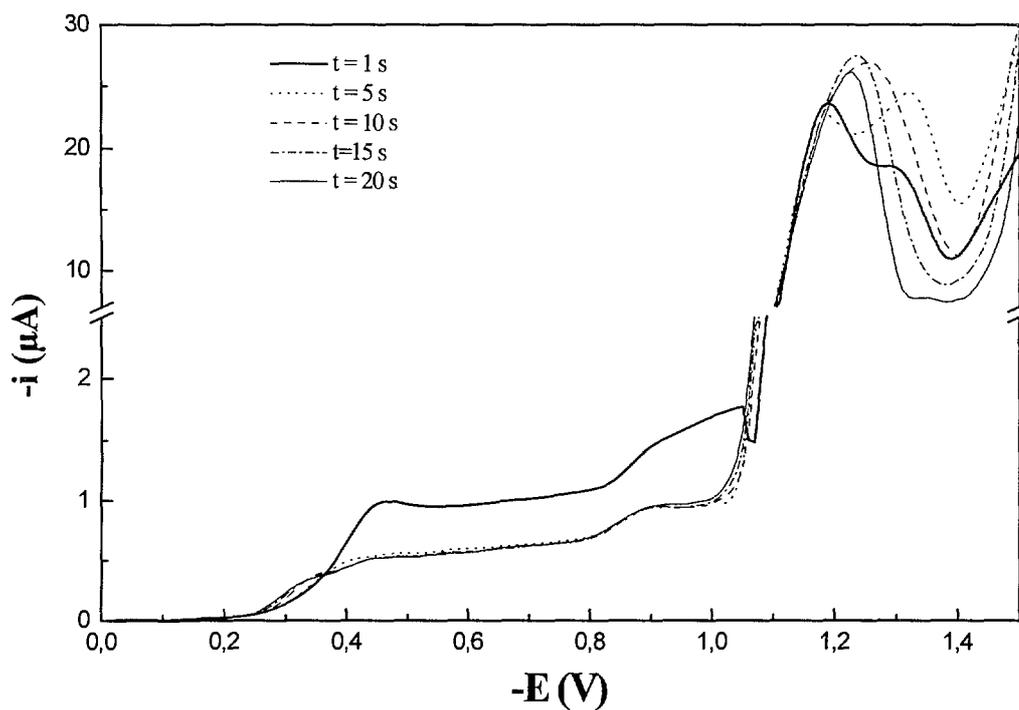
ANNEXE 4 : Courbes bidimensionnelles

Figure III-5 : Polarogramme de $TcO_4^- 10^{-4}$ M en milieu acétique tamponné 0,1 M (pH 4,6)

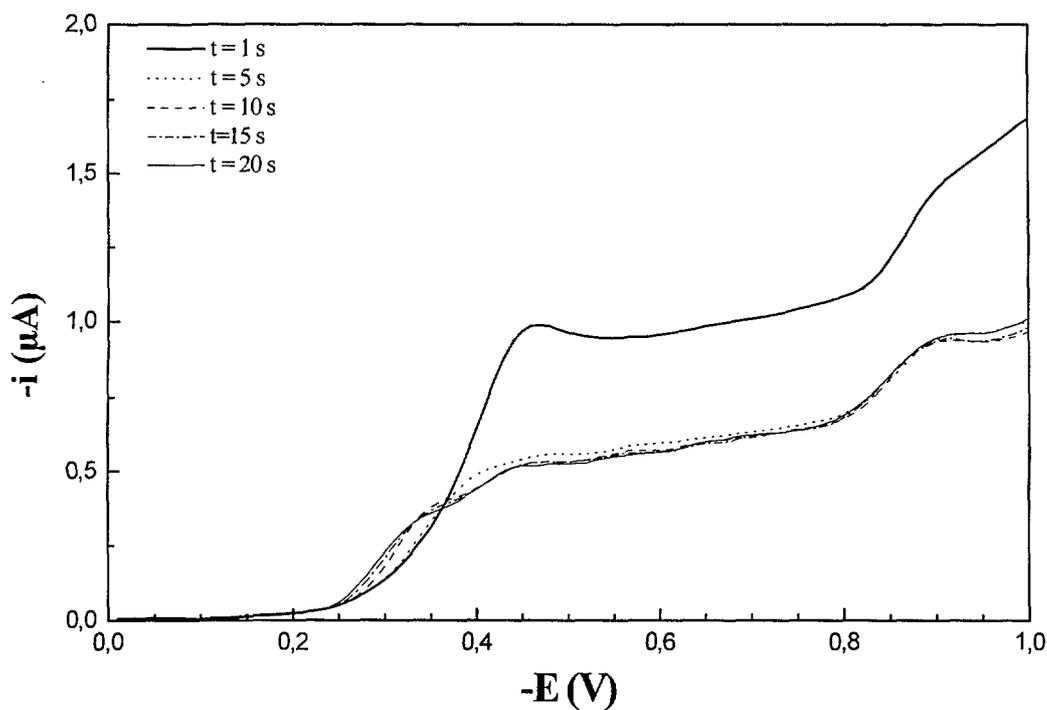


Figure III-6 : Polarogramme de $TcO_4^- 10^{-4}$ M en milieu acétique tamponné 0,1 M entre 0 et -1 V

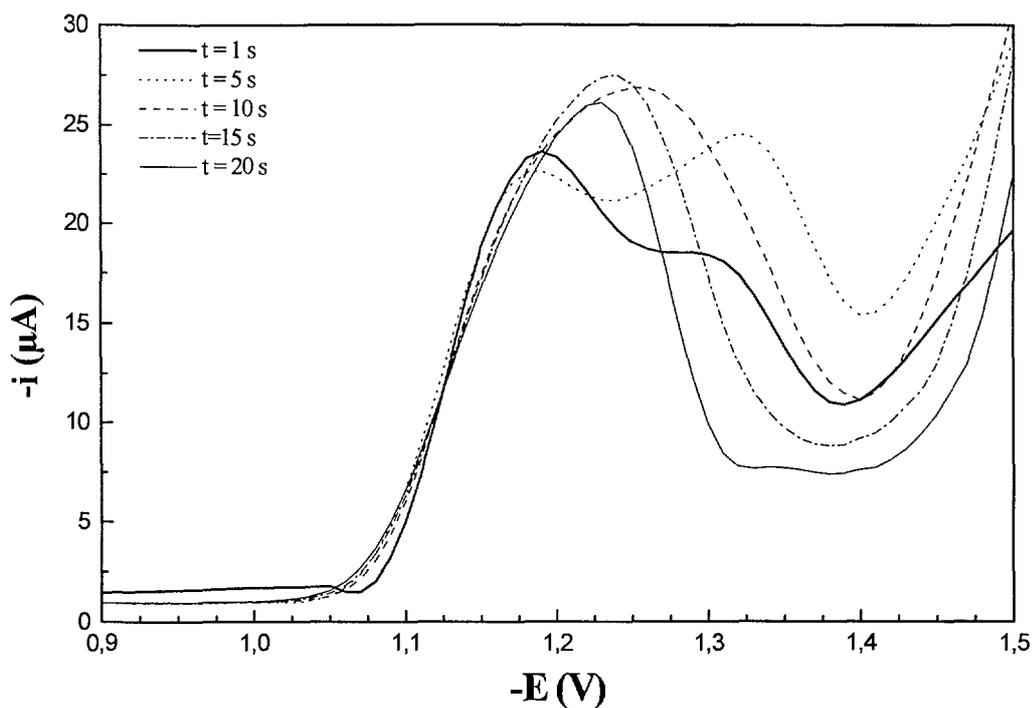


Figure III-7 : Polarogramme de $TcO_4^- 10^{-4} M$ en milieu acétique tamponné 0,1 M entre - 0,9 et - 1,5 V

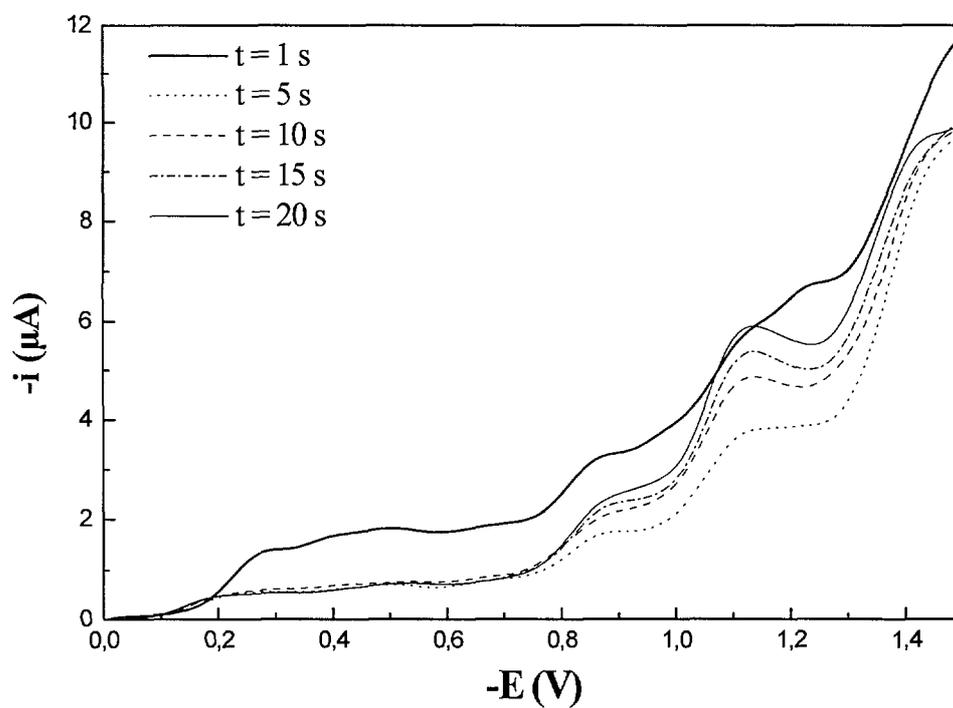


Figure III-11 : Polarogramme de TcO_4^- en milieu acétique tamponné 0,1 M à pH 3,1 ($C_{Tc} = 10^{-4} M$)

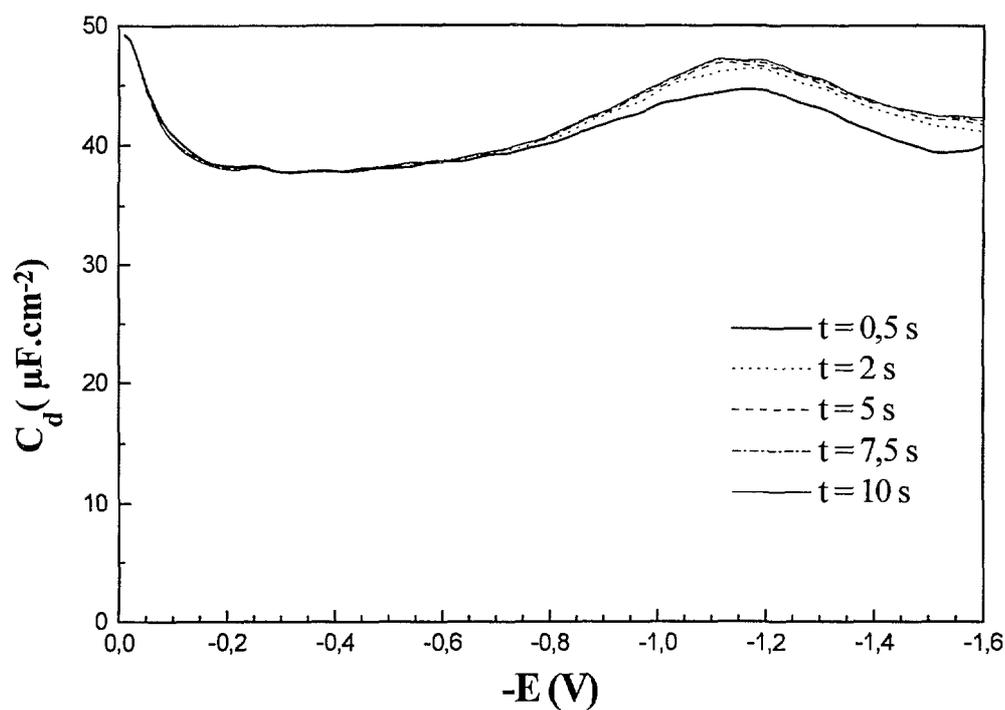


Figure III-16 : Capacité différentielle de l'électrode de mercure en milieu tampon acétique 0,1 M (pH 4,6).

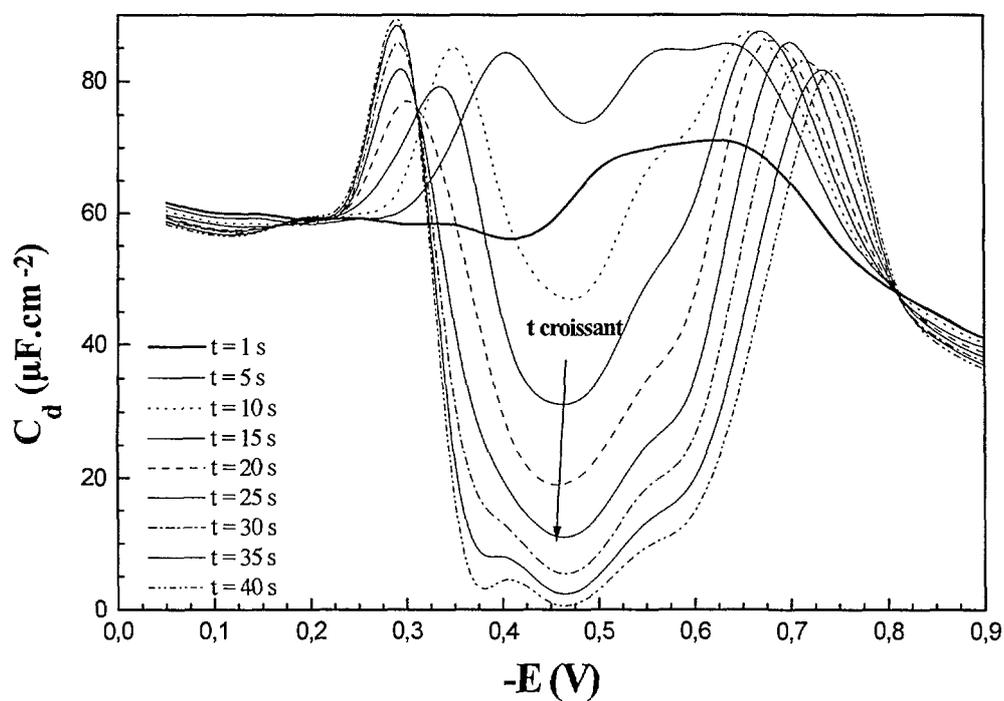


Figure III-17 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et - 0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $C_{Tc} = 10^{-4}$ M).

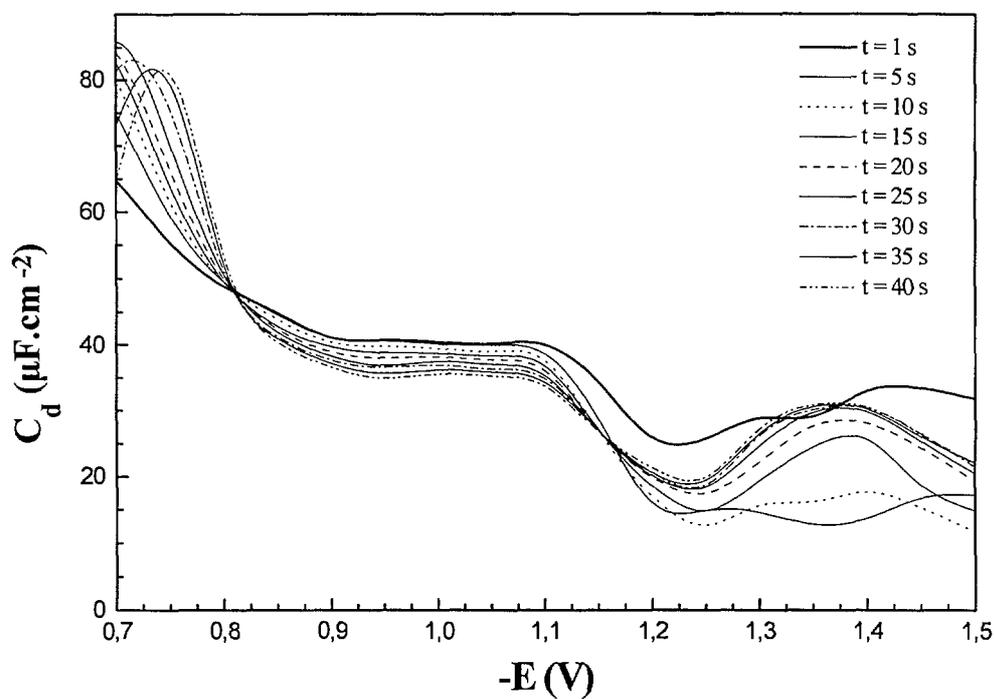


Figure III-18 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre - 0,7 V et - 1,5 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{E}_{Tc} = 10^{-4}$ M).

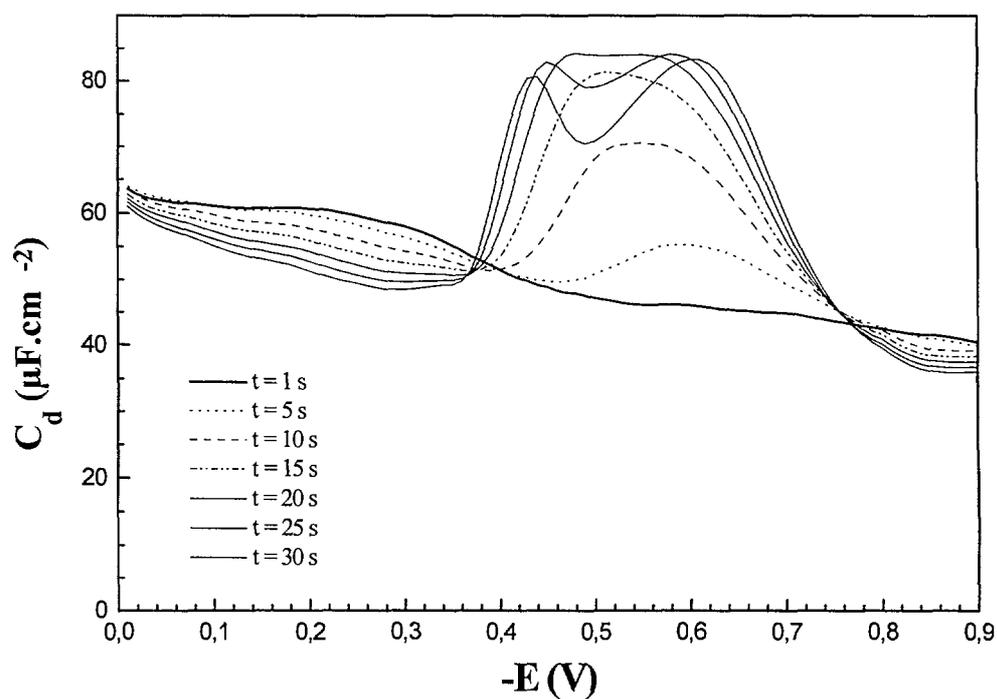


Figure III-19 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre 0 V et - 0,9 V (tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6 ; $\mathcal{E}_{Tc} = 10^{-5}$ M).

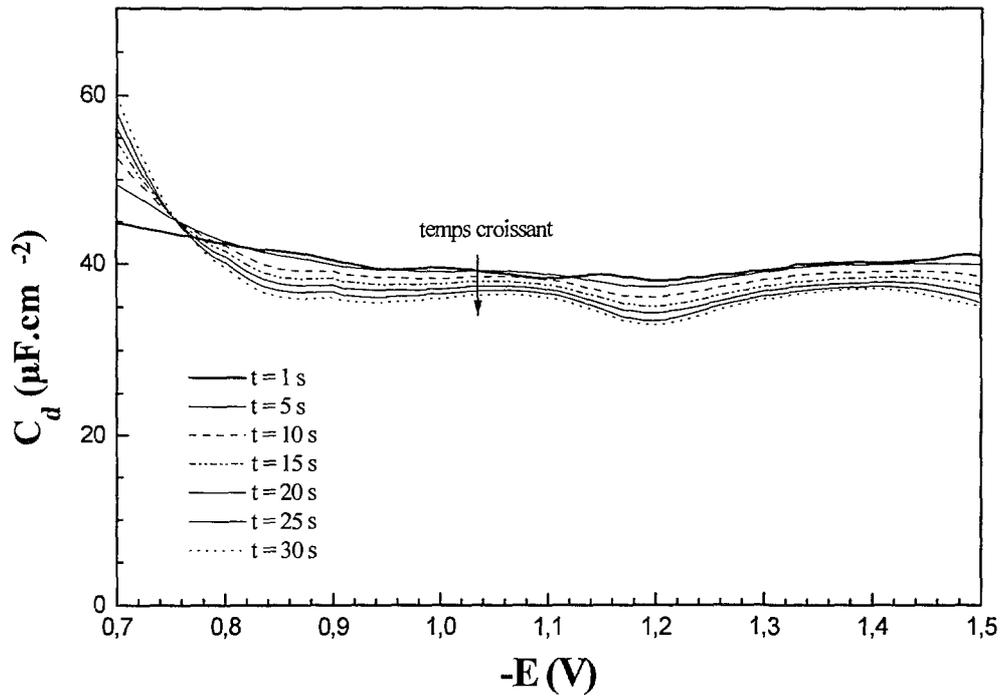


Figure III-20 : Capacité différentielle du système Hg/Tc-tampon acétique, entre $-0,7$ V et $-1,5$ V (tampon acétique $0,1$ M ; pH 4,6 ; $\mathcal{C}_{Tc} = 10^{-4}$ M).

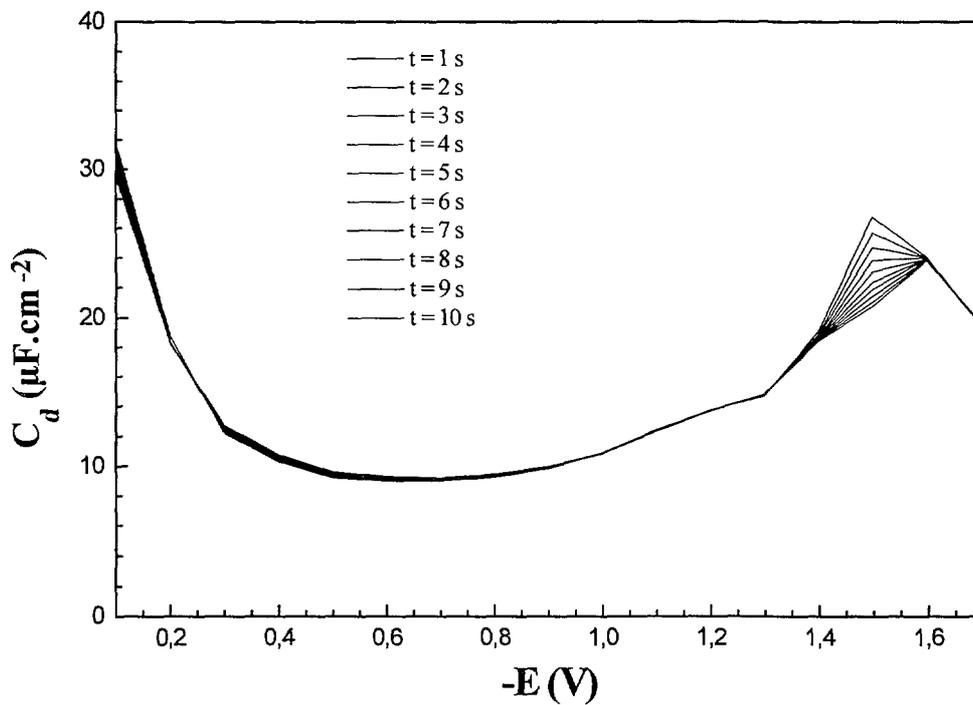


Figure V-1 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-4} M

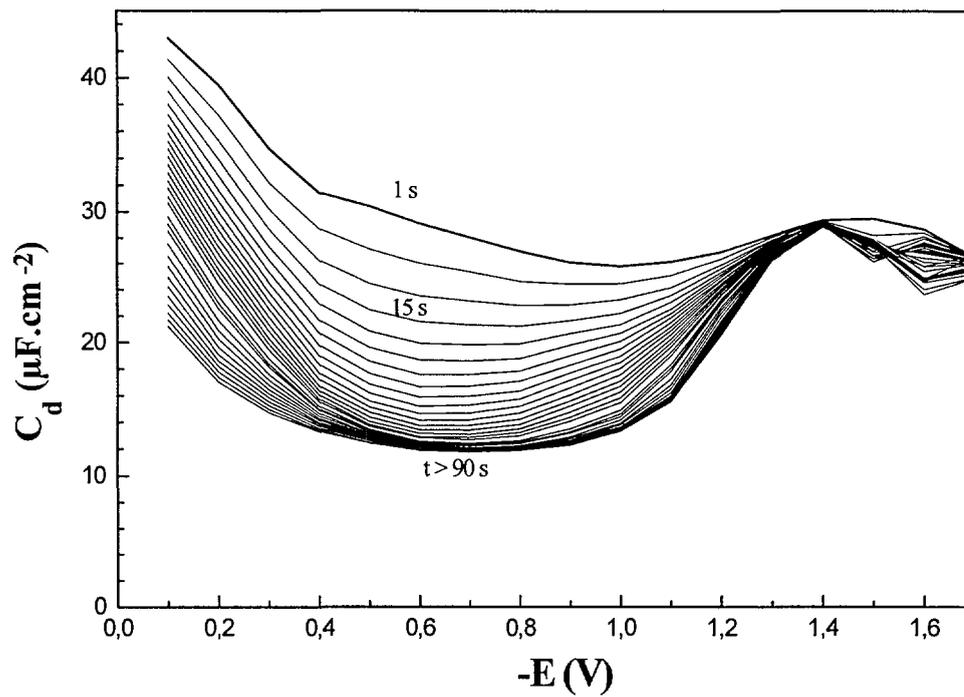


Figure V-2 : Capacité différentielle du système Hg/tampon acétique en présence de TBA 10^{-6} M

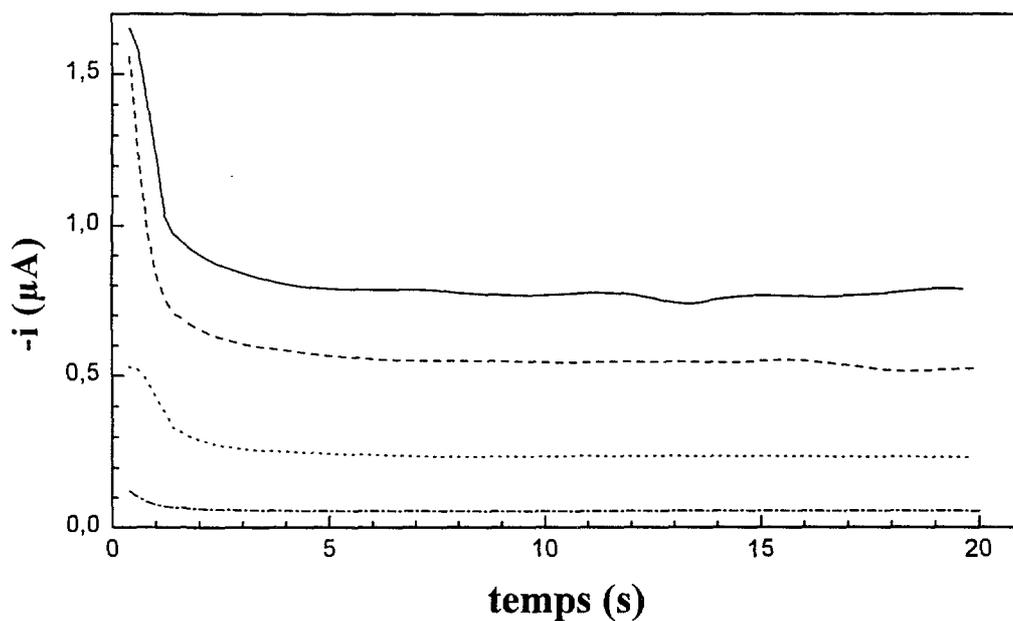
ANNEXE 5 : Courbes expérimentales

Figure A- 6 :Variations du courant limite correspondant à la vague V1 obtenue en polarographie ($E = -0,5 V$, tampon acétique $0,1 M$; $pH 4,6$; — $C_{Tc} = 1,5 \cdot 10^{-4} M$,

--- $C_{Tc} = 10^{-4} M$, $C_{Tc} = 5 \cdot 10^{-5} M$, -.-.- $C_{Tc} = 10^{-5} M$).

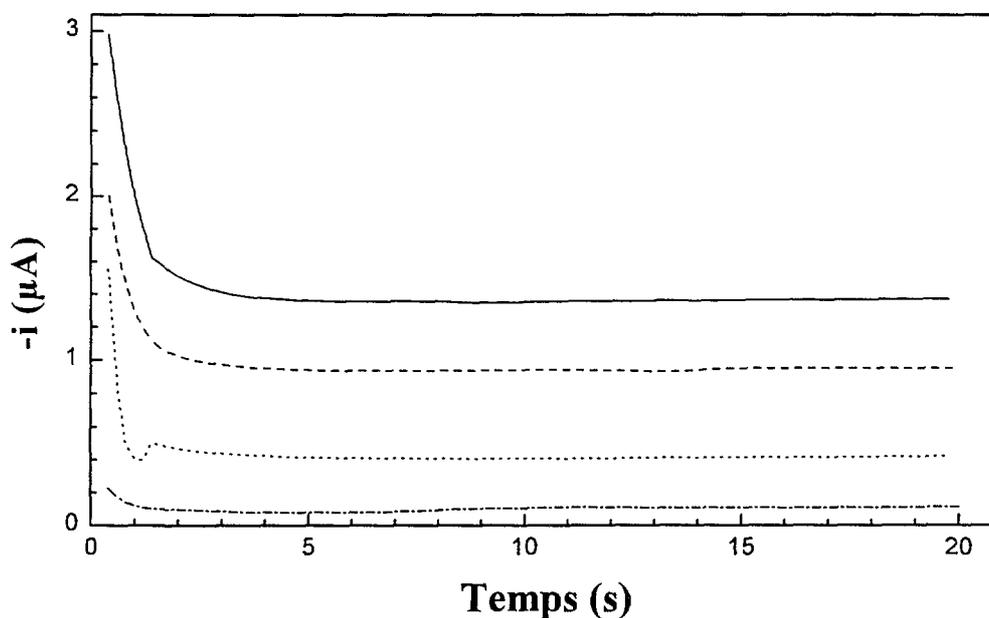


Figure A- 7 :Variations du courant limite correspondant à la vague V2 obtenue en polarographie ($E = -0,92 V$, tampon acétique $0,1 M$; $pH 4,6$; — $C_{Tc} = 1,5 \cdot 10^{-4} M$,

--- $C_{Tc} = 10^{-4} M$, $C_{Tc} = 5 \cdot 10^{-5} M$, -.-.- $C_{Tc} = 10^{-5} M$).

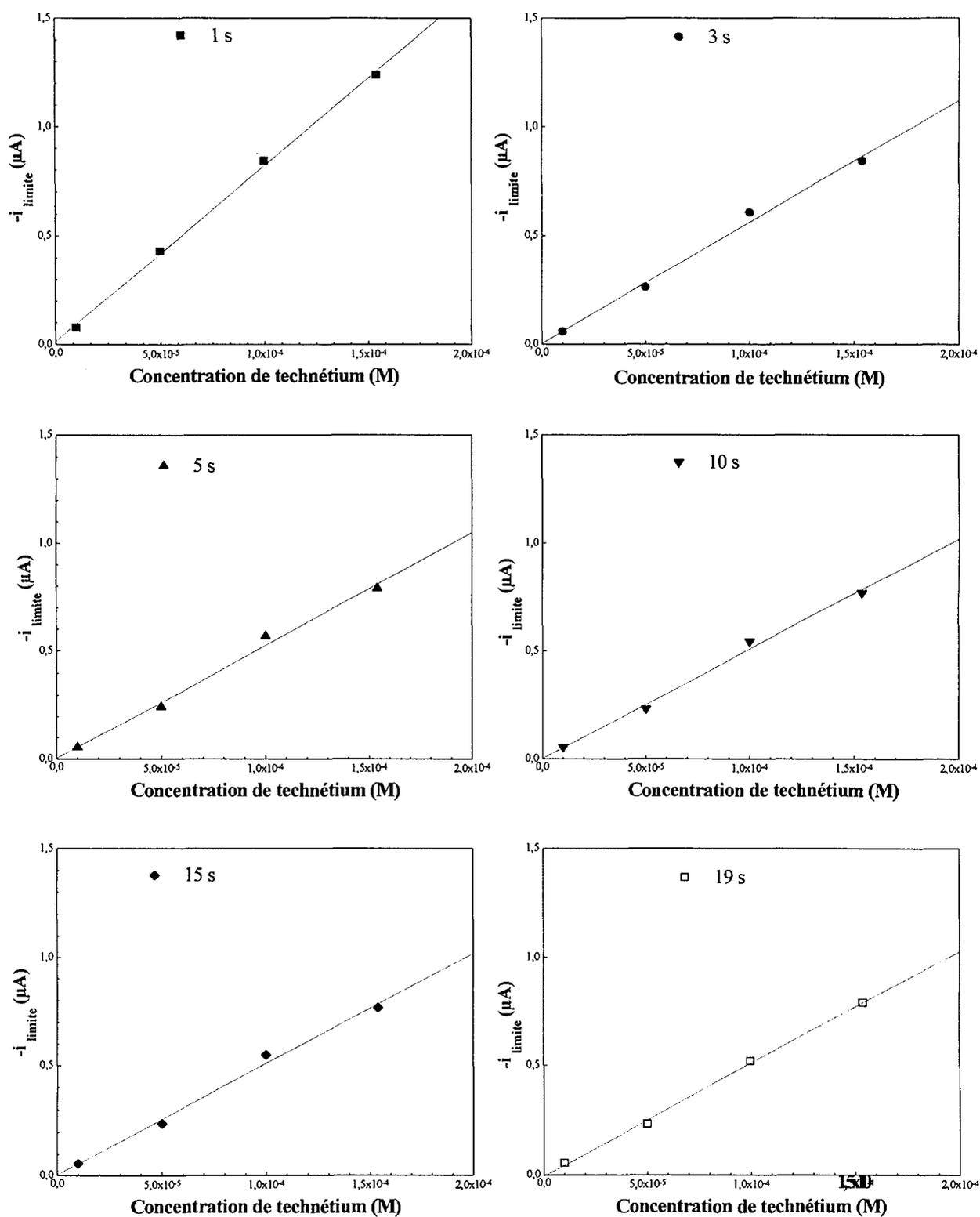


Figure A-8 : Variations du courant limite de la vague V1 en fonction de la concentration en technétium de la solution ($E = -0,5$ V, tampon acétique 0,1 M ; pH 4,6).

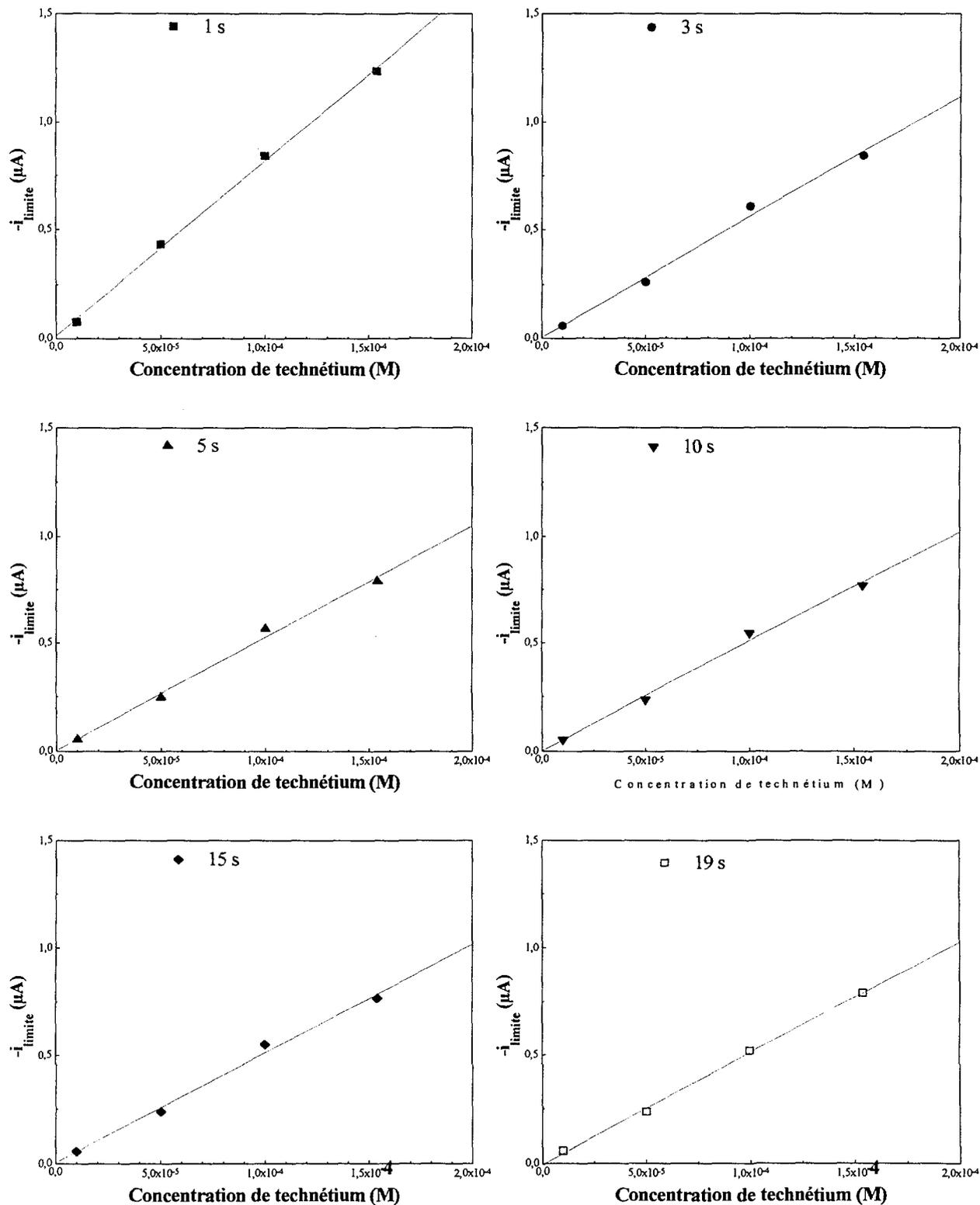


Figure A-9 : Variations du courant limite de la vague V2 en fonction de la concentration en technétium de la solution ($E = -0,9 \text{ V}$, tampon acétique $0,1 \text{ M}$; pH 4,6).

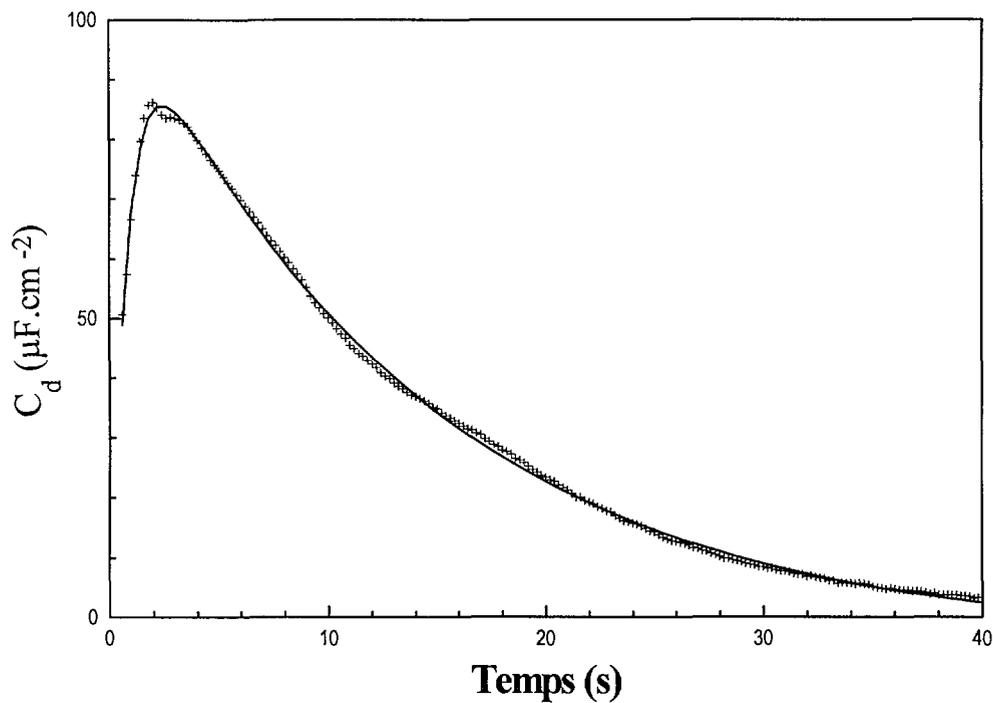


Figure A-10 : Ajustement des variations de la capacité différentielle au cours du temps
($E = -0,5 \text{ V}$, $\chi^2 = 0,0152$)

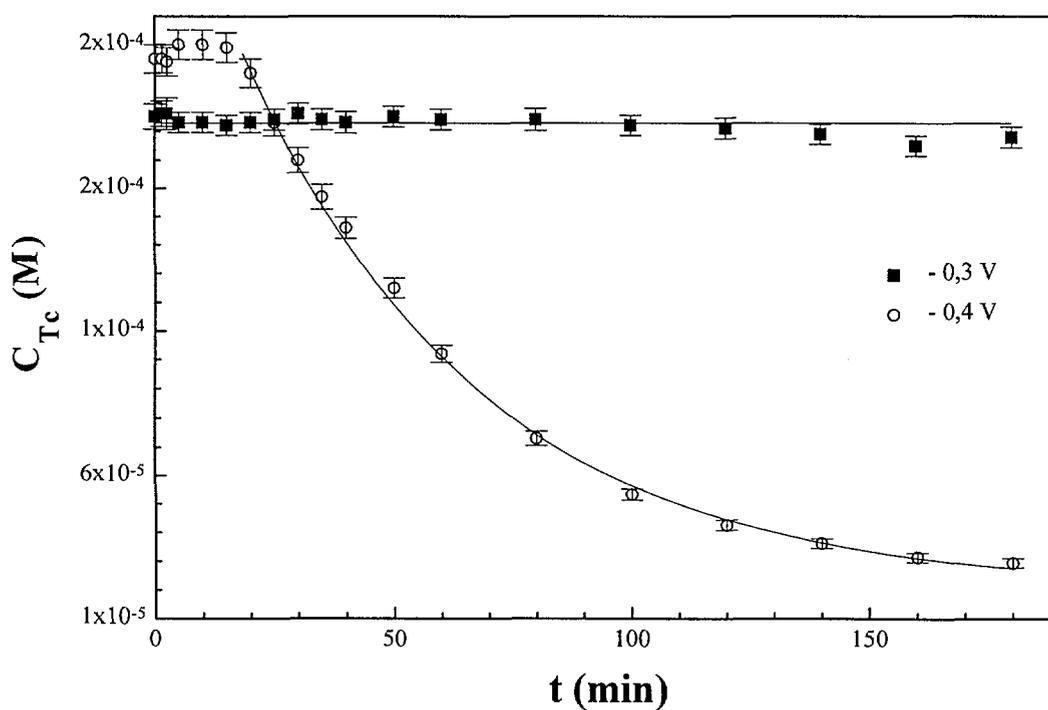


Figure A-11 : Variation de C_{Tc} entre $-0,3 \text{ V}$ et $-0,4 \text{ V}$ ($\mathcal{C}_{Tc} = 2.10^{-4} \text{ M}$)

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [ALL-79] B. Allard, H. Kigatsi et B. Tortenfelt
Radiochem. Radioanal. Letters, 37 (1979) 223.
- [AST-76] L. Astheimer et K. Schwochau
J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 1131.
- [ARK-78] G.L. Arkharova, G.A. Bogdanovkii et Y.B. Vasil'ev
Sov. Electrochem., 14 (1978) 1313.
- [BAR-83] A. J. Bard et L. R. Faulkner
Electrochimie : principes, méthodes et applications, Masson éditeur, Paris (1983).
- [BER-89] P. Bernabeu
Thèse, Université de Paris VI (1989).
- [BOC-70] J. O'M. Bockris et A.K.N. Reddy
Modern electrochemistry, Plenum Press, N.Y. (1970).
- [BOC-93] J. O'M. Bockris et S. H. M. Khan
Surface Electrochemistry : a molecular level approach, Plenum Press, N.Y. (1993).
- [BRO-78] E. Browne, J.M. Dairiki et R.E. Doebler
« Table of isotope, 7th edition », Wiley Publication, N.Y. (1978).
- [BRA-75] C. Bratu, Gh. Bratu, I. Galateanu et M. Roman
J. Radioanal. Chem., 26 (1975) 5.
- [BUS-72] R.H. Busey, R.B. Bevan JR et R.A. Gilbert
J. Chem Thermodyn., 4 (1972) 77.
- [CAR-55] G.H. Cartledge et JR. Smith
J. Phys. Chem., 59 (1955) 1111.
- [CAR-71] G.H. Cartledge
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1752.
- [CHE-87] R. Chen, X. Zhang, S. Song et H. Shao
Fenxi Shiyanshi, 6 (1987) 37.
- [CHI-90] J.H. Chiu, T.C. Chu et P.S. Weng
J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 150 (1991) 493.
- [COB-53] J.W. Cobble, JR. Smith et G.E. Boyd
J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 5777.
- [COL-60] R. Colton, J. Dalziel, W.P. Griffith et G. Wilkinson
J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 71.
- [COT-83] R.C. Cotzee et K. Albertonni
Anal. Chem., 55 (1983) 1516.
- [CRO-57] C.E. Crouthanel
Anal. Chem., (1957) 29.

- [DAV-94] F. David, H. Ouguenoune, A. Bolyos et N. Papadopoulos
Anal. Chim. Acta, 292 (1994) 297.
- [DEU-78] E. Deutsch, W.R. Heiman, R. Hurst, J.C. Sullivan, W.A. Mulac et S. Gordon
J. Chem. Soc. Chem. Com., (1978) 1038
- [DIA-96] J.P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella
« Cinétique électrochimique », Edition Hermann, Paris (1996).
- [ECC-91] G.N. Ecclès
Crit. Rev. in Anal Chem., 22 (1991) 345.
- [ELR-90] S.A. El-Reefy, H. Ruf et K. Schorb
J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 141 (1990) 179.
- [FIR-73] B.A. Firth et R.J. Hunter
J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 459.
- [FRI-86] M. Friedrich et H. Ruf
J. Electroanal. Chem., 198 (1986) 261.
- [GAB-84] C. Gabrielli
Rapport technique n°004/83, CNRS, GR4 Physique des Liquides et Electrochimie,
Université P. et M. Curie, Paris (Août 1984).
- [GME-82] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th edition, Supplement volume 1, Springer-
Verlag, Berlin - NY (1982).
- [GOR-69] B. Gorski et H. Koch
J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 3565.
- [GRA-77] J. Grassi
Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1977).
- [GUE-56] I.B. Guerlit
Proc. Int. Conf. Peaceful Uses at. Energy (Genève), 7 (1956) 167.
- [GUE-73] J.Y. Guennec et R. Guillaumont
Radiochem. Radioanal. Lett., 1 (1973) 33.
- [GUE-87] K.E. Guerman, S.V. Krjuchkov, L.I. Belyeva et V.I. Spitsyn
J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 121 (1987) 515.
- [GUE-94] K.E. Guerman
Abstract 4th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, St. Malo (France),
8-13 septembre 1996, éditeur : Institut de Physique Nucléaire (91406 Orsay).
- [GUI-97] R. Guillaumont
Actualité Chim., 8-9 (1997) 4.
- [HAS-94] K. Hashimoto et T. Omori
J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters., 188 (1994) 391.

- [HAY-72] J.B. Hayter et R.J. Hunter
J. Electroanal. Chem., 37 (1972) 71.
- [HAY-73] J.B. Hayter et R.J. Hunter
J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 299.
- [HIR-65] R.F. Hirsch
Thèse, Université du Michigan (1965).
- [HOP-89] K. Hoppstock, F. Alt, K. Cammann et G. Weber
Fr. Z. Ana. Chem., 335 (1989) 813.
- [HOR-93] G. Horányi et I. Bakos
J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 547.
- [HUI-88] Z. Huie, Z. Jishu et Z. Lanying
Radiochim. Acta, 44/45 (1988) 143.
- [HUR-80] R.W. Hurst
Thèse, Université de Cincinnati (1980).
- [ISH-94] D. Isherwood
« Application of Ruthenium and Technetium Thermodynamic Data Bases used in the EQ3/6 Geochemical Codes », UCRL 53594, Lawrence Laboratory, Livermore, California (1994).
- [ITO-96] K. Ito
J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., 203 (1996) 97.
- [JON-95] A.G. Jones
Radiochim. Acta, 70/71 (1995) 289.
- [KAL-89] R. Kalvoda et M. Kopanica
Pure & Appl. Chem., 61 (1989) 97.
- [KAW-93] M. Kawasaki, T. Omori et K. Hasegawa
Radiochim. Acta, 63 (1993) 53.
- [KIS-69] G. Kissel et S.W. Feldberg
J. Phys. Chem., 73 (1969) 3082.
- [KRY-79] S.V. Krychkov, A.K. Pikaev, A.F. Kuzina et V.I. Spitsyn
Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Sect., 247 (1979) 690.
- [KUZ-62] A.F. Kuzina, S.I. Zhdanov et V.I. Spitsyn
Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect., 144 (1962) 442.
- [LAT-54] V.M. Latimer
« Oxidation states of the elements and their ionization potentials in aqueous solutions » 2nd edition, Prentice-Hall, N.Y., 1952.
- [LEG-82] J.M. Léger
Thèse, Université de Poitiers, 1982.

- [LI-88] C. Li, B.D. James, J. Rumble et R.J. Magee
Mikrochim. Acta III, (1988) 175.
- [LIE-75] I. Liebscher et R. Munze
« Bestimmung des Standardpotentials des Halbkette $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ »,
Zentralinstitut Kernforschung Rossendorf (Dresde), ZFK 294, (1975) 140.
- [LIE-87] K.H. Lieser, C. Bausher et T. Nakashima
Radiochim. Acta, 42 (1987) 191.
- [LIN-42a] J.J Lingane
J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 1001.
- [LIN-42b] J.J Lingane
J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 2182.
- [MAG-74] R.J. Magee et T.J. Cardwell
« Encyclopedia of electrochemistry of elements » (Marcel Dekker, N.Y., 1974) vol II,
chap. II.
- [MAR-85] L.Martinot et J.Fuger
Technetium. in: Standard potentials in aqueous solutions. Ed. by A.J.Bard, R.Parsons,
J.Jordan, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1985) 650.
- [ABU-89] M.A. Abuzwida, A.G. Maslennikov et V.F. Peretroukhine
Abstr. Int. Conf. « Actinides 89 », Tashkent, URSS, (1989) p. 404.
- [MAS-96] A. Maslennikov
Communication personnelle.
- [MAT-56] H. Matsuda et Y. Ayabe
Bull. Chem. Soc. Jpn, 29 (1956) 134.
- [MEI-61] L. Meites et Y. Israël
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4903.
- [MEY-86] E.R. Meyer, W.D. Arnold et F.I. Case
ORNL 6199, Oak Ridge National Laboratories (1986).
- [MEY-91] E.R. Meyer et W.D. Arnold
Radiochim. Acta, 55 (1991) 19.
- [MIL-59] H.H. Miller, M.T. Kelley et P.F. Thomasson
Advances in polarography, Proc. of the 2nd international Congress, Cambridge, Ed.
Langmuir, Pergamon Press, N.Y. (1960).
- [MIL-60] H.H. Miller, M.T. Kelley et P.F. Thomason
Advances in polarography, Proc. of the 2nd international Congress, Cambridge, Ed.
Langmuir, Pergamon Press, N.Y. (1960) 716.
- [MIL-82] C.G. Miller, R.M. Davis, D.A. Aikens et H.M. Clark
Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33 (1982) 897.

- [MLA-89] M. Mlakar et M. Branica
Anal. Chim. Acta, 221 (1989) 279.
- [MUN-64] R. Munze
Z. Phys. Chem., 226 (1964) 415.
- [MUN-68] R. Munze
Z. Phys. Chem., 238 (1968) 364.
- [NAI-90] E.Y. Neiman et L.V. Dracheva
Z. Anal. Khimii, 45 (1990) 222.
- [OUG-92] H. Ouguenoune, F. David
Communications personnelles
- [OWU-77] A. Owunwanne, J. Marinsky et M. Blau
J. Nucl. Med., 18 (1977) 1099.
- [MOM-93] N. Momoshima, M. Sayad et Y. Takashima
Radiochim. Acta, 63 (1993) 73.
- [PAN-93] M.G. Paneli et A. Voulgaropoulos
Electroanalysis, 5 (1993) 355.
- [PAN-95] M.G. Paneli, H. Ouguenoune, F. David et A. Bolyos
Anal. Chim. Acta., 292 (1995) 463.
- [PAP-91] N. Papadopoulos, C. Hasiotis, G. Kokkinidis et G. Papanastasiou
J. Electroanal. Chem., 308 (1991) 83.
- [PAP-92a] N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos et P. Nikitas
J. Electroanal. Chem., 324 (1992) 375.
- [PAP-92b] N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos et P. Nikitas
J. Colloid Interf. Sci., 151 (1992) 523.
- [PAP-92c] N. Papadopoulos
Electrochim. Acta, 13 (1992) 2447.
- [PAS-87] J.Y. Pasquiou, J. Livet, M. Germain et C. Musikas
Extraction'87 : the Recovery of High Value Materials, 23-26 juin 1987, Dounreay,
Ecosse.
The Institute of chemical Engineers Symposium Series n°119 (1990).
- [PER-37a] C. Perrier et E. Segre
Nature, 140 (1937) 193.
- [PER-37b] C. Perrier et E. Segre
J. Chem. Phys., (1937) 712.
- [PFE-95] G. Pfenning, H. Klewe-Nebenius et W. Seelnam-Eggebert
« Chart of the nuclides » 6ème édition, Forschungszentrum, Karlsruhe (1995).

- [PIH-79] B. Pihlar
J. Electroanal. Chem., **102** (1979) 351.
- [POZ-65] A.A. Pozdnyakov
Z. Analit. Khimii, **20** (1965) 473.
- [RAJ-81] P.Rajec et F. Macasek
J. Inorg. Nucl. Chem., **43** (1981) 1607.
- [RAR-83] J.A. Rard
Critical Review of the Chemistry and Thermodynamics of Technetium and Some of its Inorganic Compounds and Aqueous Species, Lawrence Livermore Nat. Lab., UCRL 5 3440, (1983).
- [REE-90] S.A. Reefy et H. Ruf
J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., **141** (1990) 179.
- [RUL-63] C.L. Rulfs, R.F. Hirsch et R.A. Pacer
Nature, **199** (1963) 66.
- [RUL-67] C.L. Rulfs, R.A. Pacer et R.F. Hirsch
J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967) 681.
- [RUS-78] C.D. Russell et A. G. Cash
J. Electroanal. Chem., **92** (1978) 85.
- [RUS-82] C.D. Russell et A.G. Speiser
Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33** (1982) 906.
- [SAL-63a] G.B.S. Salaria, C.L. Rulfs et O.J. Elving
Anal. Chem., **35** (1963) 979.
- [SAL-63b] G.B.S. Salaria, C.L. Rulfs et O.J. Elving
J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 2479.
- [SCH-78] L. Schriver, M.L. Jungfleisch et S. Tribalat
« Compléments au nouveau traité de chimie minérale, vol. 10 : Technétium et Rhénium », Collection P.Pascal, Masson éditeur (1978).
- [SHV-63] V.P. Shvedov et K.V. Kotegov
Soviet Radiochem., **5** (1963) 342.
- [SCH-83] K. Schwochau
Radiochim. Acta, **32** (1983) 139.
- [SPI-64] V.I. Spitsyn, A.T. Kuzenia, N.N. Zanoschinkova et A.A. Oblova
Third United International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol 10 (1964) 561.
- [SPI-71] V.I. Spitsyn, M.I. Glinkiha, A.F. Kuzima
Proc. Acad. Sci. USSR (Doklady Akademii Nauk SSSR), **200** (1971) 1372.

- [SPI-76] V.I. Spitsyn , A.F. Kuzina, Oblova A.A., M.I. Glinkina et L.T. Stepovaya
J. Radioanal. Nucl. Chem., **30** (1976) 561.
- [SPI-81] V.I. Spitsyn , A.F. Kuzina
« Technetium », Nauka publications, Moscou, (1981) p. 98.
- [SPI-83] V.I. Spitsyn , S.V. Kryuchkov et A.F. Kuzina
Sov. Radiochem., **25** (1983) 471.
- [SUN-79] E. Sundrehagen
Int. J. Appl. Radiat. Isot., **30** (1979) 739.
- [TOR-88] J.M. Torres Llosa, H. Ruf, K. Schorb et H.J. Ache
Anal. Chim. Acta, **211** (1988) 317.
- [TAC-60] I. Tachi et M. Senda
Advances in polarography, Proc. of the 2nd international Congress, éd. Langmuir,
Pergamon Press, N.Y. (1960) 1099.
- [TAG-95] K. Tagami et S. Uchida
J. Radioanal. Nucl. Chem., Art., **198** (1995) 23.
- [TRA-93] N. Trautmann
Radiochim. Acta, **63** (1993) 37.
- [TRE-93] B. Trémillon
« Electrochimie analytique et réactions en solution », Masson éditeur, Paris (1993).
- [TRZ-65] J. B. Trzebiatowska et M. Baluka
Bull. Acad. Pol. Sci. (Sci. Chim.), **13-1** (1965) 1.
- [VAN-78] P. Vanel et D. Schuhmann
J. Electroanal. Chem., **87** (1978) 119.
- [VER-72] E. Verdier, G. Berge et J. Piro
J. Chim. Phys., **69** (1972) 306.
- [VER-73] E. Verdier, G-H. Naficy et P. Vanel
J. Chim. Phys., **70** (1973) 160.
- [WAN-85] J. Wang
« Stripping analysis », VCH Publishers : Deerfield Beach, FL (1985).
- [WAN-87] J. Wang et J. Zadeii
Talanta, **34** (1987) 247.
- [WAN-90a] J. Wang
J. Anal. Chem., **337** (1990) 508.
- [WAN-90b] J. Wang, B.S. Grabaric
Mikrochim. Acta I, (1990) 31.

-
- [WAN-92] T. Wandlowski et R. de Levie
J. Electroanal. Chem., **329** (1992) 103.
- [WAN-93] T. Wandlowski et R. de Levie
J. Electroanal. Chem., **345** (1993) 413.
- [WIE -81] A. Wieckowski, J. Sobkowki, P. Zelenay et K. Franaszcuk
Electrochim. Acta, **26** (1981) 1111.
- [ZEL-87] A. Zelverte
Thèse, Université de Rennes I (1987).
- [ZHA-89] Z. Zhao et Z-Q. Gao
Electroanalysis, **1** (1989) 371.
- [ZOU-57] N. de Zoubov et M. Pourbaix
Centre Belge d'Etude de la corrosion, Rapport 50 (1957).

Le technétium, radioélément artificiel dont l'isotope de masse 99 est essentiellement produit lors du séjour du combustible nucléaire en réacteur, rentre dans la problématique actuelle de gestion des déchets nucléaires. La chimie en solution de cet élément de transition, riche et complexe, est à l'origine d'une maîtrise insuffisante de son comportement dans le procédé PUREX ainsi que dans l'environnement.

Afin d'accéder à une meilleure compréhension du comportement électrochimique du pertechnétate, nous avons développé des programmes d'acquisition permettant d'ajouter le paramètre temps aux paramètres intensité-potentiel inhérents aux techniques classiques utilisées sur mercure. Sur microélectrode, il a été ainsi observé, pour des temps de mesure longs, un dédoublement de la première vague polarographique, caractérisant le passage de Tc(VII) en Tc(III), ainsi qu'une modification du pic catalytique associé à la formation du technétium métal. De plus, la détermination de la capacité différentielle de l'interface électrode/solution a mis en évidence l'existence d'espèces adsorbables sur mercure dans les zones de réduction correspondant au passage de Tc(VII) en Tc(III) et Tc(III) en Tc(0). Par ailleurs, la réduction de Tc(III) en Tc(0) fait intervenir les intermédiaires Tc(II), présent lors de balayage rapide de potentiel, et Tc(I).

Les résultats obtenus sur microélectrodes ont été confirmés sur macroélectrodes : les espèces insolubles Tc(IV) et Tc, sont formées lors de la réduction de Tc(VII) en technétium métallique.

Ainsi, en milieu acétique tamponné (pH 4,6), la réduction du pertechnétate en technétium métallique est caractérisée par la présence d'espèces adsorbables (TcO₂ hydraté, Tc). De plus, les différentes réponses électrochimiques obtenues aux temps longs en polarographie (vagues et pics catalytiques) peuvent être attribuées aux étapes suivantes : Tc(VII) → Tc(V), Tc(IV) → Tc(III), Tc(III) → Tc(I) et Tc(I) → Tc(0) ; cette dernière étape étant couplée à la réduction des protons.

Technetium, the lightest artificial radioelement; which ^{99}Tc isotope is formed in high yield by fission of ^{235}U , is one of the fission product which is important in the nuclear waste management. The rich and complex solution chemistry leads up to now to an insufficient knowledge of its behaviour in PUREX process and in environment.

In order to understand the reduction mechanism of pertechnetate on mercury electrode, we have developed electrochemical techniques which use an additional time parameter to classical techniques used on mercury electrode. On microelectrode, we have observed, for long time measurements (polarography 3D), a transformation of the first polarographic ^{split} into two waves ^{wave}, which characterizes the reduction of Tc(VII) in Tc(III), as well as a modification of the catalytic peak associated with technetium metal formation. Moreover, differential capacitance determination of electrode/solution interface brings to the fore the existence of species (Tc(IV), T(0)) on mercury in reduction zone corresponding to the following reductions : Tc(VII) \rightarrow T(III) and T(III) \rightarrow T(0). Moreover, the Tc(III)/Tc(0) reduction brings intermediates Tc(I) and Tc(II) which is present only for faster the scan rate.

Results obtained on microelectrodes have been confirmed on macroelectrode : the insoluble species Tc(IV) and Tc are formed during the reduction of Tc(VII) on metal.

Thus, in acetate buffer media (pH 4.6), the pertechnetate reduction is characterized by the presence of adsorbable species (TcO₂ hydrated, Tc). Moreover, the different electrochemical responses obtained with our techniques like polarography 3D (waves and catalytic peaks) can be allocated to the following stepwise : Tc(VII) \rightarrow Tc(V), Tc(IV) \rightarrow Tc(III), Tc(III) \rightarrow Tc(I) ^{and} Tc(I) \rightarrow Tc(0). The Tc(V) formation is followed by the rapid disproportionation of Tc(V) and Tc(VI) and Tc(I) reduction is associated with the protons reduction.