



HAL
open science

Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré.

David Sicsic

► **To cite this version:**

David Sicsic. Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré.. Autre. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011. Français. NNT: 2011PAO66645 . tel-01360909

HAL Id: tel-01360909

<https://theses.hal.science/tel-01360909>

Submitted on 6 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Génie des procédés et technologies avancées

Présentée par

M. SICSIC David

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré

Soutenance prévue le 29 Novembre 2011

devant le jury composé de :

M TRIBOLLET Bernard	Directeur de thèse
Mme BLANC Christine	Rapporteur
M NOGUEIRA Ricardo	Rapporteur
Mme AREFI Farzaneh	
Mme BALBAUD Fanny	
Mlle BERTRAND Nathalie	
M FERON Damien	

Résumé

Dans le processus de traitement du combustible nucléaire usé, l'étape de dissolution dans l'acide nitrique concentré est essentielle. Ces milieux de dissolution, très acides et oxydants possèdent un pouvoir corrosif important vis-à-vis des matériaux constitutifs des installations industrielles (titane, zirconium, aciers inoxydables). Dans certains cas très spécifiques (zones de condensation, milieux non renouvelés), la réduction de l'acide nitrique peut entraîner un déplacement du potentiel de corrosion de ces aciers, les entraînant dans leur domaine transpassif. La couche passive se dissout alors et un phénomène de corrosion intergranulaire est généralement observé. L'accélération de la réduction de l'acide nitrique est à l'origine de ce phénomène, mais les causes de cette accélération, étroitement liées au mécanisme de réduction sont encore mal connues. L'objectif de cette étude est de déterminer et quantifier les étapes élémentaires du mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré.

Dans un premier temps, une simulation thermodynamique a permis d'identifier les espèces majoritaires dans les phases liquide et gazeuse de solutions d'acide nitrique de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mol.L^{-1} à 25°C . Certains composés stables, tels que l'acide nitreux ou le dioxyde d'azote, ont alors pu être envisagés comme réactifs dans le mécanisme de réduction.

Ensuite, une étude expérimentale électrochimique, couplée à des techniques analytiques (spectroscopies infrarouge et UV-visible) a permis d'émettre des hypothèses sur les réactions mises en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C sur électrode inerte (or et platine). Il apparaît alors que le processus de réduction dépend de la surtension cathodique, et trois zones de potentiels ont été identifiées.

Cependant, certains éléments du mécanisme n'ont pas pu être identifiés par l'expérience. Une modélisation cinétique de l'état stationnaire et de l'impédance a alors été effectuée pour un dispositif à disque d'or tournant, afin de lever certaines indéterminations, discuter et quantifier le processus de réduction.

Enfin, l'application de ce modèle cinétique aux premiers résultats d'une étude électrochimique sur acier 304L a permis de discuter si le mécanisme proposé sur électrode inerte est similaire sur ce matériau.

Introduction.....	5
Chapitre 1 : Etude bibliographique – Comportement chimique et électrochimique des milieux nitriques concentrés	7
1. Généralités	7
1.1. Propriétés de l'acide nitrique anhydre	7
1.2. Les solutions aqueuses d'acide nitrique.....	9
2. Equilibres chimiques en milieu nitrique.....	10
2.1. Etats de référence.....	11
2.2. La dissociation de HNO_3	12
2.3. L'auto-ionisation de HNO_3	14
2.4. Oxydation du monoxyde d'azote	15
2.4.1. Décomposition de HNO_3	16
2.4.2. Oxydation par l'acide nitrique	16
2.4.2.1. Faible concentration en acide (<35% massique)	16
2.4.2.2. Forte concentration en acide (>60% massique).....	17
2.4.3. Oxydation par le dioxygène.....	17
2.5. Réactivité des NO_x	18
2.5.1. Equilibres en phase gazeuse.....	18
2.5.2. Equilibres mixtes ou hétérogènes	19
2.5.3. Equilibres en phase liquide	19
2.6. Le système acide nitreux – ion nitrosonium	20
2.7. Cas du degré d'oxydation (I)	23
3. La réduction électrochimique de l'acide nitrique.....	24
3.1. Généralités	24
3.2. Influence de la surtension cathodique.....	24
3.3. Influence de l'acidité.....	29
3.4. Apport de techniques spectroscopiques	31
3.5. Réduction de l'acide nitrique à une électrode d'acier inoxydable	32
3.6. Conclusion.....	33
Chapitre 2 : Simulation thermodynamique du milieu nitrique à 25°C	35
1. Introduction.....	35
2. Mise en équations	35
2.1. Espèces du milieu nitrique retenues.....	35
2.2. Equations de conservation de la matière	37
2.3. Equilibres pris en compte.....	38
2.4. Résolution du système.....	40

3. Résultats et discussion	43
3.1. Concentrations et activités des espèces majeures	43
3.2. Concentrations des espèces de degré (III) dissoutes	45
3.3. Evolution de la phase gazeuse	47
3.4. Potentiel d'équilibre de la solution	48
4. Influence du rapport volume de gaz sur volume de liquide	50
4.1. Modification des équations de conservation	50
4.2. Résultats et discussion	51
5. Synthèse des résultats et perspectives	53
Chapitre 3 : Recherche expérimentale du mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré sur électrode inerte à 40°C	55
1. Techniques et montages expérimentaux	55
1.1. Méthodes électrochimiques	55
1.2. Techniques analytiques	57
2. Premières observations et identification des différents processus	58
2.1. Description des voltammogrammes	58
2.2. Mesure du paramètre $R_{t,i}$ par spectroscopie d'impédance	60
2.3. Ajouts de nitrates, de nitrites et d'acide sulfamique	62
3. Approche qualitative vers les trois mécanismes du processus de réduction de l'acide nitrique	65
3.1. La nature autocatalytique de la deuxième vague (0,6 V < E/ENH < 0,9 V)	65
3.1.1. Influence de la vitesse de balayage	65
3.1.2. Etude de cycles successifs	66
3.1.3. Effet de la convection forcée	66
3.2. La première vague de réduction (0,9 V < E/ENH < 1,15 V)	69
3.3. La rupture du cycle autocatalytique (0,4 V < E/ENH < 0,6 V)	71
3.3.1. Voltammétrie cyclique	71
3.3.2. Chronoampérométrie	72
3.4. Synthèse des résultats	73
4. Analyse des produits de réduction de l'acide nitrique	74
4.1. Dosage des nitrites en solution	74
4.2. Analyses en phase gazeuse	75
5. Etude des phénomènes de transfert de charge, diffusion et adsorption par spectroscopie d'impédance électrochimique	78
6. Synthèse : proposition d'un mécanisme de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C sur électrode inerte	82

Chapitre 4 : Modélisation cinétique du processus de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} sur disque d'or tournant 86

2. Détermination du courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique.....	88
2.1. La première vague de réduction : $0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$.....	88
2.1.1. <i>Théorie.....</i>	88
2.1.2. <i>Résultats et discussion.....</i>	89
2.2. La deuxième vague de réduction : $0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/ENH < 0,9 \text{ V}$.....	92
2.2.1. <i>Théorie.....</i>	92
2.2.2. <i>Ajustement des constantes cinétiques k_3^0 et k_4'.....</i>	95
2.2.3. <i>Résultats et discussion.....</i>	96
2.2.4. <i>Cas d'une réaction de régénération en phase homogène.....</i>	99
3. Modélisation de l'impédance	104
3.1. Réponse linéaire à une perturbation de faible amplitude.....	104
3.2. La première vague de réduction : $0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$.....	106
3.2.1. <i>Théorie.....</i>	106
3.2.2. <i>Résultats et discussion.....</i>	108
3.3. La deuxième vague de réduction : $0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/ENH < 0,9 \text{ V}$.....	109
3.3.1. <i>Théorie.....</i>	109
3.3.2. <i>Résultats et discussion.....</i>	113
4. Synthèse.....	117

Chapitre 5 : Synthèse des résultats et application de la modélisation cinétique au cas d'une électrode d'acier inoxydable..... 119

1. Rappel des principaux résultats	119
2. Application de la modélisation cinétique à l'étude de la réduction de l'acide nitrique sur un disque d'acier 304L tournant	121

Conclusion et perspectives	126
Annexe A	128
Annexe B	129
Annexe C	130
Annexe D	131
Annexe E.....	132
Liste des abréviations	133
Références bibliographiques.....	135

Introduction

Dans le processus de traitement du combustible nucléaire usé, l'étape de dissolution dans l'acide nitrique est essentielle. Elle conditionne en effet le milieu qui va ensuite se retrouver tout au long de l'usine jusqu'à l'étape ultime de vitrification. Au cours de ce processus, l'acide nitrique peut intervenir à toute concentration jusqu'à l'azéotrope ($[\text{HNO}_3] = 14,8 \text{ mol.L}^{-1}$) et à toute température depuis l'ambiante jusqu'à l'ébullition à pression atmosphérique. Ces milieux de dissolution, très acides et oxydants, possèdent un pouvoir corrosif important vis-à-vis des matériaux constitutifs des installations industrielles. La réponse à ce problème s'est historiquement portée sur le choix de matériaux intrinsèquement résistants, tels que le titane, le zirconium, ou des aciers inoxydables austénitiques riches en chrome. La résistance de ces aciers à la corrosion par l'acide nitrique est liée à l'établissement d'une couche passive riche en chrome. Les aciers inoxydables Z2 CN 18-10 (AISI 304L), Z3 CND 17-12 (AISI 316L), Z2 CN 25-20 (Uranus 65) ou Z1 CNS 18-15 (Uranus S1N) répondent à ces exigences et ont été employés pour la réalisation des installations françaises.

Cependant, dans certains cas très spécifiques tels que des milieux non renouvelés ou des zones de condensation, la réduction de l'acide nitrique peut provoquer une augmentation du potentiel de corrosion de ces aciers, les entraînant dans leur domaine transpassif. Dans ce cas, la couche passive est détruite, et une corrosion intergranulaire s'amorce généralement, ce qui porte atteinte à la durée de vie de la structure en acier concernée. L'accélération de la réduction de l'acide nitrique est à l'origine de ce phénomène, mais les causes de cette accélération, directement liées au mécanisme de réduction, sont encore mal connues. En effet, de nombreux désaccords concernant les étapes élémentaires de ce mécanisme existent dans la littérature. Il semble toutefois admis qu'il possède un caractère autocatalytique (l'espèce catalytique figure parmi les produits de la réaction), qui serait responsable de l'évolution peu habituelle de sa vitesse au cours du temps, et notamment de son augmentation.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'établissement d'un modèle prédictif de la corrosion des matériaux de structure dans un environnement « milieu de dissolution ». Dans le cadre de cette étude, seule la composante cathodique du processus de corrosion, liée à la réduction du milieu nitrique, est étudiée. En effet, d'une part, pour comprendre globalement le mécanisme de corrosion, il est nécessaire de connaître sa composante cathodique tout comme sa composante anodique. D'autre part, dans le cas particulier de l'acide nitrique et compte tenu du rôle spécifique du processus de réduction dans certains essais de corrosion, la compréhension et la modélisation de la réduction de l'acide nitrique sont essentielles. De plus, l'influence des éléments issus de la dissolution du combustible n'est pas abordée (cette thématique est spécifiquement étudiée par le CEA de Marcoule dans l'installation dédiée ATALANTE) : seules les espèces réduites du milieu nitrique sont considérées. Le développement de ce modèle nécessite de connaître avec précision les étapes élémentaires du mécanisme de réduction. Les phénomènes électrochimiques, chimiques et physiques (diffusion, adsorption...) mis en jeu dans le processus doivent alors être déterminés. De même, les différents réactifs, produits, et intermédiaires réactionnels intervenant dans chacune des étapes doivent être identifiés.

Dans un premier temps, une synthèse de la bibliographie disponible sur le comportement chimique et électrochimique des milieux nitriques concentrés est présentée. Cette étude permet notamment d'identifier les différents mécanismes de réduction proposés dans la littérature, en fonction de différents paramètres tels que la surtension cathodique et la

concentration en acide. A l'issue de cette recherche, les éléments communs entre les mécanismes ainsi que les indéterminations majeures sont discutés, et constituent une base pour la suite de notre étude.

Ensuite, une simulation thermodynamique du milieu nitrique permet de déterminer la composition des phases liquide et gazeuse de solutions d'acide nitrique de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mol.L^{-1} à 25°C à l'équilibre. L'analyse des résultats permet d'identifier les espèces azotées majoritaires dans les deux phases. Ces espèces sont alors susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de réduction, et leurs concentrations à l'équilibre constituent des conditions aux limites pour une étude électrochimique.

Une recherche expérimentale du mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré sur électrode inerte (platine ou or) est ensuite présentée. Le choix d'une électrode de travail inerte est utile pour focaliser l'étude sur la composante cathodique du processus de corrosion, car il permet de s'affranchir des phénomènes d'oxydation se déroulant parallèlement sur d'autres matériaux. Lors de cette étude, des essais électrochimiques associés à des analyses du milieu nitrique, et combinés aux résultats de la simulation thermodynamique conduisent à la proposition d'un mécanisme de réduction rendant compte de l'ensemble des observations expérimentales.

Les résultats de ces essais lèvent certaines incertitudes de la littérature, mais ne permettent pas de conclure de manière définitive sur un unique mécanisme, ni d'accéder à une quantification des processus réactionnels (détermination de constantes cinétiques, de coefficients de diffusion...). Une modélisation cinétique des séquences réactionnelles proposées est donc indispensable pour confirmer nos hypothèses, et disposer d'un outil prédictif du processus de réduction en fonction des paramètres étudiés, dans la mesure où le mécanisme reste identique. Dans un premier temps, les équations du courant stationnaire sont établies pour un dispositif à disque tournant, puis la différenciation de ces expressions conduit aux équations de l'impédance. La comparaison entre le modèle cinétique et les résultats expérimentaux permet alors de discuter le mécanisme de réduction.

Enfin, certains essais d'électrochimie réalisés sur électrode inerte sont répétés sur une électrode d'acier 304L. L'application du modèle cinétique précédent aux résultats de ces essais amène à discuter dans quelle mesure le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier 304L est similaire à celui se produisant sur une électrode inerte.

1. Généralités

L'acide nitrique, appelé parfois acide azotique, est un composé chimique de formule brute HNO_3 et de masse molaire égale à $63,02 \text{ g.mol}^{-1}$ [1]. En solution aqueuse, il possède un fort pouvoir oxydant et peut donc réagir avec des réducteurs, comme les métaux, pour conduire à la formation d'espèces de degrés d'oxydation inférieurs. Le tableau 1.1 rassemble les principales espèces azotées *a priori* présentes dans l'acide nitrique concentré ou susceptibles d'apparaître lors de sa réduction, en phases liquide et gazeuse [2].

1.1. Propriétés de l'acide nitrique anhydre

L'acide nitrique anhydre et pur est difficilement maniable et très instable, ses caractéristiques physico-chimiques sont donc sujettes à discussion. A 15°C , la concentration moyenne et la densité retenues sont : $[\text{HNO}_3]_{\text{pur}} = 24,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $D_{15}^4 = 1,5241$ [3].

La pression de vapeur saturante du liquide $P^*(\text{HNO}_3)$ a fait l'objet de nombreuses publications. La figure 1.1 montre l'évolution des valeurs les plus sûres de $P^*(\text{HNO}_3)$ récapitulées par Pascal [3] en fonction de la température.

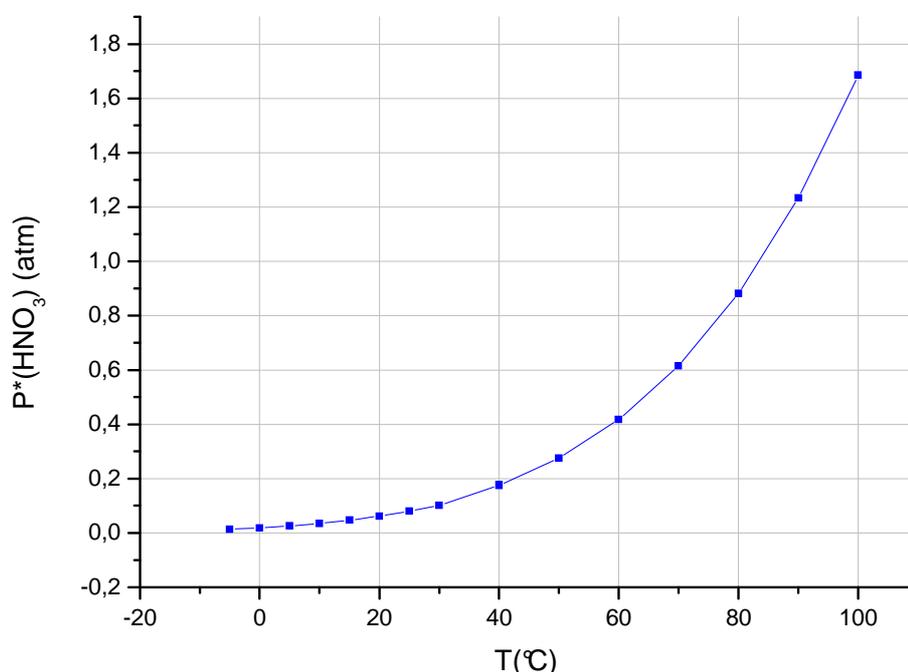


Figure 1.1 : Evolution des pressions de vapeur saturante de HNO_3 (liquide pur) en fonction de la température [3]

Nom	Formule chimique	Degré d'oxydation de l'azote	Etat physique T = 25°C, P = 1 atm
Acide nitrique	HNO ₃	+V	liquide pur ou dissous
Ion nitrate	NO ₃ ⁻	+V	dissous
Ion nitronium	NO ₂ ⁺	+V	dissous
Anhydride nitrique	N ₂ O ₅	+V	gaz
Dioxyde d'azote	NO ₂	+IV	gaz <i>T_{ébullition} = 21,4°C</i>
Tétraoxyde d'azote	N ₂ O ₄	+IV	gaz <i>T_{ébullition} = 21,4°C</i>
Anhydride nitreux	N ₂ O ₃	+III	gaz
Acide nitreux	HNO ₂	+III	dissous
Ion nitrite	NO ₂ ⁻	+III	dissous
Ion nitrosonium	NO ⁺	+III	dissous
Ion nitroacidium	H ₂ NO ₂ ⁺	+III	dissous
Monoxyde d'azote	NO	+II	gaz
Protoxyde d'azote	N ₂ O	+I	gaz
Acide hypoazoteux	H ₂ N ₂ O ₂	+I	dissous
Ion hypoazotite	NO ⁻	+I	dissous
Azote	N ₂	0	gaz

Tableau 1.1 : Les différentes espèces azotées considérées [2]

Le calcul thermodynamique de l'énergie libre du liquide pur associé à la courbe des pressions de vapeur saturante conduit à admettre un point d'ébullition de 82,6°C sous 1 atm.

Il est important de noter que dans les milieux aqueux (molécules notées (a) en indice) où l'acide nitrique est quasi-pur ou fortement concentré, la molécule d'acide nitrique est nettement dissociée en anhydride nitrique N_2O_5 et en eau suivant l'équilibre :



Cette particularité de l'acide nitrique anhydre a amené certains auteurs à considérer les milieux nitriques comme des mélanges de N_2O_5 et d'eau. Ces auteurs donnent alors la composition des solutions nitriques en pourcentage massique de N_2O_5 dans l'eau, c'est-à-dire la composition du système fictif dans lequel la réaction 1.1 serait totale. Ainsi, l'acide nitrique anhydre peut être assimilé à un mélange de 85,7% massique de N_2O_5 dans l'eau [3].

1.2. Les solutions aqueuses d'acide nitrique

Le terme d'acide nitrique est généralement employé pour désigner des milieux binaires H_2O-HNO_3 . L'eau et l'acide nitrique sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide, et partiellement sous les autres états physiques. Les phénomènes d'ionisation complexes qui se manifestent dans ces liquides ne seront pas considérés dans cette première étude globale.

Les valeurs des densités à 20°C de différents mélanges, ainsi que les correspondances entre le pourcentage massique de HNO_3 et les concentrations molaires en eau et HNO_3 sont indiquées en annexe A. Cette correspondance s'effectue par la relation 1.2 où D_{20}^4 est la densité relative du mélange à 20°C, $w(HNO_3)$ le pourcentage massique de HNO_3 et $[HNO_3]$ sa concentration molaire. Le calcul des volumes molaires partiels à partir de ces valeurs révèle une contraction volumique au moment du mélange, qui atteint un maximum de 7% autour de 10,5 mol.L⁻¹ [1].

$$[HNO_3] = \frac{10 \cdot D_{20}^4 \cdot w(HNO_3)}{M(HNO_3)} \quad (1.2)$$

A partir des données de l'annexe A, la relation suivante est proposée, afin de représenter la densité relative du mélange en fonction de la concentration molaire en acide nitrique :

$$D_{20}^4 = -6,218 \cdot 10^{-4} [HNO_3]^2 + 3,622 \cdot 10^{-2} [HNO_3] + 9,962 \cdot 10^{-1} \quad (1.3)$$

La vapeur émise par les binaires eau-acide nitrique est un mélange des deux constituants différant de la phase liquide en général. Balbaud [4] a compilé les valeurs les plus probables des pressions partielles en eau et en acide nitrique, pour des concentrations massiques variant de 0% à 95% et des températures de 0°C à 95°C. Ces données ont permis d'établir les relations suivantes entre les pressions partielles en eau et en HNO_3 , exprimées en bar, et la concentration molaire en HNO_3 à 25°C.

$$\log P(HNO_3) = 0,1929 [HNO_3] - 5,347 \quad (1.4)$$

$$P(H_2O) = 4,324 \cdot 10^{-5} [HNO_3]^2 - 2,524 \cdot 10^{-3} [HNO_3] + 3,583 \cdot 10^{-2} \quad (1.5)$$

Une des propriétés remarquables des mélanges eau-acide nitrique est l'existence d'un point azéotrope : sous une pression donnée et à une certaine concentration en acide, la valeur émise possède la même composition que le liquide. La figure 1.2 représente le diagramme binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sous une pression de 1 atm [3]. Les courbes d'ébullition et de rosée donnent respectivement les compositions du liquide et de la vapeur du mélange porté au delà de sa température d'ébullition.

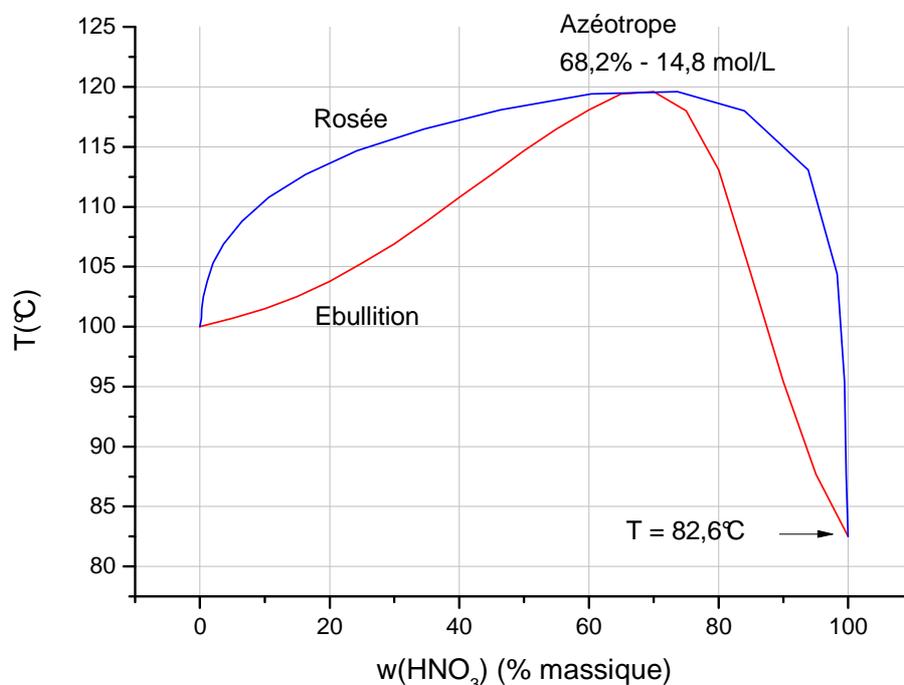


Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sous 1 atm [3]

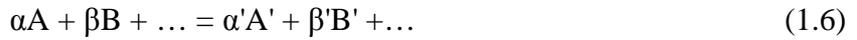
2. Equilibres chimiques en milieu nitrique

Depuis le début du vingtième siècle, l'acide nitrique a fait l'objet de nombreuses études en raison de son caractère très oxydant. Ainsi, lorsqu'il est mis en contact avec un réducteur métallique, on peut, suivant les circonstances, obtenir toute la gamme ou une partie seulement des combinaisons de l'azote, en même temps que les produits d'oxydation du métal. Le nombre important de composés en équilibre (tableau 1.1) complique considérablement la chimie des milieux nitriques. Ainsi, plus d'une quarantaine d'équilibres ont été répertoriés dans la littérature. Ils peuvent intervenir dans les phases gazeuse, liquide, ou les deux phases [5].

Dans ce paragraphe, les équilibres *a priori* déterminants en milieu nitrique concentré sont résumés et commentés. L'ionisation de la molécule de HNO_3 en solution aqueuse (dissociation et auto-ionisation), puis le cas de l'absorption des NO_x seront étudiés. En raison de leur caractère particulier, le système HNO_2/NO^+ et les équilibres concernant le degré d'oxydation (I) seront traités séparément. Même si les données de la littérature sont parfois incomplètes (constantes d'équilibre, solubilités...), il est important de considérer la chimie homogène du milieu nitrique afin de mieux comprendre les aspects électrochimiques.

2.1. Etats de référence

Soit le système chimique suivant, où A, B, A', B' sont des espèces en phase gazeuse ou dissoutes en solution aqueuse.



Dans les conditions d'équilibre, à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre de réaction est nulle. Cette condition se traduit par la relation 1.7, qui constitue l'expression générale de la loi d'action des masses [6].

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \frac{a(A')^{\alpha'} \cdot a(B')^{\beta'}}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta} \quad (1.7)$$

K^0 , appelé constante thermodynamique d'équilibre de la réaction 1.6, est une grandeur sans dimension. Elle dépend uniquement de la température, de la pression, et de l'échelle choisie (molaire, molale ou rationnelle) pour exprimer les potentiels chimiques des différentes espèces.

Dans les paragraphes suivants, les constantes thermodynamiques d'équilibre proposées vérifient la relation 1.7 dans l'échelle molaire sous une pression absolue égale à 1 atm. L'activité des espèces dissoutes s'écrit alors :

$$a_j = \frac{\gamma_j \cdot C_j}{C_0} \quad (1.8)$$

C_j représente la concentration de l'espèce j dissoute, exprimée en mol.L^{-1} . Le coefficient sans dimension γ_j est le coefficient d'activité molaire de l'espèce j à la concentration C_j . Par convention, l'activité tend vers la concentration à dilution infinie dans l'eau, c'est-à-dire γ_j tend vers 1 lorsque C_j tend vers 0. L'état de référence associé aux espèces dissoutes est le liquide de même composition infiniment dilué dans l'eau à une concentration $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et à une température $T = 25^\circ\text{C}$.

En toute rigueur, les activités des espèces gazeuses sont exprimées en termes de fugacité. Cependant, les données thermodynamiques ne sont pas disponibles et il semble que la correction prenant en compte la non-idéalité de la phase gazeuse ne soit pas significative pour des températures modérées et des pressions de quelques atmosphères [6]. Les espèces gazeuses sont donc assimilées à des gaz parfaits et leur activité s'écrit :

$$a_j = \frac{P_j}{P_0} \quad (1.9)$$

P_j représente la pression partielle de l'espèce j en phase gazeuse, exprimée en atm. L'état de référence associé aux espèces gazeuses est le gaz parfait de même composition sous une pression $P_0 = 1 \text{ atm}$ et à une température $T = 25^\circ\text{C}$.

Les valeurs des enthalpies libres de formation utilisées pour le calcul de certaines constantes d'équilibre sont données en annexe B pour les différents composés considérés.

2.2. La dissociation de HNO₃

L'acide nitrique, fortement dilué en solution aqueuse se comporte comme un acide fort, c'est-à-dire que sa dissociation est totale. En revanche, pour des concentrations supérieures à 10⁻² mol.L⁻¹, l'acide nitrique devient partiellement ionisé selon l'équilibre :



Davis et De Bruin [7] ont examiné cet équilibre en détail, en combinant différentes mesures de pressions partielles de HNO₃ (dont les mesures issues de leurs essais) à des valeurs de degré de dissociation de HNO₃ déterminées à partir d'essais Raman et RMN, et à partir de températures de solidification. A l'aide de ces mesures, les auteurs ont alors déterminé les coefficients d'activité à 25°C de HNO₃ pour des mélanges eau-acide nitrique de 0% à 100%. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer les activités de l'eau, ainsi que les coefficients d'activité ioniques et moléculaires. L'ensemble de ces données est regroupé en annexe C.

L'analyse des résultats de Davis et De Bruin permet d'établir une valeur moyenne de la constante thermodynamique de l'équilibre 1.10.

$$K_{1,10} = 15,4 \pm 2,1 \text{ à } 25^\circ\text{C} [7] \quad (1.11)$$

Le tableau 1.2 regroupe les valeurs de K_{1,10} calculées à partir des enthalpies libres de formation de l'acide nitrique, de l'ion nitrate et du proton en phase aqueuse pour différentes températures [8, 9]. Ces valeurs semblent indiquer que la dissociation de HNO₃ est moins favorisée lorsque la température augmente.

T (°C)	25	40	100
K _{1,10}	19,5	13,8	3,49

Tableau 1.2 : Valeurs de K_{1,10} calculées à partir des enthalpies libres de formation [8, 9]

Un autre équilibre souvent cité dans la littérature [5, 10] est l'équilibre mixte entre la vapeur d'acide nitrique et les espèces ioniques dissoutes en phase aqueuse :



Les résultats de Davis et De Bruin [7] sur les activités et les pressions partielles de HNO₃ permettent de calculer une valeur moyenne de la constante de l'équilibre 1.12.

$$K_{1,12} = 3,26 \cdot 10^6 \text{ à } 25^\circ\text{C} [7] \quad (1.13)$$

Le tableau 1.3 regroupe les valeurs de K_{1,12} calculées à partir des enthalpies libres de formation de l'acide nitrique en phase gazeuse, de l'ion nitrate et du proton en phase aqueuse pour différentes températures [8, 11]. La valeur de K_{1,12} calculée à 25°C est en bon accord avec celle de Davis et De Bruin.

T (°C)	25	40	100
$K_{1,12}$	$2,88.10^6$	$6,98.10^5$	$5,96.10^3$

Tableau 1.3 : Valeurs de $K_{1,12}$ calculées à partir des enthalpies libres de formation [8, 11]

L'équilibre ci-dessous est également intéressant, puisque sa constante représente la constante de Henry molaire de HNO_3 , H_{HNO_3} .



H_{HNO_3} est calculé par la relation suivante :

$$H_{\text{HNO}_3} = \frac{a(\text{HNO}_3).P_0}{P(\text{HNO}_3)} = \frac{K_{1,10}}{K_{1,12}} \quad (1.15)$$

La valeur moyenne de H_{HNO_3} calculée à partir des données de Davis et De Bruin est :

$$H_{\text{HNO}_3} = 2,1.10^5 \pm 0,3.10^5 \text{ à } 25^\circ\text{C} [7] \quad (1.16)$$

Le tableau 1.4 regroupe les valeurs de H_{HNO_3} calculées à partir des enthalpies libres de formation de l'acide nitrique en phases liquide et gazeuse [9, 11].

T (°C)	25	40	100
H_{HNO_3}	$1,49.10^5$	$5,06.10^4$	$1,71.10^3$

Tableau 1.4 : Valeurs de H_{HNO_3} calculées à partir des enthalpies libres de formation [9, 11]

Les enthalpies libres de formation utilisées et les valeurs de Davis et De Bruin ont été déterminées à partir de mesures différentes de pressions partielles de HNO_3 et de degrés de dissociation, ce qui explique les écarts observés entre les deux valeurs de H_{HNO_3} à 25°C . Ces écarts ne sont pas significatifs par rapport à l'incertitude sur les coefficients d'activité, dont une seule série de valeurs est disponible.

Il est intéressant de noter que les valeurs du degré de dissociation de HNO_3 considérées par Davis et De Bruin pour le calcul des coefficients d'activité ont été confirmées dans une étude récente [12]. Des essais de spectroscopie Raman ont été menés afin de déterminer la proportion de nitrates associés (HNO_3) et libres (NO_3^-) en fonction de la concentration en acide nitrique. Parallèlement, un modèle décrivant le coefficient osmotique de HNO_3 a conduit à une description théorique du degré de dissociation. Les résultats de cette étude, similaires aux valeurs utilisées par Davis et De Bruin [7] sont représentés sur la figure 1.3.

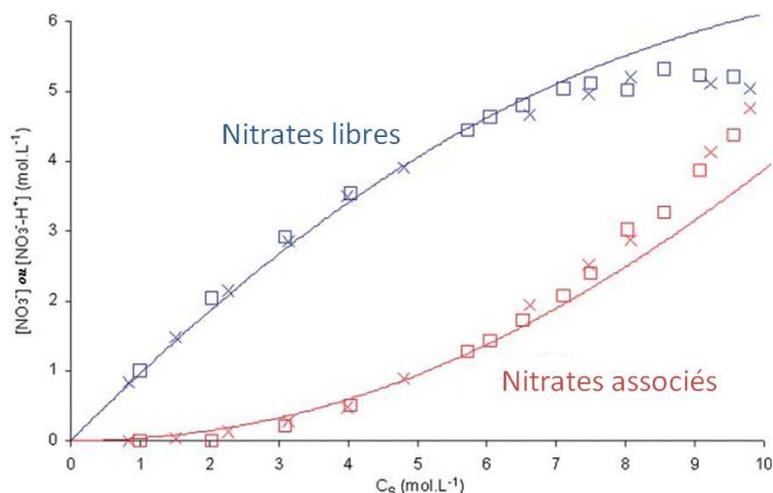


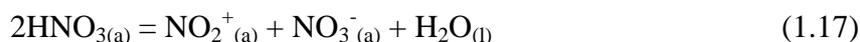
Figure 1.3 : Concentration en nitrates associés et libres en fonction de la concentration en acide nitrique (C_s). Lignes pleines : valeurs calculées à partir du modèle de Ruas, \square : mesures Raman de Ruas, \times : mesures Raman de Krawetz [13] utilisées par Davis et De Bruin [7]

2.3. L'auto-ionisation de HNO_3

Les solutions d'acide nitrique pur possèdent une forte conductivité électrique. Cette propriété a amené certains auteurs du début du vingtième siècle à suggérer que la molécule de HNO_3 s'auto-ionisait partiellement. Selon des travaux plus modernes, cette ionisation résulterait de la déshydratation de HNO_3 selon l'équilibre 1.1 :



L'anhydride nitrique N_2O_5 se dissocie complètement en ions nitrate NO_3^- , nitronium NO_2^+ et en eau dans les solutions d'acide nitrique à des températures modérées [14]. L'équilibre d'auto-ionisation s'écrit donc de la manière suivante (en négligeant les phénomènes de solvation) :



La constante thermodynamique, telle qu'elle a été définie dans le paragraphe 1.2.1 (échelle molaire) s'écrit pour cet équilibre :

$$K_{1.17} = \frac{[\text{NO}_2^+_{(a)}] \cdot [\text{NO}_3^-_{(a)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_{(l)}]}{[\text{HNO}_{3(a)}]^2} \cdot \frac{\gamma_i \cdot \gamma_{\text{eau}}}{\gamma_{\text{HNO}_3}^2} \quad (1.18)$$

Les termes γ_i , γ_{eau} et γ_{HNO_3} sont respectivement les coefficients d'activité molaires ioniques, de l'eau et de HNO_3 . Le coefficient d'activité ionique caractérise les interactions électrostatiques existant entre toutes les espèces ioniques de la solution. Généralement, on attribue la même valeur de γ_i à chaque ion de la solution, car il est impossible de mesurer ce coefficient séparément pour un ion.

Lee et Millen [15] ont étudié cet équilibre en mesurant les variations de la conductivité électrique de l'acide nitrique pur lors d'ajouts d'eau et de N_2O_5 à $-10^\circ C$ et $-20^\circ C$. En considérant que la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration des ions en solution, $K_{1.17}$ a pu être estimée à $-10^\circ C$ et $-20^\circ C$. Des mesures similaires de conductivité effectuées par Taylor *et al.* [16] à $25^\circ C$ ont permis à Lee et Millen de calculer $K_{1.17}$ à $25^\circ C$.

Cependant, dans leurs travaux, Lee et Millen ont exprimé $K_{1.17}$ dans une échelle rationnelle, et ont négligé le rapport des coefficients d'activité, n'ayant pas de données thermodynamiques disponibles. Les différents coefficients d'activité dans l'acide nitrique pur peuvent être extrapolés à partir des valeurs de Davis et De Bruin [7] à $25^\circ C$ (annexe C), et permettent donc de réaliser la correction de $K_{1.17}$. Le terme de correction global ε s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{\gamma_i^2 \cdot \gamma_{eau}}{\gamma_{HNO_3}^2} n_{tot} \quad (1.19)$$

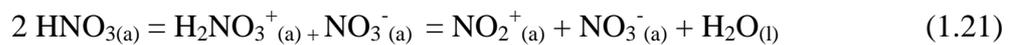
Le nombre total de moles dans 1 litre d'acide pur est $n_{tot} \approx 24$ mol. Les valeurs extrapolées des coefficients d'activité dans l'acide nitrique pur sont : $\gamma_i \approx 4 \cdot 10^3$, $\gamma_{eau} \approx 10^{-3}$ et $\gamma_{HNO_3} \approx 6 \cdot 10^2$. Finalement, il s'avère que ε est proche de l'unité, donc la valeur de $K_{1.17}$ proposée par Lee et Millen à $25^\circ C$ à partir des mesures de Taylor peut être utilisée selon les définitions du paragraphe 1.2.1.

$$K_{1.17} = 0,28 \cdot 10^{-5} \text{ à } 25^\circ C \text{ [15]} \quad (1.20)$$

La variation de $K_{1.17}$ avec la température dépend en partie de l'évolution de la conductivité électrique de l'acide nitrique. Taylor *et al.* [16] montrent qu'elle atteint un maximum à $25^\circ C$, avant de décroître à nouveau. Ce phénomène suggère une quantité de N_2O_5 plus élevée à plus haute température, et donc une décomposition partielle. Ainsi, aucune hypothèse ne peut être faite quant à l'évolution de $K_{1.17}$ au delà de $25^\circ C$.

Stern [14] reprend quelques conclusions intéressantes de divers auteurs au sujet de l'auto-ionisation de l'acide nitrique. Ainsi, les ions nitronium et nitrate ont été détectés par spectroscopie Raman par des bandes d'intensité faible, respectivement à 1400 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} dans l'acide nitrique pur. Une bande à 2360 cm^{-1} a également été observée pour l'ion nitronium par spectroscopie infrarouge.

Enfin, il est intéressant de signaler que 10 à 15% du processus d'auto-ionisation est attribué à l'autoprotolyse de HNO_3 selon l'équilibre 1.21 (la majorité du processus étant due à la déshydratation de HNO_3).

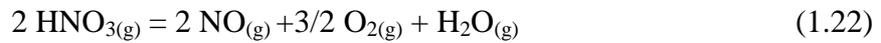


2.4. Oxydation du monoxyde d'azote

Parmi tous les éléments présents en milieu nitrique, le monoxyde d'azote mérite une attention particulière en raison de sa grande réactivité. Ainsi, il va pouvoir s'oxyder facilement en présence d'acide nitrique, d'oxygène, ou d'autres agents oxydants [5]. Dans ce paragraphe les différents équilibres et mécanismes traitant de l'oxydation du monoxyde d'azote seront présentés.

2.4.1. Décomposition de HNO₃

Il est généralement admis dans la littérature que l'acide nitrique se décompose en phase gazeuse selon l'équilibre suivant [14] :



Le mécanisme de cette réaction n'est pas connu avec précision. Certains auteurs suggèrent que N₂O_{5(g)} serait formé puis immédiatement décomposé en phase gazeuse. La constante thermodynamique de cet équilibre a été calculée à partir des enthalpies libres de formation de HNO₃, NO, O₂ et H₂O en phase gazeuse [11, 17, 18] pour différentes températures. Les valeurs de K_{1.22} sont regroupées dans le tableau 1.5.

T (°C)	25	40	100
K _{1.22}	6,10.10 ⁻¹⁷	3,37.10 ⁻¹⁵	1,32.10 ⁻⁹

Tableau 1.5 : Valeurs de K_{1.22} calculées à partir des enthalpies libres de formation [11, 17, 18]

Cette réaction est bien moins défavorisée à haute température, c'est pour cette raison que la littérature la nomme généralement "décomposition thermique de HNO₃".

2.4.2. Oxydation par l'acide nitrique

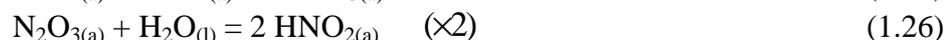
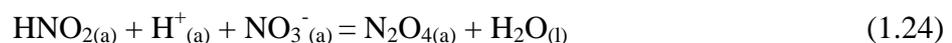
L'acide nitrique concentré absorbe le monoxyde d'azote en prenant toute une gamme de couleurs suivant la concentration [3]. En dessous de 19,5% massique, la solution l'absorbe peu et reste incolore. Verte pour une concentration de 50% massique en HNO₃, la solution se colore en rouge orangé pour des concentrations supérieures. Au-delà de 70% massique, la solution devient rouge foncée et émet des vapeurs rousses de N₂O₄. Ces observations résultent de l'existence de deux mécanismes d'oxydation dépendant de la concentration en acide nitrique.

2.4.2.1. Faible concentration en acide (<35% massique)

Aux basses concentrations, l'équilibre favorisé est celui proposé par Abel et Schmid [19-21] et aurait lieu préférentiellement en phase liquide :



Le mécanisme proposé pour cette oxydation est le suivant :



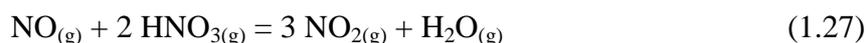
Selon Abel et Schmid, il semble qu'avec l'augmentation de la température, l'équilibre global 1.23 est moins déplacé dans le sens de formation de HNO₂.

Le caractère autocatalytique de cette oxydation, avec régénération d'acide nitreux est intéressant vis-à-vis de la réduction de l'acide nitrique présentée au paragraphe 3 de ce chapitre.

L'enthalpie libre de formation de $\text{NO}_{(a)}$ étant absente de la littérature, la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre 1.23 ne peut pas être calculée.

2.4.2.2. Forte concentration en acide (>60% massique)

Lefers [22] a conclu que la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote a lieu en phase gazeuse selon :



Cette réaction est très rapide et se déroulerait dans un plan proche de l'interface liquide-gaz. Les produits NO_2 et N_2O_4 en équilibre pourraient alors diffuser de ce plan réactionnel vers la solution.

Dans le domaine intermédiaire de concentrations, les deux mécanismes ont lieu simultanément, ce qui explique la couleur verte d'une solution de HNO_3 50% massique en présence de NO . En effet, l'anhydride nitreux N_2O_3 et le tétroxyde d'azote N_2O_4 sont respectivement bleu et jaune-orangé en solution. L'équilibre suivant (somme des équilibres 1.23 et 1.27) pourrait donc représenter l'oxydation du monoxyde d'azote pour des milieux nitriques de 35% à 60% massique.



La constante thermodynamique de cet équilibre a été calculée à partir des enthalpies libres de formation de NO , HNO_3 , NO_2 et HNO_2 en phase gazeuse [11, 18, 23]. Les valeurs de $K_{1.28}$ pour différentes températures sont regroupées dans le tableau 1.6.

T (°C)	25	40	100
$K_{1.28}$	13,02	12,69	11,71

Tableau 1.6 : Valeurs de $K_{1.28}$ calculées à partir des enthalpies libres de formation [11, 18, 23]

2.4.3. Oxydation par le dioxygène

L'oxydation en phase gazeuse du monoxyde d'azote par l'oxygène est un processus réversible décrit par l'équilibre suivant :

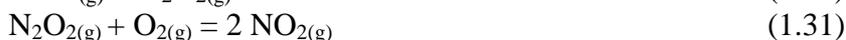


La constante d'équilibre $K_{1.29}$ a été calculée à partir des enthalpies libres de formation de NO , O_2 et NO_2 en phase gazeuse [18] pour différentes températures (tableau 1.7).

T (°C)	25	40	100
K _{1,29}	1,55.10 ⁶	5,14.10 ⁵	1,48.10 ⁴

Tableau 1.7 : Valeurs de K_{1,29} calculées à partir des enthalpies libres de formation [18]

Le mécanisme de cette oxydation a fait l'objet de nombreuses discussions. Sa connaissance est notamment liée à la question de l'existence du dimère N₂O₂. Les deux étapes ci-dessous ont été retenues [3, 5]:



Un des caractères essentiel de cette oxydation, et qui fait de cette transformation un phénomène presque unique en chimie est la diminution de la vitesse de réaction lorsque la température s'élève (énergie d'activation apparente négative) [5].

2.5. Réactivité des NO_x

Lors de l'absorption des NO_x en solution aqueuse, chacun des nombreux composés du système (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, HNO₂ et HNO₃) intervient dans un ou plusieurs équilibres. Ces équilibres peuvent intervenir en phase gazeuse et en phase liquide. Il existe également des équilibres mixtes complexes impliquant des espèces en phases liquide et gazeuse. Schwartz et White [10] ont rédigé une étude détaillée sur le sujet, dont certains éléments sont résumés dans ce paragraphe.

2.5.1. Equilibres en phase gazeuse

Plus d'une dizaine d'équilibres en phase gazeuse ont été répertoriés dans la littérature. Cependant, les 3 équilibres élémentaires suivants suffisent à déterminer la composition du gaz [5, 10] : la dimérisation de NO₂ (1.32), et l'association de NO et NO₂ pour former de l'anhydride nitreux (1.33) ou de l'acide nitreux (1.34).



Les constantes d'équilibres thermodynamiques de ces différents équilibres ont été calculées à partir des enthalpies libres de formation des composés en phase gazeuse [17, 18, 23] pour différentes températures et sont regroupées dans le tableau 1.8.

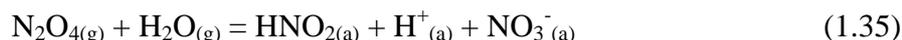
T(°C)	25	40	100
K _{1.32}	6,76	2,24	6,71.10 ⁻²
K _{1.33}	5,19.10 ⁻¹	2,37.10 ⁻¹	1,97.10 ⁻²
K _{1.34}	7,41.10 ⁻¹	3,52.10 ⁻¹	3,22.10 ⁻²

Tableau 1.8 : Valeurs des constantes thermodynamiques des équilibres élémentaires en phase gazeuse calculées à partir des enthalpies libres de formation [17, 18, 23]

Les valeurs de ces constantes indiquent qu'à haute température (100°C), la phase gazeuse est majoritairement constituée d'un mélange de NO et NO₂, plutôt que de N₂O₃ et N₂O₄.

2.5.2. Equilibres mixtes ou hétérogènes

Les équilibres mixtes répertoriés dans la littérature sont également assez nombreux. L'équilibre suivant est particulièrement intéressant car il représente l'absorption des NO_x en milieu nitrique concentré et à des températures modérées.



Cet équilibre a été étudié dans les années 1920 par des mesures électrochimiques. La valeur de la constante d'équilibre obtenue est :

$$K_{1.35} = 5,4.10^4 \text{ à } 25^\circ\text{C} [10] \quad (1.36)$$

Le tableau 1.9 regroupe les valeurs de K_{1.35} calculées à partir des enthalpies libres de formation des composés en phases liquide ou gazeuse [8, 17, 18, 23].

T (°C)	25	40	100
K _{1.35}	2,20.10 ⁵	3,55.10 ⁴	7,89.10 ¹

Tableau 1.9 : Valeurs de K_{1.35} calculées à partir des enthalpies libres de formation [8, 17, 18, 23]

Il est intéressant de remarquer que l'absorption des NO_x est moins favorisée lorsque la température augmente, alors que la décomposition de HNO₃ est plus conséquente. La concentration du milieu en acide nitreux dépend essentiellement de ces deux phénomènes.

2.5.3. Equilibres en phase liquide

Pour chaque équilibre répertorié en phases gazeuse ou mixte, il existe un équilibre correspondant en phase liquide faisant intervenir les NO_x sous forme dissoute. Leurs constantes thermodynamiques peuvent être calculées par l'intermédiaire des coefficients de Henry des différents composés. Schwartz et White [10] ont étudié de manière détaillée chacun

de ces équilibres. L'un d'entre eux, se déroulant majoritairement en phase liquide, mérite toutefois d'être signalé :

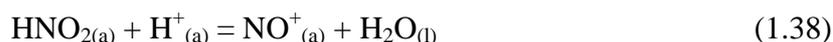


De nombreux auteurs ont étudié cet équilibre par spectroscopie UV-visible dans des solutions d'acide perchlorique concentrées. Les constantes thermodynamiques calculées présentent des écarts importants selon les publications, variant de 5 à 4.10^2 à 25°C [10]. Des études cinétiques et des travaux plus modernes semblent privilégier la valeur haute de la constante.

La figure 1.4 résume la majorité des équilibres présentés mettant en jeu les oxydes d'azote en milieu nitrique.

2.6. Le système acide nitreux – ion nitrosonium

L'acide nitreux, dissous en solution acide diluée, existe majoritairement sous la forme moléculaire HNO_2 . Dans des milieux plus acides, l'ion nitrosonium peut se former selon l'équilibre suivant :



Dans les années 1950, l'ion nitrosonium NO^+ a été détecté par spectroscopie UV (bande d'absorption spécifique à 260 nm) dans différents acides concentrés, notamment l'acide sulfurique et l'acide perchlorique [24-28]. Dans ces milieux, l'activité des ions H^+ est élevée et celle de l'eau est faible, ce qui favorise la formation de NO^+ .

En considérant l'acide nitreux et l'ion nitrosonium à des concentrations suffisamment faibles pour assimiler leur activité à leur concentration, la constante thermodynamique de l'équilibre 1.38 vérifie :

$$\log K_{1.38} = \log \frac{[\text{NO}^+_{(a)}]}{[\text{HNO}_{2(a)}]} + \log \frac{a(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{a(\text{H}^+_{(a)})} \quad (1.39)$$

Le rapport $[\text{NO}^+]/[\text{HNO}_2]$ a pu être déterminé par spectroscopie UV à partir des bandes d'absorption de l'acide nitreux et de l'ion nitrosonium [24-28]. Cependant, il semblerait que les mesures effectuées à 20-25°C soient peu fiables en raison de la décomposition rapide de l'acide nitreux dans les acides sulfurique ou perchlorique concentrés.

Le calcul de la constante d'équilibre $K_{1.38}$ est délicat, car il est nécessaire de connaître les coefficients d'activité du proton et de l'eau dans ces deux acides. Une méthode de calcul consiste à utiliser une fonction acidité J_0 définie par :

$$J_0 = \log \frac{a(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{a(\text{H}^+_{(a)})} \quad (1.40)$$

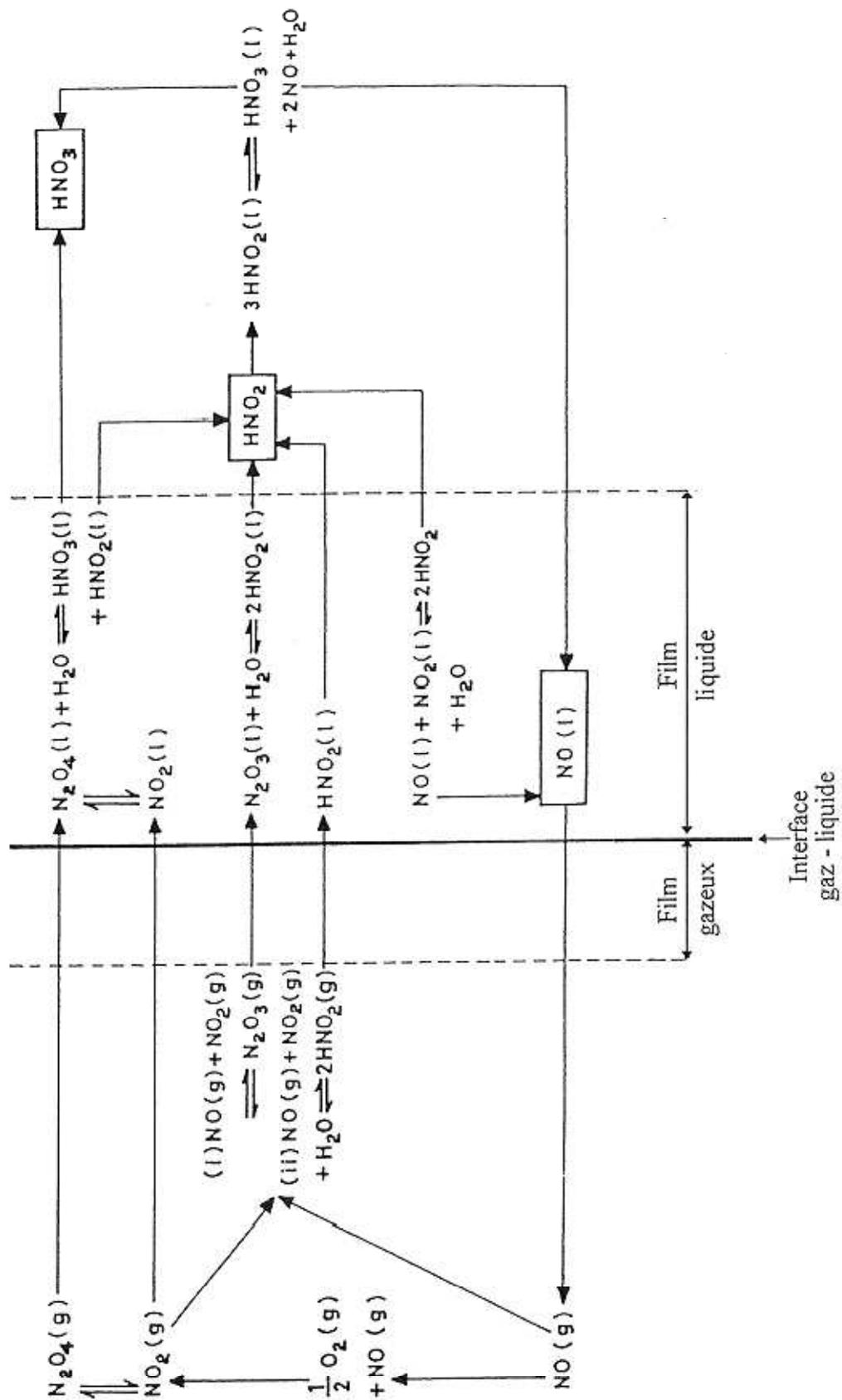


Figure 1.4 : Représentation des différents équilibres entre les oxydes d'azote en milieu nitrique [5]

J_0 est une fonction représentative du comportement acido-basique de certains alcools organiques (type triphénylcarbinols). Elle a été notamment déterminée par Deno *et al.* dans l'acide perchlorique [26] et dans l'acide sulfurique [29] (annexe D) à l'aide de mesures spectroscopiques sur divers alcools vérifiant l'équilibre :



Cependant, ces fonctions se sont révélées très approximatives dans le cas de petites molécules telles que l'acide nitreux et l'ion nitrosonium. Néanmoins, Turney, Singer et Deno ont calculé $K_{1,38}$ de cette manière en combinant les valeurs de J_0 à leurs mesures du rapport $[\text{NO}^+]/[\text{HNO}_2]$ dans l'acide perchlorique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1.10.

$K_{1,38}$	T(°C)	Référence
2.10^{-7}	20	Turney
3.10^{-7}	20	Singer
$0,78.10^{-8}$	25	Deno

Tableau 1.10 : Valeurs de $K_{1,38}$ obtenues à partir de mesures dans HClO_4 [26-28]

Bayliss et Watt [24] ont également calculé $K_{1,38}$ en associant des mesures spectroscopiques dans H_2SO_4 à des valeurs d'activités de l'eau et du proton données par d'autres auteurs.

$$K_{1,38} = 3.10^{-5} \text{ à } 25^\circ\text{C dans } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ [24]} \quad (1.42)$$

Plus récemment, Becker *et al.* [30] ont calculé le rapport $[\text{NO}^+]/[\text{HNO}_2]$ en étudiant la solubilité de l'acide nitreux dans des solutions d'acide sulfurique concentré à diverses températures. La distribution de HNO_2 entre la phase gazeuse et la phase liquide, mesurée par spectrométrie à diode laser et chromatographie, a permis d'estimer la constante de Henry de HNO_2 en fonction de la concentration en acide sulfurique. D'après l'allure des courbes obtenues, les auteurs définissent deux constantes de Henry K_{H1} et K_{H2} , respectivement pour des pourcentages massiques en H_2SO_4 inférieures et supérieures à 53%.

$$K_{\text{H1}} = \frac{[\text{HNO}_{2(\text{a})}]}{[\text{HNO}_{2(\text{g})}]} \text{ et } K_{\text{H2}} = \frac{[\text{HNO}_{2(\text{a})}] + [\text{NO}^+(\text{a})]}{[\text{HNO}_{2(\text{g})}]} \quad (1.43)$$

Le rapport de K_{H2} sur K_{H1} extrapolé aux fortes concentrations en H_2SO_4 permet donc d'estimer $[\text{NO}^+]/[\text{HNO}_2]$. La constante d'équilibre $K_{1,38}$ est ensuite déduite à l'aide de la fonction acidité de Deno dans l'acide sulfurique.

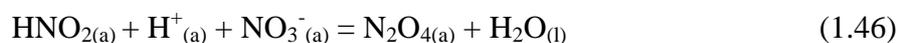
$$K_{1,38} = 1,2.10^{-8} \text{ à } 25^\circ\text{C dans } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ [30]} \quad (1.44)$$

Longstaff et Singer [31] sont les seuls à avoir mesuré le spectre UV d'absorption de l'acide nitreux dans des solutions d'acide nitrique concentrées. D'après leurs résultats, l'ion

nitrosonium serait associé à l'ion nitrate sous la forme d'une molécule de N_2O_4 selon l'équilibre :



Le système acide nitreux – ion nitrosonium serait donc représenté par l'équilibre :



La constante thermodynamique calculée pour cet équilibre à partir de mesures du rapport $[N_2O_{4(a)}]/[HNO_{2(a)}]$ par spectroscopie UV-visible est :

$$K_{1,46} = 3.10^{-3} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [31] \quad (1.47)$$

Enfin, Bayliss et Watt [25] ont suggéré l'existence de l'ion nitroacidium $H_2NO_2^+$ en milieu acide. Cependant ces mêmes auteurs reconnaissent dans une publication ultérieure [24] que sa stabilité serait faible. Il semble raisonnable de considérer que $H_2NO_2^+$ pourrait jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel dans l'équilibre 1.38.

L'instabilité de HNO_2 en milieu aqueux et l'incertitude sur les fonctions acidités J_0 rend donc la constante $K_{1,38}$ très incertaine. Cet équilibre mériterait sans aucun doute de faire l'objet d'études supplémentaires en milieu nitrique. Cependant, dans ces milieux, la spectroscopie UV-visible n'est pas adaptée car la bande d'adsorption spécifique de NO^+ est environ à la même longueur d'onde que celle de NO_3^- , ce qui rend l'étude de l'équilibre HNO_2/NO^+ très délicate. Dans le cadre des calculs thermodynamique du chapitre 2, la constante proposée récemment par Becker sera considérée, car elle concorde avec la majorité des valeurs mesurées dans les années 1950, de l'ordre de 10^{-8} .

2.7. Cas du degré d'oxydation (I)

La seule espèce azotée stable de degré d'oxydation (I) est le protoxyde d'azote N_2O . Ce composé peut se former à partir de la dismutation de NO en phase gazeuse selon :



Le tableau 1.11 regroupe les valeurs de la constante thermodynamique de l'équilibre ci-dessus calculées à partir des enthalpies libres de formation des composés en phase gazeuse pour différentes températures [17, 18, 23].

T (°C)	25	40	100
$K_{1,48}$	$1,43.10^{18}$	$3,34.10^{16}$	$1,97.10^{11}$

Tableau 1.11 : Valeurs de $K_{1,48}$ calculées à partir des enthalpies libres de formation [17, 18, 23]

En solution aqueuse, l'ion hypoazotite NO^- et l'acide hypoazoteux $H_2N_2O_2$ sont peu stables et sont rapidement oxydés ou transformés en N_2O .

3. La réduction électrochimique de l'acide nitrique

3.1. Généralités

La réduction de l'acide nitrique est un processus complexe au cours duquel l'azote (V) est réduit jusqu'au degré d'oxydation (III) selon la réaction électrochimique globale ci-dessous.



Cet équilibre global ne traduit que le changement de degré d'oxydation de l'azote et ne reflète pas totalement la réalité du phénomène. Ainsi, la réduction de l'acide nitrique implique de multiples réactions en solution ou à l'électrode, mettant en jeu un grand nombre de composés intermédiaires.

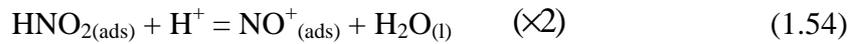
Certains travaux antérieurs aux années 1950 montrent l'évolution de la composition du gaz formé lors de l'électrolyse de solutions d'acide nitrique sur électrodes de platine et de fer, en fonction de la concentration en acide [3]. Les principaux produits formés sont H_2 et NH_3 pour $[\text{HNO}_3]$ inférieure à 4 mol.L^{-1} , H_2 et NO pour $[\text{HNO}_3]$ comprise entre 4 et 8 mol.L^{-1} et NO_2 pour $[\text{HNO}_3]$ supérieure à 8 mol.L^{-1} .

Depuis ces premiers résultats, de nombreux auteurs ont travaillé sur la réduction de l'acide nitrique sur électrode de platine [32-50]. Il semble ainsi que la nature du mécanisme dépende non seulement de la concentration en acide, mais aussi de la surtension cathodique à l'électrode. Dans les paragraphes suivants, les mécanismes les plus intéressants proposés sur électrode de platine seront détaillés en fonction de ces deux paramètres. Les travaux effectués en milieu nitrique faiblement concentré ($[\text{HNO}_3] < 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ne seront pas cités.

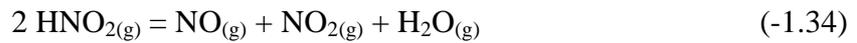
3.2. Influence de la surtension cathodique

Dans les années 1950 et 1960, un important effort a été fourni par deux équipes allemandes dirigées par Vetter [49, 50] et Schmid [44-48] pour la détermination du mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur électrode de platine. Ces deux équipes arrivèrent à des conclusions différentes, mais pour la première fois émettaient l'hypothèse d'un mécanisme autocatalytique, c'est-à-dire entretenu par la régénération d'un réactif ou d'un intermédiaire réactionnel. Les milieux d'étude étaient des solutions d'acide nitrique de concentrations variant entre 1 et 10 mol.L^{-1} , à 25°C , contenant de l'acide nitreux résiduel (solutions non dégazées).

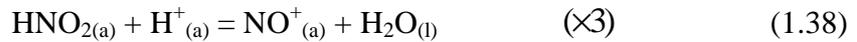
Le mécanisme de Vetter est dit hétérogène car l'étape de régénération autocatalytique est supposée avoir lieu à la surface de l'électrode. Selon ce mécanisme, l'espèce électroactive est le dioxyde d'azote adsorbé $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ formé par une réaction chimique lente. L'essentiel des réactions se déroule à l'électrode et aucune espèce diffusante n'est prise en compte : la densité de courant n'est alors pas influencée par l'agitation. Ce mécanisme est décrit par les réactions élémentaires 1.50 à 1.54 :



Dans ce mécanisme, l'espèce $\text{NO}^+_{(\text{ads})}$ formée lors de la réaction 1.54 va être recyclée dans la réaction 1.50. L'acide nitreux adsorbé est en équilibre avec l'acide nitreux en solution, lui-même en équilibre avec la phase gazeuse. Des oxydes d'azote peuvent donc se former selon les réactions suivantes :



Le mécanisme proposé par Schmid à la même époque est dit homogène car l'étape de régénération autocatalytique a lieu en solution. L'étape de transfert de charge est la réduction de l'ion nitrosonium NO^+ en monoxyde d'azote NO . Dans ce cas, la réaction de régénération se produit dans la couche en solution proche de l'électrode donc l'agitation provoque une diminution de la densité de courant. Les étapes réactionnelles de ce mécanisme sont :



L'ion nitrosonium régénéré par les réactions 1.23 et 1.38 (détaillées respectivement dans les paragraphes 2.4.2. et 2.6. de ce chapitre) va entamer un nouveau cycle catalytique et se réduire en monoxyde d'azote. De même que pour le mécanisme de Vetter, l'acide nitreux en solution va réagir selon l'équilibre 1.34 pour former des oxydes d'azote en phase gazeuse. Il est intéressant de signaler que ces deux mécanismes se distinguent également par le taux de régénération de l'espèce réduite. Il est de 2 pour le mécanisme de Vetter et de 1,5 pour le mécanisme de Schmid.

A la fin des années 1980, Razygraev [41, 42] entreprit de nouvelles recherches qui ont abouti à une conciliation des deux mécanismes. Ses essais ont été conduits sur électrode de platine dans des solutions d'acide nitrique 2 mol.L^{-1} à l'ébullition. L'étude des voltammogrammes obtenus (figure 1.5) a été couplée à diverses analyses chimiques, chromatographiques et volumétriques des produits de réduction formés en fonction de la surtension cathodique.

Selon les conclusions de cet auteur, les mécanismes de Vetter et Schmid se produisent successivement à une électrode de platine suivant le potentiel appliqué. Razygraev a également proposé de nouveaux mécanismes valables pour de plus fortes surtensions. Cinq domaines de potentiels (mesurés par rapport à l'ENH) sont considérés :

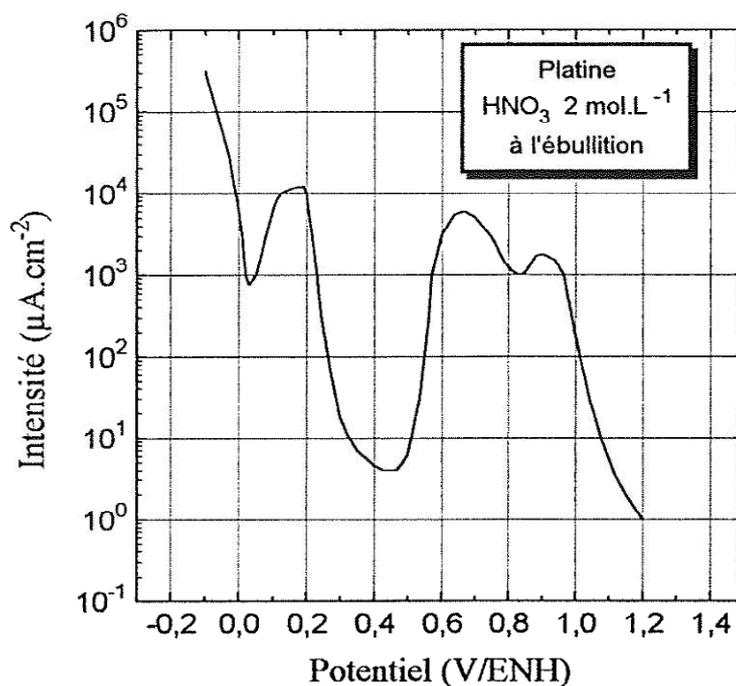


Figure 1.5 : Voltammogramme réalisé sur électrode de Pt, solution de HNO_3 2 mol.L⁻¹ à l'ébullition [42]

✓ $0,85 \text{ V} < E < 1,15 \text{ V}$

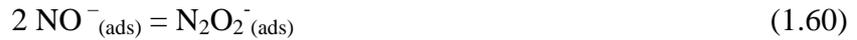
Dans cette zone de potentiels, la densité de courant est indépendante de l'agitation. Cependant, elle est multipliée par 1,5 à 2 fois lorsqu'une électrode de platine platinée est utilisée. Ces électrodes possèdent une surface spécifique bien plus importante qu'une électrode classique. Cela indique que la plupart des réactions se déroulent à l'électrode et font intervenir des composés adsorbés. De plus, NO et NO₂ sont détectés en phase gazeuse. Il semble donc que ce domaine de potentiel soit caractéristique du mécanisme de Vetter.

✓ $0,65 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$

Dans ce domaine, l'utilisation d'une électrode platinée est sans effet mais l'agitation provoque une chute de la densité de courant, ce qui indique qu'une espèce créée à l'électrode ou à son voisinage participerait à l'étape de transfert électronique et diffuserait vers le sein de la solution. Les oxydes d'azote NO et NO₂ sont également détectés en phase gazeuse. Ces éléments plaident en faveur de l'établissement du mécanisme de Schmid dans ce domaine.

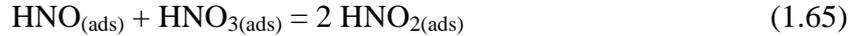
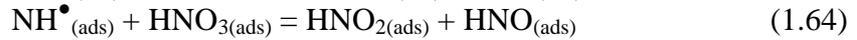
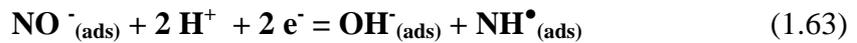
✓ $0,4 \text{ V} < E < 0,65 \text{ V}$

Pour des potentiels inférieurs à 0,65 V, une forte chute de la densité de courant est observée. Parallèlement, un important dégagement de N₂O est mesuré. N₂O apparaîtrait suite à la réduction de NO (formé par les mécanismes précédents) en NO⁻. Les réactions élémentaires se produisant seraient :

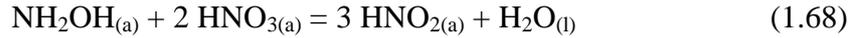


✓ $0,2 \text{ V} < E < 0,4 \text{ V}$

Dans ce domaine, le mécanisme acquiert de nouveau un caractère autocatalytique : un nouveau composé formé à l'électrode réagit avec l'acide nitrique. Selon Razygraev, ce composé peut être le nitroxyde HNO ou l'hydroxylamine NH_2OH . La formation préalable d'un radical NH^\bullet adsorbé expliquerait l'ensemble des résultats expérimentaux. La suite de réactions proposée est :



ou :



L'acide nitreux ainsi formé va être à nouveau réduit en NO^- , ce qui va déclencher le départ d'un nouveau cycle catalytique. Le taux de régénération de HNO_2 est de 3 (supérieur à ceux de Vetter ou Schmid), cependant la formation de NH^\bullet est lente et des réactions parasites peuvent se produire (formation de N_2O ou N_2).

✓ $0,05 \text{ V} < E < 0,2 \text{ V}$

Dans ce domaine de potentiel, la formation d'ammoniac serait la cause de la chute de la densité de courant :



La formation de dihydrogène due à la réduction du proton n'est observée que pour des potentiels inférieurs à 0,05V, ce qui permet d'exclure l'hypothèse que cette réaction est en compétition avec la réduction de l'acide nitrique.

Pour plus de clarté, les schémas réactionnels des différents mécanismes sont représentés sur la figure 1.6. Les espèces signalées en rouge sont les espèces régénérées susceptibles d'amorcer un nouveau cycle catalytique (HNO_2 ou NO^+). Les espèces signalées en bleu dans un mécanisme peuvent se former ou intervenir dans un autre mécanisme.

Selon Razygraev, l'allure des courbes intensité-potential se conserve pour des concentrations variant entre 0,1 et 8 mol.L⁻¹, et pour des températures variant entre 20°C et 96°C. Les mécanismes proposés seraient donc valables sur cette gamme de concentrations et de température, et restent à valider par modélisation cinétique des essais électrochimiques et par des techniques analytiques.

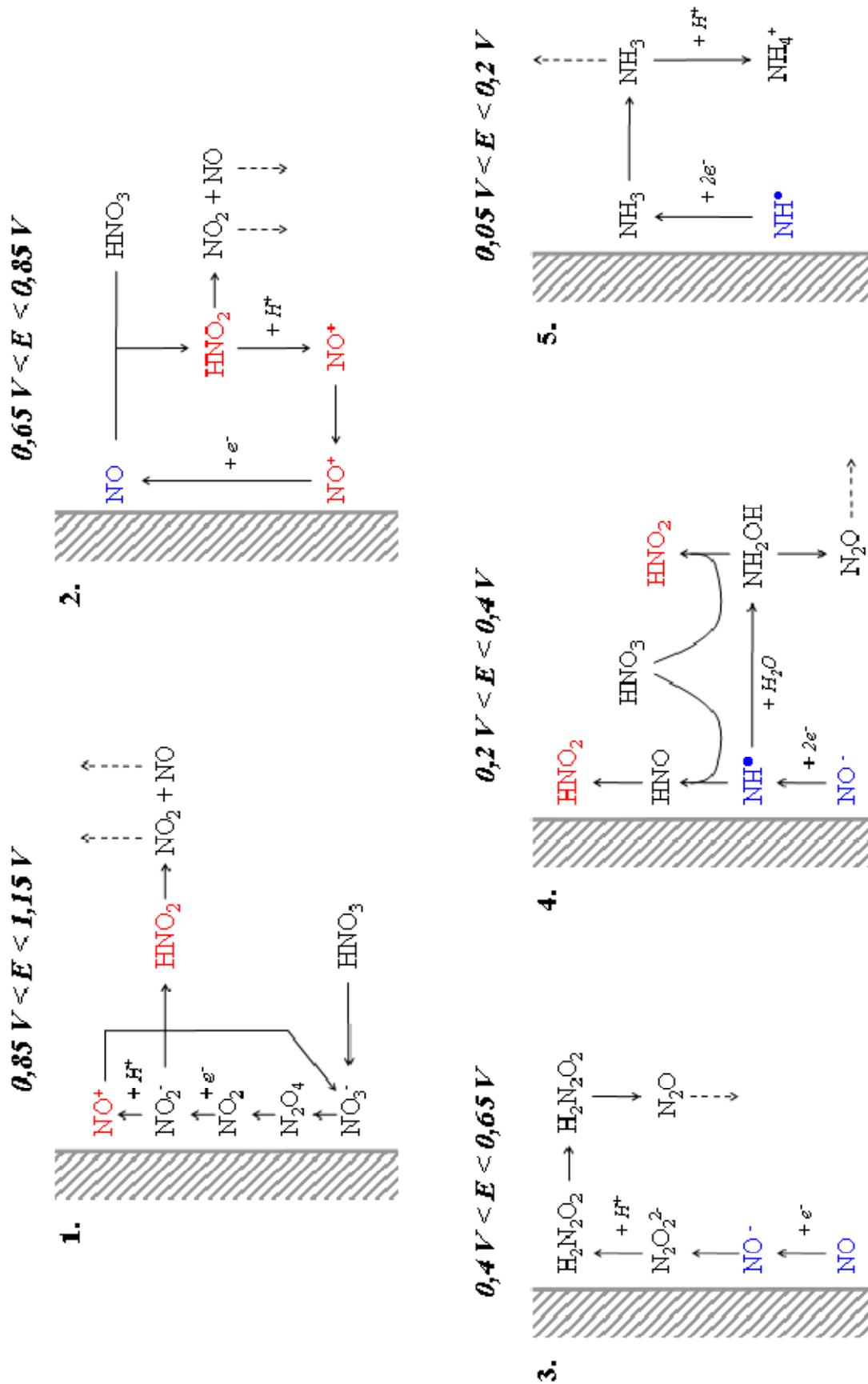


Figure 1.6 : Représentation des mécanismes de réduction de l'acide nitrique concentré sur électrode de platine en fonction du potentiel de polarisation mesuré par rapport à l'ENH

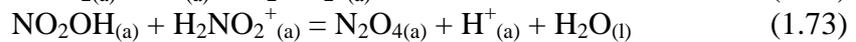
3.3. Influence de l'acidité

L'étude des courbes intensité-potentiel réalisées en milieu nitrique concentré, ainsi que l'analyse des produits de réduction formés montrent que la concentration en acide nitrique joue également un rôle important au niveau du mécanisme de réduction.

Dans les années 1950, Mašek étudia le comportement polarographique (utilisation d'une électrode à goutte de mercure pendante) des nitrates et des nitrites dans des solutions d'acide sulfurique de 1 à 18 mol.L⁻¹ [38]. D'après ses conclusions, l'acide nitrique serait réduit jusqu'au degré d'oxydation (II) par deux mécanismes en compétition selon l'acidité du milieu. Pour [H₂SO₄] > 15 mol.L⁻¹, la réaction de transfert de charge est la réduction de l'ion nitronium NO₂⁺ en dioxyde d'azote NO₂ : l'acide nitrique se réduit de manière directe. Pour [H₂SO₄] < 15 mol.L⁻¹, l'acide nitrique se réduit indirectement par un mécanisme autocatalytique s'apparentant à celui de Schmid.

A la fin des années 1970, Plieth reprend les conclusions d'auteurs russes ayant travaillé sur la réduction de l'acide nitrique sur électrode de platine [40]. Ainsi, la vitesse de réduction de l'acide nitrique serait plus élevée lorsque le degré de dissociation des molécules de HNO₃ est faible (c'est-à-dire en milieu concentré). Seules les molécules non dissociées (notées NO₂OH) seraient alors réduites.

La première étape du mécanisme met en jeu des réactions chimiques dans la solution au voisinage de l'électrode :



La seconde étape est la réaction de transfert de charge à l'électrode :



Les étapes lentes de ce mécanisme sont les deux étapes de désorption 1.75 et 1.76. En milieu nitrique concentré, la réaction 1.75 a lieu préférentiellement à la réaction 1.76 car la quantité de N₂O₄ formée par la réaction 1.73 est plus importante. Ce mécanisme est également de nature autocatalytique avec un taux de régénération de HNO₂ égal à 4/3.

Récemment, Balbaud a également proposé un mécanisme sur électrode de platine, dépendant de la concentration en acide [32, 51]. Une étude thermodynamique théorique et expérimentale de l'acide nitrique à 100°C a conduit à une représentation en coordonnées [log P(O₂), -log P(HNO₃) et pH] des propriétés chimiques et électrochimiques du milieu nitrique. Le diagramme obtenu est représenté ci-dessous (figure 1.7).

Sur ce diagramme, les courbes représentent les valeurs calculées de la pression d'oxygène pour lesquelles les pressions partielles de NO et NO₂ sont égales à 1 bar et la concentration en acide nitreux est égale à 10⁻² mol.L⁻¹. Il est ainsi mis en évidence que la formation de NO limite le domaine de stabilité de HNO₃ pour des concentrations inférieures à 8 mol.L⁻¹, tandis qu'il s'agit de la formation de NO₂ pour des concentrations supérieures. Le produit final de la

réduction de l'acide nitrique est donc NO pour $[HNO_3] < 8 \text{ mol.L}^{-1}$, et NO_2 pour $[HNO_3] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$ sous une pression de 1 bar.

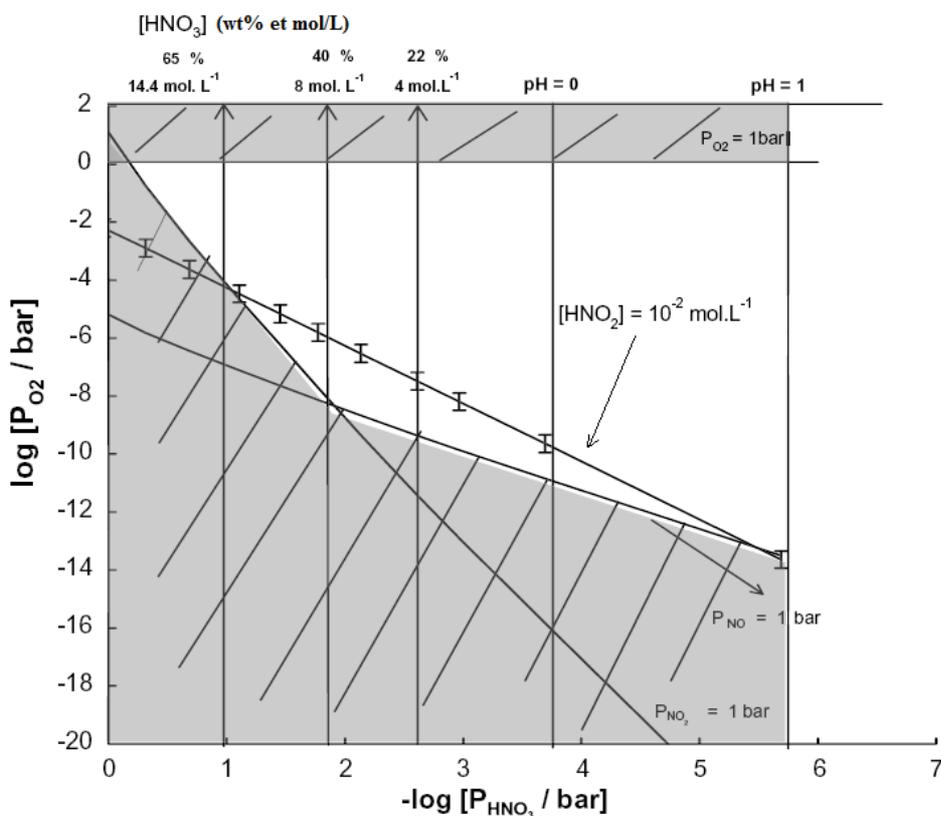
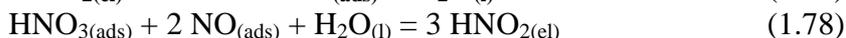
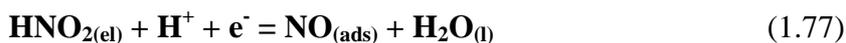


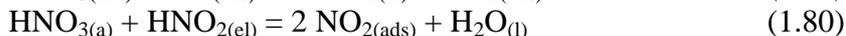
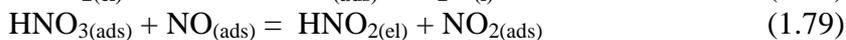
Figure 1.7 : domaine de stabilité de HNO_3 à $100^\circ C$ (zone blanche du diagramme) [32]

Parallèlement à cette étude thermodynamique, une étude électrochimique aux faibles surtensions cathodiques a été menée sur électrode de platine, dans des solutions d'acide nitrique de 4 à 12 mol.L^{-1} à $100^\circ C$. A partir de ces différents résultats, il a été établi que l'acide nitrique se réduit de manière indirecte par un mécanisme autocatalytique. L'espèce électroactive serait l'acide nitreux, qui se réduirait en monoxyde d'azote. Le mécanisme proposé est semblable à celui de Schmid (présenté au paragraphe précédent), mais HNO_2 serait régénéré à la surface de l'électrode, avant de diffuser en solution. Les différentes étapes réactionnelles sont présentées ci-dessous. Les indices (*el*) et (*ads*) indiquent respectivement que l'espèce intervient dans la solution proche de l'électrode, ou que l'espèce est adsorbée à sa surface. Deux domaines de concentrations sont considérés :

✓ $[HNO_3] < 6 \text{ mol.L}^{-1}$



✓ $[HNO_3] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$



Les espèces gazeuses NO et NO₂ sont supposées adsorbées à la surface de l'électrode et l'acide nitreux est une espèce qui diffuse depuis la surface de l'électrode vers la solution. Il est donc nécessaire d'ajouter dans ce mécanisme des étapes de désorption des gaz et de diffusion de HNO₂.

3.4. Apport de techniques spectroscopiques

Ces dernières années, l'utilisation de la spectroscopie de masse électrochimique (DEMS) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) s'est largement développée afin de déterminer des mécanismes réactionnels. Cependant, les applications aux milieux nitriques restent peu nombreuses.

Dans une étude traitant de la production de vapeurs nitreuse, Lemaire a effectué une identification des produits de réduction de l'acide nitrique par électrochimie couplée à la spectroscopie infrarouge [37]. Le milieu d'étude était une solution d'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹ à 25°C. L'électrode de travail en platine était plaquée à un disque de CaF₂ jouant le rôle de fenêtre infrarouge. L'enregistrement de la réflectivité de la surface a permis d'évaluer les quantités de NO, NO₂ et N₂O accumulées au voisinage de l'électrode au cours d'un balayage de potentiel lent (0,1 à 0,5 mV.s⁻¹). Ces résultats sont présentés sur la figure 1.8.

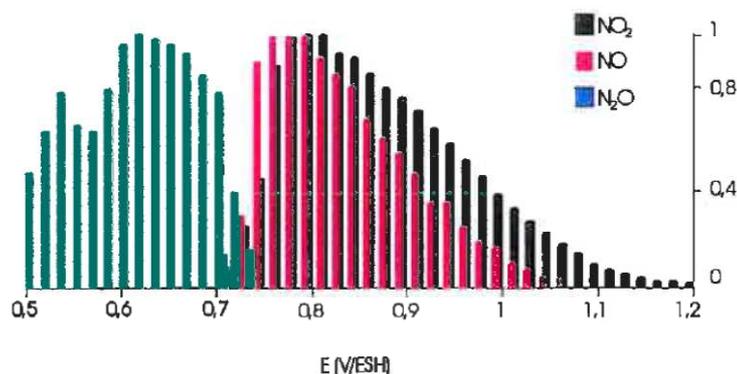


Figure 1.8 : Quantités normalisées de NO, NO₂ et N₂O mesurées par FTIR au voisinage d'une électrode de Pt lors de la réduction d'une solution d'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹ à T = 25°C [37]

Ce travail, associé à des essais électrochimiques classiques, a amené Lemaire à proposer un mécanisme de réduction de l'acide nitrique semblable à celui de Schmid aux faibles surtensions ($E > 0,8$ V/ESH). Cependant, la plus forte stabilité de l'ion nitrosonium en milieu concentré laisse supposer que pour $[HNO_3] > 6$ mol.L⁻¹, l'espèce électroactive serait NO⁺ et pour $[HNO_3] < 6$ mol.L⁻¹, HNO₂ [37]. Cette réaction électrochimique est suivie par une réaction d'oxydation de NO conduisant à la régénération de HNO₂ et à la formation de NO_x. Pour de plus fortes surtensions, le monoxyde d'azote se réduirait en protoxyde d'azote comme le suggère Razygraev.

Dans une récente étude, De Groot et Koper ont effectué des mesures DEMS dans des milieux sulfo-nitriques sur électrode de platine [36]. Les résultats obtenus dans une solution de HNO₃ 4,1 mol.L⁻¹ et H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ sont présentés sur la figure 1.9. Bien que le vide dans la cellule du DEMS affecte les équilibres

thermodynamiques, ces essais apportent des informations intéressantes sur le mécanisme de réduction. Ainsi, de grandes quantités de NO et de faibles quantités de NO₂ sont formées pour des potentiels compris entre 0,7 V et 0,9 V par rapport à l'ENH. Puis, pour de plus fortes surtensions, N₂O et N₂ apparaissent successivement. Ces auteurs ont également montré par des essais d'adsorption spécifiques que ces dégagements gazeux étaient liés à un fort taux de recouvrement de l'électrode par NO.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Razygraev sur l'influence de la surtension cathodique. Le fait que NO soit le produit de réduction majoritaire aux faibles surtensions et pour une concentration en acide inférieure à 6 mol.L⁻¹ confirme également les conclusions de Balbaud sur l'influence de l'acidité.

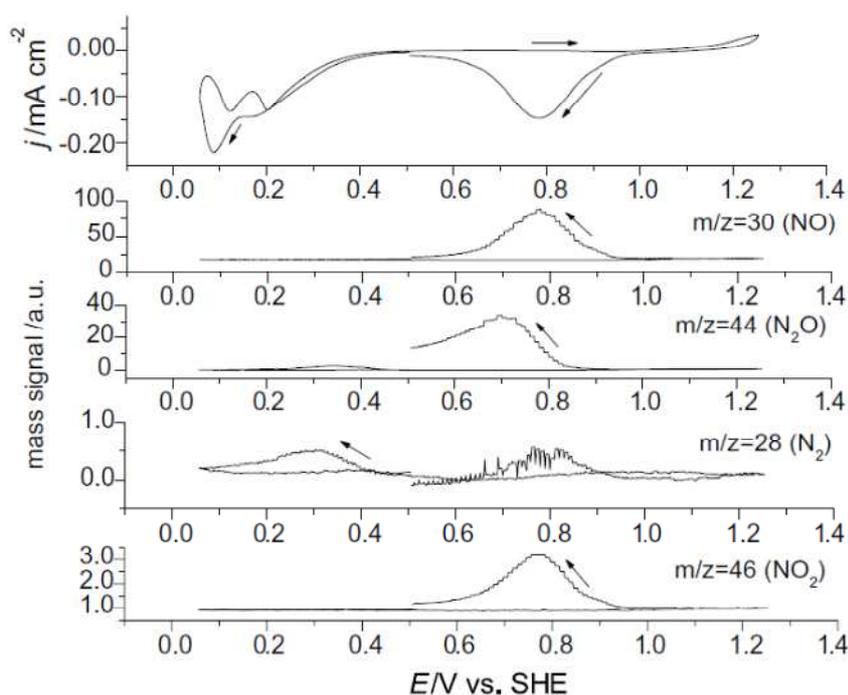


Figure 1.9 : Mesures DEMS sur électrode de Pt dans une solution de HNO₃ 4,1 mol.L⁻¹ et H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ à T = 25°C [36]

3.5. Réduction de l'acide nitrique à une électrode d'acier inoxydable

En 1990, Razygraev publia une étude du mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur différents alliages à base de fer, de chrome ou de nickel, à des températures proches de l'ébullition [52]. Il conclut notamment que les mécanismes de Vetter et de Schmid sont toujours vérifiés sur une électrode d'acier inoxydable. Cependant, alors que sur platine, ces deux mécanismes se produisent successivement en fonction du potentiel, ils pourraient être en compétition sur acier. De plus, la densité de courant dépendrait également des propriétés catalytiques de la surface de l'électrode, et donc de la composition de l'alliage.

Balbaud a étudié le mécanisme de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 100°C sur une électrode d'acier inoxydable Z3 CN 18.10 (ou acier 304L) [32]. Selon ses conclusions, le mécanisme de réduction sur acier aux faibles surtensions cathodiques serait identique à la séquence réactionnelle proposée sur platine dans cette même étude. Cependant, la présence

d'une couche passive sur l'acier inoxydable modifierait fortement les cinétiques des réactions interfaciales, entraînant une diminution de la vitesse de réduction. De plus, un phénomène de dépassivation-repassivation apparaît sur l'acier lorsque l'on applique de fortes surtensions cathodiques, modifiant ainsi l'allure des voltammogrammes.

Il est également important de noter que ces électrodes d'acier ne sont pas inertes, donc des produits de corrosion (ions Fer (III), chrome(III) ...) sont susceptibles de diffuser en solution, modifiant les propriétés du milieu nitrique. Le mécanisme et la cinétique de réduction de l'acide nitrique pourraient alors être affectés par ces phénomènes [53].

3.6. Conclusion

La réduction de l'acide nitrique sur électrode de platine procède selon un mécanisme complexe. Les différents travaux présentés dans la littérature reconnaissent les trois points suivants :

- Le mécanisme est autocatalytique. L'espèce régénérée est un composé azoté de degré d'oxydation (III).
- La réduction s'effectue de manière indirecte, c'est-à-dire que l'acide nitrique ou l'ion nitrate ne sont pas électroactifs.
- Au-delà d'une certaine surtension cathodique, la production de protoxyde d'azote N_2O entraîne la rupture du cycle catalytique.

Cependant, la complexité des réactions chimiques entre les composés azotés, le manque de données thermodynamiques et cinétiques, et la difficulté de faire des analyses de produits de réduction *in situ* sont responsables de désaccords entre les différents auteurs sur la définition d'un unique mécanisme. Ainsi, de nombreux points restent mal déterminés :

- La nature de l'espèce électroactive : aux faibles surtensions, les espèces proposées possèdent un degré d'oxydation compris entre (III) et (V). Il peut s'agir de NO_2^+ , NO_2 , NO^+ , $H_2NO_2^+$ ou HNO_2 . Aux plus fortes surtensions, différents phénomènes impliquant des espèces électroactives de degré d'oxydation inférieur à (III) peuvent intervenir. Selon la surtension, ces phénomènes pourraient inhiber la réduction de l'acide nitrique, ou au contraire la catalyser.
- Le lieu de régénération de l'espèce de degré (III) (généralement HNO_2) : en solution ou à l'électrode.
- Le comportement thermodynamique et cinétique des intermédiaires réactionnels, qui n'est pas clairement établi.

De plus, ces mécanismes n'ont jamais été confirmés et quantifiés par une modélisation cinétique globale prenant en compte les différents phénomènes suggérés (transfert de charge, diffusion, adsorption...). L'effort devra notamment être porté sur ce point, afin d'éclaircir certaines indéterminations de la littérature et quantifier le processus.

La recherche du mécanisme de réduction de l'acide nitrique et sa modélisation nécessitent de connaître avec précision la composition des milieux nitriques. En effet, lors de la proposition d'un mécanisme, les réactifs initiaux devront être des espèces stables du milieu, et la connaissance de leur concentration sera utile pour déterminer les conditions initiales de la modélisation cinétique. L'objectif du chapitre suivant est de proposer une simulation thermodynamique du milieu nitrique à 25°C, afin d'évaluer la stabilité et la concentration des

différentes espèces en phase liquide et gazeuse. Les espèces identifiées les plus stables pourraient alors jouer le rôle d'initiateur ou d'espèce électroactive dans le mécanisme, tandis que les espèces les moins stables pourraient intervenir uniquement en tant qu'intermédiaire réactionnel.

1. Introduction

A l'heure actuelle, la composition des milieux nitriques concentrés à l'équilibre est mal connue en raison de la complexité des équilibres chimiques mis en jeu. La compréhension thermodynamique de ces milieux est essentielle afin d'obtenir la représentation à l'équilibre du système, donc les espèces stables susceptibles d'initier le mécanisme de réduction de l'acide nitrique.

Récemment, Schosger a réalisé une simulation numérique de l'effet d'un ajout de produits de corrosion en milieu nitrique à 100°C [53]. Il s'agit d'une des seules études disponibles permettant de rendre compte de l'ensemble des degrés d'oxydation de l'azote présents en milieu nitrique. Cependant, la validité de cette simulation est limitée aux solutions nitriques diluées car l'auteur ne prend pas en compte la non-idéalité du milieu aux fortes concentrations. De plus, les espèces choisies ne représentent pas toujours la réalité des milieux nitriques concentrés.

La simulation présentée dans cette partie est inspirée de celle de Schosger. Cependant, l'utilisation des activités pour les espèces majeures du milieu assure sa validité sur l'ensemble du domaine de concentrations de l'acide nitrique. Les calculs seront effectués à 25°C, en raison du manque de données thermodynamiques à d'autres températures. Après avoir étudié la composition des phases liquide et gazeuse de solutions d'acide nitrique de 0,5 à 20 mol.L⁻¹, l'influence du rapport du volume de gaz sur le volume de liquide sera discutée.

2. Mise en équations

Dans un premier temps, l'objectif est de représenter l'ensemble du milieu nitrique sous la forme d'un système de n équations à n inconnues, où les inconnues sont les concentrations ou les pressions partielles des espèces considérées dans la simulation. Après avoir précisé les espèces retenues et les hypothèses de la simulation, l'écriture des équations de conservation de la matière et des constantes thermodynamiques de différents équilibres représentatifs du milieu nitrique permettra d'obtenir le système d'équations souhaité.

2.1. Espèces du milieu nitrique retenues

Les composés *a priori* présents en milieu nitrique concentré ont été retenus. Il s'agit d'espèces azotées de degré d'oxydation variant entre (V) et (I), ainsi que l'eau, le proton et le dioxygène qui jouent un rôle important dans le système nitrique.

Le milieu nitrique est un système biphasique. A l'exception des espèces ioniques, toutes les espèces vont se répartir entre les phases liquide et gazeuse. Pour les espèces minoritaires du milieu (les solutés), la concentration molaire $[X_i]$ est directement proportionnelle à la pression partielle P_{X_i} , via la constante de Henry H_{X_i} :

$$H_{X_i} = \frac{[X_i]}{P_{X_i}} \quad (2.1)$$

Pour les deux espèces majeures non ioniques du milieu nitrique, HNO_3 et H_2O , la loi de Henry n'est pas valable. Les données de Balbaud [4] reliant les concentrations aux pressions partielles à 25°C (relations 1.4 et 1.5) sont donc utilisées.

Le tableau 2.1 indique les différents composés retenus dans la simulation, et précise les notations des inconnus et des constantes de Henry. L'indice (*a*) indique que l'espèce est considérée en phase aqueuse, et l'indice (*g*) en phase gazeuse. Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} et les pressions partielles en atmosphères.

Espèce chimique	Notation de l'inconnue	H_{Xi} ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
H^+	$x_1 = [\text{H}^+_{(a)}]$	-
NO_3^-	$x_2 = [\text{NO}_3^-_{(a)}]$	-
HNO_2	$x_3 = [\text{HNO}_{2(a)}]$	H_3
H_2O	$x_4 = [\text{H}_2\text{O}_{(l)}]$	-
HNO_3	$x_5 = [\text{HNO}_{3(a)}]$	-
NO_2^+	$x_6 = [\text{NO}_2^+_{(a)}]$	-
NO^+	$x_7 = [\text{NO}^+_{(a)}]$	-
NO	$x_8 = P(\text{NO}_{(g)})$	H_8
NO_2	$x_9 = P(\text{NO}_{2(g)})$	H_9
N_2O_4	$x_{10} = P(\text{N}_2\text{O}_{4(g)})$	H_{10}
N_2O_3	$x_{11} = P(\text{N}_2\text{O}_{3(g)})$	H_{11}
N_2O	$x_{12} = P(\text{N}_2\text{O}_{(g)})$	H_{12}
O_2	$x_{13} = P(\text{O}_{2(g)})$	H_{13}

Tableau 2.1 : *Espèces retenues et notation des inconnues*

2.2. Equations de conservation de la matière

Considérons un état initial fictif où la solution est uniquement composée de molécules d'acide nitrique et d'eau en phase aqueuse, sans atmosphère gazeuse. Cette solution évolue alors vers son état d'équilibre sous l'action des diverses réactions chimiques existant dans le milieu. Le volume de gaz initial est donc nul, et les autres volumes sont définis ci-dessous :

V_l^0 : volume liquide initial

V_g^E : volume gazeux à l'équilibre

V_l^E : volume liquide à l'équilibre

Les espèces en phase gazeuse sont assimilées à des gaz parfaits. Il est alors possible d'écrire les équations de conservation atomique pour l'azote, l'oxygène et l'hydrogène. Si l'on considère les espèces contenant des atomes d'azote, que l'on note $[N_i]$ leur concentration molaire, P_{Ni} leur pression partielle, v_i le nombre d'atomes d'azote dans ces espèces, C_a et C_e les concentrations initiales en acide nitrique et en eau, le bilan matière global pour l'azote s'écrit :

$$\sum_i v_i [N_i] V_l^E + \frac{V_g^E}{RT} \sum_i v_i P_{Ni} = C_a V_l^0 \quad (2.2)$$

$$\Leftrightarrow \sum_i v_i [N_i] \frac{V_l^E}{V_l^0} + \frac{1}{RT} \frac{V_g^E}{V_l^0} \sum_i v_i P_{Ni} = C_a \quad (2.3)$$

Le volume liquide initial est peu différent du volume liquide à l'équilibre donc leur rapport tend vers l'unité. Dans une première approximation, il est également possible de simplifier le terme relatif aux espèces gazeuses en supposant que le volume de gaz est négligeable devant le volume de liquide. Le bilan matière pour l'azote s'écrit donc :

$$\sum_i v_i [N_i] = C_a \quad (2.4)$$

$$\Leftrightarrow [HNO_{3(a)}] + [NO_3^-(a)] + [NO_2^+(a)] + [HNO_{2(a)}] + H_8 \cdot P(NO_{(g)}) + H_9 \cdot P(NO_{2(g)}) + 2 \cdot H_{10} \cdot P(N_2O_{4(g)}) + 2 \cdot H_{11} \cdot P(N_2O_{3(g)}) + 2 \cdot H_{12} \cdot P(N_2O_{(g)}) = C_a \quad (2.5)$$

$$\Leftrightarrow x_5 + x_2 + x_6 + x_3 + x_7 + H_8 \cdot x_8 + H_9 \cdot x_9 + 2 \cdot H_{10} \cdot x_{10} + 2 \cdot H_{11} \cdot x_{11} + 2 \cdot H_{12} \cdot x_{12} = C_a \quad (2.6)$$

Un raisonnement similaire permet d'obtenir les relations de conservation de l'oxygène (équation 2.7) et de l'hydrogène (équation 2.8) :

$$3 \cdot x_5 + 3 \cdot x_2 + 2 \cdot x_6 + 2 \cdot x_3 + x_7 + x_4 + H_8 \cdot x_8 + 2 \cdot H_9 \cdot x_9 + 4 \cdot H_{10} \cdot x_{10} + 3 \cdot H_{11} \cdot x_{11} + H_{12} \cdot x_{12} + 2 \cdot H_{13} \cdot x_{13} = 3 \cdot C_a + C_e \quad (2.7)$$

$$x_1 + x_5 + x_3 + 2 \cdot x_4 = C_a + 2 \cdot C_e \quad (2.8)$$

Une dernière relation traduisant l'électroneutralité de la solution permet de relier entre elles les espèces ioniques :

$$x_2 = x_1 + x_6 + x_7 \quad (2.9)$$

L'ensemble de ces équations a été établi sous certaines hypothèses qui sont récapitulées ci-après :

- ✓ Toutes les espèces sont à l'équilibre thermodynamique à 25°C.
- ✓ Le milieu est supposé fermé, c'est-à-dire sans influence du milieu extérieur.
- ✓ La phase liquide est en équilibre avec une fine pellicule gazeuse, de manière à respecter le bilan matière 2.4. Cette hypothèse sera discutée au paragraphe 4 de ce chapitre.
- ✓ Le solvant du système est l'eau. Les autres espèces majoritaires sont l'acide nitrique, l'ion nitrate et le proton. Il est nécessaire de considérer les activités de ces composés et non leur concentration. Le coefficient d'activité ionique est noté γ_1 (définition donnée au paragraphe 2.3 du chapitre 1), les coefficients d'activité de H_2O et HNO_3 sont respectivement notés γ_4 et γ_5 .
- ✓ Les autres espèces sont considérées comme des solutés : leur activité est assimilée à leur concentration.
- ✓ Les états standards et les états de référence sont ceux définis au paragraphe 2.1 du chapitre 1.

2.3. Equilibres pris en compte

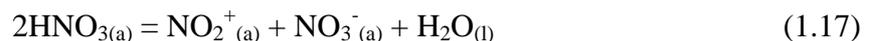
Les équilibres ont été choisis de manière à être indépendants entre eux et à représenter au mieux la réalité des milieux nitriques concentrés, notamment les phénomènes d'ionisation et l'absorption des NO_x . Une étude plus détaillée de ces équilibres a été effectuée précédemment (paragraphe 2 du chapitre 1).

- ✓ *Dissociation de l'acide nitrique*



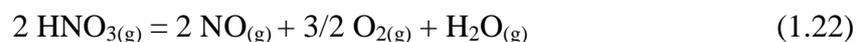
$$K_1 = \frac{\gamma_1^2 \cdot x_1 \cdot x_2}{\gamma_5 \cdot x_5} \quad (2.10)$$

- ✓ *Auto-ionisation de l'acide nitrique*



$$K_2 = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_4 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_6}{\gamma_5^2 \cdot x_5^2} \quad (2.11)$$

- ✓ *Décomposition de l'acide nitrique*



$$K_3 = \frac{x_8^2 \cdot x_{13}^{3/2} \cdot P_4}{P_5^2} \quad (1.12)$$

Avec : $P_4 = P(\text{H}_2\text{O})$ et $P_5 = P(\text{HNO}_3)$: directement déduites de la concentration initiale en acide nitrique.

✓ *Oxydation du monoxyde d'azote*



$$K_4 = \frac{x_9}{x_8 \cdot x_{13}^{1/2}} \quad (2.13)$$

✓ *Dimérisation du dioxyde d'azote*



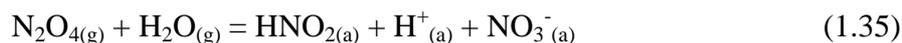
$$K_5 = \frac{x_{10}}{x_9^2} \quad (2.14)$$

✓ *Formation de l'anhydride nitreux*



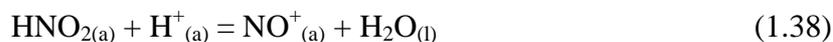
$$K_6 = \frac{x_{11}}{x_8 \cdot x_9} \quad (2.15)$$

✓ *Absorption du tétraoxyde d'azote*



$$K_7 = \frac{\gamma_1^2 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3}{P_4 \cdot x_{10}} \quad (2.16)$$

✓ *Formation de l'ion nitrosonium*



$$K_8 = \frac{\gamma_4 \cdot x_4 \cdot x_7}{\gamma_1 \cdot x_1 \cdot x_3} \quad (2.17)$$

✓ *Dismutation du monoxyde d'azote*



$$K_9 = \frac{x_3^2 \cdot x_{12}}{P_4 \cdot x_8^4 \cdot H_3^2} \quad (2.18)$$

2.4. Résolution du système

Le nombre d'espèces prises en compte est de treize. En considérant les neuf relations d'équilibre, les trois équations de conservation de la matière et la relation d'électroneutralité de la solution, on obtient un système non linéaire de treize équations indépendantes à treize inconnues.

Ce système peut être résolu à l'aide des moyens de calcul disponibles. Néanmoins, le temps de calcul est assez long et il est préférable de réécrire le système afin de réduire le nombre d'inconnus. Cette réduction est possible dans la mesure où toutes les inconnues peuvent aisément s'exprimer en fonction de x_1 , x_2 , x_3 et x_4 (les concentrations en H^+ , NO_3^- , HNO_2 et H_2O) à l'aide des neuf relations d'équilibre. La réécriture des équations de conservation aboutit alors à un système de quatre équations à quatre inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_5 \cdot x_1 \cdot x_2 + x_2 + x_3 + \alpha_6 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_4^{-1} + \alpha_7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4^{-1} + \alpha_8 \cdot H_8 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{3/2} + \\ \alpha_9 \cdot H_9 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{1/2} + 2 \cdot \alpha_{10} \cdot H_{10} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 2 \cdot \alpha_{11} \cdot H_{11} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2 + \\ 2 \cdot \alpha_{12} \cdot H_{12} \cdot (x_1 \cdot x_2)^6 \cdot x_3^4 - C_a = 0 \end{array} \right. \quad (2.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 \cdot \alpha_5 \cdot x_1 \cdot x_2 + 3 \cdot x_2 + 2 \cdot x_3 + x_4 + 2 \cdot \alpha_6 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_4^{-1} + \alpha_7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4^{-1} + \\ \alpha_8 \cdot H_8 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{3/2} + 2 \cdot \alpha_9 \cdot H_9 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{1/2} + 4 \cdot \alpha_{10} \cdot H_{10} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ 3 \cdot \alpha_{11} \cdot H_{11} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2 + \alpha_{12} \cdot H_{12} \cdot (x_1 \cdot x_2)^6 \cdot x_3^4 + 2 \cdot \alpha_{13} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{-2} - 3 \cdot C_a - C_e = 0 \end{array} \right. \quad (2.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 + x_3 + 2 \cdot x_4 + \alpha_5 \cdot x_1 \cdot x_2 - C_a - 2 \cdot C_e = 0 \end{array} \right. \quad (2.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 - x_2 + \alpha_6 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_4^{-1} + \alpha_7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4^{-1} = 0 \end{array} \right. \quad (2.22)$$

Avec :

$$\alpha_5 = \frac{\gamma_1^2}{\gamma_5 \cdot K_1}, \quad \alpha_6 = \frac{K_2 \cdot \gamma_1^3}{K_1^2 \cdot \gamma_4}, \quad \alpha_7 = \frac{K_8 \cdot \gamma_1}{\gamma_4}, \quad \alpha_8 = \frac{(K_5 \cdot K_7)^{-3/2} \left(\frac{\gamma_1}{K_4} \right)^3}{K_3 \cdot P_4^{1/2} \cdot P_5^2}$$

$$\alpha_9 = \gamma_1 \cdot (K_5 \cdot K_7 \cdot P_4)^{-1/2}, \quad \alpha_{10} = \frac{\gamma_1^2}{K_7 \cdot P_4}, \quad \alpha_{11} = \frac{K_6 \cdot \gamma_1^4}{(K_5 \cdot K_7)^2 \cdot K_3 \cdot K_4^3 \cdot P_5^2 \cdot P_4}$$

$$\alpha_{12} = \frac{K_9 \cdot P_4 \cdot H_3^2}{(K_5 \cdot K_7)^6 \cdot K_3^4 \cdot P_4^2 \cdot P_5^8} \left(\frac{\gamma_1}{K_4} \right)^{12}, \quad \alpha_{13} = (K_3 \cdot K_5 \cdot K_7)^2 \left(\frac{K_4 \cdot P_5}{\gamma_1} \right)^4$$

La résolution de ce système nécessite la connaissance des valeurs d'entrée du système. Les données indépendantes de la concentration initiale en acide nitrique sont les neuf constantes d'équilibre à 25°C et les constantes de Henry des différentes espèces. Les valeurs les plus cohérentes des constantes d'équilibre ont été choisies dans la partie précédente. Ces données sont récapitulées dans les tableaux 2.2 et 2.3.

Constante	Valeur
K ₁	15,4 [7]
K ₂	2,8.10 ⁻⁶ [15]
K ₃	6,1.10 ⁻¹⁷ [11, 17, 18]
K ₄	1,55.10 ⁶ [18]
K ₅	6,76 [18]
K ₆	5,19.10 ⁻¹ [18]
K ₇	2,2.10 ⁵ [8, 17, 18, 23]
K ₈	1,2.10 ⁻⁸ [30]
K ₉	1,43.10 ¹⁸ [17, 18, 23]

Tableau 2.2 : Constantes d'équilibre à 25°C

Constante	Valeur (mol.L⁻¹.atm⁻¹)
H ₃	49
H ₈	1,9.10 ⁻³
H ₉	4.10 ⁻²
H ₁₀	4,9
H ₁₁	0,6
H ₁₂	2,5
H ₁₃	9,2.10 ⁻⁶

Tableau 2.3 : Constantes de Henry à 25°C [1, 3, 5]

Les constantes K_3 à K_7 et la constante K_9 ont été calculées à partir des enthalpies libres de formation des différents composés (annexe B). En effet, ces équilibres font intervenir des espèces en phase gazeuse et des composés dissous (H^+ , NO_3^- , HNO_2) dont les données thermodynamiques sont assez fiables.

La constante de dissociation K_1 est celle calculée par Davis et De Bruin [7], car les coefficients d'activité de ces mêmes auteurs sont utilisés, et la valeur de K_1 doit être cohérente avec ces coefficients.

La constante K_8 (équilibre $HNO_2 - NO^+$) est très incertaine (paragraphe 2.6 du chapitre 1). Les valeurs les plus fréquentes varient autour de 10^{-8} . La valeur la plus récente de la littérature, donnée par Becker [30] est retenue.

En revanche, les autres valeurs d'entrée du système dépendent de la concentration initiale en acide nitrique :

- La concentration en eau.
- Les coefficients d'activité molaires.
- Les pressions partielles en eau et en acide nitrique (relations 1.4 et 1.5).

Ces valeurs sont regroupées en annexes A et C, et doivent être intégrées dans la simulation pour chaque concentration en acide nitrique.

Pour une concentration C_a donnée, le système de quatre équations à quatre inconnues est alors résolu numériquement à l'aide du logiciel Scilab. La fonction *fsolve* de ce logiciel permet la linéarisation du système (par un développement limité du premier ordre) puis la résolution du système linéarisé de manière itérative : c'est la méthode dite de Newton. Dans cette simulation, la composition chimique des solutions d'acide nitrique est étudiée pour C_a variant entre 0,5 et 20 mol.L⁻¹.

Après le calcul des concentrations en H^+ , NO_3^- , HNO_2 et H_2O , une autre partie du programme permet de calculer les valeurs numériques des autres inconnues à partir des relations suivantes :

$$x_5 = \alpha_5 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2.23)$$

$$x_6 = \alpha_6 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_4^{-1} \quad (2.24)$$

$$x_7 = \alpha_7 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4^{-1} \quad (2.25)$$

$$x_8 = \alpha_8 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{3/2} \quad (2.26)$$

$$x_9 = \alpha_9 \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{1/2} \quad (2.27)$$

$$x_{10} = \alpha_{10} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2.28)$$

$$x_{11} = \alpha_{11} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^2 \quad (2.29)$$

$$x_{12} = \alpha_{12} \cdot (x_1 \cdot x_2)^6 \cdot x_3^4 \quad (2.30)$$

$$x_{13} = \alpha_{13} \cdot (x_1 \cdot x_2 \cdot x_3)^{-2} \quad (2.31)$$

3. Résultats et discussion

3.1. Concentrations et activités des espèces majeures

La figure 2.1 montre les variations des concentrations en H^+ , NO_3^- et HNO_3 (non dissocié) en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. Ces valeurs sont en accord avec les degrés de dissociation de Davis [7] et de Ruas [12] (voir paragraphe 2.2 du chapitre 1). Au-delà de $C_a = 1-2 \text{ mol.L}^{-1}$, l'acide nitrique n'est plus totalement dissocié : il ne se comporte plus comme un acide fort. Les concentrations en espèces dissociées et non dissociées sont égales pour $C_a \approx 10 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations supérieures, l'espèce non dissociée HNO_3 est majoritaire. Il est également intéressant de noter que pour des solutions très concentrées en acide nitrique ($C_a > 16 \text{ mol.L}^{-1}$), la concentration des ions NO_3^- devient supérieure à celle des ions H^+ . Ce phénomène est la conséquence de l'importante auto-ionisation de la molécule de HNO_3 en NO_2^+ et NO_3^- dans les milieux concentrés (équilibre 1.17). Dans l'acide nitrique pur ($C_a \approx 24 \text{ mol.L}^{-1}$), la concentration de l'ion H^+ serait donc très faible, tandis que les espèces majoritaires seraient HNO_3 , NO_2^+ et NO_3^- .

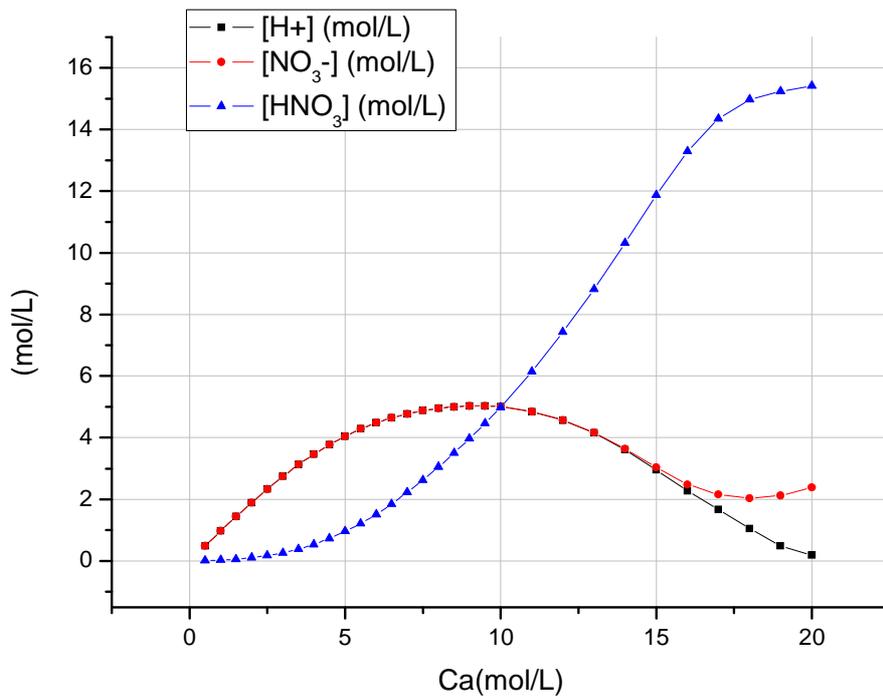


Figure 2.1 : Evolution des concentrations des espèces majeures en fonction de C_a

La figure 2.2 représente l'évolution des activités de H^+ , NO_3^- , HNO_3 et H_2O obtenues à partir des concentrations précédentes et des coefficients d'activité molaires de Davis et De Bruin [7].

On constate une forte croissance des activités de H^+ et NO_3^- en milieu concentré, malgré la diminution du degré de dissociation. Cela confirme l'importance de considérer la non-idéalité de la solution pour les espèces majeures du système. Cette croissance de l'activité de H^+ favorise la formation de certains composés tels que NO^+ (voir figure 2.6). Elle pourrait donc être impliquée dans le processus de réduction plus de l'acide nitrique dans les milieux les plus

concentrés. Le pH de la solution peut être calculé à l'aide de la relation suivante, et est représenté en fonction de C_a sur la figure 2.3.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \quad (2.32)$$

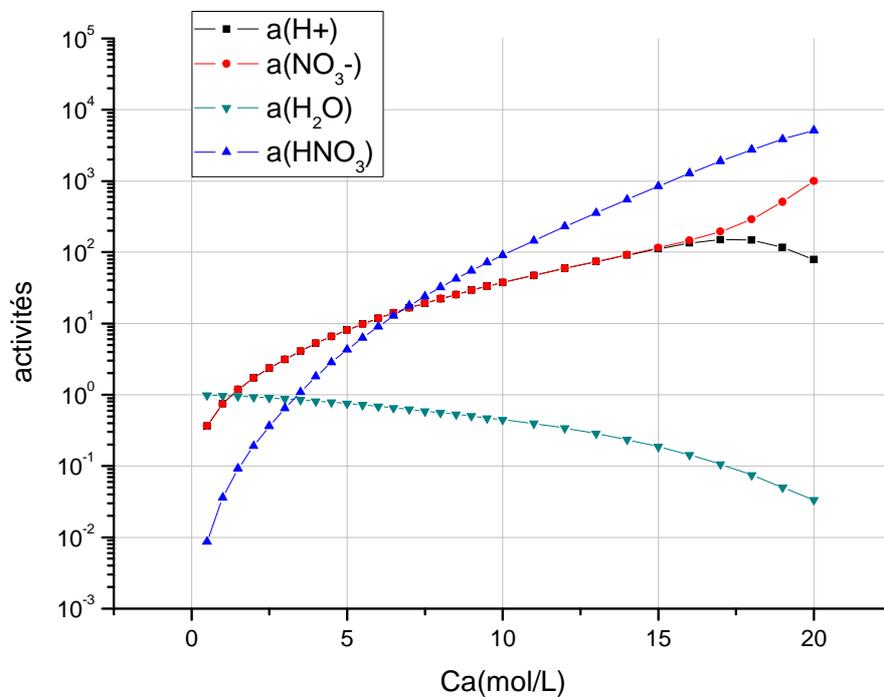


Figure 2.2 : Evolution des activités des espèces majeures en fonction de C_a

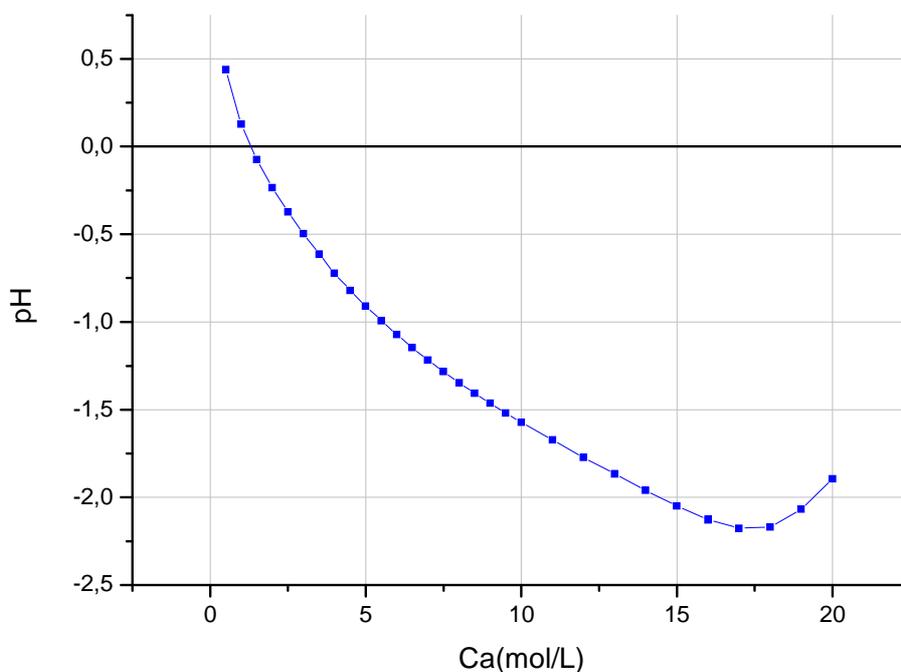


Figure 2.3 : pH de solutions d'acide nitrique de 0,5 à 20 mol.L⁻¹

L'activité de l'acide nitrique non dissocié augmente également en milieu concentré (supérieure à 10^3 au-delà de 15 mol.L^{-1}). La molécule de HNO_3 pourrait ainsi jouer un rôle dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique, comme l'a par exemple souligné Plieth [40] (voir paragraphe 3.3 du chapitre 1). Cependant, pour la majorité des auteurs, HNO_3 est inactif dans le processus de réduction. En revanche, l'ion nitronium NO_2^+ , dont la concentration est directement liée à celle de HNO_3 (même degré d'oxydation) a la capacité de se réduire en dioxyde d'azote. La figure 2.4 indique l'évolution des concentrations de NO_2^+ et HNO_3 en fonction de C_a .

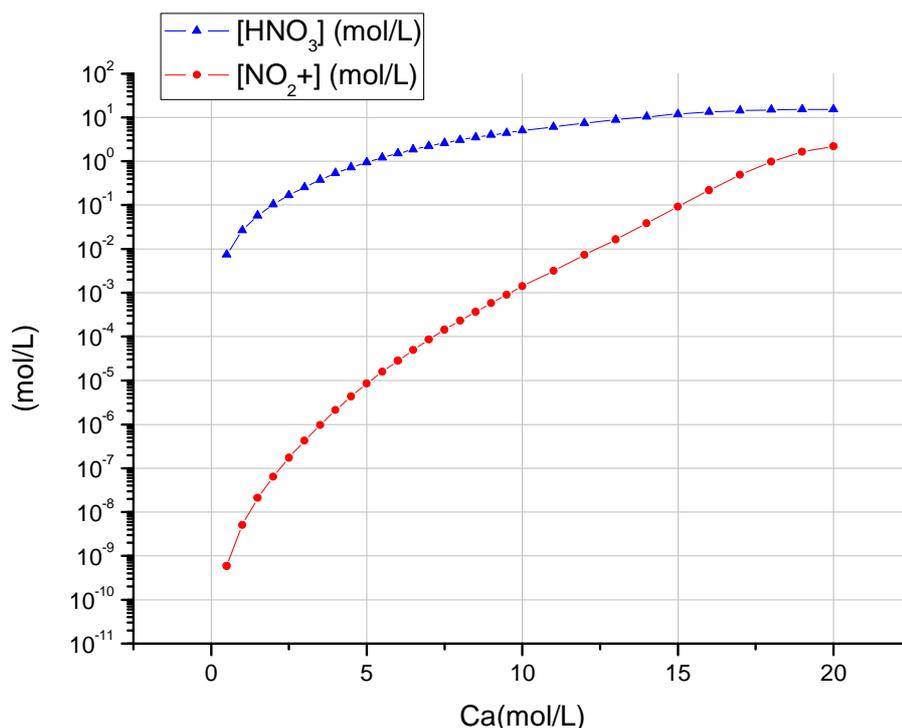


Figure 2.4 : Evolution de $[\text{HNO}_3]$ et $[\text{NO}_2^+]$ en fonction de C_a

Les résultats de la simulation indiquent que l'ion NO_2^+ est la quatrième espèce azotée en solution la plus présente en milieu nitrique concentré ($[\text{NO}_2^+] = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour $C_a = 4 \text{ mol.L}^{-1}$). Il s'agit donc d'une espèce électroactive envisageable dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique, notamment aux faibles surtensions où le degré (V) de l'azote est majoritaire, et aux fortes concentrations.

3.2. Concentrations des espèces de degré (III) dissoutes

Les composés azotés dissous de degré d'oxydation (III), HNO_2 et NO^+ , jouent le rôle d'initiateur dans la réduction de l'acide nitrique (voir chapitre 1). Il est donc important de connaître leur concentration à l'équilibre. Des dosages réalisés par la méthode de Griess [54] (voir paragraphe 4.1 du chapitre 3) montrent que la concentration de HNO_2 dans des solutions d'acide nitrique concentré est de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. La figure 2.5 montre l'évolution des concentrations de HNO_2 calculées à l'aide de la simulation, et mesurées expérimentalement par Kiuchi [55].

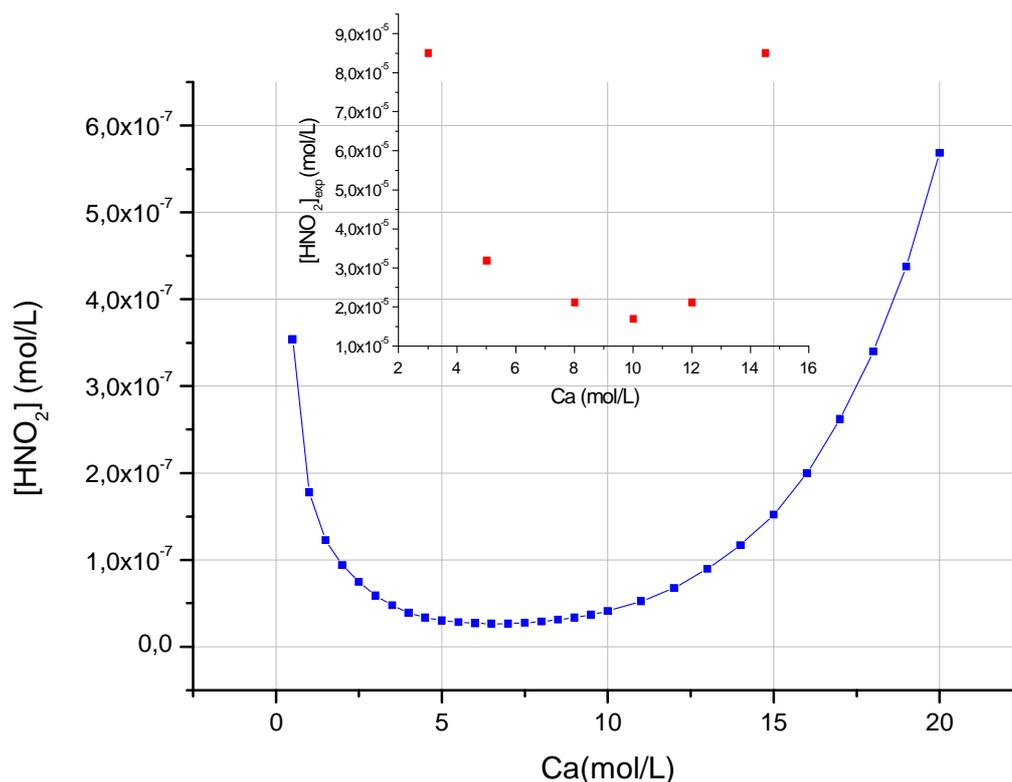


Figure 2.5 : Evolution de $[HNO_2]$ en fonction de C_a - En encart : mesures expérimentales de $[HNO_2]$ [55] (valeurs maximales entre 25°C et la température d'ébullition)

L'allure de la courbe théorique est similaire à celle de la courbe expérimentale. Selon Kiuchi, les valeurs les plus élevées de $[HNO_2]$ sont dues à une forte solubilité de HNO_2 aux faibles concentrations en acide nitrique, et à une forte décomposition de HNO_3 aux fortes concentrations en acide. En effet, d'après l'équilibre 1.35, la faible activité des ions H^+ favorise la dissolution de HNO_2 aux faibles concentrations. De même, d'après l'équilibre 1.22, les fortes pressions partielles de HNO_3 favorisent sa décomposition aux fortes concentrations, entraînant l'absorption d'une quantité importante de NO_x .

Cependant, les valeurs expérimentales de $[HNO_2]$ mesurées par Kiuchi sont environ 100 fois plus importantes que les valeurs calculées. Plusieurs causes pourraient expliquer ces différences. Tout d'abord, Kiuchi ne précise pas à quelle température ses mesures ont été faites, mais indique simplement qu'il a relevé la valeur maximale de $[HNO_2]$ entre 25°C et la température d'ébullition. Ensuite, le réacteur utilisé dans ses essais est aéré, ce qui signifie que contrairement aux hypothèses de notre modèle, le volume de gaz n'est pas négligeable et un flux d'oxygène permanent est entraîné dans la phase gazeuse. Enfin, une troisième incertitude provient du mode de préparation des solutions commerciales d'acide nitrique. Ces solutions sont fabriquées à partir de réactions chimiques impliquant l'absorption de NO_x . Une partie des NO_x en excès va alors réagir selon l'équilibre 1.35 pour former HNO_2 . Cela explique la présence d'une quantité résiduelle de HNO_2 dans les solutions commerciales. Un dégazage préalable de la solution permettrait d'éliminer les NO_x en excès et de retrouver des valeurs expérimentales de $[HNO_2]$ plus proches des valeurs théoriques. Il faut toutefois noter que les techniques analytiques disponibles ne permettent pas de détecter HNO_2 si sa concentration est inférieure à 10^{-6} mol.L⁻¹, donc la vérification expérimentale des valeurs théoriques dans les hypothèses de notre modèle est impossible.

La figure 2.6 montre l'évolution des concentrations de NO^+ en fonction de C_a . En considérant la valeur de K_8 proposée par Becker ($1,2 \cdot 10^{-8}$), les concentrations calculées sont assez faibles, comprises entre 10^{-12} et 10^{-13} mol.L⁻¹ pour C_a variant entre 0,5 et 10 mol.L⁻¹. Ce résultat est *a priori* surprenant car NO^+ est souvent cité dans les différents mécanismes de réduction de l'acide nitrique. Cependant, ces valeurs sont à considérer avec précaution car la constante d'équilibre K_8 est très imprécise, variant entre 10^{-3} et 10^{-8} selon les auteurs (paragraphe 2.6 du chapitre 1). Avec une valeur de K_8 10^5 fois plus élevée, les concentrations de NO^+ seraient comparables à celles de HNO_2 (figure 2.6). C'est pourquoi NO^+ reste une espèce électroactive envisageable dans le mécanisme de réduction de HNO_3 aux faibles et moyennes surtensions. Il faut toutefois noter que ces résultats ne permettent pas de conclure définitivement sur la valeur de K_8 , puisqu'il n'a jamais été prouvé quelle espèce intervient dans le mécanisme de réduction parmi HNO_2 et NO^+ .

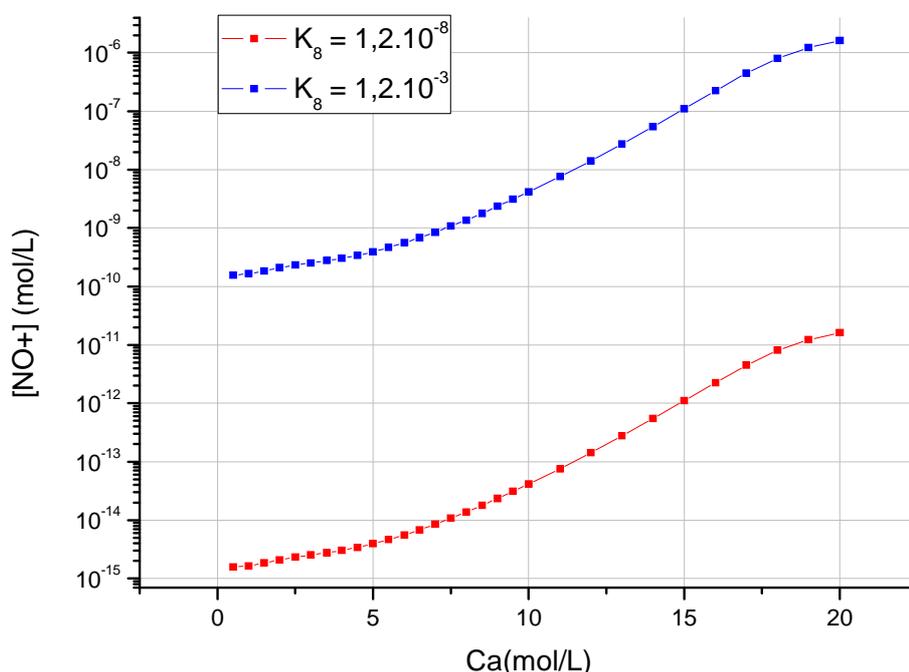


Figure 2.6 : Evolution de $[\text{NO}^+]$ en fonction de C_a

3.3. Evolution de la phase gazeuse

La figure 2.7 montre l'évolution des différentes espèces azotées en phase gazeuse en fonction de C_a . L'espèce NO_x majoritaire est le dioxygène d'azote NO_2 . Son dimère N_2O_4 est présent en moindre quantité car il a tendance à se dissoudre en solution. Les valeurs de pressions de NO indiquent que celui-ci est peu stable, car rapidement oxydé par le milieu nitrique ou le dioxygène (paragraphe 2.4 du chapitre 1). La quantité de protoxyde d'azote N_2O est assez élevée, ce qui est surprenant pour un composé de degré d'oxydation (I). Cependant, N_2O provient de la réaction de dismutation de NO , dont la cinétique est extrêmement lente. Un ajout de NO dans ce milieu ne conduirait donc pas directement à une évolution de N_2O . Il est important de rappeler que cette simulation ne prend pas en compte les cinétiques réactionnelles et représente le milieu nitrique à l'équilibre thermodynamique.

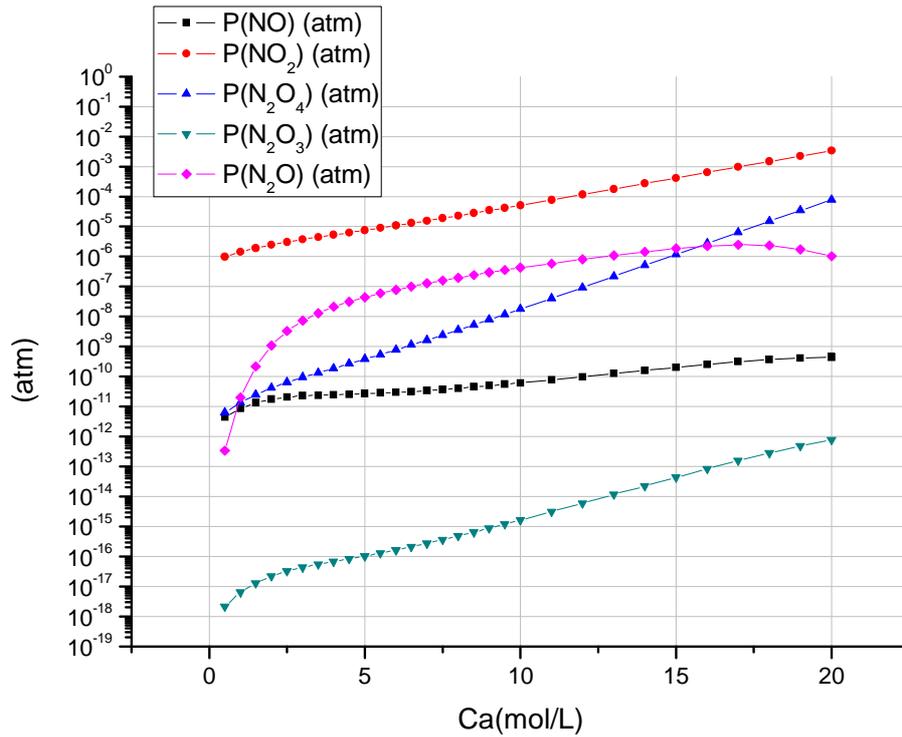


Figure 2.7 : Evolution des espèces azotées en phase gazeuse en fonction de C_a

Il est important de noter que les vapeurs des espèces majeures (HNO_3 et H_2O) ainsi que le dioxygène (dont les pressions varient entre 10^{-2} et 20 bar) constituent l'essentiel de la phase gazeuse et déterminent la pression totale du système (figure 2.8). L'importante décomposition de HNO_3 en O_2 et NO dans les milieux concentrés, ainsi que l'hypothèse considérant une fine pellicule gazeuse en équilibre avec le liquide explique l'augmentation de la pression de O_2 pour les hautes concentrations en acide.

3.4. Potentiel d'équilibre de la solution

Le potentiel d'équilibre de la solution est déterminé par la loi de Nernst appliquée au couple rédox $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{NO}_3^-) \cdot a(\text{H}^+)^3}{[\text{HNO}_2] \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.33)$$

Avec : $E_0 = 0,934 \text{ V/ENH}$ à 25°C

Dans le cadre de son stage effectué au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse, G. Longatte a mesuré le potentiel d'équilibre de solutions d'acide nitrique de $0,96$ à 8 mol.L^{-1} à 25°C en fonction de la concentration en acide nitreux contrôlée par dosage colorimétrique [56]. Au cours de ces essais, la quantité de nitrites ajoutée en solution était toujours supérieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ afin de permettre le dosage. Or, les résultats de notre simulation montrent que $[\text{HNO}_2]$ est inférieure à cette valeur. Pour les trois concentrations étudiées par Longatte, la valeur de $[\text{HNO}_2]$ de notre simulation a été remplacée par la valeur dosée afin que la comparaison entre le modèle et l'expérience ne soit pas faussée par cet ajout de nitrites. La figure 2.9 montre les variations du potentiel de la solution en fonction de la concentration en acide nitrique selon la simulation initiale (valeurs de $[\text{HNO}_2]$ données par notre simulation),

les mesures de Longatte, et la simulation corrigée (valeurs de $[\text{HNO}_2]$ dosées par Longatte). Les points concernés par la correction de $[\text{HNO}_2]$ (simulation corrigée et mesures expérimentales) sont encadrés avec la valeur de $[\text{HNO}_2]$ dosée correspondante.

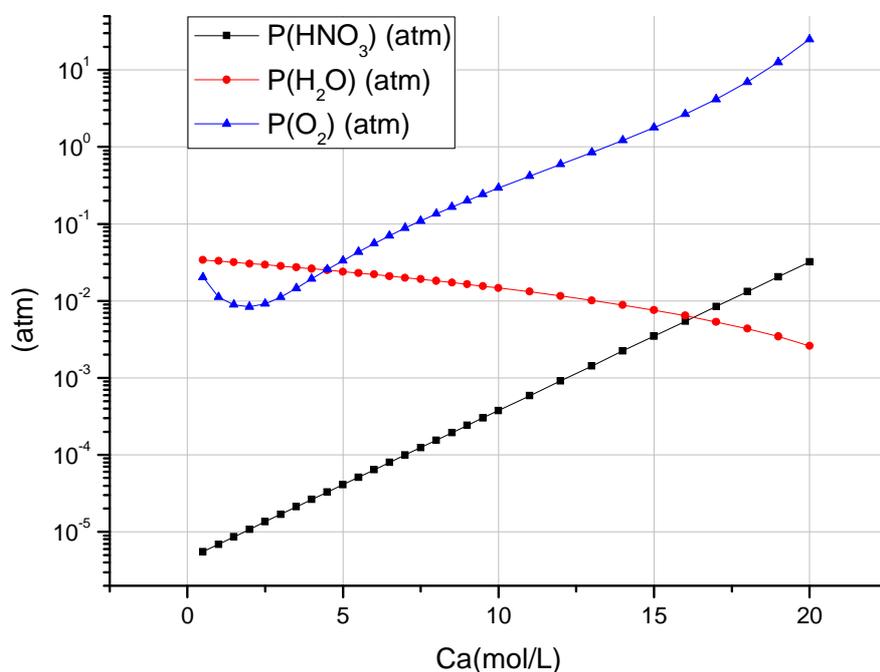


Figure 2.8 : Evolution des espèces majeures en phase gazeuse en fonction de C_a

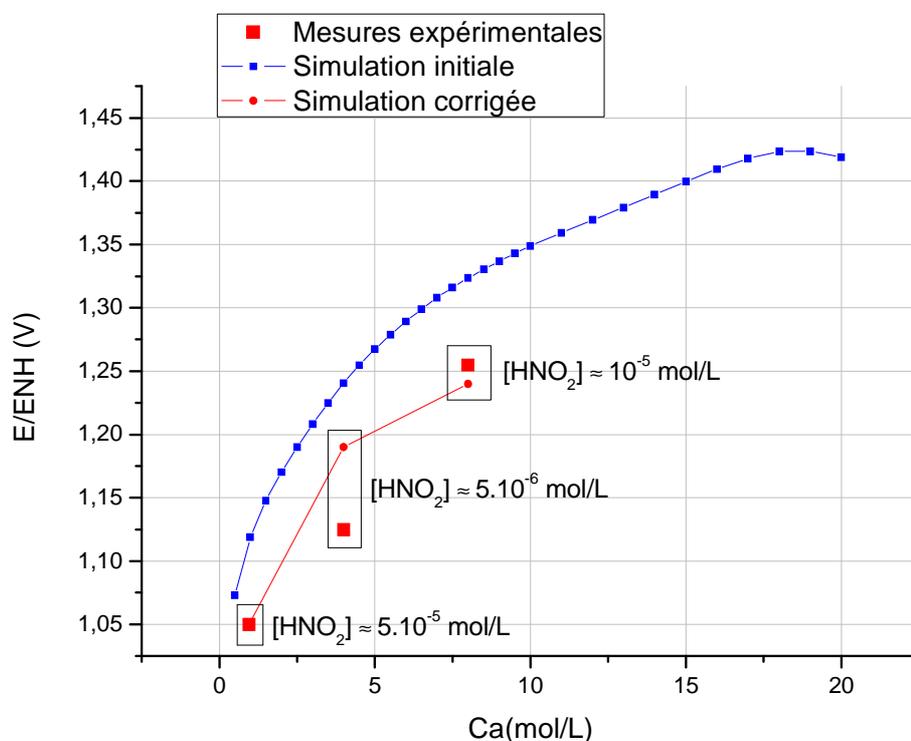


Figure 2.9 : Evolution du potentiel de la solution en fonction de C_a

Les valeurs expérimentales et la simulation corrigée sont en relativement bon accord. Il serait intéressant de réaliser un ajout de HNO_2 initial dans la simulation, en modifiant les équations de conservation de la matière afin de confirmer ces résultats.

4. Influence du rapport volume de gaz sur volume de liquide

Dans les paragraphes précédents, le rapport V_g^E/V_1^0 a été négligé pour simplifier les calculs. Cependant, dans les réacteurs servant aux essais expérimentaux, le volume de gaz est souvent supérieur ou égal au volume de liquide. De plus, la valeur de ce rapport a une influence sur les vitesses de corrosion des aciers inoxydables en milieu nitrique [53]. Il est donc intéressant de vérifier la composition des deux phases pour différents volumes gazeux au dessus de la solution. Pour cela, il est nécessaire de réécrire les équations de conservation de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène.

4.1. Modification des équations de conservation

En ajoutant les termes relatifs aux espèces gazeuses, c'est-à-dire le nombre de moles des espèces en phase gazeuse via la loi des gaz parfaits (voir équation 2.3), les équations de conservations deviennent :

✓ *Conservation de l'azote*

$$x_5 + P_5.R_g + x_2 + x_6 + x_3.(1 + R_g / H_3) + x_7 + (H_8 + R_g).x_8 + (H_9 + R_g).x_9 + 2.(H_{10} + R_g).x_{10} + 2.(H_{11} + R_g).x_{11} + 2.(H_{12} + R_g).x_{12} = C_a \quad (2.34)$$

✓ *Conservation de l'oxygène*

$$3.x_5 + 3.P_5.R_g + 3.x_2 + 2.x_6 + 2.x_3.(1 + R_g / H_3) + x_7 + x_4 + P_4.R_g + (H_8 + R_g).x_8 + 2.(H_9 + R_g).x_9 + 4.(H_{10} + R_g).x_{10} + 3.(H_{11} + R_g).x_{11} + (H_{12} + R_g).x_{12} + 2.(H_{13} + R_g).x_{13} = 3.C_a + C_e \quad (2.35)$$

✓ *Conservation de l'hydrogène*

$$x_1 + x_5 + P_5.R_g + x_3.(1 + R_g / H_3) + 2.x_4 + 2.P_4.R_g = C_a + 2.C_e \quad (2.36)$$

Dans ces équations, R_g est le terme issu de la loi des gaz parfaits défini par :

$$R_g = 1,013.10^2 \cdot \frac{1}{R.T} \cdot \frac{V_g^E}{V_1^0} \quad (2.37)$$

Dans l'expression précédente, le facteur $1,013.10^2$ permet de convertir la pression en atmosphères et le volume de gaz en litres afin d'assurer l'homogénéité des équations de conservation.

Les neuf lois d'action des masses (relations 2.10 à 2.18) ainsi que l'équation d'électroneutralité de la solution (relation 2.9) ne dépendent pas du volume de gaz et restent inchangées. Les expressions des inconnus x_5 à x_{13} en fonction de x_1 , x_2 , x_3 et x_4 sont donc toujours données par les équations 2.23 à 2.31. De la même manière que dans le paragraphe précédent, ces expressions sont injectées dans les nouvelles équations de conservation

(équations 2.34 à 2.36) et la relation d'électroneutralité de manière à obtenir un système de quatre équations à quatre inconnues ($[H^+]$, $[NO_3^-]$, $[HNO_2]$ et $[H_2O]$).

En dehors du rapport V_g^E/V_1^0 qui n'est plus négligé, les hypothèses du modèle et les données d'entrée (constantes thermodynamiques, constantes de Henry, pressions partielles de HNO_3 et de H_2O) sont identiques à celles du paragraphe précédent. Le système de quatre équations est toujours résolu numériquement à l'aide du logiciel Scilab.

4.2. Résultats et discussion

La valeur du rapport V_g^E/V_1^0 n'a pas d'influence sur les concentrations et les activités des espèces H^+ , NO_3^- , HNO_3 , H_2O et NO_2^+ . Ce résultat paraît logique dans la mesure où ces espèces interviennent uniquement dans des équilibres en phase liquide et dans le cas de HNO_3 , la pression partielle est une donnée d'entrée du système. Leur concentration est donc indépendante de la pression partielle des autres espèces gazeuses.

En revanche, la concentration de HNO_2 est affectée par la valeur du rapport V_g^E/V_1^0 . La figure 2.10 montre l'évolution de $[HNO_2]$ en fonction de C_a pour différentes valeurs de V_g^E/V_1^0 . Les résultats indiquent que la concentration de HNO_2 augmente lorsque le volume de gaz augmente. En effet, HNO_2 est lié aux espèces gazeuses par l'équilibre d'absorption de N_2O_4 en solution. L'introduction des termes relatifs aux espèces en phase gazeuse dans les équations de conservation via la loi des gaz parfaits va alors modifier la valeur finale de x_3 (la concentration de HNO_2) lors de la résolution du système de quatre équations. On remarquera que pour de grands volumes de gaz, les valeurs de $[HNO_2]$ s'approchent des valeurs expérimentales de Kiuchi [55], ce qui prouve que l'hypothèse $V_g^E/V_1^0 \rightarrow 0$ induit effectivement un décalage du modèle par rapport aux essais expérimentaux pour HNO_2 et les espèces gazeuses.

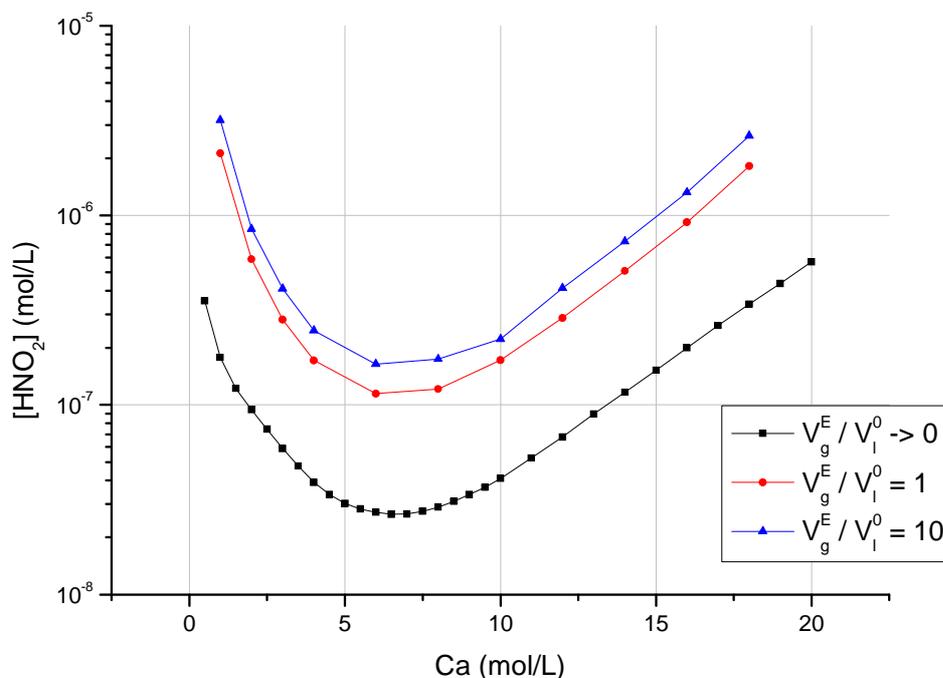


Figure 2.10 : Evolution de la concentration de HNO_2 en fonction de C_a pour différentes valeurs du rapport V_g^E/V_1^0

D'après les relations 2.26 à 2.30, les pressions partielles des espèces NO_x sont des fonctions croissantes de la concentration en HNO_2 . Les résultats de la simulation confirment l'augmentation de la pression des NO_x avec l'augmentation du volume de gaz. L'évolution de l'espèce majoritaire, le dioxyde d'azote NO_2 , en fonction de C_a est représentée sur la figure 2.11.

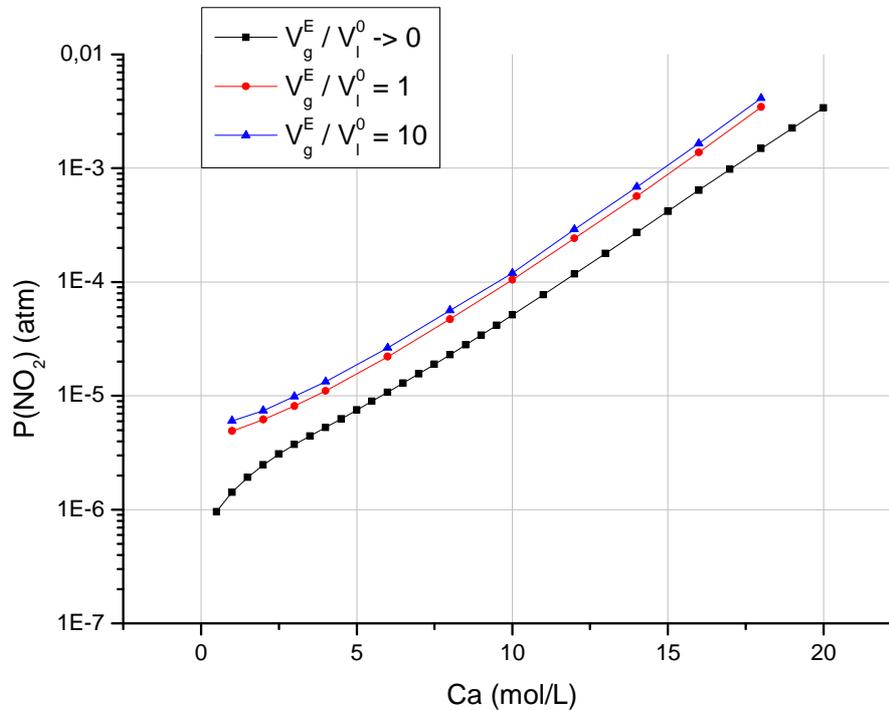
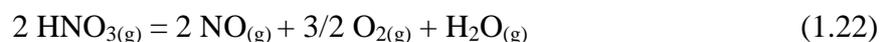


Figure 2.11 : Evolution de la pression partielle de NO_2 en fonction de C_a pour différentes valeurs du rapport V_g^E/V_l^0

Contrairement aux NO_x , la pression partielle de O_2 décroît lorsque $[\text{HNO}_2]$ augmente selon la relation 2.31. $P(\text{O}_2)$ doit donc également diminuer lorsque le volume de gaz augmente, ce que confirment les résultats de la simulation (figure 2.12).

Ainsi, dans le cas d'un volume de gaz non nul, la pression d' O_2 reste inférieure à 1 atmosphère, même dans les milieux concentrés, alors qu'elle pouvait atteindre 20 atmosphères lorsque le rapport V_g^E/V_l^0 était négligé. La pression globale du système est donc beaucoup plus représentative des essais expérimentaux habituels.

Il est important de noter que dans la réalité, l'ouverture d'un réacteur d'essais conduit non seulement à une augmentation du volume de gaz, mais aussi à un apport de dioxygène. Etant donné que $P(\text{O}_2)$ est une fonction décroissante de $[\text{HNO}_2]$ (relation 2.31), une diminution de $[\text{HNO}_2]$ est généralement observée lors de l'ouverture d'un réacteur, ce qui conduit généralement à une baisse de la vitesse de corrosion dans le cas d'un acier inoxydable [53]. D'un point de vue thermodynamique, ce phénomène peut s'expliquer à partir de l'équilibre de décomposition de HNO_3 en phase gazeuse :



L'ajout de dioxygène va avoir tendance à déplacer cet équilibre dans le sens de formation de $\text{HNO}_{3(g)}$. Par conséquent, la pression partielle de NO va diminuer, et donc la concentration de HNO_2 également. Dans notre simulation, il n'est pas possible de fixer la pression de dioxygène, car les pressions de HNO_3 et de H_2O sont des données d'entrée fixées pour des milieux composés uniquement d'acide nitrique et d'eau. Si le dioxygène entrerait dans la composition de l'état initial, ces pressions seraient nécessairement modifiées. Pour effectuer un tel ajout dans notre simulation, il faudrait alors que $P(\text{HNO}_3)$ et $P(\text{H}_2\text{O})$ soient des variables de sortie, et donc considérer deux nouveaux équilibres impliquant ces espèces.

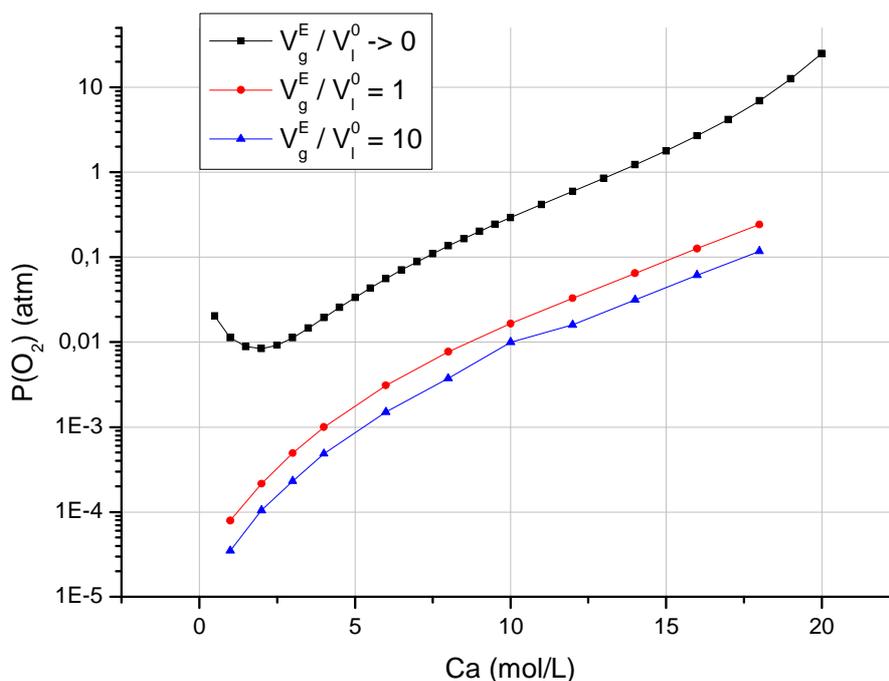


Figure 2.12 : Evolution de la pression partielle de O_2 en fonction de C_a pour différentes valeurs du rapport V_g^E/V_l^0

5. Synthèse des résultats et perspectives

Cette étude thermodynamique à température ambiante constitue une première approche dans la compréhension des milieux nitrique. La composition de solutions d'acide nitrique de 0,5 à 20 mol.L⁻¹ a été discutée dans les hypothèses de notre simulation.

En phase liquide, il apparaît que la molécule de HNO_3 ne se comporte pas comme un acide fort, puisque sa dissociation est partielle pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 1 mol.L⁻¹. L'espèce non dissociée HNO_3 devient majoritaire devant les espèces H^+ et NO_3^- pour des concentrations supérieures à 10 mol.L⁻¹. La forte croissance des coefficients d'activité dans les milieux concentrés entraîne des valeurs d'activités très élevées pour HNO_3 , H^+ , et NO_3^- , d'où l'importance de considérer la non-idéalité du milieu. Il est également intéressant de noter que l'ion nitronium NO_2^+ , présent à des faibles concentrations dans les milieux dilués, devient une espèce majeure pour des concentrations en acide supérieures à 10 mol.L⁻¹. Pour chacune de ces espèces, la valeur du rapport V_g^E/V_l^0 n'a pas d'effet notable.

La concentration de HNO_2 dépend quant à elle du rapport V_g^E/V_1^0 car elle est liée à l'absorption des NO_x de la phase gazeuse. Les résultats de la simulation indiquent qu'elle augmente avec le volume de gaz, pour se rapprocher des valeurs expérimentales généralement observées (environ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 25°C). La concentration de l'ion NO^+ reste en revanche très incertaine en raison de l'imprécision de la constante thermodynamique de l'équilibre HNO_2/NO^+ .

En phase gazeuse, l'espèce NO_x majoritaire est le dioxyde d'azote NO_2 , tandis que NO se révèle être un composé instable, rapidement oxydé par le dioxygène ou le milieu nitrique. La composition de la phase gazeuse est modifiée par la valeur de V_g^E/V_1^0 , puisque la pression partielle des NO_x augmente avec le volume de gaz, tandis que celle du dioxygène diminue de manière importante. Elle ne dépasse alors pas 1 atm, même dans les milieux concentrés, évitant la surpression observée lorsque V_g^E/V_1^0 est négligé.

Cependant, la simulation présentée ne permet pas d'ajouter initialement des espèces dans le milieu, car les pressions de HNO_3 et de H_2O sont des données d'entrée fixes. Il serait donc intéressant de modifier le modèle, notamment afin d'étudier l'influence d'un ajout de dioxygène ou d'acide nitreux. De plus, cette simulation devra être étendue à des températures plus élevées, représentatives des milieux de dissolution du combustible. Pour cela, il est nécessaire de connaître les valeurs des coefficients d'activité, des constantes d'équilibre et de Henry à ces températures. Les coefficients d'activité pourront notamment être déterminés à l'aide de modèles thermodynamiques tenant compte des interactions électrostatiques (Debye-Hückel, Pitzer...). Enfin, à 25°C , certaines constantes d'équilibre comme celle de l'équilibre HNO_2/NO^+ sont très imprécises. Il faudrait donc rechercher (ou mesurer) des constantes plus fiables pour ces équilibres.

Chapitre 3 : Recherche expérimentale du mécanisme de réduction de l'acide nitrique concentré sur électrode inerte à 40°C

L'étude du mécanisme de réduction de l'acide nitrique a été effectuée dans des solutions nitriques de 4 mol.L⁻¹ à 6 mol.L⁻¹ à une température de 40°C. Ces conditions expérimentales sont considérées comme intermédiaires dans le processus de recyclage du combustible usé. De plus, la température modérée permet de ralentir certains phénomènes chimiques et électrochimiques et donc de faciliter leur observation et leur interprétation. Le choix d'une électrode de travail inerte (or ou platine) permet d'éviter son oxydation et de concentrer la recherche sur la réduction du milieu nitrique.

Dans une première partie, les techniques expérimentales utilisées sont détaillées : il s'agit de méthodes électrochimiques classiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique) couplées à des techniques analytiques telles que la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie infrarouge. Ensuite, l'ensemble de ces résultats expérimentaux est analysé qualitativement afin de définir des séquences réactionnelles caractérisant le processus de réduction de l'acide nitrique concentré.

1. Techniques et montages expérimentaux

1.1. Méthodes électrochimiques

La cellule électrochimique de mesure est constituée d'un réacteur de 250 mL, thermostaté à une température de 40°C. Le volume de liquide est de 200 mL et le volume de gaz au dessus de la solution également. Les électrodes de travail statiques sont une plaque de platine de 0,5 cm² ou une plaque d'or de 2 cm². La contre électrode est une plaque de platine de 12 cm² plongée directement dans le milieu. Dans le cas où les produits de réduction sont analysés, on préférera utiliser un fil de platine placé dans un compartiment séparé afin d'éviter une éventuelle pollution du milieu par les produits de la contre électrode. Toutes les mesures sont effectuées avec un potentiostat Bio-Logic, par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux saturé à 25°C (ESS) séparée du milieu par un pont électrochimique, et dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est : $E_{ESS} = 0,65 \text{ V/ENH}$ [57]. Le montage électrochimique global avec une électrode de travail statique est représenté en annexe E.

Toutes les méthodes électrochimiques utilisées sont à potentiel contrôlé, c'est-à-dire que l'on suit l'évolution du courant lorsque l'on impose un potentiel connu. Dans le cas de la chronoampérométrie, le potentiel fixé est constant, et le courant est mesuré en fonction du temps. Dans le cas de la voltammétrie, le potentiel appliqué varie avec le temps selon une vitesse déterminée, variant généralement entre 0,04 et 1000 V.s⁻¹ : le courant est alors enregistré en fonction du potentiel. Suivant la géométrie de l'électrode, les phénomènes électrochimiques et chimiques intervenant dans le système, certaines relations classiques reliant le courant, le potentiel et le temps ont été déterminées dans la littérature [57]. Ces relations peuvent notamment servir de base à la modélisation cinétique d'un système plus complexe, tel que la réduction de l'acide nitrique.

Cependant, au moyen de ces méthodes, on amène en général l'électrode loin de l'état d'équilibre et la réponse est habituellement un signal transitoire. Une autre approche consiste

à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire : il s'agit de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette méthode présente de nombreux avantages, parmi lesquels la possibilité d'effectuer des mesures de précision car la réponse est stable sur une longue période de temps et peut donc être moyennée, et l'exploitation des essais est facilitée par la linéarisation des équations intensité-potentiel. L'interface électrochimique est en effet un système non linéaire, en particulier parce que les constantes des réactions électrochimiques dépendent exponentiellement du potentiel. Pour pallier à cette difficulté, on considère le système linéaire équivalent au voisinage d'un point de polarisation en imposant de faibles perturbations (en potentiel dans notre étude) autour de ce point (figure 3.1). L'impédance du système est alors enregistrée pour différentes fréquences de perturbation. L'ensemble des mesures est généralement tracé sur un diagramme de Nyquist, représentant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, et un diagramme de Bode, représentant le module ou la phase de l'impédance en fonction de la fréquence de perturbation.

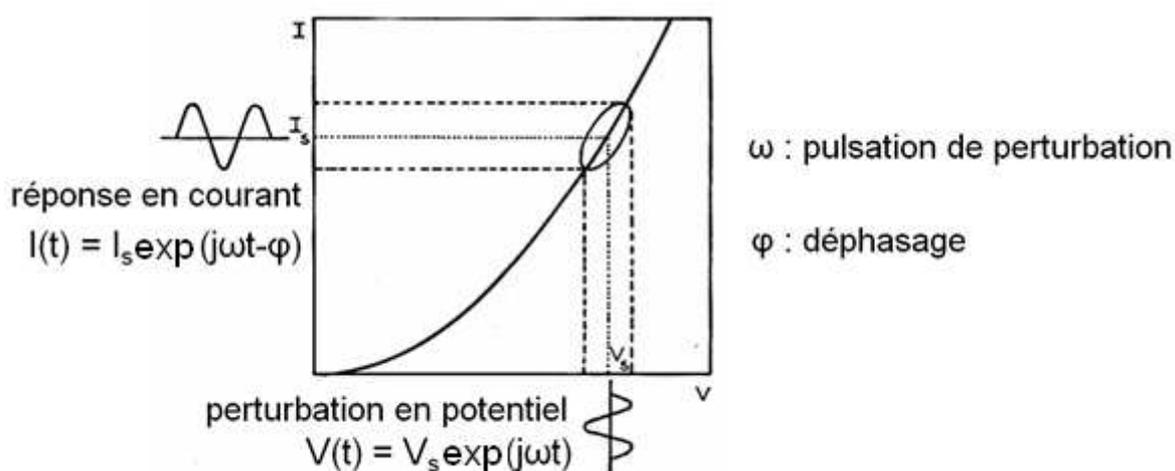


Figure 3.1 : Principe de l'analyse d'un système non linéaire par spectroscopie d'impédance électrochimique [58]

Toutes les mesures d'impédance ainsi que certains essais de voltammétrie et de chronoampérométrie ont été réalisés sur un disque d'or tournant de 5 mm de diamètre (Hach Lange). Les applications des électrodes tournantes à disque pour l'étude des cinétiques électrochimiques et des mécanismes sont largement détaillées dans certains ouvrages de référence [57, 59, 60]. Ces électrodes possèdent l'avantage de fixer précisément la vitesse du transport de matière des réactifs en contrôlant la vitesse de rotation ω du disque. De plus, lorsque l'on lui applique un potentiel, le courant atteint rapidement une valeur stationnaire et les mesures peuvent être réalisées avec une bonne précision.

Enfin, il est important de noter qu'avant chaque essai, l'électrode de travail subit un traitement électrochimique dans le milieu nitrique afin d'éliminer les espèces indésirables adsorbées à sa surface. Ce traitement consiste à effectuer plusieurs balayages cycliques à 200 mV.s^{-1} dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'eau (entre -1 V/ENH et 0 V/ENH), suivis d'une polarisation à -0,5 V/ENH pendant environ une minute. Les bulles d'hydrogène formées vont ainsi nettoyer l'électrode, assurant un état de surface reproductible à chaque essai.

1.2. Techniques analytiques

L'azote au degré d'oxydation (III) en phase liquide (c'est-à-dire HNO_2 et NO^+ dans nos milieux très acides) est dosé par spectroscopie UV-visible par la méthode de Griess [54]. Cette méthode consiste à former un colorant azoïque rouge avec l'acide sulfanilique et l'alpha-naphtylamine en solution aqueuse dans un domaine de pH compris entre 1,7 et 3. L'ensemble du degré (III) de l'azote est alors dosé sous formes de nitrites NO_2^- : c'est pour cette raison que cette technique ne permet pas de discriminer l'acide nitreux de l'ion nitrosonium. Le spectre d'absorption est enregistré entre 460 et 580 nm après un temps d'attente de 30 minutes environ. Le maximum de la densité optique, observé à une longueur d'onde de 530 nm, est proportionnel à la concentration en nitrites selon la loi de Beer-Lambert. Un étalonnage effectué à partir de solutions de nitrite de sodium NaNO_2 de concentrations connues a permis d'établir la relation suivante :

$$A = 43489.[\text{NO}_2^-] \quad (3.1)$$

Avec A l'absorbance relevée à 530 nm et $[\text{NO}_2^-]$ la concentration en nitrites en mol.L^{-1}

Cette droite d'étalonnage est utilisable pour des concentrations en NO_2^- comprises entre 10^{-6} et 2.10^{-5} mol.L^{-1} . Il est donc impossible de détecter des nitrites en solution à des concentrations inférieures par cette technique. Dans les conditions opératoires décrites par Ritti, la précision du dosage est d'environ $\pm 6\%$ [54].

Certains essais de chronoampérométrie sur plaque d'or ont été couplés à un système d'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie infrarouge afin d'identifier les produits de réduction gazeux. Cette spectroscopie exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers celui-ci. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. La longueur d'onde des vibrations étant généralement associée à une liaison particulière, l'analyse des bandes d'absorption va alors donner des détails sur la structure moléculaire de l'échantillon. Les différents aspects théoriques et expérimentaux de cette spectroscopie sont détaillés dans de nombreux ouvrages, tels que les techniques de l'ingénieur [61].

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Varian Excalibur 3100 FTIR) muni d'une cellule gazeuse à réflexions multiples (volume 2,5 L) a été utilisé. Le nombre de réflexions du laser dans la cellule peut être ajusté de manière à obtenir le trajet optique désiré (entre 1 et 16 mètres). Celui-ci a été réglé à 2 mètres dans nos essais, ce qui est suffisant pour détecter les quantités de gaz produites durant le processus de réduction. Comme l'indique la figure 3.2, les vapeurs nitriques sont créées dans une cellule électrochimique classique, et de l'azote (pureté 4.5) est utilisé comme gaz vecteur à un débit de 5 L.h^{-1} . Ces vapeurs sont ensuite asséchées à l'aide d'une colonne de gel de silice, afin d'éliminer un maximum d'eau, qui est une espèce très absorbante en spectroscopie infrarouge. Le gaz est alors analysé dans la cellule infrarouge chauffée à 80°C pour éviter tout phénomène de condensation, et enfin détruit dans une solution de soude molaire. Cette opération est répétée en appliquant différentes surtensions à l'électrode de travail, afin d'analyser la composition des produits de réduction en phase gazeuse en fonction du potentiel. Tous les spectrogrammes ont été enregistrés à une résolution de 2 cm^{-1} dans un domaine de nombres d'onde classique pour les composés inorganiques du milieu nitrique, compris entre 400 et 5000 cm^{-1} . De nombreuses

espèces azotées gazeuses telles que NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , NO et N_2O présentent des bandes d'absorption caractéristiques en spectroscopie infrarouge, et pourront donc être détectées à l'aide de cette technique. La limite de détection dépend du coefficient d'extinction molaire de l'espèce analysée. L'analyse de préparations industrielles de NO_2 , NO et N_2O dissous à 100 ppm dans de l'azote 4.5 montre que pour un trajet optique de 2 mètres, cette limite de détection est de l'ordre de 100 ppm pour NO , et 10 ppm pour NO_2 et N_2O (voir paragraphe 4 de ce chapitre).

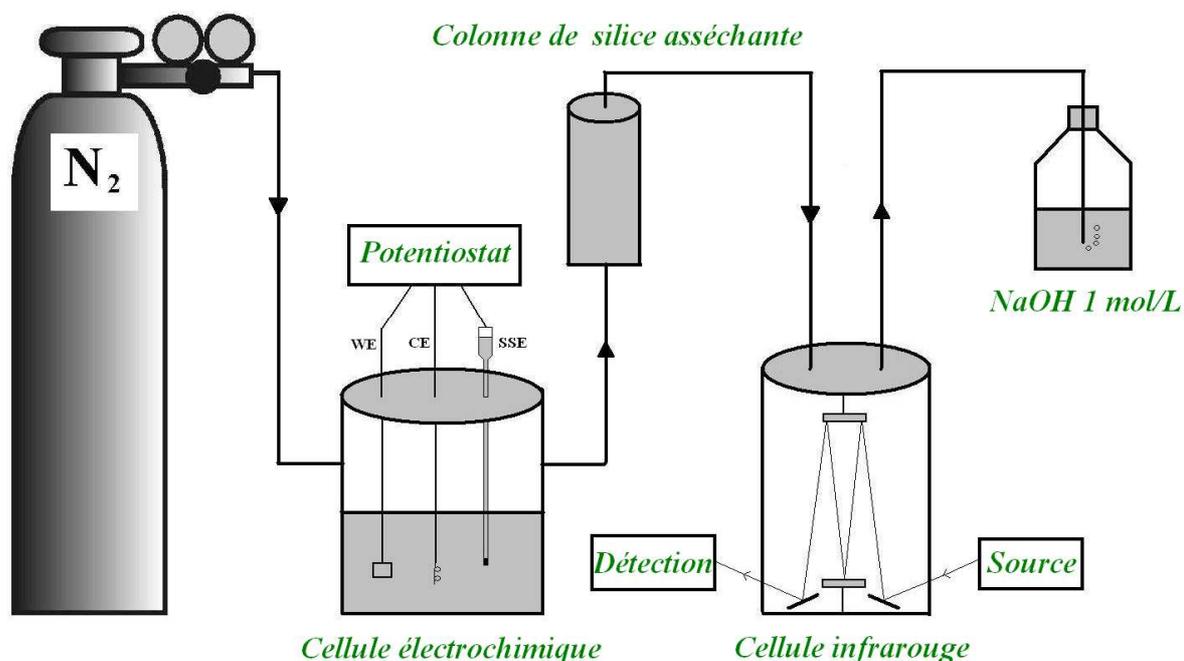


Figure 3.2 : montage expérimental pour l'analyse des produits de réduction en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

2. Premières observations et identification des différents processus

2.1. Description des voltammogrammes

La figure 3.3 représente un voltammogramme cyclique obtenu sur électrode de platine statique sur un large intervalle de potentiels (entre 0 V/ENH et 2 V/ENH). Le domaine d'électroactivité d'une solution nitrique 4 mol.L⁻¹ est limité par les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau, qui se déroulent respectivement à 0 V/ENH et à 1,6 V/ENH. Les voltammogrammes présentés par la suite ont été réalisés dans ce domaine de potentiel, généralement entre 0,4 V/ENH et 1,5 V/ENH. Le balayage de potentiel vers les potentiels décroissants est effectué à partir du potentiel d'équilibre de la solution (environ 1,15 V/ENH). La figure 3.4 montre le voltammogramme réalisé dans ces conditions, sur électrode de platine, à une vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹. On remarque trois domaines de potentiels en réduction sur ce voltammogramme :

- 0,9 V < E/ENH < 1,15 V : un premier plateau de réduction est observé. Les densités de courant correspondantes sont assez faibles (moins de 1 mA.cm⁻²).

- $0,6 \text{ V} < E/ENH < 0,9 \text{ V}$: la densité de courant cathodique augmente fortement en valeur absolue. La transition observée laisse supposer que le mécanisme de réduction mis en jeu lors de cette deuxième vague est différent de celui de la première vague.
- $0,4 \text{ V} < E/ENH < 0,6 \text{ V}$: la chute de la densité de courant indique que le mécanisme mis en place lors de la deuxième vague est interrompu.

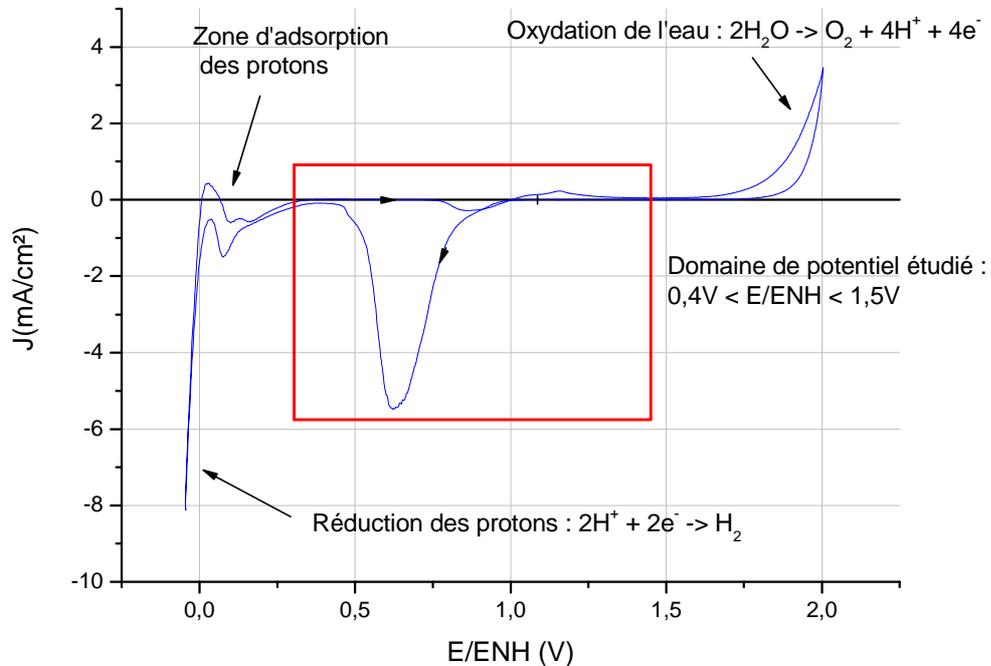


Figure 3.3 : *Domaine d'électroactivité d'une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , électrode de Pt, vitesse de balayage $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$*

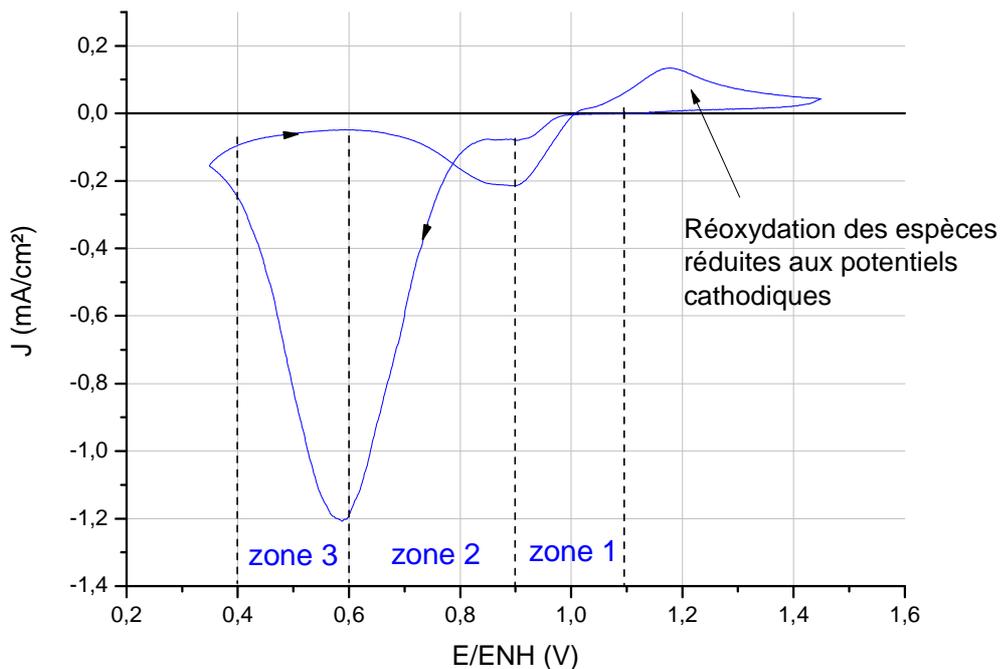
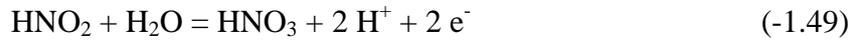


Figure 3.4 : *Les trois zones de réduction d'une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , électrode de Pt, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$*

Dans cette étude, le pic observé en oxydation ne sera pas étudié. Balbaud a montré que la réaction électrochimique correspondant à ce pic faisait intervenir deux électrons, et que sa vitesse était limitée par la diffusion de l'acide nitreux [32]. L'acide nitreux formé en réduction s'oxyderait donc directement en acide nitrique selon une réaction électrochimique simple :



Au cours de certains essais de voltammétrie sur platine, une vague supplémentaire a été observée dans le deuxième domaine de réduction. D'après Lemaire, cette vague serait liée à la réduction de l'oxyde de platine PtO présent à la surface de l'électrode [37]. En effet, dans des conditions très acides et oxydantes telles que celles des milieux nitriques concentrés, le platine n'est pas stable et aurait donc tendance à s'oxyder lors de son introduction dans l'acide nitrique [2]. En revanche, en milieu acide ($\text{pH} < 0$), l'or s'oxyde à un potentiel d'environ 1,3 V/ENH [2]. Le potentiel d'une solution d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C étant de 1,15 V/ENH, ce métal serait donc stable dans nos conditions d'essais. C'est pourquoi lorsque cela est possible, il est préférable d'utiliser une électrode de travail en or afin d'éviter l'apparition de la vague de réduction de PtO qui pourrait fausser l'interprétation des voltammogrammes.

2.2. Mesure du paramètre $R_{t,i}$ par spectroscopie d'impédance

Les transitions entre différents mécanismes réactionnels peuvent non seulement être déterminées par l'étude des courbes intensité-potentiel, mais aussi par la mesure du paramètre $R_{t,i}$, qui est le produit de la résistance de transfert de charge par le courant [62]. L'étude de ce paramètre étant rare dans la littérature, nous en rappelons succinctement le principe ci-après.

Considérons un mécanisme mettant en jeu une réaction électrochimique de type :



Dans ce cas, l'expression du courant faradique i est :

$$i = n.F.S.C_{\text{Ox}}.k^0.\exp[b(E - E_0)] \quad (3.3)$$

Avec n le nombre d'électrons échangés, S la surface de l'électrode (cm^2), C_{Ox} la concentration de l'espèce Ox (mol.L^{-1}), k^0 la constante de vitesse standard (cm.s^{-1}), b le coefficient de Tafel cathodique (s^{-1}) et E_0 le potentiel d'équilibre (V).

Par définition, la résistance de transfert de charge s'exprime selon la relation :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{C_{\text{Ox}}} \quad (3.4)$$

On obtient alors en dérivant la relation (3.3) :

$$R_t.i = \frac{1}{b} \quad (3.5)$$

On montre ainsi que lorsque qu'un même mécanisme se produit sur une plage de potentiel, le produit $Rt.i$ reste constant car le coefficient b ne change pas. En revanche, dès qu'une réaction électrochimique différente a lieu, le produit $Rt.i$ varie. Cette démonstration peut être élargie à tout schéma réactionnel mettant en jeu une ou plusieurs réactions électrochimiques [62].

La résistance de transfert de charge Rt a été mesurée par spectroscopie d'impédance sur un disque d'or tournant à 50 rpm, afin de fixer le régime hydrodynamique et d'atteindre rapidement l'état stationnaire. Les mesures ont été effectuées tous les 20 mV sur une gamme de potentiels allant de 1,05 V/ENH à 0,51 V/ENH. La valeur de Rt étant égale à l'impédance faradique de l'interface électrochimique à haute fréquence [58], on la retrouve expérimentalement en calculant le diamètre du demi-cercle de la boucle capacitive de transfert de charge. La figure 3.5 montre un exemple de cette mesure, pour une polarisation de 0,95 V/ENH et une amplitude de perturbation $\Delta E = 10$ mV.

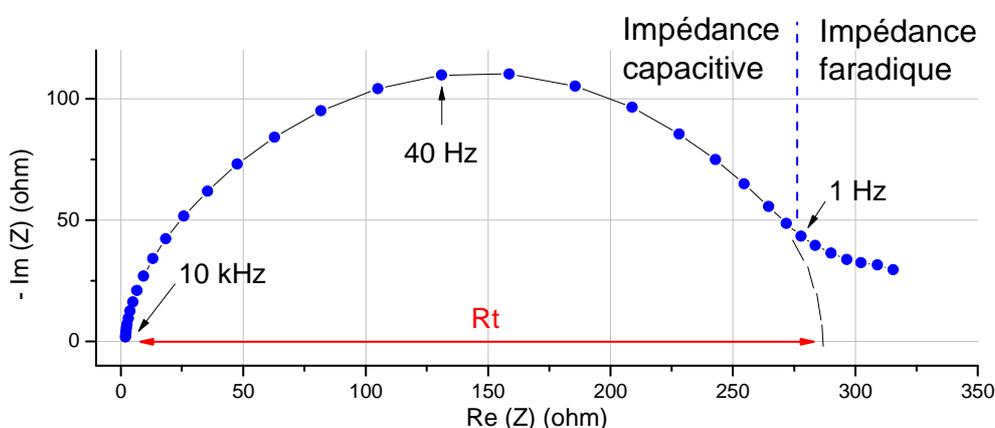


Figure 3.5 : Mesure de Rt par impédance sur disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40$ °C, $E = 0,95$ V/ENH, $\Delta E = 10$ mV

Durant chaque mesure d'impédance, la densité de courant stationnaire est enregistrée, ce qui permet de calculer le produit $Rt.i$. L'ensemble des mesures de $Rt.i$ est reporté sur la figure 3.6. Un voltammogramme est représenté en parallèle (échelle logarithmique) afin de comparer l'évolution de $Rt.i$ et de la densité de courant en fonction du potentiel. Les valeurs de $Rt.i$ sont proches dans la zone de potentiels 1. On observe ensuite à partir de 0,95 V/ENH un deuxième plateau correspondant à l'augmentation de la densité de courant de la zone 2. Cela indique qu'une réaction électrochimique différente a lieu dans cette zone, et donc que le mécanisme de réduction de l'acide nitrique change. Le produit $Rt.i$ est ensuite pratiquement constant jusqu'à 0,7 V/ENH, avant que sa valeur absolue augmente fortement. Un nouveau processus de réduction est donc mis en jeu dans la zone 3, apparemment en compétition avec le mécanisme précédent de la zone 2 car les valeurs de $Rt.i$ ne se stabilisent pas. Le fait que la densité de courant chute dans la zone 3 indique que l'apparition de ce nouveau mécanisme perturbe fortement le processus de la zone 2.

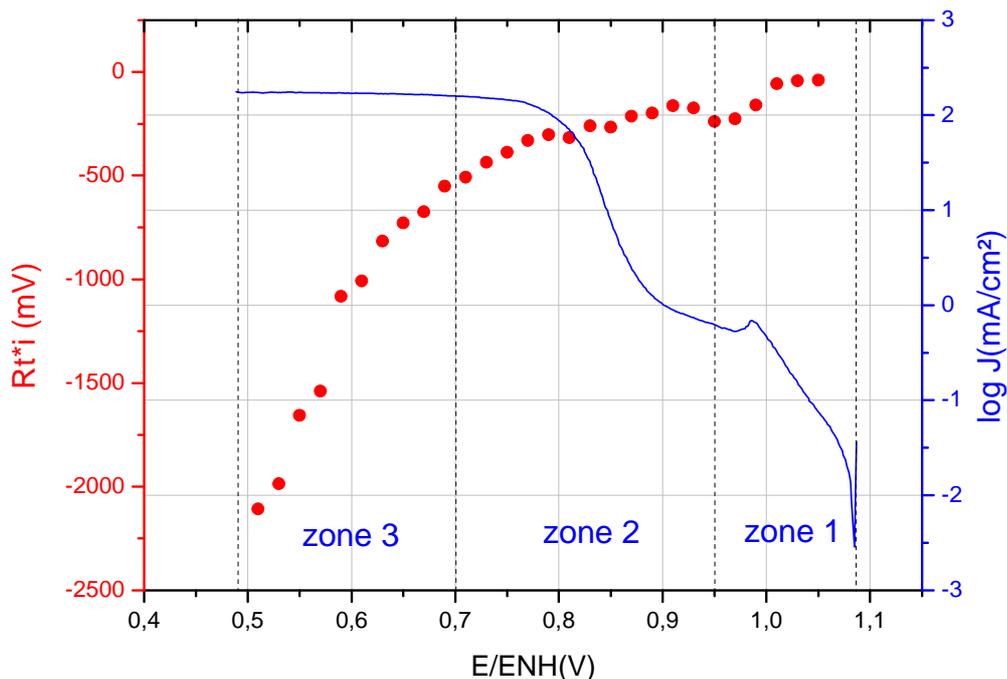


Figure 3.6 : Evolution du produit $Rt.i$ en fonction du potentiel de polarisation, disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40^\circ\text{C}$

2.3. Ajouts de nitrates, de nitrites et d'acide sulfamique

Dans le paragraphe précédent, trois zones de potentiels ont été identifiées, chacune caractéristique d'un mécanisme de réduction de l'acide nitrique. L'objectif suivant est d'évaluer qualitativement l'influence des nitrates et des nitrites sur la densité de courant de ces trois zones.

L'effet des nitrates et des nitrites sur la réduction de HNO_3 a été évalué par l'ajout de diverses quantités de nitrate de sodium et de nitrite de sodium dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} . Les figures 3.7 et 3.8 montrent l'évolution des voltammogrammes obtenus sur électrode de Pt statique lors de ces ajouts.

L'ajout de nitrates entraîne une augmentation de la densité de courant de la deuxième vague de réduction, donc cette espèce pourrait participer au mécanisme de la zone 2. Cependant, ce phénomène n'est pas systématique dans nos essais, voire inexistant dans l'étude de Lemaire [37]. La modification de la composition chimique du milieu provoquée par les essais électrochimiques, et notamment la production probable de HNO_2 suggérée dans la littérature (voir chapitre 1) pourraient ainsi être également responsables de l'augmentation de la densité de courant de la zone 2. Cet essai ne permet donc pas de conclure sur l'implication des nitrates dans le mécanisme.

D'après la figure 3.8, l'ajout de faibles quantités de nitrites a clairement une influence sur l'amplitude de la deuxième vague, mais apparemment pas sur la première vague, ce qui est confirmé par d'autres essais sur électrode tournante (voir paragraphe 3.2 de ce chapitre). Cela signifie que lors de la seconde vague, une espèce azotée de degré d'oxydation (III) participe activement au mécanisme de réduction de la zone 2. Il pourrait s'agir de l'ion nitrosonium NO^+ ou de l'acide nitreux HNO_2 . Cependant, aucune technique analytique n'est disponible

pour différencier ces deux espèces. Les données thermodynamiques concernant l'ion NO^+ sont rares et peu fiables (voir paragraphe 2.6 du chapitre 1), et la simulation du milieu nitrique effectuée au chapitre 2 a révélé que HNO_2 serait majoritaire devant NO^+ dans une solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹. C'est pourquoi lorsqu'on envisagera une réaction impliquant une espèce azotée de degré d'oxydation (III), on préférera considérer HNO_2 plutôt que NO^+ .

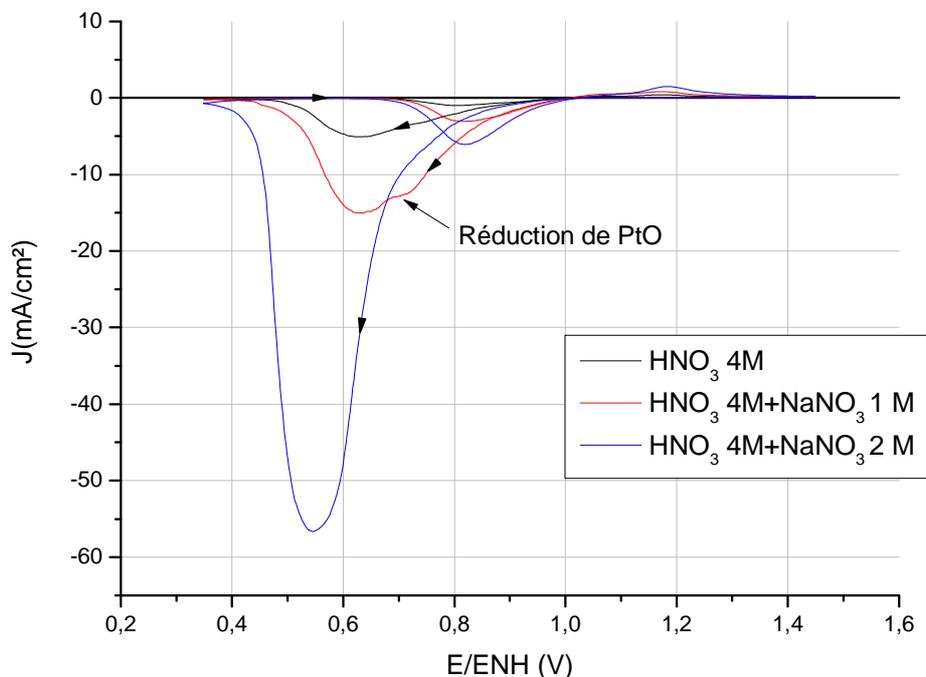


Figure 3.7 : Influence de l'ajout de nitrates sur la réduction de HNO_3 , électrode de Pt, $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

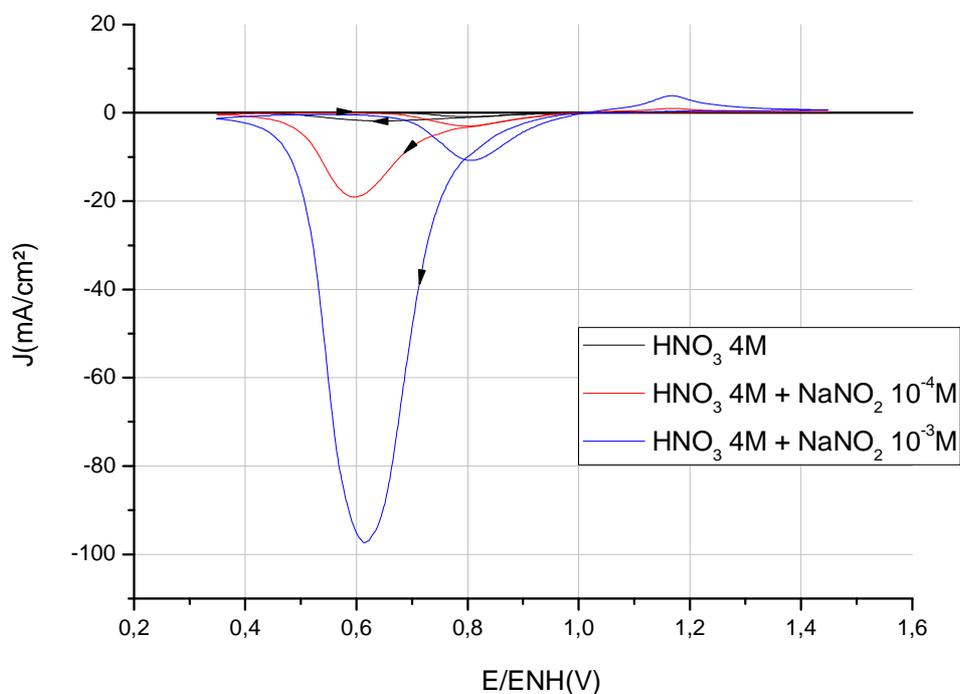


Figure 3.8 : Influence de l'ajout de nitrites sur la réduction de HNO_3 , électrode de Pt, $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Enfin, l'influence de l'ajout d'un agent anti-nitreux, l'acide sulfamique (formule brute NH_3SO_3) a été étudiée. La réaction entre l'acide nitreux et l'acide sulfamique est rapide et quantitative [63] selon :



L'acide sulfamique réagirait également avec l'ion nitronium NO_2^+ [64], une espèce de degré d'oxydation (V) en équilibre avec l'acide nitrique (voir paragraphe 2.3 du chapitre 1) :



Hugues [64] a mesuré les constantes cinétiques de cette réaction dans des solutions d'acide nitrique de 0,274 à 14,8 mol.L⁻¹, et conclut que sa vitesse est lente. Pour une solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹, la valeur de la constante cinétique serait d'environ 2.10^{-5} s^{-1} à 70°C. En considérant une concentration en NO_2^+ égale à $8,4.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans ce milieu (donnée issue de la simulation thermodynamique du chapitre 2), on constate que la variation de cette concentration serait négligeable 10 minutes après un ajout d'acide sulfamique, et très faible ($4.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) 1 heure après l'ajout. Les essais ayant été enregistrés juste après l'ajout, on peut donc considérer l'acide sulfamique comme un agent anti-nitreux uniquement.

L'effet d'un ajout de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfamique dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ est représenté sur le voltammogramme de la figure 3.9.

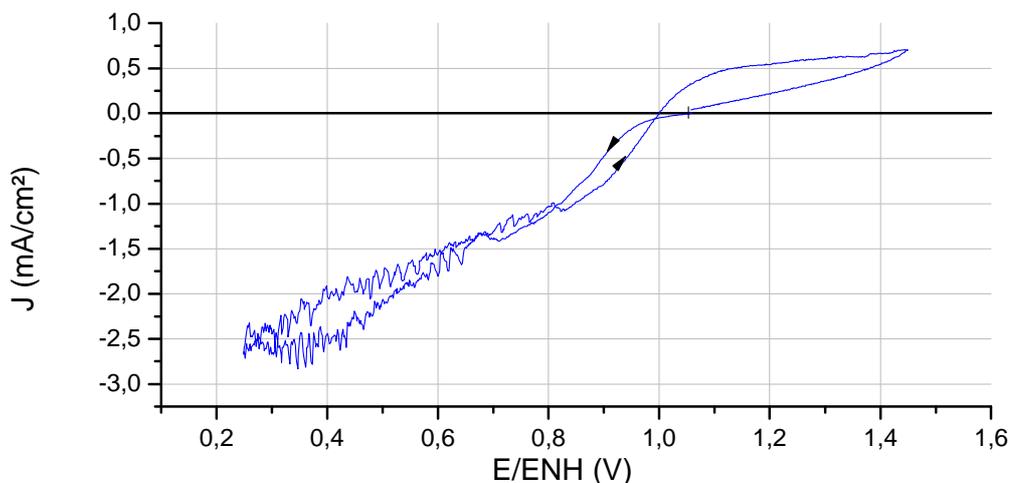


Figure 3.9 : Influence d'un ajout de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfamique sur la réduction de HNO_3 , électrode d'or, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

La première vague de réduction n'est pas affectée par l'ajout d'acide sulfamique car les valeurs de la densité de courant sont identiques à celles mesurées lors d'un essai sans ajout. L'acide nitreux n'est donc probablement pas impliqué dans la réaction de transfert de charge lors du mécanisme mis en jeu dans la zone 1. En revanche, la deuxième vague de réduction est fortement perturbée par l'ajout d'acide sulfamique. La densité de courant est environ 100 fois plus faible par rapport aux précédents voltammogrammes, ce qui indique qu'une réaction supplémentaire parasite le mécanisme. Il s'agit certainement de la réaction de l'acide nitreux avec l'acide sulfamique, et le bruit observé sur le voltammogramme indique qu'elle se déroulerait à l'électrode ou à son voisinage, ce qui signifie que de l'acide nitreux y serait

produit. De plus, d'après les valeurs de la densité de courant, il est clair que la présence de HNO_2 est nécessaire à la réaction de transfert de charge. On peut donc faire l'hypothèse que cette espèce joue à la fois le rôle de réactif et de produit dans le mécanisme de la zone de potentiels 2.

3. Approche qualitative vers les trois mécanismes du processus de réduction de l'acide nitrique

3.1. La nature autocatalytique de la deuxième vague ($0,6 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,9 \text{ V}$)

Le mécanisme de la deuxième vague de réduction présente la particularité d'avoir un comportement électrochimique différent, voire opposé à la plupart des mécanismes étudiés dans la littérature. En effet, les lois classiques traduisant l'influence de la vitesse de balayage en voltammétrie, ou l'influence de la vitesse de rotation d'une électrode à disque tournant ne sont plus vérifiées. Dans ce paragraphe, une description qualitative de ces phénomènes est proposée afin de mettre en évidence le caractère autocatalytique du mécanisme.

3.1.1. Influence de la vitesse de balayage

Dans le cas général d'un système $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ en régime de diffusion naturelle, la vitesse de réaction globale est contrôlée par le transfert de charge et la diffusion de l'espèce Ox de la solution vers l'électrode. Il a ainsi été démontré que la densité de courant du pic correspondant à la réaction électrochimique augmente avec la vitesse de balayage [57]. Le phénomène inverse a été observé sur la deuxième vague de réduction lors de notre étude. La figure 3.10 montre l'évolution des voltammogrammes obtenus avec une électrode de platine statique pour des vitesses de balayage de 20 à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

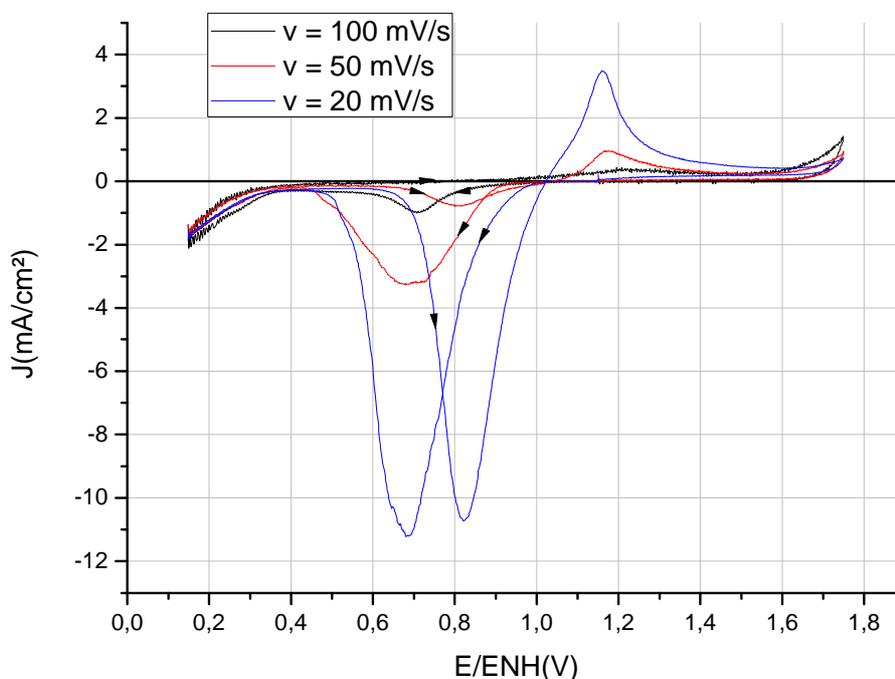


Figure 3.10 : Influence de la vitesse de balayage lors d'essais de voltammétrie cyclique, électrode de Pt, solution de HNO_3 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Dans notre cas, la diminution de la vitesse de balayage provoque une augmentation de la densité de courant de la deuxième vague. Ce constat peut être associé à un phénomène autocatalytique tel que ceux proposés dans la littérature (voir chapitre 1), c'est-à-dire une réaction électrochimique suivie d'une ou plusieurs réactions chimiques régénérant l'espèce électroactive. En effet, dans ce cas, le fait que la durée de l'expérience augmente (suite à la diminution de la vitesse de balayage) implique également l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive au voisinage de l'électrode, et donc l'augmentation de la densité de courant. L'évolution de la première vague est difficile à déterminer, car elle est en partie masquée par la brusque augmentation de la densité de courant de la deuxième vague.

3.1.2. Etude de cycles successifs

La figure 3.11 représente trois voltammogrammes successifs obtenus sur électrode de platine statique dans une solution nitrique d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹.

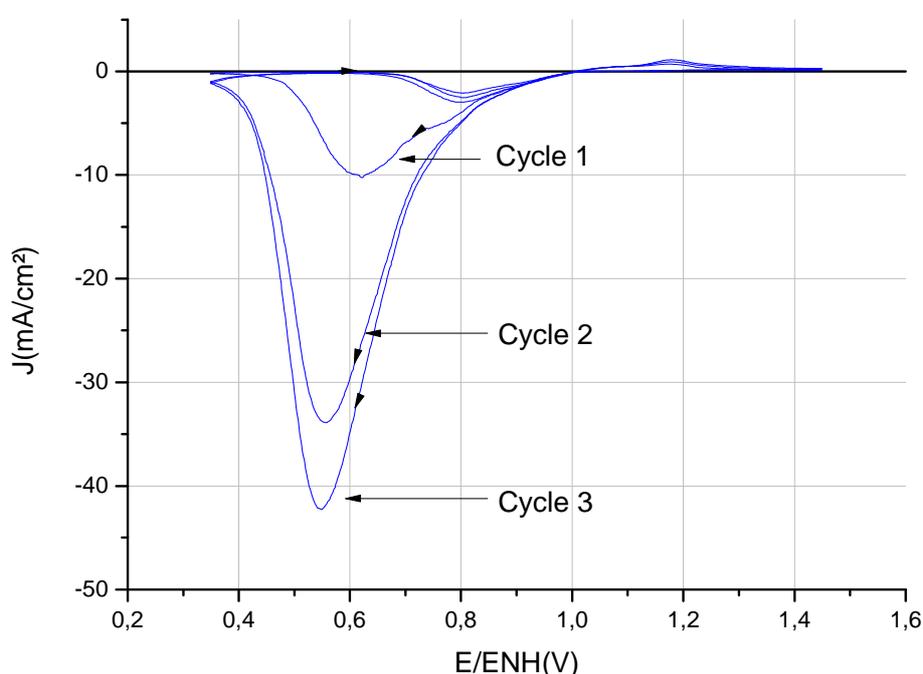


Figure 3.11 : Etude de cycles successifs lors d'essais de voltammétrie cyclique, électrode de Pt, solution de HNO₃ 4 mol.L⁻¹, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Comme prévu, le nombre de cycles a la même influence que la diminution de la vitesse de balayage sur la deuxième vague de réduction. En effet, au fur et à mesure des cycles, la solution au voisinage de l'électrode s'enrichit en espèces électroactives et la densité de courant augmente. La première vague de réduction semble peu affectée par le nombre de cycles.

3.1.3. Effet de la convection forcée

Une étude chronoampérométrique sur disque d'or tournant a permis de quantifier les effets de la convection forcée sur la densité de courant cathodique, en faisant varier la vitesse de rotation ω du disque. Dans le cas général d'une réaction de transfert de charge dont la vitesse est limitée par la diffusion de l'espèce électroactive du milieu vers l'électrode, le courant stationnaire limite est proportionnel à $\omega^{1/2}$ selon la relation de Levich [60] :

$$i = 0,620.n.F.S.D^{2/3}.C^*.v^{-1/6}. \omega^{1/2} \quad (3.8)$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C^* sa concentration dans la solution (mol.L^{-1}) et ν la viscosité cinématique du milieu ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Lorsque le transfert électronique est lent, la concentration de l'espèce électroactive à l'interface n'est plus nulle et les conditions du courant limite ne sont alors plus atteintes. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est à la fois contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive vers l'électrode et le transfert de charge, et i^{-1} est une fonction affine de $\omega^{-1/2}$ [65].

Plusieurs essais chronoampérométriques ont été effectués sur disque d'or tournant pour 13 potentiels compris entre 0,7 V/ENH et 1,05 V/ENH, dans 3 solutions d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à différentes teneurs en nitrites ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). A chaque essai, le courant stationnaire a été enregistré pour différentes vitesses de rotation du disque comprises entre 30 rpm et 1000 rpm. La figure 3.12 montre un de ces essais chronoampérométrique, pour un potentiel fixé dans la deuxième zone ($E = 0,9 \text{ V/ENH}$).

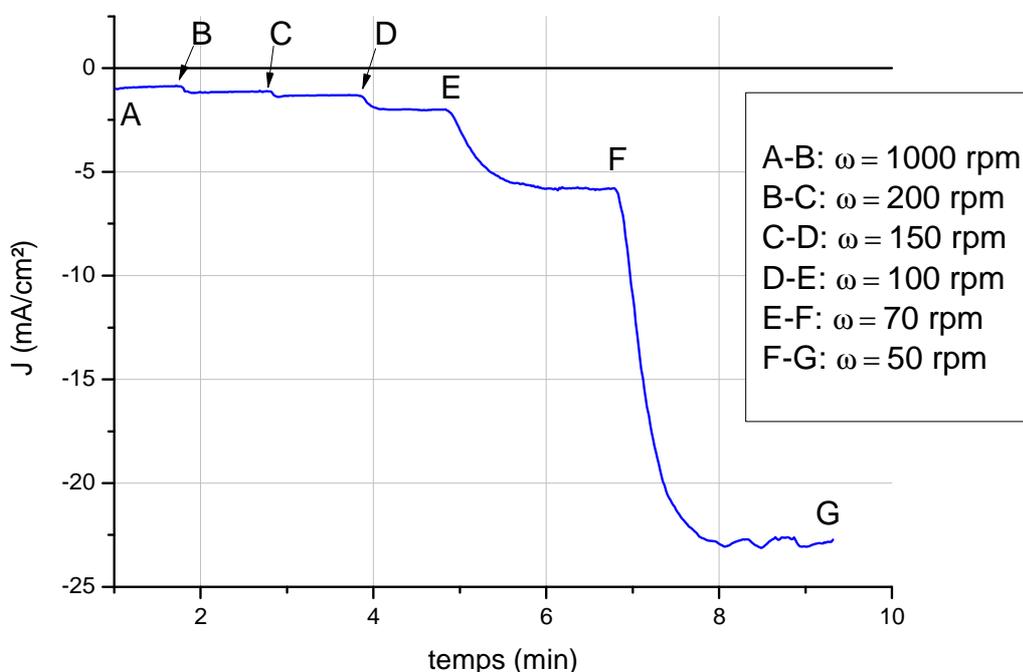


Figure 3.12 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la densité de courant cathodique au cours d'un essai de chronoampérométrie, $E = 0,9 \text{ V/ENH}$, disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Il est clair que la densité de courant ne suit pas les lois habituelles citées précédemment puisque sa valeur absolue augmente lorsqu'on diminue la vitesse de rotation du disque. Quelques dizaines de rpm suffisent à faire varier considérablement la densité de courant donc le processus de réduction de la deuxième vague est en partie contrôlé par la diffusion d'une espèce réactive. L'effet inverse de la vitesse de rotation laisse supposer que cette espèce ne diffuserait pas de la solution vers l'électrode, mais serait générée au voisinage de l'électrode pour ensuite diffuser vers le milieu. Il peut s'agir de l'espèce électroactive ou d'un intermédiaire réactionnel conduisant à sa formation par réaction chimique. Dans les deux cas, l'augmentation de la convection chasserait donc cette espèce de l'électrode, produisant une

diminution de la concentration de l'espèce électroactive au voisinage de l'électrode et donc un affaiblissement de l'effet autocatalytique.

L'ensemble des résultats des essais de chronoampérométrie effectués dans une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} et NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est reporté sur la figure 3.13 sous forme de courbes représentant la densité de courant stationnaire en fonction du potentiel, pour différentes vitesses de rotation du disque. Pour chaque mesure, le courant stationnaire est établi en 5 à 10 minutes après imposition du potentiel de polarisation et de la vitesse de rotation du disque.

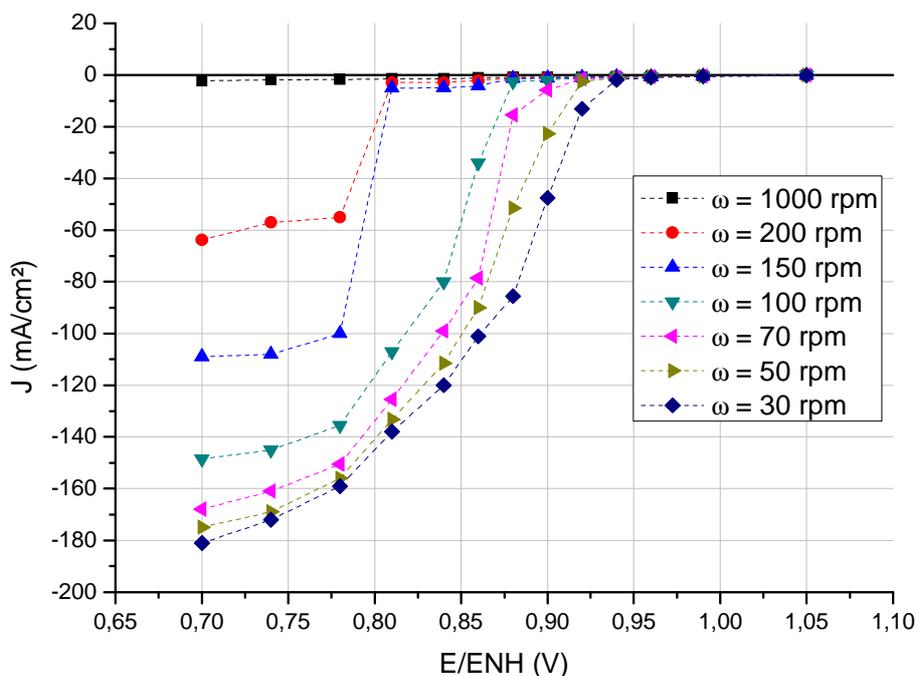
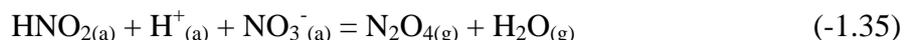


Figure 3.13 : Représentation du courant stationnaire en fonction du potentiel et influence de la vitesse de rotation de l'électrode, disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Ces résultats confirment l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode pour chaque potentiel de la zone 2. Sur une représentation telle que celle de la figure 3.13, l'augmentation de la vitesse de rotation se traduit par un décalage de la deuxième vague vers des potentiels plus cathodiques, et par une diminution de la densité de courant maximale du plateau ($E \approx 0,7 \text{ V/ENH}$).

Les chronoampérométries effectuées dans des solutions d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} avec des ajouts de 10^{-1} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrites ne peuvent pas être interprétées de manière optimale car la concentration en nitrites varie fortement entre le début et la fin de l'essai. Alors que les essais de voltammétrie sont assez rapides (5 minutes à 1 heure selon la vitesse de balayage), l'ensemble des chronoampérométries d'une solution peut nécessiter plusieurs jours, ce qui peut provoquer une évolution du milieu. Les nitrites ont été dosés dans chaque solution au début et à la fin des essais, et les résultats sont reportés dans le tableau 3.1. On constate que le seul milieu dont la teneur en nitrites est relativement stable est la solution préparée à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_2 , et que toutes les solutions tendent vers une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à la fin des essais. La solution préparée à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ n'est pas stable car une grande partie de l'acide nitreux réagit avec l'acide nitrique pour former des NO_x (NO_2 et

N₂O₄) selon la réaction -1.35, comme en témoigne la fumée rousse caractéristique de NO₂ qui s'échappe du réacteur dès la préparation de la solution.



Au contraire, la réduction de l'acide nitrique entraîne une augmentation de la concentration en nitrites au cours des essais dans la solution préparée à 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Dans nos conditions d'essais, ces deux phénomènes se compensent dans la solution préparée à 10⁻³ mol.L⁻¹, de sorte que la concentration en nitrites reste stable. Pour plus de précision, il faudrait renouveler la solution à chaque fois que l'on fait varier le potentiel ou la vitesse de rotation du disque (c'est-à-dire environ 300 renouvellements), mais ces essais n'ont pas été effectués.

Solution	Concentration en nitrites avant essais (mol.L ⁻¹)	Concentration en nitrites après essais (mol.L ⁻¹)
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ + NaNO ₂ 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	1,8.10 ⁻⁵	9,3.10 ⁻⁴
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ + NaNO ₂ 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	7,8.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻³
HNO ₃ 4 mol.L ⁻¹ + NaNO ₂ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	5,9.10 ⁻³	2,9.10 ⁻³

Tableau 3.1 : Concentrations en nitrites dans les 3 solutions utilisées pour les essais de chronoampérométrie sur disque d'or tournant

Les résultats présentés dans ce paragraphe 3.1 semblent indiquer que la deuxième vague de réduction est de nature autocatalytique, et que l'acide nitreux joue un rôle important en tant que réactif et produit dans le processus. On peut donc envisager un mécanisme dans lequel l'acide nitreux se réduirait en un intermédiaire réactionnel, suivi d'une réaction chimique impliquant cet intermédiaire et l'acide nitrique (ou l'ion nitrate) qui régénérerait l'acide nitreux.

3.2. La première vague de réduction (0,9 V < E/ENH < 1,15 V)

Les essais de chronoampérométrie décrits au paragraphe précédent permettent de vérifier l'influence de la vitesse de rotation du disque sur la densité de courant de la première vague. La figure 3.14 montre un de ces essais chronoampérométrique, pour un potentiel fixé dans la première zone de réduction (E = 0,99 V/ENH).

Dans la première zone de potentiels, la densité de courant n'est quasiment pas affectée par la vitesse de rotation de l'électrode. Cela signifie que la diffusion n'est pas un processus cinétiquement limitant dans le mécanisme mis en jeu. Comme l'a suggéré Razygraev dans son étude [42], on peut alors envisager un processus hétérogène dont les étapes limitantes seraient le transfert de charge ou l'adsorption d'espèces réactives à la surface de l'électrode.

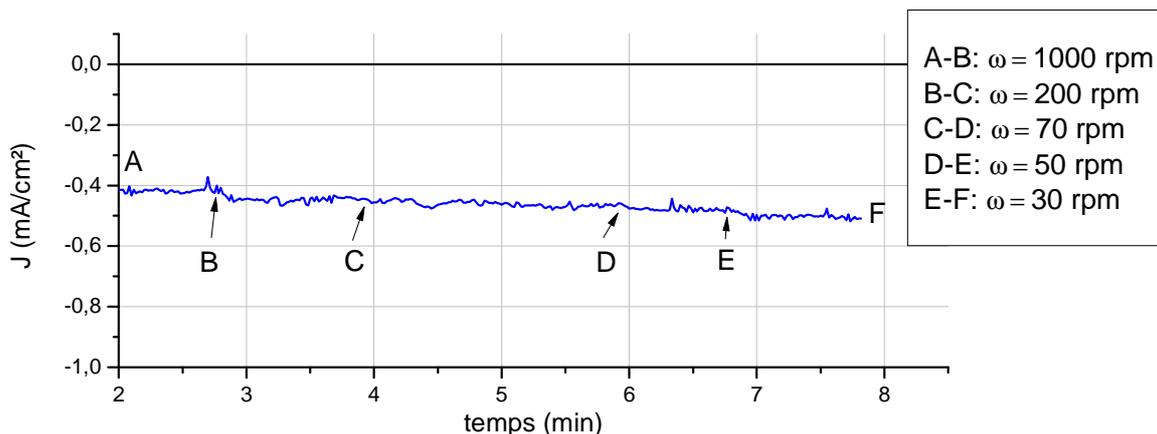


Figure 3.14 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la densité de courant cathodique au cours d'un essai de chronoampérométrie, $E = 0,99 \text{ V/ENH}$, disque d'or tournant, solution de $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaNO}_2 \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

L'étude de la première vague de réduction sur disque tournant à des vitesses de rotation élevées ($\omega = 1000 \text{ rpm}$) se révèle utile puisque celle-ci est mieux définie lorsque la densité de courant de la deuxième vague est plus faible. On constate alors que des ajouts de nitrates, de nitrites ou d'acide sulfamique dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} n'ont pas d'effet sur la densité de courant. On peut donc supposer que l'ion nitrate et l'acide nitreux ne sont pas des espèces réactives dans ce mécanisme, ou que leur concentration en solution n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. Dans ce cas, ces espèces pourraient intervenir dans le mécanisme si leur concentration interfaciale est cinétiquement déterminante. En revanche, la concentration de la solution nitrique a une influence sur la densité de courant, comme l'indique les voltammogrammes de la figure 3.15.

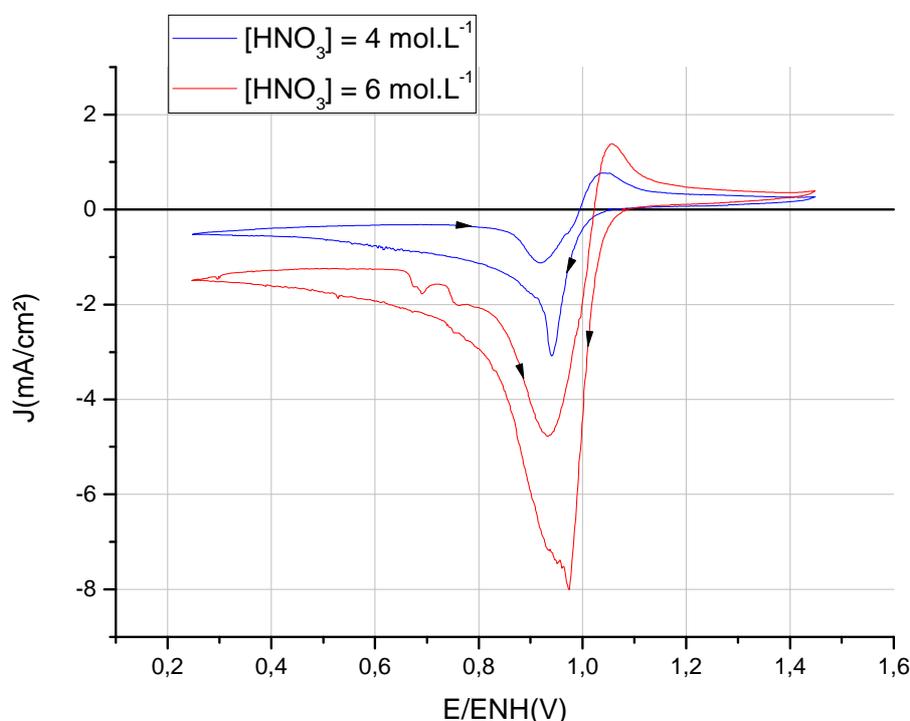


Figure 3.15 : Voltammétrie cyclique sur disque d'or tournant à 1000 rpm , $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

D'après les résultats de la simulation thermodynamique du chapitre 2, les concentrations de tous les composés du milieu nitrique augmentent avec $[\text{HNO}_3]$, hormis celles de l'eau et de l'acide nitreux. L'ajout de nitrates et de nitrites n'ayant pas d'influence sur la densité de courant, on peut supposer que l'effet de la concentration en acide nitrique n'est pas dû à une espèce de degré d'oxydation (V) ou (III), mais une espèce de degré d'oxydation (IV) telle que le dioxyde d'azote pourrait convenir. Un mécanisme autocatalytique hétérogène tel que celui de Vetter (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1) pourrait alors être associé à cette étape.

3.3. La rupture du cycle autocatalytique ($0,4 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,6 \text{ V}$)

3.3.1. Voltammétrie cyclique

Les essais de voltammétrie cyclique précédents ont mis en évidence une chute de la valeur absolue de la densité de courant pour des potentiels inférieurs à $0,6 \text{ V}/\text{ENH}$. La littérature attribue ce phénomène à la réduction du monoxyde d'azote NO (réaction 3.9) qui jouerait le rôle d'intermédiaire réactionnel dans le mécanisme catalytique de la zone de potentiels 2.



Le monoxyde d'azote serait réduit en protoxyde d'azote N_2O , et ne pourrait plus intervenir dans la réaction de régénération de HNO_2 , ce qui entrainerait la rupture du cycle catalytique. Afin de vérifier cette hypothèse, un essai spécifique de voltammétrie cyclique a été réalisé sur électrode statique de platine, en milieu nitrique 4 mol.L^{-1} (figure 3.16). Pour cet essai, le potentiel de départ est de $0,35 \text{ V}/\text{ENH}$, c'est-à-dire un potentiel où la réduction de NO empêcherait la réduction catalytique de HNO_3 . Ensuite un balayage croissant et lent ($0,1 \text{ mV.s}^{-1}$) de potentiels est effectué jusqu'au potentiel d'abandon du système, puis un balayage retour jusqu'à $0,35 \text{ V}/\text{ENH}$.

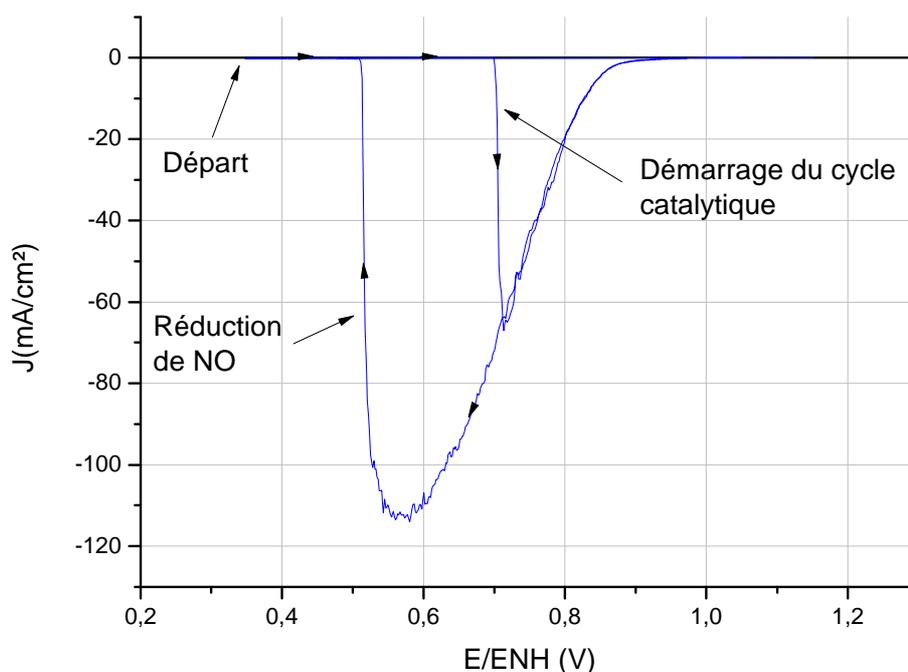


Figure 3.14 : Mise en évidence de la rupture du cycle catalytique, voltammétrie cyclique sur électrode de Pt, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $v = 0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Lors du balayage aller, la densité de courant est quasiment nulle pour des potentiels inférieurs à 0,7 V/ENH. On peut supposer que la faible quantité de NO et de HNO₂ présente en solution (respectivement environ 10⁻¹² et 10⁻⁷ mol.L⁻¹ d'après la simulation thermodynamique) est rapidement réduite en N₂O, et donc le cycle catalytique de réduction de HNO₃ ne peut pas démarrer. Au-delà de 0,7 V/ENH, la réduction électrochimique de NO n'est plus possible, et le cycle catalytique se met en place.

Lors du balayage retour, la densité de courant de la deuxième vague augmente jusqu'à 0,6 V/ENH avant la rupture du cycle catalytique. Ce décalage par rapport au balayage aller est probablement dû à un excès de HNO₂ au voisinage de l'électrode, permettant à la réaction électrochimique de réduction de HNO₂ de se produire jusqu'à 0,6 V/ENH.

Il est important de préciser que la réaction 3.9, bien que proposée dans la littérature reste à confirmer dans nos conditions d'essais par des moyens analytiques permettant la détection de N₂O (voir paragraphe 4.2 de ce chapitre). Cette espèce a en effet déjà été détectée lors de la réduction de l'acide nitrique sur électrode inerte par Lemaire [37] et De Groot [36], mais dans d'autres conditions de température et de concentration.

3.3.2. Chronoampérométrie

D'autres essais de chronoampérométrie sont réalisés sur une gamme de potentiels variant de 1,05 à 0,05 V/ENH, afin de vérifier l'évolution de la densité de courant pendant 5000 secondes à différents stades de la réduction de HNO₃. Le milieu d'étude est une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹, renouvelée entre chaque essai. L'électrode de travail est une plaque en or de 2 cm², et la contre-électrode en platine est placée dans un compartiment séparé afin d'éviter la production excessive d'oxygène dans la cellule. La figure 3.17 représente les densités de courant relevées à différents instants de l'essai, en fonction du potentiel.

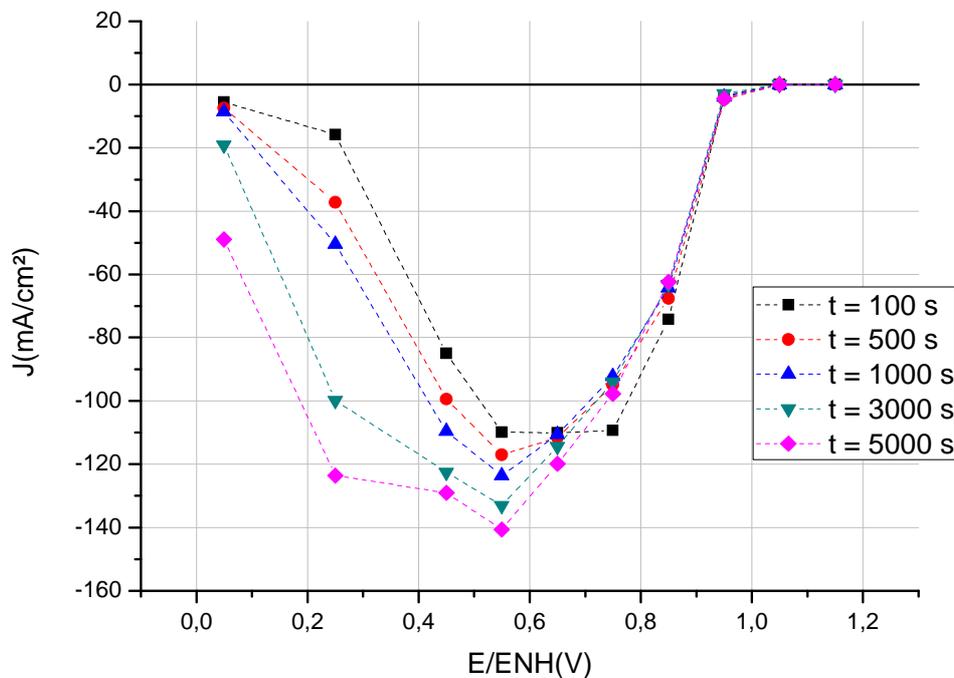


Figure 3.17 : Densités de courant en fonction du potentiel, relevées à partir de mesures chronoampérométriques, électrode d'or statique, solution de HNO₃ 4 mol.L⁻¹, T = 40°C

L'état stationnaire est rapidement atteint pour des potentiels compris entre 0,7 V/ENH et 1,05 V/ENH car la densité de courant n'évolue plus après 500 secondes d'essais. Ce domaine de potentiels correspond aux deux premières vagues de réduction. En revanche, pour des potentiels inférieurs, l'état stationnaire n'est jamais atteint et les densités de courant augmentent fortement jusqu'à la fin des essais. Parallèlement à la réduction rapide de NO en N₂O, il se produirait donc un nouveau phénomène de réduction autocatalytique avec une cinétique lente.

3.4. Synthèse des résultats

Cette étude électrochimique de la réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C a permis de montrer que le processus de réduction dépend de la surtension cathodique. Trois domaines de potentiels ont été identifiés, et les résultats des différents essais électrochimiques ont apporté des éléments de réponse sur le mécanisme mis en jeu dans chacun de ces domaines.

$$\checkmark \quad 0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$$

Dans ce domaine de potentiels, la densité de courant est assez faible (environ 1 mA.cm²), et est indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode. La cinétique de ce mécanisme n'est donc pas contrôlée par la diffusion. De plus, l'ajout de nitrates, de nitrites et d'acide sulfamique est sans effet, donc la concentration en solution des espèces de degré d'oxydation (III) et (V) n'a pas d'influence sur la vitesse du processus. En revanche, la densité de courant augmente dans les milieux plus concentrés, donc une espèce azotée de degré d'oxydation (IV) dont la concentration augmente avec la concentration de la solution telle que NO₂ (voir chapitre 2) pourrait intervenir dans le mécanisme de réduction. Un mécanisme autocatalytique entièrement hétérogène tel que celui de Vetter (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1) mettant en jeu des intermédiaires adsorbés pourrait donc convenir pour cette étape.

$$\checkmark \quad 0,6 \text{ V} < E/ENH < 0,9 \text{ V}$$

A un potentiel fixé, la densité de courant augmente fortement sur électrode statique ou sur disque tournant à des faibles vitesses de rotation ($\omega < 200$ rpm). L'ajout de nitrites et d'acide sulfamique montre que l'acide nitreux joue un rôle important en tant que réactif et produit du mécanisme. Lorsque la convection est trop importante, l'acide nitreux ou une espèce conduisant à sa formation est chassée de l'électrode et la densité de courant diminue. Le caractère autocatalytique du processus est confirmé par des essais de voltammétrie montrant une accélération de la vitesse de réduction aux faibles vitesses de balayages. On peut alors envisager un mécanisme au cours duquel l'acide nitreux se réduit en un intermédiaire réactionnel, qui pourrait être le monoxyde d'azote d'après le mécanisme de Schmid (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1), avant d'être régénéré par une réaction chimique entre cet intermédiaire et l'acide nitrique.

$$\checkmark \quad 0,4 \text{ V} < E/ENH < 0,6 \text{ V}$$

Dans ce domaine de potentiels, un processus en compétition avec le cycle catalytique précédent se met en place, entraînant une chute de la densité de courant au cours des essais de voltammétrie. D'après Razygraev [42], la réduction du monoxyde d'azote en protoxyde d'azote provoquerait une rupture du mécanisme autocatalytique. Parallèlement, des essais de chronoampérométrie réalisés dans cette zone de potentiels montrent que lorsque la polarisation est maintenue pendant quelques heures, la densité de courant augmente à

nouveau. Il se produirait alors un autre phénomène de réduction autocatalytique avec une cinétique lente.

4. Analyse des produits de réduction de l'acide nitrique

4.1. Dosage des nitrites en solution

A la fin de chacun des essais de chronoampérométrie décrits au paragraphe 3.3.2 de ce chapitre (essais de 90 minutes), un prélèvement de la solution a été effectué afin de doser l'azote au degré d'oxydation (III). La figure 3.18 indique les concentrations mesurées en fonction du potentiel de polarisation appliqué durant l'essai.

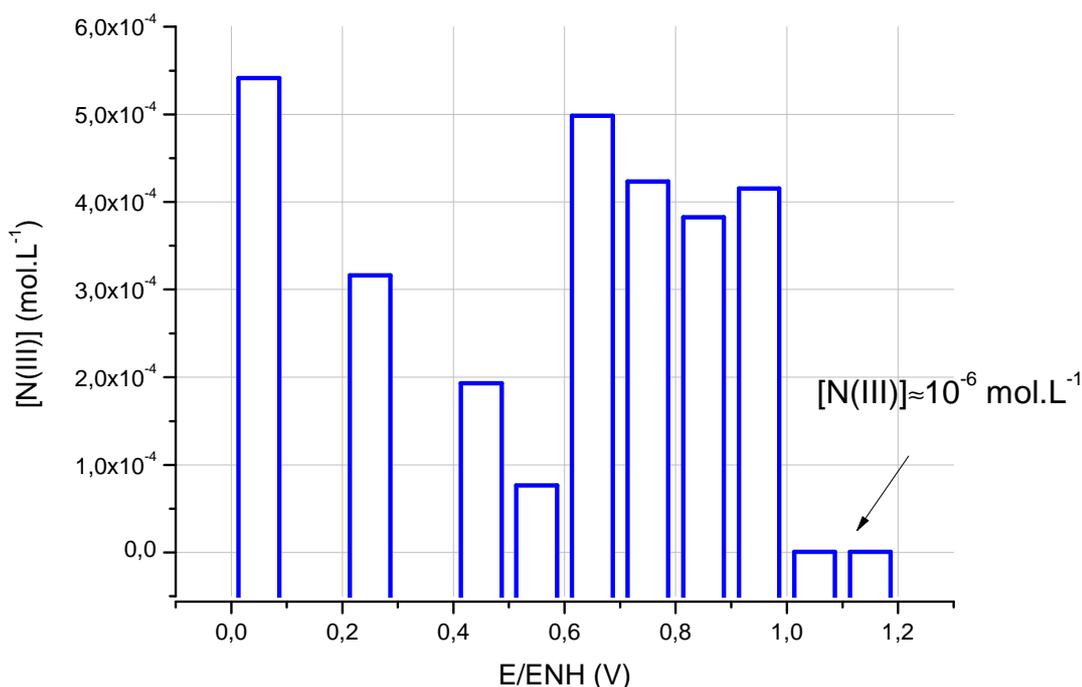


Figure 3.18 : Concentration de la solution en azote (III) à la fin d'essais de chronoampérométrie ($t = 5000$ s) en fonction du potentiel de polarisation, électrode d'or statique, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40^\circ\text{C}$

Les concentrations en azote (III) obtenues suivent les variations de la densité de courant. Dans la première zone de potentiels, la concentration est identique à celle d'une solution d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} fraîchement préparée (environ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Cela signifie que l'acide nitreux n'est pas un produit de ce mécanisme, ou ne diffuse pas vers la solution. Dans la deuxième zone, la concentration augmente fortement, donc l'acide nitreux généré par le processus diffuse en solution. Enfin, la concentration diminue à cause de la rupture du cycle catalytique, avant d'augmenter à nouveau, ce qui prouve qu'un autre mécanisme de réduction se met en place aux plus hautes surtensions.

Afin de vérifier si de l'acide nitreux est généré au voisinage de l'électrode au cours de la deuxième vague de réduction, des échantillons de la solution ont été prélevés à 1 mm d'une électrode de platine statique pendant un essai de chronoampérométrie. Le potentiel de polarisation, $E = 0,65 \text{ V/ENH}$, correspond à la deuxième zone de potentiels. Au cours de l'essai (voir figure 3.19), la solution a été agitée par un barreau magnétique pendant 1 minute

à $t = 8$ min (le symbole (+) indique que la solution est agitée et le symbole (-) qu'elle ne l'est pas). Un prélèvement pour le dosage de l'azote (III) a également été effectué durant cet intervalle de temps. Les résultats des dosages sont indiqués dans le tableau 3.2.

t (min)	0	8	9	20
[N(III)] (mol.L ⁻¹)	$5,81.10^{-6}$	$1,86.10^{-4}$	$7,62.10^{-5}$	$2,09.10^{-4}$

Tableau 3.2 : Dosage de l'azote (III) au cours de l'essai de chronoampérométrie présenté sur la figure 3.19

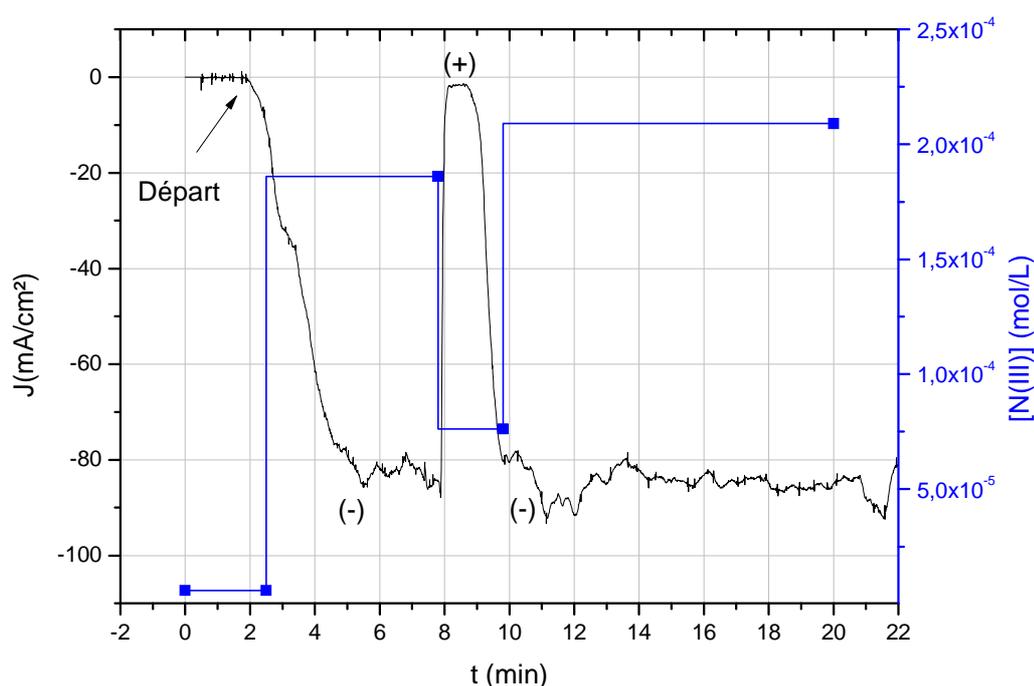


Figure 3.17 : Dosage de l'azote (III) au cours d'un essai de chronoampérométrie, électrode de Pt, $E = 0,65V/ENH$, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40^\circ C$

Ces résultats confirment que l'acide nitreux est produit au voisinage de l'électrode, puisque sa concentration augmente fortement lorsque la solution n'est pas agitée. En revanche, lorsque la solution est agitée, cette espèce est chassée de l'électrode, donc la vitesse du mécanisme catalytique diminue, ainsi que la densité de courant et la concentration en azote (III) près de l'électrode.

4.2. Analyses en phase gazeuse

Les produits de réduction en phase gazeuse ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Le montage expérimental et le protocole appliqué sont décrits dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre. Les spectres infrarouges ont été enregistrés durant des essais de chronoampérométrie sur électrode d'or, pour des polarisations variant entre $1,05 \text{ V/ENH}$ et $0,15 \text{ V/ENH}$. Différents gaz ont été détectés selon le potentiel appliqué à l'électrode. On constate alors que la nature des produits de réduction gazeux est caractéristique de chacune des trois zones de potentiels définies précédemment. La figure 3.20 montre les spectres infrarouges représentatifs de ces

trois zones. Il est utile de rappeler que les analyses sont uniquement qualitatives puisque le spectromètre n'a pas été étalonné.

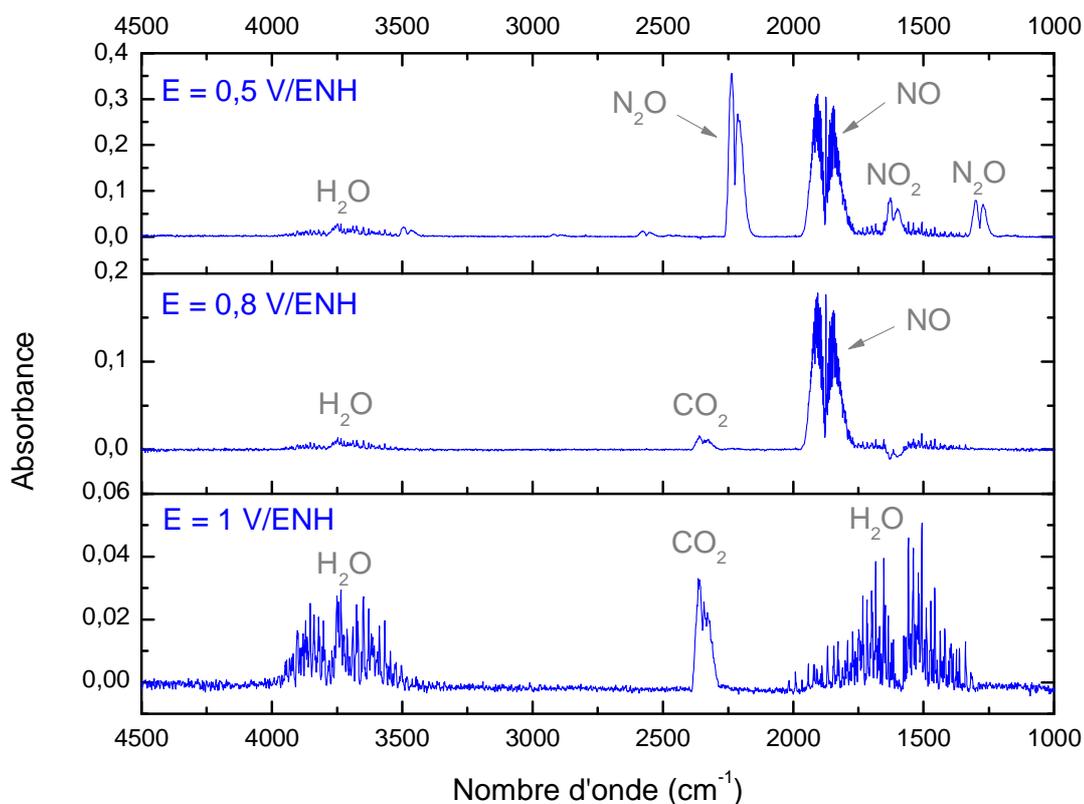


Figure 3.20 : Spectres infrarouges des produits de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ en phase gazeuse, en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode d'or

Pour des polarisations de 1,05 V/ENH à 1 V/ENH, des bandes d'absorption correspondant aux fréquences vibrationnelles de l'eau (3756 cm⁻¹, 3657 cm⁻¹ et 1595 cm⁻¹ [66]) et du dioxyde de carbone (2349 cm⁻¹ [66]) sont observées. Ces composés sont déjà présents dans la phase gazeuse d'une solution d'acide nitrique à l'équilibre, ce qui signifie qu'aucun produit de réduction gazeux n'est détecté dans cette zone de potentiels.

Pour des polarisations de 0,95 V/ENH à 0,7 V/ENH, une bande caractéristique du monoxyde d'azote NO (fréquence vibrationnelle : 1880 cm⁻¹ [66]) est détectée, en plus des bandes de l'eau et du dioxyde de carbone. Les études bibliographique et thermodynamique des chapitres 1 et 2 ont montré que le monoxyde d'azote est un composé instable en milieu nitrique, car rapidement oxydé par l'acide nitrique et le dioxygène. Ainsi, il ne peut pas être produit par une réaction chimique en phase gazeuse, mais plutôt par une réaction électrochimique. Cette espèce pourrait donc jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de réduction autocatalytique de la deuxième zone de potentiels.

Pour des polarisations de 0,65 V/ENH à 0,15 V/ENH, deux bandes supplémentaires caractéristiques du protoxyde d'azote N₂O (fréquences vibrationnelles : 2277 cm⁻¹ et 1300 cm⁻¹ [66]) et du dioxyde d'azote NO₂ (fréquence vibrationnelle : 1610 cm⁻¹ [66]) sont observées. Ces résultats confirment l'hypothèse de Razygraev, selon laquelle la rupture du cycle catalytique serait due à la réduction de NO en N₂O. Néanmoins, NO est toujours présent

en grande quantité dans la phase gazeuse, donc les deux mécanismes sont effectivement en compétition dans cette zone de potentiels. Le dioxyde d'azote détecté est probablement issu de la réaction entre l'acide nitreux en excès ne pouvant plus intégrer le cycle catalytique, et l'acide nitrique (réaction 1.35).

Un spectre infrarouge de la phase gazeuse d'une solution d'acide nitrique 6 mol.L^{-1} a également été enregistré, pour une polarisation correspondant à la deuxième zone de potentiels (voir figure 3.21).

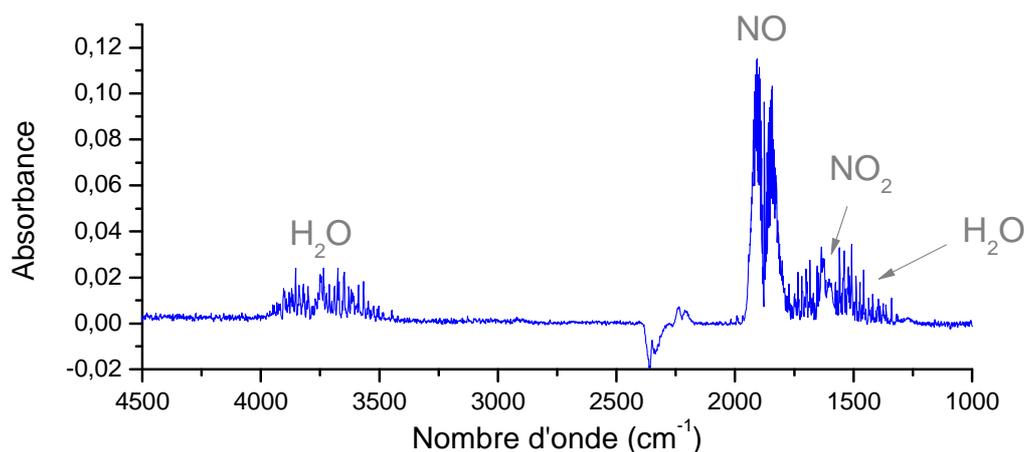


Figure 3.21 : Spectre infrarouge des produits de réduction de l'acide nitrique 6 mol.L^{-1} en phase gazeuse, $E = 0,8 \text{ V/ENH}$, électrode d'or

En plus des bandes détectées dans l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} pour la deuxième zone de potentiels, une bande correspondant au dioxyde d'azote est observée. Ainsi, pour des concentrations en acide nitrique supérieures ou égales à 6 mol.L^{-1} , cette espèce est également un produit de réduction de l'acide nitrique. Le mécanisme proposé par Balbaud [32] aux fortes concentrations en acide (voir paragraphe 3.3 du chapitre 1) pourrait alors convenir pour la deuxième zone de potentiels.

Enfin, de la vapeur d'eau pure ainsi que des préparations industrielles de NO, NO₂ et N₂O dissous à 100 ppm dans de l'azote 4.5 ont été directement analysées dans la même cellule infrarouge que celle des précédents essais. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.22, et les bandes observées correspondent bien avec les données de la littérature, ainsi qu'avec les spectres réalisés dans l'acide nitrique. Ces résultats permettent d'attribuer de façon certaine les différentes bandes observées dans l'acide nitrique à chacun des composés gazeux détectés.

La spectroscopie infrarouge permet des analyses quantitatives de mélanges liquides ou gazeux via la loi de Beer-Lambert. Il serait donc intéressant d'étalonner le spectromètre pour NO, NO₂ et N₂O afin de pouvoir effectuer ces analyses, et pour accéder à certaines constantes cinétiques de réactions chimiques ou électrochimiques (la réduction de NO en N₂O par exemple).

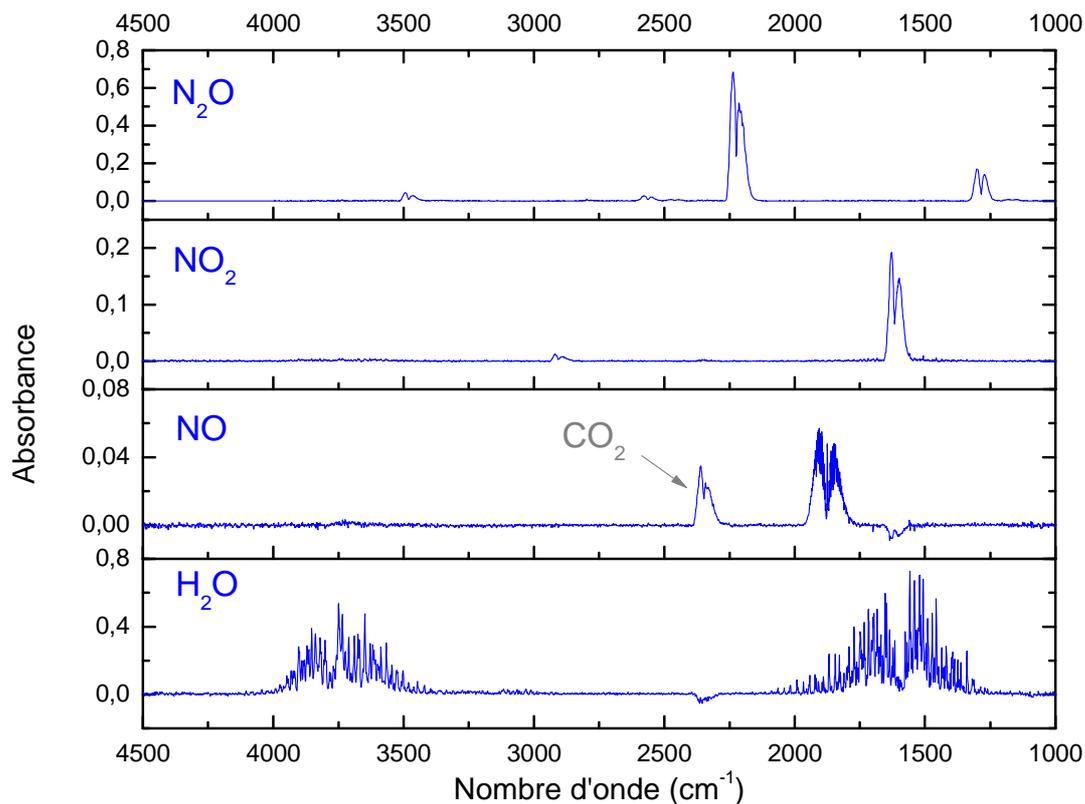


Figure 3.22 : Spectres infrarouges de H_2O , NO , NO_2 et N_2O en phase gazeuse

5. Etude des phénomènes de transfert de charge, diffusion et adsorption par spectroscopie d'impédance électrochimique

Une étude du processus de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} par spectroscopie d'impédance électrochimique a également été conduite. Dans notre cas, cette technique s'avère utile pour diagnostiquer certains phénomènes susceptibles d'intervenir dans les mécanismes, tels que l'adsorption ou la diffusion. Les essais ont été effectués sur un disque d'or tournant à 50 rpm (afin de fixer le régime hydrodynamique) pour quatre potentiels de polarisation choisis en fonction des différentes zones de potentiels précédemment observées (voir le voltammogramme présenté sur la figure 3.23) : 1 V/ENH, 0,9 V/ENH, 0,8 V/ENH et 0,55 V/ENH.

Le diagramme d'impédance effectué pour une polarisation de 1 V/ENH correspondant à la première zone de potentiels est représenté sur la figure 3.24. Durant cet essai, l'état stationnaire a été rapidement atteint après 5 minutes de polarisation, et la perturbation appliquée ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) assure la linéarité du système. Deux boucles capacitives sont observées : une boucle aux hautes fréquences correspondant au transfert de charge (impédance capacitive) et une boucle aux basses fréquences correspondant certainement à un phénomène d'adsorption, puisqu'on a montré que la diffusion n'intervient pas dans ce mécanisme.

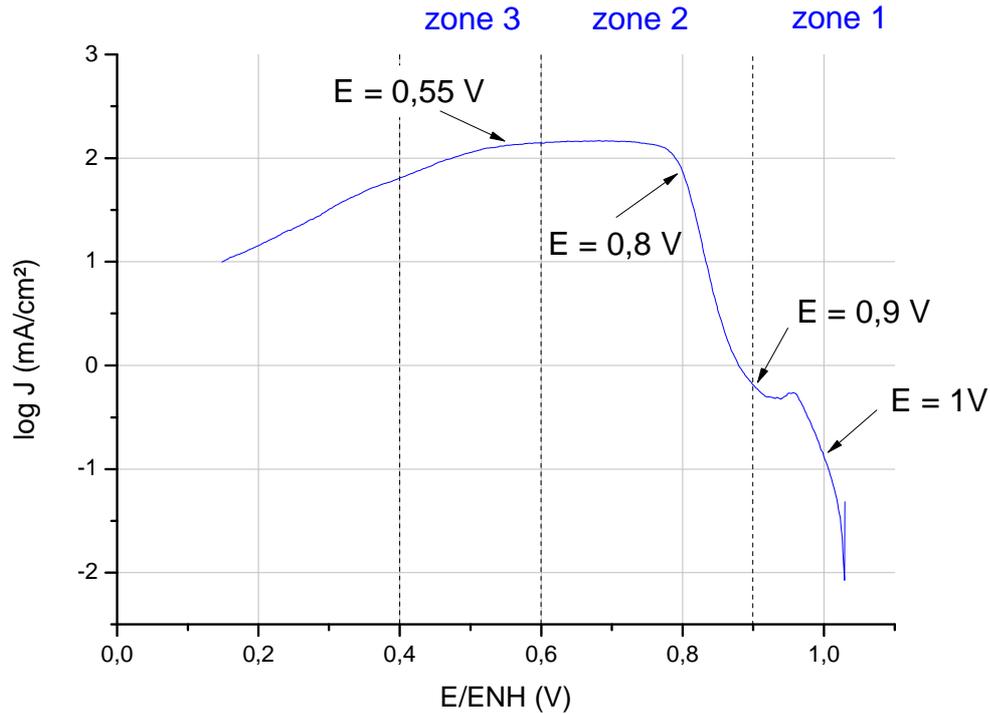


Figure 3.23 : Localisation sur un voltammogramme des potentiels de polarisation choisis pour l'étude par impédance, disque d'or tournant à 50 rpm, solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹, $v = 1$ mV.s⁻¹, $T = 40^\circ C$

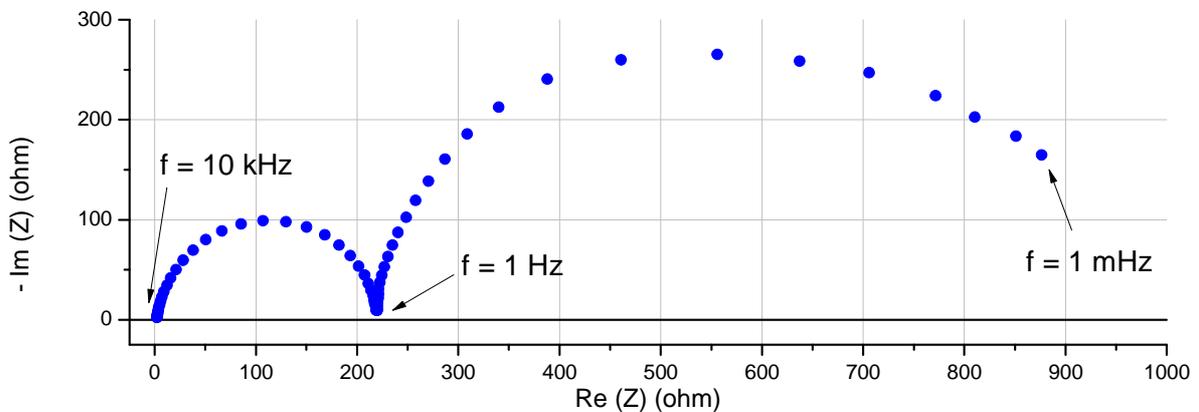


Figure 3.24 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, $E = 1$ V/ENH, $\Delta E = 10$ mV, disque d'or tournant à 50 rpm, solution de HNO_3 4 mol.L⁻¹, $T = 40^\circ C$

Le diagramme effectué pour une polarisation de 0,9 V/ENH correspondant à la transition entre les deux premières zones de potentiels est représenté sur la figure 3.25. L'état stationnaire est atteint après 10 minutes de polarisation et le système est linéaire pour une perturbation $\Delta E = 10$ mV. La boucle capacitive aux hautes fréquences correspond au transfert de charge. La deuxième boucle capacitive présente la particularité de posséder une résistance de polarisation négative. La résistance de polarisation est par définition la limite de l'impédance faradique à fréquence nulle, donc la pente de la courbe courant-tension. Le signe négatif traduit donc une diminution de la valeur absolue de la densité de courant, et confirme que la transition entre les deux premières vagues de réduction s'effectue autour de 0,9 V.

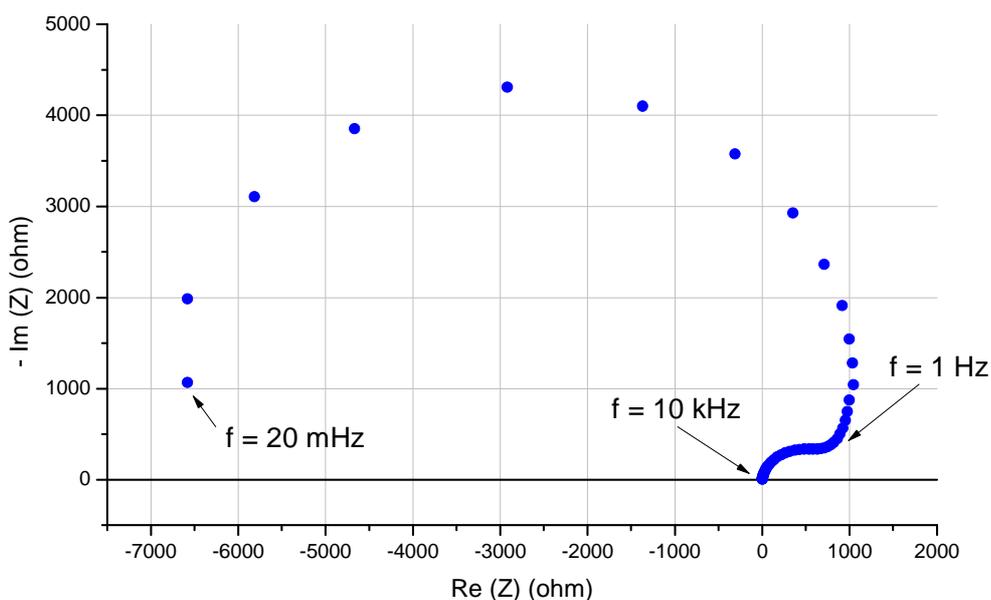


Figure 3.25 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, $E = 0,9 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 10 \text{ mV}$, disque d'or tournant à 50 rpm, solution de $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Le diagramme effectué pour une polarisation de $0,8 \text{ V/ENH}$ correspondant à la deuxième zone de potentiels est représenté sur la figure 3.26. Une fois le disque polarisé à ce potentiel, des bulles de monoxyde d'azote se forment rapidement à la surface du disque, entraînant une diminution de la densité de courant. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures d'impédance rapidement pour que le courant reste assez stable. Dans ce domaine de potentiels, la pente de la courbe courant-tension est très élevée donc l'amplitude de la perturbation doit être suffisamment faible pour assurer la linéarité du système ($\Delta E = 5 \text{ mV}$). La boucle capacitive aux hautes fréquences correspond au transfert de charge. D'après les résultats précédents, le couple électrochimique HNO_2/NO est probablement impliqué dans cette réaction. La boucle inductive aux basses fréquences est caractéristique d'un phénomène d'adsorption. L'intermédiaire réactionnel NO est une espèce susceptible de s'adsorber, comme cela a déjà été suggéré par des mesures infrarouges sur des électrodes inertes en milieu nitrique [34]. La boucle capacitive aux fréquences intermédiaires pourrait être associée à un autre phénomène d'adsorption ou à la diffusion d'une espèce. Cependant, le domaine de fréquences de cette boucle ($100 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz}$) est davantage caractéristique d'un phénomène de diffusion [67]. On l'associera donc à la diffusion de HNO_2 de l'électrode vers la solution, qui a de plus déjà été envisagée à la suite des précédents essais.

Le diagramme effectué pour une polarisation de $0,55 \text{ V/ENH}$ (domaine de rupture du cycle catalytique) est représenté sur la figure 3.27. De nombreuses bulles de NO et N_2O se forment à la surface du disque, ce qui entraîne du bruit dans les mesures et une densité de courant instable. L'essai est donc effectué sur un temps réduit, avec une importante amplitude de perturbation $\Delta E = 50 \text{ mV}$ pour limiter le bruit. La pente de la courbe courant-tension étant faible dans ce domaine de potentiels, cette amplitude de perturbation est acceptable car la linéarité du système est maintenue. Les trois boucles précédemment décrites (figure 3.26) sont à nouveau observées (le mécanisme autocatalytique de la deuxième vague a toujours lieu), et une nouvelle boucle capacitive apparaît aux basses fréquences, s'intercalant entre la boucle de diffusion de HNO_2 et la boucle d'adsorption de NO . Les mécanismes mis en jeu dans ce

domaine de potentiels semblent assez complexes, mais compte tenu de nos résultats (notamment les espèces détectées par infrarouge), il semble raisonnable d'attribuer cette boucle à l'adsorption de N_2O .

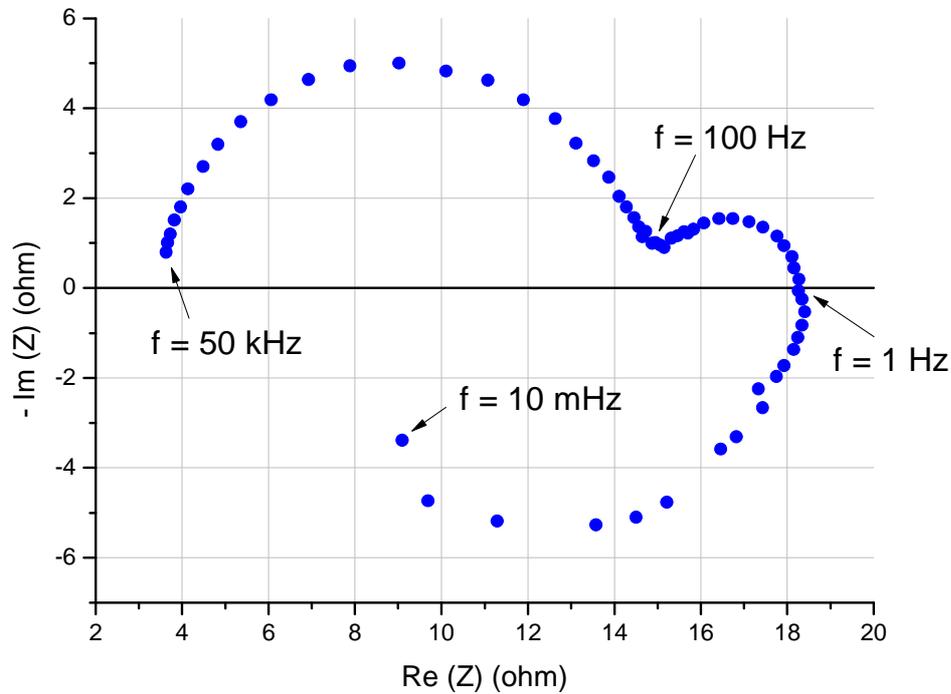


Figure 3.26 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, $E = 0,8 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, disque d'or tournant à 50 rpm , solution de $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

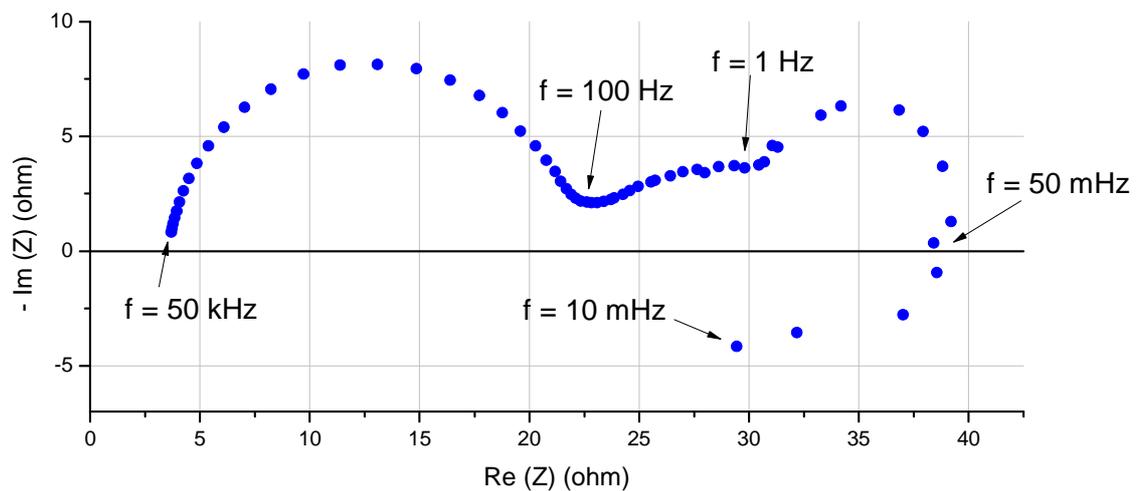


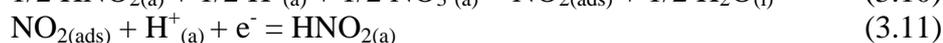
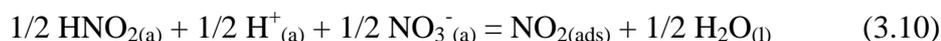
Figure 3.27 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, $E = 0,55 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, disque d'or tournant à 50 rpm , solution de $\text{HNO}_3 \text{ } 4 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

6. Synthèse : proposition d'un mécanisme de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C sur électrode inerte

Au cours de ce chapitre, de nombreux essais expérimentaux ont été décrits, chacun apportant des éléments de réponse sur le mécanisme de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹. Les principales observations liées à ces essais, notamment l'évolution de la densité de courant J en fonction de paramètres spécifiques, ainsi que les produits de réduction détectés, sont résumés dans le tableau 3.3. L'ensemble de ces observations nous permet d'émettre des hypothèses sur les réactions mises en jeu dans le processus de réduction. Ce processus dépend clairement de la surtension cathodique, et trois zones de potentiels ont été définies. Le but de ce paragraphe est de proposer les séquences réactionnelles les plus simples concordant avec nos résultats expérimentaux.

✓ *Zone 1 : 0,9 V < E/ENH < 1,15 V*

Les essais expérimentaux ont apporté peu d'informations au sujet de ce mécanisme, puisque la densité de courant est indépendante de nombreux paramètres, et qu'aucun produit de réduction n'a été détecté. Néanmoins, on a montré que le processus n'est pas limité par le transfert de masse et que sa vitesse augmente avec la concentration en acide nitrique. De plus, les concentrations en nitrites et nitrates en solution n'ont pas d'influence, mais ces espèces pourraient jouer un rôle dans le mécanisme si on ne considère que leur concentration interfaciale. Un mécanisme entièrement hétérogène inspiré de celui Vetter pourrait alors convenir. Les espèces impliquées dans l'augmentation de la vitesse de réduction dans les milieux plus concentrés seraient alors le proton et le dioxyde d'azote, et la boucle d'adsorption observée en impédance serait attribuée au dioxyde d'azote adsorbé. Les indices (*a*), (*ads*) et (*l*) indiquent respectivement que l'espèce est dissoute en solution, adsorbée, ou liquide.



Dans ce mécanisme, HNO_2 ne diffuse pas en solution donc la quantité créée par la réaction électrochimique doit être très faible, si bien que le processus est probablement lent. La modélisation permettra de déterminer l'étape cinétiquement déterminante.

Il est important de noter que d'autres mécanismes similaires pourraient convenir pour ce domaine de potentiels, étant donné qu'aucune espèce chimique n'a pu être analysée. Par exemple, une réaction électrochimique impliquant l'ion NO_2^+ , dont la concentration augmente également avec l'acidité du milieu nitrique, pourrait également convenir pour cette étape :

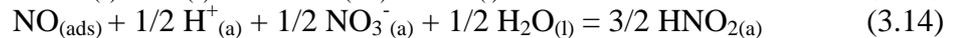
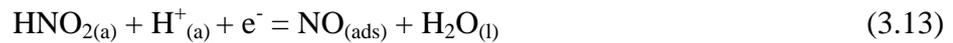


Dans ce cas, la cinétique ne serait pas contrôlée par l'apport de NO_2^+ à l'électrode, mais par le transfert de charge et l'adsorption de NO_2 .

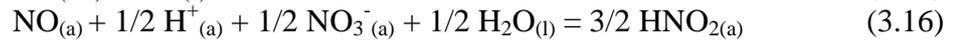
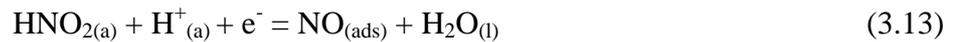
✓ *Zone 2 : 0,65 ± 0,05 V < E/ENH < 0,9 V*

Dans ce domaine de potentiels, l'azote au degré d'oxydation (III) joue un rôle essentiel, en tant que réactif et produit du processus électrochimique. Les données thermodynamiques concernant l'ion NO^+ sont rares et peu fiables (voir paragraphe 2.6 du chapitre 1), et la

simulation du milieu nitrique effectuée au chapitre 2 a révélé que HNO_2 serait majoritaire devant NO^+ dans une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} . C'est pourquoi on préférera considérer l'acide nitreux comme l'espèce de degré (III) réactive dans le mécanisme. L'influence de la vitesse de balayage (étude par voltammétrie) et de la vitesse de rotation (étude sur disque tournant) sur la densité de courant confirme le caractère autocatalytique du mécanisme. De plus, la détection de monoxyde d'azote en phase gazeuse laisse supposer que ce composé pourrait convenir en tant qu'intermédiaire réactionnel. On peut donc envisager un mécanisme en deux étapes : le transfert de charge de HNO_2 vers $\text{NO}_{(\text{ads})}$ suivi d'une réaction chimique entre $\text{NO}_{(\text{ads})}$ et le milieu nitrique régénérant HNO_2 . L'excès de HNO_2 diffuserait alors de l'électrode vers la solution. Si on considère que la régénération de HNO_2 s'effectue à l'électrode, le mécanisme est entièrement hétérogène :



Cependant, il n'est pas exclu que la réaction de régénération de $\text{HNO}_{2(\text{a})}$ soit homogène, c'est-à-dire qu'elle se déroulerait dans la solution proche de l'électrode. Dans ce cas, le monoxyde d'azote diffuserait en solution avant de réagir avec l'acide nitrique :



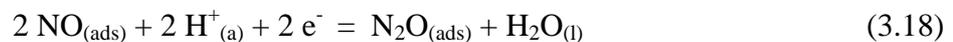
Le monoxyde d'azote ayant été détecté en phase gazeuse, il est nécessaire d'ajouter une étape de désorption de ce gaz :



La modélisation cinétique du courant stationnaire effectuée au chapitre suivant permettra de discuter ces deux mécanismes.

✓ *Zone 3 : $0,4 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,65 \pm 0,05 \text{ V}$*

Le mécanisme précédent a toujours lieu mais est fortement perturbé par la réduction de NO en N_2O . En plus des réactions 3.13 à 3.17, la séquence réactionnelle suivante se déroulerait donc également :



Cependant, la production massive de HNO_2 aux plus fortes surtensions, et le fait que l'état stationnaire ne soit jamais atteint pour des temps d'essais inférieurs à 5000 secondes laissent supposer qu'un autre mécanisme, probablement autocatalytique et avec une cinétique lente se produit. Ce processus a été décrit par Razygraev [42] (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1) et ne sera pas discuté dans cette étude.

Dans le cadre de l'étude de la corrosion des matériaux de structure par l'acide nitrique, seuls les mécanismes correspondants aux plus faibles surtensions (zones 1 et 2) sont susceptibles d'intervenir. Au niveau de la zone 1, les essais d'impédance apportent des informations importantes par rapport aux données de la littérature, car ils permettent de

justifier que le processus n'est pas limité par la diffusion et met en jeu un ou plusieurs adsorbats. Concernant la zone 2, les essais d'impédance confirment que la diffusion est un phénomène limitant dans le mécanisme, et que des adsorbats interviennent également. De plus, la détection d'acide nitreux en solution et de monoxyde d'azote en phase gazeuse constitue un apport essentiel, car elle permet d'impliquer de façon certaine ces deux espèces dans le mécanisme de réduction. Cependant, les mécanismes proposés dans ce chapitre sont des hypothèses issues d'observations expérimentales. Une modélisation cinétique globale prenant en compte l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et électrochimique doit donc être effectuée afin de discuter ces mécanismes, notamment le lieu de régénération de l'acide nitreux, qui n'a pas pu être identifié par l'expérience pour le processus de la zone 2.

Zone de potentiels → ↓ Description de l'essai	Zone 1 0,9 V < E/ENH < 1,15 V	Zone 2 0,65 ± 0,05 V < E/ENH < 0,9 V	Zone 3 0,4 V < E/ENH < 0,65 ± 0,05 V
Ajout de nitrates (voltammétrie)	Pas d'effet sur J	Augmentation de J	Augmentation de J
Ajout de nitrites (voltammétrie)	Pas d'effet sur J	Augmentation de J	Augmentation de J
Ajout d'acide sulfamique (voltammétrie)	Pas d'effet sur J	Chute de J, signal bruité	Chute de J, signal bruité
Influence de la vitesse de balayage v (voltammétrie)	J augmente avec v	J augmente lorsque v diminue	J augmente lorsque v diminue
Effet de la convection forcée (chronoampérométrie sur disque tournant)	Pas d'effet sur J	J augmente lorsque la vitesse de rotation du disque diminue	J augmente lorsque la vitesse de rotation du disque diminue
Etablissement du courant stationnaire (chronoampérométrie sur électrode statique)	Rapide (< 100 secondes)	Rapide (< 500 secondes)	Lent (> 5000 secondes)
Dosage des nitrites en solution par spectroscopie UV-visible	Pas de production d'azote (III)	Production d'azote (III) au voisinage de l'électrode	Baisse de la production d'azote (III) par rapport à la zone précédente, puis nouvelle augmentation aux plus fortes surtensions cathodiques
Analyses en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge	Pas de produits gazeux détectés	Production de NO	Production de NO, N ₂ O et NO ₂
Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	Boucle capacitive d'adsorption attribuée à NO _{2(ads)}	Boucle capacitive attribuée à la diffusion de HNO ₂ et boucle inductive attribuée à NO _(ads)	Boucle capacitive attribuée à la diffusion de HNO ₂ , boucle capacitive attribuée à N ₂ O _(ads) , boucle inductive attribuée à NO _(ads)

Tableau 3.3 : récapitulatif des essais expérimentaux et principales observations

Chapitre 4 : Modélisation cinétique du processus de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ sur disque d'or tournant

L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle cinétique pour les mécanismes proposés au chapitre précédent. Seuls les domaines de potentiels 1 et 2 seront étudiés, car les phénomènes complexes (et en partie inconnus) se produisant dans la zone 3 rendent la modélisation difficile. Le système considéré est un disque d'or tournant (diamètre 5 mm) car il s'agit d'un des rares dispositifs dont les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de façon rigoureuse en régime stationnaire. La comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux permettra de discuter les mécanismes proposés. Dans un premier temps, on recherchera les équations du courant stationnaire en fonction du potentiel, en combinant les lois traduisant des phénomènes physiques (adsorption, diffusion), électrochimiques (transfert de charge) et chimiques pour chacun des mécanismes. Puis la différenciation de ces expressions, effectuée pour une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel, permettra d'obtenir les équations de l'impédance.

1. Traitement théorique des systèmes convectifs munis d'une électrode à disque tournant

Le traitement rigoureux des systèmes convectifs est basé sur la résolution de l'équation de diffusion convective et la recherche des profils de vitesse au sein de la solution. L'équation générale donnant le flux \vec{J}_j d'une espèce j est [57] :

$$\vec{J}_j = -D_j \vec{\nabla} C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \vec{\nabla} \Phi + C_j \vec{v} \quad (4.1)$$

Dans la partie de droite, le premier terme se rapporte à la diffusion, le second à la migration et le dernier à la convection, avec D_j le coefficient de diffusion de l'espèce j (cm².s⁻¹), C_j sa concentration (mol.cm⁻³), z_j la valeur absolue de sa charge, Φ le potentiel électrostatique (V) et \vec{v} le vecteur vitesse traduisant le mouvement de la solution.

En supposant que les phénomènes de migration sont négligeables, le produit de la relation 4.1 par l'opérateur divergence donne l'équation générale de la diffusion convective :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_j \quad (4.2)$$

Afin de pouvoir résoudre cette équation et de déterminer les profils de concentration puis l'intensité du courant, il faut connaître le vecteur vitesse du fluide en chaque point de la solution, et sa dépendance en fonction des paramètres du système, comme par exemple la vitesse de rotation de l'électrode. Dans le cas d'une électrode à disque tournant, le profil de vitesse a été déterminé par Von Karman et Cochran [60] en résolvant les équations hydrodynamiques dans les coordonnées cylindriques (afin de mettre à profit la symétrie du système) en régime stationnaire. Ces auteurs ont supposé qu'il n'y a pas d'effet de gravitation et qu'il ne se produit aucun effet de bord à la périphérie du disque. Il est également admis qu'à la surface du disque ($y = 0$), la solution est entraînée avec la même vitesse angulaire ω

que ce dernier. Les vitesses radiales, normales et angulaires, notées respectivement v_r , v_y et v_φ vérifient alors les égalités suivantes en $y = 0$: $v_r = 0$, $v_y = 0$ et $v_\varphi = \omega r$. De même, au sein de la solution ($y \rightarrow \infty$), on admet qu'il n'y a pas d'écoulement selon les directions r et φ , mais uniquement un écoulement vers le disque, parallèlement à l'axe y , caractérisé par une vitesse limite U_0 . Par conséquent, $v_r = 0$, $v_\varphi = 0$ et $v_y = -U_0$ lorsque $y \rightarrow \infty$. En tenant compte de ces conditions aux limites, Von Karman et Cochran ont obtenu les trois composantes de la vitesse du fluide sous forme de séries [57, 60]. En ce qui concerne les mesures électrochimiques mettant en œuvre une électrode à disque tournant, seuls v_r et v_y ont de l'importance (pour des raisons de symétrie du disque). Ces composantes à proximité de la surface du disque sont obtenues par le développement au premier ordre des séries de Von Karman et Cochran (figure 4.1) :

$$v_y = -0,51 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} \cdot y^2 \quad (4.3)$$

$$v_r = 0,51 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} \cdot r \cdot y \quad (4.4)$$

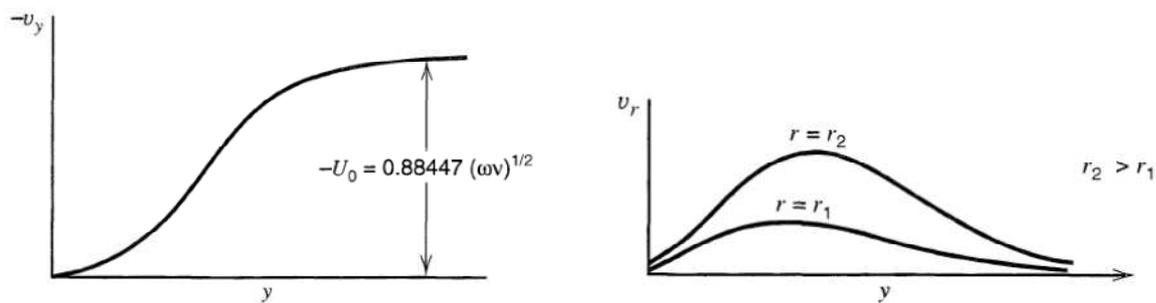


Figure 4.1 : Variations des composantes normale (v_y) et radiale (v_r) de la vitesse du fluide en fonction de y et de r

La figure 4.2 représente schématiquement les variations de v_y et de v_r , ainsi que les lignes d'écoulement qui en résultent.

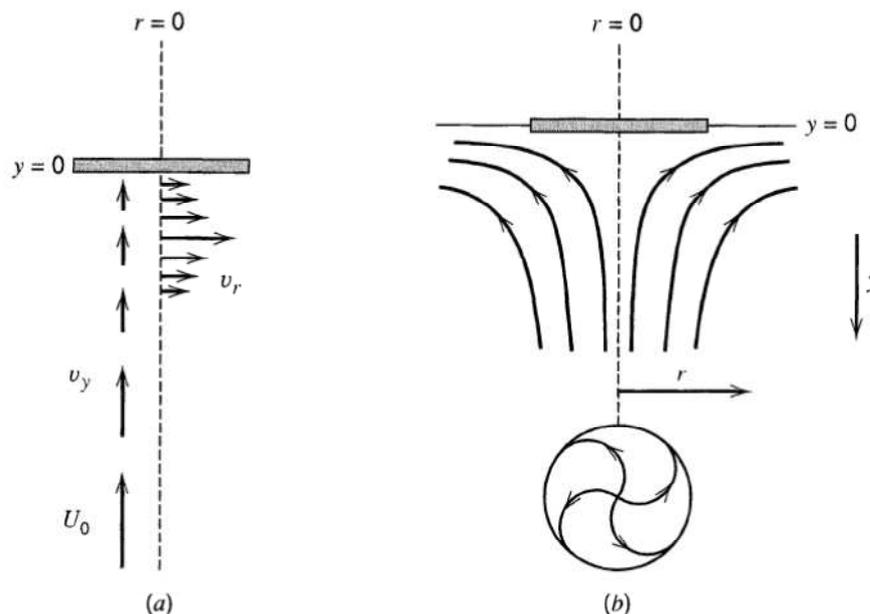


Figure 4.2 : Représentation vectorielle de la vitesse du fluide au voisinage du disque (a) et schéma des lignes d'écoulement qui en résultent (b)

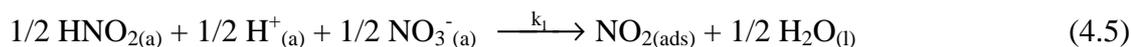
Dès que le profil de vitesse est connu, l'équation de diffusion convective (équation 4.2) appliquée au cas de l'électrode à disque tournant, et écrite dans un système de coordonnées convenable peut alors être résolue en tenant compte des conditions aux limites imposées par le mécanisme électrochimique étudié. On obtient alors le profil de concentration de l'espèce mise en jeu dans l'équation, et on peut par la suite calculer le courant stationnaire si celui-ci est (au moins en partie) contrôlé par la diffusion de cette espèce.

2. Détermination du courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique

2.1. La première vague de réduction : $0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$

2.1.1. Théorie

Dans ce domaine de potentiels, un mécanisme entièrement hétérogène, dont la cinétique n'est pas limitée par la diffusion d'une espèce semble intervenir. Une séquence réactionnelle similaire à celle proposée par Vetter (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1), et décrite par les réactions 3.10 et 3.11 pourrait convenir. Les constantes cinétiques des réactions mises en jeu étant absentes de la littérature, on ne considèrera pas les réactions retour afin de limiter le nombre de paramètres inconnus :



Etant donné que la diffusion de HNO_2 , H^+ et NO_3^- n'est pas un phénomène limitant, il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation de diffusion convective pour ces espèces. On introduit alors les constantes cinétiques apparentes k_1' et k_2' :

$$k_1' = k_1 ([\text{HNO}_2] \cdot a(\text{H}^+) \cdot a(\text{NO}_3^-))^{1/2} \quad (4.7)$$

$$k_2' = k_2 \cdot a(\text{H}^+) \quad (4.8)$$

Le paramètre k_2 est la constante de vitesse hétérogène de réduction, qui peut être exprimée en fonction du potentiel par la relation suivante [57]:

$$k_2 = k_2^0 \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot F}{R \cdot T} (E - E_0)\right] \quad (4.9)$$

Avec α le coefficient de transfert de charge, F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$), R la constante des gaz ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K), E le potentiel de polarisation (V), E_0 le potentiel normal apparent de l'électrode (V) et k_2^0 la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Un des paramètres cinétiques dont l'évolution régit la vitesse réactionnelle est la concentration de l'intermédiaire $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ en phase adsorbée. Si θ est la fraction de l'interface recouverte par cet adsorbat, et β la concentration superficielle pour un recouvrement complet ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$), on obtient en admettant la validité d'une isotherme d'adsorption de Langmuir [57] :

$$[\text{NO}_{2(\text{ads})}] = \beta \cdot \theta \quad (4.10)$$

En régime stationnaire, le taux de recouvrement θ_s est constant dans le temps, donc :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = 0 = k_1' \cdot (1 - \theta_s) - k_2' \cdot \beta \cdot \theta_s \quad (4.11)$$

Le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ peut donc être exprimé selon la relation :

$$\theta_s = \frac{k_1'}{k_1' + k_2' \cdot \beta} \quad (4.12)$$

Enfin, le courant de réduction est proportionnel à la vitesse de la réaction électrochimique :

$$i = -F \cdot S \cdot k_2' \cdot \beta \cdot \theta \quad (4.13)$$

En combinant les relations 4.12 et 4.13 en régime stationnaire, on obtient alors l'expression du courant stationnaire de réduction i_s en fonction de k_2' , donc en fonction du potentiel :

$$i_s = -F \cdot S \cdot \frac{k_1' \cdot k_2' \cdot \beta}{k_1' + k_2' \cdot \beta} \quad (4.14)$$

2.1.2. Résultats et discussion

Afin de représenter l'évolution du courant stationnaire, il est nécessaire de faire des hypothèses sur les valeurs des paramètres k_1' , k_2^0 , α et β , car celles-ci sont absentes de la littérature. Dans l'équation 4.14, le paramètre k_1' , déterminant la vitesse de la réaction chimique, contrôle la valeur maximale de la densité de courant (aux plus fortes surtensions). En revanche, le paramètre k_2^0 détermine la pente de la courbe courant-tension. A partir de ces observations, il est possible d'ajuster l'ensemble des paramètres cinétiques afin de comparer le modèle aux points expérimentaux. La densité de courant stationnaire a été mesurée expérimentalement par des essais de chronoampérométrie sur disque d'or tournant, dans une solution d'acide nitrique $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 40°C . La vitesse de rotation de l'électrode n'ayant pas d'influence dans ce domaine de potentiels, celle-ci a été fixée à 1000 rpm. De cette manière, le cycle catalytique de la deuxième vague de réduction est ralenti au maximum (voir chapitre 3), et on peut alors considérer qu'il n'est pas en compétition avec le mécanisme étudié dans cette section, même dans la zone de potentiels de transition (autour de $0,9 \text{ V/ENH}$). Le tracé de la densité de courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique $\eta_c = E - E_0$ selon l'équation 4.14, ainsi que les valeurs expérimentales, sont représentés sur la figure 4.3. Le potentiel normal apparent de l'électrode mesuré est $E_0 = 1,09 \text{ V/ENH}$.

Les paramètres du modèle dont les valeurs sont connues sont :

- Le Faraday $F = 96500 \text{ C}$
- La surface du disque $S = 0,196 \text{ cm}^2$

- La constante des gaz $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- La température $T = 313 \text{ K}$
- L'activité de H^+ $a(\text{H}^+) = 5,27.10^{-3}$ pour une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} : donnée issue de la simulation thermodynamique du chapitre 2.

En revanche, les paramètres suivants ont été ajustés à partir de la modélisation de l'impédance présentée au paragraphe 3.2 de ce chapitre, puis ces paramètres ont été introduits dans le modèle stationnaire.

- La constante cinétique apparente $k_1' = 1,01.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
- La constante de vitesse standard $k_2^0 = 0,19 \text{ cm.s}^{-1}$
- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,95$
- La concentration superficielle maximale $\beta = 5,41.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$

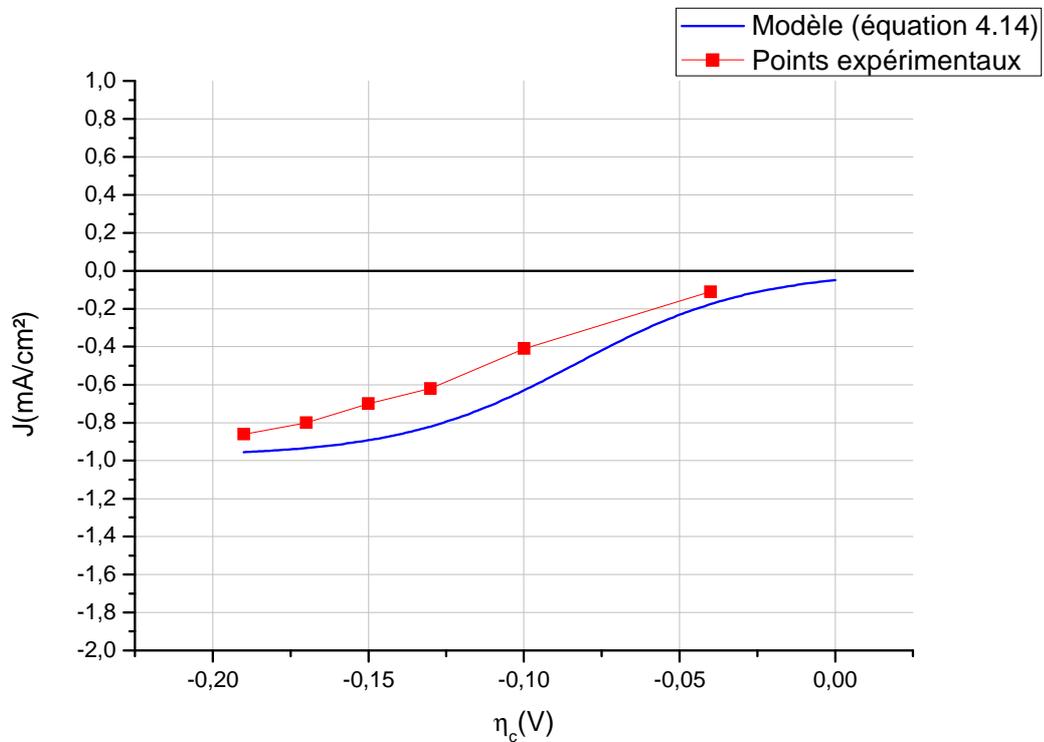


Figure 4.3 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique. Modèle : équation 4.14. Expérience : chronoampérométrie sur disque d'or tournant à 1000 rpm, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40^\circ\text{C}$

La densité de courant stationnaire est décrite de manière satisfaisante par le modèle, ce qui permet de justifier le mécanisme proposé. La faible valeur de k_1' confirme que le processus est lent, et indique que l'étape cinétiquement déterminante est la réaction chimique 4.5. En revanche, d'après la valeur de k_2^0 , le système électrochimique considéré serait plutôt rapide.

Cependant, le courant théorique est légèrement supérieur au courant mesuré. Cette erreur pourrait provenir du fait que la réaction électrochimique anodique n'a pas été prise en compte

dans le modèle. Dans ce cas, un raisonnement identique à celui du paragraphe précédent permet d'obtenir l'expression du courant stationnaire :

$$i_s = F.S.(k'_{-2} \cdot (1 - \theta_s) - k'_2 \cdot \beta \cdot \theta_s) \quad (4.15)$$

Avec k'_{-2} la constante cinétique apparente retour de la réaction électrochimique, et θ_s le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$, alors donné par l'expression :

$$\theta_s = \frac{k'_1 + k'_{-2}}{k'_1 + k'_2 \cdot \beta + k'_{-2}} \quad (4.16)$$

Malheureusement, la simulation n'a pas pu être effectuée en raison de difficultés liées à l'ajustement de k'_{-2} , dont la valeur est également inconnue.

Enfin, l'évolution du taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ en fonction de la surtension cathodique (équation 4.12) est représentée sur la figure 4.4.

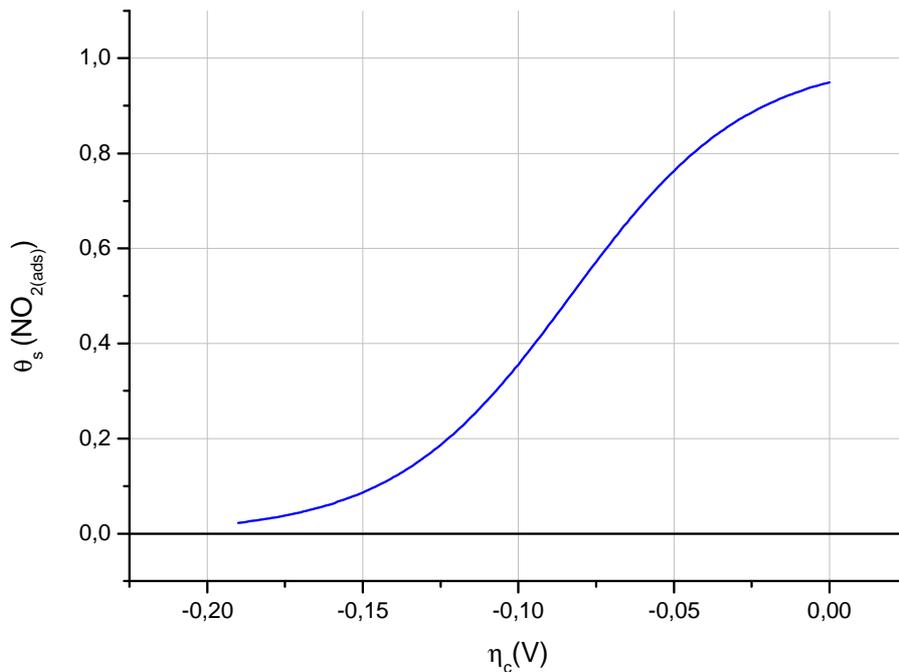


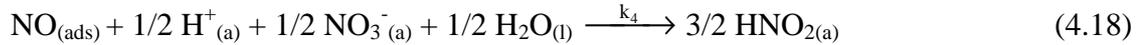
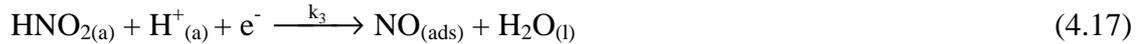
Figure 4.4 : Evolution du taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ en fonction de la surtension cathodique (équation 4.12)

Aux faibles surtensions cathodiques, la vitesse de la réaction électrochimique est faible donc $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ est consommé lentement et θ_s est élevé. Mais la réaction chimique est lente donc une surtension de quelques dizaines de millivolts suffit pour que les molécules $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ générées commencent à être consommées par la réaction électrochimique. A l'extrémité du premier domaine de potentiels ($E = 0,9 \text{ V/ENH}$ ou $\eta_c = -0,19 \text{ V}$), quasiment toutes les espèces $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ sont consommées, et θ_s tend vers une valeur nulle.

2.2. La deuxième vague de réduction : $0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/ENH < 0,9 \text{ V}$

2.2.1. Théorie

Dans ce domaine de potentiels, on a montré que le mécanisme autocatalytique décrit par les réactions 3.13 à 3.17 (voir chapitre 3) est susceptible d'intervenir. Dans un premier temps, nous supposons que le mécanisme est entièrement hétérogène (réactions 3.13 et 3.14) et que les deux réactions considérées sont irréversibles. Ainsi, dans une première approche, il est possible d'obtenir une solution analytique aux équations cinétiques, alors que d'autres cas de figure nécessiteraient l'emploi d'outils numériques. La séquence réactionnelle considérée est donc :



L'hypothèse d'irréversibilité du mécanisme semble raisonnable dans la mesure où la surtension cathodique est importante (donc la réaction électrochimique anodique est négligeable) et la constante cinétique retour de la réaction 4.18 considérée en phase homogène est très faible [40] (la valeur de la constante cinétique hétérogène n'a pas été trouvée dans la littérature).

L'étape de désorption du monoxyde d'azote vers la phase gazeuse (réaction 3.17) ne sera pas prise en compte afin de simplifier la modélisation. Cependant, cette réaction a été observée expérimentalement, donc devrait être considérée dans le cadre d'une résolution plus rigoureuse.

On suppose que l'espèce responsable de l'influence particulière de la vitesse de rotation du disque (voir paragraphe 3.1.3 du chapitre 3) est l'acide nitreux, qui diffuse de l'électrode vers le sein de la solution selon l'axe y . Sa concentration C est alors solution de l'équation de diffusion convective (équation 4.2). Si l'on se place en coordonnées cylindriques, C doit être indépendant de l'angle φ par raison de symétrie : $\partial C/\partial \varphi = 0$. De plus, on suppose que le disque tournant est uniformément accessible si bien que C est indépendant du rayon r pour toute valeur de r comprise dans l'intervalle $0 \leq r \leq r_1$, r_1 désignant le rayon du disque, et toute valeur de y : $\partial C/\partial r = 0$. Il est toutefois possible de résoudre l'équation de diffusion convective avec sa composante radiale. La résolution analytique est complexe, et la solution s'exprime sous la forme de fonctions de Airy [59]. On peut alors montrer que l'expression du courant stationnaire ne dépend pas de r , ce qui revient à faire l'hypothèse précédente. Enfin, lorsque le régime stationnaire est atteint, la concentration de HNO_2 au voisinage de l'électrode devient indépendante du temps : $\partial C/\partial t = 0$. L'ensemble de ces considérations permet de simplifier notablement l'équation 4.2, soit :

$$v_y \left(\frac{dC}{dy} \right) = D \left(\frac{d^2C}{dy^2} \right) \quad (4.19)$$

Avec D le coefficient de diffusion de HNO_2 (mol.cm^{-2}) et v_y la composante normale de la vitesse du fluide (relation 4.3).

Cette équation différentielle peut être résolue directement par double intégration :

$$C^* - C_s^0 = \left(\frac{dC}{dy} \right)_0 \int_0^\infty \exp\left(\frac{-0,17 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2}}{D} y^3 \right) dy \quad (4.20)$$

Avec C^* et C_s^0 les concentrations de HNO_2 , respectivement au sein de la solution et à la surface du disque tournant (l'indice s décrivant l'état stationnaire).

L'intégrale I_1 figurant dans la partie droite de l'égalité 4.20 est définie, et est égale à [57] :

$$I_1 = 0,8934 \cdot \left(\frac{3 \cdot D \cdot \omega^{-3/2} \cdot \nu^{1/2}}{0,51} \right)^{1/3} \quad (4.21)$$

On suppose ensuite que le profil de concentration de HNO_2 est linéaire et décroissant dans l'épaisseur δ de la couche de diffusion (figure 4.5).

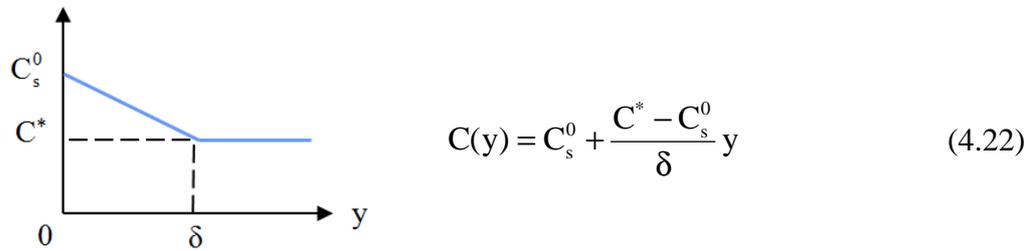


Figure 4.5 : Profil de concentration de HNO_2 selon l'axe normal du disque

Par analogie entre la dérivée en $y = 0$ de l'équation 4.22 et l'équation 4.20, on obtient l'épaisseur de la couche de diffusion :

$$\delta = 1,61 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.23)$$

On suppose que les activités $a(\text{H}^+)$, $a(\text{NO}_3^-)$ et $a(\text{H}_2\text{O})$ sont constantes, on peut donc introduire les constantes cinétiques apparentes :

$$k_3' = k_3 \cdot a(\text{H}^+) \quad (4.24)$$

$$k_4' = k_4 \left[a(\text{H}^+) \cdot a(\text{NO}_3^-) \cdot a(\text{H}_2\text{O}) \right]^{1/2} \quad (4.25)$$

Le paramètre k_3 est la constante de vitesse hétérogène de réduction, qui peut être exprimée en fonction du potentiel par la relation suivante [57] :

$$k_3 = k_3^0 \cdot \exp\left[\frac{-\alpha \cdot F}{R \cdot T} (E - E_0) \right] \quad (4.26)$$

Avec α le coefficient de transfert de charge, F la constante de Faraday, R la constante des gaz, T la température (K), E le potentiel de polarisation (V), E_0 le potentiel normal de l'électrode (V) et k_3^0 la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les deux espèces dont les concentrations interfaciales régissent la vitesse réactionnelle sont NO et HNO₂ : il est donc nécessaire d'écrire leur équation d'évolution. En régime stationnaire le taux de recouvrement de NO_(ads) θ_s est constant, donc β.dθ/dt = 0, ce qui implique l'égalité suivante :

$$k'_3.C_s^0.(1-\theta_s) = k'_4.\beta.\theta_s \quad (4.27)$$

Avec β la concentration superficielle de NO_(ads) pour un recouvrement complet (mol.cm⁻²).

Ensuite, le flux de HNO₂ à la surface du disque peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$-D\left(\frac{dC}{dy}\right)_0 = \frac{3}{2}.k'_4.\beta.\theta - k'_3.C_s^0.(1-\theta) \quad (4.28)$$

En combinant les équations 4.22, 4.27 et 4.28, on obtient alors l'égalité suivante :

$$-D\frac{C^* - C_s^0}{\delta} = \frac{1}{2}.k'_3.C_s^0.(1-\theta_s) \quad (4.29)$$

Le courant stationnaire est proportionnel à la vitesse de la réaction électrochimique :

$$i_s = -F.S.k'_3.C_s^0.(1-\theta_s) \quad (4.30)$$

Lorsqu'on la combine à l'égalité 4.29, l'expression du courant stationnaire devient :

$$i_s = 2.D.F.S.\frac{C^* - C_s^0}{\delta} \quad (4.31)$$

Dans l'égalité 4.31, tous les paramètres sont des données d'entrée du modèle, excepté C_s⁰. Afin de l'éliminer de l'équation, on peut l'exprimer en fonction du courant et des paramètres cinétiques à l'aide des relations 4.27 et 4.30 :

$$C_s^0 = \frac{-k'_4.\beta.i_s}{k'_3.i_s + F.S.k'_3.k'_4.\beta} \quad (4.32)$$

On peut alors utiliser cette égalité dans l'équation 4.31 pour obtenir une expression de δ :

$$\delta = \frac{2.D.F.S.C^*}{i_s} + \frac{2.D.F.S.k'_4.\beta}{k'_3.i_s + F.S.k'_3.k'_4.\beta} \quad (4.33)$$

La relation précédente, combinée à l'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion (4.23) permet d'obtenir une relation entre la vitesse de rotation du disque et le courant stationnaire :

$$\omega^{-1/2} = \frac{A}{i_s} + \frac{B}{C + i_s} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } A &= 1,242.F.S.D^{2/3}.v^{-1/6}.C^* \\ B &= 1,242.F.S.D^{2/3}.v^{-1/6}.\beta.(k'_4/k'_3) \\ C &= F.S.k'_4.\beta \end{aligned}$$

Le tracé de $\omega^{-1/2}$ en fonction de i_s à partir des données expérimentales permettra d'obtenir des valeurs de A, B et C, puis d'ajuster les constantes cinétiques hétérogènes k_3^0 et k_4' , qui n'ont pas été trouvées dans la littérature.

Enfin, l'équation du courant stationnaire en fonction du potentiel (implicitement exprimé dans k_3') et de la vitesse de rotation du disque (implicitement exprimée dans δ) est donné par la solution négative de l'équation du second degré 4.33, la solution positive n'ayant pas de sens physique puisque le courant est cathodique.

$$i_s = \frac{1}{2.k'_3.\delta} \left\{ \frac{F.S(2.C^*.D.k'_3 + 2.\beta.D.k'_4 - \beta.k'_3.k'_4.\delta) - \sqrt{8.F^2.S^2.\beta.C^*.D.k_3'^2.k'_4.\delta + [F.S(\beta.k'_3.k'_4.\delta - 2.C^*.D.k'_4 - 2.\beta.D.k_3')]^2}}{2.k'_3.\delta} \right\} \quad (4.35)$$

2.2.2. Ajustement des constantes cinétiques k_3^0 et k_4'

Les résultats de la figure 3.11 (paragraphe 3.1.3 du chapitre 3), représentant l'évolution du courant stationnaire en fonction du potentiel et de la vitesse de rotation du disque, ont été ajustés avec la relation 4.34 pour 3 valeurs de potentiel de la zone 2 dans la phase d'augmentation du courant cathodique, afin d'obtenir des valeurs de A, B et C. Un exemple d'ajustement à un potentiel de polarisation $E = 0,85$ V est représenté sur la figure 4.6.

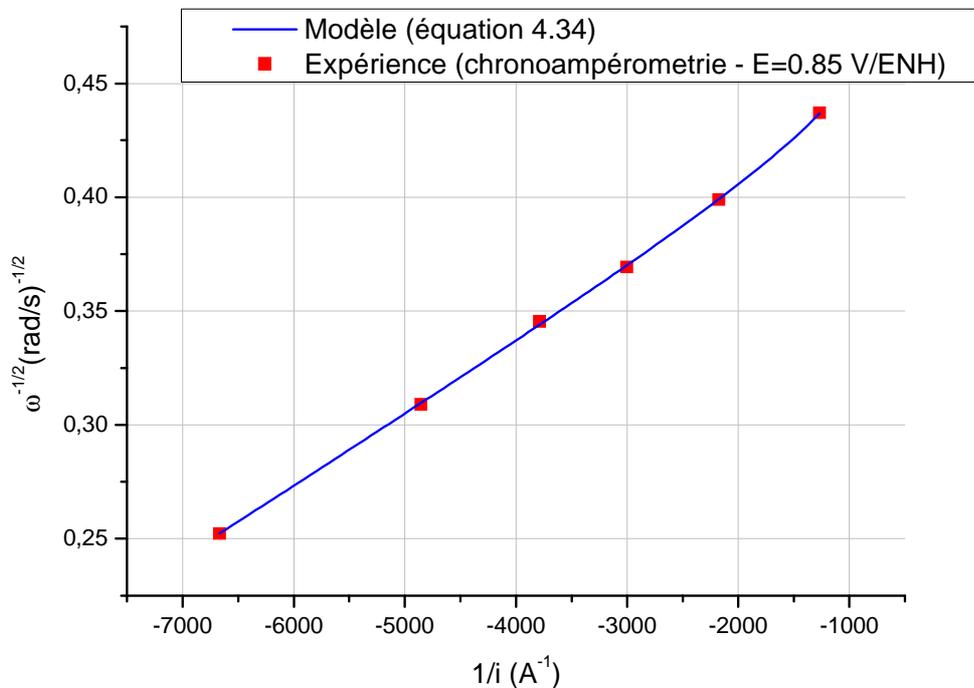


Figure 4.6 : Ajustement des essais de chronoampérométrie sur disque d'or tournant (figure 3.11) à l'aide de la relation 4.34. Expérience : $E = 0,85$ V/ENH, solution de HNO_3 $4 mol.L^{-1}$ + $NaNO_2$ $10^{-3} mol.L^{-1}$, $T = 40^\circ C$

Les valeurs moyennes de A, B et C obtenues à partir de ces ajustements sont : $A = 3,43 \cdot 10^{-5}$, $B = 1,48 \cdot 10^{-2}$ et $C = 3,52 \cdot 10^{-5}$. Il est alors possible de calculer le coefficient de diffusion de HNO_2 à 40°C , D, la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique k_3^0 , et la constante de vitesse apparente de la réaction chimique k_4' . Les paramètres de l'équation 4.34 dont les valeurs sont connues sont :

- Le Faraday $F = 96500 \text{ C}$
- La surface du disque $S = 0,196 \text{ cm}^2$
- La viscosité cinématique de la solution $\nu = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$: valeur adaptée de Charlot [68] pour une solution de HNO_3 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- La constante des gaz $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- La température $T = 313 \text{ K}$
- La concentration de HNO_2 au sein de la solution $C^* = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Les activités de H^+ et de NO_3^- $a(\text{H}^+) = a(\text{NO}_3^-) = 5,27 \cdot 10^{-3}$, et l'activité de l'eau $a(\text{H}_2\text{O}) = 0,816$: données issues de la simulation thermodynamique du chapitre 2 pour une solution de HNO_3 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

En revanche, les deux paramètres suivants ne sont pas connus et sont fixés à des valeurs standards généralement utilisées en cas d'absence de données dans la littérature :

- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,5$
- La concentration superficielle maximale $\beta = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ [57]

Les valeurs de D, k_3^0 et k_4' obtenues, et leur incertitude liée aux différents essais d'ajustement, sont :

$$D = 1,81 \cdot 10^{-5} \pm 0,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.36)$$

$$k_3^0 = 0,02 \pm 0,01 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.37)$$

$$k_4' = 929,3 \pm 600 \text{ s}^{-1} \quad (4.38)$$

Le coefficient de diffusion de HNO_2 à 40°C n'a pas été trouvé dans la littérature, mais la valeur calculée est en accord avec les mesures de Balbaud dans des solutions d'acide nitrique $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C : $8 \cdot 10^{-6} < D (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}) < 9 \cdot 10^{-5}$.

2.2.3. Résultats et discussion

Les paramètres de l'équation 4.35 étant maintenant définis et évalués, on peut calculer la densité de courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique et de la vitesse de rotation du disque. Le tracé des courbes $i_s = f(\eta_c)$ d'après l'équation 4.35, ainsi que les mesures expérimentales du courant stationnaire par chronoampérométrie (voir paragraphe 3.1.3 du chapitre 3) sont représentés sur la figure 4.7 pour quatre vitesses de rotation.

Pour les faibles surtensions, le paramètre k_3 est faible, donc la réaction électrochimique est lente comparée à la réaction chimique, et la densité de courant est assez faible. Dans ce cas, la vitesse du processus est contrôlée par l'étape de transfert de charge. Il est important de noter que l'équation du modèle a été tracée pour $|\eta_c|$ compris entre 0 V et 0,5 V, mais les résultats pour $|\eta_c| < 0,15 \text{ V}$ ne sont pas représentatifs du processus de réduction puisque dans ce cas, le mécanisme de la zone 1 intervient. Aux plus fortes surtensions, la densité de courant du plateau est déterminée par la valeur de k_4 , donc la vitesse du processus est contrôlée par la

réaction chimique. Cette valeur ne dépend pas de la vitesse de rotation du disque, comme le montre l'équation 4.34 calculée aux fortes surtensions : dans ce cas, le terme $B/(C+i_s)$ tend en effet vers une valeur nulle. Entre ces deux domaines, la cinétique est mixte, à la fois contrôlée par la vitesse des réactions chimique et électrochimique, et par la diffusion de HNO_2 .

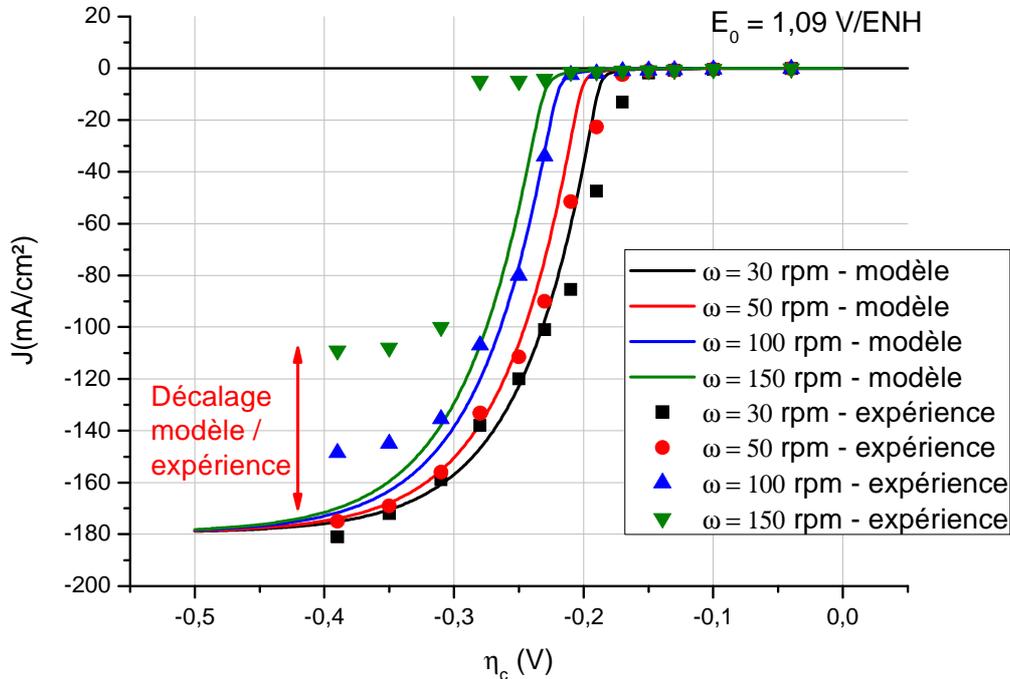


Figure 4.7 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique et de la vitesse de rotation du disque. Modèle : équation 4.35. Expérience : chronoampérométrie sur disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

On constate que le modèle prévoit correctement l'évolution de la densité de courant sur l'ensemble du deuxième domaine de potentiels, pour de faibles vitesses de rotation du disque (30 à 70 rpm). En particulier, la brusque augmentation de la densité de courant (à partir de $\eta_c \approx -0,2 \text{ V}$), et la surprenante influence de la vitesse de rotation du disque, due à la diffusion de HNO_2 de l'électrode vers la solution (voir paragraphe 3.1.4 du chapitre 3), sont bien décrites par le modèle. Cependant, lorsque $\omega \geq 100 \text{ rpm}$, la densité de courant expérimentale du plateau est plus faible que celle prévue par le modèle. Dans ces conditions (forte surtension et vitesse de rotation élevée), le mécanisme hétérogène proposé ne représente plus l'ensemble des phénomènes se déroulant à l'interface électrochimique. L'origine de ce décalage pourrait provenir du lieu de régénération de HNO_2 : dans le paragraphe suivant, on supposera que la réaction chimique se déroule dans la solution proche de l'électrode, et non à l'électrode comme cela est considéré dans le présent modèle. L'intermédiaire NO formé rapidement et en grande quantité à l'électrode diffuserait ainsi en solution, et la réaction de régénération de HNO_2 en solution deviendrait prédominante. Le tracé théorique des courbes courant-tension avec ces hypothèses permettra de discuter ce mécanisme homogène.

Enfin, les figures 4.8 et 4.9 montrent respectivement les variations du taux de recouvrement de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ et de la concentration interfaciale de HNO_2 en fonction de la surtension cathodique, selon les équation 4.27 et 4.32. L'augmentation de la densité de courant correspond à l'évolution rapide de ces deux paramètres. Lorsque la densité de courant

limite du plateau est atteinte, la surface du disque est entièrement recouverte par $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ($\theta_s = 1$) et la concentration interfaciale de HNO_2 augmente jusqu'à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est 500 fois plus élevée que la concentration de HNO_2 au sein de la solution, ce qui confirme le fait que le caractère autocatalytique du mécanisme est correctement décrit par le modèle.

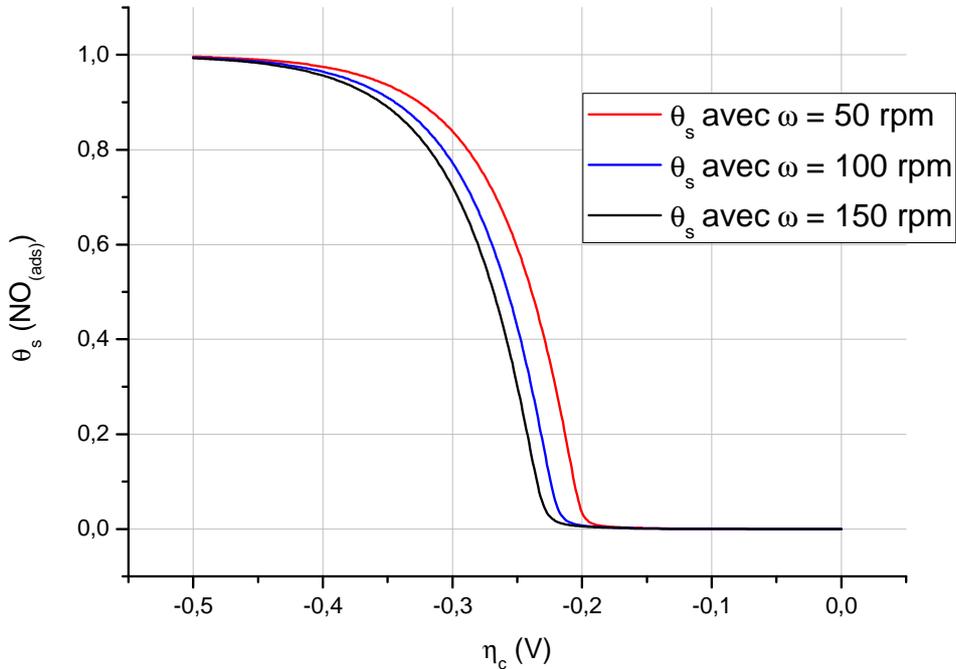


Figure 4.8 : Evolution du taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ θ_s en fonction de la surtension cathodique, selon l'équation 4.27

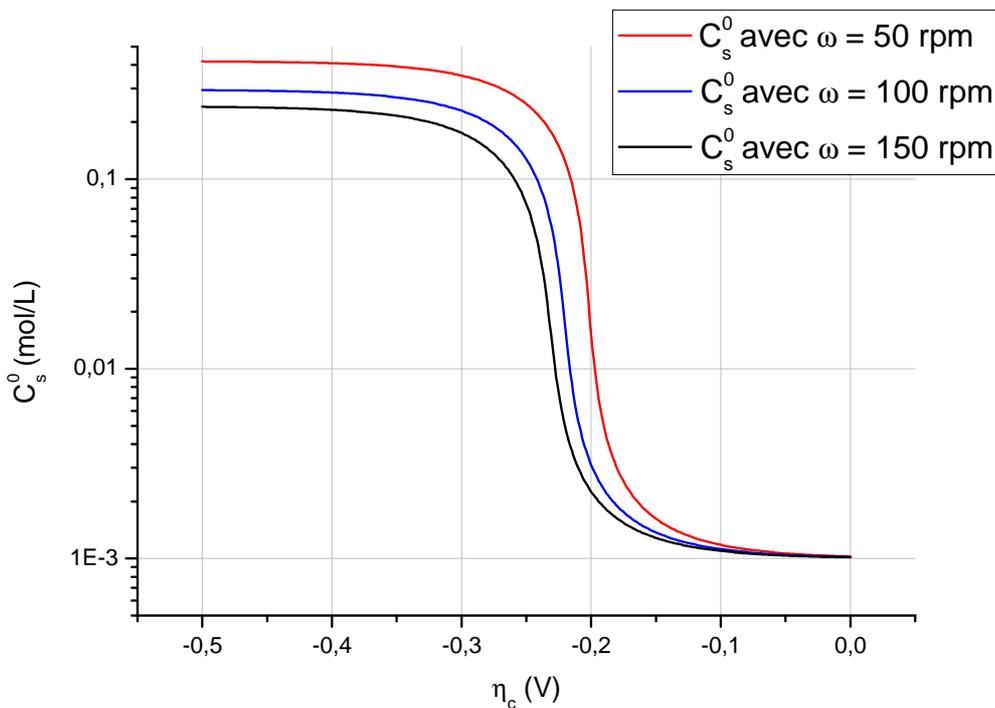
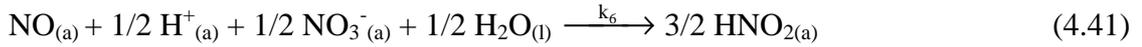
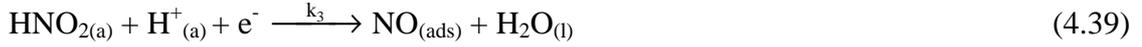


Figure 4.9 : Evolution de la concentration interfaciale stationnaire de HNO_2 C_s^0 en fonction de la surtension cathodique, selon l'équation 4.32

2.2.4. Cas d'une réaction de régénération en phase homogène

Dans ce paragraphe, on suppose que la réaction chimique de régénération de HNO_2 se déroule en phase homogène, c'est-à-dire dans la solution proche de l'électrode. Il est donc nécessaire d'ajouter une étape de désorption de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ et de considérer la diffusion de cette espèce. Le mécanisme de réduction est alors décrit par les réactions 3.13 à 3.16. Pour les raisons évoquées au paragraphe précédent, les réactions sont supposées irréversibles, et la réaction de désorption de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ vers la phase gazeuse n'est pas considérée.



Pour ce mécanisme, les équations de diffusion convectives de NO et HNO_2 doivent être vérifiées. De même que pour le précédent modèle (voir paragraphe 2.2.1 de ce chapitre), on se place dans des conditions stationnaires et on suppose que les concentrations de ces deux espèces sont indépendantes du rayon r et de l'angle φ . On notera $C_1 = [\text{HNO}_{2(\text{a})}]$ et $C_2 = [\text{NO}_{(\text{a})}]$. Cependant, les équations de diffusion convective doivent être modifiées car en un point donné de la solution, $\text{HNO}_{2(\text{a})}$ est produit et $\text{NO}_{(\text{a})}$ est consommé par la réaction chimique homogène 4.41. Cette réaction d'oxydation du monoxyde d'azote par l'acide nitrique serait elle-même le bilan d'une séquence réactionnelle catalytique plus complexe (voir paragraphe 2.4.2.1 du chapitre 1). D'après Carta et Pigford [69], la cinétique de cette séquence serait d'ordre 1 par rapport à HNO_2 et d'ordre 0 par rapport à NO . Toutefois, afin de simplifier la modélisation, seul le bilan 4.41 est pris en compte. L'acide nitreux n'étant pas un des réactifs de cette réaction, on supposera la cinétique d'ordre 0 par rapport à NO .

La vitesse de production de HNO_2 par la réaction chimique est donc :

$$\left(\frac{dC_1}{dt} \right)_{\text{chim.}} = \frac{3}{2} k'_6 \quad (4.42)$$

$$\text{Avec } k'_6 = k_6 \left[a(\text{H}^+) \cdot a(\text{NO}_3^-) \cdot a(\text{H}_2\text{O}) \right]^{1/2}$$

La vitesse de consommation de NO par la réaction chimique est :

$$\left(\frac{dC_2}{dt} \right)_{\text{chim.}} = -k'_6 \quad (4.43)$$

Les équations de diffusion convective pour NO et HNO_2 deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_y \left(\frac{dC_1}{dy} \right) = D_1 \left(\frac{d^2 C_1}{dy^2} \right) + \frac{3}{2} k'_6 \\ v_y \left(\frac{dC_2}{dy} \right) = D_2 \left(\frac{d^2 C_2}{dy^2} \right) - k'_6 \end{array} \right. \quad (4.45)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_y \left(\frac{dC_1}{dy} \right) = D_1 \left(\frac{d^2 C_1}{dy^2} \right) + \frac{3}{2} k'_6 \\ v_y \left(\frac{dC_2}{dy} \right) = D_2 \left(\frac{d^2 C_2}{dy^2} \right) - k'_6 \end{array} \right. \quad (4.46)$$

Avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion de HNO_2 et de NO (mol.cm^{-2}) et v_y la composante normale de la vitesse du fluide (relation 4.3).

Un tel système d'équations ne peut pas être résolu par des moyens analytiques. Les profils de concentration $C_1(y)$ et $C_2(y)$ sont donc calculés de manière numérique, à l'aide du logiciel Mathematica. Cette résolution nécessite d'établir quatre conditions aux limites. Au sein de la solution ($y \rightarrow \infty$), les concentrations de HNO_2 et de NO sont constantes, pour toute valeur de la surtension :

$$C_1(\infty) = 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3} \quad (4.47)$$

$$C_2(\infty) = K \quad (4.48)$$

La valeur de $C_1(\infty)$ est mesurée lors de la préparation de la solution d'acide nitrique (chronoampérométrie : paragraphe 3.1.3 du chapitre 3). Les essais de résolution du système montrent que la densité de courant ne dépend pas de K . Cependant, K doit être fixé à une valeur non nulle afin d'assurer la convergence du calcul. En effet, l'excès de NO libéré par sa désorption vers les phases liquide et gazeuse n'est pas considéré dans ce modèle, et doit alors être pris en compte dans cette constante. On fixe $K = 3.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$, une valeur qui convient pour que l'ensemble des calculs convergent. Les concentrations de HNO_2 et de NO en $y = 0$ à l'état stationnaire (respectivement notées C_1^0 et C_2^0) n'étant pas connues, les deux autres conditions aux limites doivent être déterminées à partir de l'expression des flux de ces espèces à la surface de l'électrode :

$$D_1 \left(\frac{dC_1}{dy} \right)_0 = k_3' \cdot C_1^0 \cdot (1 - \theta) \quad (4.49)$$

$$D_2 \left(\frac{dC_2}{dy} \right)_0 = -k_5 \cdot \beta \cdot \theta \quad (4.50)$$

De plus, l'équation d'évolution de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ à l'état stationnaire conduit à la relation :

$$k_3' \cdot C_1^0 \cdot (1 - \theta_s) = k_5 \cdot \beta \cdot \theta_s \quad (4.51)$$

Le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ peut donc être exprimé selon :

$$\theta_s = \frac{k_3' \cdot C_1^0}{k_3' \cdot C_1^0 + k_5 \cdot \beta} \quad (4.52)$$

En combinant les équations 4.49 et 4.52, on obtient la première condition en $y = 0$:

$$\left(\frac{dC_1}{dy} \right)_0 = \frac{k_3' \cdot k_5 \cdot \beta \cdot C_1^0}{D_1 \cdot (k_3' \cdot C_1^0 + k_5 \cdot \beta)} \quad (4.53)$$

La seconde condition en $y = 0$ est donc, d'après les équations 4.49 à 4.51 :

$$D_1 \left(\frac{dC_1}{dy} \right)_0 + D_2 \left(\frac{dC_2}{dy} \right)_0 = 0 \quad (4.54)$$

Une fois que les profils de concentration $C_1(y)$ et $C_2(y)$ ont été déterminés de manière numérique, le courant stationnaire peut être calculé selon :

$$i_s = -F.S.D_1 \left(\frac{dC_1}{dy} \right)_0 \quad (4.55)$$

Les paramètres d'entrée du modèle dont les valeurs sont connues sont identiques à ceux du modèle hétérogène. Les paramètres d'entrée dont les valeurs ont été ajustées aux mêmes valeurs que précédemment sont :

- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,5$
- La concentration superficielle maximale $\beta = 2.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ [57]
- Les coefficients de diffusion de HNO_2 et NO dont on supposera les valeurs égales, $D_1 = D_2 = 1,81.10^{-5} \text{ mol.cm}^2$
- La constante cinétique standard de la réaction électrochimique $k_3^0 = 0,02 \text{ cm.s}^{-1}$

Enfin, les constantes cinétiques des réactions chimiques ont été ajustées par rapport aux valeurs de densité de courant expérimentales :

- $k_5 = 929,3 \text{ s}^{-1}$
- $k_6' = 1,86.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

La figure 4.10 montre les profils de concentration de HNO_2 et de NO obtenus par résolution du système d'équations avec ces paramètres, pour une vitesse de rotation de disque $\omega = 50 \text{ rpm}$ et une surtension $\eta_c = -0,25 \text{ V}$. Conformément aux hypothèses de ce mécanisme, HNO_2 est produit et NO est consommé en phase aqueuse dans la solution proche de l'électrode. Dans les conditions de la figure 4.10, la réaction chimique se produit dans une couche de réaction d'épaisseur égale à $50 \mu\text{m}$, et les concentrations atteignent leur valeur $C_1(\infty)$ et $C_2(\infty)$ à une distance d'environ $0,2 \text{ cm}$ de l'électrode. On constate que la couche de diffusion est bien plus importante que la couche de réaction : ce phénomène est provoqué par la production massive de HNO_2 en solution. La différence entre la valeur maximale de HNO_2 et $C_1(\infty)$ est alors importante, ce qui entraîne une augmentation de la couche de diffusion.

Le tracé des courbes $i_s = f(\eta_c)$ d'après l'équation 4.55, ainsi que les mesures expérimentales du courant stationnaire par chronoampérométrie (voir paragraphe 3.1.3 du chapitre 3) sont représentés sur la figure 4.11 pour deux vitesses de rotation du disque. Aux faibles surtensions, le modèle homogène ne permet pas de prévoir les variations de la densité de courant, et le modèle hétérogène est mieux adapté. La réaction chimique de régénération de HNO_2 se déroulerait donc à la surface de l'électrode. En revanche, pour des surtensions plus élevées ($|\eta_c| > 0,3 \text{ V}$), le modèle homogène décrit correctement la densité de courant du plateau limite de réduction, contrairement au modèle homogène qui prévoit une unique valeur de densité de courant du plateau, quelle que soit la vitesse de rotation du disque, cette valeur étant éloignée des mesures expérimentales dès que $\omega \geq 100 \text{ rpm}$. Dans ces conditions de forte surtension ($|\eta_c| > 0,3 \text{ V}$) et de vitesse de rotation de disque plus élevée ($\omega \geq 100 \text{ rpm}$), le monoxyde d'azote formé en grande quantité par voie électrochimique serait alors chassé de l'électrode par l'effet de la convection, et réagirait avec le milieu nitrique en phase homogène pour régénérer l'acide nitreux.

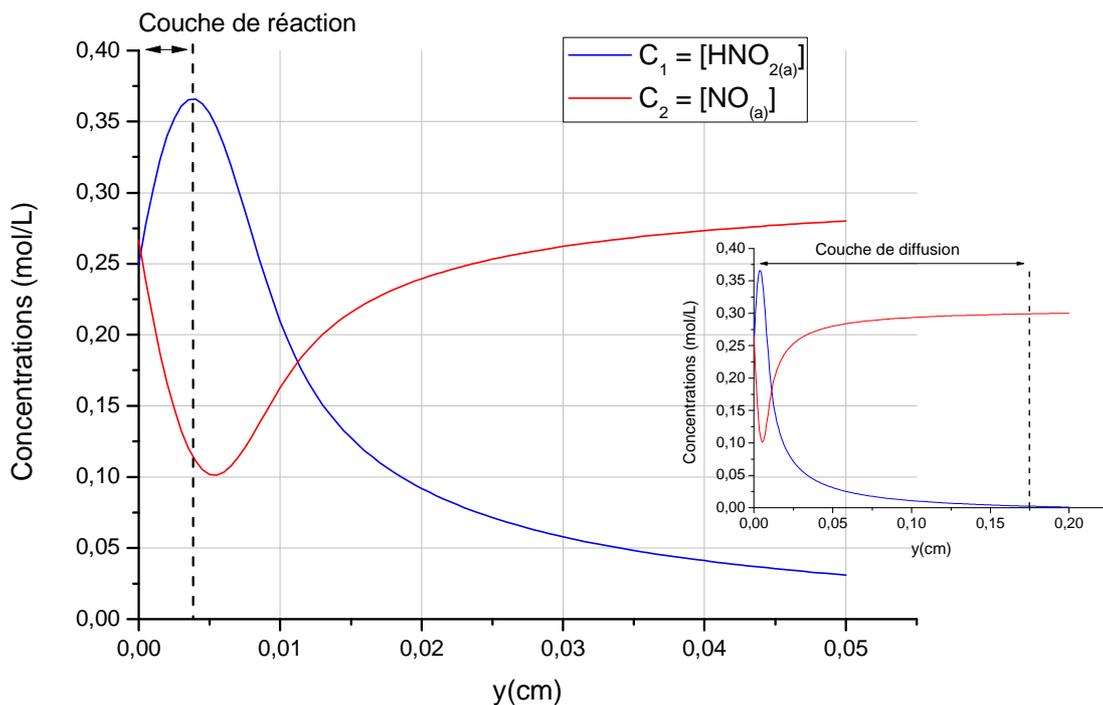


Figure 4.10 : Profils de concentration de HNO_2 et de NO au voisinage de l'électrode ($0 \leq y \leq 0,05$ cm) obtenus par résolution numérique du système d'équations 4.45 et 4.46. En encart : élargissement de l'échelle selon y , tel que $C_1(\infty)$ et $C_2(\infty)$ soient visibles

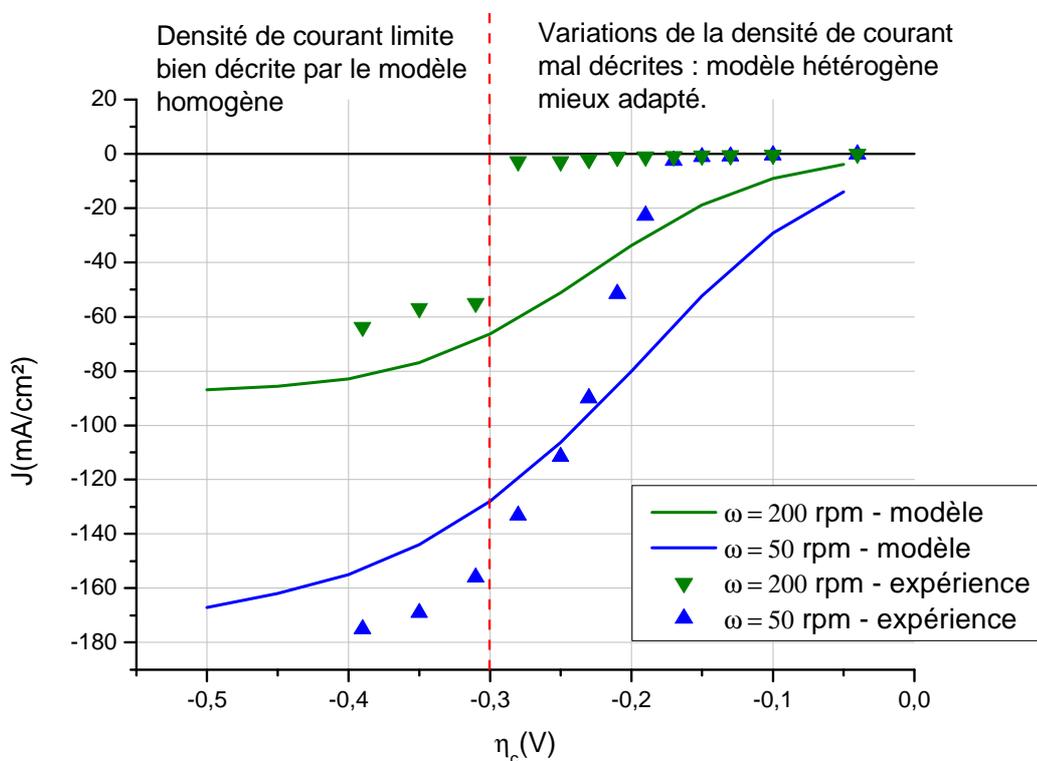


Figure 4.11 : Evolution de la densité de courant stationnaire en fonction de la surtension cathodique et de la vitesse de rotation du disque. Modèle : équation 4.55. Expérience : chronoampérométrie sur disque d'or tournant, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

La figure 4.12 représente les variations de la concentration interfaciale de HNO_2 en fonction de la surtension cathodique, selon les modèles homogène et hétérogène (courbe en pointillés). Si l'on suppose que la réaction chimique se déroule en solution à partir d'une certaine surtension environ égale à 0,3 V, C_1^0 doit suivre le modèle hétérogène pour les surtensions inférieures. L'acide nitreux est alors régénéré à l'électrode et sa concentration interfaciale augmente fortement. En revanche, pour des surtensions supérieures, l'acide nitreux est consommé à l'interface et produit en solution, donc sa concentration interfaciale diminue selon le modèle homogène. Elle est d'autant plus faible que la vitesse de rotation du disque est forte, car la convection chasse cette espèce de l'électrode.

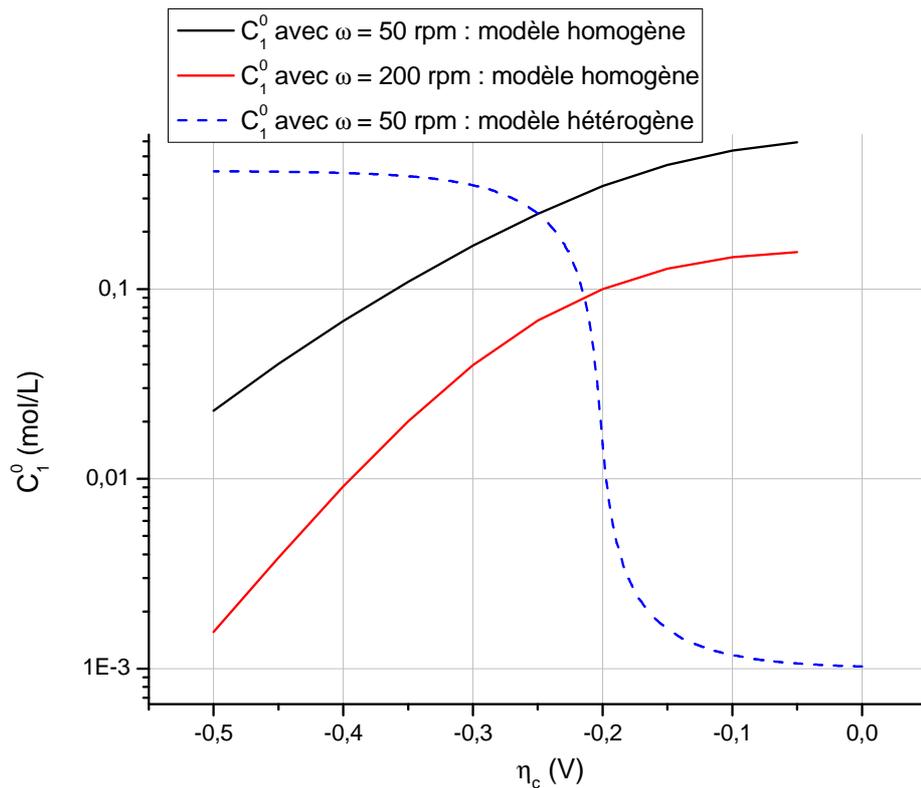


Figure 4.12 : Evolution de la concentration interfaciale stationnaire de HNO_2 C_1^0 en fonction de la surtension cathodique, selon les modèles homogène et hétérogène

La figure 4.13 représente les variations du taux de recouvrement stationnaire de NO en fonction de la surtension cathodique, selon les modèles homogène et hétérogène (courbe en pointillés). Lorsque la surtension est inférieure à 0,3 V, l'évolution de θ_s suit le modèle hétérogène. Pour des surtensions supérieures, une partie du monoxyde d'azote diffuse en solution, donc θ_s est inférieur à la valeur prévue par le modèle hétérogène. On observe également que θ_s diminue lorsque la vitesse de rotation du disque augmente, car dans ces conditions NO est chassé plus rapidement de la surface du disque.

Il est intéressant de remarquer que pour la concentration interfaciale et le taux de recouvrement, les courbes des modèles homogène et hétérogène se coupent à une surtension proche de 0,3 V ($|\eta_c| = 0,25$ V), ce qui confirme que les deux mécanismes se déroulent successivement, avec une transition autour de 0,3 V.

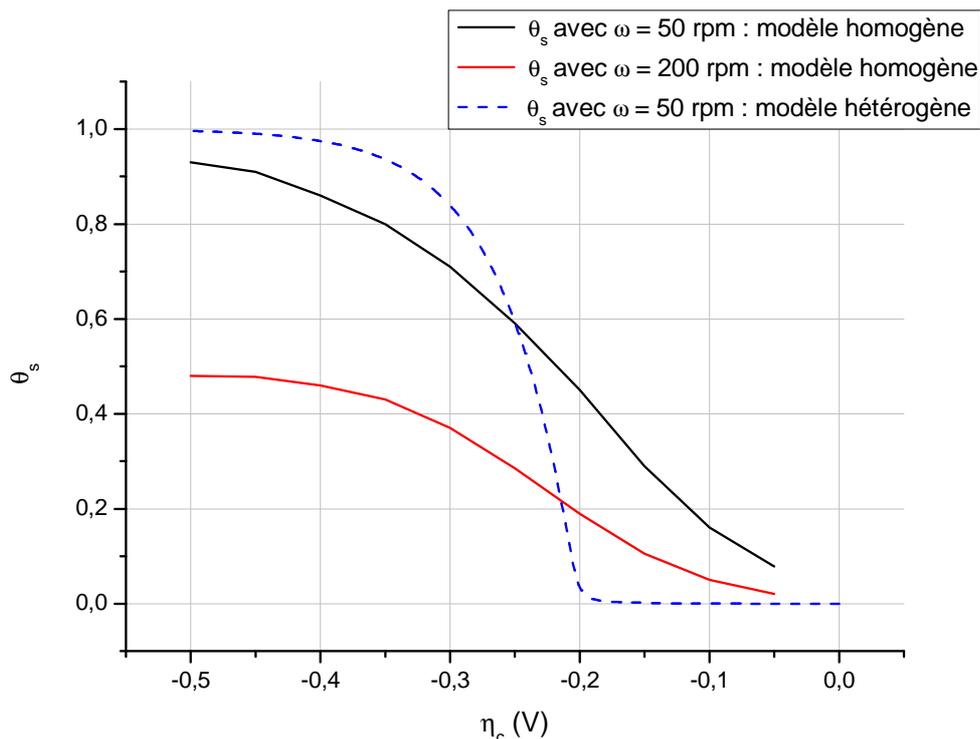


Figure 4.13 : Evolution du taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{(ads)}$ θ_s en fonction de la surtension cathodique, selon les modèles homogène et hétérogène

3. Modélisation de l'impédance

Les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique ont apporté des éléments de réponse pour la recherche du mécanisme de réduction de l'acide nitrique. Il est donc important d'effectuer un traitement théorique de ces essais afin de conforter les mécanismes proposés, notamment l'existence de phénomènes d'adsorption et de diffusion, supposée à partir de l'impédance. Dans le paragraphe suivant, les principales étapes d'une modélisation cinétique par impédance sont décrites de manière succincte, l'ensemble des démonstrations étant détaillée dans de nombreux ouvrages [57, 58, 67].

3.1. Réponse linéaire à une perturbation de faible amplitude

La description du comportement électrochimique d'un système s'effectue à l'aide de deux groupes d'équation : les équations d'évolution et l'équation d'observation qui est habituellement l'équation donnant les variations du courant. Ces équations sont en général non linéaires à cause de la variation exponentielle des constantes de vitesse avec le potentiel, mais peuvent être linéarisées si l'on limite l'amplitude de la perturbation à une valeur suffisamment faible. Si X désigne le paramètre dont on décrit l'évolution avec le temps et le potentiel E est la grandeur sur laquelle on agit pour perturber le système, l'équation d'évolution prend la forme :

$$\frac{dX}{dt} = g(X, E) \quad (4.56)$$

La linéarisation de l'équation d'évolution suppose que l'on considère une valeur stationnaire X_s correspondant à un potentiel stationnaire E_s , soit $g(X_s, E_s) = 0$. Si l'on représente par ΔX et ΔE les variations de X et E autour de X_s et E_s , telles que $E = E_s + \Delta E$ et $X = X_s + \Delta X$, l'équation d'évolution peut s'écrire selon un développement de Taylor [70]. Dans le cas de l'impédance, ΔE est de faible amplitude donc il est possible de négliger les termes d'ordre supérieur à 1. Cette équation se réduit alors à une équation différentielle du premier ordre linéaire à coefficients constants :

$$\frac{d\Delta X}{dt} = \underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_{X_s, E_s}}_{g'_X} \Delta X + \underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{X_s, E_s}}_{g'_E} \Delta E \quad (4.57)$$

On suppose que le signal de perturbation de faible amplitude est de la forme $\Delta E = |\Delta E|. \exp(j\omega t)$, avec ω la pulsation du signal. Après extinction du régime transitoire, la réponse du paramètre X peut également s'écrire sous la forme $\Delta X = |\Delta X|. \exp(j\omega t + \varphi)$, avec φ le déphasage de ΔX par rapport à ΔE . L'équation 4.57 devient alors :

$$\frac{\Delta X}{\Delta E} = \frac{g'_E}{j\omega - g'_X} \quad (4.58)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire dans cette équation, on peut montrer qu'en fonction de ω , $\Delta X/\Delta E$ décrit dans le plan complexe de Nyquist un demi-cercle dont la nature capacitive ou inductive dépend du signe de g'_E (figure 4.14).

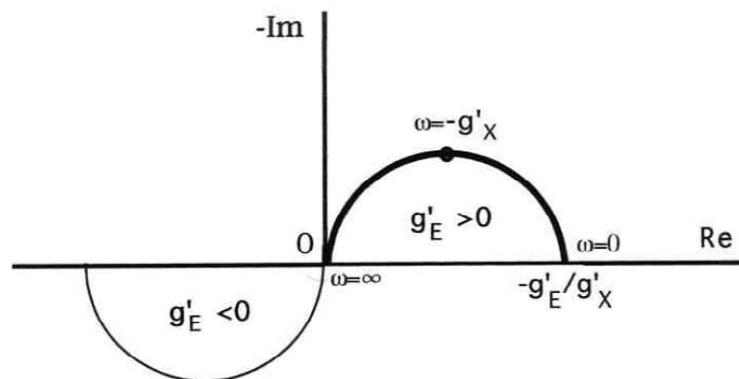


Figure 4.14 : Représentation dans le plan complexe de la variation de $\Delta X/\Delta E$ avec ω [58]

Cette démonstration peut être aisément étendue au cas où plusieurs paramètres cinétiques X interviennent. L'équation d'évolution est alors remplacée par un système d'équations dont le nombre est égal au nombre de paramètres, qui conduit après linéarisation à une équation différentielle linéaire dont l'ordre est égal au nombre de paramètres.

La deuxième étape du calcul consiste à écrire l'équation d'observation du système. En général, on utilise comme grandeur observable le courant électrochimique qui traverse l'interface. La relation reliant la valeur instantanée de ce courant i aux valeurs instantanées de E et de X peut s'écrire :

$$i = f(E, X) \quad (4.59)$$

L'expression de l'impédance en (E_s, X_s) s'obtient à partir de la différenciation de l'équation d'observation 4.59, en négligeant les termes d'ordre supérieur en ΔE et ΔX :

$$\Delta i = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{X_s, E_s} \Delta E + \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{X_s, E_s} \Delta X \quad (4.60)$$

On aboutit ainsi, en divisant chaque membre par ΔE à l'expression de l'admittance :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{X_s, E_s} + \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{X_s, E_s} \frac{\Delta X}{\Delta E} \quad (4.61)$$

L'impédance Z_F est dite impédance faradique car elle trouve son origine dans les processus directement ou indirectement liés au transfert de charge à l'interface. La contribution du transfert de charge à l'impédance se traduit par un terme résistif indépendant de la fréquence : la résistance de transfert de charge R_t .

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{X_s, E_s} \quad (4.62)$$

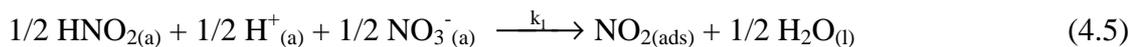
Le terme de droite dans l'expression 4.61 représente les variations du courant induites par les variations des paramètres cinétiques. Elles ont été calculées à l'aide de l'équation d'évolution de X (équation 4.58), et sont à l'origine des déphasages donc des variations de l'impédance avec la fréquence.

Il est important de noter que la même expression analytique de Z_F peut donner naissance, selon les valeurs des paramètres cinétiques, à différents comportements. En particulier, le caractère inductif ou capacitif n'est pas spécifique d'une expression de Z_F . Il s'ensuit que l'étude d'un mécanisme électrochimique par une technique d'impédance ne peut en aucun cas se limiter à une seule mesure, mais doit prendre en compte l'influence de paramètres tels que le potentiel de polarisation ou la vitesse de rotation de l'électrode.

3.2. La première vague de réduction : $0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$

3.2.1. Théorie

De même que dans le paragraphe 2 de ce chapitre, on suppose que le mécanisme de réduction est décrit par les réactions hétérogènes 4.5 et 4.6 :



Le paramètre cinétique dont l'évolution régit l'impédance est la concentration de l'intermédiaire $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ en phase adsorbée, égale au produit $\beta \cdot \theta$. L'équation d'évolution de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ peut s'écrire :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1'(1-\theta) - k_2'\beta\theta \quad (4.63)$$

Avec k_1' et k_2' les constantes cinétiques apparentes des réactions 4.5 et 4.6, définies au paragraphe 2.2.1 de ce chapitre.

Cette équation est linéarisée selon la méthode décrite au paragraphe précédent :

$$\beta \frac{d\Delta\theta}{dt} = -k_2'.b_2.\beta.\theta_s.\Delta E - (k_1' + k_2'.\beta)\Delta\theta \quad (4.64)$$

Dans cette expression, la valeur de la constante k_2' est prise au potentiel E_s . Le paramètre θ_s est le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ donné par la relation 4.12. Le paramètre b_2 est défini selon :

$$b_2 = \frac{-\alpha.F}{R.T} \quad (4.65)$$

La solution de cette équation pour une perturbation sinusoïdale $\Delta E = |\Delta E|. \exp(j\omega t)$ centrée sur E_s s'écrit :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{-k_2'.b_2.\beta.\theta_s}{\beta.j.\omega + k_1' + k_2'.\beta} \quad (4.66)$$

Pour des fréquences très supérieures aux constantes de vitesse, la cinétique des variations de θ , fixée par son équation d'évolution, ne lui permet plus de suivre les sollicitations de E ($\Delta\theta/\Delta E \rightarrow 0$). On dit que le recouvrement est gelé pour ces hautes fréquences.

Le taux de recouvrement n'étant pas mesurable directement, la grandeur observable est le courant électrochimique i , donné par la relation 4.13. La différenciation de cette relation en $\theta = \theta_s$ et $E = E_s$ s'écrit :

$$\Delta i = -F.S(k_2'.b_2.\beta.\theta_s.\Delta E + k_2'.\beta.\Delta\theta) \quad (4.67)$$

En divisant l'équation 4.67 par ΔE , on obtient l'expression de l'impédance faradique Z_F :

$$\frac{1}{Z_F} = -F.S \left(k_2'.b_2.\beta.\theta_s + k_2'.\beta. \frac{\Delta\theta}{\Delta E} \right) \quad (4.68)$$

En substituant $\Delta\theta/\Delta E$ par sa valeur (relation 4.66), et en ajoutant l'impédance capacitive en parallèle de l'impédance faradique (avec C_{dl} la capacité de double couche), on obtient l'expression globale de l'impédance Z :

$$\frac{1}{Z} = j.C_{dl}.\omega - F.S \left[k_2'.b_2.\beta.\theta_s - \frac{(k_2'.\beta)^2.b_2.\theta_s}{\beta.j.\omega + k_1' + k_2'.\beta} \right] \quad (4.69)$$

3.2.2. Résultats et discussion

L'expression de l'impédance étant maintenant connue, son tracé peut être comparé aux mesures expérimentales (paragraphe 5 du chapitre 3). La représentation dans le plan de Nyquist est utile pour l'attribution des boucles capacitives ou inductives aux différents phénomènes susceptibles d'intervenir à l'interface. Cependant, elle ne permet pas de discuter pleinement un modèle d'impédance car les diagrammes théoriques et expérimentaux pourraient être décalés en fréquence, bien que la représentation selon Nyquist semble satisfaisante. C'est pourquoi on tracera également l'impédance dans des diagrammes de Bode, représentant le module ou la phase de l'impédance en fonction de la fréquence. Le tracé de l'impédance selon l'expression 4.69, ainsi que l'impédance expérimentale mesurée pour une polarisation $E = 1 \text{ V/ENH}$ correspondant à la première zone de potentiels (soit $|\eta_c| = 90 \text{ mV}$), sont représentés sur la figure 4.15.

Les paramètres du modèle sont identiques à ceux utilisés pour l'état stationnaire :

- Le Faraday $F = 96500 \text{ C}$
- La surface du disque $S = 0,196 \text{ cm}^2$
- La constante des gaz $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- La température $T = 313 \text{ K}$
- L'activité de H^+ $a(\text{H}^+) = 5,27.10^{-3}$ pour une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} : donnée issue de la simulation thermodynamique du chapitre 2
- La constante cinétique apparente $k_1' = 1,01.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
- La constante de vitesse standard $k_2^0 = 0,19 \text{ cm.s}^{-1}$
- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,95$
- La concentration superficielle maximale $\beta = 5,41.10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$
- La capacité de double couche $C_{dl} = 8,91 \mu\text{F}$

Les deux boucles capacitives observées expérimentalement sont décrites de manière satisfaisante par le modèle. En particulier, les diagrammes de Bode montrent que les fréquences caractéristiques théoriques et expérimentales de ces boucles sont proches. L'hypothèse d'un mécanisme électrochimique composé d'un transfert de charge avec intermédiaire adsorbé est donc justifiée par ces résultats. Néanmoins, il faut préciser que les espèces chimiques mises en jeu dans ce mécanisme n'ont pas été détectées expérimentalement. Bien que cette séquence réactionnelle soit très probable compte tenu de la littérature, des espèces prédominantes identifiées par la simulation thermodynamique du chapitre 2 et des résultats de ce modèle, l'hypothèse d'une séquence similaire faisant intervenir d'autres espèces ne peut pas être rejetée.

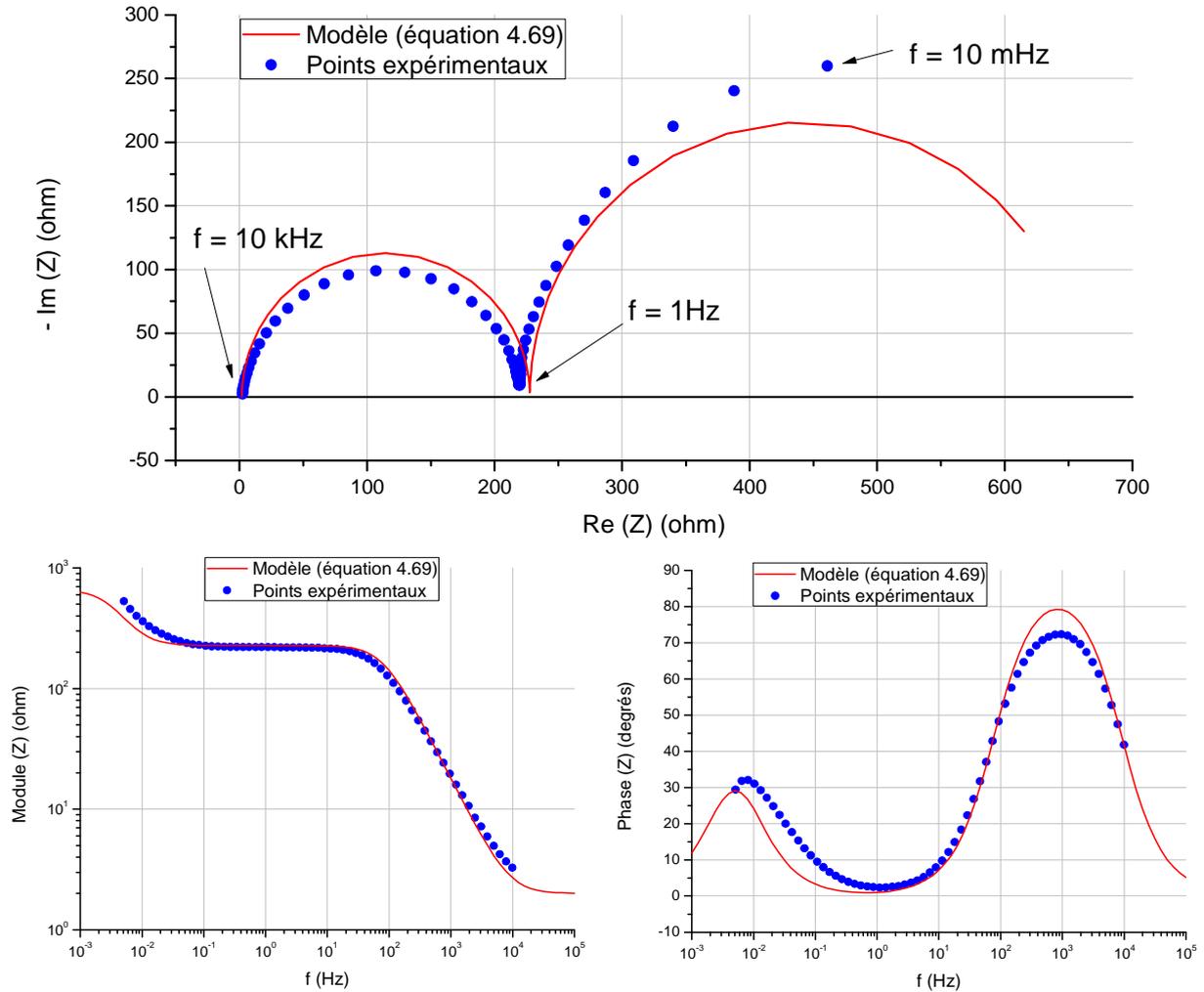
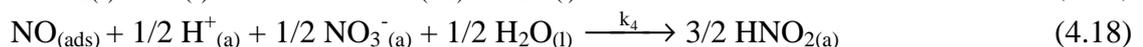
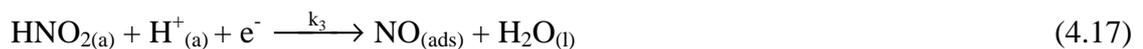


Figure 4.15 : Représentation de l'impédance pour une polarisation correspondant à la première zone de potentiels. Modèle : équation 4.69. Expérience : Impédance sur disque d'or tournant à 50 rpm, $E = 1 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 10 \text{ mV}$, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} , $T = 40^\circ\text{C}$

3.3. La deuxième vague de réduction : $0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,9 \text{ V}$

3.3.1. Théorie

Dans ce domaine de potentiels, on suppose que le mécanisme de réduction est décrit par les réactions hétérogènes 4.17 et 4.18 (voir paragraphe 2 de ce chapitre) :



Le mécanisme comprenant une réaction de régénération de HNO_2 en phase homogène ne sera pas étudié par impédance. En effet, ce mécanisme interviendrait à des surtensions supérieures à $0,3 \text{ V}$, où le fort dégagement gazeux à la surface du disque perturbe fortement la stationnarité du courant, rendant les essais d'impédance peu exploitables.

Les deux paramètres dont l'évolution régit l'impédance sont la concentration superficielle de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ en phase adsorbée $\beta.\theta$, ainsi que le concentration interfaciale de HNO_2 C^0 . L'équation d'évolution de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ peut s'écrire :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k'_3.C^0.(1-\theta) - k'_4.\beta.\theta \quad (4.70)$$

Avec k'_3 et k'_4 les constantes cinétiques apparentes des deux réactions considérées.

L'expression du flux de HNO_2 à la surface du disque permet d'obtenir l'équation d'évolution de C^0 :

$$-D \left(\frac{dC}{dy} \right)_0 = \frac{3}{2}.k'_4.\beta.\theta - k'_3.C^0.(1-\theta) \quad (4.28)$$

La différenciation de ces expressions au point stationnaire (E_s, θ_s, C_s^0) permet de linéariser les équations d'évolution :

$$\beta \frac{d\Delta\theta}{dt} = k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s).\Delta E - (k'_3.C_s^0 + k'_4.\beta).\Delta\theta + k'_3.(1-\theta_s).\Delta C^0 \quad (4.71)$$

$$D \left(\frac{d\Delta C}{dy} \right)_0 = k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s).\Delta E - \left(k'_3.C_s^0 + \frac{3}{2}.k'_4.\beta \right).\Delta\theta + k'_3.(1-\theta_s).\Delta C^0 \quad (4.72)$$

L'équation 4.72 introduit un nouveau paramètre inconnu : la dérivée de ΔC par rapport à y , calculée en $y = 0$. Ce paramètre peut être exprimé en fonction de ΔC^0 à l'aide de l'équation de la diffusion convective. On suppose que le profil de concentration de HNO_2 est linéaire et décroissant dans l'épaisseur δ de la couche de diffusion, selon la relation 4.22. Si l'on se place dans la couche de diffusion, le terme convectif peut être négligé et l'équation de diffusion convective pour HNO_2 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (4.73)$$

En supposant qu'une faible perturbation $\Delta E = |\Delta E|. \exp(j\omega t)$ est appliquée au système, l'équation 4.73 peut être différenciée :

$$j.\omega.\Delta C = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial y^2} \quad (4.74)$$

La solution générale de cette équation différentielle est de type :

$$\Delta C = M.\exp\left(y.\sqrt{\frac{j.\omega}{D}}\right) + N.\exp\left(-y.\sqrt{\frac{j.\omega}{D}}\right) \quad (4.75)$$

Les constantes d'intégration M et N résultent des conditions aux limites et dépendent de l'hypothèse sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

Lorsque $y = \delta$, la concentration de HNO_2 est constante dans le temps, $\Delta C = 0$, soit :

$$M = -N \cdot \exp\left(-2\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \quad (4.76)$$

L'équation 4.75 devient alors :

$$\Delta C = -N \cdot \left\{ \exp\left[(y-2\delta) \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right] - \exp\left(-y \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \right\} \quad (4.77)$$

Soit :

$$\Delta C = -2N \cdot \exp\left(-\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \cdot \text{sh}\left[(y-\delta) \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right] \quad (4.78)$$

Cette équation, prise en $y = 0$, donne l'expression de ΔC^0 à la surface du disque :

$$\Delta C^0 = -2N \cdot \exp\left(-\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \cdot \text{sh}\left(-\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \quad (4.79)$$

La dérivée de l'équation 4.77, prise en $y = 0$ permet d'obtenir la relation suivante :

$$\left(\frac{d\Delta C}{dy}\right)_0 = -2N \cdot \exp\left(-\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \cdot \text{ch}\left(-\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \quad (4.80)$$

Le rapport entre les équations 4.79 et 4.80 aboutit à l'expression désirée :

$$\frac{\Delta C^0}{\left(\frac{d\Delta C}{dy}\right)_0} = \frac{-\text{th}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}} \quad (4.81)$$

Dans cette expression, le membre de droite est noté W_a car il s'agit d'une impédance de diffusion, ou impédance de Warburg. On peut alors la combiner avec la relation 4.72 afin de réduire le nombre d'inconnus :

$$\frac{-D}{W_a} \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} = k'_3 \cdot b_3 \cdot C_s^0 \cdot (1-\theta_s) - \left(k'_3 \cdot C_s^0 + \frac{3}{2} \cdot k'_4 \cdot \beta\right) \cdot \frac{\Delta \theta}{\Delta E} + k'_3 \cdot (1-\theta_s) \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \quad (4.82)$$

$$\iff \left(k'_3 \cdot C_s^0 + \frac{3}{2} \cdot k'_4 \cdot \beta\right) \cdot \frac{\Delta \theta}{\Delta E} = k'_3 \cdot b_3 \cdot C_s^0 \cdot (1-\theta_s) + \left[\frac{D}{W_a} + k'_3 \cdot (1-\theta_s)\right] \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \quad (4.83)$$

De même, la solution de l'équation d'évolution de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ (équation 4.71) pour une perturbation de faible amplitude est :

$$(\beta.j.\omega + k'_3.C_s^0 + k'_4.\beta) \frac{\Delta\theta}{\Delta E} = k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s) + k'_3.(1-\theta_s) \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \quad (4.84)$$

Afin d'alléger le calcul, les équations 4.83 et 4.84 peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta E} = B + \left[\frac{D}{W_a} + G \right] \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \\ (\beta.j.\omega + H) \frac{\Delta\theta}{\Delta E} = B + G \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \end{array} \right. \quad (4.85)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta E} = B + \left[\frac{D}{W_a} + G \right] \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \\ (\beta.j.\omega + H) \frac{\Delta\theta}{\Delta E} = B + G \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \end{array} \right. \quad (4.86)$$

$$\text{Avec : } A = k'_3.C_s^0 + \frac{3}{2}.k'_4.\beta$$

$$B = k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s)$$

$$G = k'_3.(1-\theta_s)$$

$$H = k'_3.C_s^0 + k'_4.\beta$$

Les relations 4.85 et 4.86 forment un système de deux équations à deux inconnues ($\Delta\theta/\Delta E$ et $\Delta C^0/\Delta E$) qui peut aisément être résolu :

$$\frac{\Delta C^0}{\Delta E} = \frac{B.[A - (\beta.j.\omega + H)]}{\left(\frac{D}{W_a} + G \right) (\beta.j.\omega + H) - A.G} \quad (4.87)$$

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{1}{A} \left[B + \left(\frac{D}{W_a} + G \right) \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \right] \quad (4.88)$$

Les solutions des équations d'évolution étant connues, on peut maintenant écrire l'équation d'observation, qui porte sur le courant électrochimique i :

$$i = -F.S.k'_3.C^0.(1-\theta) \quad (4.89)$$

La différenciation de cette équation permet de la linéariser :

$$\Delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_s, \theta_s, C_s^0} \Delta E + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_{E_s, \theta_s, C_s^0} \Delta \theta + \left(\frac{\partial i}{\partial C^0} \right)_{E_s, \theta_s, C_s^0} \Delta C^0 \quad (4.90)$$

Soit :

$$\Delta i = -F.S.(k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s).\Delta E - k'_3.C_s^0.\Delta\theta + k'_3.(1-\theta_s).\Delta C^0) \quad (4.91)$$

En divisant cette équation par ΔE , on obtient l'expression de l'impédance faradique :

$$\frac{1}{Z_F} = -F.S. \left[k'_3.b_3.C_s^0.(1-\theta_s) - k'_3.C_s^0 \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta E} + k'_3.(1-\theta_s) \cdot \frac{\Delta C^0}{\Delta E} \right] \quad (4.92)$$

Dans cette expression, les rapports $\Delta\theta/\Delta E$ et $\Delta C^0/\Delta E$ sont donnés par les équations 4.88 et 4.87, et les valeurs stationnaires θ_s et C_s^0 sont issues de l'étude du courant stationnaire (paragraphe 2.2 de ce chapitre). L'impédance globale du système est obtenue en ajoutant une capacité de double couche d'impédance $1/(j.C_{dl}.\omega)$ en parallèle de Z_F . Il est également nécessaire d'ajouter en série de cette impédance globale la résistance de l'électrolyte, si celle-ci n'est pas négligeable.

3.3.2. Résultats et discussion

Les essais d'impédance réalisés dans la deuxième zone de potentiels (paragraphe 5 du chapitre 3) se sont révélés délicats à effectuer en raison de bulles de NO qui se forment à la surface du disque pouvant ainsi entraîner une chute de la densité de courant. Dans ce cas, l'état stationnaire n'est jamais atteint et les mesures d'impédance ne sont pas exploitables. D'autres essais ont été effectués dans les mêmes conditions, mais à une polarisation correspondant au début de la deuxième zone : $E = 880$ mV/ENH. La quantité de bulles de NO est alors faible et le courant atteint rapidement une valeur stationnaire. Au cours de ces essais, l'influence de la vitesse de rotation du disque a également été étudiée, et les résultats obtenus ont été comparés à l'impédance théorique calculée au paragraphe précédent (équation 4.92). Les paramètres suivants du modèle sont identiques à ceux utilisés pour l'état stationnaire :

- Le Faraday $F = 96500$ C
- La surface du disque $S = 0,196$ cm²
- La viscosité cinématique de la solution $\nu = 7,4.10^{-3}$ cm².s⁻¹ : valeur adaptée de Charlot [68] pour une solution de HNO₃ 4 mol.L⁻¹
- La constante des gaz $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹
- La température $T = 313$ K
- La concentration de HNO₂ au sein de la solution $C^* = 10^{-6}$ mol.cm⁻³
- Les activités de H⁺ et de NO₃⁻ $a(H^+) = a(NO_3^-) = 5,27.10^{-3}$, et l'activité de l'eau $a(H_2O) = 0,816$: données issues de la simulation thermodynamique du chapitre 2 pour une solution de HNO₃ 4 mol.L⁻¹
- Le coefficient de diffusion de HNO₂ : $D = 1,81.10^{-5}$ cm².s⁻¹

Les mesures effectuées dans cette zone de potentiels sont très sensibles à la vitesse de rotation de l'électrode et à de faibles modifications de la composition de l'électrolyte. Ces aléas expérimentaux nous obligent à modifier certains paramètres cinétiques dans le modèle par rapport à l'étude en régime stationnaire, afin d'ajuster correctement les diagrammes expérimentaux.

Le tracé de l'impédance selon l'expression 4.92, ainsi que l'impédance expérimentale mesurée pour une vitesse de rotation du disque égale à 50 rpm sont représentés sur la figure 4.16. Les paramètres utilisés sont indiqués ci-dessous, et les valeurs notées entre parenthèses sont celles de l'étude en régime stationnaire :

- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,58$ (0,5)
- La concentration superficielle maximale $\beta = 4,29.10^{-9}$ (2.10^{-9}) mol.cm⁻²
- La constante de vitesse standard $k_3^0 = 0,027$ (0,02) cm.s⁻¹
- La constante de vitesse de la réaction chimique $k_4' = 38$ (929) s⁻¹
- La capacité de double couche $C_{dl} = 13,1$ μ F
- La résistance de l'électrolyte $R_e = 2,8$ ohm

- Le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ $\theta_s = 0,13$ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)
- La concentration interfaciale stationnaire de HNO_2 $C_s^0 = 2,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)

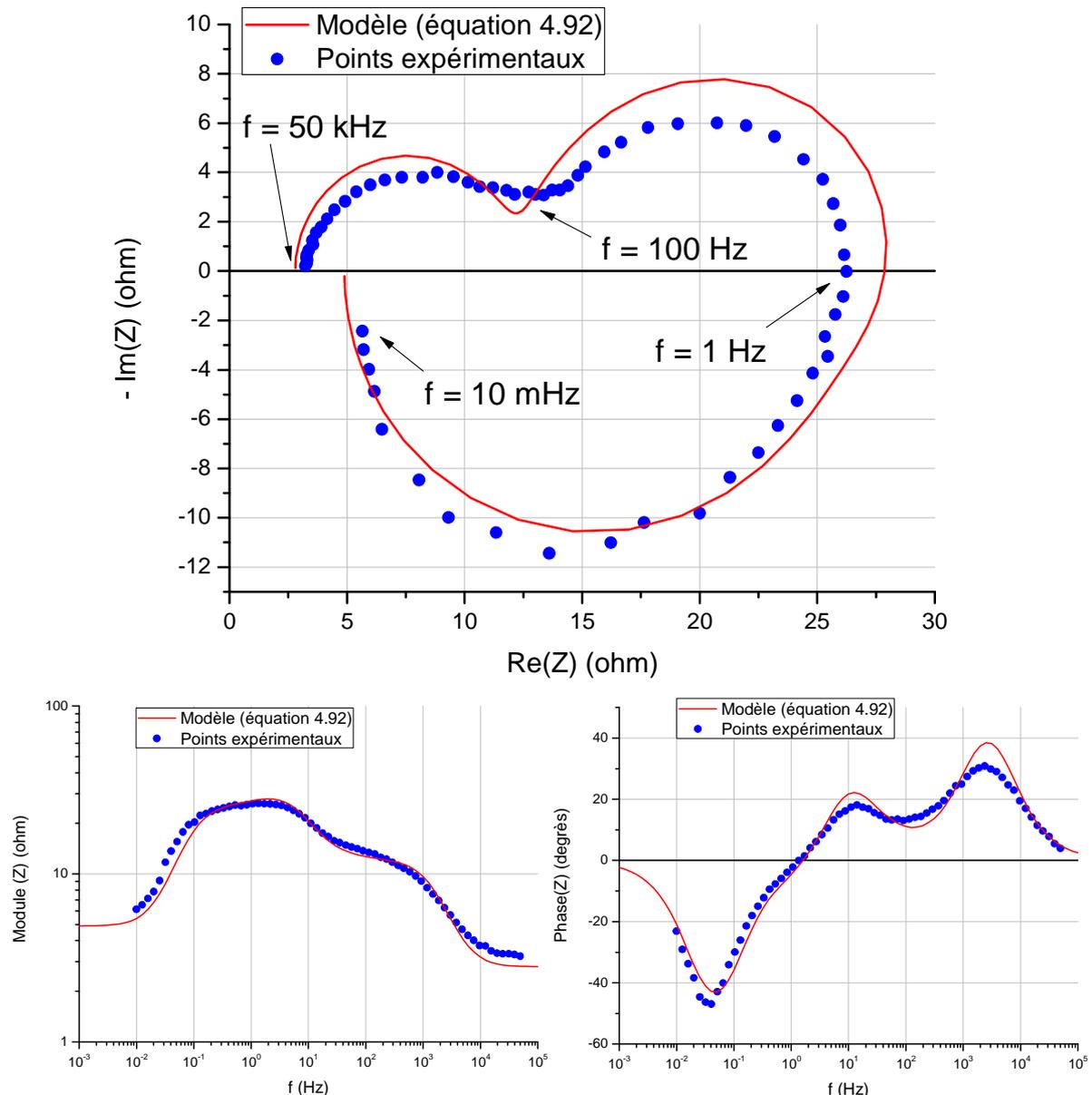


Figure 4.16 : Représentation de l'impédance pour une polarisation correspondant à la deuxième zone de potentiels. Modèle : équation 4.92. Expérience : Impédance sur disque d'or tournant à 50 rpm, $E = 0,88 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, solution de $\text{HNO}_3 4 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaNO}_2 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Le tracé de l'impédance selon l'expression 4.92, ainsi que l'impédance expérimentale mesurée pour une vitesse de rotation du disque égale à 60 rpm sont représentés sur la figure 4.17. Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,5$ (0,5)
- La concentration superficielle maximale $\beta = 1,25 \cdot 10^{-9} (2 \cdot 10^{-9}) \text{ mol.cm}^{-2}$

- La constante de vitesse standard $k_3^0 = 0,028 (0,02) \text{ cm.s}^{-1}$
- La constante de vitesse de la réaction chimique $k_4' = 28 (929) \text{ s}^{-1}$
- La capacité de double couche $C_{dl} = 15 \mu\text{F}$
- La résistance de l'électrolyte $R_e = 2,8 \text{ ohm}$
- Le taux de recouvrement stationnaire de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ $\theta_s = 0,015$ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)
- La concentration interfaciale stationnaire de HNO_2 $C_s^0 = 4,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)

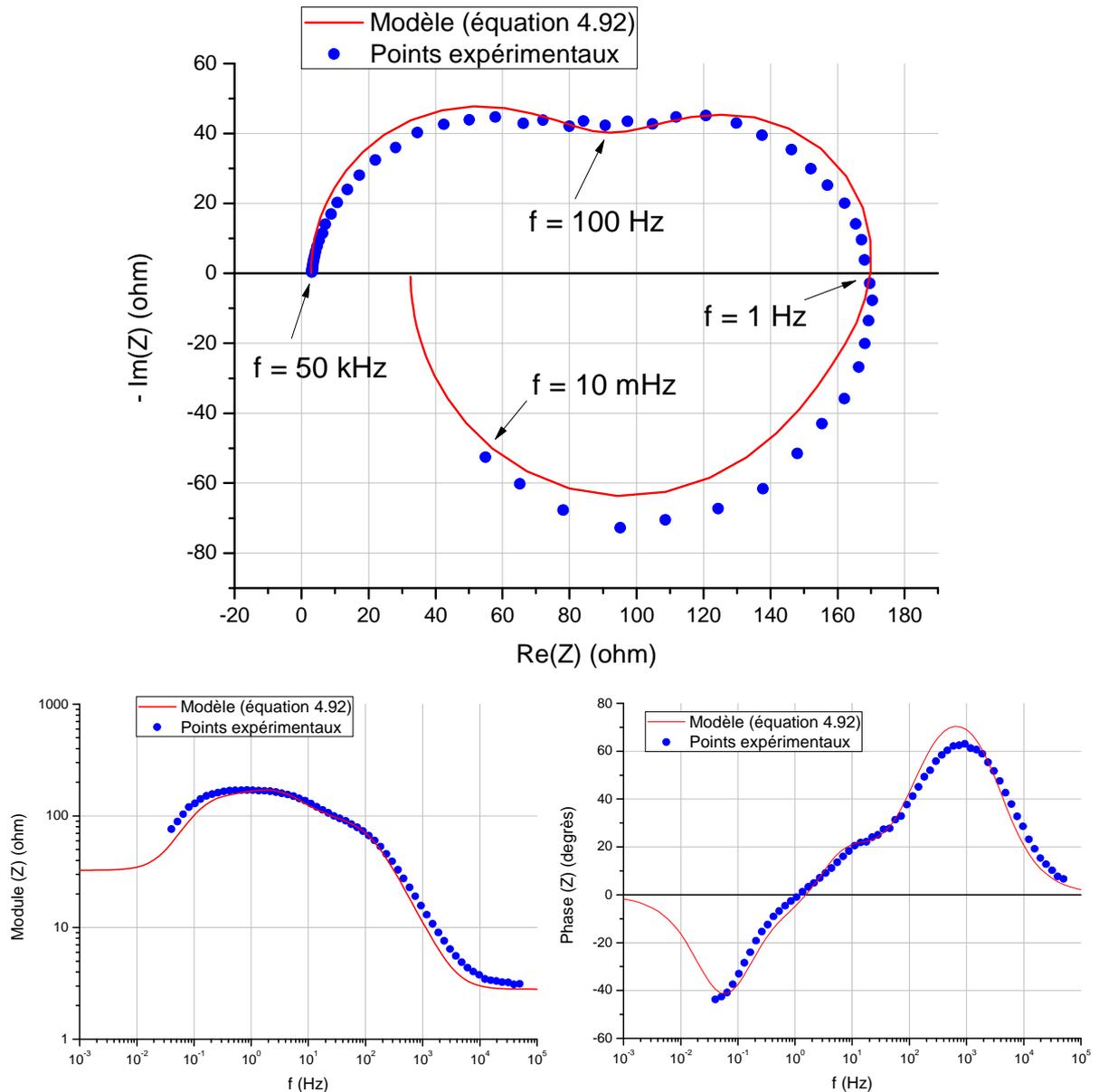


Figure 4.16 : Représentation de l'impédance pour une polarisation correspondant à la deuxième zone de potentiels. Modèle : équation 4.92. Expérience : Impédance sur disque d'or tournant à 60 rpm, $E = 0,88 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, solution de $\text{HNO}_3 4 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaNO}_2 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Le tracé de l'impédance selon l'expression 4.92, ainsi que l'impédance expérimentale mesurée pour une vitesse de rotation du disque égale à 100 rpm sont représentés sur la figure 4.18. Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,46$ (0,5)
- La concentration superficielle maximale $\beta = 9,48 \cdot 10^{-10}$ ($2 \cdot 10^{-9}$) mol.cm⁻²
- La constante de vitesse standard $k_3^0 = 0,063$ (0,02) cm.s⁻¹
- La constante de vitesse de la réaction chimique $k_4' = 11$ (929) s⁻¹
- La capacité de double couche $C_{dl} = 20$ μ F
- La résistance de l'électrolyte $R_e = 2,8$ ohm
- Le taux de recouvrement stationnaire de NO_(ads) $\theta_s = 0,01$ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)
- La concentration interfaciale stationnaire de HNO₂ $C_s^0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ mol.cm⁻³ (résultat issu de l'étude en régime stationnaire)

Les deux boucles capacitives et la boucle inductive observées expérimentalement sont décrites de manière satisfaisante par le modèle. En particulier, les diagrammes de Bode montrent que les fréquences caractéristiques théoriques et expérimentales de ces boucles sont proches. De même que pour l'étude en régime stationnaire, l'influence de la vitesse de rotation du disque est correctement décrite par le modèle. Ainsi, l'augmentation de ce paramètre entraîne une modification de l'allure de la boucle de diffusion, qui est alors moins bien séparée de la boucle de transfert de charge. On observe également une augmentation de la résistance de transfert de charge et de la résistance de polarisation, liée à la chute du courant stationnaire.

Dans cette étude, les paramètres inconnus (car absents de la littérature) α , β , k_3^0 et k_4' ont été ajustés à des valeurs différentes de celles utilisées pour l'étude en régime stationnaire. On constate que le coefficient de transfert α et le taux de recouvrement maximal β sont très proches pour l'état stationnaire et l'impédance. En revanche, les valeurs des constantes cinétiques sont plus éloignées, notamment celle de la réaction chimique, qui est environ 20 fois plus faible dans le cas de l'impédance. Cette différence pourrait être liée au fait que seules les plus faibles surtensions de la deuxième zone ont été considérées pour l'ajustement de l'impédance, alors qu'il s'agissait du domaine de potentiels complet pour l'ajustement du courant stationnaire. Néanmoins, ces constantes cinétiques restent du même ordre de grandeur, et indiquent que le système électrochimique et la réaction chimique sont rapides.

Dans cette gamme de potentiels correspondant au début de la deuxième zone, le mécanisme hétérogène proposé est donc fortement appuyé par le modèle d'impédance. Ces résultats montrent notamment que l'hypothèse d'une réaction de transfert de charge avec intermédiaire adsorbée, suivie d'une réaction chimique hétérogène régénérant HNO₂ qui diffuse vers la solution semble correcte. De plus, les espèces mises en jeu ont été détectées expérimentalement et les paramètres cinétiques utilisés sont proches de ceux mesurés au cours de l'étude en régime stationnaire, ce qui confirme la nature des réactifs et des produits de cette séquence.

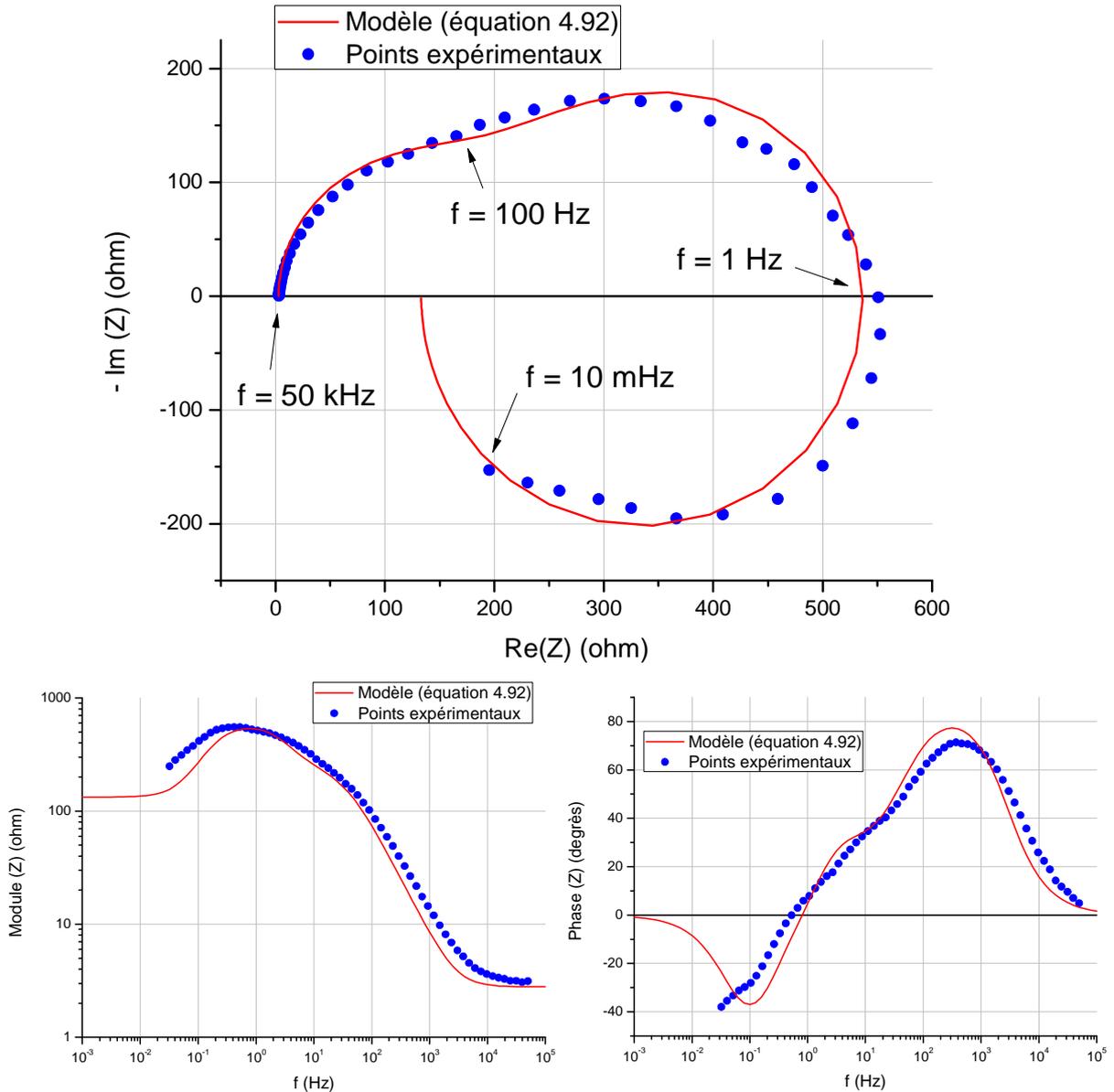


Figure 4.17 : Représentation de l'impédance pour une polarisation correspondant à la deuxième zone de potentiels. Modèle : équation 4.92. Expérience : Impédance sur disque d'or tournant à 100 rpm, $E = 0,88 \text{ V/ENH}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, solution de $\text{HNO}_3 4 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaNO}_2 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

4. Synthèse

Dans ce chapitre, les séquences réactionnelles suggérées au chapitre 3 pour les deux premières zones de potentiels ont été modélisées. Dans un premier temps, une étude en régime stationnaire a permis de déterminer l'évolution du courant stationnaire et de différents paramètres tels que le taux de recouvrement ou la concentration interfaciale d'une espèce, en fonction de la surtension cathodique. Cette étude a notamment permis de différencier deux nouvelles zones de potentiels au sein de la deuxième zone, se distinguant par le lieu de régénération de HNO_2 . Ensuite, la modélisation de l'impédance a permis de confirmer l'étude en régime stationnaire, ainsi que les réactions proposées.

Dans la première zone de potentiels, la modélisation cinétique des réactions hétérogènes 4.5 et 4.6 permet de prévoir de manière satisfaisante la densité de courant stationnaire et l'impédance. L'hypothèse d'un mécanisme comprenant un transfert de charge avec intermédiaire adsorbé est donc confirmée. Cependant, les espèces mises en jeu n'ont pas été détectées expérimentalement mais leur intervention est très probable compte tenu de la littérature et de la simulation thermodynamique (chapitre 2). Une séquence réactionnelle similaire, voire plus complexe (par exemple avec plusieurs intermédiaires adsorbés) n'est donc pas à exclure.

Dans la deuxième zone de potentiels, la modélisation cinétique montre que la réaction de régénération de HNO_2 peut se dérouler en phase hétérogène ou en phase homogène selon la surtension cathodique et la vitesse de rotation du disque. Ainsi, pour les faibles vitesses de rotation ($\omega < 100$ rpm), le mécanisme hétérogène décrit correctement les variations du courant stationnaire sur l'ensemble du domaine de potentiels. En revanche, lorsque $\omega \geq 100$ rpm et $|\eta_c| > 0,3$ V, ce modèle ne prévoit pas la valeur de la densité de courant du plateau de réduction. Dans ce cas (vitesse de rotation du disque élevée et fortes surtensions), la prise en compte d'une réaction chimique en phase homogène dans le modèle permet de prévoir la densité de courant du plateau. Les profils de concentration obtenus confirment que la production maximale de HNO_2 ne s'effectue plus à l'électrode, mais dans une couche de réaction d'environ $50 \mu\text{m}$. Ce modèle homogène se révèle cependant inadapté dans le cas des faibles surtensions. Enfin, les essais d'impédance réalisés aux plus faibles surtensions de la deuxième zone ont été modélisés. Les résultats montrent que le modèle prévoit correctement l'ensemble des diagrammes expérimentaux sur une large gamme de vitesses de rotation du disque, en considérant des paramètres cinétiques proches de l'étude en régime stationnaire. On peut donc conclure que dans ces conditions, les deux réactions proposées se déroulent très probablement. On ne peut cependant pas affirmer qu'il s'agit de réactions élémentaires du mécanisme, et il se peut qu'elles se décomposent en de nouvelles sous-réactions, comme l'affirme la littérature. Mais tant que de nouveaux produits de réduction n'auront pas été détectés, et qu'une modélisation cinétique plus fine et plus complexe n'aura pas été effectuée, le mécanisme en deux étapes sera privilégié.

Chapitre 5 : Synthèse des résultats et application de la modélisation cinétique au cas d'une électrode d'acier inoxydable

1. Rappel des principaux résultats

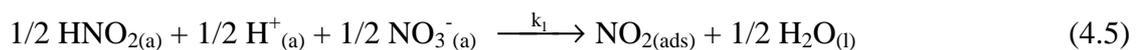
Le travail de recherche s'est principalement orienté vers la recherche du mécanisme de réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C sur électrode inerte (platine et or), puis la modélisation cinétique de ce processus.

Dans un premier temps, une simulation thermodynamique du milieu nitrique à 25°C a permis de déterminer la composition des phases liquide et gazeuse de solutions d'acide nitrique de $0,5$ et 20 mol.L^{-1} . Ainsi, les espèces prédominantes du milieu, et susceptibles d'intervenir dans le processus de réduction ont été identifiées. La phase liquide est constituée majoritairement d'acide nitrique (dissocié ou non) et d'eau. L'acide nitreux est présent à des concentrations comprises entre $3 \cdot 10^{-8}$ et $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 2.10). L'ion nitronium NO_2^+ doit également être envisagé comme espèce réactive du processus de réduction dès que la concentration en acide nitrique est supérieure à 4 mol.L^{-1} . L'essentiel de la phase gazeuse est composé d'acide nitrique, d'eau et de dioxygène, tandis que l'espèce NO_x majoritaire est le dioxyde d'azote NO_2 . En plus des espèces majeures du système (acide nitrique, eau, dioxygène), les espèces HNO_2 , NO_2^+ et NO_2 pourraient donc jouer un rôle dans le mécanisme de réduction.

Ensuite, plusieurs essais électrochimiques associés à des techniques analytiques ont apporté des informations concernant le mécanisme de réduction. L'étude des voltammogrammes et la mesure du paramètre $R_{t,i}$ par impédance a montré que la nature du processus sur électrode inerte dépend de la surtension cathodique, ce qui a conduit à identifier trois zones de potentiels :

✓ *Zone 1 : $0,9 \text{ V} < E/ENH < 1,15 \text{ V}$*

Les essais expérimentaux ont apporté peu d'informations sur ce mécanisme, puisque le courant est indépendant de nombreux paramètres, et qu'aucun produit de réduction n'a été détecté. Néanmoins, on a montré que le processus n'est pas limité par le transfert de masse et que sa vitesse augmente avec la concentration en acide nitrique. L'ajout de HNO_2 n'ayant pas d'effet sur le courant, cette accélération du processus pourrait être liée aux espèces NO_2^+ ou NO_2 davantage présentes dans les milieux plus concentrés. La modélisation cinétique a alors été ciblée sur un mécanisme autocatalytique similaire à celui de Vetter, dont l'espèce électroactive est $\text{NO}_{2(\text{ads})}$:

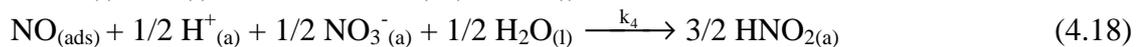
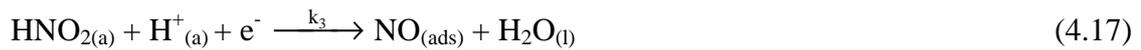


En considérant des constantes cinétiques telles que la réaction chimique soit lente et le transfert de charge rapide (voir paragraphe 2.1.2 du chapitre 4), les variations du courant stationnaire en fonction du potentiel sont correctement décrites. De même, la modélisation de l'impédance prévoit les deux boucles capacitatives observées expérimentalement. L'hypothèse d'un mécanisme comprenant un transfert de charge et un intermédiaire adsorbé est donc

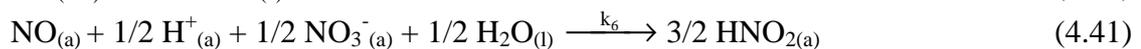
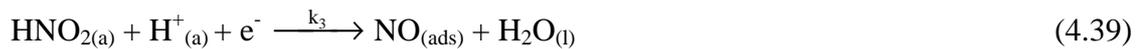
confirmée. La séquence décrite par les réactions 4.5 et 4.6 semble la plus probable compte tenu de la littérature et de la simulation thermodynamique, mais il n'est pas exclu qu'un mécanisme similaire intervienne, avec par exemple l'intervention de l'ion NO_2^+ notamment dans les milieux plus concentrés.

✓ Zone 2 : $0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,9 \text{ V}$

Dans ce domaine de potentiels, l'ajout d'acide sulfamique en solution et le dosage des nitrites montrent que l'acide nitreux joue un rôle essentiel, en tant que réactif et produit du processus. Les influences de la vitesse de balayage (étude par voltammétrie) et de la vitesse de rotation de l'électrode (étude sur disque tournant) sur la densité de courant confirment le caractère autocatalytique du mécanisme. De plus, la détection de monoxyde d'azote en phase gazeuse laisse supposer que ce composé pourrait intervenir en tant qu'intermédiaire réactionnel. La boucle inductive observée par impédance est attribuée à l'adsorption de ce composé. On peut donc envisager un mécanisme en deux étapes : le transfert de charge de HNO_2 vers $\text{NO}_{(\text{ads})}$ suivi d'une réaction chimique entre NO et le milieu nitrique régénérant HNO_2 . La modélisation cinétique du courant stationnaire permet de prévoir le lieu de cette réaction chimique, à l'électrode (modèle hétérogène) ou en solution (modèle homogène). Lorsque la vitesse de rotation du disque est faible ($\omega < 100 \text{ rpm}$), le modèle hétérogène décrit correctement les variations du courant sur l'ensemble de la zone de potentiels :



En revanche, pour des surtensions cathodique supérieures à 0,3 V (c'est-à-dire $E < 0,8 \text{ V}/\text{ENH}$) et lorsque que la vitesse de rotation du disque dépasse 100 rpm, le modèle hétérogène ne prévoit pas le courant limite du plateau de réduction, et dans ce cas le modèle homogène semble mieux adapté :

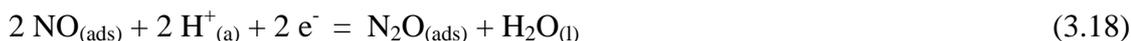


Enfin, les essais d'impédance réalisés aux plus faibles surtensions de la deuxième zone ont été modélisés. Aux surtensions plus élevées, les bulles de NO faussent les mesures, empêchant une interprétation quantitative de ces essais. Les résultats montrent que le modèle prévoit correctement l'ensemble des diagrammes expérimentaux sur une large gamme de vitesses de rotation du disque, en considérant des paramètres cinétiques proches de l'étude en régime stationnaire. On peut donc conclure que dans ces conditions, les deux réactions 4.17 et 4.18 se déroulent très probablement.

Dans les deux cas, le monoxyde d'azote ayant été détecté en phase gazeuse, il est nécessaire d'ajouter aux mécanismes une réaction de désorption de ce composé vers la phase gazeuse (réaction 3.17). Cette étape n'a pas été prise en compte dans le modèle, et ne semble pas nécessaire à la bonne description du courant stationnaire et de l'impédance. Néanmoins, il serait intéressant de vérifier l'influence de cette réaction sur l'ajustement des constantes cinétiques.

✓ Zone 3 : $0,4 V < E/ENH < 0,65 \pm 0,05 V$

Les essais indiquent une diminution de la densité de courant par rapport à la zone précédente et une production de NO, N₂O et NO₂ en phase gazeuse. L'étude de l'impédance révèle la présence d'une nouvelle boucle capacitive aux basses fréquences, en plus des trois boucles observées précédemment. Si on attribue cette boucle à N₂O_(ads), on peut alors supposer que le mécanisme de la zone 2 a toujours lieu mais est fortement perturbé par la réduction de NO en N₂O :



Cependant, la production massive de HNO₂ aux plus fortes surtensions, et le fait que l'état stationnaire ne soit jamais atteint pour des temps d'essais inférieurs à 5000 secondes laissent supposer qu'un autre mécanisme, probablement autocatalytique et avec une cinétique lente se produit (voir paragraphe 3.2 du chapitre 1).

2. Application de la modélisation cinétique à l'étude de la réduction de l'acide nitrique sur un disque d'acier 304L tournant

Le but de ce paragraphe est d'obtenir des premiers éléments de réponse sur le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier 304L, en comparaison avec celui se produisant sur une électrode inerte (platine ou or). L'acier 304L est un acier inoxydable austénitique riche en chrome utilisé dans les installations industrielles liées au traitement du combustible usé, du fait de ses propriétés mécaniques et de sa tenue à la corrosion satisfaisantes. En effet, dans des conditions habituelles de fonctionnement, cet acier est protégé de la corrosion par une couche passive riche en chrome. Le matériau utilisé pour ces essais est un acier 304L – Z2 CN 18-10 à l'état hypereutecté, de structure austénitique à grains moyens, issu de la coulée n° 372048 (Tonnetot). Sa composition chimique est détaillée dans le tableau 5.1.

Elément	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Co
% massique	0,015	1,48	0,42	0,001	0,023	9,0	18,6	0,10

Tableau 5.1 : Analyse de composition chimique de l'acier 304 L

Les essais d'électrochimie (voltammétrie et impédance) ont été réalisés sur un disque d'acier 304L tournant (diamètre 8 mm) dans une solution de HNO₃ 4 mol.L⁻¹ + NaNO₂ 10⁻³ mol.L⁻¹ à 40°C. Le montage expérimental est identique à celui décrit au paragraphe 1.1 du chapitre 3 pour une électrode inerte.

La figure 5.1 montre le voltammogramme obtenu en effectuant un balayage de potentiel lent ($v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$) à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels plus cathodiques.

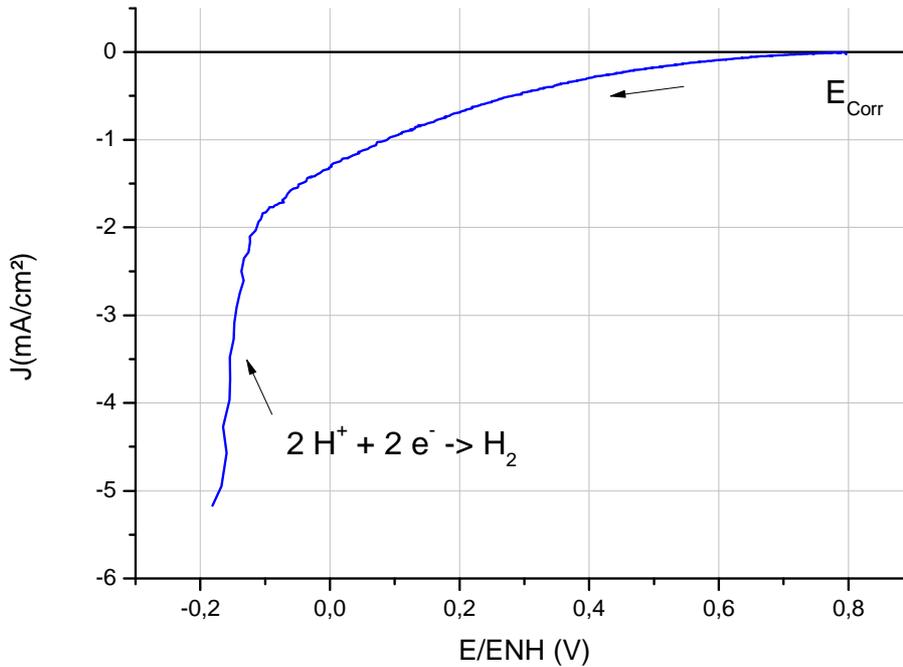


Figure 5.1 : Voltammogramme réalisé dans le domaine cathodique ($E < E_{Corr}$), disque d'acier 304L tournant à 50 rpm, $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

L'allure du voltammogramme est différente de celle habituellement observée sur électrode inerte. Les trois zones de potentiels n'apparaissent pas, et il semblerait qu'un unique mécanisme se produise entre le potentiel de corrosion et le domaine de réduction de l'eau. Afin de préciser ces observations, des essais d'impédance ont été réalisés pour différentes polarisations comprises entre 0,05 V/ENH et 0,65 V/ENH. Sur l'ensemble de cette zone de potentiels, le courant stationnaire mesuré durant ces essais est indépendant de la vitesse de rotation du disque, ce qui suggère que le processus n'est pas limité par la diffusion. De plus, les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist ont tous une allure similaire, présentant deux boucles capacitives, l'une aux hautes fréquences (entre 50 kHz et 1 Hz) et l'autre aux basses fréquences (entre 1 Hz et 10 mHz). Ces résultats indiquent que pour une électrode d'acier 304L et dans ces conditions de concentration et de température, le mécanisme hétérogène correspondant à la zone 1 de l'étude sur électrode inerte se produirait sur l'ensemble du domaine d'électroactivité de l'acide nitrique. Dans ce cas (réactions 4.5 et 4.6), l'expression de l'impédance est donnée par l'équation 4.69 (voir paragraphe 3.2.1 du chapitre 4) :

$$\frac{1}{Z} = j.C_{dl}.\omega - F.S \left[k_2'.b_2.\beta.\theta_s - \frac{(k_2'.\beta)^2.b_2.\theta_s}{\beta.j.\omega + k_1' + k_2'.\beta} \right] \quad (4.69)$$

Le tracé de l'impédance selon cette équation, ainsi que les impédances expérimentales mesurées pour des polarisations $E = 0,55 \text{ V/ENH}$ et $E = 0,45 \text{ V/ENH}$ sont représentés sur la figure 5.2. Plusieurs essais d'ajustement ont été réalisés, et les valeurs des paramètres retenues sont, avec leur incertitude :

- Le Faraday $F = 96500 \text{ C}$
- La surface du disque $S = 0,503 \text{ cm}^2$

- La constante des gaz $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- La température $T = 313 \text{ K}$
- L'activité de H^+ $a(\text{H}^+) = 5,27.10^{-3}$ pour une solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} : donnée issue de la simulation thermodynamique du chapitre 2
- La constante cinétique apparente $k_1' = 2,3.10^{-9} \pm 0,3.10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
- La constante de vitesse standard $k_2^0 = 1,91.10^{-2} \pm 1,86.10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$
- Le coefficient de transfert $\alpha = 0,95$
- La concentration superficielle maximale $\beta = 1.48.10^{-9} \pm 0,085.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$
- La capacité de double couche $C_{dl} = 22,05 \pm 0,15 \mu\text{F}$

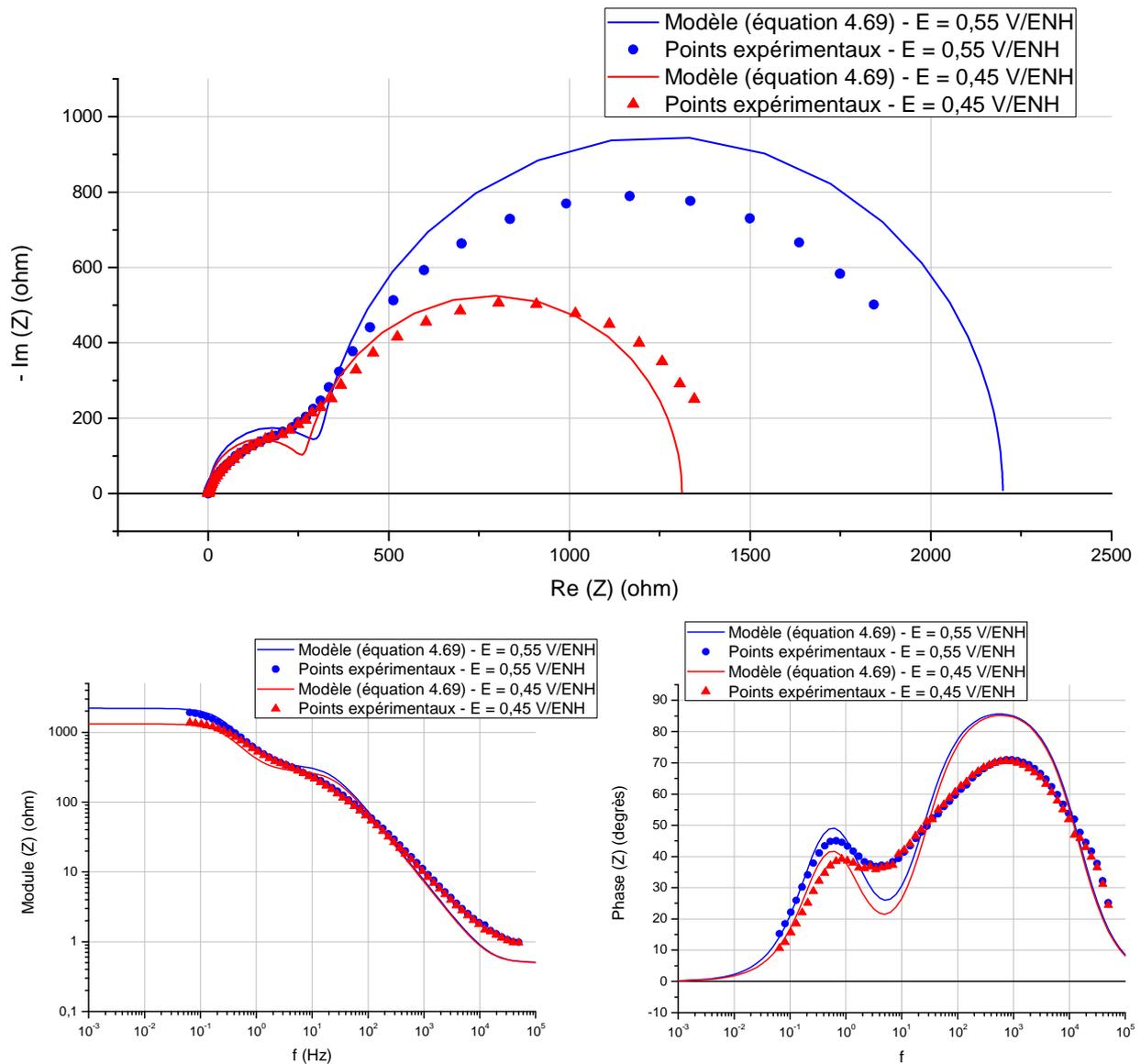


Figure 5.2 : Représentation de l'impédance pour deux potentiels de polarisation : $E = 0,55 \text{ V/ENH}$ et $E = 0,45 \text{ V/ENH}$. Modèle : équation 4.69. Expérience : Impédance sur disque d'acier 304L tournant à 50 rpm, $\Delta E = 10 \text{ mV}$, solution de HNO_3 4 mol.L^{-1} + NaNO_2 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$

Les deux boucles capacitives observées expérimentalement sont décrites de manière satisfaisante par le modèle. Le mécanisme de la zone 1 observé sur électrode inerte se déroule donc très probablement sur une électrode d'acier 304L plongée dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C. Cependant, plusieurs points importants doivent être précisés.

Tout d'abord, la présence d'une couche passive sur l'acier modifie fortement les cinétiques d'interface. Ainsi, on observe que les constantes k_1' et k_2^0 obtenues à partir de l'ajustement du modèle sont environ 10 fois plus faibles sur acier 304L que sur or. Il en est de même pour la concentration superficielle maximale de NO_{2(ads)}, ce qui signifie que le phénomène d'adsorption sera moins marqué sur acier 304L.

Ensuite, sur une électrode d'acier, le courant électrochimique mesuré est la somme du courant cathodique et du courant anodique, alors que sur électrode inerte la composante anodique est nulle car l'électrode ne s'oxyde pas. Des essais potentiostatiques associés à des mesures de perte de masse réalisés par E. Tcharkhtchi dans le cadre de sa thèse intitulée « Modélisation du comportement anodique des aciers inoxydables en milieu acide nitrique » montrent que lorsque la polarisation est très inférieure à E_{Corr} , l'acier 304L peut être conduit dans son domaine actif. Ainsi, une électrode d'acier 304L plongée dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 40°C et polarisée à 0,45 V/ENH subit une perte de masse moyenne de 14 mm/an, ce qui prouve que la composante anodique est importante dans ces conditions d'essais. Les réactions chimiques et électrochimiques liées à cette composante sont susceptibles de modifier l'impédance, notamment certains paramètres liés au transfert de charge tels que la constante de vitesse électrochimique standard. Les essais d'ajustement montrent en effet que l'incertitude sur la valeur de k_2^0 est importante. Enfin, le diagramme de Bode en phase indique que le modèle a tendance à surestimer la phase de l'impédance aux hautes fréquences correspondant au transfert de charge. L'introduction des réactions anodiques pourraient alors permettre d'améliorer le modèle par rapport aux observations expérimentales.

Il est également intéressant de signaler que dans le cas d'un disque d'acier plongé dans une solution d'acide nitrique 4 mol.L⁻¹ à 100°C, Balbaud a observé une diminution de la densité de courant stationnaire avec l'agitation, uniquement dans le cas de surtensions importantes, soit $E = 0,05$ V/ENH [32]. A ce même potentiel, cette étude montre également que l'ajout de nitrites a une influence sur le courant, alors que ce n'est pas le cas pour des potentiels inférieurs. Il semblerait donc que le mécanisme autocatalytique de la zone 2 puisse se mettre en place sur une électrode d'acier 304L, mais dans le cas de conditions expérimentales plus sévères (concentration et température) et pour des surtensions élevées. L'application du modèle de la zone 2 à des essais électrochimiques réalisés dans ces conditions serait utile pour conforter cette hypothèse.

Enfin, il est important de noter que si les potentiels très cathodiques appliqués à l'acier permettent d'étudier la réduction de l'acide nitrique à sa surface, ils sont en revanche peu représentatifs des potentiels mesurés lors d'essais de corrosion en milieu nitrique. En effet, le domaine actif de l'acier n'est jamais atteint, sauf dans des conditions très particulières. Par contre, dans certaines situations, comme les milieux non renouvelés ou les zones de condensation, l'accélération de la réduction de l'acide nitrique provoque le déplacement du potentiel de corrosion de l'acier vers le domaine transpassif. Schosger a notamment montré que ce déplacement est favorisé par l'ajout de nitrites en solution [53], ce qui semble logique puisque les nitrites accélèrent également le processus de réduction. Il serait donc intéressant de réaliser des essais d'impédance au potentiel de corrosion de l'acier lorsque celui-ci est dans

le domaine transpassif, afin d'étudier le processus de réduction dans des conditions de corrosion réelles. La transition entre les domaines passif et transpassif est également un sujet d'étude qui permettrait d'observer le démarrage du mécanisme de réduction.

Conclusion et perspectives

Dans un premier temps, la simulation thermodynamique a permis d'identifier les espèces prépondérantes dans les phases liquide et gazeuse de solutions d'acide nitrique de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mol.L^{-1} à 25°C . La phase liquide est composée majoritairement d'eau, de molécules de HNO_3 non dissociées et d'ions H^+ et NO_3^- , mais ces espèces ne sont pas électroactives ou initiatrices dans le processus de réduction. En revanche, l'ion nitronium NO_2^+ ($[\text{NO}_2^+] \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'acide nitrique 10 mol.L^{-1}) et l'acide nitreux HNO_2 ($[\text{HNO}_2] \approx 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) sont envisagés comme des espèces actives dans le mécanisme. En phase gazeuse, l'espèce NO_x majoritaire est le dioxyde d'azote NO_2 , et peut donc également jouer un rôle dans cette étude. Cependant, la simulation présentée ne permet pas d'ajouter initialement des espèces dans le milieu, car les pressions de HNO_3 et de H_2O sont des données d'entrée fixes. Il serait donc intéressant de modifier le modèle, notamment afin d'étudier l'influence d'un ajout de dioxygène ou d'acide nitreux. De plus, cette simulation devra être étendue à des températures plus élevées, représentatives des milieux de dissolution du combustible. Enfin, à 25°C , certaines constantes d'équilibre comme celle de l'équilibre HNO_2/NO^+ sont très imprécises, ce qui entraîne une forte incertitude sur la concentration de l'ion nitrosonium NO^+ . Il faudrait donc rechercher ou mesurer des constantes plus fiables pour ces équilibres, par exemple à l'aide de techniques telles que la spectroscopie Raman, ou de calculs *ab initio*.

Ensuite, les observations expérimentales issues des essais d'électrochimie (voltammétrie, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance) couplées à des techniques analytiques (spectroscopies UV-visible et infrarouge) et combinées aux résultats de la simulation thermodynamique ont permis d'émettre des hypothèses sur les réactions mises en jeu lors de la réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C sur électrode inerte. Le mécanisme de réduction dépend de la surtension cathodique à l'électrode de travail, et trois zones de potentiels ont été identifiées. Le mécanisme de la zone 1 ($0,9 \text{ V} < E/\text{ENH} < 1,15 \text{ V}$) est autocatalytique, hétérogène et sa vitesse n'est pas limitée par la diffusion. L'étape de transfert de charge serait la réduction de $\text{NO}_{2(\text{ads})}$ en $\text{HNO}_{2(\text{a})}$, précédée par une réaction chimique générant $\text{NO}_{2(\text{ads})}$. Le mécanisme de la zone 2 ($0,65 \pm 0,05 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,9 \text{ V}$) est autocatalytique, et l'influence inhabituelle de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que le rôle important de HNO_2 démontré par les essais laisse supposer que cette espèce diffuse de l'électrode vers la solution. L'étape de transfert de charge serait la réduction de $\text{HNO}_{2(\text{a})}$ en $\text{NO}_{(\text{ads})}$, suivie d'une réaction chimique de régénération de HNO_2 . L'expérience ne permet cependant pas de prévoir si cette dernière réaction a lieu en solution (en phase homogène) ou à l'électrode (en phase hétérogène). Dans la zone 3 ($0,4 \text{ V} < E/\text{ENH} < 0,65 \pm 0,05$), le mécanisme précédent a toujours lieu mais est fortement perturbé par la réduction de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ en $\text{N}_2\text{O}_{(\text{ads})}$. De plus, il semblerait qu'un nouveau processus autocatalytique et avec une cinétique lente se mette en place.

Une modélisation cinétique des réactions proposées, aboutissant à l'expression du courant stationnaire et de l'impédance était essentielle, car l'expérience seule ne justifiait pas de manière certaine les réactions proposées, et ne permettait pas d'obtenir une quantification du processus. Les résultats de la modélisation du mécanisme de la zone 1 confirment l'hypothèse d'un processus comprenant un transfert de charge avec un intermédiaire adsorbé. Les espèces mises en jeu n'ont cependant pas été détectées expérimentalement, et les constantes cinétiques de ces réactions sont absentes de la littérature. L'ajustement de ces dernières par rapport aux résultats expérimentaux permet tout de même d'affirmer que si ce mécanisme se déroule, la

réaction chimique est lente ($k_1' \approx 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) et le transfert de charge est rapide ($k_2^0 = 0,19 \text{ cm.s}^{-1}$). L'utilisation de techniques électrochimiques locales pourrait permettre de mesurer ces deux constantes cinétiques, afin de comparer ces valeurs par rapport aux ajustements. De plus, l'emploi d'une électrode de travail construite dans un matériau possédant une plus grande surface spécifique ou catalysant les phénomènes d'adsorption (tel que le ruthénium) pourrait être utile afin d'accélérer la réaction chimique et éventuellement détecter un excès de NO_2 en phase gazeuse par spectroscopie infrarouge, ce qui permettrait d'appuyer le mécanisme proposé.

Dans la deuxième zone de potentiels, la modélisation cinétique indique que la réaction de régénération de HNO_2 se déroulerait en phase hétérogène pour des faibles vitesses de rotation du disque ($\omega < 100 \text{ rpm}$) tandis qu'elle déroulerait en phase homogène pour des vitesses de rotation plus élevées associées à une forte surtension ($|\eta_c| > 0,3 \text{ V}$). Les constantes cinétiques des deux réactions hétérogènes sont absentes de la littérature et ont été ajustées dans le modèle par rapport aux résultats expérimentaux. Il apparaît alors que le transfert de charge et la réaction chimique sont tous deux rapides ($k_3^0 \approx 0,02 \text{ cm.s}^{-1}$ et $k_4' \approx 900 \text{ s}^{-1}$). Il serait intéressant de déterminer ces deux constantes expérimentalement, en employant des outils de suivi analytique *in situ* (par exemple la spectroscopie infrarouge à la surface de l'électrode). La confirmation de ces constantes permettrait de valider définitivement le mécanisme hétérogène. La réaction chimique en phase homogène doit également être étudiée plus spécifiquement, afin de déterminer sa vitesse et l'ordre de sa cinétique. Cette étude permettrait de confirmer qu'une cinétique d'ordre 0 est adaptée à cette réaction, et dans ce cas la vitesse globale ajustée dans notre modèle ($k_6' \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) doit être correcte. En revanche, si la cinétique est d'ordre 1, il sera nécessaire de considérer les étapes élémentaires de cette réaction chimique dans le modèle, comme cela a été proposé dans la littérature (voir paragraphe 2.2.4 du chapitre 4). Enfin, il serait intéressant de réaliser des essais d'impédance dans le cas où le mécanisme homogène s'applique afin d'étendre le modèle d'impédance à ce cas. Ces essais pourraient être effectués à l'aide de la technique du bruit électrochimique, qui permettrait d'utiliser les bulles de NO formées à l'électrode comme outils d'analyse.

Enfin, le modèle de la zone 1 a été appliqué à l'étude de la réduction de l'acide nitrique 4 mol.L^{-1} à 40°C sur une électrode d'acier 304L. Les résultats montrent que le mécanisme proposé pour cette zone sur électrode inerte s'appliquerait à l'ensemble du domaine d'électroactivité de l'acide nitrique pour l'acier 304L. Cependant, les conditions expérimentales choisies ne permettent pas d'atteindre le domaine transpassif de l'acier, comme cela peut être le cas lors d'essais de corrosion. Il serait donc intéressant de réaliser des essais d'impédance au potentiel de corrosion de l'acier (lorsque celui-ci est porté dans le domaine transpassif), afin d'étudier le processus de réduction dans des conditions de corrosion réelles. L'intégration de la composante anodique du matériau au modèle permettrait alors de rendre compte de la globalité des phénomènes se déroulant sur une électrode d'acier lors de sa corrosion par le milieu nitrique.

Annexe A

Densités, concentrations molaires, et pourcentage massique des solutions d'acide nitrique à 20°C [1]

[HNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[H ₂ O] (mol.L ⁻¹)	w(HNO ₃) (%)	w(H ₂ O) (%)	D ₂₀ ⁴
0	55,34	0,00	100,00	0,9962
0,5	54,59	3,11	96,89	1,0142
1	53,82	6,11	93,89	1,0318
1,5	53,03	9,01	90,99	1,0491
2	52,23	11,82	88,18	1,0662
2,5	51,41	14,55	85,45	1,0829
3	50,57	17,20	82,80	1,0993
3,5	49,71	19,78	80,22	1,1154
4	48,84	22,29	77,71	1,1311
4,5	47,94	24,73	75,27	1,1466
5	47,04	27,12	72,88	1,1618
5,5	46,11	29,46	70,54	1,1766
6	45,17	31,74	68,26	1,1911
6,5	44,21	33,98	66,02	1,2054
7	43,23	36,18	63,82	1,2193
7,5	42,23	38,34	61,66	1,2329
8	41,22	40,46	59,54	1,2462
8,5	40,19	42,54	57,46	1,2591
9	39,15	44,60	55,40	1,2718
9,5	38,08	46,62	53,38	1,2842
10	37,00	48,62	51,38	1,2962
11	34,79	52,54	47,46	1,3194
12	32,50	56,38	43,62	1,3413
13	30,15	60,15	39,85	1,3620
14	27,73	63,87	36,13	1,3814
15	25,24	67,54	32,46	1,3996
16	22,68	71,18	28,82	1,4165
17	20,05	74,80	25,20	1,4322
18	17,35	78,41	21,59	1,4467
19	14,59	82,02	17,98	1,4599
20	11,75	85,63	14,37	1,4719
21	8,84	89,26	10,74	1,4826
22	5,87	92,92	7,08	1,4921

Annexe B

Enthalpies libres de formation retenues à 25°C, 40°C et 100°C

Espèce	ΔG_f^0 à 25°C (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f^0 à 40°C (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_f^0 à 100°C (kJ.mol ⁻¹)	Référence
HNO _{3(a)}	-103,47	-99,118	-81,719	Shock [9]
HNO _{3(g)}	-73,964	-70,921	-58,631	Barin [11]
NO _{3⁻(a)}	-110,830	-105,952	-85,598	Shock [8]
NO _{2(g)}	51,262	52,178	55,881	Frenkel [18]
N ₂ O _{4(g)}	97,789	102,254	120,141	Frenkel [18]
N ₂ O _{3(g)}	139,486	142,336	153,737	Frenkel [18]
HNO _{2(a)}	-50,452	-46,981	-32,937	Shock [9]
HNO _{2(g)}	-44,990	-43,302	-36,479	Gurvich [23]
NO _(g)	86,599	86,413	85,666	Frenkel [18]
N ₂ O _(g)	104,173	105,287	109,776	Frenkel [18]
H ⁺ _(a)	0	0	0	Shock [8]
H ₂ O _(l)	-237,141	-234,703	-225,170	Chase [17]
H ₂ O _(g)	-228,583	-227,913	-225,165	Chase [17]
O _{2(g)}	0	0	0	Frenkel [18]

Annexe C

Coefficients d'activité moléculaires (γ_{eau} et γ_{HNO_3}) et ioniques (γ_i) de solutions d'acide nitrique de 0 à 22 mol.L⁻¹ [7]

[HNO ₃] (mol.L ⁻¹)	γ_i	γ_{HNO_3}	γ_{eau}
0	1	1	1,81.10 ⁻²
0,5	0,741	1,165	1,81.10 ⁻²
1	0,766	1,36	1,80.10 ⁻²
1,5	0,825	1,58	1,80.10 ⁻²
2	0,906	1,84	1,78.10 ⁻²
2,5	1,011	2,14	1,76.10 ⁻²
3	1,149	2,49	1,73.10 ⁻²
3,5	1,31	2,89	1,71.10 ⁻²
4	1,52	3,35	1,67.10 ⁻²
4,5	1,75	3,88	1,64.10 ⁻²
5	2,01	4,49	1,60.10 ⁻²
5,5	2,3	5,19	1,56.10 ⁻²
6	2,63	5,99	1,52.10 ⁻²
6,5	3,02	6,91	1,48.10 ⁻²
7	3,46	7,96	1,44.10 ⁻²
7,5	3,94	9,16	1,39.10 ⁻²
8	4,49	10,54	1,37.10 ⁻²
8,5	5,1	12,1	1,32.10 ⁻²
9	5,79	13,9	1,28.10 ⁻²
9,5	6,59	16	1,24.10 ⁻²
10	7,48	18,3	1,20.10 ⁻²
11	9,75	23,6	1,14.10 ⁻²
12	13	30,8	1,04.10 ⁻²
13	17,7	40	9,49.10 ⁻³
14	25,3	53	8,47.10 ⁻³
15	38	71	7,37.10 ⁻³
16	59	96	6,26.10 ⁻³
17	90	132	5,14.10 ⁻³
18	141	184	4,09.10 ⁻³
19	240	253	3,09.10 ⁻³
20	420	332	2,38.10 ⁻³
21	840	431	1,70.10 ⁻³
22	1800	542	1,36.10 ⁻³

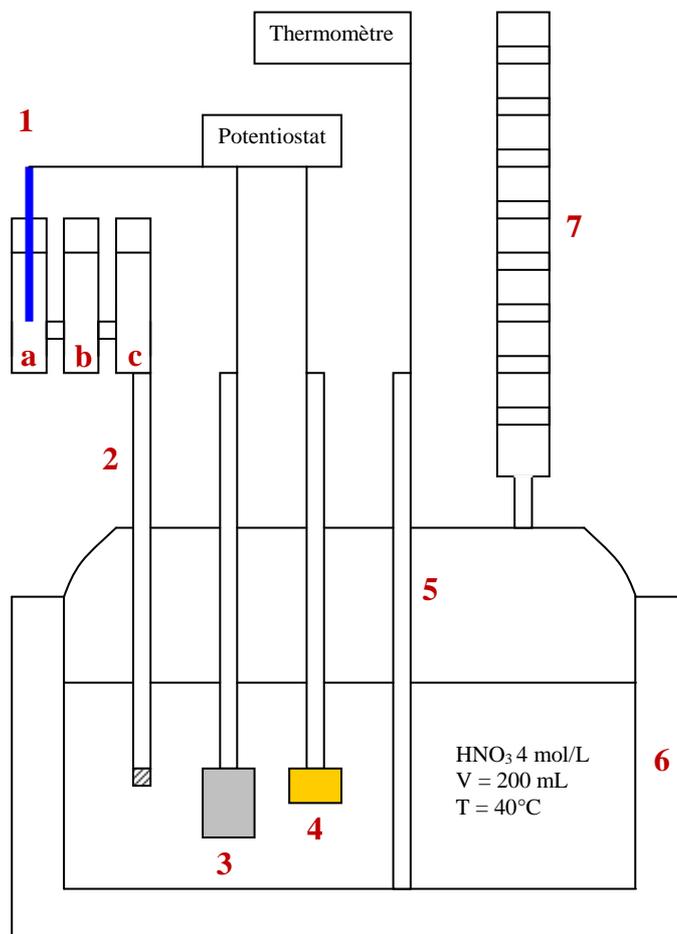
Annexe D

Valeurs de la fonction acidité J_0 [26, 29]

Acide perchlorique		Acide chlorhydrique	
% massique HClO_4	$-J_0$	% massique H_2SO_4	J_0
0.5	-1.30	0.5	1.25
.6	-1.22	1.0	0.92
.7	-1.16	2.0	.62
.8	-1.09	3.0	.37
1.0	-0.97	4.0	.13
1.5	-.74	5.0	-.07
2.0	-.54	6.0	-.23
2.5	-.38	7.0	-.36
3.0	-.23	8.0	-.48
4.0	.03	10.0	-.72
5.0	.24	15.0	-1.32
6.0	.43	20.0	-1.92
7.0	.59	25.0	-2.55
8.0	.75	30.0	-3.22
10.0	1.04	35.0	-4.00
15.0	1.74	40.0	-4.80
20.0	2.43	45.0	-5.65
25.0	3.08	50.0	-6.60
30.0	3.79	52.0	-7.01
35.0	4.61	54.0	-7.44
40.0	5.54	56.0	-7.90
42.0	5.95	58.0	-8.40
44.0	6.38	60.0	-8.92
46.0	6.82	70.0	-11.52
48.0	7.31	80.0	-14.12
50.0	7.86	90.0	-16.72
52.0	8.45	92.0	-17.24
54.0	9.05	93.0	-17.51
56.0	9.68	94.0	-17.78
58.0	10.37	95.0	-18.08
60.0	11.14	96.0	-18.45
		97.0	-18.94
		98.0	-19.64

Annexe E

Cellule électrochimique utilisée pour les essais de voltammétrie et de chronoampérométrie



- 1 : Electrode de référence au sulfate mercureux
- 2 : Pont électrochimique
 - a : K₂SO₄ saturé
 - b : KNO₃ saturé
 - c : HNO₃ 4 mol/L
- 3 : Contre-électrode (plaque de Pt de 12 cm²)
- 4 : Electrode de travail (Or ou Pt)
- 5 : Sonde de température à résistance de platine
- 6 : Double enveloppe thermostaatée à 40°C
- 7 : Réfrigérant à eau

Liste des abréviations

A	Absorbance
a(j)	Activité de l'espèce j
a (indice)	Désigne une espèce en phase aqueuse
ads (indice)	Désigne une espèce en phase adsorbée
b	Coefficient de Tafel cathodique (s^{-1})
C	Concentration de HNO_2 ($mol.cm^{-3}$)
C^*	Concentration de HNO_2 en solution ($mol.cm^{-3}$)
C^0	Concentration de HNO_2 à la surface de l'électrode ($mol.cm^{-3}$)
C_j	Concentration de l'espèce j ($mol.cm^{-3}$)
$C_j(y)$	Concentration de l'espèce j à la distance y de l'électrode ($mol.cm^{-3}$)
C_j^0	Concentration de l'espèce j à la surface de l'électrode ($mol.cm^{-3}$)
C_{dl}	Capacité de la double couche (F)
D	Coefficient de diffusion de HNO_2 ($cm^2.s^{-1}$)
D_j	Coefficient de diffusion de l'espèce j
E	Potentiel de l'électrode de travail par rapport à une référence (V)
E	Potentiel d'équilibre de la solution (V) (chapitre 2 uniquement)
E_0	Potentiel normal apparent de l'électrode (V)
E_{Corr}	Potentiel de corrosion (V)
ΔE	Amplitude de la perturbation sinusoïdale en impédance (V)
F	Constante de Faraday (C)
f	Fréquence (Hz)
ΔG_f^0	Enthalpie libre de formation ($kJ.mol^{-1}$)
g (indice)	Désigne une espèce en phase gazeuse
H_j	Constante de Henry de l'espèce j ($mol.L^{-1}.atm^{-1}$)
i	Courant (A)
J	Densité de courant ($A.cm^{-2}$)
K_j	Constante thermodynamique de la réaction j
k_j	Constante cinétique de la réaction j (unité dépendant de l'ordre)
k_j'	Constante cinétique apparente de la réaction j (unité dépendant de l'ordre)
k_j^0	Constante cinétique standard de la réaction électrochimique j ($cm.s^{-1}$)
l (indice)	Désigne une espèce en phase liquide
n	Nombre d'électrons échangés
P(j)	Pression partielle de l'espèce j (atm)
R	Constante des gaz ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R_e	Résistance de l'électrolyte (ohm)
R_g	Terme issu de la loi des gaz parfaits ($mol.J^{-1}$) (équation 2.37)
R_t	Résistance de transfert de charge (ohm)
r	Distance radiale du centre d'un disque tournant (cm)
S	Surface d'une électrode (cm^2)
s (indice)	Désigne un paramètre stationnaire
T	Température (K)
t	Temps (s)
V_g^E	Volume gazeux à l'équilibre (L)

V_1^0	Volume liquide initial (L)
V_1^E	Volume liquide à l'équilibre (L)
v	Vitesse de balayage en voltammétrie ($V.s^{-1}$)
\vec{v}	Vecteur vitesse traduisant le mouvement de la solution ($cm.s^{-1}$)
v_j	Composante du vecteur vitesse dans la direction j ($cm.s^{-1}$)
$w(j)$	Pourcentage massique de l'espèce j
y	Distance normale du centre d'un disque tournant (cm)
Z	Impédance (ohm)
Z_F	Impédance faradique (ohm)
α	Coefficient de transfert de charge cathodique
β	Concentration superficielle maximale d'un adsorbat ($mol.cm^2$)
γ_j	Coefficient d'activité molaire de l'espèce j
ΔX	Variation du paramètre X autour de sa valeur stationnaire
δ	Epaisseur de la couche de diffusion (cm)
η_c	Surtension cathodique (V)
θ	Fraction de l'interface électrochimique recouverte par un adsorbat
ν	Viscosité cinématique ($cm^2.s^{-1}$)
ω	Vitesse de rotation d'une électrode à disque tournant (s^{-1})
ω	Pulsation du signal de perturbation en impédance (s^{-1})

Références bibliographiques

1. *Handbook of chemistry and physics 69th edition*, ed. C. press, 1988-1989.
2. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, ed. G.-V. & Cie, 1963.
3. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M. Masson, Vol. 10, 1956. Paris.
4. F. Balbaud, et al., *Equilibria Between Gas and Liquid Phases for Concentrated Aqueous Solutions of Nitric Acid*, Eur. J. Inorg. Chem., **1999**, 1999, p. 277-285.
5. J.B. Joshi, V.V. Mahajani, V.A. Juvekar, *Invited review absorption of NO_x gases*, Chem. Eng. Commun., **33**, 1985, p. 1-92.
6. M. Karapétiantz, *Thermodynamique chimique*, ed. MIR-Moscou, 1978.
7. W. Davis, H.J. De Bruin, *New Activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid*, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1964, p. 1069-1083.
8. E.L. Shock, H.C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C*, Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 1988, p. 2009-2036.
9. E.L. Shock, et al., *Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes*, Geochim. Cosmochim. Acta, **61**, 1997, p. 907.
10. S.E. Schwartz, W.H. White, *Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution*, Adv. Environ. Sci. Eng., **4**, 1981, p. 1-45.
11. I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, ed. VCH, 1993. Weinheim.
12. A. Ruas, et al., *Nitric acid: modeling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory*, Dalton Trans., **39**, 2010, p. 10148.
13. A.A. Krawetz, *A raman spectral study of equilibria in aqueous solutions of nitric acid*, Thèse de doctorat, University of Chicago, 1955.
14. S.A. Stern, J.T. Mullhaupt, W.B. Kay, *The physicochemical properties of pure nitric acid*, Chem. Rev., **60**, 1960, p. 185.
15. W.H. Lee, D.J. Millen, *The electrical conductances of solutions in nitric acid. Part I. Solutions of dinitrogen pentoxide, and of water. The extent of the self-dissociation of nitric acid.*, J. Chem. Soc., 1956, p. 4463.
16. E.G. Taylor, L.N. Lyne, A.G. Follows, *Conductance measurements in water – nitric acid – nitrogen pentoxide mixtures at various temperatures*, Can. J. Chem., **29**, 1951, p. 439-451.
17. M.W. Chase, et al., *JANAF thermochemical tables, 3rd edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**, 1985, p. 1856.
18. M. Frenkel, et al., *Thermodynamics of organic compounds in the gas state*, ed. TRC, 1994.
19. E. Abel, H. Schmid, *Kinetik der salpetrigen Säure*, Z. Phys. Chem., **132**, 1928, p. 55.
20. E. Abel, H. Schmid, *Kinetik der salpetrigen Säure*, Z. Phys. Chem., **134**, 1928, p. 279.
21. E. Abel, H. Schmid, *Kinetik der salpetrigen Säure*, Z. Phys. Chem., **136**, 1928, p. 135.
22. J.B. Lefers, et al., *The oxidation and absorption of nitrogen oxides in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants*, Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, p. 145.
23. L.V. Gurvich, al., *Thermodynamics properties of alkali metal hydroxides*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **25**, 1996.
24. N.S. Bayliss, et al., *The Spectrophotometry Of Sodium Nitrite Solutions In Aqueous Sulphuric And Perchloric Acids And The Equilibrium Between Nitrosonium Ion And Nitrous Acid*, Aust. J. Chem., **16**, 1963, p. 933-942.

25. N.S. Bayliss, D.W. Watts, *The spectra and equilibria of nitrosonium ion, nitroacidium ion, and nitrous acid in solutions of sulphuric, hydrochloric, and phosphoric acids*, Aust. J. Chem., **9**, 1956, p. 319-332.
26. N.C. Deno, et al., *Carbonium Ions. VII. An Evaluation of the HR Acidity Function in Aqueous Perchloric and Nitric Acids*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 2344.
27. K. Singer, P.A. Vamplew, *Oxidation by nitrous and nitric acid. Part IV. Spectroscopic investigation of the equilibrium between NO⁺ and nitrous acid in aqueous perchloric acid*, J. Chem. Soc., 1956, p. 3971-3974.
28. T.A. Turney, G.A. Wright, *Nitrous acid equilibria in perchloric acid*, J. Chem. Soc., 1958, p. 2415.
29. N.C. Deno, J.J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *Carbonium Ions. I. An Acidity Function (C₀) Derived from Arylcarbonium Ion Equilibria*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 3044.
30. K.H. Becker, et al., *Solubility of Nitrous Acid (HONO) in Sulfuric Acid Solutions*, J. Phys. Chem., **100**, 1996, p. 14984.
31. J.V.L. Longstaff, K. Singer, *The kinetics of oxidation by nitrous acid and nitric acid. Part II. Oxidation of formic acid in aqueous nitric acid.*, J. Chem. Soc., 1954, p. 2610-2617.
32. F. Balbaud, *Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable Z3 CN 18-10 en présence de condensats nitriques*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1998.
33. F. Balbaud, et al., *Cathodic Reactions Involved in Corrosion Processes Occurring in Concentrated Nitric Acid at 100 °C*, Europ. J. Inorg. Chem., **2000**, 2000, p. 665-674.
34. M.C.P.M. Da Cunha, J.P.I. De Souza, F.C. Nart, *Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes*, Langmuir, **16**, 2000, p. 771.
35. M.C.P.M. Da Cunha, M. Weber, F.C. Nart, *On the adsorption and reduction of NO₃⁻ ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy*, J. Electroanal. Chem., **414**, 1996, p. 163.
36. M.T. De Groot, M.T.M. Koper, *The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum*, J. Electroanal. Chem., **562**, 2004, p. 81.
37. M. Lemaire, *Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1996.
38. J. Masek. *Polarographic behaviour of nitrate and nitrite ions in strongly acidic media.* in *Advances in Polarography, 2nd International Congress.* 1959. Cambridge.
39. E.N. Mirolyubov, *Electrochemical reduction of nitric acid at inert and soluble cathodes*, Zh. Prikl. Khim., **35**, 1962, p. 132-138.
40. W.J. Plieth, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, ed. A.J. Bard, Vol. 8, 1978.
41. V.P. Razygraev, M.V. Lebedeva, S.A. Kabakchi, *Certain characteristics of the cathodic reduction of nitric acid on a platinum electrode*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **288**, 1986, p. 1428-1432.
42. V.P. Razygraev, et al., *Features of cathode reduction of boiling solutions of nitric acid on a platinum electrode*, Zh. Prikl. Khim., **61**, 1988, p. 71-79.
43. O.W.J.S. Rutten, A.V. Sandwijk, G.V. Weert, *The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions*, J. Appl. Electrochem., **29**, 1999, p. 87.

44. G. Schmid, *Die autokatalytische Natur de kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 1959, p. 1183-1188.
45. G. Schmid, *Die autokatalytische Natur de kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **65**, 1961, p. 531-534.
46. G. Schmid, J. Delfs, *Die autokatalytische Natur de kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 1959, p. 1192-1197.
47. G. Schmid, G. Krichel, *Die autokatalytische Natur de kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 1964.
48. G. Schmid, M.A. Lobeck, *Das Verhalten von salpetriger und Salpetersäure an der rotierenden Scheibenelektrode*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 1969, p. 189-199.
49. K.J. Vetter, *Über den enstellungsmechanismus des $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ redoxpotentials*, Z. Phys. Chem., **194**, 1950, p. 199-206.
50. K.J. Vetter, *Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von G.Schmid über « Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure »*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 1959, p. 1189-1191.
51. F. Balbaud, et al., *Mechanism of corrosion of AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates*, Corrosion Science, **42**, 2000, p. 1685.
52. V.P. Razygraev, et al., *Kinetics of the reduction of nitric acid on stainless steels and alloys*, Zashchita Metallov, **26**, 1990, p. 54-60.
53. J.-P. Schosger, *Contribution à la connaissance du comportement de l'acier Z3 CN 18-10 dans l'acide nitrique concentré, chaud et confiné*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996.
54. D. Ritti, B. Fieulaine, I. Le Garreres, *Dosage des nitrites et des nitrates dans des solutions d'acide nitrique*. 1999, CEA/DTA.
55. K. Kiuchi, M. Hayashi, H. Hayakawa. *Fundamental study of controlling factors on reliability of fuel reprocessing plant; materials used in nitric acid solutions*. in *Recod*. 1994.
56. G. Longatte, *Etude des propriétés oxydo-réductrices de l'acide nitrique*. 2011, CEA.
57. A.J. Bard, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, ed. Masson, 1983.
58. C. Gabrielli, *Electrochimie Interfaciale - Notes de cours - Modélisation*. 2004.
59. M.A. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, ed. O.U. Press, 1994.
60. V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, ed. Prentice-Hall, 1962.
61. M. Dalibart, L. Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Techniques de l'ingénieur, **2**, 2000, p. 1-26.
62. A. Caprani, J.P. Frayret, *Behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid: dissolution-passivation mechanism*, Electrochim. Acta, **24**, 1979, p. 835.
63. M.N. Hugues, *Kinetic Study of the Reaction between Nitrous Acid and Sulphamic Acid*, Journal of the Chemical Society (A), 1967, p. 902-905.
64. M.N. Hughes, J.R. Lusty, H.L. Wallis, *Kinetics and mechanism of the sulphamic acid-nitric acid reaction: evidence for consecutive reactions*, Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, **5**, 1978, p. 530-534.
65. S.E. Treimer, *Electrocatalytic materials and techniques for the anodic oxidation of various organic compounds*, Thèse de doctorat, Iowa State University, Ames, Iowa, 2001.

66. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*, ed. Wiley, 2009.
67. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, ed. Wiley, 2008.
68. G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative et minérale, 4^{ième} édition*, ed. Masson, 1961.
69. G. Carta, R.L. Pigford, *Absorption of nitric oxide in nitric acid and water*, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **22**, 1983, p. 329.
70. M.R. Spiegel, J. Liu, *Schaum's Mathematical Handbook of Formulas and Tables*, ed. Schaum's, 1999.