



HAL
open science

Étude fondamentale de l'absorption de SO₂ dans une solution aqueuse et de son oxydation électrochimique en vue d'un procédé de dépollution

Thilo Hunger

► **To cite this version:**

Thilo Hunger. Étude fondamentale de l'absorption de SO₂ dans une solution aqueuse et de son oxydation électrochimique en vue d'un procédé de dépollution. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL040N . tel-01751032

HAL Id: tel-01751032

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751032>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1991 HUNGER, T.

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Thilo HUNGER



Ingénieur diplômé de l'Universität Fridericiana zu Karlsruhe (Technische Hochschule)

sujet :

**ETUDE FONDAMENTALE DE L'ABSORPTION DE SO₂ DANS UNE SOLUTION
AQUEUSE ET DE SON OXYDATION ELECTROCHIMIQUE EN VUE D'UN
PROCEDE DE DEPOLLUTION**

Soutenue publiquement le 24 Mai 1991 devant la commission d'examen

JURY :

Président : M. A. STORCK

Rapporteurs : MM. N. MIDOUX
P. OZILExamineurs : MM. P. DYENS
G. KREYSA
F. LAPICQUE
J. MAHENC

The Wayfarer

by Stefen Crane

The Wayfarer,
Perceiving the pathway to truth,
Was struck with astonishment.
It was thickly grown with weeds.
"Ha," he said,
"I see that no one has passed here
In a long time."
Later he saw that each weed
Was a knife.
"Well," he mumbled at last
"Doubtless there are other roads."

*A mes parents, qui ont tous
deux, chacun à leur façon,
toujours tout fait pour m'aider!*

AVANT PROPOS

Je tiens à remercier Monsieur D. Tondeur, Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (L.S.G.C.) de m'avoir accueilli dans son laboratoire, hébergé par l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (E.N.S.I.C.), partie intégrante de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (I.N.P.L.).

Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe "Transfert et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques". J'ai bénéficié d'une bourse attribuée par la CCE (BRITE) et je voudrais, ici présenter toute ma gratitude au Professeur A. Storck, Directeur Adjoint au L.S.G.C., responsable de l'axe "Génie Electrochimique" et Professeur à l'E.N.S.I.C., et au Professeur G. Kreysa, Directeur de l'axe "Electrochemie" au DECHEMA-Institut (Francfort), qui ont contribué par leur engagement et leurs efforts à mettre en route le programme BRITE (contract Nr. RI1B-0223-C (AM)) "Heterogeneously and Homogeneously Catalysed Electrochemical Gas Purification for SO₂ and NO_x Removal" et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être président et examinateur à mon jury de thèse. J'ai gardé aussi un excellent souvenir de mes visites à Francfort ou à Paris pour les réunions semestrielles où il y avait toujours un accueil chaleureux et une forte collaboration des différents partenaires du programme.

Je voudrais exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur F. Lopicque, Chargé de recherche au C.N.R.S. pour les précieux conseils et également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long du déroulement de ce travail. Je le remercie d'avoir consacré un temps important à la lecture de ce manuscrit malgré ses multiples occupations. J'ai pu surmonter plusieurs difficultés effectives grâce à sa disponibilité. J'ai pu apprécier sa modestie de caractère et sa gentillesse envers ses chercheurs qui font de lui un enseignant-modèle.

Ma gratitude va également à Monsieur N. Midoux, Professeur à l'E.N.S.I.C. et dont j'ai pu apprécier la connaissance dans le domaine des réacteurs gaz-liquide. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit aussi remercié surtout pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à ce travail ainsi que pour ses critiques judicieuses et humoristiques.

Je tiens également à remercier Monsieur P. Ozil, Directeur du CREMGP à Grenoble, Monsieur J. Mahenc, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse ainsi que Monsieur P. J. Dyens, Président Directeur Général de la SOCREMATIC SA, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de se joindre à ce jury.

Que le groupe "Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques," qui m'a si bien accueilli et aidé dans la réalisation pratique de ce travail, reçoive ici mes sincères remerciements. J'ai fait partie ici d'un groupe de recherche où règne une ambiance amicale et souvent gaie et je garderai un souvenir inoubliable de mon séjour à Nancy (merci surtout à Monique Bachelard et à Frida Mokrani). Mon séjour au sein de l'équipe génie électrochimique m'a permis d'acquérir des connaissances et des expériences précieuses tant en matière scientifique qu'en matière sociale.

Je remercie enfin tous les techniciens de l'atelier qui, par l'ambiance sympathique qu'ils ont créée, et par leur disponibilité, ont contribué fortement au bon fonctionnement de mes dispositifs expérimentaux. Surtout je dois remercier Monsieur R. Lorrain pour ses conseils techniques et l'aide matérielle sans lesquels je n'aurais pas réussi à monter les installations.

J'ai bénéficié de la collaboration de plusieurs étudiants en microthèse de l'ENSIC (Philippe Brand) ou en stage (Laure Bastide et Pierre-Olivier Dupeyrat). Ce travail est aussi le leur et je les remercie de leur engagement.

Au cours de mon séjour en France, j'ai été confronté à maintes reprises aux subtilités de l'administration française (surtout aux hôtels de police), mais l'engagement personnel, infatigable et souriant de Mme Elisabeth Voirin m'a été très précieux; qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude. J'espère pour l'avenir que l'idée d'une Europe réunie va aider à réduire les obstacles administratifs et faciliter une intégration plus profonde et réelle pour nous tous.

SOMMAIRE

	page
Résumé (français)	1
Abstract (anglais)	3
I. INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS	5
I.1 Introduction	5
II. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DU DIOXYDE DE SOUFRE FORTEMENT DILUE DANS DES SOLUTIONS DE SULFATE DE SODIUM OU D'ACIDE SULFURIQUE	11
II.1 Introduction	11
II.2 Thermodynamique du soufre tétravalent en équilibre avec une phase gazeuse et liquide	12
II.2.1 SO ₂ dans l'eau pure	12
II.2.2 SO ₂ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium	17
II.2.2.1 Etude thermodynamique	18
II.2.2.2 Solubilité de SO ₂ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium	18
II.2.3 SO ₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique	19
II.2.3.1 Etude thermodynamique	19
II.2.3.2 Solubilité de SO ₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique	21
II.2.4 Hypothèses et équations principales	22
II.3 Coefficient d'activité	25
II.3.1 Introduction, travaux de la littérature	25
II.3.1.1 Modèle de DEBYE-HÜCKEL	25
II.3.1.2 Modèle de GUGGENHEIM	28
II.3.1.3 Modèle de MEISSNER	28
II.3.1.4 Modèle de BROMLEY	31
II.3.1.5 Modèle de PITZER	33
II.3.1.6 Modèle de PITZER modifié par RENON et BEUTIER	34
II.4 Résultats	37
II.4.1 Résultats des modèles	37
II.4.1.1 Le système SO ₂ /Na ₂ SO ₄ dans l'eau	37
II.4.1.2 Le système SO ₂ /H ₂ SO ₄ dans l'eau	44
II.4.1.3 Le système SO ₂ /H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ dans l'eau	47
II.4.2 Etude expérimentale	48
II.4.2.1 Description de l'appareillage et des conditions expérimentales	48
II.4.2.2 Résultats expérimentaux	50

III. ETUDE DIFFUSIONNELLE ET CINETIQUE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU SOUFRE TETRAVALENT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES	52
III.1 Introduction	52
III.2 L'oxydation électrochimique du soufre tétravalent: étude bibliographique	52
III.2.1 L'oxydation sur une surface de platine	52
III.2.2 L'oxydation sur une surface de graphite	57
III.2.2.1 Propriétés électrochimiques des matériaux en graphite	57
III.2.2.2 Oxydation électrochimique sur une surface de graphite	59
III.3 Eléments de cinétique électrochimique	62
III.3.1 Equations cinétiques de BUTLER-VOLMER et de TAFEL	62
III.3.2 Electrode à disque tournant	66
III.3.3 Interprétation des courbes i-E (modèle)	68
III.3.4 Calcul de la surtension	70
III.3.5 Analyse de la fiabilité d'un modèle	72
III.3.5.1 Facteurs de sécurité d'un modèle	72
III.3.5.2 Intervalles de confiance pour l'estimation des paramètres	74
III 4. Etude diffusionnelle du soufre tétravalent dans des solutions aqueuses	76
III 4.1 Coefficient de diffusion d'un gaz dans un liquide	76
III 4.1.1 Coefficient de diffusion de SO ₂ dilué dans l'eau	80
III.4.2 Diffusion des ions dans des solutions électrolytiques	82
III 4.2.1 Diffusion dans un seul sel	84
III 4.2.2 Diffusion dans une solution contenant plusieurs espèces ioniques	85
III.4.3 Etude théorique de la "diffusion traceur" (tracer diffusion)	86
III. 5 Partie expérimentale	89
III.5.1 Dispositif expérimental	89
III.5.2 Oxydation sur une surface de platine	91
III.5.3 Courbes i-E sur une electrode en graphite	95
III.5.3.1 Comportement de l'électrolyte support	95
III.5.3.2 Oxydation de sulfite et de bisulfite	96
III.5.4 Interprétation des courbes i-E	99
III.5.4.1 Paramètres cinétiques	100
III.5.4.2 Coefficient de diffusion	102
III.6. Conclusion	110

IV. OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES IONS SULFITE ET HYDROGENOSULFITE DANS UN REACTEUR FERME EN REGIME CONTINUE	112
IV.1 Introduction	112
IV.2 Etude bibliographique de l'oxydation des espèces ioniques du soufre tétravalent	112
IV.2.1 Introduction	112
IV.2.2 Thermodynamique des systèmes électrochimiques	113
IV.3 Partie expérimentale	114
IV.3.1 Généralités	114
IV.3.2 Oxydation de sulfite	116
IV.3.2 Oxydation de bisulfite	116
IV.4 Détermination du coefficient du transfert de matière	118
IV.4.1 Généralités	118
IV.4.2 Résultats expérimentaux	121
IV.4.3 Application à l'ion sulfite	122
IV.5 Analyse d'un réacteur électrochimique fermé parfaitement agité	124
IV.5.1 Généralités et équations principales	124
IV.5.2 Calcul de la surtension	127
IV.5.3 Charges électriques, conversion et rendements	130
IV.6 Oxydation préparative de sulfite et de bisulfite	134
IV.6.1 Influence de l'histoire de l'électrode	134
IV.6.2 Influence du potentiel d'électrode	135
IV.6.3 Influence du matériau d'électrode	142
IV.6.4 Influence de la concentration	142
IV.6.5 Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie (cas de l'oxydation de sulfite de sodium)	143
IV.7. Conclusion	146
 V. ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE ABSORPTION/ REACTION ELECTROCHIMIQUE	 147
V.1 Résumé du chapitre	147
V.1.1 Absorption: introduction générale	147
V.2 Rappel théorique de l'absorption gaz-liquide avec ou sans réaction chimique	148
V.2.1 Absorption physique	148
V.2.2 Absorption en l'absence de réaction chimique	149

V.2.2.1	Théorie du double film	149
V.2.2.2	Modèles à renouvellement de surface	150
V.2.2.3	Autres modèles	152
V.2.2.4	Discussion et utilisation de ces modèles	153
V.2.3	Absorption avec réaction chimique	153
V.2.3.1	Introduction	153
V.2.3.2	Critère de HATTA	155
V.3	Réacteur d'étude d'absorption électro-oxydation de SO₂	156
V.3.1	Introduction	156
V.3.2	Etude expérimentale	156
V.3.2.1	Le réacteur agité	156
V.3.3	Description de l'appareillage	157
V.3.3.1	Configuration du réacteur électrochimique	159
V.4	Détermination de l'aire interfaciale A et des coefficients de transfert de matière k_G et k_L dans un réacteur d'absorption gaz-liquide avec ou sans réaction chimique	159
V.4.1	Les méthodes physiques et chimiques	160
V.4.2	Détermination de l'aire interfaciale A, en présence d'une réaction chimique	160
V.4.2.1	Réaction chimique irréversible des m,n-ième ordre	161
V.4.2.2	La détermination de l'aire par la méthode d'oxydation des sulfites	162
V.4.3	Détermination du produit k _G A	166
V.4.4	Détermination du produit k _L A	169
V.4.5	Détermination de coefficient de transfert de matière à l'électrode k _d en milieu homogène	172
V.5	Etude de couplage absorption-électrochimie	175
V.5.1	Introduction	175
V.5.2	Présentation de modèle	175
V.5.2.1	Etude cinétique de l'oxydation de SO ₂	177
V.6	Conclusion et discussion	184
VI.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	186
VII.	NOMENCLATURE	190
VIII.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	197
IX.	ANNEXES	A.1
A.II.1	Estimation de la molalité en dioxyde de soufre moléculaire dans une solution électrolytique en équilibre avec SO ₂ à pression atmosphérique	A.1
A.II.2	Application du modèle de BEUTIER et RENON pour le cas SO ₂ dans une solution de sulfate de sodium	A.8

A.II.3	Expressions pour les constantes physicochimiques utilisées dans les différentes corrélations	A.13
A.II.4	Détermination de la concentration de soufre tétravalent en phase liquide (dosage par iodométrie)	A.14
A.III.1	Distribution de la taille des pores pour les graphites EC et ECK	A.17
A.III.2	Vue de la surface de graphite EC. Image obtenue par microscopie électronique à balayage	A.18
A.III.3	Vue de la surface de graphite ECK. Image obtenue par microscopie électronique à balayage	A.18
A.III.4	Courbe représentative du nombre de transport en fonction de la concentration des ions sulfite et hydrogénosulfite.	A.19
A.III.5	Calcul du HESSIAN. Dérivées premières et secondes de la densité du courant de la loi mixte.	A.19
A.III.6	Correlations concernant la relation de TURQ pour la "diffusion traceur"	A.21
A.IV.1	Dessin technique et explication détaillée des différentes pièces du réacteur utilisé pour l'oxydation des ions hydrogénosulfite	A.22
A.V.1	Coupe schématique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie	A.26
A.V.2	Coupe schématique du compartiment cathodique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie	A.27
A.V.3	Ensemble d'agitation	A.28
A.V.4	Hélice gaz	A.29
A.V.5	Hélice liquide type RUSHTON	A.29
A.V.6	Détail d'une pale d'une turbine à double flux	A.30

Résumé

Le dioxyde de soufre, espèce chimique présente dans de nombreux effluents gazeux, peut être éliminé par dissolution dans une solution électrolytique suivie d'une oxydation à la surface d'une électrode suffisamment active. Cette étude a été entreprise dans l'objectif final d'un procédé de lavage de gaz adapté aux contraintes industrielles et permettant l'absorption et l'oxydation de SO_2 , ou de ses formes ionisées (bisulfite, HSO_3^- ; sulfite SO_3^{2-}), en sulfate ou acide sulfurique.

La première partie de cet ouvrage décrit une étude de la thermodynamique de l'absorption de SO_2 dans des solutions de sulfate de sodium, de concentration inférieure à 1M, ou d'acide sulfurique, de concentration inférieure à 6M. Le choix de ces électrolytes de coût modéré permet de réduire le nombre d'espèces présentes après l'oxydation à l'électrode. La concentration en gaz polluant était comprise entre 10^{-4} et 0,1 atm et deux températures ont été considérées a priori: 25 et 50°C. Les calculs théoriques, reposant sur différents modèles de coefficient d'activité des composés ioniques ou moléculaires, ont été validés par les résultats d'essais expérimentaux.

Le chapitre suivant est consacré à l'oxydation électrochimique d'ions sulfite et bisulfite, en solution dans un milieu sulfate de sodium, à la surface d'une électrode de graphite. Deux matériaux d'électrodes ont été utilisés: un graphite naturel (EC) et un graphite imprégné de résine phénolique (ECK). Les courbes intensité-potential (i-E) relatives à l'oxydation de ces ions ont été modélisées par une simple loi de Butler Volmer, simplifiée pour le cas d'une réaction irréversible, même si le mécanisme exact de l'oxydation n'a pu être élucidé. Les intervalles de confiance des trois paramètres du modèle cinétique considéré -coefficients de diffusion et de transfert de charge et densité de courant d'échange- ont été estimés. Par ailleurs, l'étude des phénomènes diffusionnels d'une espèce en solution a été abordée dans le cas de faibles concentrations d'espèce électroactive dissoute dans un milieu relativement concentré en électrolyte support. Les résultats des théories de Onsager et de Turq ont pu être comparés avec succès aux valeurs du coefficient de diffusion déduites de l'interprétation des courbes (i-E).

L'oxydation préparative des ions sulfite et bisulfite dans un réacteur électrochimique discontinu a permis d'éclaircir les mécanismes d'oxydation par voie directe et indirecte, par l'intermédiaire d'espèces réactives électrogénérées. Les essais ont été menés à potentiel contrôlé et compris entre 1 et 2,5V/ecs; la concentration en soufre tétravalent était inférieure à 0,1M et la concentration en électrolyte support -sulfate de sodium- était maintenue à 0,5M ou 0,3M. La loi cinétique déterminée précédemment, associée à la conductance de transfert de matière à l'électrode, a été appliquée au calcul des variations du taux de conversion avec le temps: la validité du modèle du réacteur discontinu est discutée en fonction du potentiel et du mécanisme d'oxydation.

Le dernier chapitre décrit l'installation et le fonctionnement d'un dispositif de laboratoire mettant en oeuvre l'épuration de SO₂ par voie électrochimique: l'accent est mis sur le couplage entre les phénomènes d'absorption gaz/liquide à l'interface plane du contacteur et la conversion électrochimique qui intègre le transfert de matière à l'électrode et la cinétique des processus électrochimiques. La modélisation du fonctionnement du réacteur est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract

Sulfur dioxide, a known pollution component of flue and waste gases, can be removed by use of an electrochemical oxidation if it is dissolved into an electrolyte and the conversion reaction is suitably catalysed. In this context, a research project was proposed and initiated in 1988, in the framework of an European program (BRITE), sponsored by the European Community; the final goal of the project is usage of a feasible electrochemical process for SO₂ and NO_x scrubbing under industrial practice. This study represents a fundamental contribution to the overall project and has been conducted in perspective to define the rules and constraints of a device allowing the absorption and the oxidation of SO₂ or of its ionized forms (bisulfite HSO₃⁻; sulfite SO₃²⁻), into sulfate compounds.

The first part of this study was dedicated to an investigation of the thermodynamics of SO₂ absorption into aqueous sulfate or sulfuric acid solutions. Low cost electrolytes - sodium sulfate or sulfuric acid- have been considered below 2M and flue gas partial pressure was varied between 10⁻⁴ up to 0.1 atm for two different temperatures 25° and 50°C. Theoretical results, consisting in use of various models for the calculation of activity coefficients were validated by experimental measurements.

In the onfollowing chapter an investigation is dedicated to the electrochemical oxidation of sulfite and bisulfite ions dissolved in a sodium sulfate electrolyte solutions at non-metal electrodes. Two different graphite electrodes, one being of natural graphite (EC) and the other impregnated with phenol (ECK) were used. The i-E curves relevant to bisulfite and sulfite oxidation are modelled by the simple Butler Volmer law for irreversible direct process even though the oxidation scheme has not been yet elucidated. Confidence intervals of the determined parameters, diffusion coefficient, exchange current density and charge transfer coefficient, are estimated. In the remaining part of the chapter the variance of the diffusion coefficients of sulfite and hydrosulfite ions, dissolved in small amounts into comparatively high concentrated aqueous solutions of a supporting electrolyte (Na₂SO₄), were investigated by use of theoretical expressions based on the Onsager theory of ionic mobilities at 25°C.

In order to obtain some insight into the direct oxidation as well as the indirect oxidation, via produced oxygen radical species, of sulphite and bisulfite on non-metal electrodes, their electrochemical oxidation were studied in aqueous sodium sulfate solution on the above mentioned graphite electrodes, using a batch electrochemical reactor, which was operated in the potentiostatic mode. The potential range was chosen between 1.0 to 2.5 V/sce. The initial concentration of the electroactive species was held between 0-0.10 M for a constant value (0,5M or 0,3M) for the supporting electrolyte (sodium sulfate). A kinetic Tafel type law, considering irreversible behaviour for the direct sulfite oxidation and the mass transfer

performance in regards to the experimental conditions were applied to predict the time variations of the sulfite conversion. The diffusion controlled electrochemical technique was used for the study of mass transfer in liquid phases.

Finally installation and operation of a pilot-scale demonstration plant using a flat interface reactor in order to study the problems of gas/liquid mass transfer coupled with an electrochemical oxidation process were undertaken. A modelling of the behavior of the reactor was used to predict the performance of the reactor and theoretical results were found to be in full agreement with the experimental data.

I.

INTRODUCTION GENERALE ET
OBJECTIFS

I. INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS

I. INTRODUCTION

La lutte contre la pollution de l'air est devenue de nos jours un problème vital et la perspective d'un avenir pour notre planète passe par un contrôle total des rejets dans l'atmosphère. Les gaz contenant du dioxyde de soufre, SO_2 , et des oxydes d'azote, NO_x , constituent une part importante de la pollution de l'air et contribuent directement à la dégradation de notre environnement. L'absorption de ces gaz est d'un grand intérêt dans le cadre de la dépollution de l'air à proximité de sites industriels ou urbains et représente un vaste domaine d'investigations fondamentales ou technologiques; de telles études, généralement menées par des équipes de recherche dans le domaine de la chimie, du génie chimique ou du génie de l'environnement, sont liées à des problèmes relevant d'autres disciplines tels que les sciences de la vie et l'écologie.

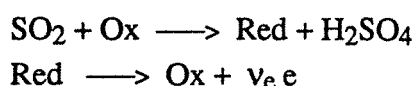
De manière plus précise, il existe plusieurs voies d'élimination de dioxyde de soufre, conduisant à des produits plus ou moins valorisables, selon la voie choisie. Le traitement des oxyde d'azote, non abordé dans cet exposé, répond à une logique assez similaire quant aux méthodes utilisées.

(i) Parmi ces voies, certaines consistent en une simple absorption, conduisant à la formation de sels sous forme solide ou en solution. Ainsi, SO_2 peut être absorbé dans des sels fondus à haute température [ARDEL-SALAM et KOTB], [SCOTT et coll.], [TOWNLEY et WINNICK] ou dans des solutions aqueuses, contenant des substances organiques [UCHIDA et coll.] ou minérales. Dans de nombreuses installations, le procédé utilisé consiste à absorber le dioxyde de soufre dans une solution basique d'hydroxyde de sodium [VAZQUEZ et coll.] ou de carbonate de sodium; cependant, cette méthode revient à transférer un problème de pollution de l'air en celle d'un liquide et soulève ainsi de nouveaux problèmes d'ordre économique (coûts des réactifs) ou écologique (stockage et traitement de la phase liquide).

(ii) D'autres méthodes, plus sophistiquées, reposent sur le principe d'une conversion chimique ou électrochimique de dioxyde de soufre, après son absorption dans le milieu choisi.

En premier lieu, la conversion par voie **chimique** peut être effectuée par absorption dans une solution réactive, c'est à dire contenant des espèces oxydantes ou réductrices comme Fe(II) ou Mn(II) [CHO], [HUSS et coll.]. Une autre méthode consiste à oxyder le dioxyde de soufre en solution par de l'oxygène à l'aide de catalyseurs appropriés [GOTO et MORITA], [HARTMANN et COUGHLIN].

Par ailleurs, le dioxyde de soufre peut être oxydé par voie électrochimique pour conduire à la formation de sulfate ou d'acide sulfurique, selon le pH du milieu. Dans ce domaine, de nombreuses études concernent l'oxydation **directe** à la surface d'électrodes métalliques [COMTAT et MAHENC], [AUDRY et VOINOV] et [LU et AMMON] ou des matériaux non métalliques tels que du graphite naturel [KREYSA et KÚLPS], [TARASEVICH et KHRUSCHEVA], ou imprégnées de diverses substances métalliques [WIESENER]. Hormis les procédés d'oxydation directe, d'autres auteurs ont envisagé des procédés **indirects**, c'est à dire faisant appel à un couple rédox (Red-Ox), et la transformation de SO₂ consiste en une oxydation chimique suivie de la régénération de l'oxydant à l'électrode:



Ainsi, [CHO et coll.] et [CARD] ont montré les potentialités de l'utilisation du couple iode/iodure pour l'oxydation électrochimique de SO₂.

Pour mémoire, nous décrivons brièvement un procédé **mixte** proposé par [KREYSA et coll.], dans lequel SO₂ est oxydé catalytiquement par de l'oxygène sur du cuivre, et électrochimiquement sur du graphite dans une cellule à trois compartiments. Le compartiment anodique central, rempli de particules en graphite, permet l'absorption de dioxyde de soufre dans le liquide et l'oxydation électrochimique. Puis la solution traverse le deuxième compartiment rempli de particules en cuivre, dans lequel SO₂ est oxydé par l'oxygène catalytiquement pour produire de l'acide sulfurique et du sulfate de cuivre. La réaction cathodique, qui a lieu dans le troisième compartiment, est la réduction de sulfate de cuivre sur un lit de particules en cuivre. Après un certain temps d'opération, le fonctionnement des deux lits en cuivre est inversé pour éviter le colmatage du lit de billes de cuivre par une déposition de cuivre trop importante.

De manière plus générale, le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, et plus particulièrement le groupe "Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques", participe à un projet de recherche européen sur la dépollution de gaz contenant SO₂ et NO_x par voie électrochimique. Ce projet, intitulé "Heterogeneously and homogeneously catalysed electrochemical gas purification for SO₂ and NO_x removal" et démarré en 1988, s'inscrit dans le cadre du programme **BRITE** (Basic Research of Industrial Technology in Europe) de la Commission de la Communauté Européenne. Les différents partenaires sont:

- **DECHEMA** (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V.)
- **LSGC** (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique)
- **Deutsche Carbone AG** (graphite, Enviro-cell TM)
- **Socrematic S.A.**(contrôle des polluants atmosphériques)

La figure I.1 montre schématiquement les principaux objectifs des différents partenaires.

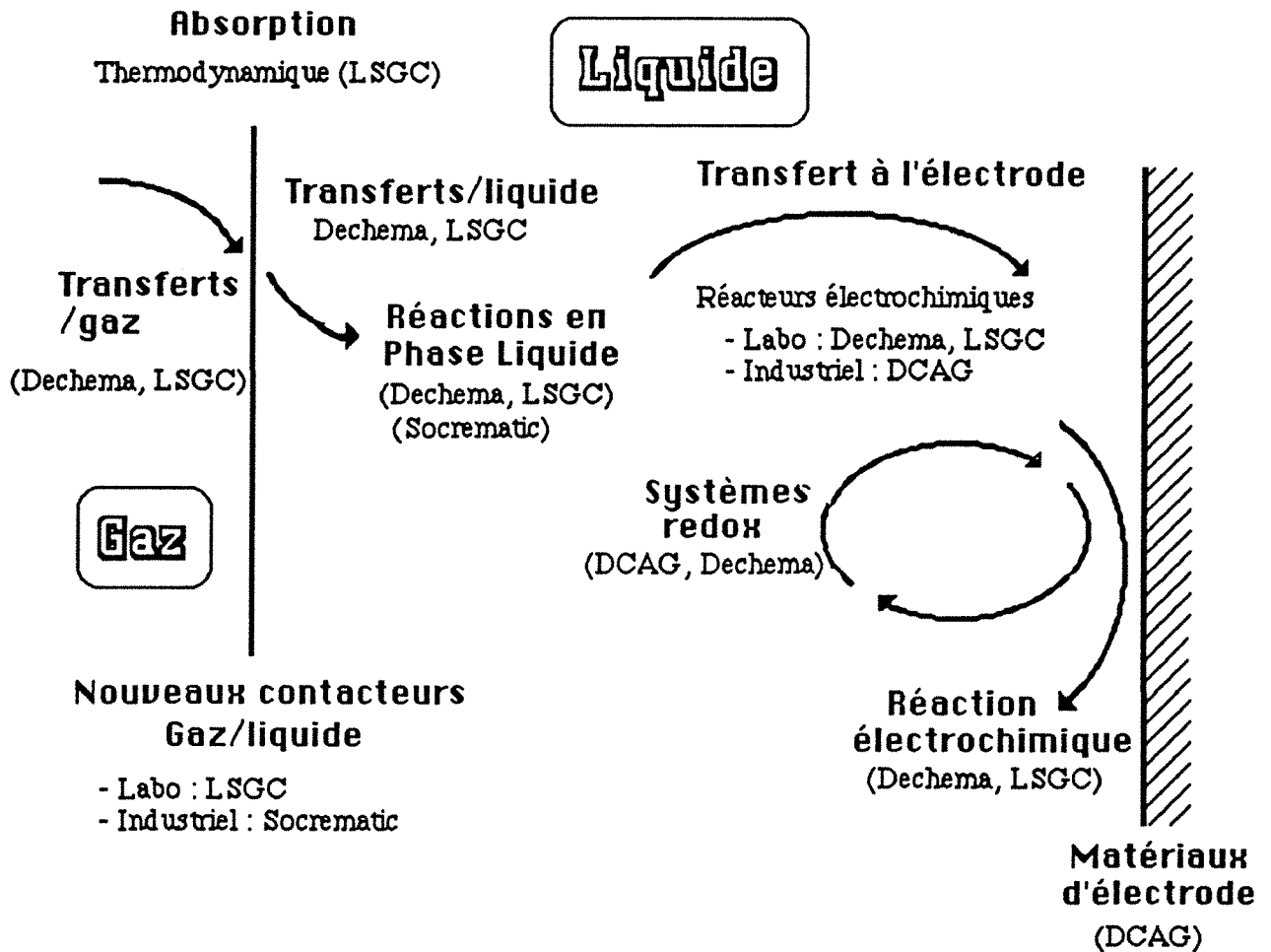


Figure I.1: Programme du travail des différents partenaires du programme BRITE.

La figure ci-dessus fait clairement apparaître la dualité des opérations d'absorption et d'oxydation à l'électrode. Au niveau du laboratoire, deux principaux aspects complémentaires sont étudiés:

- Absorption et réaction chimique: théorie, mise en oeuvre et étude d'un réacteur centrifuge permettant des vitesses de transfert gaz/liquide très élevées;
- Transferts et réactions à la surface d'une électrode non métallique.

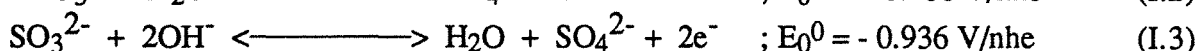
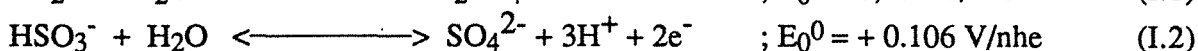
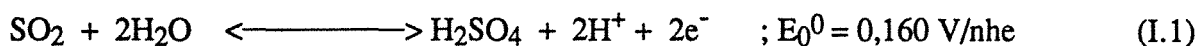
L'étude décrite dans ce mémoire constitue une composante de ce programme et visait à définir les règles de fonctionnement d'un système permettant l'absorption et l'oxydation de SO_2 , ou de ses formes ionisées (bisulfite, HSO_3^- ; sulfite SO_3^{2-}), en sulfate ou acide sulfurique. Après avoir étudié la thermodynamique de l'absorption, nous avons examiné la faisabilité de

l'oxydation électrochimique de dioxyde de soufre ou de ses formes ionisées, puis le couplage entre absorption et oxydation électrochimique à l'aide d'un dispositif de laboratoire original.

Le chapitre II regroupe les résultats d'une approche expérimentale et théorique de la thermodynamique de l'absorption de SO_2 , présent dans un gaz à pression ambiante, dans des solutions aqueuses de sulfate de sodium et d'acide sulfurique. Cette étude préliminaire permet de connaître la nature et la quantité de soufre tétravalent présent dans la solution et qui devra être converti lors de l'étape d'oxydation, en fonction des conditions opératoires (pH et température). La post-oxydation de dioxyde de soufre génère des ions sulfate ou de l'acide sulfurique selon le pH du milieu et, afin de réduire le nombre d'espèces présentes, le milieu sulfate -ou sulfurique- peut être utilisé comme milieu d'absorption et électrolyte support; par ailleurs, le coût modéré de ces électrolytes constitue un argument supplémentaire pour ce choix. Ces études prédictives prennent en compte la solubilité du dioxyde de soufre, les divers équilibres en solution et un modèle fiable du comportement non-idéal des différentes espèces ioniques ou moléculaires. La pression partielle de SO_2 est comprise entre 10^{-4} atm et 0,1 atm et les concentrations en électrolyte support sont inférieures à 1M, dans le cas de sulfate de sodium, et à 6M, dans le cas d'acide sulfurique.

La composition de la phase aqueuse à l'équilibre peut être obtenue par la résolution d'un système d'équations constitué par les bilans de matière, les expressions des constantes d'équilibre et l'équation d'électroneutralité. Les résultats venants de différents modèles de coefficients d'activité (**BROMLEY, MEISSNER et PITZER**) ont également été comparés avec une série des résultats expérimentaux et un bon accord a été observé entre théorie et expérience.

Le chapitre III est consacré à l'étude et à la caractérisation de la cinétique électrochimique de l'oxydation des espèces de soufre tétravalent sur une surface de graphite. Le dioxyde de soufre et ses espèces ionisées sont oxydés en acide sulfurique ou en sulfate selon les équilibres [BARD A.J.]:



Les mécanismes d'oxydation électrochimique du soufre tétravalent sont relativement complexes; de manière schématique, SO_2 peut être oxydé selon un processus direct au contact de l'anode; en revanche la plupart des auteurs s'accordent à dire que les oxydations des ions sulfite et bisulfite sont le fait d'un processus indirect, mettant en jeu des espèces réactives intermédiaires [TARASEVICH et KHRUSCHEVA]. De plus, les matériaux graphites possèdent de médiocres

qualités électrocatalytiques et ainsi, le soufre tétravalent ne peut être oxydé qu'à de très fortes valeurs de surtension électrochimique.

Deux graphites ont été utilisés: un **graphite naturel (EC)** et un **graphite imprégné de résines phénoliques (ECK)**. La cinétique de l'oxydation électrochimique est abordée par l'intermédiaire des courbes intensité-potentiel obtenues dans des conditions hydrodynamiques connues: électrode à disque tournante pour des ions sulfite et bisulfite, et électrode fixe placée dans une cuve agitée dans le cas de l'oxydation de SO_2 . Malgré la complexité des mécanismes, l'ensemble des courbes courant-potentiel peut être interprété par un modèle électrochimique simple bien que d'un fondement physique limité; la densité de courant, i , est fonction des densités i_{lim} et i_k respectivement limitées par les phénomènes **diffusionnels** et **cinétiques** et le modèle ne fait ainsi appel qu'à trois paramètres physicochimiques. Cette méthode, bien que peu descriptive, permet néanmoins une comparaison rapide des résultats théoriques et expérimentaux. Par ailleurs, les phénomènes diffusionnels à l'électrode font l'objet d'une étude fondamentale et théorique, dont les résultats sont comparés aux valeurs découlant de l'interprétation des courbes intensité-potentiel.

Le chapitre IV décrit les résultats d'oxydation préparative de ces espèces, présentes dans des solutions aqueuses de sulfate de sodium (0,5 M pour les ions sulfite; 0,3 M pour les ions bisulfite), à la surface des deux différents graphites étudiés et dans deux réacteurs de laboratoire. Cette étude a permis de connaître l'influence des conditions opératoires sur le rendement en courant et sur la vitesse de disparition de soufre tétravalent; de plus, ces essais ont contribué à une meilleure compréhension des processus d'oxydation des sulfites et des bisulfites par voie directe et indirecte, par le biais d'espèces réactives oxydantes et générées à l'électrode non-métallique. Les essais ont été mis en oeuvre dans des réacteurs agités discontinus, à une température de 25°C et en mode potentiostatique. La gamme de potentiel étudiée était comprise entre 1 et 2,5 V/sce, et la concentration en sulfite et hydrogénosulfite était inférieure à 0,1 mole/l. Un modèle, prenant en compte la cinétique de l'oxydation directe du soufre tétravalent et les performances de transfert de matière du réacteur, a été appliqué au cas de la conversion de sulfite et a permis de prévoir les évolutions de la concentration au sein du réacteur et de la densité de courant au cours du temps. La validité du modèle, et principalement celle du schéma cinétique direct, est discutée à l'aide des résultats expérimentaux.

Le couplage entre absorption gaz/liquide et oxydation électrochimique, existant dans un réacteur d'épuration de gaz toxique par voie électrochimique direct, a été abordé à l'aide d'un dispositif de laboratoire de conception originale (Chapitre V). Ce dispositif, ouvert au gaz et fermé au liquide, comporte un contacteur gaz/liquide à interface plane: ce type de contacteur est d'une réalisation relativement aisée et ses caractéristiques hydrodynamiques et de transferts sont relativement bien connues. Le dioxyde de soufre, mis en solution dans un milieu sulfurique

IM, est oxydé à la surface d'une électrode de graphite fixe et de géométrie cylindrique. L'objectif n'était pas de réaliser un procédé de traitement de gaz d'une haute efficacité mais un dispositif adapté à l'étude du couplage absorption-oxydation anodique. Le chapitre V présente successivement:

(i) la caractérisation des performances de transfert: conductances de transfert gaz-liquide du côté gaz, k_{GA} , et du côté liquide, k_{LA} , ainsi que le coefficient de transfert de matière à l'anode de graphite, k_d ;

(ii) la caractérisation de la cinétique d'oxydation de SO_2 sous forme moléculaire;

(iii) des essais préliminaires de fonctionnement de ce dispositif, associés à un modèle mathématique simple, liant les capacités d'absorption de ce réacteur et ses capacités de conversion électrochimique. Le modèle et les essais expérimentaux décrits concernent le traitement de gaz dans une solution sulfurique mais la démarche pourrait être étendue à d'autres cas.

II.

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DU DIOXYDE DE SOUFRE FORTEMENT DILUE DANS DES SOLUTIONS DE SULFATE DE SODIUM OU D'ACIDE SULFURIQUE

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased in the UK (Mental Health Act 1983, 1990).

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The Department of Health (1998) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (i) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.
- (ii) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (iii) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1998) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (iv) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (v) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (vi) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1998) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (vii) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (viii) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (ix) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1998) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (x) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (xi) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (xii) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

II. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DU DIOXYDE DE SOUFRE FORTEMENT DILUE DANS DES SOLUTIONS DE SULFATE DE SODIUM OU D'ACIDE SULFURIQUE	11
II.1 Introduction	11
II.2 Thermodynamique du soufre tetravalent en équilibre avec une phase gazeuse et liquide	12
II.2.1 SO ₂ dans l'eau pure	12
II.2.2 SO ₂ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium	17
II.2.2.1 Etude thermodynamique	18
II.2.2.2 Solubilité de SO ₂ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium	18
II.2.3 SO ₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique	19
II.2.3.1 Etude thermodynamique	19
II.2.3.2 Solubilité de SO ₂ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique	21
II.2.4 Hypothèses et équations principales	22
II.3 Coefficient d'activité	25
II.3.1 Introduction, travaux de la littérature	25
II.3.1.1 Modèle de DEBYE-HÜCKEL	25
II.3.1.2 Modèle de GUGGENHEIM	28
II.3.1.3 Modèle de MEISSNER	28
II.3.1.4 Modèle de BROMLEY	31
II.3.1.5 Modèle de PITZER	33
II.3.1.6 Modèle de PITZER modifié par RENON et BEUTIER	34
II.4 Résultats	37
II.4.1 Résultats des modèles	37
II.4.1.1 Le système SO ₂ /Na ₂ SO ₄ dans l'eau	37
II.4.1.2 Le système SO ₂ /H ₂ SO ₄ dans l'eau	44
II.4.1.3 Le système SO ₂ /H ₂ SO ₄ /Na ₂ SO ₄ dans l'eau	47
II.4.2 Etude expérimentale	48
II.4.2.1 Description de l'appareillage et des conditions expérimentales	48
II.4.2.2 Résultats expérimentaux	50



II. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ABSORPTION DU DIOXYDE DE SOUFRE FORTEMENT DILUE DANS DES SOLUTIONS DE SULFATE DE SODIUM OU D'ACIDE SULFURIQUE

II.1 INTRODUCTION

L'absorption de SO_2 dans un électrolyte aqueux constitue la première étape d'un procédé de purification de gaz par oxydation chimique ou électrochimique en phase liquide. Une première approche de l'absorption consiste à étudier la thermodynamique du système choisi : cette approche est nécessaire pour connaître la nature et la composition de la solution en équilibre avec la phase gazeuse et ainsi la quantité maximale de soufre tétravalent, sous ses diverses formes, qu'il faudra oxyder lors d'une étape ultérieure.

La post-oxydation du SO_2 dissous conduit à la formation d'ions sulfate, qui, selon la nature du procédé, seront sous forme d'acide sulfurique dilué ou fortement concentré. Afin de réduire le nombre d'espèces présentes dans le milieu aqueux, il est possible d'utiliser des solutions de sulfate ou d'acide sulfurique, d'une part comme milieu d'absorption, et d'autre part comme électrolyte support. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier l'absorption de SO_2 dans les solutions aqueuses de sulfate de sodium et d'acide sulfurique, d'autant plus que le coût modéré de ces électrolytes est un argument supplémentaire de ce choix dans la perspective de réaliser un processus de désulfuration à l'échelle industrielle. Ces études prédictives de la thermodynamique de l'absorption, qui ont fait objet d'une publication [HUNGER et coll.; 1990], prennent en compte la solubilité du dioxyde de soufre, les divers équilibres en solution et un modèle fiable du comportement non-idéal des différentes espèces ioniques ou moléculaires. Nous avons considéré pour cette étude les conditions opératoires suivantes:

- * la pression de SO_2 était comprise entre 10^{-3} atm et 0,1 atm**
- * la concentration de sulfate de sodium variait entre 0 - 1 M**
- * la concentration de l'acide sulfurique était inférieure à 6 M**

La solubilité de SO_2 dans les trois milieux considérés a été estimée à partir des données expérimentales [LANDOLT-BÖRNSTEIN; 1960] et [GMELIN] qui sont le plus souvent exprimées sous la forme du volume de SO_2 gazeux par unité de masse de solution électrolytique. La composition de la phase aqueuse à l'équilibre peut être obtenue par la résolution d'un système d'équations constitué des bilans de matière, des expressions des constantes d'équilibre et de l'équation d'électroneutralité. Les résultats venant des différents modèles ont été comparés

également avec une série de résultats expérimentaux et un bon accord a été obtenu entre la réalité expérimentale et les prévisions du modèle.

Solubilité

La solubilité d'un gaz dans un liquide représente l'équilibre thermodynamique à l'interface entre le gaz soluté et la solution. C'est une donnée très importante pour le dimensionnement des réacteurs gaz/liquide. En effet, elle intervient dans les équations de bilan de matière et donc dans les expressions des flux de transfert. Il est donc nécessaire de la connaître pour le calcul des flux d'absorption, pour l'utilisation des modèles théoriques et pour la vérification du régime réactionnel. En général, la solubilité dépend de la pression partielle du soluté, de la nature de la solution (électrolytique, non-électrolytique, polaire, apolaire) et de la température. Dans le paragraphe suivant, nous faisons un bref rappel de la théorie de la solubilité sur la base des quatre systèmes étudiés :

- * $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$
- * $\text{SO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$
- * $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- * $\text{SO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

II.2 THERMODYNAMIQUE DU SOUFRE TETRAVALENT EN EQUILIBRE AVEC UNE PHASE GAZEUSE ET LIQUIDE

II.2.1 SO_2 DANS L'EAU PURE

La solubilité d'une substance dans une autre est régie par les équations d'équilibre des deux phases. Comme le montre la figure ci-dessous, nous considérons deux phases "G" et "L" à la même température. Le dioxyde de soufre et l'eau peuvent se déplacer et traverser l'interface d'une phase à l'autre, jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre pour lequel le flux résultant est nul. Nous supposons dans ce qui suit que le système gaz-liquide est isotherme. La figure II.1 montre les espèces gazeuses, moléculaires et ioniques, qui sont envisageables dans le système SO_2 dissous dans l'eau pure en équilibre.

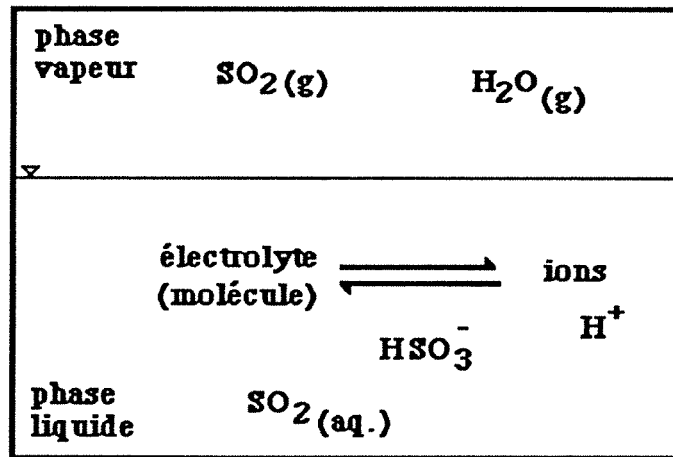
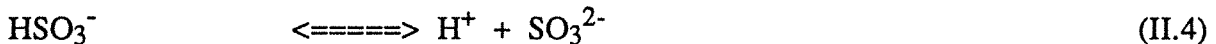


Figure II.1 Composés présents dans le système SO_2 dans l'eau pure.

SO_2 , molécule fortement polaire, est un diacide faible: ainsi, en solution aqueuse il y a apparition des espèces ioniques HSO_3^- et SO_3^{2-} , hydrogénosulfite et sulfite, respectivement. Les réactions suivantes, avec des mécanismes appropriés, peuvent être considérées [CAMPELL et MAASS] et [JOHNSTONE et LEPPLA]:

modèles de réactions



La réaction (II.1) est un processus de transfert de matière. Pour la réaction (II.2), les constantes de la réaction directe k_f (forward reaction rate) et de la réaction inverse k_r (reverse rate constant) ont été déterminées par [WANG et HIMMELBLAU] et [EIGEN et coll.]. La constante pour la réaction directe a été estimée à $3,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, cette réaction pouvant ainsi être considérée comme instantanée [CHANG et ROCHELLE; 1981]. Les réactions (II.3) et (II.4) sont des réactions ioniques dont les vitesses sont très élevées et l'équilibre est généralement supposé. Pour l'absorption de SO_2 dans l'eau, les espèces protonées H^+ résultent principalement de l'hydrolyse de SO_2 ; cependant, dans le cas d'une pression partielle de SO_2 très faible, c'est à dire inférieure ou égale à 10^{-6} Atm , les ions hydrogène, venant de la dissociation de l'eau, deviennent non négligeables. Les constantes d'équilibre [LEAIST; 1987] pour la première et la deuxième dissociation de SO_2 dans l'eau sont égales à :

$$K_{a1} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_3^-}}{a_{\text{SO}_2, \text{aq.}}} = 1,39 \times 10^{-2} \text{ mole/kg à } 298,15 \text{ K} \quad (\text{II.6})$$

$$K_{a2} = \frac{a_{H^+} a_{SO_3^{2-}}}{a_{HSO_3^-}} = 3,63 \times 10^{-8} \text{ mole/kg à } 298,15K \quad (II.7)$$

D'après [FALK et GIGUERE] il n'y pas existence de molécules H_2SO_3 et ainsi l'activité totale du soufre tétravalent, $a_{tot.}$, est égale à la somme des activités des ions hydrogénosulfite et sulfite et de SO_2 sous forme moléculaire.

$$a_{tot.} = a_{SO_3^{2-}} + a_{HSO_3^-} + a_{SO_2, mol.} \quad (II.8)$$

En utilisant les équations (II.6) et (II.7) ainsi que la définition du pH ($pH = -\log a_{H_3O^+}$) et en normalisant par rapport à l'activité totale, on obtient les relations suivantes de l'activité relative, $a_r = a_i/a_{tot.}$, de chaque espèce de soufre tétravalent en fonction du pH. Ainsi pour le sulfite:

$$a_{r, SO_3^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} 10^{-pH} + 10^{-2pH}} \quad (II.9)$$

de même, pour les activités de l'hydrogénosulfite et du dioxyde de soufre :

$$a_{r, HSO_3^-} = \frac{K_{a1} 10^{-pH}}{K_{a1} 10^{-pH} + 10^{-2pH} + K_{a1} K_{a2}} \quad (II.10)$$

$$a_{r, SO_2, mol.} = \frac{10^{-2pH}}{10^{-2pH} + K_{a1} 10^{-pH} + K_{a1} K_{a2}} \quad (II.11)$$

La représentation graphique (figure II.2) montre les activités relatives de chacune des espèces en fonction du pH à 25°C.

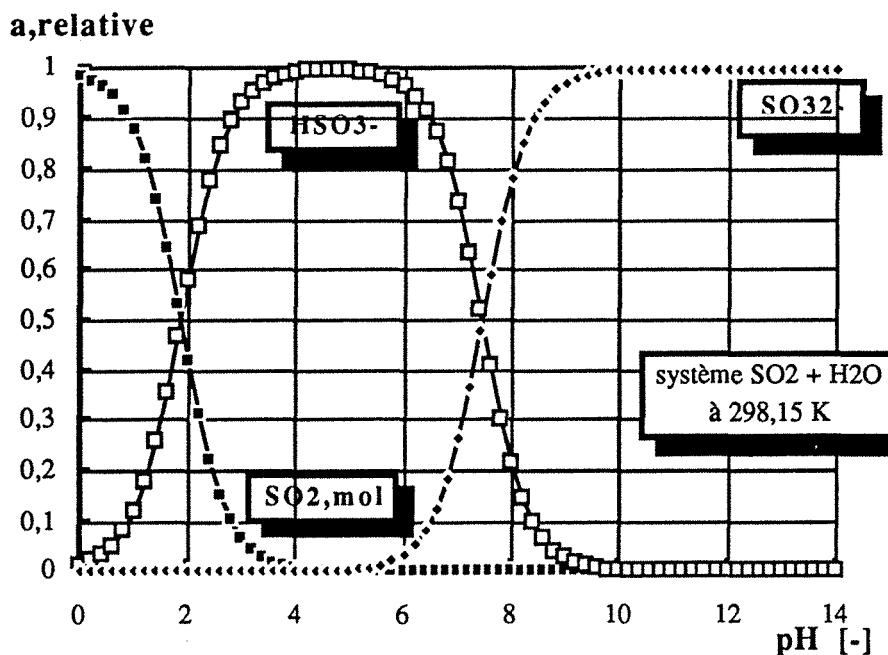


Figure II.2 Activité relative des différentes espèces tétravalentes en fonction du pH.

Solubilité

Nous allons mettre en évidence, dans ce qui suit, l'effet de la réaction chimique, dans le cas le plus simple, c'est-à-dire celui correspondant à la solubilité du SO₂ dans l'eau. La loi de HENRY gouverne seulement l'équilibre "vertical" entre les deux phases; dans ce cas, d'après cette loi, la concentration de SO₂ non ionisé dans l'eau pure peut être approximée par :

$$p_{\text{SO}_2(\text{g})} = m_{\text{SO}_2, \text{mol}} \text{He} \quad (\text{II.12})$$

où He est la constante de HENRY. Ainsi qu'on le verra plus loin, cette loi n'est valable que dans le cas de pression totale faible ou modérée et pour des pressions partielles réduites. JOHNSTONE et LEPPLA ont calculé la fraction ionisée de SO₂ dans l'eau, α , à partir de mesures de conductivité électrique, reportées dans la troisième colonne du Tableau II.1, où $m_{\text{S(IV)}}$ est la molalité totale du soufre tétravalent. En toute rigueur, la constante de HENRY peut être obtenue par la pente de la droite représentative de la variation de la pression partielle avec la molalité en dioxyde de soufre moléculaire. Pour l'équilibre entre SO₂ dans la phase gazeuse et celui dans la phase liquide, il faut écrire:

$$p_{\text{SO}_2(\text{g})} = m_{\text{SO}_2(\text{aq.})} \text{He} = \text{He } m_{\text{S(IV)}}(1-\alpha) \quad (\text{II.12.a})$$

où $m_{\text{S(IV)}}$ désigne la molalité totale en soufre tétravalent. De plus, l'équilibre de dissociation de SO₂ dans la phase liquide s'écrit:

$$K_{a1} = K_{\text{SO}_2} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{SO}_2, \text{aq.}}} = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{HSO}_3^-} \gamma_{\text{HSO}_3^-}}{m_{\text{SO}_2, \text{aq.}} \gamma_{\text{SO}_2}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{HSO}_3^-} \gamma_{\pm}^2}{m_{\text{SO}_2, \text{aq.}} \gamma_{\text{SO}_2}} \quad (\text{II.13})$$

De plus, les auteurs ont estimé le coefficient d'activité moyen, γ_{\pm} , à l'aide de la loi de DEBYE-HÜCKEL en supposant que le coefficient d'activité des espèces ionisées est égale à celui de l'acide chlorhydrique à force ionique équivalente. Le coefficient d'activité de la molécule de SO₂ peut être approximé à l'unité dans le cas de concentrations en espèces ioniques et moléculaires relativement faibles. Par ailleurs, l'équation d'électroneutralité permet de considérer comme très voisines les molalités des ions bisulfites et H⁺ :

$$[\text{HSO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$$

$$[\text{HSO}_3^-] \approx [\text{H}^+] = m_{\text{S(IV)}} \alpha$$

$$K_{a1} = \frac{\alpha^2 m_{\text{S(IV)}}^2 \gamma_{\pm}^2}{m_{\text{SO}_2(\text{aq.})}} = \frac{\alpha^2 m_{\text{S(IV)}} \gamma_{\pm}^2}{(1-\alpha)} \quad (\text{II.13.a})$$

En substituant l'équation (II.12) dans (II.13), il vient :

$$K_{a1} = \frac{\alpha^2 m_{S(IV)}^2 \gamma_{\pm}^2}{\frac{P_{SO_2}}{He}} \quad (II.13b)$$

$$\text{d'où: } \alpha = \frac{\sqrt{P_{SO_2}}}{m_{S(IV)}} \sqrt{\frac{K_{a1}}{He}} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \quad (II.14)$$

Cette relation, reportée dans l'équation (II.12.a) conduit à :

$$\frac{m_{S(IV)}}{\sqrt{P_{SO_2}}} = \frac{\sqrt{P_{SO_2}}}{He} + \sqrt{\frac{K_{a1}}{He}} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \quad (II.15)$$

L'équation (II.15) montre l'effet de l'ionisation sur la loi de HENRY. S'il n'y a pas d'ionisation, $K_{a1}=0$ et la loi de HENRY est établie. La faculté pour un soluté gazeux de s'ioniser augmente sa solubilité apparente, c'est-à-dire celle que l'on peut mesurer dans la plupart des cas. Cependant, la constante de HENRY observée, égale à la pente ($P_{SO_2}/m_{S(IV)}$) augmente lorsque la pression augmente aussi, car la fraction ionisée diminue, ce qui donne une représentation de P_{SO_2} vs $m_{S(IV)}$ non linéaire mais convexe le long de l'axe horizontal.

P_{SO_2} [atm]	$m_{S(IV)}$ [m]	λ_{H_2O/SO_2} [cm ² /moleΩ]	α [-]	$m_{HSO_3^-}$ [m]	$m_{SO_2, mol.}$ [m]	γ_{\pm} [-]
0,0104	0,0271	201,9	0,524	0,0142	0,0129	0,891
0,045	0,0854	138,3	0,363	0,0310	0,0544	0,855
0,0971	0,1663	107,6	0,285	0,0474	0,1189	0,834
0,1790	0,2873	86,1	0,23	0,0661	0,2212	0,816
0,3330	0,5014	68,2	0,184	0,0922	0,4092	0,800
0,5260	0,7643	56,5	0,1535	0,1173	0,6470	0,789
0,7230	1,0273	49,1	0,134	0,1376	0,8897	0,783
0,9190	1,29	43,9	0,1204	0,1553	1,1347	0,778
1,068	1,496	40,6	0,1115	0,1668	1,329	0,776

Tableau II.1 Solubilité de SO₂ dans l'eau à 298,15 K [JOHNSTONE et LEPPLA]

Par ailleurs, les valeurs numériques reportées dans le Tableau II.1 permettent d'estimer la constante de Henry réelle du dioxyde de soufre dans l'eau pure à 25°C à 0,81 atm kg mole⁻¹ environ, valeur très voisine de celle proposée par [EDWARDS et coll.] et présentée plus bas.

Effet de la température sur la constante de HENRY

[RABE et HARRIS] ont mesuré la solubilité de SO₂ dans l'eau pure dans un intervalle de température de 30 à 80°C. Ils ont présenté leurs résultats sous la forme de la loi HENRY, pour le SO₂ non ionisé:

$$H_e = \exp \left\{ - \frac{2851,1}{T} + 9,3795 \right\} \text{ atm kg mole}^{-1} \quad (\text{II.16})$$

Plus récemment, [EDWARDS et coll.] et [BEUTIER et RENON] ont proposé d'autres formulations de la variation de la constante de HENRY avec la température:

$$H_e = \exp \left\{ - \frac{5578,5}{T} - 8,7612 \ln T + 64,418 \right\} \quad (\text{EDWARDS et al.}) \quad (\text{II.16 a})$$

$$H_e = \exp \left\{ - \frac{5160,4}{T} - 7,61 \ln T + 60,538 \right\} \quad (\text{BEUTIER et RENON}) \quad (\text{II.16 b})$$

Schématiquement, ces lois indiquent une baisse de la solubilité de SO₂ d'environ 50% lorsque la température augmente de 25 à 50°C.

II.2.2 SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE SODIUM

La figure II.3 montre les espèces gazeuses, moléculaires et ioniques, présentes dans les phases gazeuse "G" et liquide "L" d'un système en équilibre à une température constante avec SO₂ dissous dans une solution aqueuse de sulfate de sodium.

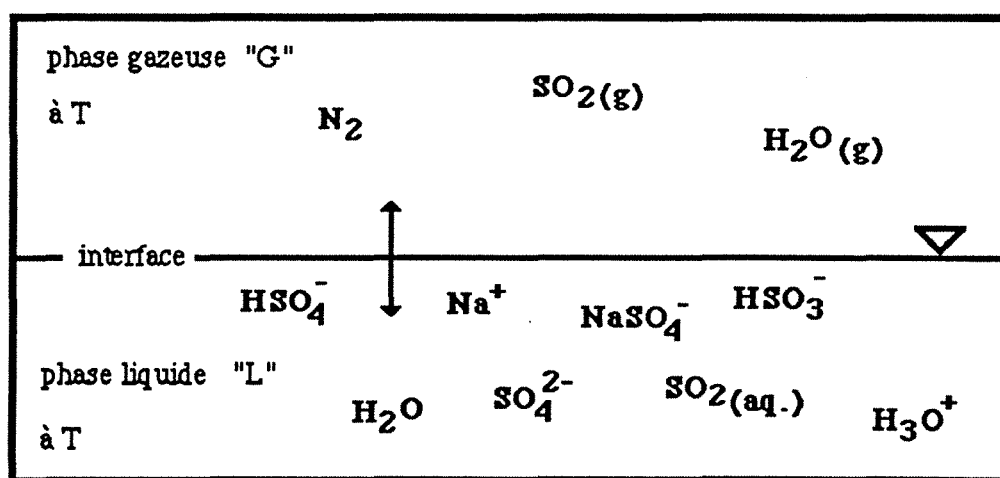


Figure II.3 Composés présents dans le système SO₂ et sulfate de sodium dans l'eau.

II.2.2.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'ordre de grandeur des constantes d'équilibre pour le système SO₂ dans l'eau pure permet de prédire que l'absorption de SO₂ dans une solution neutre conduit forcément à une solution relativement acide et nous avons ainsi négligé par la suite les ions OH⁻ et SO₃²⁻ dans notre étude. La plupart des auteurs supposent que le sel Na₂SO₄ est complètement dissocié, ce qui n'est pas rigoureusement exact, car [RIGHELATTO et DAVIES] ont prouvé, dès 1930, l'existence des ions NaSO₄⁻ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium. Sa dissociation partielle peut être décrite par l'équilibre:

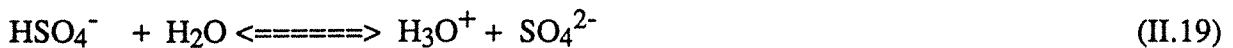


$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \frac{\gamma_{\text{Na}^+} m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{NaSO}_4^-} m_{\text{NaSO}_4^-}} \quad (\text{II.18})$$

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.18.a})$$

Comme le rappelle la relation (II.18.a), la valeur de la constante d'équilibre peut être obtenue à partir de la différence de l'enthalpie libre. Dans un travail récent décrit par [ZEMAITIS et coll.] et [MARTYNOVA et coll.], une corrélation numérique de cette constante en fonction de la température est proposée dans l'intervalle 20-98°C, à partir d'une différence d'enthalpie libre, ΔG^o_r, de 997 cal/mole. La relation numérique de cette constante, ainsi que celles des autres constantes d'équilibres considérées dans ce chapitre, figurent dans le Tableau II.2, reporté dans le paragraphe II.2.4.

De plus il convient de rappeler que les ions sulfate, issus de la réaction (II.17), peuvent être protonés selon la réaction suivante en donnant des ions bisulfate, espèces que nous avons également considérées dans notre bilan de matière.



II.2.2.2 SOLUBILITE DE SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE SODIUM

De manière générale, l'équilibre physique de SO₂ entre un mélange gazeux et une solution électrolytique peut être exprimé par la relation de [KRICHEVSKY et KASARNOVSKY], qui incorpore une valeur de référence He^o:

$$y_{\text{SO}_2} f_{\text{SO}_2} P = m_{\text{SO}_2} \gamma_{\text{SO}_2} \text{He}^{\circ}_{\text{SO}_2} \exp\left(\frac{v_p(P - P^s_{\text{H}_2\text{O}})}{RT}\right) \quad (\text{II.20})$$

Cette relation est plus générale que la relation (II-12) puisqu'elle prend en compte les effets de la pression et la non-idéalité de SO₂ dans les deux phases. Dans le cas présent, la pression totale est proche de 1 bar et l'intervalle de température est compris entre 25 et 50°C: on peut ainsi montrer que le terme exponentiel et le coefficient de fugacité de l'équation (II.20), f_{SO_2} , diffèrent de l'unité de moins de 2% : leurs effets seront donc négligés.

La solubilité de SO₂ dans des milieux contenant des ions sulfate a été étudiée expérimentalement [FOX] et [HUDSON] et les résultats obtenus sont résumés dans le Handbook de GMELIN ou dans les tables de LANDOLT-BÖRNSTEIN. Nous avons traité numériquement les données disponibles et rapporté la molalité de SO₂ en fonction de la température: pour cela, nous avons estimé la part correspondant aux ions bisulfite présents et pris en compte dans les déterminations expérimentales (dosage du soufre tétravalent) et l'avons déduite de la quantité totale pour obtenir la contribution séparée du dioxyde de soufre moléculaire. La procédure numérique est décrite en Annexe II.

La solubilité a été exprimée sous la forme de la molalité en SO₂ moléculaire dans une solution en équilibre avec le dioxyde de soufre gazeux à une pression partielle de 1 atm, en fonction de la concentration molaire en sulfate de sodium :

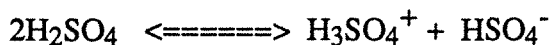
$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 1.2285 (1 - 0.104 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 0.01229 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2) \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.21 et a})$$

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 0.5757 (1 + 0.4417 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - 0.4581 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2 + 0.01229 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^3) \quad \text{à } 50^\circ\text{C}$$

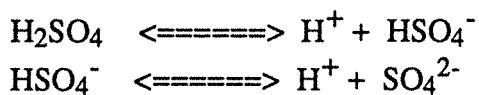
II.2.3 SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE SULFURIQUE

II.2.3.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'acide sulfurique est un liquide visqueux. Dans son **état pur** il conduit l'électricité parce qu'il se dissocie légèrement selon:



En solution avec l'eau cet acide polyprotique se dissocie en générant des ions **sulfate** et **bisulfate** selon les équilibres:



La première dissociation peut être considérée comme complète en deçà de 2M mais à haute concentration on dit que l'acide est le solvant et l'eau le soluté. Par ailleurs, la deuxième dissociation est équilibrée et sa constante

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-} m_{\text{HSO}_4^-}} \quad (\text{II.22})$$

a fait l'objet de plusieurs déterminations. Pour notre étude nous avons choisi la corrélation proposée par [PITZER et coll.]:

$$K_{\text{HSO}_4^-} = -14,0321 + \frac{2825,2}{T} \quad (\text{II.23})$$

En 1949 [YOUNG et BLATZ] ont présenté le diagramme suivant pour décrire les concentrations des espèces SO_4^{2-} et HSO_4^- et de l'acide non-dissocié (H_2SO_4), obtenues par utilisation de spectroscopie RAMAN.

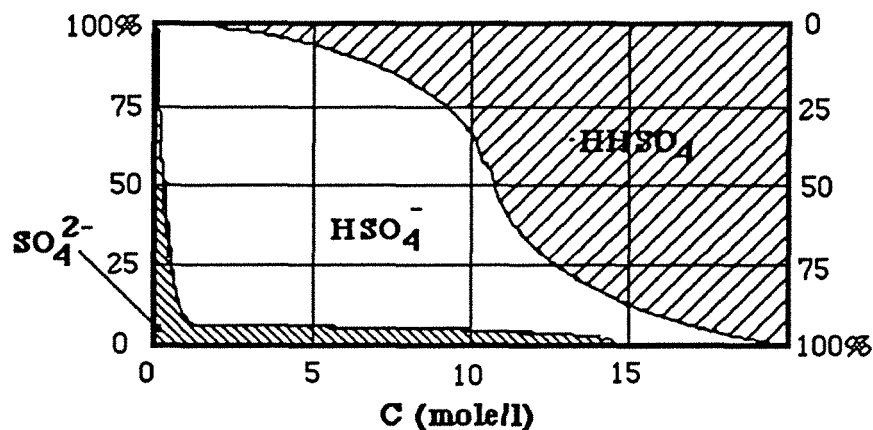


Figure II.4 Fractions de l'acide sulfurique présent sous forme non-dissociée, bisulfate et sulfate en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.

Les valeurs expérimentales de YOUNG et BLATZ, reportées dans le Handbook de GMELIN, ont été exprimées sous la forme des relations numériques:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{SO}_4] &= 0,046 [\text{H}_2\text{SO}_4]^{1,41} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 0,90 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - 0,02 \exp \{ 0,478 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 \} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 0,065 + 0,039 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 - \exp \{ 0,50 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 \} 10^{-3} \quad ; \quad \text{si } [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 > 1\text{M} \\ \text{ou} \quad &= 0,1 [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 \quad ; \quad \text{si } [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 1\text{M} \end{aligned}$$

La figure II.5 montre graphiquement l'accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales et celles données par les fittings des concentrations des trois constituants de l'acide sulfurique, en fonction de la concentration de H_2SO_4 introduite jusqu'à une valeur de 3M à 25°C.

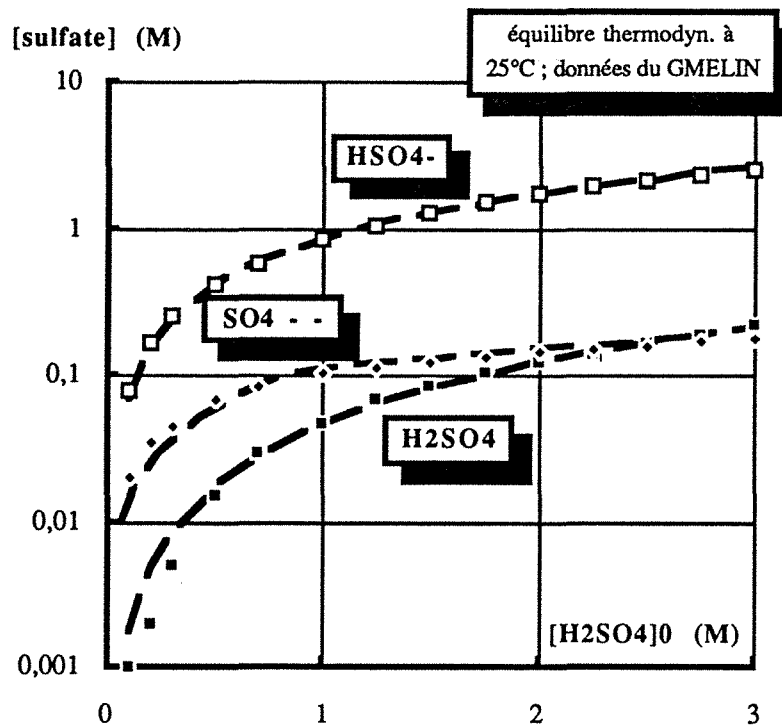


Figure II.5 Concentration en sulfate, bisulfate et acide sulfurique moléculaire en fonction de la concentration de l'acide sulfurique introduit.

II.2.3.2 SOLUBILITE DE SO₂ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE SULFURIQUE

L'absorption de SO₂ dans des solutions diluées d'acide sulfurique a été étudiée par [KUZNECOV] et [MILETT] et, comme précédemment, leurs résultats sont compilés dans les ouvrages de GMELIN et de LANDOLT-BÖRNSTEIN. Nous avons traité ici numériquement les données en négligeant la part des ions bisulfite dans les valeurs des quantités de "SO₂" indiquées par les auteurs: cette hypothèse est d'autant plus valide que la concentration en acide est élevée. Pour les deux températures considérées, les lois suivantes ont été obtenues:

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 1.45 - 0.005 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.24})$$

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 0.685 + 0.0033 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ à } 50^\circ\text{C} \quad (\text{II.24.a})$$

Solubilité de SO₂ dans les électrolytes considérés : discussion

Les relations (II.21 et a), correspondant à des solutions de sulfate de sodium, peuvent être appliquées pour une valeur nulle de la concentration en électrolyte support. Les valeurs obtenues correspondent à des valeurs de constantes de HENRY dans l'eau pure de 0.814 et 1.737 atm.kg.mole⁻¹ à 25°C et 50°C, respectivement: ces valeurs sont en excellent accord avec

celles données par la corrélation de EDWARDS, qui s'élèvent respectivement à 0.80964 et 1.70056 atm.kg.mole⁻¹.

Dans le cas d'une concentration en acide sulfurique nulle, les relations (II.24 et a) conduisent à des constantes de HENRY de 0.690 à 25°C et de 1.460 à 50°C. Contrairement au cas d'une solution de sulfate de sodium, ces valeurs sont inférieures aux constantes proposées par EDWARDS d'environ 15%: cet écart est vraisemblablement dû au fait que la contribution de l'espèce ionisée HSO₃⁻ n'a pas été déduite des concentrations calculées à partir des données de la littérature. Pour cette raison, les relations que nous proposons sont probablement surestimées pour de faibles teneurs en acide sulfurique (en deçà de 0.2M) mais sont d'une validité supérieure pour des solutions d'acide plus concentrées.

II.2.4 HYPOTHESES ET EQUATIONS PRINCIPALES

Les différents modèles utilisés considèrent toujours un système biphasique et ont été développés d'abord pour une température de référence de 25°C; cependant une extension du modèle pour une autre température a été proposée et, en tenant compte de la dépendance de la solubilité et des paramètres physico-chimiques, une investigation théorique étendue était possible.

Les calculs ont été faits sur la base des hypothèses suivantes:

(i) La phase gazeuse contient trois gaz : deux gaz considérés inertes (azote et vapeur d'eau) et le SO₂, avec une pression totale toujours constante de 1 atm. La pression partielle de SO₂ varie entre 10⁻³ et 0,1 atm. Les cinétiques de l'absorption n'ont pas été prises en compte et la phase liquide est en équilibre en soufre tétravalent avec le ciel gazeux.

(ii) Dans le cas du système SO₂/Na₂SO₄ nous avons effectué des simulations pour une concentration en sel comprise entre 0 et 1 mol/l. Théoriquement on aurait pu faire les calculs a priori entre 0 et la concentration à saturation, égale à 1,9569 mole/l à 298,15K pour la forme de l'hydrate Na₂SO₄·10H₂O [LINKE et SEIDELL], mais nous avons limité la concentration dans une gamme pratique jusqu'à 1,0 mole/l. Pour le système SO₂/Na₂SO₄ les espèces pour la phase gazeuse ou pour la phase liquide sont indiquées sur la figure II.3. Pour le système SO₂/H₂SO₄, les espèces de la phase gazeuse sont les mêmes que précédemment et dans la phase liquide, les espèces H₃O⁺, HSO₃⁻, SO_{2(mol.)}, HSO₄⁻, SO₄²⁻ et éventuellement H₂SO₄ ont été considérées.

(iii) Bien que la molécule d'eau intervienne dans la réaction d'hydrolyse, sa consommation n'a pas été prise en compte dans les bilans de matière.

(iv) La composition de la phase aqueuse à l'équilibre peut être obtenue par la résolution d'un système d'équations constitué par les bilans de matière, les expressions des constantes d'équilibre et l'équation d'électroneutralité.

(v) Le taux de dissociation de l'acide sulfurique en ions bisulfate ne peut être calculé de manière rigoureuse, faute de valeur de la constante d'équilibre. L'absorption de SO_2 dans une solution sulfurique tend à augmenter le pH dans une certaine mesure et peut ainsi affecter la concentration en acide sulfurique moléculaire. Ainsi, la concentration en acide sulfurique moléculaire devrait être comprise entre 0 et la valeur donnée par la relation numérique établie en absence de dioxyde de soufre. Deux cas limites ont ainsi été considérés:

(1) H_2SO_4 sous forme moléculaire a été négligé (cette supposition est d'autant plus correcte que la concentration d'acide sulfurique introduit est faible).

(2) La concentration de l'acide sulfurique sous forme moléculaire a été estimée en faisant abstraction du dioxyde de soufre dissous.

(vi) Les quantités de dioxyde de soufre moléculaire présent dans la solution sont données par les relations (II.21) et (II.24) pour des solutions de sulfate de sodium et d'acide sulfurique, respectivement.

Equations principales:

Les espèces suivantes ont été considérées: dans la phase gazeuse, H_2O , SO_2 et le gaz inerte; dans la phase liquide, H_2O , SO_2 , H^+ ou H_3O^+ , Na^+ , HSO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} et éventuellement H_2SO_4 ou NaSO_4^- . Comme expliqué plus haut, les molalités en espèces moléculaires sont connues en fonction des conditions opératoires. En revanche, les molalités des espèces ioniques sont liées par un certain nombre d'équations:

- Electroneutralité dans la phase liquide;
- Bilans sur les espèces présentes, c'est à dire les ions sulfate dans le cas de l'absorption dans une solution d'acide sulfurique, ou bien les ions sulfate et sodium pour l'étude de solution de sulfate de sodium;
- Constantes d'équilibre: dissociations du dioxyde de soufre en bisulfite et sulfite, équilibre entre les ions bisulfate et sulfate et dissociation partielle de l'ion NaSO_4^- .

Le Tableau II.2 regroupe les lois numériques sélectionnées et utilisées pour l'élaboration du modèle et donnant les variations des constantes d'équilibre avec la température T, en Kelvin. L'exemple de l'équilibre du dioxyde de soufre dissous dans une solution de sulfate de sodium est décrit de manière détaillée dans l'Annexe II.

systeme en equilibre	constante d'equilibre [mole/kg]	reference
H ₂ O/H ⁺ ,OH ⁻	$\exp\left[-\frac{13445,9}{T} - 22,443 \cdot \ln(T) + 140,932\right]$	a
SO ₂ /HSO ₃ ⁻	$\exp\left[-\frac{3768}{T} - 20 \cdot \ln(T) + 122,53\right]$	b
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$\exp\left[\frac{1333,4}{T} - 21,274\right]$	b
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	$\exp\left[\frac{2825,2}{T} - 14,0321\right]$	b
NaSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	$\exp\left[\frac{1329,2}{T} - 6,0794\right]$	c

Tableau II.2 Expressions pour les constantes d'equilibre en fonction de la temperature.
a = [ZEMAITIS et coll.]; b = [PITZER et coll.]; c = [MARTYNOVA et coll.]

Toutes les equations mentionnees font intervenir les molalites des differentes especes et les coefficients d'activite ont ete calcules a l'aide des differents modeles que nous presentons dans le paragraphe II.3. Les concentrations en electrolyte support ont du etre converties en molalites a l'aide de la relation suivante:

$$m_i = \frac{C_i}{\rho - \sum C_j M_j} \quad (\text{II.25})$$

ou les indices i et j sont relatifs aux differents composants presents dans l'eau et M_j est la masse molaire du constituant j. La masse volumique, ρ, de la solution electrolytique en equilibre avec la phase gazeuse a ete estimee en fonction des conditions operatoires selon une procedure decrite dans l'Annexe.

Plusieurs programmes Fortran 77 ont ete conus, ecrits et mis au point ce qui a rendu possible l'etude de plusieurs modeles de coefficient d'activite pour chacun des deux electrolytes support consideres (H₂SO₄ ou Na₂SO₄). De plus, quelques essais de modelisation en milieu mixte Na₂SO₄/H₂SO₄ ont ete realises. La procedure de calcul repose sur une methode iterative: des valeurs postulees des molalites des differents constituants permettent d'obtenir une premiere estimation des coefficients d'activite: a partir de ces valeurs et de l'ensemble des equations de conservation de la matiere, d'electroneutralite et d'equilibres thermodynamiques, est calculee une nouvelle serie de valeurs des molalites... De plus, une technique de substitution a permis de reduire la dimension du systeme non-lineaire. Les calculs ont ete poursuivis jusqu'a l'obtention d'une precision suffisante.

II.3 COEFFICIENT D'ACTIVITE

II.3.1 INTRODUCTION, TRAVAUX DE LA LITTERATURE

Ce paragraphe est essentiellement consacré à la brève description de quelques modèles classiques permettant l'estimation des coefficients d'activité. Ainsi sont rappelés les fondements et les possibilités d'utilisation de:

- 1) l'équation de **DEBYE-HÜCKEL**,
- 2) l'équation de **GUGGENHEIM**, équation à un paramètre,
- 3) l'équation de **BROMLEU**, une proposition pour calculer le paramètre de **GUGGENHEIM**,
- 4) l'équation de **MEISSNER**, qui est une équation à un paramètre pour un coefficient d'activité,
- 5) l'équation de **PLTZER**, modèle plus élaboré et reposant sur un fondement physique réel, mais impliquant trois ou quatre paramètres par composé.

II.3.1.1 MODELE DE DEBYE-HÜCKEL

L'équation de DEBYE-HÜCKEL [DEBYE et HÜCKEL] est d'une grande importance, au moins sur le plan historique, pour le calcul théorique du coefficient d'activité. Ces auteurs ont présenté leur théorie de l'interaction ion-ion. La théorie de DEBYE-HÜCKEL a pour but d'expliquer le comportement d'une classe importante d'électrolytes: les **électrolytes forts**.

Hypothèses de base de la théorie

- (i) l'électrolyte est entièrement dissocié,
- (ii) les ions sont supposés être des sphères rigides, conductrices et chargées,
- (iii) on remplace le solvant par un milieu continu de constante diélectrique ϵ , ceci bien que les molécules du solvant soient de tailles comparables à celles du soluté et qu'elles soient souvent polaires. On néglige donc la structure du solvant et les interactions possibles ions-molécules de solvant;
- (iv) On suppose que la densité de charge est une fonction continue de la distance r à l'ion central (remplacement d'une population de charges discrètes par une distribution continue). Ceci n'est raisonnable que si la solution est suffisamment diluée, c'est-à-dire lorsque les distances inter-ioniques sont grandes.
- (v) On suppose enfin que l'énergie d'attraction électrostatique est très inférieure à l'énergie d'agitation thermique, c'est-à-dire que les ions sont à des distances suffisamment grandes.

Rayon ionique et épaisseur de l'atmosphère ionique

Deux paramètres importants apparaissent lors du calcul du potentiel électrostatique; ces paramètres sont à signaler car ils interviennent dans les expressions des coefficients d'activité (Figure II.6). Il est donc utile de connaître leur signification physique. Il s'agit de:

(1) a : rayon d'action de l'ion central, ou rayon ionique

Il correspond à la distance d'équilibre entre l'ion central et les ions de son atmosphère ionique. En effet, les ions de l'atmosphère ionique ne peuvent s'approcher infiniment près de l'ion central: lorsque deux ions de signes opposés s'approchent suffisamment près l'un de l'autre, du fait de l'agitation thermique, ils sont soumis à deux types de forces:

- l'une, coulombienne, attractive, inversement proportionnelle à la distance entre les ions.
- l'autre due à la répulsion des nuages électroniques; celle-ci décroît beaucoup plus vite que la précédente avec la distance.

Il existe donc une **distance à l'équilibre** où ces deux forces s'équilibrent.

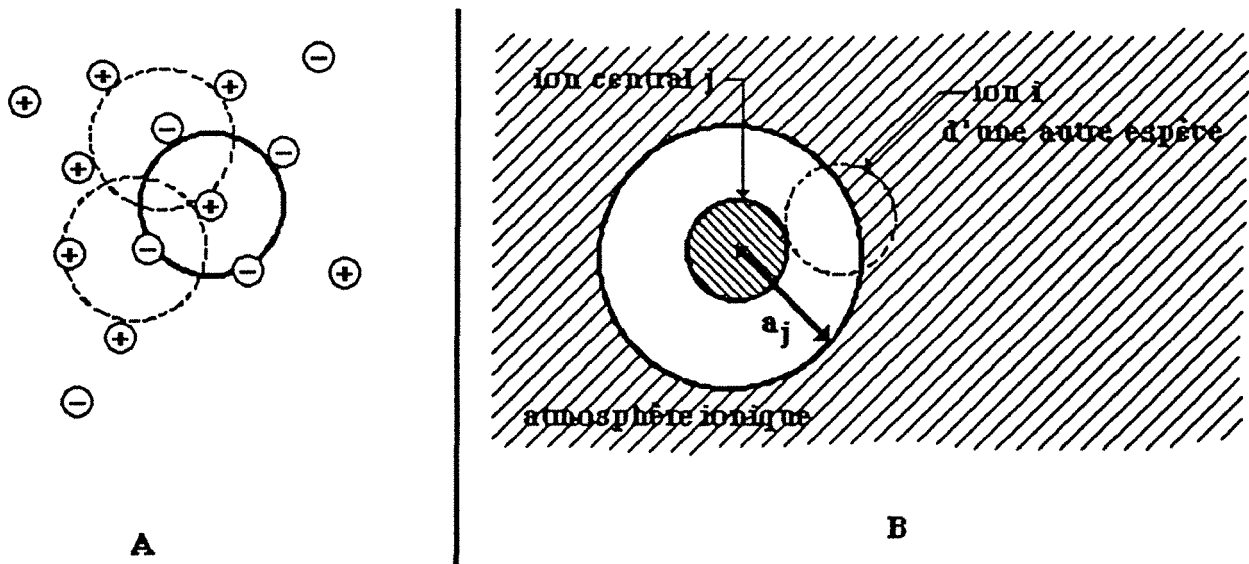


Figure II.6 A=Représentation schématique de l'approche ionique dans une solution.
B=Représentation schématique de rayon d'action et atmosphère ionique.

(2) $\frac{1}{\chi}$: épaisseur de l'atmosphère ionique

La charge de l'ion central j est, par exemple $+e_0z_j$. La charge de son atmosphère est donc $-e_0z_j$. Si on considère autour de l'ion central des surfaces sphériques équipotentielles, c'est sur la sphère de rayon $1/\chi$ que l'excès d'ions de signe opposé à celui de l'ion central est maximal. Les calculs de DEBYE et HÜCKEL ont montré que:

$$\chi^2 = \frac{4\pi e_0^2 N_A \rho}{1000 \epsilon k T} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{II.26})$$

Le potentiel chimique, grandeur molaire partielle, est défini comme:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln a_i = \mu_i^\infty + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.27})$$

Le terme $RT \ln \gamma_i$ caractérise l'écart que présente la solution réelle à la solution idéale. Dans les cas d'une solution électrolytique diluée, on sait que cet écart est uniquement dû aux forces électrostatiques s'exerçant entre les ions. Il s'agit donc d'évaluer le travail qu'il faut fournir à une solution idéale pour charger toutes ses particules. En utilisant l'équation différentielle de POISSON et en considérant que le champ autour d'un ion est sphérique, les auteurs sont parvenus à déterminer le coefficient d'activité :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi &= \text{div grad } \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) \\ &= -\frac{4\pi \rho}{\epsilon} = -\frac{4\pi e_0}{\epsilon} \sum_i z_i n_i N_A \exp \left\{ -\frac{z_i e_0 \psi}{k T} \right\} = -\frac{4\pi e_0^2}{\epsilon k T} N_A \sum_i n_i z_i^2 \psi \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{1}{2,303} \left(\frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k T}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi \rho N_A}{1000}} |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{II.29})$$

Pour simplifier l'expression un coefficient A est introduit

$$A = \frac{1}{2,303} \left(\frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k T}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi \rho N_A}{1000}} \quad \text{====>} \quad (\text{II.30})$$

qui mène à une expression simple du coefficient d'activité moyen, γ_{\pm} , égal à $(\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/p+q}$:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

(II.31)

Cette loi est appelée la **loi limite de DEBYE-HÜCKEL**. A cause des suppositions et simplifications qui ont été faites pour l'équation du potentiel dans l'atmosphère ionique, cette loi est seulement valable pour des solutions très diluées d'une force ionique de 0,01 m ou moins.

DEBYE et HÜCKEL ont supposé que les ions étaient des charges ponctuelles et, en une première approximation, ils ont négligé le fait qu'il est impossible pour les ions de s'approcher infiniment près. Pour compenser ce fait, ils ont ajouté un terme correctif dans l'expression du potentiel de l'atmosphère ionique, a , pour tenir compte du rayon ionique.

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \beta a \sqrt{I}} \quad (\text{II.31.a}) \quad ; \quad \beta = \sqrt{\frac{8\pi\epsilon_0^2 N_{AP}}{1000 \epsilon k T}} \quad (\text{II.31.b})$$

Le numérateur de l'équation (II.31.a) tient compte des **effets d'interaction à longues distances** et le dénominateur fait une correction pour **les effets à courtes distances**. Néanmoins, les effets à courtes distances ne sont pas compensés suffisamment parce que les interactions possibles ion-molécule et molécule-molécule sont négligées. HÜCKEL a essayé d'améliorer l'équation (II.31.a) en ajoutant un terme pour tenir compte d'une réduction de la constante diélectrique, qui est dépendante de la force ionique ou de la concentration de la solution.

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \beta a \sqrt{I}} + CI \quad (\text{II.32})$$

Avec cette **loi étendue**, l'estimation de γ peut être faite de manière satisfaisante jusqu'à une force ionique de 0,1 m. Cette loi est bien adaptée aux électrolytes 1-1 mais son application devient moins bonne pour des électrolytes 1-2 ou 2-2.

II.3.1.2 MODELE DE GUGGENHEIM

[GUGGENHEIM et coll.] a proposé une corrélation proche de celle de DEBYE-HÜCKEL, mais qui est utilisable dans les solutions multiconstituantes de force ionique jusqu'à 0,1 m.

$$\lg \gamma_{c,a} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{v_+}{v_+ + v_-} \sum_a B_{c,a} m_a + \frac{v_-}{v_+ + v_-} \sum_c B_{c',a} m_{c'} \quad (\text{II.33}) \quad ; \quad B = \frac{2\beta}{\ln 10} \quad (\text{II.33.a})$$

Il a déterminé un grand nombre de coefficients d'interaction β , dont les valeurs sont listées dans l'ouvrage de [ZEMAITIS et coll.].

II.3.1.3 MODELE DE MEISSNER

[MEISSNER] a défini un **coefficient d'activité réduit** Γ d'un électrolyte de charge z_+ et z_- à partir de son coefficient d'activité moyen par la relation:

$$\Gamma = \gamma_{\pm}^{1/z_+z_-} \quad (II.34)$$

Ce coefficient réduit est lui-même fonction de la force ionique et de la nature chimique de l'électrolyte considéré. Ainsi, ils ont proposé les équations suivantes pour une solution d'un sel ou un électrolyte pur dans l'eau :

$$\Gamma^0 = \left[1 + B(1 + 0,1I)^q - B \right] \Gamma^* \quad (II.35)$$

avec:

$$B = 0,75 - 0,065q \quad (II.36)$$

$$\lg \Gamma^* = \frac{-0,5107 \sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} \quad (II.36.a)$$

$$C = 1 + 0,055q \exp\{-0,023I^3\} \quad (II.36.b)$$

Γ apparaît donc n'être fonction que d'un seul paramètre : q . A partir d'une valeur de γ_{\pm} déterminée expérimentalement dans un domaine de force ionique pour lequel la loi de DEBYE et HÜCKEL n'est plus applicable (par exemple au delà de 1M), le formalisme donné ci-dessus permet d'estimer le coefficient d'activité moyen pour n'importe quelle concentration à l'aide d'une **méthode graphique**: la valeur du coefficient réduit connu, constituant une référence, donne accès à la valeur de q par comparaison de cette valeur avec la **famille de courbes** représentatives de Γ vs I pour q variable. La figure II.7 rappelle schématiquement cette famille de courbes.

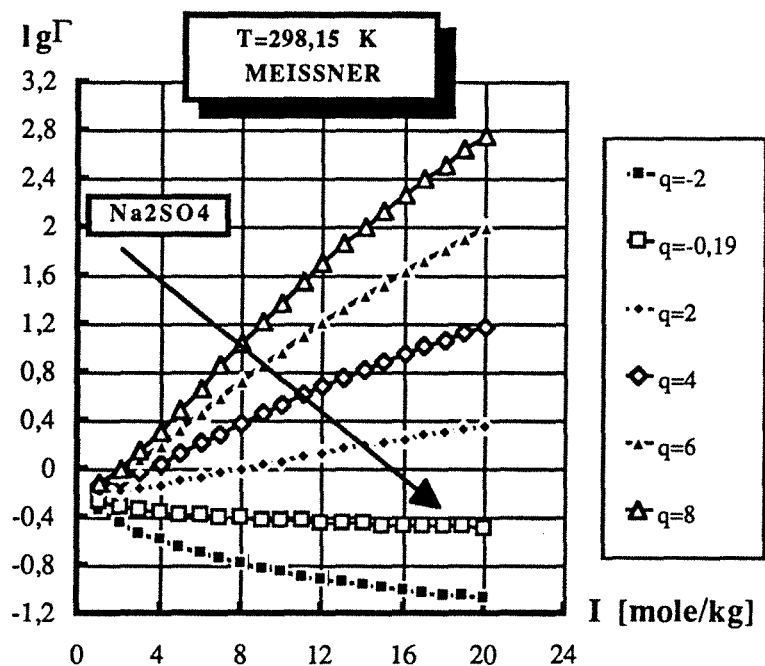


Figure II.7 Coefficient d'activité réduit en fonction de la force ionique d'après MEISSNER. Par cette procédure, MEISSNER a déterminé les valeurs de q pour un grand nombre d'électrolytes.

Solutions multiconstituantes:

Par ailleurs, [MEISSNER et KUSIK] ont présenté en 1972 une méthode pour calculer le coefficient réduit d'un électrolyte fort, dans une solution de plusieurs composés. Ils ont basé leur méthode sur l'idée émise par BRØNSTED, que dans une solution multiconstituante, la valeur du coefficient d'activité dépend principalement de l'interaction entre le cation, numéroté par exemple 1, et chaque anion présent, numéroté 2, 4, 6 etc., et également de l'interaction entre l'anion 2 avec toutes les cations présents, c'est-à-dire, cations 1, 3, 5 etc. Ils ont négligé les interactions possibles entre les ions de même charge, et cette approximation est valable parce que ces interactions sont faibles. D'après MEISSNER, la contribution relative des cations 1 présents à la force ionique des cations s'exprime comme :

$$X_1 = \frac{1}{2} \frac{m_1 z_1^2}{I_c} \quad (\text{II.37}) \quad I_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{II.37.a}) \quad ; \text{ avec } i = \text{nombre impair}$$

I_c exprime la fraction de la force ionique du cation i . De même, la contribution relative des anions 2 présents à la force ionique des anions, Y_2 , est exprimée par :

$$Y_2 = \frac{1}{2} \frac{m_2 z_2^2}{I_a} \quad (\text{II.38}) \quad I_a = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{II.38.a}) \quad ; \text{ avec } i = \text{nombre pair}$$

I_c et I_a ne sont égales que quand toutes les charges des ions sont identiques. Par définition, la force ionique totale est I_t , où $I_t = I_c + I_a$. L'énergie d'interaction entre le cation 1 et les anions présents est mesuré par F_1 , et F_2 est relatif à l'anion 2 dans un environnement de cations; ces deux variables sont définies par les relations:

$$F_1 = \frac{1}{2} (Y_2 \lg \Gamma_{12}^{\circ} + Y_4 \lg \Gamma_{14}^{\circ} + Y_6 \lg \Gamma_{16}^{\circ} + \dots) \quad (\text{II.39})$$

$$F_2 = \frac{1}{2} (X_1 \lg \Gamma_{12}^{\circ} + X_3 \lg \Gamma_{32}^{\circ} + X_5 \lg \Gamma_{52}^{\circ} + \dots) \quad (\text{II.39.a})$$

Ici tous les Γ° sont calculés sur la base de la force ionique totale du mélange. Le coefficient d'activité moyen Γ_{12} du mélange est relié à F_1 et F_2 par la relation:

$$\lg \Gamma_{12} = F_1 + F_2 \quad (\text{II.40})$$

Toutefois en 1973, [BROMLEY] a prouvé que les équations de MEISSNER n'étaient valables que si les anions et les cations avaient les mêmes charges, par ex. $z_2 = z_4$ et $z_1 = z_3$ pour une solution contenant 4 ions. [KUSIK et MEISSNER] ont révisé leur méthode en 1978, pour avoir

une formule valable pour une solution contenant plusieurs ions de charges différentes. Pour un électrolyte contenant des cations i et des anions j , le coefficient d'activité réduit proposé est:

$$\lg_{ij} = \frac{\frac{z_i}{z_i+z_j} (V_{i2}I_2 \lg \Gamma_{i2}^{\circ} + V_{i4}I_4 \lg \Gamma_{i4}^{\circ} + \dots)}{I} + \frac{\frac{z_j}{z_i+z_j} (V_{j1}I_1 \lg \Gamma_{j1}^{\circ} + V_{j3}I_3 \lg \Gamma_{j3}^{\circ} + \dots)}{I} \quad (\text{II.41})$$

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \frac{(z_i + z_j)^2}{z_i z_j} \quad (\text{II.42}) \quad \text{facteur de pondération}$$

$$I_i = \frac{1}{2} m_i z_i^2 \quad (\text{II.43}) \quad \text{force ionique de l'ion } i$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{II.44}) \quad \text{force ionique totale}$$

En 1980, [MEISSNER] a également proposé une méthode pour calculer le paramètre q pour le cas d'un mélange à plusieurs composants.

$$q_{ij, \text{mel.}} = \frac{(I_1 q_{1j}^{\circ} + I_3 q_{3j}^{\circ} + \dots)}{I} + \frac{(I_2 q_{i2}^{\circ} + I_4 q_{i4}^{\circ} + \dots)}{I} \quad (\text{II.45})$$

et en insérant le terme $q_{ij, \text{mel.}}$ dans les formules citées précédemment, il est donc possible de calculer le coefficient d'activité réduit Γ_{ij} pour un système à plusieurs composants.

Effet de la température :

Quoique les coefficients d'activité varient avec la température, MEISSNER a montré que pour une gamme de température entre 25°C et 120°C les isothermes restent dans la famille de courbes de sa théorie générale. En 1972, [MEISSNER et coll.] ont proposé l'équation suivante pour calculer le coefficient d'activité réduit à une température différente de 25°C à partir de la valeur du coefficient d'activité réduit à 25°C.

$$\lg(\Gamma_{ij}^{\circ}) = (1,125 - 0,005t) \lg(\Gamma_{ij}^{\circ} 25^{\circ}\text{C}) - (0,125 - 0,005t) \lg(\Gamma_{ij}^{\circ} \text{ref}) \quad (\text{II.46})$$

avec

$$\lg(\Gamma_{ij}^{\circ} \text{ref}) = \frac{0,41\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,039I^{0,92} \quad (\text{II.47})$$

II.3.1.4 METHODE DE BROMLEY

En analysant les courbes de MEISSNER du coefficient d'activité réduit ($\lg \Gamma$ vs I) pour les concentrations très élevées, [BROMLEY, 1973] a fait l'hypothèse que les paramètres d'interaction sont, en première approximation, une fonction linéaire de la force ionique. Il a

trouvé la corrélation suivante qui permet de calculer le coefficient d'activité pour des électrolytes forts :

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{[B_0 - B] I}{[1 + aI]^n} + BI + CI^2 \quad (\text{II.48})$$

La meilleure valeur entière pour n est égale à 2. Pour les sels 1-1, 2-1, 1-2, 2-2, 3-2 et 1-4, la constante de DEBYE-HÜCKEL, ρ , a été estimée à $1,0 \pm 0,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mole}^{-1/2}$: cette valeur est identique à celle suggérée par GUGGENHEIM pour tous les types de sels. La valeur de ρ est aussi indépendante de la température entre 0 et 100°C. La valeur de a est proche de l'unité mais décroît systématiquement avec une augmentation de la valence de l'ion dans une telle manière, que le produit $a |z_+ z_-| \cong 1,5$. Par ailleurs, quoique les valeurs individuelles pour B_0 et B soient relativement dispersées, ils proposent la relation suivante pour B_0 et B à 25°C :

$$\frac{B_0 - B}{|z_+ z_-|} = 0,06 + 0,6B \quad (\text{II.49})$$

BROMLEY et coll. ont prouvé que le terme faisant intervenir B était indépendant de la température dans le domaine 0-100°C. Par ailleurs, ils ont observé que la valeur de C ne semblait avoir aucune influence sur celle de B, que les valeurs individuelles de C formaient une distribution quasi normale de la probabilité aux alentours de zéro et que ce paramètre pouvait ainsi être totalement négligé. L'équation finale empirique est ainsi mise sous la forme:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{[0,06 + 0,6B] |z_+ z_-| I}{\left[1 + \frac{1,5}{|z_+ z_-|} I\right]^2} + BI \quad (\text{II.48.a})$$

A partir de cette théorie, [BROMLEY, 1972] a proposé une version améliorée pour le calcul du paramètre d'interaction B de GUGGENHEIM, en montrant la qualité additive de chaque ion individuel.

$$B = B_{\text{cation}} + B_{\text{anion}} + \delta_{\text{cation}} \delta_{\text{anion}} \quad (\text{II.49a})$$

BROMLEY a tabulé un grand nombre de valeurs des paramètres B et δ , mais il faut dire que ces valeurs ne sont utilisables que pour des électrolytes forts qui présentent une dissociation complète. Dans le cas de l'acide sulfurique ou de sulfates de métaux bivalents, la méthode de BROMLEY est moins applicable en raison de la forte association des sulfates.

II.3.1.5 MODELE DE PITZER

[PITZER], [PITZER et coll.] ont établi un système d'équations, en utilisant les équations de base très générales proposées par [HILL], pour estimer les propriétés d'un électrolyte pur ou mixte. Ils ont ensuite établi la forme exacte de certaines fonctions, en comparant les résultats théoriques avec les données expérimentales. Partant de la méthode de DEBYE-HÜCKEL ils ont modifié l'équation par l'ajout de termes qui tiennent compte des effets à courtes distances en fonction de la force ionique.

Hypothèses de base de la théorie

Les solutions réelles sont composées de molécules et d'ions et une vaste permutation des interactions entre ions et molécules est donc possible dans un système à plusieurs composants. Les solutions réelles sont souvent décrites en termes de fonctions d'excès G^{ex} ou S^{ex} , dont une valeur non nulle indique un comportement non idéal de cette solution. PITZER a pris la définition suivante pour l'enthalpie libre totale d'excès pour une solution de plusieurs composants:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (II.50)$$

Ici $f(I)$ est une fonction de la force ionique (aussi fonction de la température et du solvant), qui décrit les effets électrostatiques à **longues distances**. $\lambda_{ij}(I)$ est aussi un terme de la force ionique, qui décrit les effets inter-ioniques à **courtes distances**. De plus, un terme relatif aux interactions ioniques a été inclus : ce terme peut avoir une influence significative pour des concentrations très élevées, mais est généralement indépendant de la force ionique. L'équation pour les coefficients d'activité est issue de la dérivée de l'enthalpie d'excès, G^{ex} , par rapport au nombre de moles et est exprimée sur la base des molalités :

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{ij}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \quad (II.51)$$

Souvent le dernier terme de l'équation (II.51) relatif aux interactions **triples** est négligé, en raison de son influence mineure. Par conséquent, pour un électrolyte "cation-anion" (CA), et en utilisant le terme $v = v_+ + v_-$ on peut écrire:

$$\ln \gamma_{CA} = |z_+ z_-| f^\omega + \frac{2v_+}{v} \sum_A m_A \left[B_{CA} + \frac{v_-}{v_+} \Theta_{AA} \right] + \frac{2v_-}{v} \sum_C m_C \left[B_{CA} + \frac{v_+}{v_-} \Theta_{CC} \right] + \sum_{CA} \sum_{CA} m_C m_A \left[|z_+ z_-| B'_{CA} \right] + \frac{1}{2} \sum_{CC'} \sum_C m_C m_{C'} \left[|z_+ z_-| \Theta'_{CC'} \right] + \frac{1}{2} \sum_{AA'} \sum_A m_A m_{A'} \left[|z_+ z_-| \Theta'_{AA'} \right] \quad (\text{II.52})$$

avec:

$$f^\omega = \frac{1}{2} \frac{df}{dI} = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (\text{II.53})$$

avec $b=1,2$ et

$$A_\phi = \frac{1}{3} A_\phi = \frac{1}{3} \ln(10) A = \frac{1}{3} \left(\frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k T}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi p N_A}{1000}} \quad (\text{II.54})$$

$$B_{ij} = \beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp \{ -\alpha\sqrt{I} \} \right] \quad (\text{II.55})$$

$$B'_{ij} = \beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha^2 I^2} \left[-1 - (1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha^2 I) \exp \{ -\alpha\sqrt{I} \} \right] \quad (\text{II.55a})$$

Le terme α des coefficients B_{ij} et B'_{ij} est égal à 2 pour des électrolytes 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 et 5-1. Les électrolytes 2-2 requièrent une forme plus élaborée pour le **deuxième coefficient du viriel**.

$$\Theta_{ij} = \lambda_{ij} - \frac{z_i}{2z_i} \lambda_{ii} - \frac{z_j}{2z_j} \lambda_{jj} \quad (\text{II.56})$$

$$\Theta'_{ij} = \frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial I} \quad (\text{II.56a})$$

PITZER a constaté également que le terme Θ'_{ij} pouvait être négligé sauf dans le cas d'une extrême asymétrie.

II.3.1.6 MODELE DE PITZER MODIFIE PAR RENON ET BEUTIER

[BEUTIER et RENON] ont défini l'enthalpie libre d'excès de GIBBS comme la sommation de trois termes prenant en compte les interactions:

- (i) ion-ion
- (ii) molécule-molécule
- (iii) ion-molécule

et ainsi

$$G^{ex} = G_{ii}^{ex} + G_{mm}^{ex} + G_{im}^{ex} \quad (II.57)$$

$$\frac{G^{ex}}{0,018n_wRT} = f(I) + \sum_k \sum_l \lambda_{kl} m_k m_l + \sum_k \sum_l \sum_h \mu_{klh} m_k m_l m_h \quad (II.57.a)$$

Ici, k, l et h représentent toutes les espèces moléculaires et ioniques excepté l'eau. L'expression se distingue de celle de PITZER par le fait que PITZER n'a considéré que les ions dans le formalisme proposé, alors que BEUTIER et RENON ont tenté d'inclure la contribution des espèces moléculaires. A cause de la forme additive de l'enthalpie libre de GIBBS, les auteurs ont supposé qu'il était possible de décomposer les expressions des coefficients d'activité en deux contributions. Les coefficients d'activité pour les formes moléculaire et ioniques sont :

a.) moléculaire:

$$\ln \gamma_m = (\ln \gamma_m)_{mm} + (\ln \gamma_m)_{im} \quad (II.58)$$

b.) ionique:

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_{ij} + (\ln \gamma_i)_{im} \quad (II.58.a)$$

Le premier terme, G_{ii}^{ex} , qui est exprimé par l'équation suivante, correspond à celui de PITZER. Ainsi, la contribution relative aux interactions ion-ion est déduite des dérivées de l'équation de PITZER pour les termes des relations (II.50) et (II.51) :

$$(\ln \gamma_i)_{ij} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{ij}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \quad (II.59)$$

$$\frac{df}{dI} = -\frac{2A}{3} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] \quad (II.60) \quad ; \text{ici } A = \left(\frac{e_0}{\sqrt{\epsilon kT}} \right)^3 \sqrt{\frac{2\pi\rho N_A}{1000}}$$

$$\lambda_{ij} = \beta_0 + \frac{2\beta_1}{22I} \left[1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp \{ -2\sqrt{I} \} \right] \quad (II.61)$$

$$\frac{d\lambda_{ij}}{dI} = -\frac{2\beta_1}{22I^2} \left[1 - (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp \{ -2\sqrt{I} \} \right] \quad (II.62)$$

Le deuxième terme est exprimé par:

$$G_{mm}^{ex} = RT \sum_a (\lambda_{mm} m_m^2 + \mu_{mmm} m_m^3) 0,018n_w \quad (II.57.b)$$

$$(\ln \gamma_m)_{mm} = 2\lambda_{mm} m_m + 3\mu_{mmm} m_m^2 \quad (II.63)$$

où μ_{mmm} est le facteur d'interaction pseudo ternaire, égal à :

$$\mu_{mmm} = -\frac{1}{55,5} (\lambda_{mm} + \frac{1}{166,5}) \quad (\text{II.64})$$

Le troisième terme, celui des interactions ion-molécule a été estimé à l'aide de la théorie électrostatique, qui donne une expression pour le travail nécessaire pour transférer les ions d'une solution de constante diélectrique ϵ_i à une solution de constante diélectrique ϵ_f

$$G_{im}^{ex} = W_{el} = \left(\frac{1}{\epsilon_i} - \frac{1}{\epsilon_f} \right) \sum_j \frac{N_A e_0^2 z_i^2}{2r_j} n_j \times 10^8 \quad (\text{II.57.c})$$

[POTTEL] a défini des termes pour les constantes diélectriques

$$\epsilon_i = \epsilon_{H_2O} \left[\frac{1-Y_i}{1+0,5Y_i} \right] \quad (\text{II.65}) \quad \text{et} \quad \epsilon_f = \epsilon_s \left[\frac{1-Y_f}{1+0,5Y_f} \right] \quad (\text{II.65.a})$$

Pour calculer la constante diélectrique de l'eau à la température T, la corrélation suivante a été proposée:

$$\epsilon_{H_2O} = 305,7 \exp \left\{ -\exp \left\{ -12,741 + 0,1875T \right\} \frac{T}{219} \right\} \quad (\text{II.65.b})$$

ϵ_s est la constante diélectrique de la solution, qui tient compte des espèces moléculaires mais pas des espèces ioniques. On suppose que le volume partiel est indépendant de la concentration:

$$\epsilon_s = \epsilon_{H_2O} \left[1 + \sum_m \alpha_m \frac{m_m}{V_m} \right] \quad (\text{II.65.c})$$

avec un coefficient diélectrique du soluté neutre défini comme:

$$\alpha_m = v_m \left[\frac{\epsilon_m - \epsilon_{H_2O}}{\epsilon_{H_2O}} \right] \quad (\text{II.66})$$

Plusieurs volumes caractéristiques sont définis : le volume de la solution neutre contenant seulement les espèces moléculaires V_m , le volume de la solution contenant seulement des espèces ioniques V_i , le volume de la solution réelle contenant toutes les espèces ioniques ou moléculaires V_f , et le volume physique de tous les ions V_{ct} :

$$V_i = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + \sum_i m_i v_{pi} \quad (\text{II.67}) \quad \text{et} \quad V_m = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + \sum_m m_m v_{pm} \quad (\text{II.67.a})$$

$$V_f = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + \sum_i m_i v_{pi} + \sum_m m_j v_{pm} \quad (\text{II.67.b})$$

$$V_{cT} = \sum_i v_i c_{m_i} \quad (\text{II.67.c}) \quad \text{et} \quad v_i^c = \frac{4}{3} \pi N_A' r_i^3 \quad (\text{II.67.d}) \quad ; \quad \text{avec } N_A' = N_A \times 10^{-27}$$

En substituant les expressions des constantes diélectriques ϵ_i et ϵ_f dans l'équation de l'enthalpie libre d'excès de GIBBS relative à l'interaction ion-molécule (G_{im}^{ex}) et en définissant le terme suivant :

$$L_j = \frac{e_0^2 z_j^2}{2 r_j^2 \epsilon_{H_2O}} \times 10^8 \quad (\text{II.68})$$

on obtient l'expression suivante pour le terme du coefficient du soluté moléculaire:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m = (\ln \gamma_m)_{mm} + (\ln \gamma_m)_{im} = & 2\lambda_{mmm} m_m + 3\mu_{mmm} m_m^2 + \sum_j L_j m_j \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_s} \left[\frac{-1,5 v_m V_c}{(V_f - V_c)^2} \right. \\ & \left. + \frac{V_f + 0,5 V_c}{V_f - V_c} \left(\frac{v_m}{V_m} - \frac{v_m + \alpha_m}{V_m} \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_s} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.69})$$

et pour le terme du coefficient d'une espèce ionique

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_{ij} + (\ln \gamma_i)_{im} \\ = \frac{z_i^2}{2} \frac{df}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{ij}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k + L_i \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_s} \sum_m m_m \\ \left[- \frac{\alpha_m}{V_m} \frac{V_i + 0,5 V_c}{V_i - V_c} - \frac{-1,5 v_m V_c}{(V_i - V_c)(V_f - V_c)} \right] + 1,5 \sum_j L_j m_j \left[\frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_s} \frac{V_f v_i^c - V_c v_i}{(V_f - V_c)^2} - \frac{V_i v_i^c - V_c v_i}{(V_i - V_c)^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.69.a})$$

II.4 RESULTATS

II.4.1 RESULTATS DES MODELES

II.4.1.1 LE SYSTEME SO_2/Na_2SO_4 DANS L'EAU

Les expressions thermodynamiques de PITZER, modifiées pour le cas du SO_2 par BEUTIER et RENON et détaillées dans l'Annexe II, ont été utilisées pour ce système. Ces expressions ont permis d'estimer les coefficients d'activité de chaque espèce ionique ou moléculaire dans la phase liquide en fonction de la concentration en sulfate de sodium (voir Figure II.8).

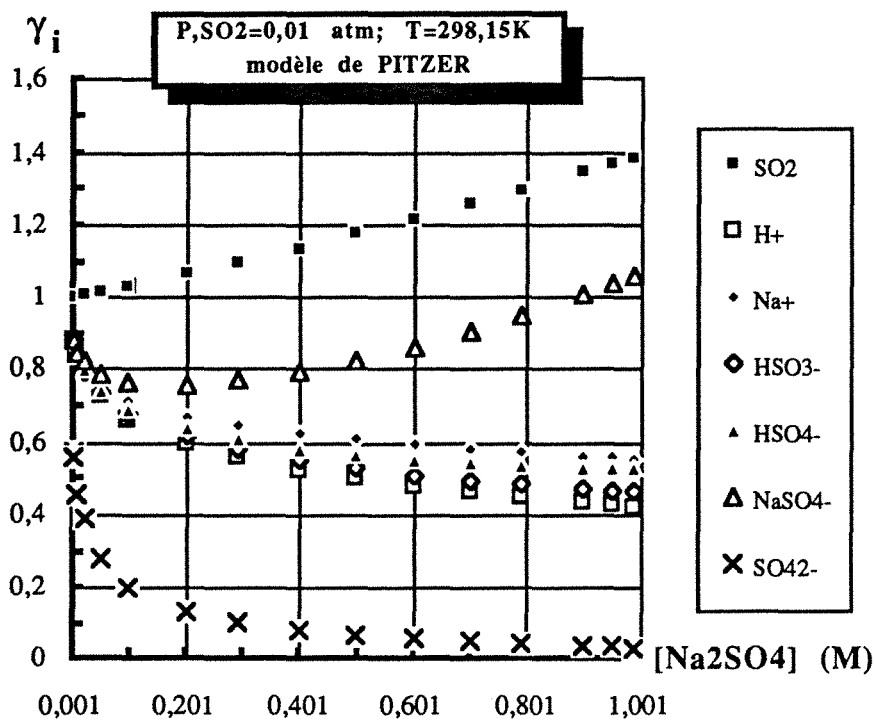


Figure II.8 Evolution des coefficients d'activité en fonction de la force ionique à 25° et $P_{SO_2} = 0,01$ atm pour le système SO_2/Na_2SO_4

Le coefficient d'activité de SO_2 sous forme moléculaire augmente régulièrement avec la concentration du sel ajouté, ce qui montre que le SO_2 , qui est une molécule fortement polaire, joue un rôle non négligeable dans l'activité totale de la solution. La variation du coefficient d'activité de l'ion $NaSO_4^-$ présente un minimum aux alentours de 0,2M en Na_2SO_4 et croît pour atteindre la valeur de 1,15 pour une solution 1 M en sel. Par ailleurs, le coefficient d'activité de l'ion sulfate chute rapidement en fonction de la force ionique du milieu, en comparaison des autres ions en raison de sa valence 2.

Dans le diagramme suivant (figure II.9), le pH de la solution a été tracé en fonction de la concentration en sulfate de sodium en utilisant trois différents modèles. Le premier modèle, relatif à une solution de comportement idéal, suppose évidemment que les activités des différentes espèces sont égales aux molalités. Pour le deuxième modèle, basé sur les expressions thermodynamiques proposées par MEISSNER, nous avons fait des calculs en supposant que l'écart à l'idéalité de chaque espèce ionique pouvait être approximé par celui du sulfate de sodium; ainsi le coefficient d'activité de chacune de ces espèces est une fonction du coefficient réduit Γ relatif à Na_2SO_4 , et de sa valence. Enfin, nous avons calculé l'évolution du pH en utilisant les expressions plus complexes proposées par PITZER et modifiées pour le cas du SO_2 par BEUTIER et RENON.

La comparaison des résultats obtenus à partir des modèles de MEISSNER et de PITZER fait apparaître un accord parfait dans une gamme de concentration de 0 à 0,2 M en Na_2SO_4 ; à partir de 0,2 mole/l de ce sel, les deux courbes commencent à s'écarter l'une de l'autre et l'écart entre les deux modèles atteint environ 0,10 (4%) pour la valeur maximale de la concentration en sulfate de sodium considérée, 1,0M. La cause principale de cet écart est sûrement liée au fait que, dans le modèle de MEISSNER, le coefficient d'activité de la molécule de SO_2 n'est pas considéré, ce qui ne correspond pas à la réalité (voir figure II.8). Comme on aurait pu s'y attendre, le modèle de la solution idéale conduit à des valeurs de pH peu précises, qui excèdent dans le cas présent d'environ 0,30 (soit 18%) les valeurs de pH correspondant à des comportements de solution plus réalistes.

Les trois courbes montrent que l'évolution du pH est surtout très sensible quand la concentration de Na_2SO_4 est très faible ($\leq 0,1$ mole/l); pour des concentrations plus élevées, on peut remarquer un effet tampon du sel ajouté conduisant à un ralentissement considérable de la croissance du pH.

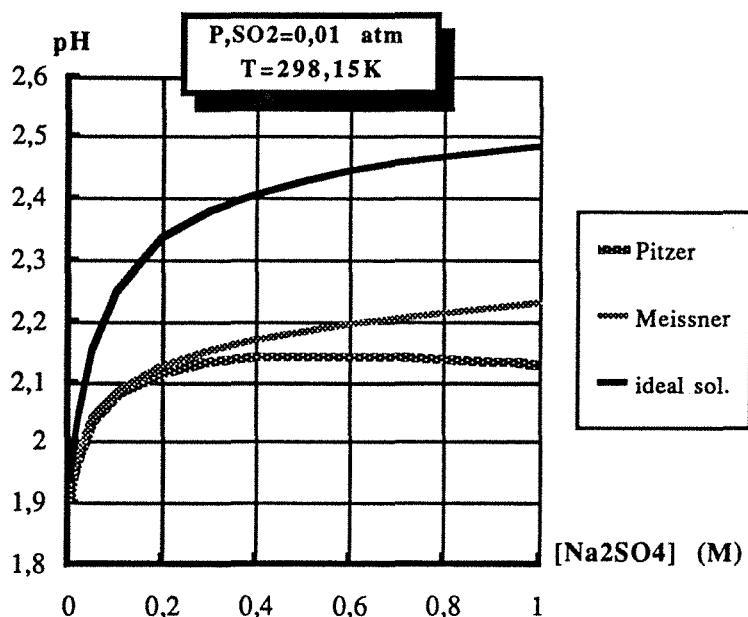


Figure II.9 Evolution du pH en fonction de la concentration en Na_2SO_4 ajouté à 25° et pour une pression partielle de $\text{P}_{\text{SO}_2} = 0,01 \text{ atm}$.

La variation du pH en fonction de la pression partielle de SO_2 est présentée dans les deux figures suivantes, à 25°C et à 50°C . Pour chaque simulation, trois pressions partielles de SO_2 ont été choisies: 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} atm et la concentration en sulfate de sodium était comprise entre 0 et 1M.

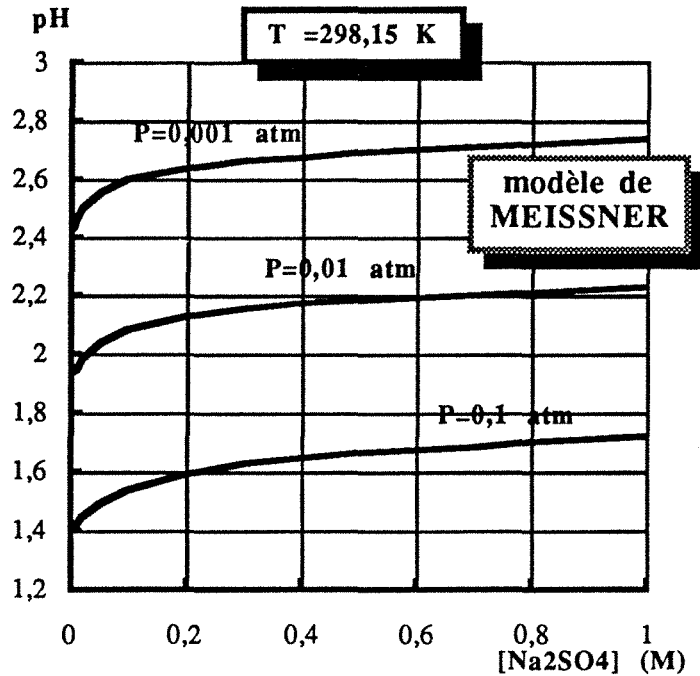


Figure II.10 Evolution du pH en fonction de la concentration en Na_2SO_4 ajouté à 25°C et pour trois pressions partielles de SO_2 .

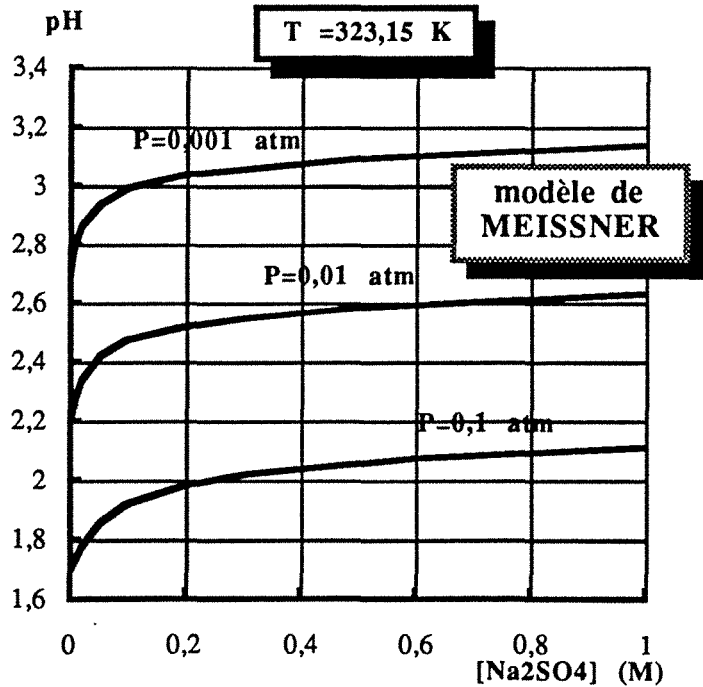


Figure II.11 Evolution du pH en fonction de la concentration en Na_2SO_4 ajouté à 50°C et pour trois pressions partielles différentes de SO_2 .

Comme prévu, le pH varie entre 1 et 3, ce qui manifestement valide l'hypothèse consistant à négliger les ions OH^- et SO_3^{2-} dans notre étude. Le pH de l'électrolyte dépend énormément de

la pression partielle de SO_2 : il est réduit approximativement de 0,5 quand la pression du gaz polluant augmente d'un facteur 10, ce qui montre bien la nature acide de SO_2 .

Le pH à 50°C est légèrement plus élevé que celui à 25°C en raison essentiellement d'une décroissance de la solubilité de SO_2 avec la température qui conduit ainsi à une production moins élevée en ions hydrogène. On peut remarquer également que l'augmentation du pH observée pour une concentration en Na_2SO_4 comprise entre 0 et 0,2 mol/l est plus importante à 50°C qu'à 25°C : ceci montre que l'effet tampon joué par le sulfate de sodium est d'autant plus prononcé que la concentration en ion H^+ diminue dans la solution. Pour une concentration du sel au-dessus de 0,2 mole/l, le pH est approximativement constant et varie peu jusqu'à la valeur maximum de 1,0 mole/l.

Un autre paramètre, qui est d'un grand intérêt pour nous, est l'évolution de la molalité de soufre tétravalent $\text{m}_{\text{S(IV)}}$, c'est-à-dire la somme du SO_2 moléculaire et du bisulfite en fonction de la pression partielle de SO_2 dans la phase gazeuse et de la concentration du sel ajouté: cette grandeur représente la quantité maximale de soufre tétravalent à convertir dans une étape électrochimique ultérieure. Les figures II.12 et II.13 montrent les résultats du programme NASULF.MEISS pour trois différentes pressions et deux différentes températures: 25 et 50°C .

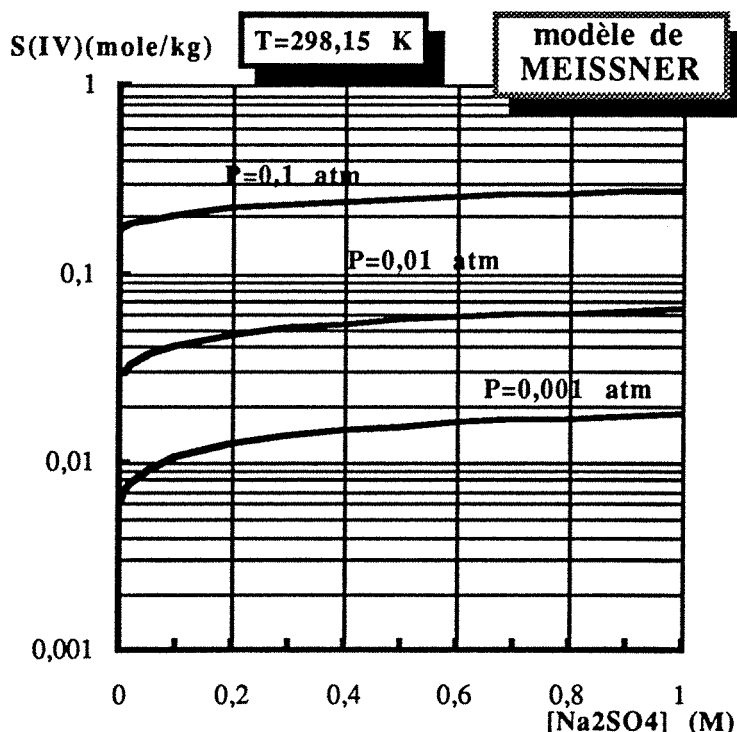


Figure II.12 Molalité en S(IV) en fonction de la concentration en Na_2SO_4 à 25°C et pour trois pressions partielles différentes de SO_2 .

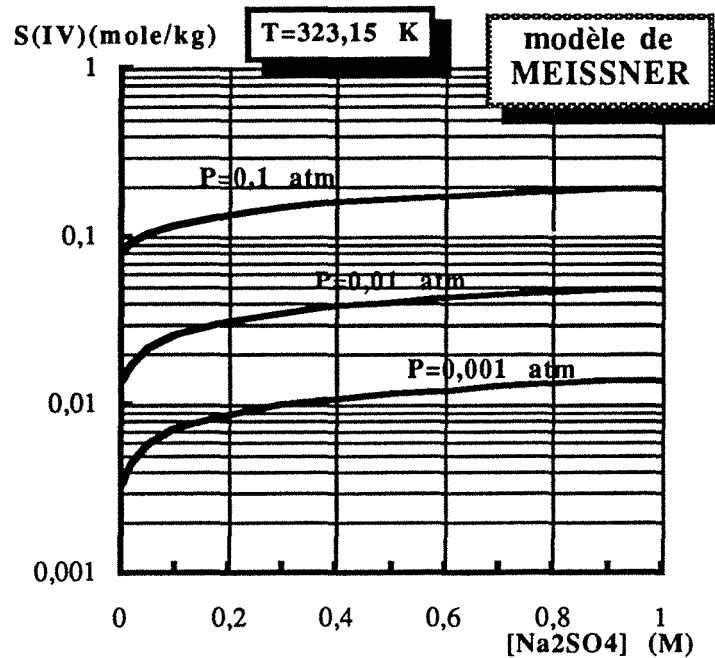


Figure II.13 Molalité en S(IV) en fonction de la concentration en Na₂SO₄ à 50°C et pour trois pressions partielles différentes de SO₂.

Ces deux figures font apparaître l'effet de la pression partielle en dioxyde de soufre et, dans une moindre part en deçà de 0,2M, de la concentration en sulfate de sodium. Nous avons montré précédemment que la molalité de SO₂ moléculaire était une fonction linéaire de la pression partielle de l'espèce polluante et qu'elle dépendait faiblement de la concentration du sel ajouté. Par contre, de manière corrélée à l'augmentation de pH avec la concentration en électrolyte support, la proportion en bisulfite dans le soufre tétravalent total est une fonction croissante de la concentration en Na₂SO₄ à cause de la réaction (II.2). En conséquence, la quantité en soufre tétravalent qui doit être converti par un processus chimique ou électrochimique, est naturellement augmentée par les deux facteurs: pression partielle en SO₂ et concentration en Na₂SO₄, particulièrement dans le domaine 0-0,2M. L'effet de la température sur les valeurs de $m_{S(IV)}$ est principalement dû à son influence sur la constante de HENRY qui baisse considérablement la quantité de soufre tétravalent dans la phase liquide.

Si on fait un rapport entre la quantité de soufre tétravalent total et la concentration de SO₂ sous forme moléculaire, en fonction de la pression partielle et de la quantité du sel ajouté, on s'aperçoit que ce rapport dépend énormément de la pression partielle de SO₂ (voir figures II.14 et II.15). Pour de fortes valeurs de la pression partielle de SO₂, le rapport est petit, ce qui correspond à une faible quantité de SO₂ dissocié dans la solution et une solution relativement acide. En revanche, quand les pressions sont faibles dans la phase gazeuse, il y a une augmentation significative de ce rapport qui peut atteindre par exemple 16 pour un milieu 1,0 M Na₂SO₄ à 25°C en équilibre avec un gaz contenant SO₂ en pression partielle de 0,001 atm.

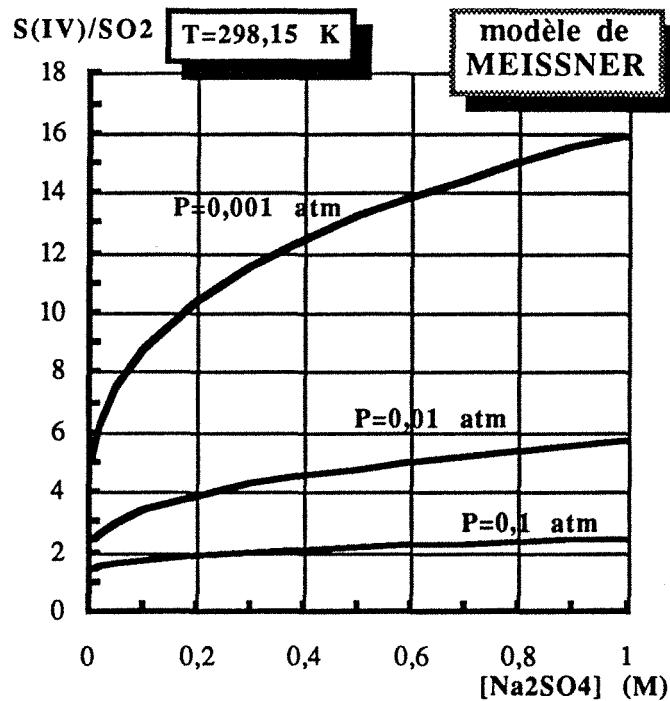


Figure II.14 Rapport molal de S(IV) sur SO₂ moléculaire en fonction de la concentration en Na₂SO₄ à 25°C et pour trois pressions partielles différentes de SO₂.

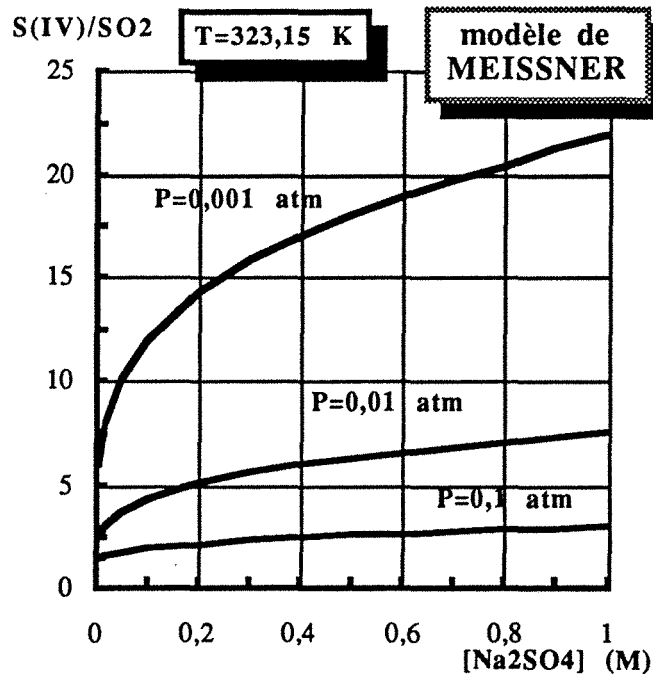


Figure II.15 Rapport molal de S(IV) sur SO₂ moléculaire en fonction de la concentration en Na₂SO₄ à 50°C et pour trois pressions partielles différentes de SO₂.

Cette augmentation du rapport S(IV)/SO_{2,mol.} dépend aussi de la concentration en sel ajouté mais d'une manière plus atténuée que pour la pression partielle. L'équilibre de dissociation du dioxyde de soufre (II.2) est lié à celui de la protonation de l'ion sulfate (II.19) et ainsi,

l'augmentation de la concentration en sulfate tend à consommer des ions H_3O^+ ou H^+ , à augmenter le pH et donc à accroître la part ionisée dans l'ensemble du soufre tétravalent.

Enfin, la figure II.15 montre que, pour une augmentation de la température de 25°C à 50°C , le rapport $\text{S(IV)}/\text{SO}_{2,\text{mol}}$ est sensiblement augmenté: la principale raison réside dans une décroissance de la solubilité, malgré une dissociation moins importante (la constante d'équilibre est réduite de moitié par cette élévation de température). La baisse de solubilité doit être plus importante que l'effet de la variation la constante de dissociation.

II.4.1.2 LE SYSTEME $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ DANS L'EAU

Dans le cas où l'acide sulfurique est choisi comme électrolyte support, les modèles ont été vérifiés pour deux scénarios différents de dissociation de l'acide sulfurique, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II.2.4:

- (1) l'acide sulfurique est complètement dissocié en bisulfate et sulfate;
- (2) la concentration en H_2SO_4 moléculaire est estimée à l'aide des relations numériques, établies sans tenir compte du dioxyde de soufre.

En ce qui concerne le pH, les résultats des simulations montrent qu'une différence entre les deux formalismes n'est observable que pour des concentrations très faibles de H_2SO_4 ajouté (entre 0 et 0,03 M). En tenant compte de l'espèce H_2SO_4 moléculaire, le degré de dissociation est moins prononcé et donc il y a une faible diminution de la concentration en ions H_3O^+ , et par conséquent les valeurs du pH sont un peu plus élevées que pour le cas d'une dissociation complète. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici que des résultats obtenus dans l'hypothèse d'une dissociation totale de l'acide sulfurique.

Dans les figures II.16 et II.17 on voit que le pH décroît de manière prévisible avec la concentration de l'acide sulfurique ajouté. La pression partielle de SO_2 a un effet presque négligeable sur le pH, surtout pour des concentrations d'acide sulfurique supérieures à 0,2 M, à cause du fait que la majorité des ions H^+ proviennent de la première dissociation de l'acide sulfurique. L'influence de la pression partielle de SO_2 sur le pH n'est observable que pour de très faibles concentrations d'acide sulfurique. Cet effet est moins prononcé à 50°C , en raison de la décroissance de la solubilité de SO_2 avec la température ce qui réduit l'influence du dioxyde de soufre sur le pH de la solution électrolytique. Dans le cas d'une concentration en acide sulfurique supérieur à 0,2 M, on peut facilement négliger l'influence de la pression partielle sur le pH.

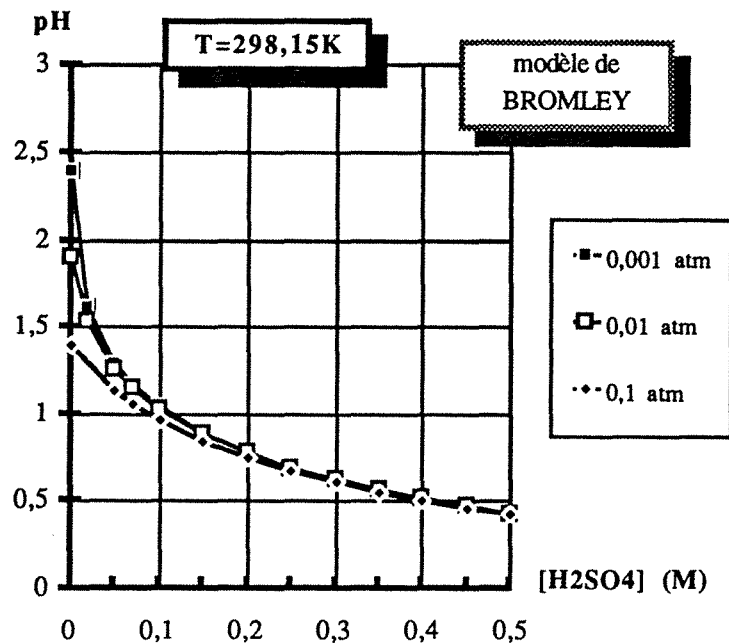


Figure II.17 pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25°C en équilibre avec SO₂ à trois pressions partielles différentes. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

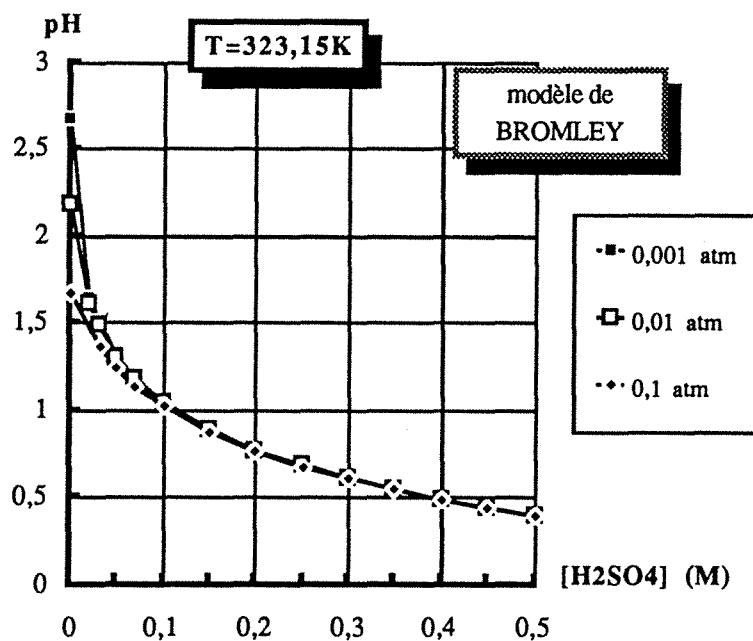


Figure II.17 pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 50°C en équilibre avec SO₂ à trois pressions partielles différentes. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

Comme dans le cas de solutions de sulfate de sodium, nous nous sommes intéressés à calculer la quantité de soufre tétravalent présent en solution. Les figures II.18 et II.19 présentent les résultats obtenus. Ces deux courbes font apparaître que la formation d'ions bisulfite n'est observable qu'à de très faibles concentrations en acide sulfurique et ainsi la quantité de soufre tétravalent est une fonction quasi linéaire de la pression partielle en SO₂ dès lors que [H₂SO₄]

introduite excède 0.2M. En général, on peut conclure que le degré de dissociation du SO_2 en ions bisulfite est le plus prononcé quand la concentration de l'acide sulfurique est inférieure à 0,05 M et quand le taux de dilution de la phase gazeuse est élevé. Comme nous l'avons observé précédemment, ce phénomène est moins prononcé à haute température qu'à température ambiante, en raison d'une diminution de la solubilité de SO_2 .

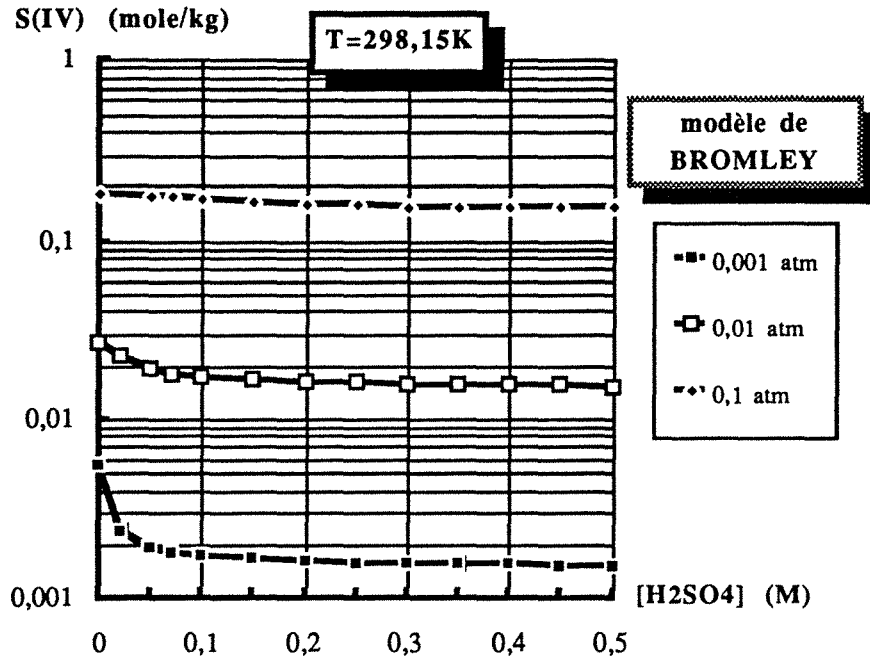


Figure II.18 Molalité du soufre tétravalent S(IV) à 25°C dans une solution aqueuse d'acide sulfurique en équilibre avec SO_2 à trois pressions partielles différentes. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

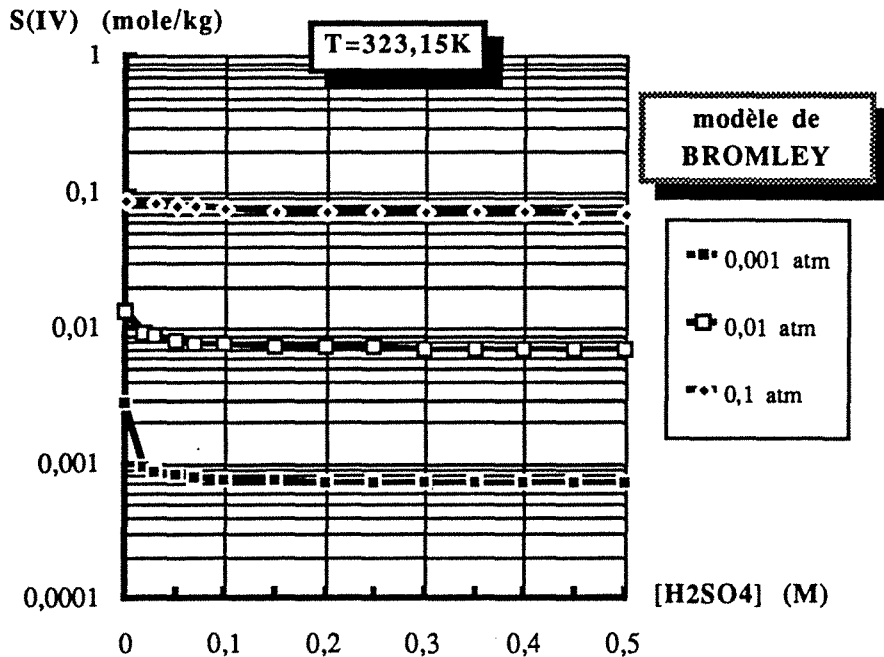


Figure II.19 Molalité du soufre tétravalent S(IV) à 50°C dans une solution aqueuse d'acide sulfurique en équilibre avec SO_2 à trois pressions partielles différentes. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

II.4.1.3 LE SYSTEME $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ DANS L'EAU

Suite aux solutions électrolytiques "binaires" de sulfate de sodium ou d'acide sulfurique, nous avons également considéré le cas plus complexe d'un mélange "ternaire" d'acide sulfurique et de sulfate de sodium. Les simulations n'ont été faites qu'à la seule température de 25°C. Les figures II.20 et II.21 montrent que, pour de faibles concentrations de Na_2SO_4 , de l'ordre de 0,001 M ou 0,01 M par exemple, l'augmentation du pH résultant de la réassociation des ions protonés de sulfate est totalement négligeable. Les valeurs du pH sont pratiquement les mêmes entre les figures II.16 et II.20 pour la même pression partielle de SO_2 . Pour des concentrations plus élevées, on remarque que l'effet tampon du sulfate de sodium augmente légèrement le pH. Par ailleurs, on voit en figure II.21 que la molalité de soufre tétravalent prend une valeur constante à partir de 0,3 M en H_2SO_4 et que l'influence de la concentration en Na_2SO_4 sur la quantité de soufre tétravalent devient quasiment négligeable dans ce domaine de concentration en acide sulfurique.

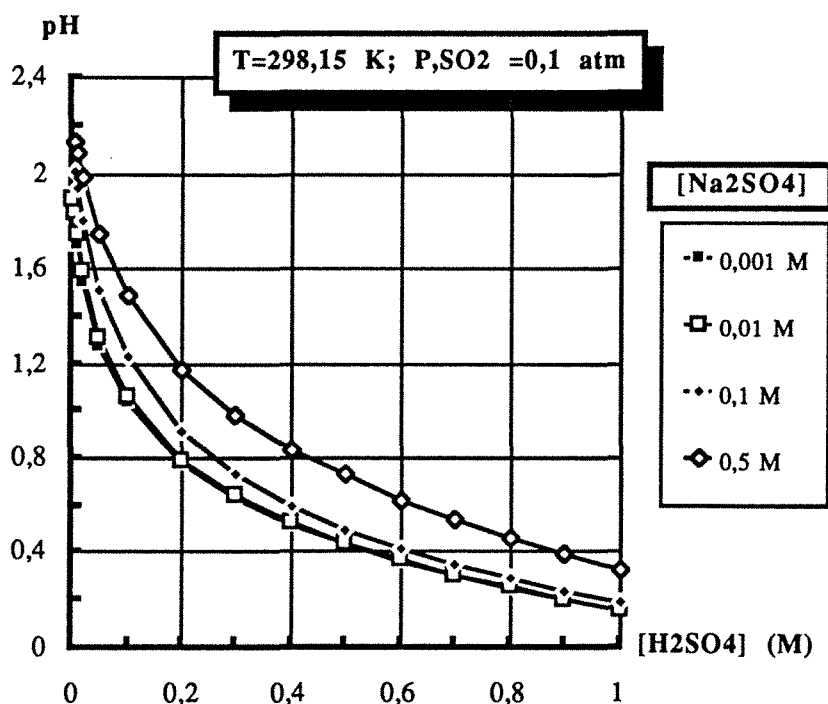


Figure II.20 Valeur du pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique et de Na_2SO_4 à 25°C en équilibre avec SO_2 sous une pression partielle de 0,1 atm. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

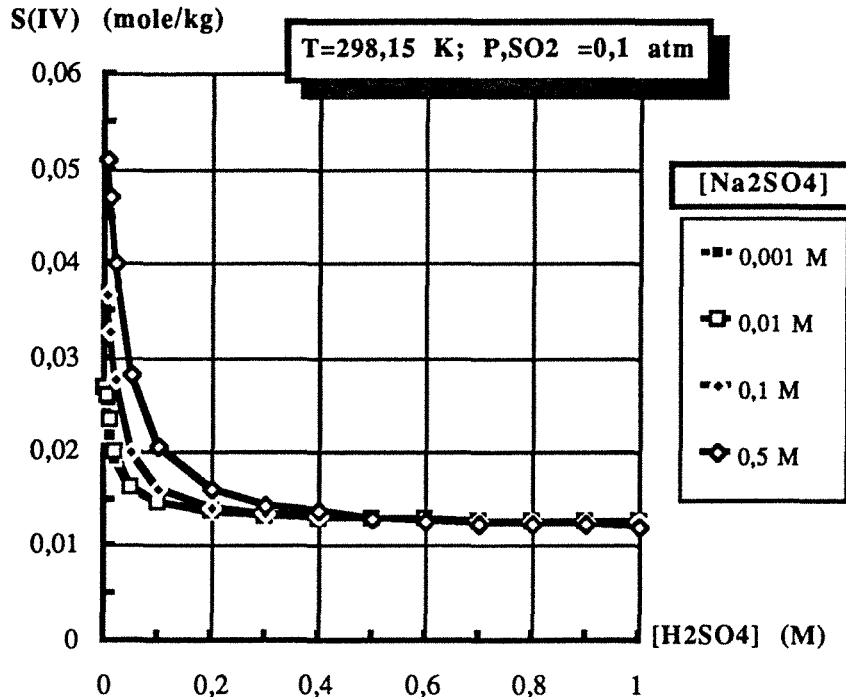


Figure II.21 Molalité en soufre tétravalent d'une solution aqueuse d'acide sulfurique et de Na_2SO_4 à 25°C en équilibre avec SO_2 sous une pression partielle de 0,1 atm. Les points des différentes courbes sont des valeurs théoriques.

II.4.2 ETUDE EXPERIMENTALE

II.4.2.1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les études expérimentales ont été faites dans un réacteur agité à l'échelle du laboratoire (Figure V.22). L'absorbeur, d'un volume total de 382 cm^3 , est une cuve cylindrique, à double paroi en acier inoxydable d'un diamètre intérieur de 77,5 mm. Trois chicanes ont été fixées à la paroi; la largeur de chaque chicane était de $1/12$ du diamètre de la cuve. Dans la phase liquide, une hélice de type Rushton à six pales droites (diamètre 29 mm) a été placée. L'agitation était importante pour assurer le mélange du liquide pendant la mesure du pH de la solution électrolytique et, de plus, pour éviter la présence de gradients de température et de concentration pendant le phénomène d'absorption; la vitesse d'agitation a été maintenue à 30 rpm.

Le gaz est introduit de façon continue par le couvercle du réacteur dans un tube de verre fritté. Avant d'être introduit dans le réacteur, le dioxyde de soufre est dilué dans un flux d'azote et les débitmètres massiques (Tylan) permettent de contrôler et d'établir une teneur choisie entre 0 et 1 vol.% (0-10 000 ppm); le mélangeage des gaz est assuré par passage dans une colonne garnie d'anneaux Raschig inertes. Les gaz entrent dans un saturateur, où ils sont saturés en vapeur d'eau et portés à une température de consigne de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un cordon chauffant et d'une régulation de température. La composition de la phase gazeuse est suivie en continu à l'aide d'un analyseur de gaz UV (Binos®) et la quantité de soufre tétravalent dissous dans l'électrolyte est déterminée par dosage en retour d'un échantillon à l'aide du système iode-

thiosulfate. Ici une méthode volumétrique a été utilisée: trois échantillons volumiques ont été pris pour chaque point expérimental et leur masse a été déterminée par pesée. La valeur moyenne a été prise comme résultat final. Pour la densité de la solution, nous avons utilisé les valeurs reportées dans la littérature en fonction de la concentration à 25°C [CRC HANDBOOK].

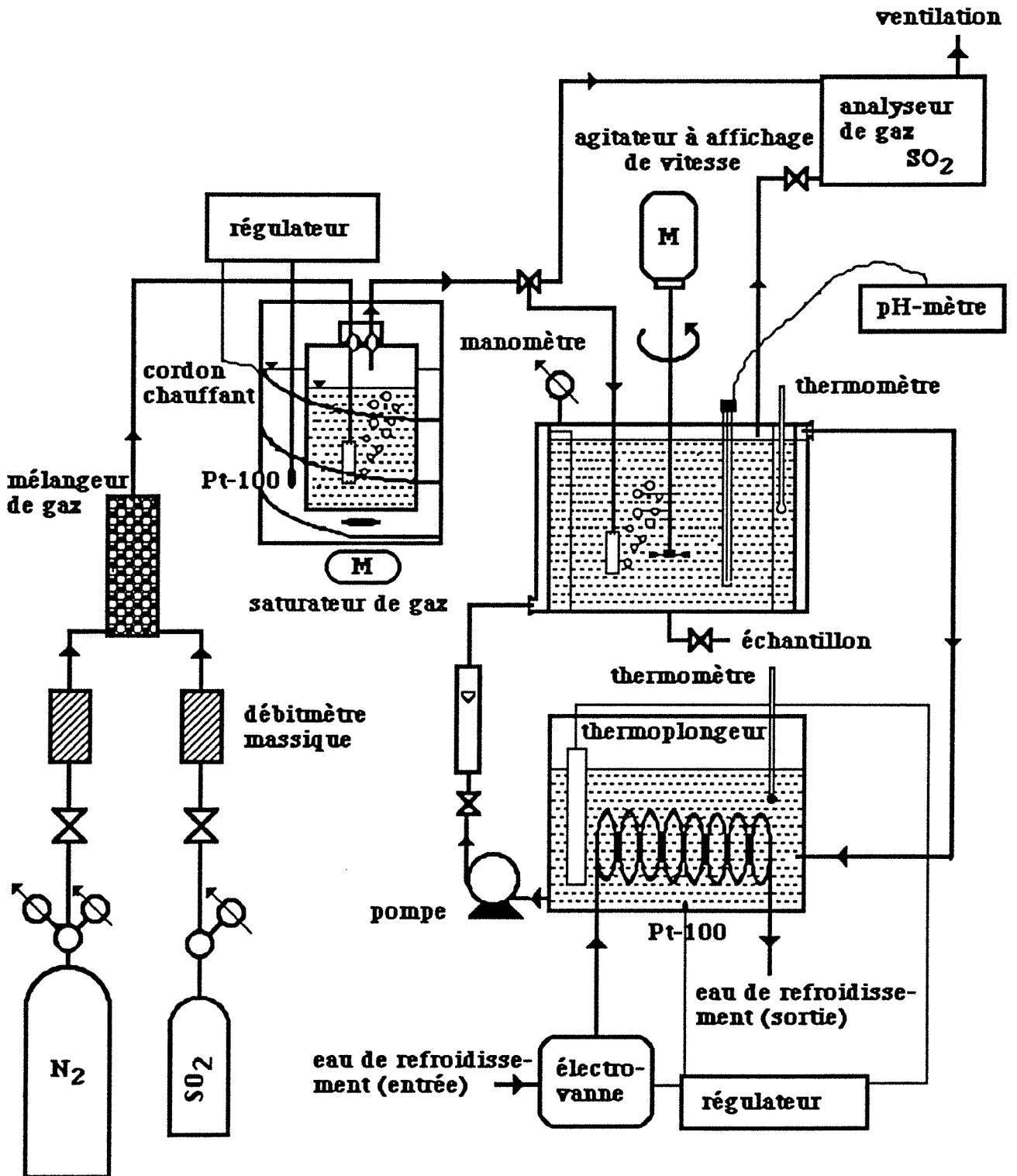


Figure V.22 Vue schématique du dispositif expérimental pour l'étude thermodynamique.

II.4.2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les tableaux II.3 et II.4 regroupent les résultats expérimentaux. Les valeurs expérimentales confirment bien la théorie, surtout pour les valeurs du pH où l'écart maximal est inférieur à 3%. Les erreurs en pourcent sont légèrement plus élevées entre la théorie et l'expérience pour la molalité en S(IV) et des écarts jusqu'à 6% sont observés. Les différences observées sont probablement liées à des problèmes expérimentaux: outre une erreur possible venant d'incertitude dans la préparation des échantillons, on peut aussi envisager un phénomène d'évaporation de l'eau. Malgré la présence d'un saturateur en amont, la saturation du gaz en vapeur d'eau était peut être imparfaite durant l'opération entière d'absorption, qui pouvait durer jusqu'à dix heures. Ce gaz, achevant sa saturation dans le réacteur, provoquerait une légère évaporation et pourrait par suite modifier la densité de la solution, d'où une erreur commise dans l'estimation du volume de l'échantillon.

pression partielle SO ₂ [atm]	variable	méthode	concentration Na ₂ SO ₄ [M]			
			0	0,05	0,5	1,00
10 ⁻²	pH	mod.(MEISSNER)	1,896	2,036	2,143	2,13
		expérience	1,84	1,98	2,14	2,19
		erreur en %	3,04	2,83	0,14	2,82
	S(IV)	mod.(MEISSNER)	0,0267	0,0362	0,0579	0,068
		expérience	0,0282	0,0384	0,0615	0,065
		erreur en %	5,62	6,08	5,85	4,62
10 ⁻³	pH	mod.(MEISSNER)	2,397	2,44	2,557	2,638
		expérience	2,33	2,48	2,61	2,67
		erreur en %	2,80	1,64	2,07	1,21
	S(IV)	mod.(MEISSNER)	0,0055	0,0092	0,0161	0,0196
		expérience	0,0058	0,0093	0,0162	0,0207
		erreur en %	5,17	1,08	0,62	5,31

Tableau II.3 Thermodynamique de l'absorption de SO₂ dans une solution de sulfate de sodium à 25°C. Comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques.

L'accord théorie-expérience est un peu moins satisfaisant pour la molalité du soufre tétravalent présent dans la solution d'acide sulfurique et deux raisons pourraient être avancées:

(i) En raison de la nature très acide de la solution, le soufre tétravalent, principalement sous forme moléculaire SO_2 , peut se désorber dans une certaine mesure pendant la prise d'échantillon.

(ii) les concentrations de soufre tétravalent dissous sont très faibles et la précision d'un dosage volumique en est réduite, surtout pour une très faible pression partielle de SO_2 .

pression partielle SO_2 [atm]	variable	méthode	concentration H_2SO_4 [M]		
			0	0,01	0,20
10^{-2}	pH	mod.(BROMLEY)	1,896	1,652	0,779
		expérience	1,84	1,61	0,77
		erreur en %	3,04	2,61	1,17
	S(IV)	mod.(BROMLEY)	0,0267	0,0254	0,0161
		expérience	0,0282	0,0232	0,014
		erreur en %	5,32	9,48	13,04
10^{-3}	pH	mod.(BROMLEY)	2,397	1,817	0,781
		expérience	2,33	1,81	0,80
		erreur en %	2,80	0,39	2,38
	S(IV)	mod.(BROMLEY)	0,0055	0,00312	0,00161
		expérience	0,0058	0,00283	0,00166
		erreur en %	5,17	10,25	3,01

Tableau II.4 Thermodynamique de l'absorption de SO_2 dans une solution d'acide sulfurique à 25°C . Comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques.

III.

**ETUDE DIFFUSIONNELLE ET
CINETIQUE DE L'OXYDATION
ELECTROCHIMIQUE DU SOUFRE
TETRAVALENT DANS DES
SOLUTIONS AQUEUSES**

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has identified the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people, and has set out a number of key objectives for the health care system to meet the needs of older people.

III. ETUDE DIFFUSIONNELLE ET CINÉTIQUE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU SOUFRE TETRAVALENT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES	52
III.1 Introduction	52
III.2 L'oxydation électrochimique du soufre tetravalent: étude bibliographie	52
III.2.1 L'oxydation sur une surface de platine	52
III.2.2 L'oxydation sur une surface de graphite	57
III.2.2.1 Propriétés électrochimiques des matériaux en graphite	57
III.2.2.2 Oxydation électrochimique sur une surface de graphite	59
III.3 Element de cinétique électrochimique	62
III.3.1 Equations cinétiques de BUTLER-VOLMER et de TAFEL	62
III.3.2 Electrode à disque tournant	66
III.3.3 Interprétation des courbes i-E (modèle)	68
III.3.4 Calcul de la surtension	70
III.3.5 Analyse de la fiabilité d'un modèle	72
III.3.5.1 Facteurs de sécurité d'un modèle	72
III.3.5.2 Intervalles de confiance pour l'estimation des paramètres	74
III 4. Etude diffusionnelle du soufre tetravalent dans des solutions aqueuses	76
III 4.1 Coefficient de diffusion d'un gaz dans un liquide	76
III 4.1.1 Coefficient de diffusion de SO ₂ dilué dans l'eau	80
III.4.2 Diffusion des ions dans des solutions électrolytiques	82
III 4.2.1 Diffusion dans un seul sel	84
III 4.2.2 Diffusion dans une solution contenant plusieurs espèces ioniques	85
III.4.3 Etude théorique de la "diffusion traceur" (tracer diffusion)	86
III. 5 Partie expérimentale	89
III.5.1 Dispositif expérimental	89
III.5.2 Oxydation sur une surface de platine	91
III.5.3 Courbes i-E sur une electrode en graphite	95
III.5.3.1 Comportement de l'électrolyte support	95
III.5.3.2 Oxydation de sulfite et de bisulfite	96
III.5.4 Interprétation des courbes i-E	99
III.5.4.1 Paramètres cinétiques	100
III.5.4.2 Coefficient de diffusion	102
III.6. Conclusion	110

III. ETUDE DIFFUSIONNELLE ET CINÉTIQUE DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU SOUFRE TETRAVALENT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES

III.1 INTRODUCTION

Nous avons entrepris d'étudier et de caractériser la cinétique électrochimique de l'oxydation des espèces sulfites et hydrogénosulfites en sulfates sur une surface de graphite et ce travail a fait l'objet d'une publication [HUNGER et LAPICQUE]. Dans un premier temps, nous avons recensé et examiné les principaux travaux effectués jusqu'à présent sur l'oxydation des espèces tétravalentes de soufre sur les différentes électrodes. Ensuite nous avons enregistré des courbes densité de courant/potentiel relatives à l'oxydation par voltammétrie, en utilisant une électrode métallique en **platine** et non-métallique en **graphite**. Nous nous sommes attaché dans ce travail à caractériser la vitesse d'oxydation du soufre tétravalent en sulfate: en particulier, nous avons déterminé les valeurs du coefficient de diffusion des ions SO_3^{2-} et HSO_3^- dans différents milieux et celles des paramètres cinétiques des équations de BUTLER-VOLMER et de type TAFEL. Nous exposons une méthode de calcul systématique des courbes courant-potentiel correspondant à une approche **boîte noire** sans faire intervenir a priori les contributions des divers processus mis en jeu dans le mécanisme de l'oxydation globale. Cette méthode, bien que peu descriptive, permet néanmoins une comparaison rapide des résultats théoriques et expérimentaux. Par ailleurs, les phénomènes diffusionnels à l'électrode font l'objet d'une étude fondamentale et théorique dont les résultats sont comparés aux valeurs découlant de l'interprétation des courbes intensité-potentiel.

III.2. L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DU SOUFRE TETRAVALENT: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Bien que de nombreux matériaux d'électrodes aient été envisagés depuis près d'un siècle - métaux précieux ou de transition, matériaux carbonés bruts ou imprégnés de substances métalliques..., notre étude se borne essentiellement au platine et au graphite, matériaux que nous avons utilisés expérimentalement au laboratoire.

III.2.1 L'OXYDATION SUR UNE SURFACE DE PLATINE

L'étude de l'oxydation de solutions aqueuses de soufre tétravalent sur une électrode de graphite a fait l'objet de plusieurs publications. La plupart des auteurs ont uniquement étudié l'oxydation électrochimique de dioxyde de soufre sous forme moléculaire, espèce prédominante dans des solutions fortement ou relativement acides. La connaissance approfondie du mécanisme d'oxydation anodique de SO_2 sur les métaux précieux a évolué et surtout les travaux

des trente dernières années ont apporté beaucoup d'informations pour clarifier ce phénomène. [GLASSTONE et HICKLING] ont proposé une interaction chimique entre les sulfites et l'eau oxygénée produite électrolytiquement, point de vue abandonné consécutivement aux travaux de [BASSET et HENRY]. Dans les années 50 l'oxydation de dioxyde de soufre a été étudiée par [ROZENTAL et VEZELOVSKY] en milieu acide sur une électrode de platine tournante préalablement activée. Ils ont émis l'hypothèse d'une réaction chimique entre le film d'oxyde de platine superficiel et le dioxyde de soufre dissous. Cette hypothèse a été repoussée par [KLYANINA et SHLYGIN] qui ont proposé, en milieu acide, une réaction de transfert électronique direct suivi d'un processus d'oxydation parallèle dans une zone de potentiel où se forme électrolytiquement l'oxygène. En milieu neutre et alcalin, les auteurs pensent que l'oxydation des hydrogénosulfites ou sulfites a lieu pendant la formation d'oxygène. [SEO et SAWYER] ont cherché l'effet du pH et du préconditionnement d'électrodes d'or et de platine sur la cinétique de la réaction, en utilisant des différentes méthodes électrochimiques. Ils proposent deux mécanismes:

- (1) un transfert électronique pur et direct, qui a lieu dans un domaine de potentiel au-dessous de la formation d'une oxyde sur le métal,
- (2) une oxydation chimique du dioxyde de soufre par l'oxyde métallique formé électrolytiquement,

le premier étant le mécanisme prépondérant sur des électrodes activées. La première oxydation est inhibée par l'application préalable d'un potentiel cathodique; elle est favorisée sur une surface active résultant de la réduction électrochimique totale du film d'oxyde superficiel. L'or se distingue du platine dans le sens que les surfaces actives sont plus facilement obtenues parce que la couche d'oxyde se dissout rapidement en milieu acide et que l'hydrogène formé sur la surface se désorbe aussi très rapidement. Ces auteurs limitent leur étude à ce premier mécanisme qui se présente comme une oxydation mettant en jeu deux électrons dans le processus global ainsi que dans l'étape lente. Ils ont trouvé des valeurs de la constante de vitesse électrochimique hétérogène de 5×10^{-13} cm/s et 10^{-11} cm/s pour des surfaces de platine et d'or respectivement. Le coefficient de transfert (αn_a) a varié dans leurs résultats expérimentaux entre 0,9 et 1,1 dans des solutions acides de pH compris entre 1 et 4, ce qui correspond à un paramètre de TAFEL proche de 60 mV/decade. En outre, selon [SAMEC et WEBER], l'oxydation d'une électrode en or englobe deux espèces adsorbés, $(\text{SO}_2)_{\text{ads}}$ et $(\text{SO}_2 \times \text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$.

[AUDRY et VOINOV] ont étudié dans quelles conditions l'oxydation de SO_2 sur platine changeait d'un mécanisme à l'autre. La figure III.1 montre leurs résultats. D'après eux une seule vague d'oxydation (vague B) est obtenue, si on commence le balayage anodique après que l'électrode ait été maintenue à 550 mV vs H_2 pendant dix minutes dans une solution saturée en SO_2 . L'électrode est maintenant considérée être passivée. Le fait que la vague A (qui n'est

pas montrée dans la figure) puisse être totalement supprimée en passivant l'électrode à 550 mV vs H₂ permet d'isoler B pendant le premier balayage anodique. La vague C, vague de retour cathodique de la vague B, correspond à l'hystérèse connue qui accompagne une réduction de PtO. La vague D est obtenue après C par un balayage anodique successif et qui est caractéristique d'une surface de platine activée par un balayage anodique précédent; ce type de vague a également été observé par SEO et SAWYER. En retranchant B de D (mesurée avec une surface active), la vague A, qui présente un maximum vers 0.85V vs H₂, peut être obtenue théoriquement. Ces auteurs ont donc conclu que la vague A correspondait à l'oxydation de SO₂ sur du platine nu et que son inhibition était due à l'oxygène adsorbé qui apparaît à partir de 0,9V vs H₂. La contribution de la vague B au courant total est très faible en dessous de 0,95 V vs H₂. L'apparition de l'oxygène adsorbé sur la surface de platine rend possible l'oxydation de SO₂ par une autre voie celle représentée par la vague B. Enfin, la réaction directe B n'a plus lieu quand la surface de platine est couverte d'une mono-couche d'oxygène adsorbé, c'est-à-dire au dessus de 1,65 V vs H₂.

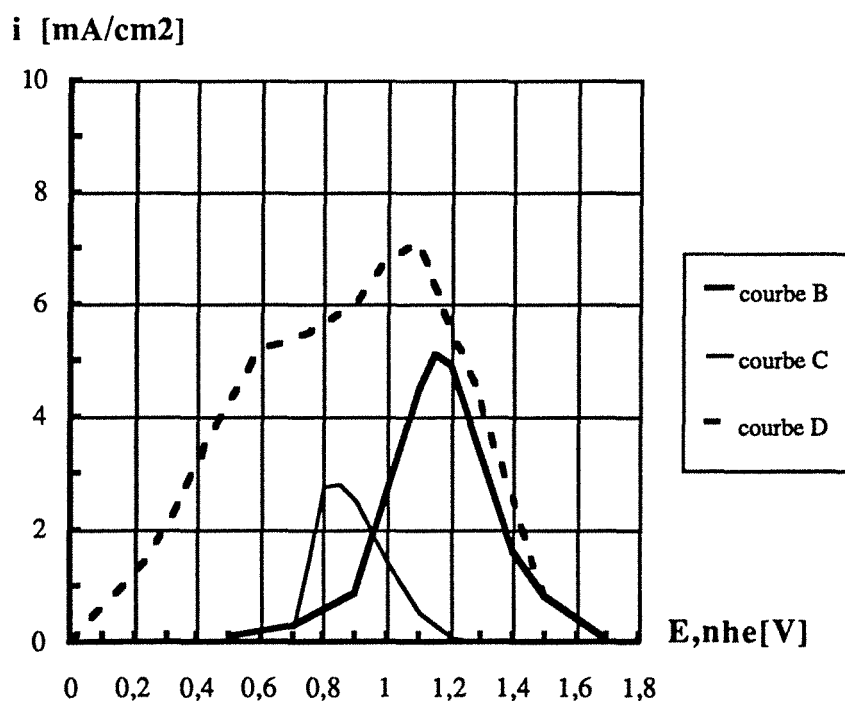
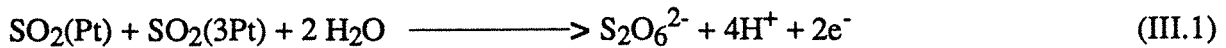


Figure III.1 Vagues de l'oxydation de SO₂ en solution dans de l'acide sulfurique à 40 w%; T=323,15K d'après AUDRY et VOINOV.

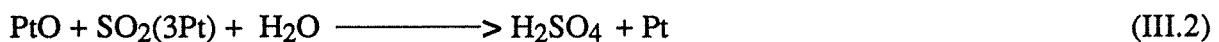
Pour décrire l'ensemble de ces phénomènes, ils ont proposé le mécanisme suivant. L'interaction de SO₂ avec le platine est caractérisé par deux énergies de l'adsorption par mole, ce qui correspond d'une liaison respective de SO₂ à un et à trois atomes de platine. Donc pour une électrode totalement couverte de SO₂, 30 % des atomes de platine forment une mono-liaison avec une molécule de SO₂, alors que, pour ceux qui restent, trois atomes voisins de platine sont

liés à une molécule de SO₂ par chacun des atomes la constituant. L'oxydation électrochimique de SO₂ sur une surface nue de platine peut être écrite comme:

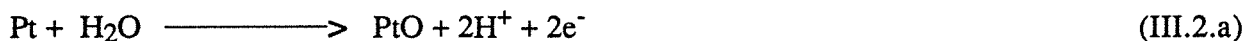


L'inhibition de la vague A est provoquée par la formation de dithionate, S₂O₆²⁻, ou par l'adsorption d'un produit de sa décomposition. Ainsi une inhibition complète peut résulter de la réaction (III.1), dès que tous les sites d'adsorption mono-liaison de SO₂ sont couverts par de l'oxygène adsorbé, ce qui correspond à un taux de couverture de 30% et un potentiel de 1,2 V vs H₂.

Cependant, dès que PtO commence à se former, les molécules de dioxyde de soufre liées à trois atomes de platine peuvent réagir selon le mécanisme:



qui va être accompagné de l'oxydation de la surface de platine:

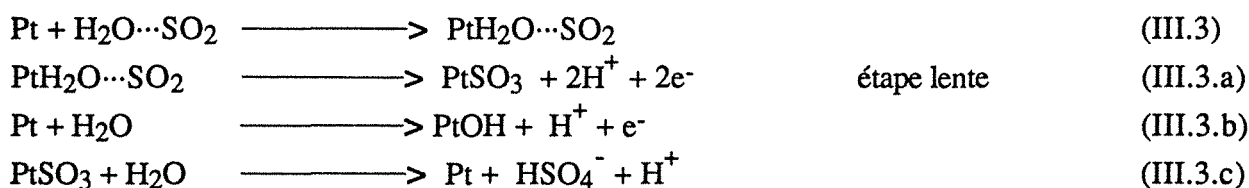


L'inhibition de la réaction (III.2) se produit à des potentiels supérieurs à 1,2 V vs H₂, à cause d'un remplacement sur la surface de l'entité (SO₂-3Pt) par trois oxydes PtO. Quand l'électrode est complètement couverte par de l'oxygène, c'est à dire au-dessus de 1,65 V vs H₂, la réaction III.2 est totalement supprimée.

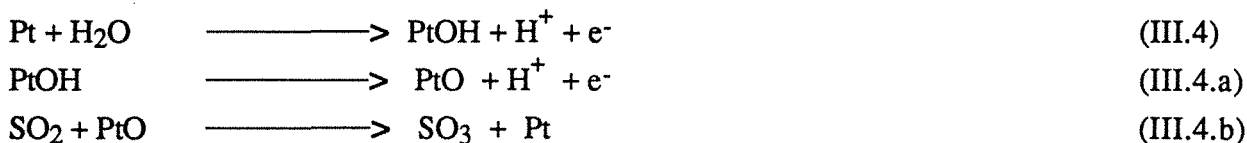
Un important travail entrepris par [LU et AMMON] sur un grand nombre des métaux comme Pd; Pt; Au; Ru; Re; Ir; Rh et aussi sur du graphite ont aidé à quantifier les paramètres cinétiques. Dans le cas de l'oxydation de SO₂ en milieu acide sulfurique (50 w.%) à 25°C sur une électrode en platine, ils ont trouvé une pente de TAFEL de 67 mV/décade ($\alpha_n = 0,88$), valeur très proche de celle de SEO et SAWYER. Les deux auteurs ont aussi mentionné le fait que la densité de courant était fortement dépendante du prétraitement de la surface de l'électrode. Parmi tous les métaux étudiés, ils ont identifié le palladium comme le métal possédant les caractéristiques les plus intéressantes pour l'oxydation de SO₂ en acide sulfurique. A des conditions expérimentales identiques, ils ont en effet trouvé que le palladium avait un potentiel de polarisation environ 120 mV plus faible que le platine, à 1mA/cm². En outre, ils ont observé que, dans une solution sulfurique (50 w.%) saturée en SO₂, aucun pic d'oxydation n'était visible, comme c'est le cas pour le platine et donc que la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'électrode de palladium n'empêchait pas une forte activité pour l'oxydation électrochimique de SO₂.

Mécanisme sur l'électrode de platine

[COMTAT et MAHENC] ont exposé une méthode de calcul systématique des courbes courant-tension correspondant à divers mécanismes proposés à priori, et susceptibles de traduire des phénomènes de passivation et d'inhibition. Ils ont trouvé que les courbes théoriques les plus en accord avec les courbes expérimentales étaient celles relatives au mécanisme de passivation par film d'oxyde. Ils ont supposé que la loi isotherme régissant les phénomènes d'adsorption était une loi de type TEMKIN et par ailleurs, le principe du quasi-équilibre à toutes les réactions rapides. Selon ces auteurs, on pourrait envisager le schéma suivant, faisant un phénomène de passivation par un film d'oxyde:



[APPLEBY et PICHON] ont proposé un autre schéma réactionnel pour l'oxydation indirecte de SO_2 sur platine, dans une solution très fortement acidifiée. Ce mécanisme est seulement applicable pour interpréter l'oxydation de SO_2 pour les potentiels supérieurs à 0,7V/sce (0.95V vs. H_2), là où commence la formation d'un film. Il est possible que le processus se poursuive comme une oxydation chimique de SO_2 par l'espèce d'oxygène adsorbé sur le métal, l'étape électrochimique étant le procédé classique de l'adsorption de l'oxygène.



LU et AMMON ont montré que ce mécanisme n'était applicable qu'au delà de 0.95V/she, potentiel pour lequel commence la formation du film d'oxyde. Le domaine de validité d'une loi de type TAFEL pour les courbes intensité-potential se trouvent en dessous de 0,95V/she et ainsi, les paramètres cinétiques mesurés ne sont pas convenables pour expliquer le mécanisme de l'oxydation, si on utilise le formalisme décrit plus haut pour la formation d'un oxyde sur le platine.

III.2.2 L'OXYDATION SUR UNE SURFACE DE GRAPHITE

III.2.2.1 PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX EN GRAPHITE

Les matériaux carbonés ont trouvé une grande application comme matière première dans le domaine de l'électrochimie à cause de leur relative activité électrocatalytique, leur sélectivité dans quelques réactions électrochimiques [HINE et col.], leur assez hautes conductivités thermique et électrique, leurs stabilités chimique et électrochimique et, principalement, leur coût modérés [TARASEVICH et KHRUSCHEVA]. La structure de la plupart des graphites existants aujourd'hui diffèrent substantiellement du graphite théorique, qui consiste en des plans parallèles d'éléments hexagonaux de type benzénique. Cette différence, qui est la source de ces propriétés chimiques et électrocatalytiques, est liée à deux phénomènes:

(i) défauts dans le réseau du charbon cristallin ==> "turbostatic structure":

les atomes de charbon dans le réseau de la structure turbostatique n'occupent pas les positions idéales mais sont déplacés par rapport au plan de réseau;

(ii) la présence d'impuretés (hydrogène, oxygène, azote, soufre...) et la possibilité à chacune de ces impuretés d'avoir des valences différentes.

Outre la structure interne du graphite, la surface peut également être modifiée chimiquement par la présence des composés organiques, ce qui induit la formation de sites électrocatalytiques actifs: ces sites sont liés à la surface de charbon par des liaisons covalentes [BLURTON]. Ces composés organiques peuvent être classés en deux groupes :

(1) des **groupes acides** étant principalement de nature phénolique, carboxylique ou cétones,

(2) des **groupes alcalins**. Ces groupes sont obtenus en chauffant le charbon à 900°-1000 °C sous vide ou dans une atmosphère inerte après contact avec l'oxygène à faible température (jusqu'à 100°C). Dans ce cas l'oxygène est liée à la surface par des liaisons faibles et mène à la formation des groupes C_xO ou C_xO_2 .

Par ailleurs, la plupart des matériaux solides carbonés présentent une porosité comprise entre 5 et 25%, ce qui a des conséquences importantes sur leurs propriétés mécaniques et électriques. En particulier, [WAGNER] a étudié théoriquement l'influence de la grandeur du pore sur la distribution du courant. La figure III.2 montre schématiquement un pore de graphite avec des plans basal et de conductibilité. Les électrons ne peuvent quitter la structure du graphite que parallèlement à l'axe optique du réseau hexagonal (1000) et ne peuvent migrer verticalement du plan basal, (0001) et donc perpendiculaire à l'axe optique. Selon le degré d'**anisotropie** du graphite, qui dépend énormément de sa fabrication, il y aura existence de pores où aucun

courant ne peut passer et d'autres, à l'intérieur desquels l'échange électronique est possible en tout point et la distribution de courant est uniforme.

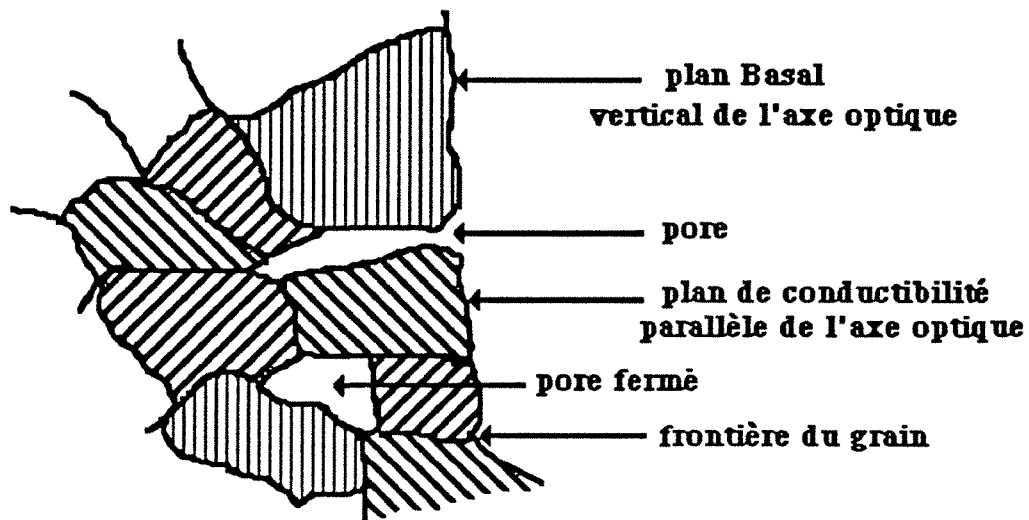


Figure III.2 Vue schématique d'un pore en graphite avec des plans Basal et de la conductibilité

[DROSSBACH et SCHMITTINGER] a trouvé que la vitesse de la réponse d'une électrode de graphite à un échelon de courant dépendait énormément de la densité, c'est à dire de la compacité de cette électrode. La variation transitoire du potentiel est essentiellement due à des phénomènes capacitifs ou diffusionnels instationnaires. Une électrode dense atteint beaucoup plus vite une valeur stable de potentiel alors que, pour le cas d'une électrode de structure plus poreuse, le rôle de la diffusion dans un pore a une grande influence sur la variation transitoire du potentiel. La distribution de courant réelle est généralement inconnue et la plupart des auteurs se contentent d'exprimer la densité de courant sur la surface purement géométrique, déterminée macroscopiquement.

L'oxydation produit un changement des caractéristiques de l'électrode qu'on appelle vieillissement : ce vieillissement consiste en un changement de nature chimique de la surface et un accroissement de sa superficie [JANSSEN et HOOGLAND]. En effet, on peut observer qu'une anode de graphite fraîche est couverte d'une couche d'oxyde stable et qui la protège d'une attaque chimique; sous l'action d'une polarisation anodique prolongée, cette couche d'oxyde disparaît par la formation de CO et/ou CO₂, ainsi que nous le verrons plus loin.

Dans notre étude nous avons utilisé deux type de graphite fournis par la Deutsche Carbon A.G., Frankfurt/Main, RFA :

- Graphite normal (EC)
- Graphite préparé au phénol (ECK)

Le graphite, noté EC, est un **graphite naturel non-impregné**; l'autre, ECK, a été préparé par **imprégnation** avec une **résine phénolique** à 400°C. Les paramètres physico-chimiques sont donnés dans le tableau III.1. Les masses volumiques ont été obtenues par pesée. L'aire spécifique a été déterminée par la méthode **BET** (adsorption de CO₂), la porosité et la distribution des pores par intrusion de mercure, en utilisant le méthode de DUBININ (porosimeter 2000 Carlo Erba Strumentazione). La distribution de taille de pores est reportée dans l'Annexe III: il est intéressant de noter que la distribution est assez différente entre les deux types de graphite. Le graphite type EC a une grand proportion de **macropores** (≥ 500 nm), ce qu'on voit aussi sur la Figure A.III.1. En revanche, l'imprégnation par des résines phénoliques a obturé des pores de plus grosse tailles et la porosité du graphite type ECK est essentiellement due à des **micropores** (0-20 nm), et sa structure est plus dense (Figure A.III.1). [RABAH et coll.] ont observé que le diamètre des pores jouent un rôle important sur les phénomènes de diffusion. D'après eux, les micropores, de diamètre inférieur à 2 nm, ne sont pas accessibles à la pénétration de l'électrolyte, ce qui empêche une attaque de la stuture interne du graphite. L'élargissement du diamètre de pore dans un domaine de 75-5000 nm entraîne une augmentation du flux de diffusion de l'électrolyte dans les pores et également un accroissement du flux des produits de la réaction anodique de la surface du graphite vers le sein de la solution. Les flux maximaux de diffusion sont atteints pour des diamètres de l'ordre de 5000 nm (5 μ m).

type de graphite	densité [kg/m ³]	porosité [%]	l'aire spécifique [m ² /g]
EC	1670	21	34
ECK	1940	9	20

Tableau III.1 Caractéristiques des graphites de type EC et ECK.

III.2.2.2 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE SUR UNE SURFACE DE GRAPHITE

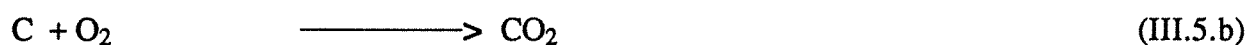
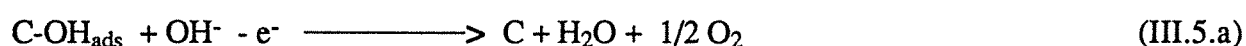
Avant d'examiner les conditions d'oxydation du dioxyde de soufre ou de ses formes ionisées, nous présentons brièvement l'importance des phénomènes électrooxydants sur une surface de graphite.

Processus oxydants sur une surface de graphite

Le courant traversant l'interface d'une electrode de graphite soumise à un potentiel anodique peut résulter de diverses réactions électrochimiques; la nature de ces réactions dépend des conditions opératoires: température, et essentiellement les deux paramètres suivants: potentiel d'électrode et pH de la solution.

Potentiel d'électrode \longleftrightarrow Densité de courant

En dessous de 1V/sce environ, on considère que le courant observé est dû à l'oxydation électrochimique de groupes organiques présents à la surface ou à des réactions se produisant entre ces groupes: BLURTON évoque la formation de lactones entre des groupes carboxyliques et des fonctions hydroxyles d'orientation voisine. Dans des conditions plus anodiques, la décharge de l'ion hydroxyle ou de la molécule d'eau se produit à la surface de l'électrode ce qui conduit à la formation de radicaux adsorbés OH ou O [TARASEVICH et KHRUSCHEVA]: cette réaction semble la première étape du mécanisme de formation d'oxygène comportant plusieurs étapes. Dans une seconde étape, l'oxygène est éliminé de la surface sous la forme d'un dégagement gazeux: CO, CO₂ ou O₂. Le mécanisme suivant peut être envisagé sur une électrode de graphite:



Selon la plupart des auteurs, le comportement anodique d'une électrode de graphite plongée dans un électrolyte aqueux n'obéit pas à une simple loi de TAFEL. A de faibles densités de courant, correspondant à des potentiels de l'ordre de 1,3V/SCE, le processus conduit à la formation prédominante de dioxyde de carbone. L'élévation du potentiel d'électrode se traduit par l'augmentation rapide du flux d'oxygène, espèce qui devient prédominante pour une densité de courant de l'ordre de quelques centaines de A m⁻². Bien que le formalisme de TAFEL soit fréquemment utilisé dans ce domaine de densité de courant (b de l'ordre de 0,2V/decade), [BINDER et coll.] ont montré que le dégagement d'oxygène était contrôlé par des phénomènes d'adsorption, de diffusion ou de cinétique, selon le potentiel.

Pour des densités de courant supérieures à 1000 A m⁻², le transfert électronique mis en jeu par la formation d'oxygène est inhibé par la destruction du réseau du graphite: cette destruction s'accompagne d'un dégagement important de dioxyde de carbone avec une rendement en courant proche de 40% et de la pulvérisation de l'électrode.

pH de la solution

Trois régions peuvent être distinguées, si on étudie les courbes du potentiel en fonction du pH à densité de courant constante et de l'ordre de 10-100 A m⁻² [KOKHANOV et MILOVA]:

(i) Milieux acides:

Ici le potentiel d'électrode est indépendant du pH. Le dégagement gazeux est principalement le fait du dioxyde de carbone qui résulte de la décharge des molécules d'eau. La valeur coefficient

de l'équation de TAFEL, b , est proche de 0,2V/decade. Une augmentation de la force ionique de la solution peut abaisser le potentiel.

(ii) Milieux neutres ou faiblement alcalins:

La valeur du gradient de potentiel, $\partial E/\partial pH$, est en moyenne égale à 50 mV. Le courant faradique mesuré correspond à la production simultanée de dioxyde de carbone et d'oxygène, résultant des décharges respectives de la molécule d'eau et des ions hydroxydes OH^- . Le degré de combustion de graphite décroît, ce qui est accompagné par une décroissance significative de b .

(iii) Milieux fortement alcalins:

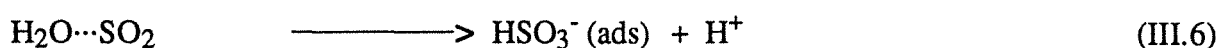
La valeur de $\partial E/\partial pH$ est entre 100 et 110 mV et la réaction se poursuit avec le dégagement exclusif d'oxygène. La valeur du coefficient de l'équation de TAFEL, b , est proche de 0,06V/decade.

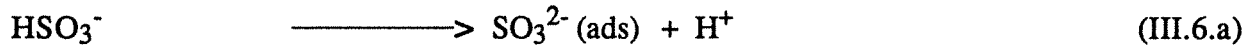
L'oxydation du dioxyde de soufre sur une surface de graphite

La réaction de l'oxydation électrocatalytique de SO_2 sur graphite a été étudiée de manière extensive afin de développer des anodes très actives sur la base de catalyseurs peu coûteux, pour l'utilisation dans des milieux très acides [WIESENER]. Les mécanismes d'oxydation électrochimique du soufre tétravalent sont relativement complexes; de manière schématique, SO_2 peut être oxydé selon un processus **direct** au contact de l'anode; en revanche, la plupart des auteurs s'accordent à dire que les oxydations des ions **sulfite** et **bisulfite** sont le fait de processus **indirects**, mettant en jeu des espèces réactives intermédiaires [TARASEVICH et KHRUSCHEVA]. De plus, le graphite à l'état brut possède de médiocres qualités électrocatalytiques et ainsi, le soufre tétravalent ne peut être oxydé qu'à de très fortes valeurs de surtension électrochimique. Le comportement du système SO_2 - H_2O - H_2SO_4 est très complexe, ce qui rend difficile l'interprétation quantitative des paramètres cinétiques. L'oxydation électrochimique de SO_2 en acide sulfurique se produit probablement sans la forme intermédiaire de l'acide dithionique, $H_2S_2O_6$, selon un mécanisme, qui inclue la perte d'un électron de l'espèce oxydée. L'influence du pH sur la vitesse de réaction du pH, que l'on peut observer sur le graphite, est due à la variation de la nature chimique des espèces en solution.

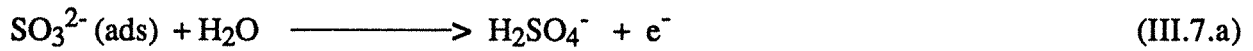
$pH < 1,77$	$H_2O \cdots SO_2, HSO_3^-$
$3 < pH < 7$	HSO_3^-, SO_3^{2-}
$pH > 7$	SO_3^{2-}

L'espèce adsorbée, soumise à une **déprotonation** ($pH < 7$), est oxydée.

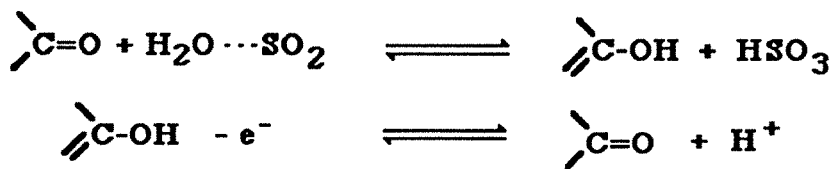




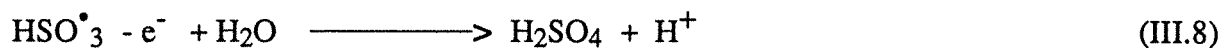
L'étape lente met en jeu le transfert du premier électron ou du deuxième électron de l'espèce adsorbée avec la formation d'un cation-radical.



Une tel mécanisme permet d'expliquer la dépendance du pH et tient compte de la variation de la valeur $\partial E/\partial \log i$ (120 ou 45 mV/dec.) selon que le transfert du premier électron ou du deuxième électron constitue l'étape lente. Une solution à $\text{pH} > 7$ a des espèces déprotonées et la vitesse de réaction est donc **indépendante** du **pH**. Par ailleurs, plusieurs auteurs estiment que les groupes carbonyliques sont les centres actifs de la déprotonation [BLURTON].



et cette dernière étape est suivie de l'oxydation lente du radical HSO_3^\bullet



III.3 ELEMENTS DE CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

III.3.1 EQUATIONS CINETIQUES DE BUTLER-VOLMER ET DE TAFEL

La vitesse d'une réaction se produisant à la surface d'une électrode dépend fortement du potentiel et il est nécessaire de connaître les constantes de vitesse électrochimiques pour décrire correctement le transfert dynamique de la charge à l'interface de l'électrode. Les cinétiques décrivent l'évolution du flux massique dans le système, ce qui inclut l'approche à l'équilibre et le maintien dynamique de cet état.

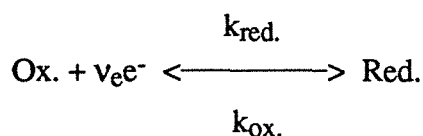
La thermodynamique électrochimique décrit seulement l'équilibre et permet, pour un mécanisme réactionnel global, de calculer dans des conditions réversibles la tension minimale à appliquer à une cellule, et de définir, de manière relative par rapport à une référence, le potentiel d'équilibre E_0 pris par chacune des électrodes.

Lorsqu'on applique une densité de courant i , les potentiels d'électrode sont modifiés par suite de l'irréversibilité des mécanismes en jeu et les courbes, donnant la relation entre i et le potentiel d'électrode hors équilibre E , présentent une allure dépendant de la cinétique des transferts électroniques se produisant à l'interface électrode-solution et de celles d'autres phénomènes tels que l'adsorption ou le transfert de matière ionique.

En ce qui concerne l'étape de transfert électronique, sa vitesse r' dépend, comme en cinétique hétérogène classique, des paramètres physiques telles que la pression P et la température T , des activités des espèces présentes, mais également de la différence de potentiel, E , entre le métal (Φ_M) et la solution (Φ_S) :

$$r' = k(T,P,E) \prod a_i^{\nu_i} \quad (\text{III.9})$$

Soit un mécanisme électrochimique, de type général:



La densité de courant global, i , peut être écrite comme une fonction des densités de courant, associées aux réactions directe (sens de la réduction) et inverse (sens de l'oxydation); on respectera les conventions usuelles de signe préconisées par IUPAC (un courant d'oxydation est positif, un courant de réduction est négatif) pour aboutir à l'expression [CÉURET et STORCK]:

$$i = i_{\text{ox.}} - i_{\text{red.}} = i_a - i_c = \nu_e F (k_{\text{ox.}} C_{\text{red.,e}} - k_{\text{red.}} C_{\text{ox.,e}}) \quad (\text{III.10})$$

La théorie du complexe activé, développée sur la base d'une réaction réversible, permet d'exprimer la vitesse de la réaction hétérogène, r' , à l'aide d'un coefficient de transfert de charge, α , et des constantes cinétiques, $k_{\text{ox.}}^0$ et $k_{\text{red.}}^0$:

$$r' = \frac{i}{\nu_e F} = \frac{i_a - i_c}{\nu_e F} = k_{\text{ox.}}^0 C_{\text{red.,e}} \exp \left[\alpha \frac{\nu_e F}{RT} E \right] - k_{\text{red.}}^0 C_{\text{ox.,e}} \exp \left[-(1 - \alpha) \frac{\nu_e F}{RT} E \right] \quad (\text{III.11})$$

α représente la fraction de chemin réactionnel entre le complexe activé et le produit final, B.

A l'équilibre thermodynamique, la densité de courant i est nulle et donc

$$|i_a| = |i_c|$$

Les vitesses d'échange des réactions directe et inverse sont égales et caractérisées par la densité de courant d'échange i_0 , valeur absolue des densités de courant anodique et cathodique à l'équilibre. Elle est définie par la relation (III.12) qui fait intervenir E_0 , potentiel de l'électrode à

l'équilibre thermodynamique. Le flux échangé étant nul à l'équilibre, les concentrations au sein de la solution (indice ∞) sont identiques à celles à l'électrode (indice e):

$$i_0 = v_e \mathcal{F} k_{ox}^0 C_{red.,\infty} \exp\left[\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} E_0\right] = v_e \mathcal{F} k_{red}^0 C_{ox.,\infty} \exp\left[-(1-\alpha) \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} E_0\right] \quad (\text{III.12})$$

De l'irréversibilité du mécanisme associé au transfert de charge, résulte la nécessité d'appliquer à l'électrode une valeur de potentiel E différente de E_0 . La différence $\eta = E - E_0$ est appelée **surtension électrochimique**; elle est ici uniquement due au transfert de charge:

- pour une réaction anodique: $\eta = E - E_0$ est positif (E doit devenir plus positif par rapport à E_0)

- pour une réaction cathodique: $\eta = E - E_0$ est négatif (E devient moins positif par rapport à E_0)

La combinaison de (III.11) et (III.12) associée à la définition de η conduit à l'équation cinétique de **BUTLER-VOLMER** :

$$i = i_0 \left(\exp\left[\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right] - \exp\left[-(1-\alpha) \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right] \right) \quad (\text{III.13})$$

Divers cas limites peuvent être envisagés:

♦ pour de faibles valeurs de la surtension η au voisinage de l'équilibre thermodynamique, un développement limité au premier ordre des termes exponentiels donne:

$$i = i_0 \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta \quad (\text{III.14})$$

i varie donc proportionnellement à η , le coefficient de proportionnalité dépendant de la densité de courant i_0 qui caractérise la rapidité du couple électrochimique considéré.

♦ pour les fortes valeurs absolues de η , l'une ou l'autre des exponentielles devient négligeable. Pour une surtension anodique ($\eta_a \gg 0$) élevée :

$$i \approx i_0 \exp\left[\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta_a\right] \quad (\text{III.15})$$

soit

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha v_e \mathcal{F}} \ln \frac{i}{i_0} \quad (\text{III.15.a}) \quad \text{ou} \quad \eta_a = \frac{RT}{\alpha v_e \mathcal{F}} \ln i - \frac{RT}{\alpha v_e \mathcal{F}} \ln i_0 \quad (\text{III.15.b})$$

Dans ce cas, η varie comme le logarithme de la densité de courant ($\eta = a + b \ln i$). C'est la loi de [TAFEL] qui fut déterminée de manière empirique dès 1905.

$$i = a' \exp\left\{\frac{\eta}{b'}\right\} \quad (\text{III.16})$$

Les constantes empiriques de TAFEL peuvent être à présent déduites de la théorie comme:

$$a' = - \frac{2,303 RT}{\alpha v_e F} \log i_0 = - \frac{0,0591}{\alpha v_e} \log i_0 \text{ (25°C)} \quad (\text{III.16.a})$$

$$b' = \frac{2,303 RT}{\alpha v_e F} = \frac{0,0591}{\alpha v_e} \text{ (25°C)} \quad (\text{III.16.b})$$

La loi de TAFEL est particulièrement applicable lorsque la cinétique de l'électrode est rendue lente par de faibles valeurs de i_0 , et que la surtension est importante.

Les phénomènes de transfert de matière ne sont pas inclus dans ce formalisme et la surtension associée au courant ne correspond qu'à une énergie d'activation réactionnelle. En réalité, un flux important d'électrons échangés peut impliquer une diminution de la concentration en espèces électroactives à la surface solide: ce phénomène est d'importance, notamment quand la cinétique à l'électrode est rapide et quand la densité de courant d'échange est grande. Dans ce cas, la surtension observée est liée à la variation de concentration à la surface des espèces électroactives **ox.** et **red.** Les différences de concentration entre le sein de la solution et l'électrode induisent une résistance supplémentaire au transfert et des surtensions supplémentaires, dites de concentration. L'équation cinétique de BUTLER-VOLMER prévoit une croissance exponentielle de la densité de courant avec la surtension η . Il est clair que l'apparition de gradients de concentration à l'électrode va limiter cette croissance exponentielle, étant donné l'existence de l'étape de transfert de matière de cinétique plus lente. Pour cette raison, on trouve aussi souvent une loi cinétique plus générale en présence de limitation par le transfert de matière :

$$i = i_0 \left(\frac{C_{\text{red},e}}{C_{\text{red},\infty}} \exp \left[\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta \right] - \frac{C_{\text{ox},e}}{C_{\text{ox},\infty}} \exp \left[- (1 - \alpha) \frac{v_e F}{RT} \eta \right] \right) \quad (\text{III.17})$$

La théorie élémentaire conduisant à l'expression de BUTLER-VOLMER comporte un certain nombre d'hypothèses limitant sa généralité :

- * elle n'est applicable qu'à un mécanisme unique de transfert électronique.
- * le coefficient de transfert α est indépendant du potentiel d'électrode
- * aucun équilibre chimique ou électrochimique ne précède ou ne suit l'étape de transfert électrochimique proprement dite.

Quelques cas plus complexes sont présentés dans les ouvrages de [HAMANN et VIELSTICH] et de [NEWMAN, 1973]; cependant on notera que les théories plus sophistiquées nécessitent une connaissance relativement précise des étapes constituant le mécanisme global et que les lois

plus générales conduisent souvent à des formes sensiblement équivalentes à celle de BUTLER-VOLMER.

III.3.2 ELECTRODE A DISQUE TOURNANT

Le disque tournant, dispositif souvent utilisé au laboratoire dans les techniques électrochimiques, présente la propriété de donner lieu, lorsque sa vitesse de rotation est suffisamment grande, à un transport équilibré et reproductible de matière à sa surface; ce transport de matière est dû en partie au mouvement convectif de la solution, du fait de son entraînement par l'électrode. [LEVICH] a montré que ce flux était parfaitement laminaire, et a développé les équations du transport de masse correspondant, en 1942. L'équation générale pour le flux d'une espèce i est l'équation de NERNST-PLANCK [BARD et FAULKNER] :

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \phi + C_i v \quad (\text{III.18})$$

Dans l'expression de droite, le premier terme représente la **diffusion**, le deuxième, la **migration** et le dernier est relatif aux phénomènes de **convection**. L'effet de la migration ionique peut être négligé dans le cas d'une solution contenant un excès d'électrolyte support. La variation de la concentration est donnée par la deuxième loi de FICK :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = -\nabla J_i = \text{div } J_i = D_i \nabla^2 C_i - v \cdot \nabla C_i \quad (\text{III.19})$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \text{ div (grad } C) - (v \cdot \text{grad } C) \quad (\text{III.19.a})$$

La relation peut être simplifiée dans le cas où on ne considère que la coordonnée x , perpendiculaire à la surface de l'électrode, et que la vitesse de l'écoulement ne dépend que de x . Supposons, de plus, un état stationnaire du profil de concentration ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v(x) \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.19.b})$$

La composante $v(x)$ s'obtient en résolvant le système d'équations de bilan de quantité de mouvement pour le disque tournant en régime laminaire, présenté en détail dans les ouvrages de [KARMAN] et de [COCHRAN]. L'épaisseur δ_N de la couche de diffusion des espèces électroactives est donnée par la relation approximative [HAMANN et VIELSTICH] :

$$\delta_N = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (\text{III.20})$$

où ω représente la vitesse de rotation. Une formule plus précise a été élaborée par [GREGORY et RIDDIFORD] en 1956. Ils ont montré qu'une différence de l'ordre de quelques pourcents entre la théorie et l'expérience venait d'une approximation faite par LEVICH au niveau des conditions limites de l'équation différentielle (III.19.b). L'expression exacte est donc:

$$\delta_N = 1,61 \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{\omega}\right)^{1/2} \left[1 + 0,35 \left(\frac{D}{v}\right)^{0,36}\right] \quad (\text{III.20.a})$$

Si E est suffisamment grand, le transfert électronique à l'électrode peut devenir infiniment rapide devant la diffusion dans la couche limite et C_e tend vers 0: i atteint alors une valeur limite correspondant au palier dû à la diffusion (étape limitante). La quasi-totalité du courant d'électrolyse résulte alors de l'oxydation (ou de la réduction) d'ions électro-actifs transportés par diffusion. On obtient l'expression suivante pour la densité de courant limite :

$$i_L = v_e F D \frac{C_\infty}{\delta_N} = v_e k_d C_\infty F = 0,621 v_e F C_\infty D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} \left[1 + 0,35 \left(\frac{D}{v}\right)^{0,36}\right]^{-1} \quad (\text{III.21})$$

On remarque que le flux de matière arrivant à l'électrode est proportionnel à la racine de la vitesse de rotation. Donc, dans le cas d'une réaction rapide, on peut, en traçant la densité de courant mesurée en fonction de la racine de ω , déduire de la pente de cette courbe le coefficient de diffusion (si la concentration C_∞ est connue) ou bien la concentration de l'espèce électroactive.

Cas d'un contrôle mixte à l'électrode

Si on fait varier le potentiel d'une électrode tournante avec le temps par un balayage linéaire en gardant la vitesse de rotation constante, la densité de courant suit d'abord l'équation de BUTLER-VOLMER, correspondant à des valeurs limitées de i et de η . L'augmentation régulière du courant entraîne une limitation de plus en plus importante des phénomènes diffusionnels, jusqu'à l'établissement du plateau diffusionnel, pour lequel il est possible d'appliquer la relation de LEVICH. Cependant, dans un certain nombre de cas, le plateau n'est pas suffisamment bien résolu (cas de cinétique lente ou d'électrolyse du solvant, par exemple) et l'utilisation directe de la méthode de LEVICH conduit à des valeurs erronées de coefficient de diffusion [QUICKENDEN]. L'existence de la forme mixte de l'équation de LEVICH permet de palier à cette difficulté. Cette équation plus générale inclut un terme i_k qui est la densité de courant de disque, qui serait observée si les phénomènes limitant le transport de matière étaient négligeables. La densité de courant, i , est fonction des densités i_L et i_k respectivement limitées par les phénomènes diffusionnels et cinétiques [BARD et FAULKNER]

$$\frac{1}{i} = \frac{i}{i_L} + \frac{i}{i_k} = \frac{i}{i_k} + \frac{1}{0,621v_e F C_\infty D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (\text{III.22})$$

L'équation (III.22) montre qu'il est possible de déterminer i_k et D à une valeur fixée du potentiel d'électrode en reportant graphiquement les variations de $1/i$ avec $\omega^{-1/2}$. Le potentiel est choisi dans un domaine où les deux phénomènes de diffusion et de cinétique sont limitants et il n'est ainsi pas nécessaire de sélectionner un potentiel critique, comme pour l'application de (III.21). Les remarques suivantes peuvent être faites:

- (i) Cette théorie n'est applicable que si les valeurs de D obtenues sont indépendantes du potentiel considéré.
- (ii) Le rapport $i/\omega^{1/2}C_\infty$ n'est constant que si i_k [ou $k(E)$] est très grand. Dans le cas contraire, la courbe représentative de la variation de i avec $\omega^{1/2}$ n'est plus linéaire et tend vers la limite $i = i_k$ quand $\omega^{1/2} \rightarrow \infty$ (Fig. III.3).

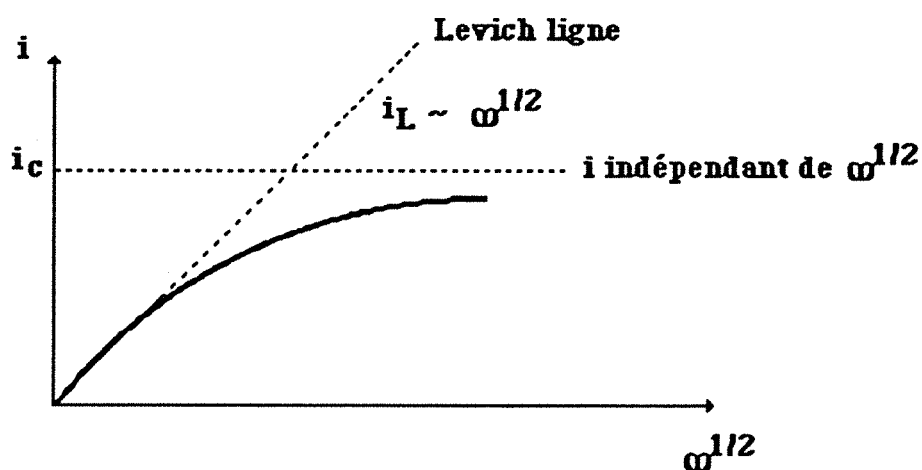


Figure III.3 Variation de i avec $\omega^{1/2}$ à une électrode tournante (RDE) pour une cinétique électrochimique lente et à potentiel constant, d'après [BARD et FAULKNER].

III.3.3 INTERPRETATION DES COURBES i - E (MODELE)

L'étude bibliographique présentée plus haut montre la relative complexité du mécanisme d'oxydation d'ions bisulfite ou sulfite à la surface d'une électrode de graphite. De plus, ainsi que l'on le verra plus loin, les courbes intensité-potentiel montrent une lente activation de la surface de l'électrode et font apparaître une situation de contrôle mixte dans une plage de potentiel importante (de 1 à 1,5V/SCE). Malgré la complexité du mécanisme réel, l'ensemble des courbes obtenues sur électrode tournante, outil classique mais qui ne donne guère d'informations mécanistiques, peut être interprété par un modèle électrochimique simple bien que d'un fondement physique limité. Nous avons en effet considéré une réaction directe sur

l'électrode sous un régime de contrôle **mixte**. La densité de courant, i , est fonction des densités i_L et i_k respectivement limitées par les phénomènes **diffusionnels** et **cinétiques**. Le courant contrôlé par la cinétique obéit la loi simplifiée de BUTLER-VOLMER pour le cas d'une réaction électrochimique **irréversible**, ce qui est le cas pour l'électro-oxidation de sulfite ou bisulfite [BANCROFT]. Nous avons supposé que la réaction globale consiste en deux phénomènes en série: (1) diffusion de l'espèce électroactive, (2) transfert des électrons à l'interface métal-solution. En dépit de sa faible validité, ce modèle a deux avantages:

(i) la forme simple est convenable pour les courbes i - E obtenues sur électrode à disque tournant et seulement trois paramètres sont mis en jeu: D , i_0 et α

(ii) il nous semble tout à fait irréaliste de présumer un schéma réactionnel plus complexe par manque de données expérimentales sur la preuve et la nature des espèces intermédiaires.

La loi suivante a donc été considérée:

$$\frac{1}{i} = \frac{i}{i_k} + \frac{i}{i_L} = \frac{1}{i_0 \exp\left(\frac{\alpha v_e F}{RT} \eta\right)} + \frac{1}{0,621 v_e F C_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (\text{III.23})$$

La concentration de l'électrolyte de support était toujours supérieure à celles des espèces électroactives, mais nous n'avons pas pu totalement négliger la contribution de ces espèces au transport de courant dans la solution, compte tenu des concentrations en soufre tétravalent introduit. Pour ces raisons, le coefficient figurant dans l'expression (III.23) est apparent et sera noté D_a dans ce qui suit. Nous avons ainsi tenu compte des nombres de transport des espèces électroactives (HSO_3^- et SO_3^{2-}). D , coefficient réel de diffusion, peut être obtenu à partir du coefficient apparent à l'aide de la relation suivante [NEWMAN, 1973]:

$$D = D_a (1 - t)^{1,5} \quad (\text{III.24})$$

La relation (III.24) suppose de manière implicite une composition uniforme dans la couche diffusionnelle; cependant, parce que le courant mesuré est partiellement contrôlé par la diffusion, le nombre de transport au voisinage de l'électrode est inférieur au nombre correspondant à la composition du sein de la solution. Ainsi, la valeur exacte du coefficient de diffusion à proximité de l'électrode va varier entre les estimations minimale et maximale D et D_a . La dépendance du nombre de transport de la concentration de l'espèce électro-active a été calculée en tenant compte de la composition chimique exacte de la solution électrolytique; les valeurs de ces nombres ont été corrélées numériquement à la concentration en sulfite ou hydrogénosulfite (Annexe III).

Pour une valeur donnée de la concentration de l'espèce électroactive C, la comparaison des variations expérimentales et théoriques de la densité de courant avec le potentiel E appliqué et la vitesse de la rotation ω a permis d'estimer les trois paramètres; le courant d'échange (i_0), le coefficient de diffusion (**D**) et le coefficient de transfert de charge (α). L'estimation a été effectuée à l'aide d'un programme de minimisation de la fonction des moindres carrés de la densité de courant à l'aide de la méthode de minimisation du Simplex. Typiquement, l'optimisation a été effectuée pour sept différentes vitesses de rotation et entre 10 et 20 valeurs du potentiel d'électrode, dans la gamme 0,7 -1,5 V/sce: ainsi, entre 70 et 140 données ont été traitées numériquement pour chaque valeur considérée de la concentration en soufre tétravalent. Le programme fait appel à des procédures supplémentaires relatives à la détermination de la surtension de l'électrode et à l'estimation des intervalles de confiance pour les paramètres. Nous présentons brièvement les équations principales utilisées à cette fin.

III.3.4 CALCUL DE LA SURTENSION

La valeur de la surtension η peut être déduite de la valeur potentiel d'électrode E par la relation:

$$E = E_0 + RI + \eta \quad (\text{III.25})$$

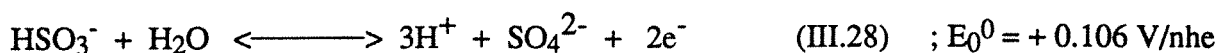
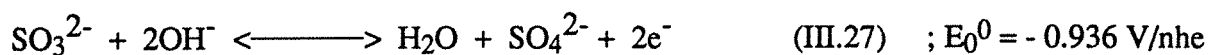
Le terme de chute ohmique, qui résulte de la résistance de la solution entre les électrodes de travail et de référence, a été estimé en appliquant la relation relative à la distribution primaire de courant dans la cellule [NEWMAN] et à l'aide des données expérimentales de la conductivité de la solution, κ . Dans le cas présent d'une électrode à disque tournant de rayon r, cette relation s'écrit:

$$R = \frac{1}{4 \kappa r} \quad (\text{III.26})$$

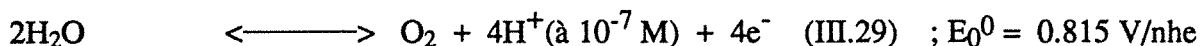
Calcul du potentiel standard de l'oxydation des ions HSO_3^- et SO_3^{2-}

Les ions sulfite et hydrogénosulfite peuvent être oxydés en sulfate selon les équilibres suivants [BARD et coll.]; les valeurs de E_0^0 proviennent de celles des énergies libres de GIBBS.

anode

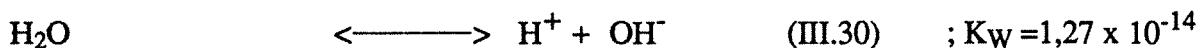


à des potentiels plus élevés, le dégagement de l'oxygène est possible:



cathode

A la cathode (contre-électrode), seul le dégagement d'hydrogène se produit par dissociation de l'eau. Le potentiel du couple H_2/H^+ dans l'eau pure peut être calculé à partir de l'équation de NERNST et de la constante d'ionisation de l'eau à 298,15 K [DOBOS]:



Le potentiel d'équilibre E_0 de l'oxydation des ions sulfite ou hydrogénosulfite peut être calculé à partir du potentiel standard E_0^0 , en appliquant la loi de NERNST qui fait intervenir les activités des espèces en solution. Ainsi, dans le cas de sulfite de sodium:

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{SO}_3^{2-}} [\text{aOH}^-]^2} \quad (\text{III.32})$$

A cause de la définition de l'activité, les concentrations des espèces dissoutes sont exprimées en molalité $a_i = m_i \times \gamma_i$. L'expression de la constante d'ionisation de l'eau, K_w , permet d'écrire l'équation (III.32) selon :

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{2F} \left[\ln \frac{1}{K_w^2} + \ln \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [m_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}]^2}{m_{\text{SO}_3^{2-}} \gamma_{\text{SO}_3^{2-}}} \right] \quad (\text{III.32.a})$$

Les coefficients d'activité des ions sulfite, hydrogénosulfite et sulfate ont été estimés à l'aide du coefficient réduit introduit par [MEISSNER et KUSIK, 1972], présenté en détail dans le chapitre précédent. Les coefficients d'activité peuvent être reliés par les équations :

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = [\gamma_{\text{HSO}_3^-}]^4 = \Gamma^4 \quad (\text{III.33})$$

Les calculs décrits en Annexe II ont conduit à des valeurs théoriques en bon accord avec les données expérimentales de [KIELLAND]. Avec la définition du $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$ et en utilisant le fait que les coefficients d'activités de SO_3^{2-} et SO_4^{2-} sont approximativement du même ordre, nous avons obtenu le potentiel d'équilibre rapporté à la référence du calomel saturé ($\Delta E = 0.2438 \text{ V}$) en fonction du pH et des ions présents dans la solution :

$$E_{0/sce} = -0.3578\text{V} + 0.0296 \left[\log \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{SO}_3^{2-}}} - 2 \text{pH} \right] \quad (\text{III.33.b})$$

et pour le cas de hydrogénosulfites :

$$E_o = E_o^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}} [a_{H^+}]^3}{a_{HSO_3^-} a_{H_2O}} \quad (III.34)$$

$$E_o = E_o^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_3^-}} \Gamma^3 (a_{H^+})^3 \quad (III.34.a)$$

$$E_{o/sce} = - 0.1408V + 0.0296 \left[\log \frac{m_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_3^-}} + 3(\log \Gamma - pH) \right] \quad (III.34.b)$$

Les molalités réelles des ions sulfite, hydrogénosulfite et sulfate en solution ont été estimées de manière théorique à l'aide du modèle de MEISSNER (voir chapitre précédent). Par ailleurs, le pH de la solution, qui affecte fortement la valeur de E_o , a été mesuré précisément avec une électrode en verre, avant et après chaque expérience.

III.3.5 ANALYSE DE LA FIABILITE D'UN MODELE

L'usage d'un modèle représentatif d'un phénomène physique exige une connaissance quantitative de sa fiabilité c'est à dire que la confiance de la prédiction doit être quantifiée. Il existe des méthodes statistiques permettant d'évaluer numériquement la fiabilité et la validité d'un modèle. Les outils statistiques doivent permettre par ailleurs d'estimer des intervalles de confiance des valeurs numériques des paramètres mis en jeu. Dans ce contexte, nous avons utilisé deux techniques complémentaires:

- (i) l'estimation de facteurs de sécurité, selon la méthode de [BOLLES ET FAIR],
- (ii) la détermination des intervalles de confiance des paramètres du modèle des courbes (i-E).

III.3.5.1 FACTEURS DE SECURITE D'UN MODELE

Ainsi que ces auteurs le proposent, la fiabilité du modèle est étudiée à l'aide d'une fonction objective de type logarithmique, X , liant la valeur observée, Y^{exp} , à la valeur prédite par le modèle, Y^{th} :

$$X = \ln \left(\frac{Y^{exp}}{Y^{th}} \right) \quad (III.35)$$

Considérons à présent une suite des valeurs expérimentales, Y_i^{exp} , et les valeurs théoriques correspondantes, Y_i^{th} . La **moyenne arithmétique ("bias") de la fonction objective** est définie par la relation:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N} \ln \frac{Y_i^{\text{exp.}}}{Y_i^{\text{th.}}} \right) \quad (\text{III.36})$$

et l'écart-type, s ("scatter") de la fonction objective est:

$$s = \frac{1}{N-1} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\ln \frac{Y_i^{\text{exp.}}}{Y_i^{\text{th.}}} - \bar{x} \right)^2} \quad (\text{III.37})$$

Les données expérimentales constituent une suite discrète dans un certain intervalle; la densité de probabilité de la fonction objectif présente souvent un maximum et on fait fréquemment l'hypothèse de la **loi normale** pour exprimer cette densité. La courbe représentative de la loi normale est symétrique par rapport à la moyenne et son écart-type traduit le caractère étalé de cette courbe.

Loi de STUDENT

La distribution en t de **STUDENT** est utilisée pour faire des tests et établir des **limites de confiance pour la moyenne**. En effet, la courbe normale repose sur une connaissance de l'écart-type ou de son estimation, lorsqu'il est inconnu, à condition que le nombre d'observations soit suffisamment grand. Dans le cas où la taille de l'échantillon est plus réduite et l'écart-type inconnu, on utilise la distribution en t . La loi de **STUDENT** à N degrés de liberté est la loi de probabilité suivie par la variable:

$$t = \frac{x}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2}} \quad (\text{III.38})$$

où x, x_1, x_2, \dots, x_N sont des variables aléatoires normales, centrées, de même écart type, et indépendantes entre elles. Lorsque $N \rightarrow \infty$, cette loi tend vers la loi normale (en réalité pour $n \geq 120$). Ainsi, la fiabilité d'un modèle en termes peut être décrite à l'aide d'un intervalle de confiance dans une relation faisant intervenir les valeurs de la moyenne et de l'écart-type:

$$\ln \frac{Y_i^{\text{exp.}}}{Y_i^{\text{th.}}} = \bar{x} \pm t_{(\alpha, N-M)} s \quad (\text{III.39})$$

où α est le niveau de signification ou de sévérité (en général 0,01, 0,05 ou 0,1) et t est le critère de **Student** pour la probabilité spécifiée α , basé sur un nombre $(N-M)$ des degrés de liberté. t

est tabulé pour le niveau α (pour un test à deux extrémités, l'aire sous-tendue à l'extrémité doit valoir $\alpha/2$; pour un test à une extrémité, l'aire vaut α). La relation (III.39) permet aux auteurs de suggérer deux critères, F_m et F_s , pour l'analyse de la fiabilité du modèle; ces deux critères sont définis par identification des expressions des bornes supérieure et inférieure de l'estimation de Y_i^{exp} :

Critère de l'intervalle supérieur

$$Y_i^{exp.} = \exp \{ \bar{x} \} \exp \{ t_{(\alpha, N-M)S} \} Y_i^{th.} = F_m F_s Y_i^{th.} \quad (III.40)$$

Critère de l'intervalle inférieur

$$Y_i^{exp.} = \exp \{ \bar{x} \} \exp \{ -t_{(\alpha, N-M)S} \} Y_i^{th.} = \frac{F_m}{F_s} Y_i^{th.} \quad (III.41)$$

$F_m = \exp \{ \bar{x} \}$ est le **facteur de normalisation** du modèle ("mean adjustment factor") est le facteur correctif nécessaire pour rendre nulle la fonction objective logarithmique. F_s , égal à $\exp \{ ts \}$, est un **facteur de sécurité** qui correspond à une estimation de l'erreur de dispersion du modèle normé. De par les expressions exponentielles des relations (III.40) et III.41), des valeurs de F_m et F_s proches de l'unité correspondent à un modèle d'une grande fiabilité numérique.

III.3.5.2 INTERVALLES DE CONFIANCE POUR L'ESTIMATION DES PARAMETRES

L'estimation des paramètres physiques ne présente guère de signification physique ou numérique sans leurs intervalles de confiance. En dépit d'un usage fréquent dans le domaine de la chimie et surtout des sciences de la vie, les intervalles de confiance sont rarement estimés dans la modélisation de procédés électrochimiques: une des rares études intégrant cette approche serait celle de [EVANS et WHITE] qui concerne la modélisation d'une pile à combustible.

L'approche développée repose sur l'utilisation de la méthode des moindres carrés qui consiste en une distance euclidienne entre les variables de sortie théoriques, y_j^{th} , et expérimentales, y_j^{exp} . La variable de sortie y^{th} du modèle dépend des grandeurs d'état x_i et des paramètres a_j selon la fonction:

$$y^{th} = f(\underline{x}, \underline{a}) \quad (III.42)$$

où \underline{x} est le vecteur des variables d'entrée et \underline{a} le vecteur des paramètres à identifier:

$$\underline{x}^T = (x_1, x_2, \dots, x_p) \quad \text{et} \quad \underline{a}^T = (a_1, a_2, \dots, a_M)$$

L'identification des paramètres a_i est effectuée par minimisation de la distance entre objet et le modèle, exprimée par la somme des moindres carrés:

$$D(\underline{a}) = \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{exp}} - f(\underline{x}_i, \underline{a}))^2 \quad (\text{III.43})$$

où encore, si l'on pose $y^{\text{expT}} = (y_1^{\text{exp}}, y_2^{\text{exp}} \dots y_N^{\text{exp}})$ et si on définit F comme le vecteur des fonctions f :

$$D(\underline{a}) = [y^{\text{exp}} - F(\underline{a})]^T [y^{\text{exp}} - F(\underline{a})] \quad (\text{III.44})$$

Dans l'hypothèse où les fluctuations des données expérimentales ont une distribution normale et une moyenne nulle, la loi en t de Student peut être utilisée si on dispose d'un nombre suffisant de données. La théorie de l'échantillonnage ("sampling theory"), rappelée par [BATES et WATTS] permet d'estimer le domaine de confiance de chaque paramètre a_i du modèle. Cette théorie, développée initialement pour un modèle linéaire, fournit la relation:

$$a_i^0 - t_{\alpha/2; (N-M)} s_{a_i} < a_i < a_i^0 + t_{\alpha/2; (N-M)} s_{a_i} \quad (\text{III.45})$$

où a_i^0 est l'estimation du paramètre a_i , obtenue, par exemple par minimisation de la somme des moindres carrés $D(\underline{a})$; s_{a_i} représente la variance de l'estimation a_i^0 .

L'estimation de la variance est généralement une tâche difficile dans le cas d'une régression non linéaire. La méthode de NEWTON-RAPHSON, décrite dans l'ouvrage de BATES, a été utilisée pour cette étude. Cette méthode repose sur une approximation locale quadratique de la fonction objectif. Au voisinage de l'optimum, défini par le vecteur (\underline{a}^0), le gradient de la distance $D(\underline{a})$ est nul. Ainsi, le développement au second ordre de la distance peut être approximé par l'expression:

$$D(\underline{a}) = D(\underline{a}^0) + \frac{1}{2} (\underline{a} - \underline{a}^0)^T \frac{\partial^2 D}{\partial \underline{a}^2} (\underline{a} - \underline{a}^0) + O(\underline{a} - \underline{a}^0) \quad (\text{III.46})$$

$$\text{soit : } D(\underline{a}) = D(\underline{a}^0) + \frac{1}{2} (\underline{a} - \underline{a}^0)^T \Omega (\underline{a} - \underline{a}^0) + O(\underline{a} - \underline{a}^0) \quad (\text{III.47})$$

où $\Omega = \frac{\partial^2 D}{\partial \underline{a} \partial \underline{a}^T}$ est le Hessien de $D(\underline{a})$ évalué à \underline{a}^0

Cette méthode constitue une technique pour l'étude d'une régression linéaire, généralisée pour un modèle non-linéaire. La validité de la généralisation a été discutée par

[BEALE] et par [BATES et WATTS]. Il faut être conscient du fait, que dans le cas d'un modèle fortement non-linéaire, des approximations linéaires peuvent entraîner des erreurs importantes pour la détermination des régions d'interférence. L'estimateur de la variance des mesures est donné, comme pour un modèle linéaire, par:

$$s_y^2 = \frac{D(\underline{a})}{N-M} \quad (\text{III.48})$$

la variance de l'estimation a_i^0 du paramètre a_i sera:

$$E(a_j^2) = s_{a_j}^2 = \Omega_{jj} s_y^2 \quad (\text{III.49})$$

où Ω_{jj} est le $j^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice Ω et ainsi :

$$s_{a_j} = \left[\Omega_{jj}^{-1} \frac{D(\underline{a})}{N-M} \right]^{1/2} \quad (\text{III.50})$$

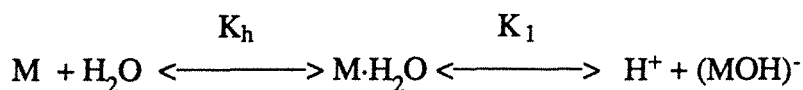
Le calcul du Hessien, opération souvent pénible, est reporté en Annexe III.

III 4. ETUDE DIFFUSIONNELLE DU SOUFRE TETRAVALENT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES

III 4.1 COEFFICIENT DE DIFFUSION D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE

Introduction

Il existe plusieurs corrélations permettant d'estimer la diffusivité d'un gaz dans une solution aqueuse d'un électrolyte [REID et SHERWOOD] et [SKELLAND]. Une relation ancienne, mais encore fort utilisée, est une corrélation empirique [WILKE et CHANG], qui est essentiellement une modification de la relation de STOKES-EINSTEIN. Cependant, dans le cas où le soluté peut réagir avec le solvant, l'évaluation correcte d'un coefficient de diffusion doit se faire en prenant en compte les différents processus mis en jeu. A titre d'exemple et dans le but de sensibiliser le lecteur à ces problèmes, nous voudrions présenter le calcul du coefficient de diffusion d'un composé moléculaire, noté M, en l'équilibre dans une solution aqueuse, dans laquelle se produisent un équilibre d'association avec l'eau et une réaction d'hydrolyse [LEAIST (1984)]:



Ce schéma fait intervenir quatre espèces chimiques numérotées comme suit:

- 1.) non-hydraté moléculaire M
- 2.) hydrate $M \cdot H_2O$
- 3.) $(MOH)^-$
- 4.) H^+ ou ion hydronium H_3O^+

Le flux diffusionnel de soluté comprend quatre contributions correspondant à chacune des espèces chimiques mentionnées. Le phénomène de diffusion est caractérisé par un flux de courant électrique égal à zéro - c'est la loi de l'électroneutralité -, et ainsi, les flux des espèces $(MOH)^-$ et H^+ sont égaux. Par ailleurs, le schéma considéré comporte deux équilibres réactionnels valables en tout point du milieu électrolytique: ces deux équilibres sont exprimés par deux contraintes supplémentaires. Pour ces deux raisons, ces quatre flux sont liés par trois relations. Il n'existe donc qu'un **flux indépendant** et on peut utiliser l'équation de FICK pour décrire la diffusion d'un gaz dans l'eau. Le système sera considéré comme binaire par rapport aux phénomènes de transport de par l'unicité du flux indépendant. La loi de FICK s'écrit:

$$J = -D \nabla C \quad (III.51)$$

Cette équation relie le flux total au gradient de la concentration totale. Dans le cas présent, le coefficient D est un coefficient binaire: c'est la moyenne pondérée des diffusivités des différentes espèces du soluté. Le développement présenté ici présente la démarche de calcul de ce coefficient. La pondération correcte des diffusivités peut être établie en utilisant l'équation de transport d'ONSAGER:

$$J = -L \nabla \mu \quad (III.52)$$

Les effets d'électrophorèse, dont nous rappellerons le principe dans le paragraphe suivant, étant négligeables en solution très diluée et la mobilité de chaque espèce étant constante, le flux de l'espèce i , noté j_i , s'exprime par la relation [WENDT]:

$$j_i = -l_{ii} \nabla \mu_{ei} \quad (III.53)$$

$$j_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \nabla \mu_{ei} \quad (III.54)$$

Les forces réagissant sur les espèces migrantes, exprimées par le gradient $\nabla \mu_{ei}$, sont dues au gradient chimique, μ_i , et au champ électrique E résultant de la diffusion:

$$-\mu_{ei} = -\mu_i + z_i F E \quad (\text{III.55})$$

Pour les espèces non-ionisées, le potentiel chimique et le potentiel électrochimique sont identiques. Pour relier les équations de flux relatives aux différentes espèces à la loi de FICK du composant neutre de gaz, il est nécessaire d'éliminer le champ électrique. Ceci peut être fait en introduisant les termes dans les équations citées ci-dessus. Le gradient de potentiel du soluté M, sous la forme solvatée ou non, est égal à la somme des gradients des potentiels électrochimiques des ions:

$$\nabla\mu = \nabla\mu_1 = \nabla\mu_2 = \nabla\mu_{e3} + \nabla\mu_{e4} \quad (\text{III.56})$$

Le soluté est sous la forme M, M·H₂O et (MOH)⁻. Le flux total du soluté est ainsi égal à la somme des flux partiels de ces espèces:

$$J = j_1 + j_2 + j_3 \quad (\text{III.57})$$

L'électroneutralité impose la contrainte

$$j_3 = j_4 \quad (\text{III.57b})$$

L'ensemble de ces équations permet d'exprimer le coefficient phénoménologique L à l'aide des diffusivités D_i :

$$L = \frac{1}{RT} \left[C_1 D_1 + C_2 D_2 + \frac{C_3 D_3 C_4 D_4}{C_3 D_3 + C_4 D_4} \right] \quad (\text{III.58})$$

Par ailleurs, définissons β comme le degré d'hydrolyse du soluté

$$\beta = \frac{[\text{MOH}]^-}{[\text{M}] + [\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{MOH}]^-} = \frac{C_3}{C} \quad (\text{III.59})$$

La constante d'association du soluté dans l'eau peut être écrite comme étant le rapport:

$$K_h = \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{III.60})$$

$$\text{d'où } L = \frac{C}{RT} \left[(1-\beta) \frac{D_1 + K_h D_2}{1 + K_h} + \beta \frac{D_3 D_4}{D_3 + D_4} \right] \quad (\text{III.61})$$

La constante de dissociation de M fait intervenir les concentrations des différentes espèces:

$$K_a = \frac{[\text{MOH}]^- [\text{H}^+]}{[\text{M}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{MOH}^-}}{\gamma_{\text{M}}} = \frac{\beta^2 C}{1-\beta} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma} \quad (\text{III.62})$$

On suppose ici que la solution est assez diluée pour que l'activité de l'eau puisse être considérée comme égale à l'unité. La dérivée du potentiel chimique par rapport à la concentration est requise pour obtenir l'expression pour le coefficient de diffusion:

$$\mathbf{D} = L \frac{\partial \mu}{\partial C} \quad (\text{III.63})$$

En utilisant la convention standard pour le potentiel chimique d'une espèce hydratée [LEWIS et RANDALL]:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln [(1-\beta)C\gamma] \quad (\text{III.64})$$

et après différentiation des équations (III.62) et (III.64), nous obtenons finalement:

$$\frac{\partial \mu}{\partial C} = \frac{RT}{C} \left[1 + \frac{\beta}{2-\beta} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_{\pm}^2/\gamma)}{d \ln C} \right) + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right] \quad (\text{III.65})$$

Dans le cas limite où il n'y a pas d'hydrolyse ($\beta = 0$) et dans l'autre cas limite où l'hydrolyse est complète ($\beta = 1$), la fonction dérivée ($\partial \mu / \partial C$) est voisine de RT/C et $2RT/C$ respectivement. Cette relation montre que, pour un potentiel de concentration donné, l'hydrolyse augmente le gradient du potentiel chimique (et donc la force réelle, qui conditionne le processus diffusionnel). Les équations (III.61) et (III.65) combinées donnent l'expression du coefficient global \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \left[(1-\beta)\mathbf{D}^0 + \beta \frac{\mathbf{D}_{\pm}^0}{2} \right] \left[1 + \frac{\beta}{2-\beta} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_{\pm}^2/\gamma)}{d \ln C} \right) + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right] \quad (\text{III.66})$$

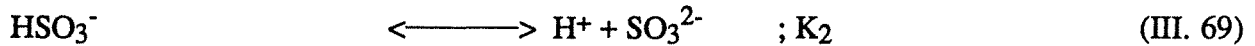
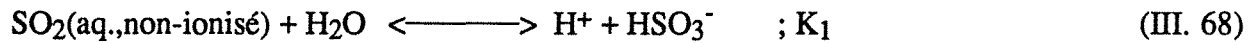
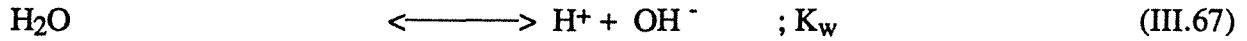
Le terme $\mathbf{D}^0 = (\mathbf{D}_1 + K_h \mathbf{D}_2) / (1 + K_h)$ représente la diffusivité moyenne pondérée des espèces moléculaires M et $\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La grandeur \mathbf{D}_{\pm}^0 , égale à $2\mathbf{D}_3 \mathbf{D}_4 / (\mathbf{D}_3 + \mathbf{D}_4)$, est le coefficient de diffusion donné par la loi de NERNST pour $\text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complètement ionisé.

Cette démarche générale peut aisément s'appliquer au cas du dioxyde de soufre dilué dans l'eau ainsi que le montre le paragraphe suivant.

III 4.1.1 COEFFICIENT DE DIFFUSION DE SO₂ DANS L'EAU

Une solution aqueuse de SO₂ en très faible concentration contient plusieurs espèces [LEAIST (1987)]: (i) des molécules non ionisées d'eau; (ii) le SO₂ non hydraté; (iii) les ions bisulfites; (iv) les ions hydroniums et finalement (v) les ions sulfites en petite quantité .

Les équilibres acide-base mis en jeu contrôlent la composition chimique de la solution :



En général, l'effet de dissociation de l'eau et la dissociation de bisulfite en sulfite sont des phénomènes importants à des concentrations inférieures à 10⁻⁵ mole/l pour le soluté et donc, pour des raisons de simplicité, nous négligeons les réactions III.67 et III.69 et allons simplement considérer le cas de concentration en dioxyde comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻² mole/l. Utilisons la notion de degré d'ionisation de SO₂ qui est défini comme [LEAIST (1984)]:

$$\beta = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_2]} \quad (\text{III.70})$$

$$K_a = \frac{a_{\text{HSO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{HSO}_3^-} [\text{HSO}_3^-] \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{SO}_2} [\text{SO}_2]} \quad (\text{III.71})$$

Les solutions étant très diluées, le coefficient d'activité de l'espèce moléculaire a été considéré égal à un.

$$K_a = \frac{\beta^2 C \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HSO}_3^-}}{1 - \beta} = \frac{\beta^2 C \gamma_{\pm}^2}{1 - \beta} \quad (\text{III.72})$$

On obtient finalement l'expression suivante du coefficient de diffusion:

$$\mathbf{D} = \left[(1-\beta) \mathbf{D}_m + \frac{\beta \mathbf{D}_{\pm}^0}{2} \right] f \quad (\text{III.73})$$

où f est un facteur thermodynamique adimensionnel

$$f = \frac{C}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial C} = \frac{2}{2-\beta} \left[1 + \beta \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln C} \right] \quad (\text{III.74})$$

Des études infrarouges confirment que les molécules de dioxyde de soufre ne sont pas fortement hydratées et ne semblent pas conduire à la formation d'acide sulfureux H_2SO_3 [FALK et GIGUERE]; il en résulte que la constante K_h est proche de 0 et il est possible de dire que le coefficient \mathbf{D}_m , mentionné plus haut, peut être approximé par le coefficient de diffusion de SO_2 moléculaire dont la valeur est voisine de $1,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [LEAIST (1984)]. Le coefficient de diffusion de la forme ionisée à dilution infinie, \mathbf{D}_{\pm} , est une fonction des coefficients \mathbf{D}_3 et \mathbf{D}_4 , relatifs aux espèces HSO_3^- et H^+ , respectivement. Les valeurs de ces coefficients à 25°C proviennent de la littérature [LEAIST (1987); (1984)]:

$$\mathbf{D}_3 = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\mathbf{D}_4 = 9,315 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

De plus, le coefficient d'activité ionique moyen des espèces ioniques peut être estimé soit en prenant les valeurs des coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique aux mêmes valeurs de la force ionique [GUGGENHEIM et TURGEON], soit en utilisant la relation semi-empirique:

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{III.75}) \quad ; \text{ avec } A(25^\circ\text{C}) = 0,512$$

Les coefficients d'activité γ_{\pm} ont été estimés en fonction de la concentration en simulant la solution électrolytique réelle par une solution d'HCl de même force ionique. Pour chaque valeur de la concentration C , ont été calculés le coefficient γ_{\pm} ainsi que les logarithmes népériens de ces deux grandeurs: le rapport $(\partial \ln(\gamma_{\pm})/\partial \ln C)$ a été estimé par une simple méthode aux différences finies pour de faibles écarts de la concentration.

La figure III.4 montre l'évolution du coefficient de diffusion \mathbf{D} avec la concentration totale en soufre tétravalent C : il apparaît que \mathbf{D} décroît rapidement avec C entre 10^{-3} et $0,02\text{M}$ et semble se stabiliser vers la valeur de \mathbf{D}_m pour les plus hautes valeurs de concentrations considérées ($0,1\text{M}$). Ces résultats sont en plein accord avec ceux de LEAIST, développés dans un très large domaine de concentration: cet auteur montre que, à des concentrations C inférieures à 10^{-6}M , les deux dissociations de SO_2 doivent être prises en compte et que le coefficient de diffusion est réduit par la dissociation de l'eau; dans ce domaine, \mathbf{D} est une fonction croissante de C et présente un maximum pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5}M . Au delà de cette valeur, les effets de la dissociation de l'eau deviennent négligeables et les diverses espèces sont exposées à une résistance de frottement plus élevée, d'où une diminution de la diffusivité globale.

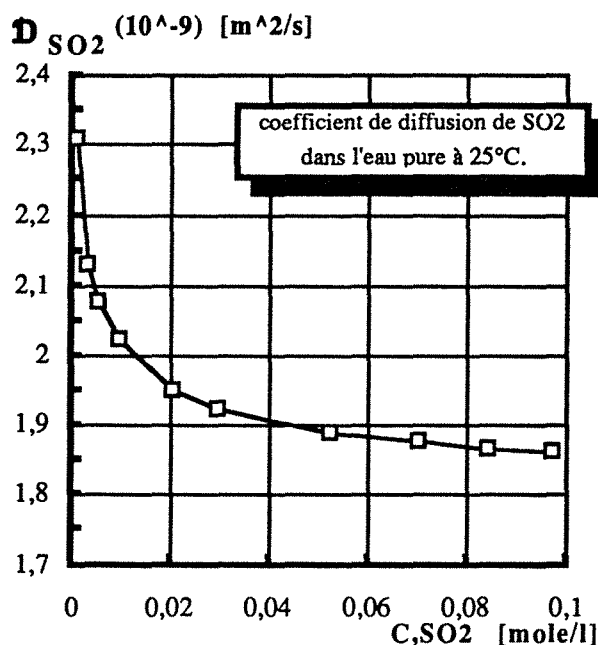


Figure III.4 Comparaison de coefficient de diffusion de SO₂ dans l'eau pure à 25° C avec les résultats de la littérature.

III.4.2 DIFFUSION DES IONS DANS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Introduction

L'étude des processus de transport dans les solutions électrolytiques constitue un des domaines importants de la connaissance de ces milieux. Les solutions électrolytiques contiennent des ions mobiles qui se déplacent dans le liquide et rendent possible le transport des charges électriques. Diffusion et conduction électrique sont assurées par le même phénomène, celui de la mobilité moléculaire dans une phase fluide, et sont donc étroitement liées. Le transport de charges dans un cellule d'électrolyse s'effectue par deux mouvements des ions:

1.) par **diffusion** et par **auto-diffusion** (parce que ce sont des particules matérielles)

Dans un liquide uniforme, les molécules se déplacent continûment d'une manière arbitraire et une molécule située en un point donné a une certaine probabilité d'arriver à un autre point dans un temps donné. Ce déplacement s'appelle auto-diffusion. La diffusion, dans le sens habituel du terme, s'effectue sous l'effet d'un gradient de concentration dans le liquide et peut être décrit dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle par la loi de FICK

$$J_i = -D \frac{dC_i}{dy} \quad (\text{III.76})$$

2.) par **migration** (parce que ce sont des particules chargées)

Autour d'un ion immobile, l'atmosphère ionique est symétrique et sphérique et ainsi la force résultante sur l'ion central est statistiquement nulle. Mais, dès que l'ion se déplace parce qu'il est mis sous un effet d'un gradient d'un potentiel chimique ou électrique, deux effets de **ralentissement** vont limiter sa vitesse et donc sa mobilité u :

(i) **l'effet de relaxation**

(ii) **l'effet de l'électrophorèse**

Sans entrer ici dans les détails, nous voudrions souligner le fait que l'interaction des ions, due à leur forces coulombiennes, est une conséquence de ces deux effets en liaison avec le phénomène de transport. Les deux effets peuvent contribuer au fait que, dans la proximité de chaque ion, des ions de charge opposée sont en excès.

* En premier lieu, l'atmosphère ionique ne se reforme pas instantanément autour de l'ion ce qui détruit la symétrie du système; il y a ainsi prédominance de charges derrière l'ion (positif) et il en résulte une force antagoniste de nature électrostatique qui tend à le retenir. Ce phénomène est appelé **effet de relaxation**.

* Par ailleurs, le champ appliqué tend à faire mouvoir l'atmosphère ionique dans un sens opposé à celui de l'ion, ce qui provoque une force antagoniste supplémentaire, équivalente à un accroissement de la viscosité du solvant. Cet effet est appelé **effet d'électrophorèse** car il est analogue à la résistance qui s'oppose au mouvement d'une particule colloïdale soumise à un champ électrique.

La diffusion des électrolytes et non-électrolytes dans les liquides est décrite de manière rigoureuse par des équations de flux issues de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. L'usage de ces équations requiert l'évaluation de coefficients phénoménologiques à partir des données physicochimiques. L'évaluation des effets de relaxation et d'électrophorèse est nécessaire pour la prédiction de ces coefficients. Ce problème est généralement résolu de manière théorique en considérant des situations où les deux cas peuvent être séparés l'un de l'autre.

III 4.2.1 DIFFUSION DANS UN SEUL SEL

Lorsqu'un sel diffuse, la loi de neutralité électrique impose que les deux ions, de signe opposé, se déplacent à la même vitesse et le processus peut être décrit par un seul coefficient de

diffusion. La diffusion d'un seul électrolyte n'inclue aucun effet de relaxation, parce que la condition de l'électroneutralité garantit un mouvement relatif nul entre les ions. Par contre, l'effet de l'électrophorèse existe parce que les ions négatifs et positifs se déplacent à la même vitesse dans une direction et leur "nuages" environnants, dans la direction opposée. Enfin, parce que le coefficient d'activité n'est pas constant d'un bout à l'autre du système, il convient de faire apparaître un terme thermodynamique qui tient compte du changement d'activité avec la concentration dans l'équation théorique pour le coefficient de diffusion.

La théorie de diffusion de sels à faible concentration est bien développée. Pour des solutions diluées d'un seul sel, le coefficient de diffusion peut être exprimé par la relation de NERNST-HARTLEY [GRUZ]:

$$D_{\pm} = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda^{\circ}_+ \lambda^{\circ}_-}{\lambda^{\circ}_- + \lambda^{\circ}_+} \frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+||z_-|} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C}\right) \quad (\text{III.77})$$

Dans le cas de solutions infiniment diluées:

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C} \longrightarrow 0$$

et la relation (III. 77) est équivalente à la relation de NERNST

$$D_{\pm}^{\circ} = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda^{\circ}_+ \lambda^{\circ}_-}{\lambda^{\circ}_- + \lambda^{\circ}_+} \frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+||z_-|} \quad (\text{III.78})$$

L'équation III. 77, corrigée par cet effet de l'électrophorèse [PINTO et GRAHAM (1986)], mène à la relation suivante:

$$D_{\pm} = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda^{\circ}_+[1+\delta_+] \lambda^{\circ}_-[1+\delta_-]}{\lambda^{\circ}_+[1+\delta_+] + \lambda^{\circ}_-[1+\delta_-]} \frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+||z_-|} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C}\right) \quad (\text{III.79})$$

Les quantités δ_+ et δ_- , correspondant à l'effet d'électrophorèse, peuvent être calculées à partir de la théorie des électrolytes forts d'ONSAGER et FUOSS et l'équation III.79 est de ce fait utilisable pour la région des faibles concentrations. Si l'équation III.79 est étendue aux fortes concentrations, un autre effet important doit être considéré: en effet, la viscosité est modifiée par une hétérogénéité de la concentration ionique et il est ainsi incorrect d'utiliser les conductibilités ou mobilités ioniques u_i ($\lambda_i = F u_i$). Par convention, les conductibilités à concentration finie peuvent être exprimées par la règle de WALDEN dont la corrélation dérive de la loi de STOKES

$$\lambda = \lambda^0 \frac{\eta^0}{\eta} \quad (\text{III.80})$$

Cependant cette équation tend à sous-estimer la réalité pour des petits ions comme Na⁺, Cl⁻ ou K⁺. [GUGGENHEIM et coll.] a proposé une correction à la loi de dépendance de la conductibilité avec la viscosité :

$$\lambda = \lambda^0 \left[\frac{\eta^0}{\eta} \right]^{0,7} \quad (\text{III.81})$$

En combinant les équations III.79 et III. 81, on obtient :

$$D_{\pm} = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda^0_{+[1+\delta_+]} \lambda^0_{-[1+\delta_-]} |z_+|+|z_-|}{\lambda^0_{+[1+\delta_+]} + \lambda^0_{-[1+\delta_-]} |z_+||z_-|} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C} \right) \left[\frac{\eta^0}{\eta} \right]^{0,7} \quad (\text{III.82})$$

III 4.2.2 DIFFUSION DANS UNE SOLUTION CONTENANT PLUSIEURS ESPECES IONIQUES

Lorsque plus de deux ions sont présents dans la solution, ils ne peuvent pas se déplacer à la même vitesse. Le formalisme rigoureux, relatif au cas général, est très complexe; c'est pourquoi une simple loi a été proposée par [ONSAGER] et [ONSAGER et FUOSS] pour l'estimation du coefficient de diffusion d'un ion en très faible concentration par rapport aux autres ions présents dont les concentrations restent approximativement constantes en tout point de la solution. Cette situation est rencontrée, par exemple, au voisinage des électrodes lors de mesures de courants de diffusion dans l'utilisation de certaines méthodes électrochimiques d'analyse telle que la polarographie. Le nom "**tracer-diffusion**" a été donnée pour le processus de diffusion se produisant dans ces conditions [HORVATH]: ce processus sera appelé "**diffusion de l'ion traceur**" dans le suite de notre exposé. Si l'ion qui diffuse est chimiquement identique avec un ion en concentration uniforme (par exemple l'isotope K⁺ dans une solution de KCl), ce phénomène de tracer-diffusion devient identique avec celui d'**auto-diffusion**.

Le coefficient d'activité de l'ion en question est sensiblement uniforme parce que la force ionique de la solution est uniforme et la force motrice est le gradient (RT ln C). L'ion migrant a une vitesse relative par rapport aux autres ions: l'atmosphère ionique est donc asymétrique, l'effet de relaxation n'est pas nul et son estimation fournit la base nécessaire et suffisante pour le calcul de la loi limite de variation du coefficient de diffusion de l'ion traceur avec la concentration ionique totale. L'effet d'électrophorèse est négligeable parce qu'il dépend de la concentration de l'ion qui diffuse dans la solution. La technique capillaire mise au point par

[ANDERSON et SADDINGTON] est souvent utilisée comme méthode expérimentale pour vérifier le coefficient de diffusion. Depuis la découverte et l'application des isotopes comme traceurs, la mesure des coefficients d'autodiffusion et de diffusion ionique dans les milieux les plus divers a connu un grand développement [GOSTING et HARNED].

III.4.3 ETUDE THEORIQUE DE LA "DIFFUSION TRACEUR" (TRACER DIFFUSION)

[PINTO et GRAHAM (1986); (1987)] ont montré que l'application des équations de STEFAN-MAXWELL pouvait être utilisée pour prédire la diffusion d'un ion traceur. Pour éviter l'évaluation mathématique de l'effet de relaxation, qui est une des parties les plus difficiles de la théorie des solutions électrolytiques, ces auteurs ont tenu compte du fait que les coefficients de STEFAN-MAXWELL étaient indépendants des autres ions présents dans le système [GRAHAM et DRANOFF] et ont établi une équation dans laquelle la détermination fiable du coefficient d'interaction ion-ion ou ion-solvant permettait le calcul précis du coefficient de diffusion de l'ion traceur dans des solutions de nature très diverses, même très concentrées. Ils ont étudié les systèmes NaCl; KCl et LiCl à 25°C, et ont montré que la prédiction théorique était en excellent accord avec la réalité expérimentale avec une précision de 2% pour les concentrations jusqu'à 4M. Malheureusement, les travaux décrits dans la littérature ne permettent pas de disposer des données relatives aux interactions ion-ion et ion-solvant pour de nombreux systèmes électrolytiques et nous avons dû considérer une approche différente. Sur la base de la théorie générale de la diffusion dans les systèmes multiconstituants, un coefficient de diffusion de l'ion traceur peut être défini pour les flux des différents ions présents à température constante comme suit [ERDEY-GRUZ]

$$J_i = -L_{ij} \frac{\partial \mu}{\partial x} = D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{III.83})$$

D'après la relation de NERNST, le coefficient de l'ion traceur à **dilution infinie** est égal à:

$$D_i^{0*} = \frac{RTu_i^{0*}}{F|z_i|} \quad (\text{III.84}) \quad \text{=====} \quad \text{avec } \lambda_i = Fu_i \quad (\text{III.85})$$

$$D_i^{0*} = \frac{RT\lambda_i^0}{|z_i|F^2} \quad (\text{III.86}) \quad (C_i \rightarrow 0; C \rightarrow 0)$$

Dans le cas général où l'électrolyte support est présent à une concentration relativement élevée, le coefficient de diffusion de l'ion traceur diffère de la valeur donnée en (III.86). Basée sur la théorie d'ONSAGER, qui décrit la diffusion simultanée de plusieurs électrolytes présents dans une solution aqueuse, l'expression proposée par [GOSTING et HARNED] établit la

dépendance du "tracer diffusion" avec la concentration, en tenant compte du fait que le nombre de transfert pour l'ion traceur est négligeable. Ils ont ainsi adapté l'équation d'ONSAGER pour le cas de diffusion d'un ion à faible concentration dans un solution d'un sel à très forte concentration pour expliquer le phénomène d'auto-diffusion et ont obtenu la relation suivante:

$$D_i^* = u_i kT \left[1 - \frac{\kappa z_i^2 e_0^2}{3\epsilon kT} \left\{ 1 - \sqrt{d(u_i)} \right\} \right] \quad (\text{III.87})$$

où le terme $d(u_i)$ est une grandeur adimensionnelle qui dépend des mobilités et des charges de tous les ions présents en solution:

$$d(u_i) = \frac{1}{\sum c_i z_i^2} \sum c_i z_i^2 \frac{u_i^0}{u_i^0 + u_j^0} = \frac{1}{\sum c_i z_i^2} \sum c_i z_i^2 \frac{\frac{\lambda_i^0}{|z_i|}}{\frac{\lambda_i^0}{|z_i|} + \frac{\lambda_j^0}{|z_j|}} \quad (\text{III.88})$$

Dans le cas d'un ion traceur i dissous dans un électrolyte support dont les ions sont indicés par les chiffres 2 et 3, l'expression de $d(u_i)$ s'écrit selon:

$$d(u_i) = \frac{|z_i|}{|z_2| + |z_3|} \left[\frac{\lambda_2^0 |z_2|}{|z_2| \lambda_i^0 + |z_i| \lambda_2^0} + \frac{\lambda_3^0 |z_3|}{|z_3| \lambda_i^0 + |z_i| \lambda_3^0} \right] \quad (\text{III.89})$$

L'équation (III.87) peut également être formulée de la manière suivante pour faire apparaître la relation entre la valeur de l'ion traceur D_i^* , correspondant à une solution de la force ionique I , et la valeur D_i^{0*} correspondant à une solution infiniment diluée, donnée par l'équation de NERNST-EINSTEIN:

$$D_i^{0*} = u_i kT \quad (\text{III.90})$$

d'où

$$D_i^* = D_i^{0*} \left[1 - \frac{\kappa z_i^2 e_0^2}{3\epsilon kT} \left\{ 1 - \sqrt{d(u_i)} \right\} \right] \quad (\text{III.87.a.})$$

L'équation est exacte seulement dans le domaine de validité de la loi de DEBYE-HUCKEL, c'est à dire pour des concentrations inférieures à 0,01 M. κ est la constante découlant de la théorie de DEBYE et HUCKEL, ayant la dimension d'une longueur réciproque: κ^{-1} est souvent appelé épaisseur de l'atmosphère ionique et sa valeur dépend de la concentration et de la valence de l'ion considéré.

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0^2 N_A \sum c_i z_i^2}{1000\epsilon k T}} \quad (\text{III.91})$$

En introduisant la force ionique du milieu

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{III.92})$$

κ s'écrit sous la forme:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi\epsilon_0^2 N_A}{1000\epsilon k T}} \sqrt{I} \quad (\text{III.93})$$

En insérant la valeur pour κ et les constantes universelles, nous avons obtenu l'expression suivante:

$$D_i^* = D_i^{0*} \left[1 - \frac{2,801 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left\{ 1 - \sqrt{d(u_i)} z_i^2 \sqrt{I} \right\} \right] \quad (\text{III.87.b})$$

[TURQ et coll.] ont étendu le calcul d'ONSAGER à des concentrations plus élevées en intégrant l'équation de continuité de façon à obtenir les termes d'ordre supérieur de la concentration, qui est valable pour de fortes concentrations de l'électrolyte support.

$$D_i^* = D_i^{0*} \left(1 + \frac{\Delta k_i}{k_i} \right) \quad (\text{III.94})$$

Le terme $\Delta k_i/k_i$ prend en compte l'effet de relaxation correspondant au freinage de l'ion par son atmosphère ionique. En insérant les expressions des différents phénomènes physico-chimiques et en regroupant les termes, le coefficient de diffusion du traceur est donné par une relation de type [TURQ]:

$$D_i^* = D_i^{0*} (1 - S'\kappa + I_1' \kappa^2 + I_2' \kappa^3 + E'\kappa \ln c + E_3' \kappa^3 \ln c) \quad (\text{III.95})$$

où les expressions des coefficients S' , I_1' , I_2' , E' et E_3' sont reportées en Annexe III. L'expression III.95 est rigoureuse lorsque les ions de l'électrolyte ont des mobilités identiques. Dans ce cas $u_i = 1/\sqrt{2}$. Dans le cas général, cette expression constitue une bonne approximation des corrections à la loi limite et, même dans le cas où les mobilités des ions de l'électrolyte étaient dans le rapport 2, l'erreur sur le terme I_1' serait inférieure à 10 %. Ceci permet d'utiliser la formule proposée dans tous les cas pratiques courants sauf peut-être celui des ions H^+ ou OH^- . Dans les expressions I_1' , I_2' et E_3' , la distance minimale d'approche des ions a_{\min} , a été

calculée en utilisant la relation donnée par [REINERS]. Ici r_i est le rayon de l'ion considéré, qui diffuse dans l'électrolyte et r_a et r_c les rayons de l'anion et du cation respectivement de l'électrolyte support.

$$a_{\min.} = [(r_i + r_a)(r_i + r_c)]^{1/2} \quad (\text{III.96})$$

Beaucoup d'ions ont un "écran" stable constitué de molécules d'eau que les ions voisins ne peuvent pénétrer. Pour cette raison, la distance minimale entre deux ions est supérieure à la somme des rayons des ions "nus". La distance minimale réelle entre deux ions a ainsi été estimée à partir de la relation suivante en tenant compte du volume molaire, $V_{i,av}$, et du nombre d'hydratation, h , [STOKES et ROBINSON].

$$r_i' = \left[\frac{V_{i,av} + 18h}{4,35 \times 10^{24}} \right]^{1/3} \quad (\text{III.97})$$

III.5 PARTIE EXPERIMENTALE

III.5.1 DISPOSITIF EXPERIMENTALE

Montage a trois électrodes

Le tracé des courbes voltampérométriques a été réalisé avec un montage classique à trois électrodes (figure III.5), comportant:

- * une **électrode de travail (ET)** à disque tournant,
- * une **électrode de référence (ER)** à calomel saturé,
- * une **électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE)**, constituée d'une plaque de titane platiné déployé.

Pour cette étude, l'électrode de travail consistait en un cylindre de graphite (EC ou ECK) enchassé dans une gaine inerte et isolante (polytétrafluoréthylène). L'ensemble mécanique d'entraînement (modèle EDI 433 Tacussel) de l'électrode se présente sous la forme d'un cylindre blindé renfermant le moteur à sa partie supérieure. La vitesse de rotation de disque est réglable entre 100 et 5000 tours par minute par une unité électronique d'asservissement type Controvit, étalonnée au préalable. Ne connaissant ni la surface exacte du disque, ni la distribution de courant à sa surface, la densité de courant a été calculée sur la base

de la surface géométrique de ce disque. Cette surface est fonction du diamètre, qui a mesuré à l'aide d'un microscope optique muni d'un réticule, et est voisine de 7mm^2 ($d \approx 3\text{mm}$). La contre-électrode, d'une surface de l'ordre de 70cm^2 et donc très supérieure à celle de l'électrode de travail, est très faiblement polarisée.

Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat (EG&G model 361, Princeton Applied Research), qui fixe un potentiel de consigne ou qui contrôle un balayage de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les différences de potentiel ont été mesurées avec un millivoltmètre électronique. Un milliampèremètre placé entre la contre-électrode et le potentiostat donne accès aux valeurs de l'intensité. On peut avoir ainsi directement des enregistrements $I=f(E)$.

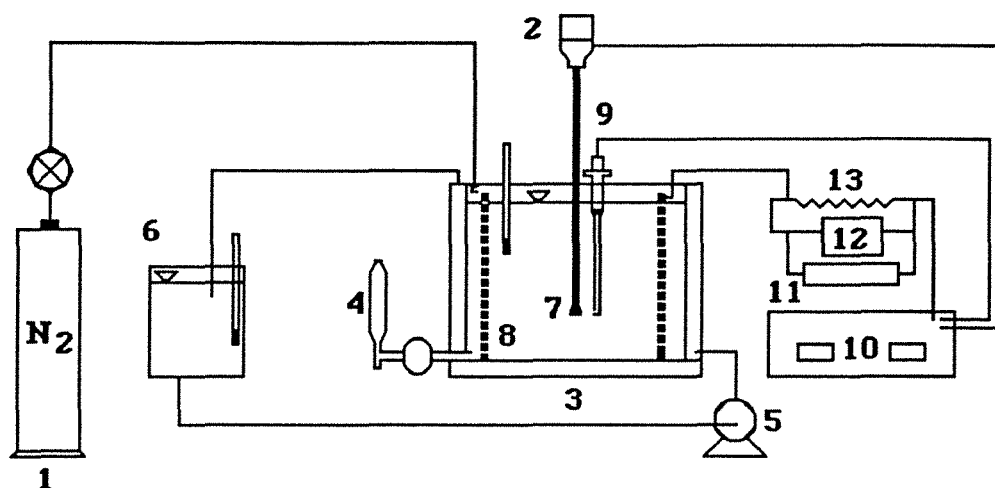


Figure III.5: Dispositif expérimental

(1) bouteille d'azote; (2) moteur d'entraînement; (3) cuve cylindrique en verre; (4) prise d'échantillon; (5) pompe pour circulation d'eau de refroidissement; (6) bac de stockage avec réglage de température; (7) électrode de travail; (8) contre-électrode; (9) électrode de référence; (10) potentiostat; (11) enregistreur; (12) voltmètre; (13) résistance variable.

Précautions expérimentales et manipulations

Certaines précautions ont été prises pour obtenir des résultats expérimentaux reproductibles:

♦ (1) Pour pallier aux inconvénients d'une oxydation chimique directe des sulfites, on travaille sous atmosphère d'azote, et on fait barboter un courant d'azote pendant plusieurs minutes (≈ 60 min.) dans la solution avant chaque manipulation.

- ◆ (2) La cinétique d'échange électronique est très sensible à la température. Nous avons donc stabilisé la température des solutions à 25 °C à l'aide d'un courant d'eau thermostaté passant dans l'épaisseur des doubles parois du réacteur.
- ◆ (3) Le volume total de solution est de 450 ml pour chaque expérience. On a utilisé comme électrolyte support une solution de Na₂SO₄ 0,5 M. L'électrolyte indifférent en large excès évite les phénomènes parasites de migration pouvant se superposer au transfert de matière.
- ◆ (4) L'électrode de travail doit être soigneusement repolie, nettoyée et rincée entre deux manipulations afin d'offrir une surface aussi régulière et aussi propre que possible. Une activation pendant 20-30 minutes par voltammétrie cyclique entre 0 et 1,8 V/sce a été faite avec une vitesse de balayage à 0,2V/s avant le commencement d'une série d'expériences.
- ◆ (5) Le pH a été mesuré avec un pH-mètre avant et à la fin de chaque série d'essais.
- ◆ (6) Les concentrations en sulfite et hydrogénosulfite utilisées varient de 0,01 à 0,10 mole par litre. Le sulfite de sodium (M=126.04 g/mol) était disponible sous forme solide et anhydre. Le bisulfite de sodium (M= 104.06 g/mol) était disponible en solution à 37,5% (ρ =1.24 kg/litre).

Les concentrations en soufre tétravalent ont été déterminées par iodométrie et titrage en retour par du thiosulfate de sodium (Annexe II). La variation de concentration est d'environ 3 % après cinq balayages de potentiel. Afin d'éviter une durée de manipulation trop longue et de limiter la consommation en sulfite, une vitesse de balayage de potentiel de 5mV/s, entre 0 et 1,8V/sce, a été choisie pour tous les essais reportés ci dessous. Toutefois, des essais préliminaires effectués à 1 et 2 mV/s ont conduit à des courbes i-E identiques.

III.5.2 OXYDATION SUR UNE SURFACE DE PLATINE

Si de nombreuses études ont tenté d'élucider le mécanisme de l'oxydation du dioxyde de soufre tétravalent en milieu acide, il semble que seuls les travaux de [KLYANINA et SHLYGIN] concernant l'oxydation en milieu alcalin pour tenter d'expliquer qualitativement l'oxydation des ions sulfite et hydrogénosulfite sur une surface de platine. Nous avons abordé l'oxydation de ces ions par voltammétrie linéaire sur disque tournant de platine (d=2mm) dans les conditions opératoires suivantes: concentrations en sulfite : 0,0096-0,15M, ou en bisulfite: 0,0105-0,0585M; électrolyte support 0,5M Na₂SO₄; vitesse de rotation comprise entre 500 - 3000 rpm à 25°C. Le traitement préalable de l'électrode avant l'enregistrement d'une série de courbes (i-E) est celui décrit dans le paragraphe précédent et la faible vitesse de balayage, entre 1 et 5 mV/s, permet de supposer un état quasi-stationnaire au niveau de l'électrode de travail.

L'allure générale des courbes d'oxydation des ions sulfite est représentée en figure III.6. L'allure des courbes est complètement différente de celles de [SEO et SAWYER] ou [AUDRY et VOINOV], par exemple, pour l'oxydation de SO_2 en milieu fortement acide. Deux domaines de potentiel peuvent être distingués:

(i) le courant devient détectable à partir de 0,2 V/sce, augmente progressivement et atteint un plateau net entre 0,6 et 0,8 V/sce; cependant, ce plateau n'est proportionnel ni à la racine carrée de la vitesse de balayage, ni à celle de rotation. Nous avons en effet remarqué que, dans certains cas, quoique la vitesse de rotation fût plus élevée, la densité de courant enregistrée était moins grande, et ainsi, que les courbes i - E se croisaient dans cette gamme de potentiel.

(ii) A partir de 0,8 V/sce, le courant augmente rapidement et un deuxième plateau est observable entre 1,2 et 1,6 V/sce, où la densité de courant semble proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation. Dans ces conditions, on peut penser que le premier plateau est dû à l'oxydation électrochimique pendant que le second pourrait résulter de l'interaction de sulfites avec un film d'oxyde de platine.

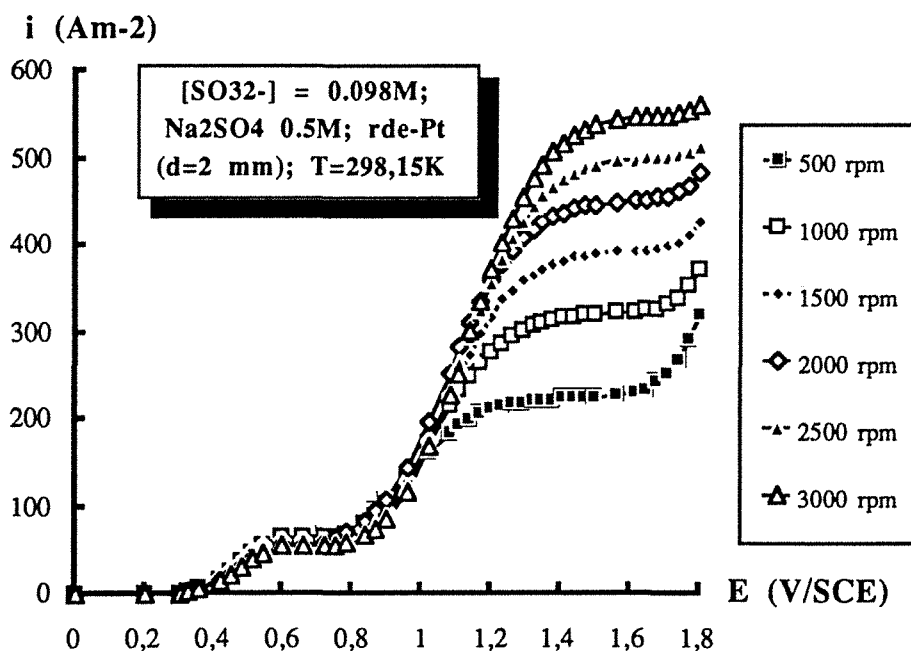


Figure III.6 Courbe intensité-potential de l'oxydation de sulfite en sulfate sur électrode tournante en platine ($d=2\text{ mm}$). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

La figure III.7 montre une série de courbes d'oxydation d'ions HSO_3^- sur une électrode de platine. L'allure de ces courbes est tout à fait différente de celles de l'oxydation des sulfites. Dans une solution neutre ou légèrement acide, l'oxydation anodique est probablement proche de celle des molécules SO_2 à cause de fait que l'électrolyte devient acide au voisinage de l'électrode de travail, phénomène lié à une formation locale d'acide sulfurique, comme le décrit KLYANINA et SHLYGIN. Un pic, traduisant peut-être un premier transfert électronique,

apparaît pour toutes les vitesses de rotation à environ 0,9 V/sce; la hauteur de ce pic est une fonction légèrement croissante de la vitesse de rotation. Puis, le courant mesuré baisse considérablement et présente un minimum à 1,2 V/sce. Cette brutale chute de l'intensité est imputable à la formation d'une couche d'oxyde, parce que l'oxygène adsorbé apparaît pour un potentiel anodique plus élevé (environ entre 1 et 1,2 V/sce) que dans le cas de SO_2 en milieu acide. La faible activité résiduelle à ce potentiel est probablement le fait de l'oxydation électrochimique. Après atteinte de ce minimum, l'intensité augmente rapidement, mais sans atteindre un deuxième plateau, comme dans le cas d'ions sulfites: ce phénomène, observé également par KLYANINA et SHLYGIN aux potentiels très élevés $> 1,2$ V/sce, correspond peut-être deux processus simultanés: l'oxydation électrochimique de HSO_3^- , SO_3^{2-} et SO_2 moléculaire et le dégagement de l'oxygène.

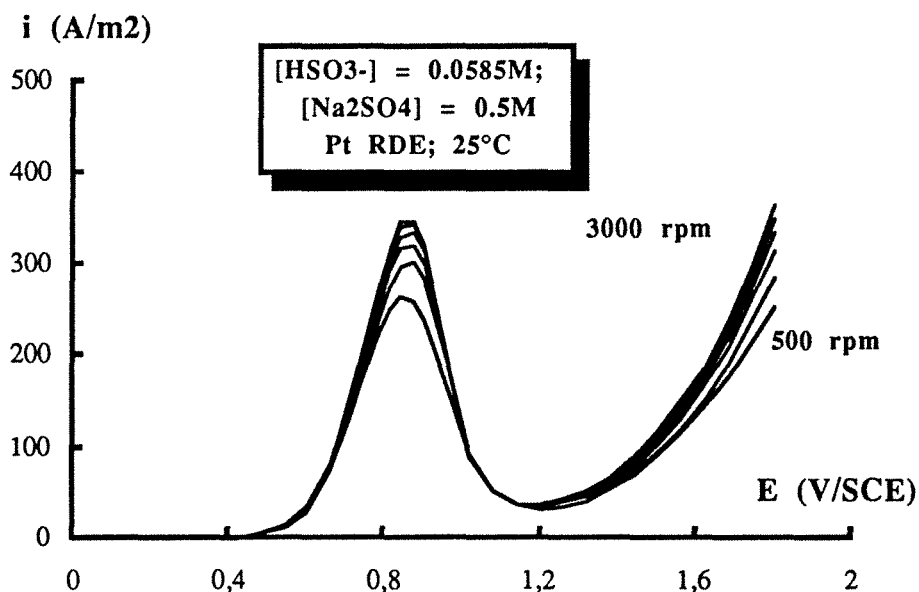


Figure III.7 Courbe intensité-potential de l'oxydation de hydrogénosulfite en sulfate sur électrode tournante en platine ($d=2\text{mm}$). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

La présence de plateaux d'oxydation d'ions sulfites bien définis entre 1,2 et 1,6 V/sce nous a incité à déterminer le coefficient de diffusion D par la méthode graphique de LEVICH en reportant $1/i$ vs $\omega^{-1/2}$. La valeur de la pente de la droite obtenue a été traitée sur la base de deux électrons échangés. Les valeurs obtenues pour différentes valeurs de potentiel et de concentrations sont reportées en figure III.8: ces valeurs, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sont très inférieures à la valeur théorique à dilution infinie, $13,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans un deuxième temps, l'utilisation du logiciel d'optimisation sur les trois paramètres i_0 , α et D , a conduit à des résultats en bonne cohérence avec ceux reportés en figure III.8, et donc très inférieurs à la valeur théorique. Les deux approches montrent que les plateaux observables à partir de 1,2V ne sont pas représentatifs d'un courant diffusionnel, sur la base d'une électrode totalement active.

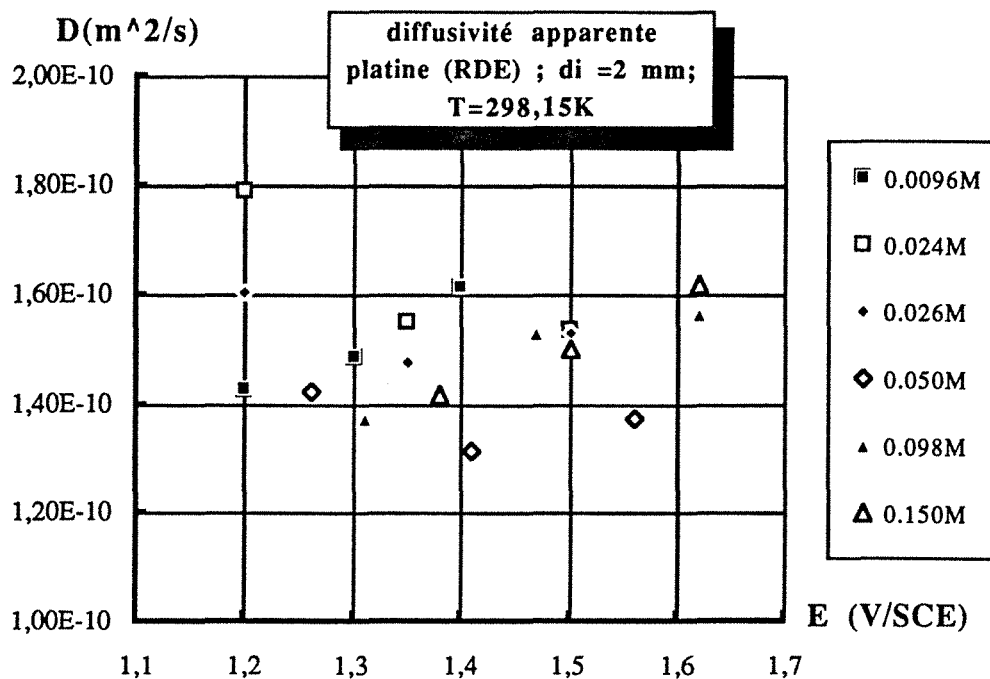


Figure III.8 Coefficient de diffusion apparent de l'ion sulfite dans une solution de sulfate (0,5M) à 25°C. Les valeurs expérimentales ont été déduites des courbes i-E sur platine.

Les courbes expérimentales relatives à l'oxydation d'ions sulfites sont comparées aux courbes théoriques en figure III.9: il apparaît que le modèle, dans sa certaine simplicité, n'est pas capable de fournir une représentation numérique satisfaisante du phénomène d'oxydation de sulfite en sulfate sur une surface de platine. Comme KLYANINA et SHLYGIN ont déjà remarqué dans le cas de l'oxydation électrochimique des ions sulfite et bisulfite, **trois** processus parallèles pourraient être imaginés:

- l'oxydation anodique de SO_2 , SO_3^{2-} et HSO_3^- ,
- une inhibition de la surface du platine: ces deux premiers phénomènes antagonistes pourraient correspondre au premier plateau vers 0,6V/sce (sulfite) ou au maximum observé vers 0,9V/sce dans le cas du bisulfite;
- l'oxydation indirecte par un oxyde de platine sur une surface qui serait un phénomène rapide, mais limité par le transfert diffusionnel et par une réduction de la surface accessible, comme semblent l'indiquer les valeurs étonnamment faibles du coefficient de diffusion.

Des investigations plus sophistiquées pourraient permettre de confirmer, de préciser ou de corriger cette ébauche de mécanisme réactionnel.

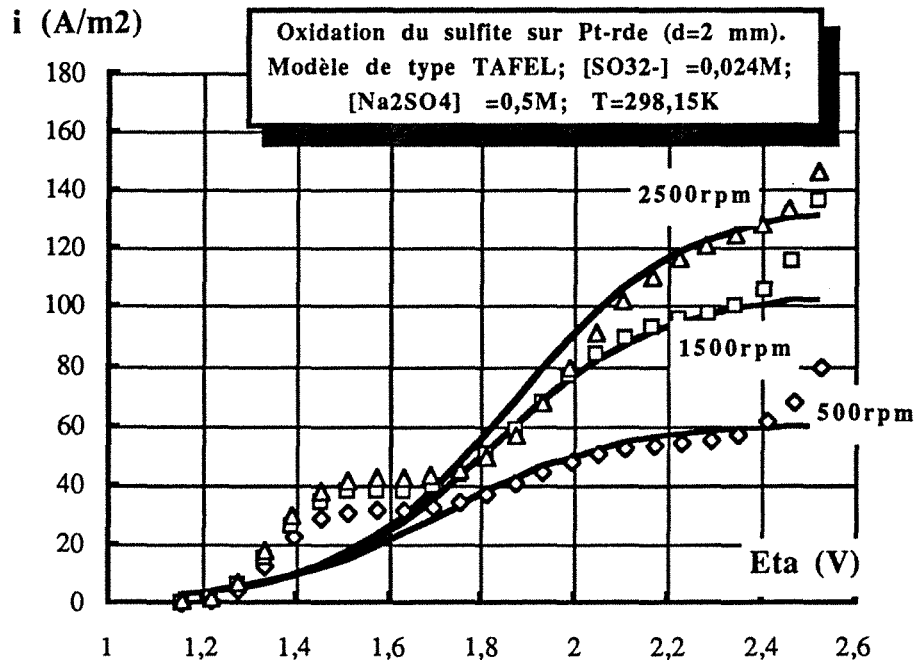


Figure III.9: Comparaison des courbes intensité-potential théoriques et expérimentales à trois différentes vitesses de rotation pour l'oxydation de sulfite en sulfate sur électrode tournante en platine (d=2mm). Les courbes théoriques sont déduites du modèle d'optimisation.

III.5.3 COURBES i -E SUR UNE ELECTRODE EN GRAPHITE

III.5.3.1 COMPORTEMENT DE L'ELECTROLYTE SUPPORT

La structure poreuse du graphite entraîne des phénomènes capacitifs dont l'importance est réduite par le prétraitement de l'électrode. Nous avons en effet observé l'existence d'un courant au potentiel de départ (0V) après chaque balayage: ce courant diminue progressivement avec le temps, c'est à dire le nombre de balayage effectués, jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro pour ce potentiel.

La figure III.10 présente des variations typiques de la densité de courant avec le potentiel d'électrode pour les deux matériaux utilisés: nos résultats, relatifs à une solution aqueuse de sulfate de sodium, se situent dans la même gamme de densité de courant pour des différents potentiels appliqués et semblent cohérents avec les variations reportées dans la littérature. En accord avec les études précédentes, la densité de courant ne peut pas être exprimée par une relation simple de type TAFEL dans la gamme de potentiel 0,8-1,8 V/sce, mais la loi de TAFEL semble être applicable à partir de 1,4 V/sce et donne une valeur pour b voisine de 0,22, ce qui est en bon accord avec la littérature. En outre nous avons trouvé, que les courbes i -E sont nettement dépendantes de la nature du graphite utilisé. Pour le cas de graphite EC (graphite non-impregné) le courant était beaucoup plus élevé que dans le cas du graphite ECK. Ce phénomène est particulièrement important à des potentiels appliqués modérés, ce qui s'explique comme suit:

(i) la structure poreuse du graphite EC favorise un courant résiduel capacitif, mais l'opération de prétraitement d'électrode diminue probablement l'importance de cet effet.

(ii) le courant observé au-dessous de 1,2 V/sce peut correspondre partiellement à des réactions électroorganiques comme l'estérification sur la surface de graphite; le traitement phenolique peut entraîner des estérifications irréversibles des groupes acides qui ne pourront plus être induites électrochimiquement.

(iii) l'imprégnation chimique change les propriétés chimiques et catalytiques sur la surface de graphite.

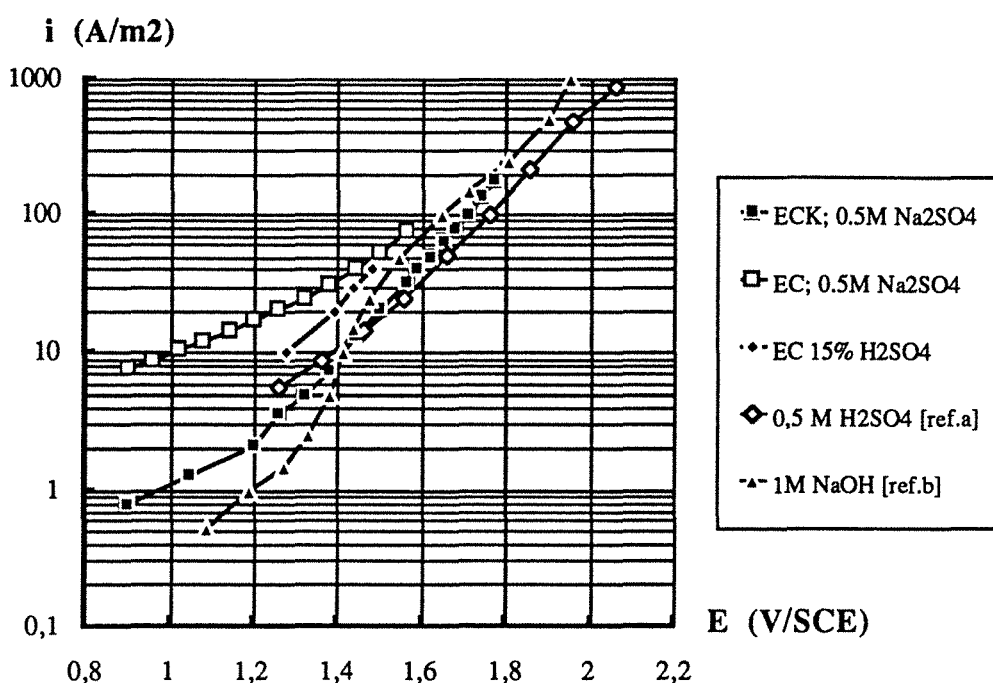


Figure II.10 Courbes voltammétriques sur des électrodes en graphite dans différents électrolytes; ref. a =[TARASEVICH et KHRUSCHEVA]; ref b=[DROSSBACH et SCHMITTINGER]

III.5.3.2 OXYDATION DE SULFITE ET DE BISULFITE

Les figures III.11 à III.14 présentent quelques courbes typiques voltammétriques pour l'oxydation d'ions sulfite ou hydrogénosulfite en sulfate sur une surface de graphite EC ou ECK.

Un premier examen de deux premières figures permet de constater que les courbes obtenues avec le système graphite-sulfite ne présentent pas de palier net et classique de diffusion. De manière plus précise, l'électrode de graphite est traversée par un courant mesurable à partir de 0,2V/sce; ce courant augmente lentement jusqu'à atteindre un palier faiblement établi dans l'intervalle 0,5-0,7V/sce. Puis, l'intensité de courant continue de croître pour s'infléchir en un second palier, plus net que le premier, entre 1,1 et 1,4V/sce: ce palier est

d'autant mieux résolu que la vitesse de rotation est faible. Le dégagement des produit gazeux, CO_2 ou O_2 , se manifeste visuellement à partir de 1,5 V/sce ce qui se traduit par des fluctuations du courant enregistré.

Comme on voit, la hauteur de la première vague augmente avec la vitesse de rotation et correspond donc à un procédé faradique. Cette vague peut être interprétée comme étant relative au domaine d'oxydation électrochimique directe à l'électrode de graphite, comme nous l'avons déjà expliqué pour l'oxydation sur des métaux nobles. Une inhibition partielle de la surface réactive de l'électrode peut limiter la densité de courant et peut résulter en un **pseudo-palier de diffusion**. La deuxième vague observée correspond vraisemblablement à un autre mécanisme de l'oxydation, qui pourrait inclure la décharge d'un espèce réactive intermédiaire comme un radical hydroxyle ou de l'oxygène atomique.

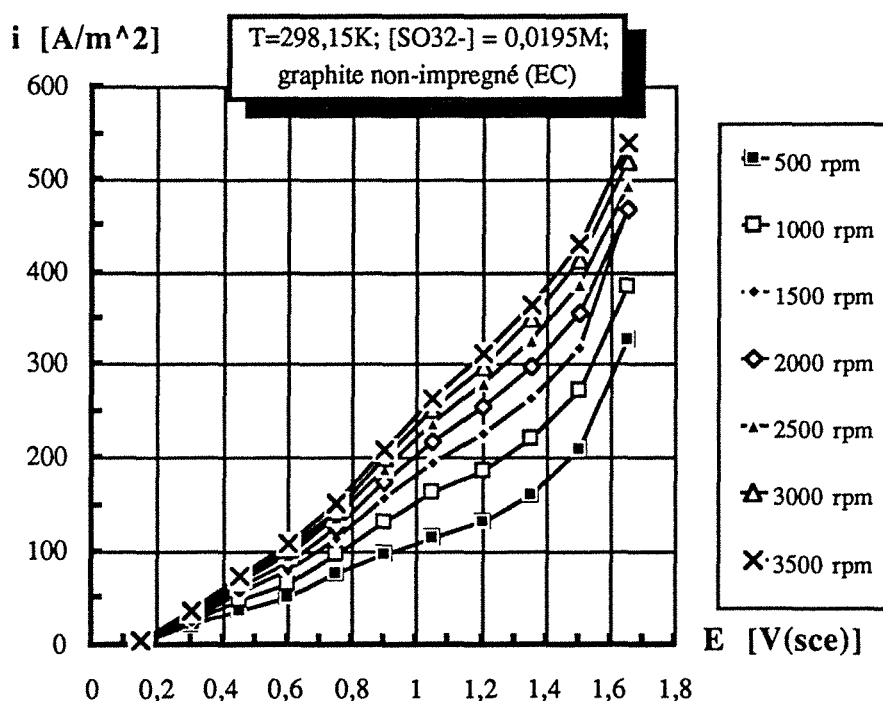


Figure III.11 Courbe intensité-potential de l'oxydation de sulfite en sulfate sur une électrode tournante de graphite EC(non-impregné). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

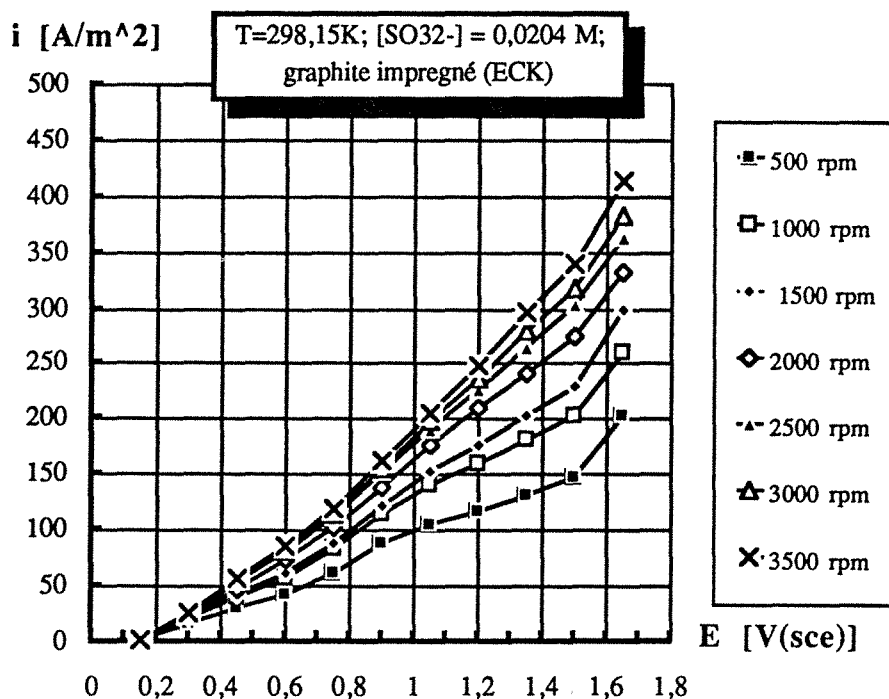


Figure III.12 Courbe intensité-potential de l'oxydation de sulfite en sulfate sur une électrode tournante en graphite ECK (impregné). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

L'examen des diverses courbes pour le cas de l'oxydation d'hydrogénosulfite nous porte à croire qu'en dépit des potentiels standards très différents, l'oxydation des deux espèces ioniques du dioxyde de soufre est effectuée selon un mécanisme assez similaire.

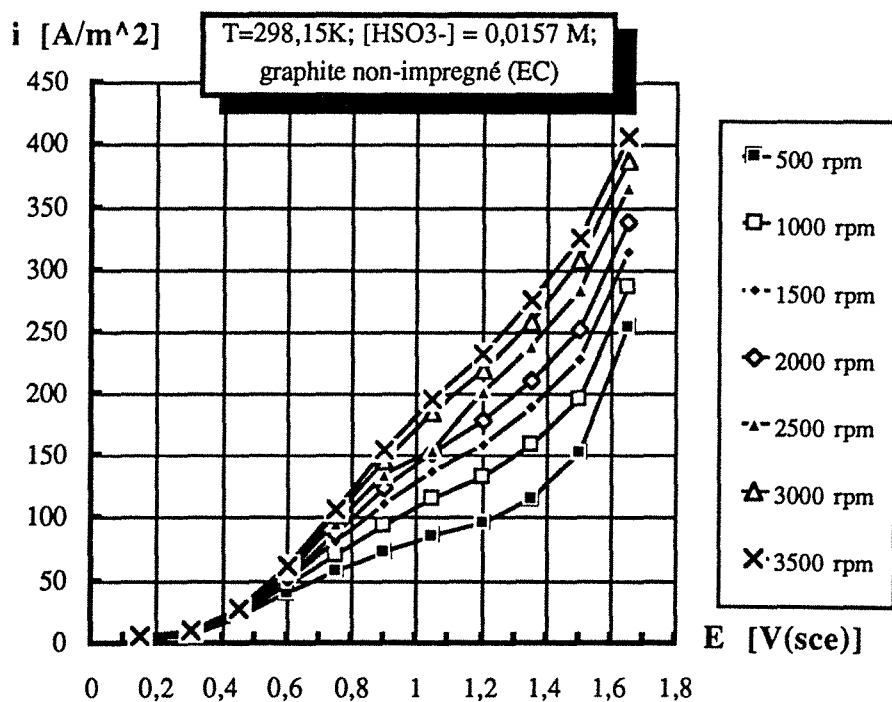


Figure III.13 Courbe intensité-potential de l'oxydation de bisulfite en sulfate sur une électrode tournante de graphite EC(non-impregné). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

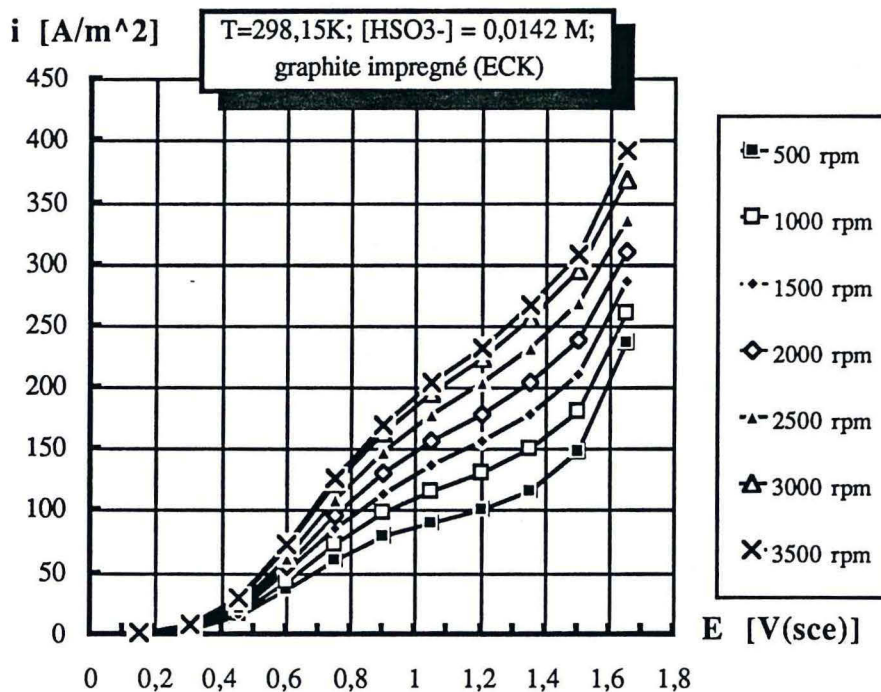


Figure III.14 Courbe intensité-potential de l'oxydation de bisulfite en sulfate sur une électrode tournante de graphite ECK(impregné). Electrolyte support : Na_2SO_4 0,5M.

III.5.4 INTERPRETATION DES COURBES i - E

Le traitement numérique des courbes intensité-potential a été effectué pour les deux types de graphite. Des calculs préliminaires pour les variations **sans contrainte** des **trois paramètres** i_0 , D et α ont conduit aux remarques suivantes:

(i) l'estimation du coefficient de diffusion dépend faiblement des conditions opératoires, matériau d'électrode, pH de la solution et concentration de espèces électroactives.

(ii) Les valeurs pour le coefficient de transfert α sont inférieures à 0,072 si on considère que deux électrons sont mis en jeu lors du procédé électrochimique, ce qui correspond à une valeur du paramètre de Tafel de 410 mV/décade. Les faibles valeurs de α confirment l'activation lente de l'oxydation. En outre, nous avons observé que la valeur de α était faiblement dépendante de la concentration des espèces électroactives et la déviation maximale était de l'ordre de 0,003 dans le domaine total de concentration étudiée.

(iii) La densité de courant d'échange augmente régulièrement avec la concentration en ions sulfites et bisulfites.

L'analyse plus précise des courbes (i - E) est décrite dans les deux paragraphes suivants.



III.5.4.1 PARAMETRES CINETIQUES

Dans une procédure suivante, nous avons étudié la dépendance de la densité de courant d'échange, i_0 , avec la concentration C de l'espèce électroactive afin de déterminer l'ordre de réaction apparent n . Ainsi, la densité de courant cinétique, i_k , a été exprimée comme une fonction puissance de la concentration, pour une valeur fixe de α :

sulfites

$$i_k = i_0 \exp(\alpha v_e f \eta) = i_0^0 [\text{SO}_3^{2-}]^n \exp(\alpha v_e f \eta) \quad (\text{III.98})$$

hydrogénosulfites

$$i_k = i_0 \exp(\alpha v_e f \eta) = i_0^0 [\text{SO}_3^{2-}]^n \exp(\alpha v_e f \eta) \quad (\text{III.99})$$

En raison de la faible dépendance de la concentration sur le coefficient α , nous avons fait une optimisation sur seulement les deux paramètres i_0 et \mathbf{D} en utilisant la moyenne algébrique des valeurs de α , que nous avons obtenues par minimisation sans contrainte. L'optimisation avec contraintes a fourni des valeurs de la somme des moindres carrés très proche de celles obtenues sans contrainte sur la valeur de α . De plus, la faible influence de la concentration sur α permet un déplacement réduit de l'optimum obtenu avec ou sans contrainte dans l'espace tridimensionnel (i_0 , \mathbf{D} , α), en dépit de la forte dépendance de α avec i_0 .

Le tableau III.2 reporte les valeurs moyennes des paramètres n , i_0^0 et α , obtenues par optimisation numérique. La dépendance de i_0 de la concentration est exprimée de manière satisfaisante par les relations (III.98) et (III.99). Les valeurs de n sont relativement proches de l'unité et on peut conclure que les réactions d'oxydation des deux espèces électroactives par voie électrochimique sont du premier ordre pour la gamme de concentration considérée.

type de graphite	espèce électroactive	i_0^0 [Am ⁻² m ³ mole ⁻¹]	ordre de réaction n	coefficient de transfert α
EC	sulfite	0,0196	0,679	0,058
EC	bisulfite	0,0173	0,861	0,070
ECK	sulfite	0,0070	1,338	0,047
ECK	bisulfite	0,0189	1,002	0,068

Tableau III.2 Valeurs moyennes des paramètres cinétiques de l'oxydation de sulfite et d'hydrogénosulfite sur graphite (types EC et ECK). T=298,15K. Electrolyte support: Na₂SO₄ 0,5 M.

La variation des valeurs de i_0 avec la concentration des espèces électroactives sulfite et hydrogénosulfite est présentée en figures III.15 et III.16. L'écart entre les estimations minimales et maximales pour un test de Student de 95 % est en dessous de 6 %, ce qui atteste une validité numérique satisfaisante du modèle proposé. Les figures montrent également que les densités de courant d'échange sont du même l'ordre de grandeur pour les deux espèces de soufre tétravalent.

Les courbes expérimentales pour l'oxydation électrochimique d'ions sulfite et hydrogénosulfite sont ajustées par le modèle en utilisant des valeurs différentes de α , quoique les courbes (i - E) aient des allures très similaires. Les valeurs de α sont plus faibles pour le sulfite, et ceci est probablement dû au potentiel standard d'oxydation très négatif par rapport à celui du bisulfite. Bien que l'oxydation des deux ions ait été observé se produire dans la même gamme de potentiel, la surtension est environ 0,6V supérieure pour les ions SO_3^{2-} que pour les ions HSO_3^- . La densité de courant limitée par les phénomènes à l'électrode, i_k , ne dépend pratiquement pas de la nature de l'espèce électroactive et fait de plus intervenir le produit $(\alpha.\eta)$: il en résulte que les valeurs différentes de la surtension correspondent à des valeurs différentes de α .

Finalement, nous avons observé que le graphite ECK imprégné présente des propriétés électrocatalytiques d'oxydation du soufre tétravalent un peu inférieures à celles du graphite naturel. Ceci est cohérent avec les comportement comparés de ces deux graphites plongés dans une solution d'électrolyte support seul.

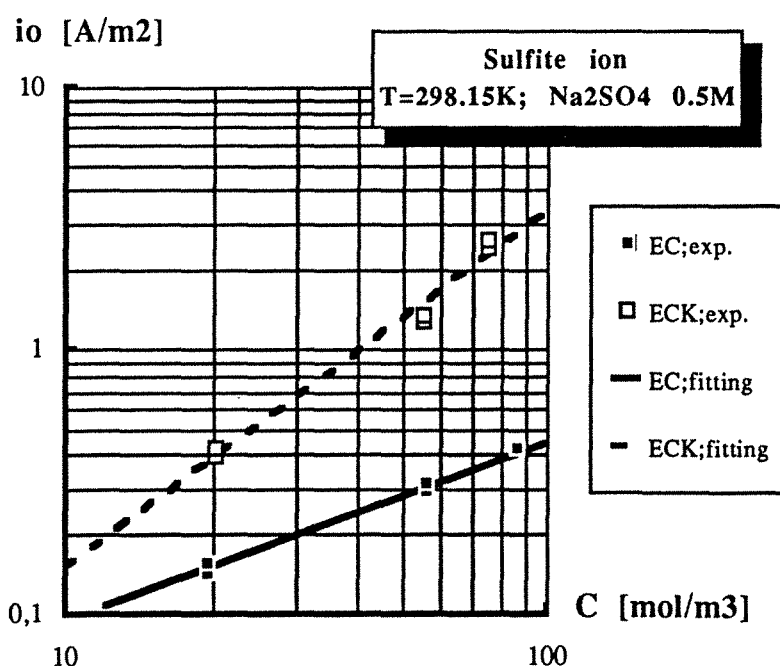


Figure III.15 Oxydation de sulfites sur une électrode en graphite. Variations des estimations minimales et maximales de la densité de courant en fonction de la concentration de l'espèce électroactive dans le sein de la solution.

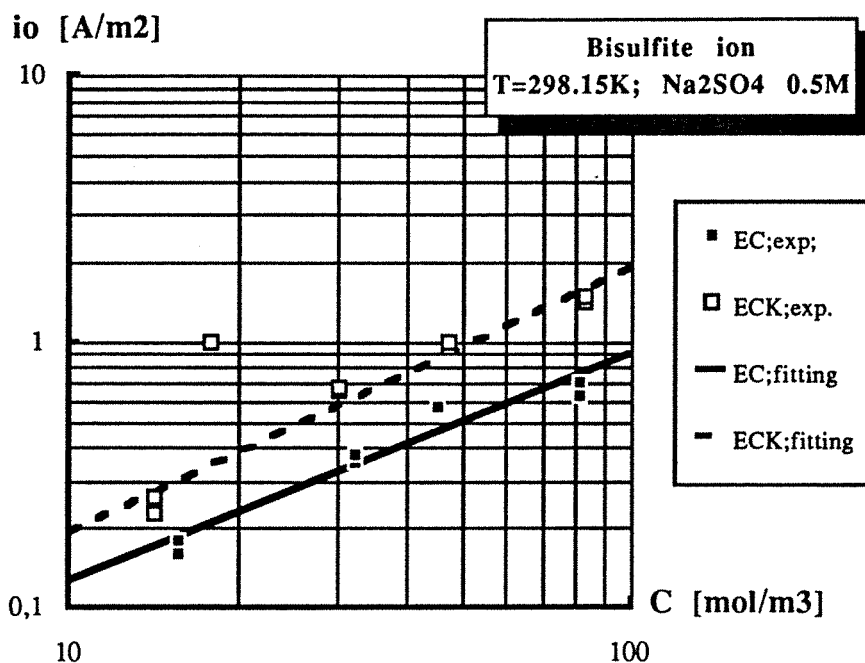


Figure III.16 Oxydation de bisulfite sur une électrode en graphite. Variations des estimations minimales et maximales de la densité de courant en fonction de la concentration de l'espèce électroactive dans le sein de la solution.

III.5.4.2 COEFFICIENT DE DIFFUSION

Rappelons que le coefficient de diffusion est intégré dans la composante de transfert de matière dans l'expression globale de la densité de courant i mesurée à la surface du disque tournant. Les estimations minimales et maximales du coefficient de diffusion obtenues par fitting pour les deux espèces sont reportées dans les tableaux III.3 et III.4. Les deux espèces présentent des propriétés diffusives très similaires puisque la plupart des valeurs sont comprises entre 6 et $9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Ceci correspond à des valeurs de coefficient de diffusion assez réalistes, si on considère les suppositions du modèle présumé. Les valeurs peuvent être comparées en première approximation aux valeurs limites à dilution infinie, déduites de la loi de NERNST-EINSTEIN, qui est expliquée en détail dans le sous-chapitre suivant. A partir des valeurs de la conductivité limite des espèces SO_3^{2-} et HSO_3^- , on obtient à 25°C :

$$D^{\circ}_{\text{SO}_3^{2-}} = 9,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D^{\circ}_{\text{HSO}_3^-} = 13,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

type de graphite	concentration [mole/m-3] HSO ₃ ⁻	coefficient de diffusion D [m ² /s]		
		estimation min.	estimation max.	écart [%]
EC	19,5	8,699x10 ⁻¹⁰	9,035x10 ⁻¹⁰	3,72
EC	56,2	6,592x10 ⁻¹⁰	6,889x10 ⁻¹⁰	4,31
EC	87	5,421x10 ⁻¹⁰	5,806x10 ⁻¹⁰	6,63
ECK	20,4	7,502x10 ⁻¹⁰	7,681x10 ⁻¹⁰	2,33
ECK	55	6,381x10 ⁻¹⁰	6,532x10 ⁻¹⁰	2,31
ECK	75,2	6,931x10 ⁻¹⁰	7,086x10 ⁻¹⁰	2,24

Tableau III.3: Estimations minimales et maximales du coefficient de diffusion de l'ion hydrogénosulfite dans une solution de Na₂SO₄ 0,5M à 25 °C.

type de graphite	concentration [mole/m-3] SO ₃ ²⁻	coefficient de diffusion D [m ² /s]		
		estimation min.	estimation max.	écart [%]
EC	15,7	7,021x10 ⁻¹⁰	7,207x10 ⁻¹⁰	2,65
EC	18	8,485x10 ⁻¹⁰	9,131x10 ⁻¹⁰	7,61
EC	32,5	6,072x10 ⁻¹⁰	6,266x10 ⁻¹⁰	3,19
EC	45,7	6,737x10 ⁻¹⁰	6,932x10 ⁻¹⁰	2,89
EC	81	9,934x10 ⁻¹⁰	1,154x10 ⁻⁹	16,17
ECK	14,2	7,521x10 ⁻¹⁰	7,859x10 ⁻¹⁰	4,3
ECK	18	7,607x10 ⁻¹⁰	8,15x10 ⁻¹⁰	7,14
ECK	30,4	6,404x10 ⁻¹⁰	6,671x10 ⁻¹⁰	4,17
ECK	47,8	6,379x10 ⁻¹⁰	6,478x10 ⁻¹⁰	1,55
ECK	83,5	5,988x10 ⁻¹⁰	6,115x10 ⁻¹⁰	2,12

Tableau III.4 Estimations minimales et maximales du coefficient de diffusion de l'ion sulfite dans une solution de Na₂SO₄ 0,5M à 25 °C.

Les résultats du traitement numérique des courbes (i-E) montrent une légère décroissance de la variation du coefficient de diffusion avec la concentration, phénomène probablement dû aux interactions entre les différents ions ou espèces moléculaires dans la solution. Les écarts observés avec les valeurs à dilution infinie peuvent s'expliquer comme suit:

(i) la force ionique, légèrement supérieure à 1,5 M et fonction de la concentration initiale de l'espèce électroactive ajoutée, influence vraisemblablement la diffusivité de l'ion sulfite ou hydrogénosulfite. D'autres auteurs, [REINERS] et [QUICKENDEN et JIANG], reportent une décroissance du coefficient de diffusion de l'ordre de 30 % de sa valeur à dilution infinie par la présence d'un électrolyte support d'une force ionique comparable.

(ii) la correction du coefficient de diffusion avec la relation (III.24) peut introduire une certaine erreur, qui est plus importante pour l'ion sulfite que pour l'ion hydrogénosulfite à cause de sa valence.

(iii) Le modèle de transfert et de réaction électrochimique utilisé pourrait ne être pas applicable au cas des ions hydrogénosulfite pour lesquels la différence entre les valeurs théoriques et découlant de courbes (i-E) est trop grande.

Il semblerait que l'oxydation ne se déroule pas selon la séquence classique diffusion-transfert d'électrons et un autre mécanisme devrait être envisagé. Puisque des valeurs similaires ont été obtenues pour les deux ions étudiés, on pourrait imaginer que l'ion hydrogénosulfite soit transformé en ion sulfite dans la couche diffusionnelle. Cependant l'oxydation électrochimique produit des ions H^+ et le pH dans la couche diffusionnelle est moins élevé que dans le sein de la solution; la dissociation hydrogénosulfite \rightarrow sulfite semble être très improbable au voisinage de l'électrode, ce qui retire toute crédibilité du mécanisme proposé. Au contraire, les ions sulfite peuvent être partiellement transformés en hydrogénosulfite au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion concernerait les deux espèces dans le cas de l'oxydation du sulfite. L'interprétation plus fine des phénomènes diffusionnels au voisinage de l'électrode est présentée ci-dessous et sera appliqué aux ions sulfite et bisulfite.

L'estimation de diffusivité des ions sulfite et bisulfite dans une solution aqueuse de sulfate de sodium

Dans le cas présent des études expérimentales de l'oxydation de sulfite ou de bisulfite à la surface d'une électrode tournante ou d'une électrode de plus grande taille placée dans un réacteur agité discontinu (voir chapitre IV), le rapport des concentrations de l'électrolyte de support et du soufre tétravalent, qui doit être converti à l'électrode en sulfate, était toujours compris entre 10 et 50. Par ailleurs, les modèles ont été appliqués pour des rapports généralement supérieurs à 50. Nous supposons que ce rapport était suffisant pour permettre d'appliquer la théorie relative à la diffusion d'un ion dans un large excès d'un autre électrolyte, que nous venons de présenter succinctement. Le transport de charges vers la double couche de l'électrode est essentiellement dû au déplacement des autres ions et le terme de migration, qui est dépendent du champ électrique appliqué, peut être négligé en première approximation par rapport aux termes de diffusion et de convection pour les ions traceurs.

Les valeurs du volume molaire, du rayon cristallographique des ions et du nombre d'hydratation proviennent de la littérature [CRC HANDBOOK],[STOKES et ROBINSON] et [KIELLAND] et sont reportées dans le Tableau III.5.

ion	z	$V_{i,av}$ [cm ³ /mole]	h	r_i' (10 ⁻¹⁰)[m]	r_i (10 ⁻¹⁰)[m]	λ_i [cm ² /Ω/eq.]
Na ⁺	+1	-8,8	2	1,84	0,98	50,1
SO ₄ ²⁻	-2	29,1	5,5	1,88	2,89	160
SO ₃ ²⁻	-2	-----	----	2,25	-----	144
HSO ₃ ⁻	-1	-----	----	2,125	-----	50

Tableau III.5 Paramètres physicochimiques pour les systèmes Na₂SO₄/Na₂SO₃ ou Na₂SO₄/NaHSO₃ à 25 °C.

Dans le cas de l'ion sulfate, la valeur du rayon de l'ion hydraté était plus faible que le rayon cristallographique et nous avons considéré la valeur moyenne de 2×10^{-10} m donnée par [KIELLAND] correspondant au rayon cristallographique moyen non hydraté, pour la détermination de $a_{min.}$. Pour déterminer le terme $d(u_i)$, nous avons pris les valeurs des conductibilités à dilution infinie de la littérature [LANDOLT-BÖRNSTEIN (1960)] (voir table III.5). La dissociation incomplète de l'électrolyte support, déjà mentionnée et considérée dans le chapitre précédent, a été aussi prise en compte [RIGHELLATO et DAVIES].



$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{NaSO}_4^-}} = \frac{m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+} m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{NaSO}_4^-} \gamma_{\text{NaSO}_4^-}} = \frac{\Gamma^4 m_{\text{Na}^+} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{NaSO}_4^-}} \quad (\text{III.101})$$

avec

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = \exp \left\{ \frac{-\Delta G}{RT} \right\} = 0,18586 \text{ à } 298\text{K} \quad (\text{III.101.a})$$

En raison des faibles concentrations de sulfite (SO₃²⁻) ou de bisulfite (HSO₃⁻) comparées à celle de l'électrolyte support, nous avons supposé que les sels de soufre tétravalent étaient totalement dissociés. De plus, les coefficients d'activité mis en jeu dans la constante d'équilibre ont été estimés à l'aide des corrélations développées par [KUSIK et MEISSNER], comme présenté dans le chapitre précédent, ce qui explique la présence du coefficient d'activité réduit Γ dans la relation III.101. La composition de la solution électrolytique a été calculée à l'aide des bilans de matière et de l'équation d'électroneutralité. Pour des raisons de simplicité dans l'écriture des équations, les abréviations suivantes ont été utilisées:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{SEL}} \quad ; \quad m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = m_{\text{S}} \quad ; \quad m_{\text{NaHSO}_3} = m_{\text{HS}}$$

Pour le cas de Na₂SO₃ les équations suivantes ont été obtenues:

Bilan en sodium

$$2m_{\text{SEL}} + 2m_{\text{S}} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{NaSO}_4^-} \quad (\text{III.102})$$

Bilan en sulfate:

$$m_{\text{SEL}} = m_{\text{NaSO}_4^-} + m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{III.103})$$

Relation d'électroneutralité

$$\sum m_i z_i = 0 \quad (\text{III.104})$$

soit,

$$2m_{\text{SO}_3^{2-}} + 2m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{NaSO}_4^-} = m_{\text{Na}^+} \quad (\text{III.105})$$

Ces trois équations permettent d'obtenir une équation du second ordre par rapport à la molalité en ion sulfate:

$$\Gamma^4 (m_{\text{SO}_4^{2-}})^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} [\Gamma^4 (m_{\text{SEL}} + 2m_{\text{S}}) + K_{\text{NaSO}_4^-}] - K_{\text{NaSO}_4^-} m_{\text{SEL}} = 0 \quad (\text{III.106})$$

avec la solution

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2\Gamma^4}$$

$$\text{où } b = \Gamma^4 (m_{\text{SEL}} + 2m_{\text{S}}) + K_{\text{NaSO}_4^-}$$

$$\text{et } \Delta = b^2 + 4 K_{\text{NaSO}_4^-} \Gamma^4 m_{\text{SEL}}$$

L'expression de la molalité donne accès aux molalités des autres espèces ionisées et à la composition chimique de la solution. Un calcul analogue peut être fait dans le cas de NaHSO_3 . La valeur de $\lambda_{\text{NaSO}_4^-}$ donnée par [JENKINS et MONK] a été également utilisée dans les calculs. Dans l'expression III.95, le terme relatif à l'effet de relaxation, $\Delta k_j/k_j$, est calculé en tenant compte de la force ionique réelle, c'est à dire déterminée à partir de la composition chimique de la solution. Le calcul a été mené pour une valeur donnée de la concentration en électrolyte support et pour différentes concentrations d'ion traceur; pour chaque valeur de la concentration en soufre tétravalent, ceci a rendu possible la détermination théorique du coefficient de diffusion de l'ion traceur dans l'électrolyte support. Le coefficient de diffusion a été calculé de deux manières:

(i) à l'aide de la loi limite d'ONSAGER en utilisant les expressions de GOSTING et HARNED

(ii) à partir de l'expression de TURQ et coll..

Les coefficients de diffusion du traceur des ions sulfite et bisulfite sont reportés graphiquement en fonction de la concentration de sulfate de sodium en Figures III.17 et III.18. Les courbes pleines correspondent aux résultats obtenus à partir de la théorie d'ONSAGER. On peut remarquer que les courbes issues de cette loi partent de la valeur donnée par l'équation de NERNST à dilution infinie: l'influence de la concentration en électrolyte support a été établie théoriquement par ce premier modèle pour une concentration de 0,001M (1 mole m^{-3}) en soufre tétravalent (sulfite ou bisulfite). La validité de la théorie d'ONSAGER n'est effective que pour de faibles concentrations en électrolyte support, c'est à dire en deçà de 0,01M: le coefficient D ne semble avoir de sens que dans ce domaine de concentration et, à des concentrations supérieures, le résultat donné n'est qu'indicatif.

La théorie de TURQ et al. a été appliquée à deux concentrations en soufre tétravalent (0,001M et 0,05M): malgré ces concentrations fort différentes, les variations prédites par ce deuxième modèle sont très voisines l'une de l'autre. Des calculs effectués à des valeurs intermédiaires de concentration en ion sulfite ou bisulfite sont tout à fait cohérents avec cette constatation, c'est à dire que les courbes obtenues sont comprises entre les courbes "extrêmes": dans un souci de clarté, seules ces deux courbes sont reportées dans les Figures III.17 et III.18. Plusieurs remarques doivent être faites quant à l'utilisation de ce modèle:

(i) Ce modèle repose sur l'hypothèse de mobilités identiques des espèces ioniques résultant de la dissociation du sel traceur et de l'électrolyte support, même si, comme on a vu plus haut, les erreurs entraînées par la non-validation de cette hypothèse sont limitées. En revanche, seules les valeurs des mobilités à dilution infinie ont pu être utilisées dans le modèle et l'erreur résultant de cette approximation est difficilement estimable.

(ii) Les expressions données par [TURQ et coll.] constituent une extension du modèle d'ONSAGER: les contributions supplémentaires pour la dépendance du coefficient **D** avec la concentration en électrolyte support font apparaître une déviation positive de la loi limite d'ONSAGER: ce phénomène, appelé anabatique phoréogramme, a été également observé dans le cas de sulfates de métaux alcalins.

(iii) Les limites d'utilisation de ce modèle complexe ne sont pas explicitées par les auteurs. Les articles décrivant leurs travaux font état d'un excellent accord entre la théorie et l'expérience dans le cas du système $NaCl/ZnSO_4$ pour des concentrations inférieures ou égales à 0,5 et 0,35M, respectivement [NIELSEN et coll.] et [ERIKSEN].

(iv) Il convient de mentionner le fait que certains ions peuvent être associés et que les données de la littérature -relatives au nombre d'hydratation, par exemple- ne sont pas parfaitement cohérentes: pour ces raisons, l'application de l'expression III.95 peut être entachée d'une incertitude de l'ordre de 10% sur le coefficient de diffusion pour une concentration de l'électrolyte de support entre 0 et 0,5 M.

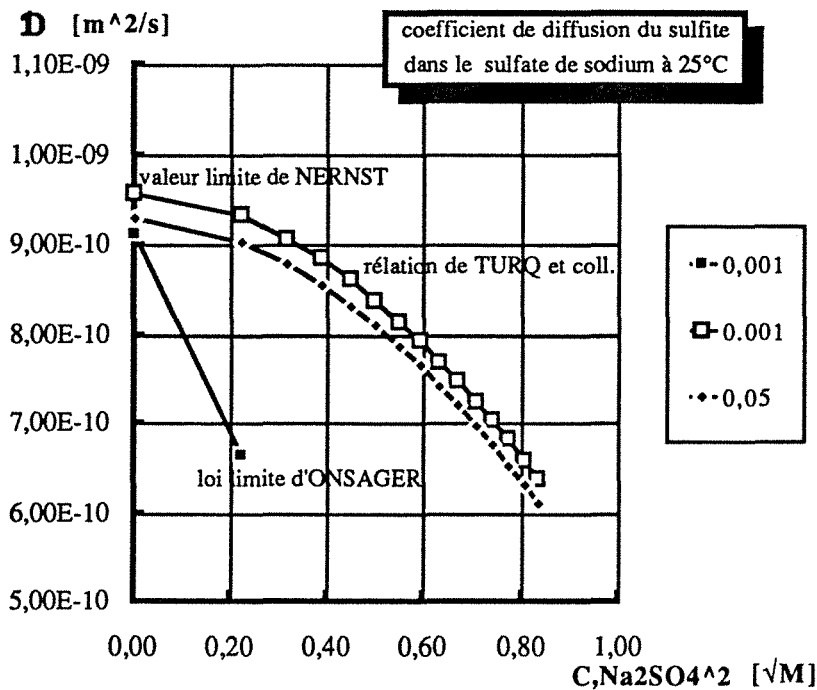


Figure III.17 Coefficients d'autodiffusion du sulfite (SO_3^{2-}) en fonction de la concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 à 25°C .

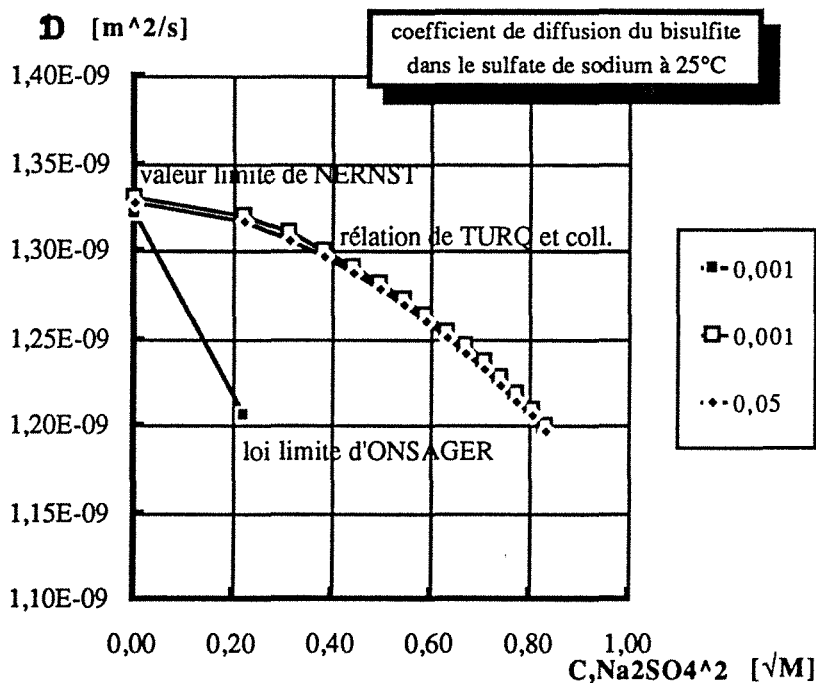


Figure III.18 Coefficients d'autodiffusion du bisulfite (HSO_3^-) en fonction de la concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 à 25°C.

Par ailleurs, les concentrations de soufre tétravalent considérées dans le cas présent sont sensiblement supérieures à celles d'un véritable ion traceur, ce qui réduit la validité et l'exactitude du modèle:

- Le nombre de transport du traceur et donc les phénomènes de migration ne sont pas totalement négligeables.
- L'épaisseur de l'atmosphère ionique est prise en compte dans le modèle de TURQ et coll. mais la formulation de ce phénomène n'est valable qu'à de très faibles concentrations.

Comparaison de la théorie avec l'expérience

La théorie de TURQ a été appliquée au cas de solution mixtes de sulfate et de sulfite (ou bisulfite) de sodium. Le résultat de la comparaison établie entre expérience et théorie est montré en figure III.19 pour les deux espèces électroactives. Dans le cas de sulfite, on observe un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle de TURQ. En revanche, le modèle de TURQ conduit à des valeurs de coefficient de diffusion de l'ion HSO_3^- environ 60% supérieures à celles obtenues par méthode électrochimique: ceci confirme les résultats et conclusions décrits plus haut.

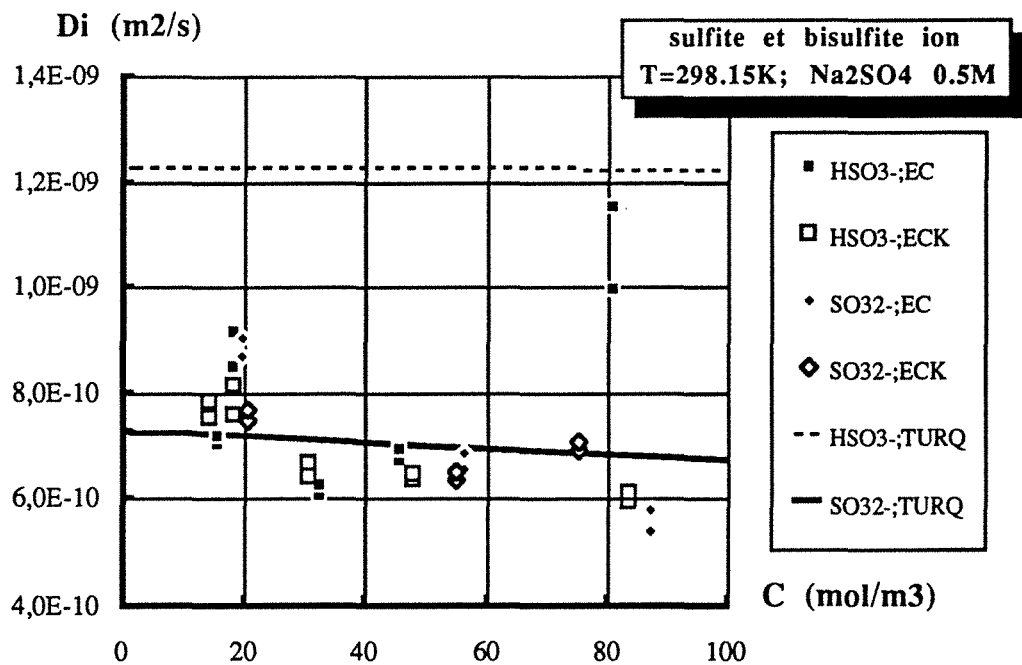


Figure III.19 Valeurs du coefficient de diffusion des ions sulfite et hydrogénosulfite à différentes concentrations initiales: comparaison des valeurs obtenues à partir des courbes (i-E) avec celles dérivées du modèle de TURQ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \text{constant} = 0,5\text{M}$ et $T=298,15\text{K}$.

Comme la diffusivité d'un ion est aussi fonction de la concentration (et la viscosité) du milieu dans lequel il se propage, nous avons envisagé d'étudier l'influence de la concentration en électrolyte de support sur la diffusivité des ion sulfite et hydrogénosulfite. Dans la figure III.20, nous avons comparé les variations des coefficients de diffusion théoriques et

expérimentaux de l'ion sulfite en fonction de la concentration de l'électrolyte support Na_2SO_4 . Six concentrations différentes d'électrolyte support ont été considérées: 0,1M; 0,2M; 0,4M; 0,5M et 0,7M; la concentration initiale de sulfite a été gardé à peu près constante à 0,005 mole/l pour toutes les concentrations de Na_2SO_4 considérées: cette faible valeur de la concentration correspond à un nombre de transport relativement faible et permet de minimiser l'erreur due à l'appréciation des phénomènes de migration. Nous avons trouvé un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et celles de la théorie et les deux séries de résultats indiquent, en toute logique, une décroissance du coefficient de diffusion avec la concentration en électrolyte support. Ces résultats confirment le fait que le modèle de cinétique de transfert à l'électrode s'applique correctement pour le cas des sulfite, mais est moins satisfaisant pour les ions hydrogénosulfite.

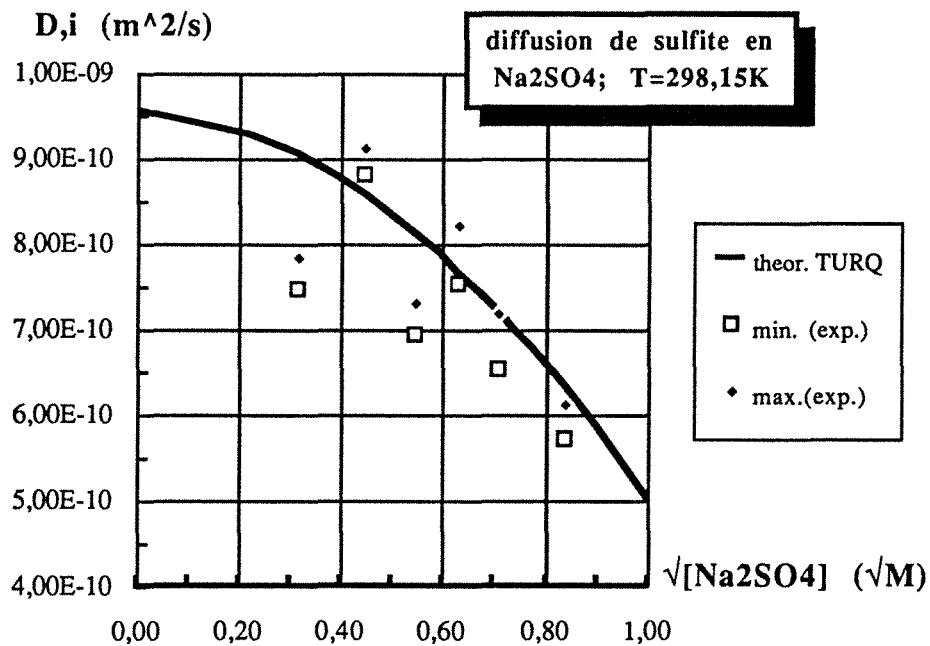


Figure III.20 Coefficient de diffusion du sulfite (0,005M) en fonction de la concentration d'électrolyte support (Na_2SO_4) à 298,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques de TURQ.

III.6 CONCLUSION

L'étude cinétique entreprise par voltammétrie linéaire sur une électrode à disque tournant fait apparaître que l'oxydation de soufre tétravalent sous forme ionique requiert des potentiels compris entre 1 et 1.5 V/sce, valeurs très supérieures à celles des potentiels standards. Les faibles valeurs de α obtenues, comprises entre 0.05 et 0.08, confirment la difficile activation de l'électrode de graphite quant aux oxydations considérées. De plus, la constante k_0 est comprise entre 8×10^{-9} à 1×10^{-7} m/s. Cette activation lente peut s'expliquer par le formalisme d'une

oxydation directe et irréversible choisi, quoiqu'il soit probable que l'oxydation réelle inclut des réactifs intermédiaires. De plus, on a montré que les deux espèces avaient un comportement diffusionnel très semblable. Ce travail présenté ici, pourrait être poursuivi par les études suivantes:

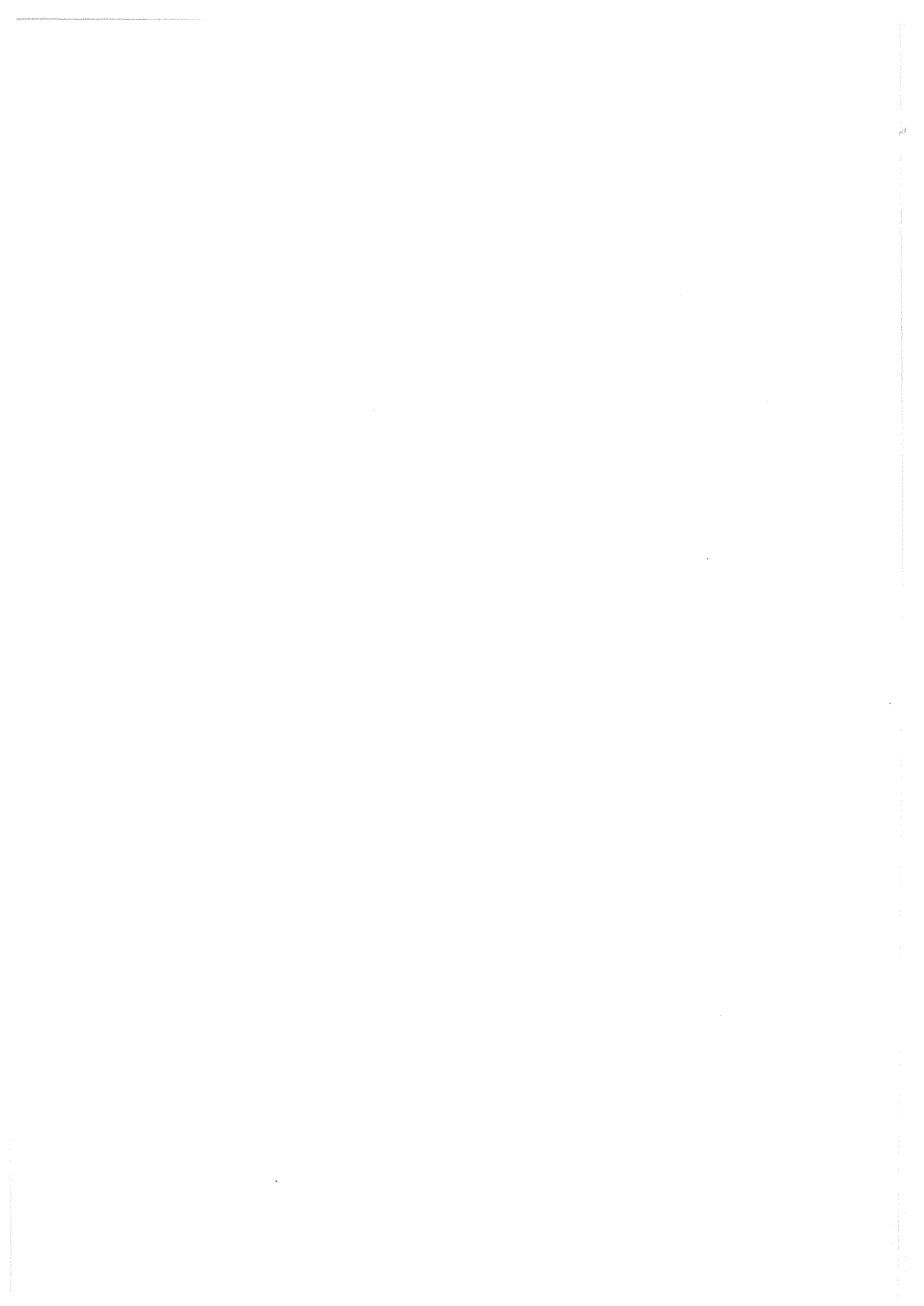
(i) le gradient de pH doit être déterminé dans la couche diffusionnelle à l'électrode en graphite pour connaître les profils de concentration dans cette zone;

(ii) l'oxydation électrochimique doit être caractérisée par un schéma plus détaillé, qui incorpore par exemple la possibilité des espèces intermédiaires d'une haute réactivité, dont l'existence serait démontrée par le biais de techniques électrochimiques ou spectroscopiques.

IV.

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE
DES IONS SULFITE ET HYDRO-
GENOSULFITE DANS UN REACTEUR
FERME EN REGIME CONTINU

IV. OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES IONS SULFITE ET HYDROGENOSULFITE DANS UN REACTEUR FERME EN REGIME CONTINUE	112
IV.1 Introduction	112
IV.2 Etude bibliographique de l'oxydation des espèces ioniques du soufre tétravalent	112
IV.2.1 Introduction	112
IV.2.2 Thermodynamique des systèmes électrochimiques	113
IV.3 Partie expérimentale	114
IV.3.1 Généralités	114
IV.3.2 Oxydation de sulfite	116
IV.3.2 Oxydation de bisulfite	116
IV.4 Détermination du coefficient du transfert de matière	118
IV.4.1 Généralités	118
IV.4.2 Résultats expérimentaux	121
IV.4.3 Application à l'ion sulfite	122
IV.5 Analyse d'un réacteur électrochimique fermé parfaitement agité	124
IV.5.1 Généralités et équations principales	124
IV.5.2 Calcul de la surtension	127
IV.5.3 Charges électriques, conversion et rendements	130
IV.6 Oxydation préparative de sulfite et de bisulfite	134
IV.6.1 Influence de l'histoire de l'électrode	134
IV.6.2 Influence du potentiel d'électrode	135
IV.6.3 Influence du matériau d'électrode	142
IV.6.4 Influence de la concentration	142
IV.6.5 Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie (cas de l'oxydation de sulfite de sodium)	143
IV.7. Conclusion	146



IV. OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES IONS SULFITE ET HYDROGENOSULFITE DANS UN REACTEUR FERME EN REGIME CONTINU

IV.1 INTRODUCTION

Ce chapitre, qui fait l'objet d'une publication à paraître dans Journal of Applied Electrochemistry [HUNGER et coll.;1991], a pour objectif d'examiner la faisabilité de l'oxydation préparative des ions bisulfite et sulfite en sulfate à la surface d'une électrode de graphite. Cette étude repose sur les résultats relatifs à la cinétique à l'électrode, décrits dans le chapitre précédent.

L'oxydation préparative des ions considérés, en solution dans un milieu sulfate de sodium, a été mise en oeuvre dans des réacteurs agités discontinus de laboratoire de géométrie cylindrique. Les essais, menés de manière potentiostatique ont permis de définir une plage de potentiel pour laquelle les rendements en courant d'oxydation en sulfate étaient supérieurs à 80% et de mettre en évidence le rôle de réactions secondaires, telle que la formation de O₂ ou d'autres gaz, pour la conversion de ces ions.

Un modèle, qui tient compte de la cinétique de l'oxydation électrochimique directe des ions sulfite ou hydrogénosulfite et des performances de transfert de matière à l'électrode, a été développé pour prévoir le fonctionnement discontinu de ce réacteur en terme de densité de courant, de conversion et de rendement faradique.

IV.2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDATION DES ESPECES IONIQUES DU SOUFRE TETRAVALENT

IV.2.1 INTRODUCTION

Il existe un grand nombre de systèmes oxydo-réducteurs où l'une des deux espèces n'est pas électroactive, quelle que soit sa concentration. Le potentiel pris par une électrode plongée dans une solution d'un tel système ne dépend que de la concentration de l'espèce électroactive : c'est le cas, par exemple, des systèmes **sulfite-sulfate** et **thiosulfate-tétrathionate**. L'oxydation de sulfite en sulfate est plus facile de mise en oeuvre que la réaction inverse [BARD et coll.], [COURSIER] et [BANCROFT et MAGOFFIN]

Le sulfate, SO₄²⁻, et le dithionate, S₂O₆²⁻, sont formés pendant l'oxydation électrochimique du sulfite dans des solutions neutres ou alcalines [BARD]. D'après [FRIESSNER], la formation de dithionate a lieu à des potentiels plus élevés que la formation des sulfates. [ESSIN] a montré les effets significatifs de l'addition d'ammoniac, qui augmente le potentiel anodique sur platine, et du traitement thermique de l'électrode en platine sur les

rendements en dithionate. Par ailleurs, [GLASSTONE et HICKLING] ont mesuré les variations de ce rendement avec un grand nombre de paramètres opératoires tels que:

(i) le matériau d'électrode (nickel, platine, platine-platiné, or, et graphite). Ces auteurs ont observé que le rendement en dithionate était très élevé sur des surfaces de nickel, d'or et de platine, et atteignait environ 30%; en revanche, les quantités de dithionate produit sont très faibles sur graphite et ne correspondent qu'à moins de 3 % du sulfite oxydé.

(ii) La préparation préliminaire de l'électrode (polarisation anodique et cathodique): une polarisation anodique préliminaire augmente le rendement de 50% environ.

(iii) La densité de courant : cette influence est très faible pour des valeurs de i comprises entre 100 et 300 A/m². En revanche, les quantités de dithionate mesurées sont considérablement réduites au dessus de 1000 A/m² pour s'annuler totalement au delà de 3000 A/m².

(iv) Concentration et pH: la concentration de sulfite n'a aucune incidence sur le rendement et la gamme optimale du pH pour la production de dithionate est entre 7 et 9.

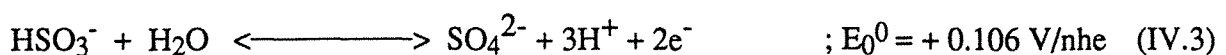
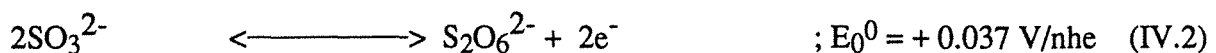
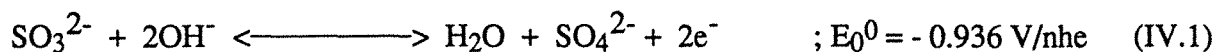
(v) Présence d'autres substances: les auteurs ont montré que certaines substances tels que MnSO₄, CoSO₄, Hg(CN)₂ et la brucine pouvaient augmenter sensiblement les rendements en dithionate.

Les ions SO₃²⁻ ne peuvent pas être réduits à la cathode qui ne sera le siège que du dégagement d'hydrogène dans un réacteur électrochimique. Les deux réactions qui peuvent avoir lieu à l'anode pendant l'oxydation de sulfite de sodium, conduisant au sulfate et au dithionate de sodium, sont irréversibles et **aucune membrane** n'est donc nécessaire [BANCROFT]. En revanche, les ions HSO₃⁻, espèces prédominantes pour des pH compris entre 3 et 6, peuvent être réduits en **dithionite** S₂O₄²⁻ et **thiosulfate** S₂O₃²⁻ : l'utilisation d'une membrane est obligatoire pour bien étudier le phénomène de l'oxydation anodique en évitant la formation des espèces de valence inférieure à 4.

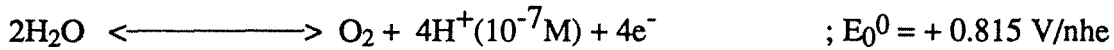
IV.2.2 THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

Examinons tout d'abord les diverses réactions envisageables aux électrodes. Les potentiels standards de ces réactions proviennent des différences d'enthalpies libres de GIBBS et sont reportés dans l'encyclopédie de BARD.

anode :

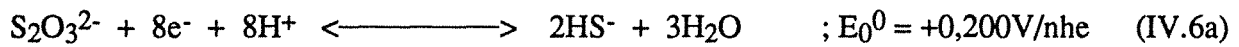
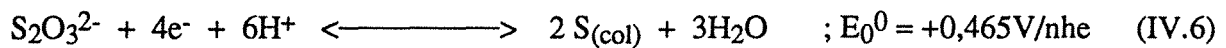
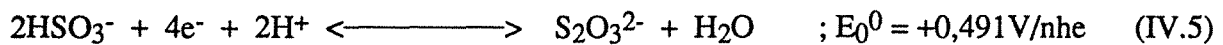
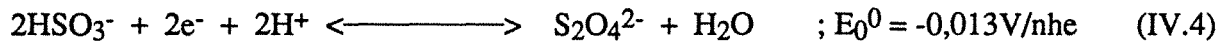


à des potentiels plus élevés intervient le dégagement de l'oxygène:



cathode:

Dans le cas d'ions sulfite présents en solution, le dégagement de hydrogène est l'unique réaction cathodique. En revanche, les ions bisulfite sont réductibles en dithionite et thiosulfate: cette dernière espèce peut elle-même être réduite en soufre colloïdal et en sulfure. L'ensemble de ces réactions a les stoechiométries suivantes:



Les potentiels d'équilibre E_0 de l'oxydation des ions sulfite ou bisulfite ont été calculés précédemment (voir Chapitre III) et nous rappelons les expressions numériques obtenues:

$$\text{Sulfite : } E_0(\text{V/sce}) = - 0.3578 + 0.0296 \left[\log \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{SO}_3^{2-}}} - 2 \text{ pH} \right] \quad (\text{III.33.b})$$

$$\text{Bisulfite : } E_0(\text{V/sce}) = - 0.1408 + 0.0296 \left[\log \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{HSO}_3^-}} + 3(\log \Gamma - \text{pH}) \right] \quad (\text{III.34.b})$$

où Γ est le coefficient d'activité réduit de MEISSNER relatif au sulfate de sodium.

IV.3 PARTIE EXPERIMENTALE

IV.3.1 GENERALITES

De manière générale, les essais de conversion de soufre tétravalent, en solution sous forme ionique, ont été menés dans un réacteur agité discontinu muni d'électrodes. La température était maintenue à 25°C par une circulation d'eau à travers la double enveloppe du réacteur. L'agitation était assurée par une turbine de type Rushton dans des conditions classiques: turbine à six pales planes de diamètre voisin de 3,6cm, longueur comprise entre un tiers et la moitié du diamètre interne de la zone agitée. La turbine était montée au tiers de la

hauteur du liquide du fond de la cuve. La vitesse d'agitation, contrôlée par un tachymètre optique à affichage digital, était fixée à 500 tours par minute.

Le montage électrique est à trois électrodes dont une contre-électrode de titane platiné de surface nettement supérieure à celle de l'électrode de travail ($A_e \approx 275 \text{ cm}^2$). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé, par rapport à laquelle seront généralement exprimés les potentiels. Cette électrode ne pouvant être directement montée dans le réacteur, est reliée par un pont salin à un petit tube de verre, placé à quelques millimètres de l'électrode de travail. L'électrode de travail est un pièce parallélépipédique ("slab") en graphite (EC ou ECK), plongée complètement dans l'électrolyte. Ne connaissant, ni la surface exacte de la pièce de graphite, ni la distribution de courant à sa surface, la densité de courant a été calculée sur la base de la surface géométrique de la pièce de valeur:

$$A_e = (5 \times 1,35) * 2 \text{ cm}^2 + (5 \times 1,0) * 2 \text{ cm}^2 + (1,35 \times 1,0) * \text{cm}^2 = 24,85 \text{ cm}^2.$$

Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat (EG&G modèle 361, Princeton Applied Research), qui fixe un potentiel de consigne entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Une résistance placée entre la contre-électrode et le potentiostat donne accès à la valeur de l'intensité à l'aide d'un voltmètre numérique connecté en parallèle.

Les ions sulfite et bisulfite présentant des comportements à la cathode différents, deux réacteurs différents ont été réalisés: ces dispositifs et les modes spécifiques d'utilisation sont décrits dans des paragraphes suivants.

Les précautions expérimentales étaient les mêmes que pour les essais de voltammétrie (Chapitre III) et concernaient ainsi le balayage d'azote et le conditionnement préalable de l'électrode. Les solutions ont été préparées à partir de sulfate de sodium anhydre et de sulfite de sodium anhydre (FLUKA) ou de solution aqueuse à 37,5% de bisulfite de sodium. Le pH était mesuré à l'aide d'un pH-mètre (METROHM 632) au début et à la fin de chaque essai. La variation de la concentration en soufre tétravalent dans l'électrolyte était suivie par prélèvement régulier de 5 cm^3 de solution et dosage en retour à l'aide du système iode-thiosulfate (voir annexe A.II). Après chaque prélèvement, 5 cm^3 de solution d'électrolyte support étaient introduits dans le réacteur de manière à garder un volume constant de la solution électrolytique. Cette procédure et ses effets de dilution ont été pris en compte dans l'interprétation des résultats.

IV.3.2 OXYDATION DE SULFITE

La figure IV.1 montre schématiquement le dispositif expérimental. Le réacteur est en verre à double paroi et dépourvu de membrane. Le réacteur cylindrique a les dimensions suivantes: $V_{\text{liq.}} = 0,45 \text{ l}$, $V_{\text{gas}} = 0,05 \text{ l}$ et une section de $45,4 \text{ cm}^2$ ($D_i = 7,6 \text{ cm}$). La structure déployée de la contre-électrode, plaquée à la paroi interne du réacteur, a permis de s'affranchir de chicanes; de plus, la présence de l'électrode de travail limite également la formation de vortex.

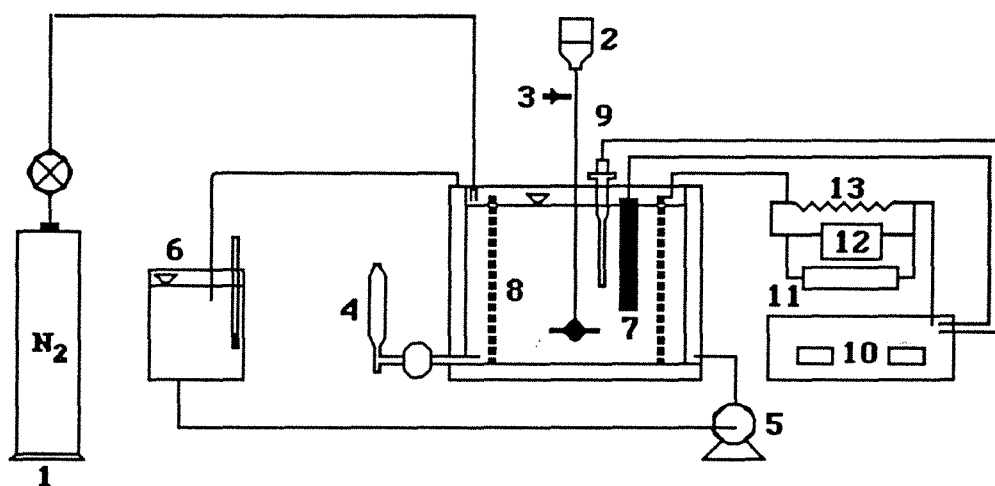


Figure IV.1 Dispositif expérimental pour l'oxydation électrochimique des ions sulfite.
(1) bouteille d'azote; (2) moteur d'agitation; (3) cuve cylindrique en verre;
(4) prise d'échantillon; (5) pompe pour circulation d'eau de refroidissement;
(6) bac de stockage avec eau pour réglage de température; (7) électrode de travail; (8) contre-électrode; (9) électrode de référence; (10) potentiostat; (11) enregistreur; (12) voltmètre; (13) résistance variable.

La solution électrolyte, de volume constant et égal à 450cm^3 , était constituée de sulfate de sodium à $0,5 \text{ M}$ et de sulfite de sodium de concentration inférieure à $0,1\text{M}$.

IV.3.3 OXYDATION DE BISULFITE

Afin de limiter la conversion cathodique des ions bisulfite, le réacteur de forme cylindrique comportait une membrane. Les plans cotés de ce réacteur construit en AltuglassTM (polyméthacrylate de méthyle) sont reportés en Annexe IV. Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté en figure IV.2. La présence d'une membrane sélective cationique devrait permettre à priori tout transfert des ions bisulfite du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, où ne se produira que le dégagement d'hydrogène.

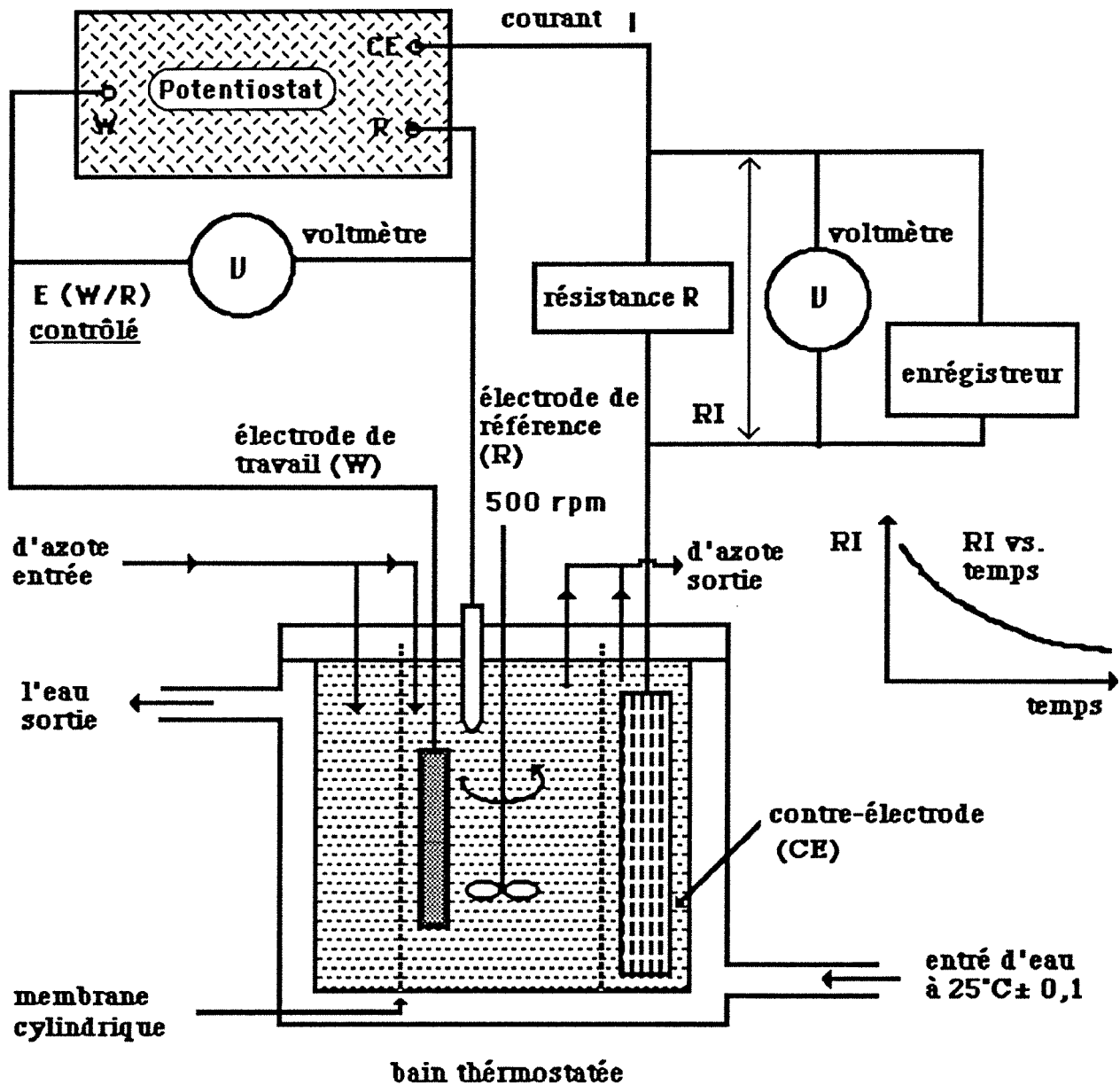


Figure IV.2 Vue schématique du dispositif expérimental pour l'oxydation électrochimique des ions hydrogénosulfite.

Les solutions électrolytiques suivantes ont ainsi été utilisées:

Compartiment anodique:

Solution de Na_2SO_4 0,3 M et de NaHSO_3 à moins de 0,1M + traces de H_2SO_4 pour ajuster le pH à 4,5; volume de solution = 450 cm^3

Compartiment cathodique:

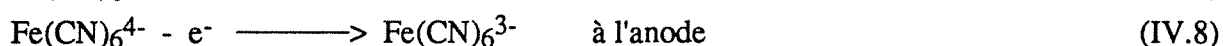
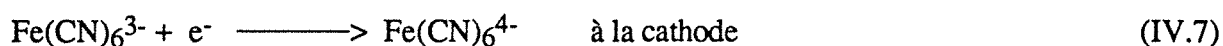
Solution de Na_2SO_4 , 0,3 M + NaOH concentrée pour ajuster le pH à 13; volume de solution de l'ordre de 800 cm^3

L'interprétation de ce phénomène de diffusion à travers la membrane n'est pas évidente: il semblerait que l'ion HSO_3^- soit la seule forme de soufre tétravalent susceptible de traverser la membrane sélective (voir Annexe IV). Dans le cas d'une forte différence de pH entre les deux compartiments, le pH est supérieur à 7 dans la majeure partie de l'épaisseur de la membrane et le soufre tétravalent, sous forme bisulfite au voisinage de l'interface avec l'anolyte, se transforme en sulfite au fur et à mesure de sa progression vers le catholyte. Cette nouvelle forme, possédant deux charges négatives, serait arrêtée dans sa diffusion et constituerait un front stable ionique dans l'épaisseur de la membrane. L'explication avancée devrait être développée et confirmée par des recherches supplémentaires.

IV.4 DETERMINATION DU COEFFICIENT DU TRANSFERT DE MATIERE

IV.4.1 GENERALITES

Les performances intrinsèques des deux réacteurs agités ont été étudiées en termes de transfert de matière à l'électrode à l'aide d'une technique électrochimique. Le principe de la méthode électrochimique de mesure de transfert de matière a déjà fait l'objet de publications [TOBIAS et coll.], [EISENBERG et col.] et [LEBOUCHE et COGNET]. Cette technique, décrite dans les ouvrages de [SELMAN et TOBIAS] et de [COEURET et STORCK], consiste à réaliser une limitation diffusionnelle au niveau de la surface de transfert étudiée (électrode de travail) en s'arrangeant pour qu'une telle limitation n'existe pas à la contre-électrode: le potentiel de cette contre-électrode doit rester sensiblement constant. Le système électrochimique le plus fréquemment employé est le couple ferricyanure-ferrocyanure de potassium: la réaction mise en oeuvre à l'électrode étudiée est la **réduction du ferricyanure**, tandis que l'**oxydation du ferrocyanure** a lieu à la contre-électrode.



La figure IV.3 montre le principe de la méthode de mesure.

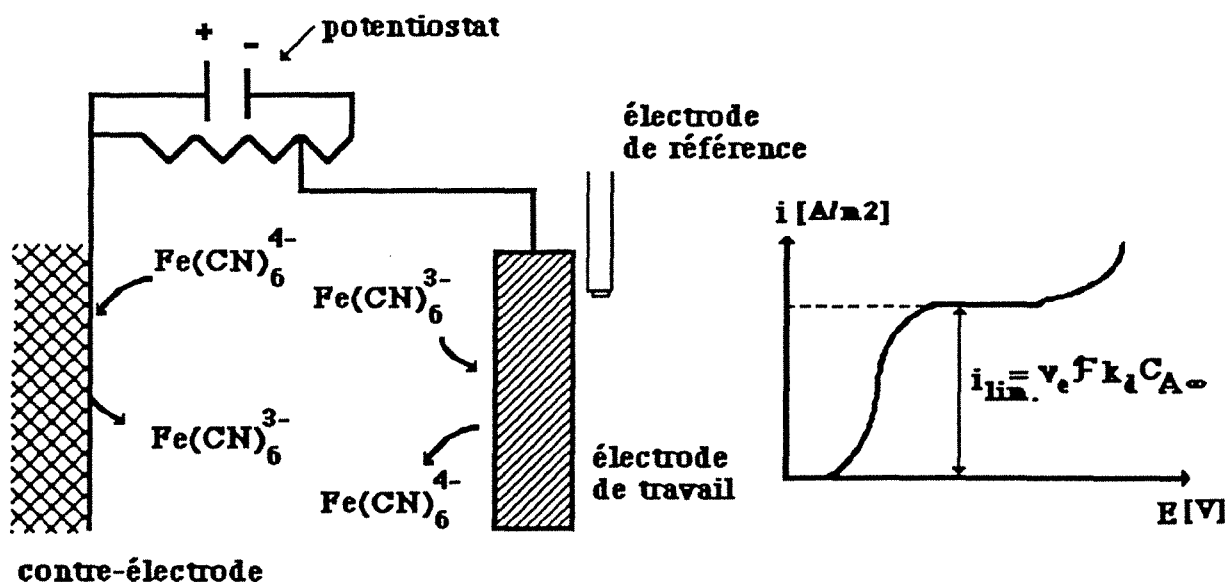
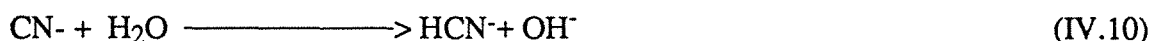
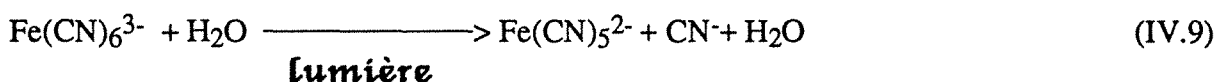


Figure IV.3 Principe de la méthode électrochimique de mesure des coefficients de transfert de matière.

L'ion ferricyanure est un complexe assez stable du fer. Notons que le ferricyanure est susceptible de se décomposer lentement à la lumière [EISENBERG et coll.] :



mais ce phénomène est presque inexistant en présence d'une base forte telle que la soude et à l'abri de la lumière. La réaction de réduction cathodique a une cinétique électrochimique très rapide, ce qui est essentiel pour que le courant mesuré puisse être effectivement contrôlé par les phénomènes diffusionnels à l'électrode. Afin d'éviter l'existence de courants parasites dus à l'oxygène dissous, il est nécessaire d'éliminer celui-ci par barbotage d'azote dans la solution.

Rappelons que, dans l'électrolyse en présence d'un électrolyte indifférent d'un système ionique à grande vitesse réactionnelle et pour une certaine plage de différence de potentiel entre les électrodes, le courant d'électrolyse I est limité par la diffusion des ions réactifs. La valeur limite $I_{lim.}$ de I pour le réactif A est alors :

$$I_{lim.} = v_e F A_e k_d C_{A\infty} \quad (\text{IV.11})$$

De par la méthode choisie, k_d sera mesuré de manière globale et sera représentatif d'une turbulence moyennée sur l'ensemble de l'électrode. La mise en oeuvre de cette méthode impose d'opérer dans des conditions de potentiel de contre-électrode relativement constant: pour ce faire, deux précautions sont généralement prises :

(i) La surface de la contre-électrode est très grande devant celle de l'électrode de travail de manière à réduire fortement la densité de courant à la contre-électrode.

(ii) La concentration des ions réagissant à la contre-électrode est nettement supérieure à celle de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode de travail.

Dans le cas présent, l'électrode de travail est une pièce parallélépipédique de nickel dont les dimensions extérieures sont les mêmes que celles de l'électrode de graphite afin de simuler les conditions hydrodynamiques au voisinage de l'électrode, lors de l'oxydation de sulfite ou de bisulfite en sulfate ($A_e = 24,85 \text{ cm}^2$). Cette électrode est activée par polarisation cathodique et anodique avant enregistrement des courbes intensité-potentiel. La contre-électrode est celle utilisée pour les essais d'oxydation. Afin de s'affranchir des effets de migration ionique, un large excès de soude a été utilisé comme électrolyte indifférent et le milieu électrolytique avait la composition suivante:

- 1 N NaOH

- 0,1 M hexacyanoferrate (II) de potassium trihydraté (pour analyses) $K_4 [Fe(CN)_6]_3 H_2O$

- $5 \cdot 10^{-3}$ M hexacyanoferrate (III) de potassium trihydraté (pour analyses) $K_3 [Fe(CN)_6]_3 H_2O$

Les caractéristiques physicochimiques de l'électrolyte ont été déterminées expérimentalement et comparées avec les données de la littérature. La viscosité cinématique, ν , a été mesurée à 25°C à l'aide d'un viscosimètre à écoulement capillaire SCHOTT AVS 440. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles déduites des relations empiriques de [GORDON et coll.] (Tableau IV.1) :

$$\mu [10^{-3} \text{ Pa.s}] = 0,8937 + 0,6969C_{\text{redox}} + 0,1539C_{\text{NaOH}} + 0,0235C_{\text{redox}}^2 + 0,045C_{\text{NaOH}}^2 + 0,2527C_{\text{NaOH}}C_{\text{redox}} \quad (\text{IV.12})$$

$$\rho [\text{g/cm}^3] = 0,9971 + 0,3996C_{\text{redox}} + 0,0427C_{\text{NaOH}} - 0,00113C_{\text{NaOH}}^2 - 0,00657C_{\text{NaOH}}C_{\text{redox}} \quad (\text{IV.13})$$

où C_{redox} désigne la somme des concentrations en ions ferricyanure et ferrocyanure.

I (mol/l)	μ (Pa s)	ρ (kg/m ³)	$\nu_{\text{calc.}} \times 10^6$ (m ² /s)	$\nu_{\text{meas.}} \times 10^6$ (m ² /s)
2,03	$1,143 \cdot 10^{-3}$	1059	1,08	1,091

Tableau IV.1 Valeurs physicochimiques pour le système ferri/ferro dans une solution NaOH 1N à 25°C.

Le coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure a été déterminé dans différents milieux par plusieurs équipes et les corrélations proposées sont souvent exprimées à l'aide de l'équation de STOKES-EINSTEIN. Nous avons choisi la relation suivante de [GORDON et coll.].

$$\frac{D\mu}{T} (\text{ferri}) = (0,234 + 0,0014 I) \times 10^{-15} \frac{\text{m}^2 \text{Pa}}{\text{K}} \quad (\text{IV.14})$$

qui fait intervenir la force ionique de la solution, I, exprimée ici en mole/l. Dans les conditions considérées, le coefficient de diffusion de l'ion ferricyanure est de $6,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Le dosage de l'hexanocyanoferrate (III) de potassium s'effectue par ampérométrie sur une électrode à disque tournant en platine, en milieu tampon ammoniacal à l'aide d'une solution de sulfate de cobalt de titre connu [HORNU] : cette méthode conduit à une valeur de la concentration avec une précision de 1%.

IV.4.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les valeurs du coefficient de transfert de matière à l'électrode, mesurés dans chacun des deux réacteurs électrochimiques, sont reportés en fonction de la vitesse de rotation N en figure IV.4 en échelle logarithmique.

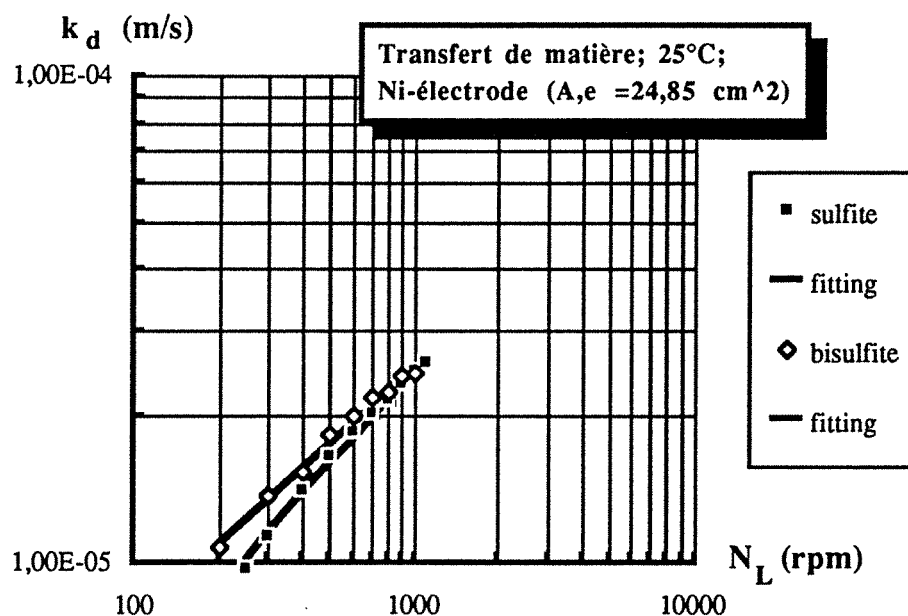


Figure IV.4 Variation du coefficient du transfert en fonction de la vitesse d'agitation. Réduction de l'ion hexacyanoferrate (III) sur une électrode en nickel.

Les valeurs expérimentales du coefficient de transfert de matière peuvent être exprimées par une loi puissance de la vitesse d'agitation :

$$k_d = 2,8 \times 10^{-7} N_L^{0,65} \text{ (m/s) (réacteur d'oxydation de sulfite)} \quad (\text{IV.15})$$

$$k_d = 6,9 \times 10^{-7} N_L^{0,52} \text{ (m/s) (réacteur d'oxydation de bisulfite)} \quad (\text{IV.16})$$

Comme le montre la Figure IV.4, les coefficients de transfert de matière à l'électrode sont relativement voisins d'un réacteur à l'autre. On notera cependant que l'exposant de la relation (IV.15) est sensiblement supérieur à celui de la relation (IV.16) et ainsi, l'écoulement du fluide semble être plus turbulent dans le réacteur non compartimenté, prévu pour l'oxydation des sulfite de sodium, que dans le réacteur muni d'une membrane.

IV.4.3 APPLICATION A L'ION SULFITE

Les relations (IV.15) et (IV.16), établies pour la réduction du ferricyanure en milieu alcalin, peuvent être appliquées au phénomène de transfert de matière de l'ion sulfite ou bisulfite en solution dans le milieu sulfate de sodium, en tenant compte des valeurs différentes de v et D pour les deux systèmes étudiés. Nous nous limiterons au cas de l'ion sulfite en solution dans un milieu sulfate de sodium, car le coefficient de diffusion de l'ion bisulfite n'a pu être parfaitement déterminé de manière théorique et expérimentale. De nombreux travaux relatifs à l'étude du transfert de matière ou de chaleur dans une cuve agitée [PICKETT] et [MAN et coll.] montrent que le transfert à la paroi peut être décrit par une relation liant les nombres de REYNOLDS et de SHERWOOD, définis selon les caractéristiques de ce réacteur en utilisant une dimension caractéristique. Lorsqu'il s'agit de valeurs locales, la dimension caractéristique est en général la coordonnée à l'électrode; lorsqu'il s'agit de valeurs globales moyennes, cette dimension caractéristique est la longueur ou le diamètre.

$$Re = \frac{ND^2_{turb.}}{v} \quad (IV.17)$$

$$et \quad Sh = \frac{k_d L}{D} \quad (IV.18)$$

L'analyse adimensionnelle permet d'écrire, dans le cas du transfert de matière entre une plaque fixe et un fluide, une relation de la forme :

$$Sh = f(Re, Sc, \text{paramètres géométriques}) \quad (IV.19)$$

Il est couramment admis que le nombre de Schmidt, défini par la relation :

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (IV.20)$$

intervient à la puissance (-1/3) dans une relation adimensionnelle de transfert de matière. Le produit $ShSc^{-1/3}$ apparaît alors dépendre des conditions hydrodynamiques selon une relation de type (IV.19). Les coefficients de transfert de matière peuvent être exprimés en fonction de la vitesse d'agitation, N , pour chacun des deux systèmes ferri/ferro et sulfite/sulfate de sodium. Ici les indices **fer.** et **sul.** sont relatifs aux deux systèmes mentionnés ci-dessus.

$$k_{d,fer.} = \text{const.}_{fer.} N^\beta \quad (\text{IV.21})$$

$$k_{d,sul.} = \text{const.}_{sul.} N^\beta \quad (\text{IV.22})$$

$$\text{ShSc}^{-1/3} = \text{const.} \text{Re}^\beta \quad (\text{IV.23})$$

Cette équation mène aux relations suivantes:

$$\frac{k_{d,fer.} L}{D_{fer.}} \left[\frac{D_{fer.}}{v_{fer.}} \right]^{1/3} = \text{const.} \text{Re}^\beta = \text{const.} \left[\frac{N D_{turb.}^2}{v_{fer.}} \right]^\beta \quad (\text{IV.24})$$

$$\frac{k_{d,sul.} L}{D_{sul.}} \left[\frac{D_{sul.}}{v_{sul.}} \right]^{1/3} = \text{const.} \text{Re}^\beta = \text{const.} \left[\frac{N D_{turb.}^2}{v_{sul.}} \right]^\beta \quad (\text{IV.25})$$

En divisant les deux termes membre à membre, nous pouvons donc exprimer le coefficient de transfert de matière relatif à l'espèce électroactive, pour une valeur donnée de la vitesse de rotation N :

$$k_{d,sul.} = k_{d,fer.} \left[\frac{D_{sul.}}{D_{fer.}} \right]^{2/3} \left[\frac{v_{sul.}}{v_{fer.}} \right]^{1/3-\beta} \quad (\text{IV.25.a})$$

où β est l'exposant de la vitesse d'agitation dans l'expression de k_d ; dans le cas présent, β vaut 0,65, comme l'indique la relation (IV.15).

La viscosité cinématique d'une solution aqueuse de sulfite et sulfate de sodium (0,5 M) a été mesurée en fonction de la concentration en sulfite; de plus, la variation du coefficient de diffusion de cet ion avec la concentration a été étudiée dans le chapitre précédent. Les valeurs des deux paramètres physicochimiques, v et D , obtenues ont été exprimées à l'aide des relations numériques suivantes :

$$v_{sul.} = (1,038 + 0,37 \times 10^{-3} [\text{SO}_3^{2-}]) 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{IV.26})$$

$$D_{sul.} = (7,6 - 0,9 \times 10^{-3} [\text{SO}_3^{2-}]) 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{IV.27})$$

où $[\text{SO}_3^{2-}]$ est exprimée en mol m^{-3} .

Les relations (IV.26) et (IV.27) montrent que les propriétés physicochimiques de la solution vont varier au cours de l'oxydation discontinue des ions sulfite. Ainsi, le coefficient de transfert de matière de l'ion sulfite, établi par la relation (IV.25), subira une évolution au cours du temps d'électrolyse. Des calculs préliminaires ont été faits pour estimer l'importance de cette variation; pour l'exemple d'une concentration initiale de 0,05 M, on montre que la variation maximale du coefficient de transfert de matière est de l'ordre de 2,14 %. Dans un souci de

simplification, nous avons donc utilisé des valeurs moyennes pour la diffusivité et pour le coefficient k_d lors de l'application du modèle .

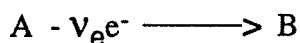
Par ailleurs, le dégagement gazeux (O_2 , CO ou CO_2) est visible aux potentiels les plus élevés et entraîne une accélération du transport de matière à l'électrode [JANSSEN et HOOGLAND]. Cependant, nous n'avons pas pu utiliser les résultats de la littérature relative à ce phénomène à cause de la géométrie particulière du réacteur; ce phénomène, qui est d'une grande importance dans le cas d'un écoulement laminaire, n'a pas été considéré dans le modèle.

IV.5 ANALYSE D'UN REACTEUR ELECTROCHIMIQUE FERME PARFAITEMENT AGITE

IV.5.1 GENERALITES ET EQUATIONS PRINCIPALES

Cette partie a trait à l'établissement d'un modèle simple décrivant la transformation électrochimique de soufre tétravalent en sulfate dans un réacteur discontinu. De manière générale, le réacteur est caractérisé par une composition et un état instantané du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout le volume du réacteur, sauf au voisinage des électrodes où les réactions électrochimiques induisent des gradients de concentration importants, si les densités de courant sont élevées. Le modèle, très simple en son principe, repose sur les hypothèses suivantes:

- (i) l'oxydation est isotherme et menée à volume constant;
- (ii) les profils de concentration sont décrits par le modèle du film de NERNST;
- (iii) compte tenu de l'agitation de l'électrolyte et de la géométrie du système, la densité de courant est uniforme à la surface de l'électrode;
- (iv) la conversion est menée de manière potentiostatique, c'est à dire pour une valeur fixe du potentiel d'électrode par rapport à la référence. La variation du courant de cellule, I , avec le temps, conséquence du changement de composition de la solution, est suivie en continu.
- (v) Nous considérons que la réaction d'oxydation est unique :



Les deux hypothèses (iv) et (v) sont étroitement liées, puisque le choix du potentiel E revient à agir sur la sélectivité du procédé lorsque plusieurs réactions ont lieu simultanément sur une plage de potentiel donné, et que la formation de dithionate semble être d'une importance mineure.

L'avancement de la réaction globale pourra donc être défini par le taux de conversion du réactif.

Bilans de matière dans un réacteur discontinu

Dans le cas d'un réacteur électrochimique discontinu mettant en oeuvre la conversion du réactif A (SO_3^{2-} ou HSO_3^-) avec un rendement faradique, Φ^e , le bilan de matière sur ce constituant ne fait intervenir que les termes d'accumulation et de conversion :

$$\frac{dn_A}{dt} + \frac{I}{v_e F} \Phi^e = 0 \quad (\text{IV.28})$$

L'hypothèse du modèle relative à la sélectivité de la réaction, (v), entraîne une valeur du rendement faradique égale à l'unité. Le courant total mesuré pendant l'opération discontinue, I , est une fonction de la concentration de l'espèce électroactive. Considérons le cas général d'un contrôle mixte à l'électrode pour lequel le profil de concentration de l'espèce A entre le sein du liquide ($C_{A\infty}$) et à l'électrode (C_{Ae}) est dépendant des cinétiques de transfert et de réaction à l'électrode: la densité de courant, i , s'écrit:

$$i = v_e F k_d (C_{A\infty} - C_{Ae}) \quad (\text{IV.29})$$

ce qui permet d'exprimer la concentration de A à l'électrode en fonction de i :

$$C_{Ae} = C_{A\infty} - \frac{i}{v_e F k_d} \quad (\text{IV.29.a})$$

De plus, la concentration dans le sein de la solution est reliée à la densité de courant limite par:

$$C_{A\infty} = \frac{i_L}{v_e F k_d} \quad (\text{IV.30})$$

Les relations (IV.29.a) et (IV.30) permettent d'écrire le rapport des concentrations à l'électrode et au sein de la solution en fonction des densités de courant i et i_L :

$$\frac{C_{Ae}}{C_{A\infty}} = \frac{(-i+i_L)v_e F k_d}{v_e F k_d i_L} = \frac{i_L - i}{i_L} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (\text{IV.31})$$

Selon [BANCROFT], l'oxydation électrochimique de sulfite ou d'hydrogénosulfite est une réaction **irréversible**, et nous n'avons ainsi considéré que le terme de réaction directe dans l'expression de la densité de courant de BUTLER-VOLMER:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_{Ae}}{C_{A\infty}} \exp\left(\alpha \frac{v_e F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (\text{IV.32})$$

La densité de courant i_0 est une fonction de la concentration de l'espèce électroactive A, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III dans lequel l'équation suivante avait été postulée:

$$i_0 = i_{00} [\text{SO}_3^{2-}]^n \quad (\text{IV.33})$$

Les expressions numériques de la densité d'échange obtenues à partir des courbes expérimentales i - E ont été utilisées dans l'application du modèle à la conversion du sulfite. D'autre part, les équations (IV.31) et (IV.32) mènent à:

$$i = i_0 \left\{ \frac{i_L - i}{i_L} \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right\} \quad (\text{IV.34})$$

ou encore

$$i = \frac{i_0 i_L \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)}{i_0 + i_L \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)} \quad (\text{IV.34.a})$$

Ces termes peuvent être regroupés avec le bilan de matière différentiel (IV.28) en définissant $C_A = n_A/V_L$, comme la concentration molaire exprimée par rapport au volume V_L du mélange liquide réactionnel, et $a'_e = A_e/V_L$, comme l'aire spécifique d'électrode; les relations précédentes conduisent à une **équation différentielle du premier ordre**.

$$V_L \frac{dC_{A\infty}}{dt} + \frac{A_e \Phi^e}{v_e \mathcal{F}} \frac{i_L i_0 \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)}{i_L + i_0 \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)} = 0 \quad (\text{IV.35})$$

$$\frac{dC_{A\infty}}{dt} = - \frac{a'_e \Phi^e}{v_e \mathcal{F}} \frac{i_L i_0 \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)}{i_L + i_0 \exp\left(\alpha \frac{v_e \mathcal{F}}{RT} \eta\right)} \quad (\text{IV.35.a})$$

L'équation (IV.35.a) fait intervenir le temps et la surtension, η , qui dépend des conditions de fonctionnement du réacteur (pH, concentration, potentiel...). Après calcul de cette surtension, que nous présentons dans le paragraphe suivant, l'intégration de la relation (IV.35.a) au moyen d'une méthode numérique de RUNGE-KUTTA, par exemple, conduit à la variation transitoire de la concentration de l'espèce électro-active dans le liquide. Théorie et expérience seront ainsi confrontées par la comparaison des valeurs des concentrations en soufre tétravalent et des densités de courant.

IV.5.2 CALCUL DE LA SURTENSION

Comme dans l'étude de la cinétique électrochimique (Chap. III), la valeur de la surtension η a été déduite du potentiel mesuré, en retranchant le terme de chute ohmique, entre la plaque en graphite et l'électrode de référence, et le potentiel d'équilibre qui est fonction du pH et de la concentration de l'espèce électroactive:

$$E = E_0 + RI + \eta \quad (\text{IV.36})$$

La chute ohmique réelle, RI , dépend du courant de cellule, de la conductivité de la solution et de la géométrie de l'électrode dans le réacteur étudié. Ce terme a été estimé en ne prenant en compte que la distribution primaire de courant dans le réacteur particulier, à l'aide des valeurs de la conductivité de la solution électrolytique considérée.

Chute ohmique dans le réacteur. Distribution de courant

De manière générale, la tension aux bornes d'une cellule peut être écrite sous la forme générale:

$$U_{\text{cel.}} = E_a - E_c + U_{\text{ohm}} \quad (\text{IV.37})$$

$$U_{\text{cel.}} = E_{0,a} - E_{0,c} + \eta_a + |\eta_c| + U_{\text{ohm}} \quad (\text{IV.37.a})$$

U_{ohm} désigne la chute ohmique entre l'électrode de travail et la contre-électrode: U_{ohm} intègre la chute de potentiel dans la solution et, éventuellement, celle occasionnée par la présence du séparateur ou de la membrane dans le réacteur. Les surtensions η_a et η_c sont relatives aux processus de cinétique électrochimique (surtension d'activation) et aux gradients de concentration au voisinage de l'électrode (surtension de concentration).

Le potentiel d'électrode et la densité de courant sont étroitement liés par les expressions des surtensions, des potentiels d'équilibre et de la chute ohmique et il est très important de pouvoir connaître ou estimer les distributions de la densité de courant et du potentiel à la surface des électrodes. Plusieurs auteurs ont déjà proposé des synthèses sur ce domaine [COEURET et STORCK], [PICKETT] et [NEWMAN].

En général, on distingue **trois types** de distributions:

- (i) la **distribution primaire**, qui correspond à l'absence de surtension aux électrodes, de telle sorte que la solution voisine de chaque électrode est une surface équipotentielle;
- (ii) la **distribution secondaire**, qui prend en compte l'existence d'une polarisation des électrodes (surtension d'activation) mais qui néglige toute variation de concentration dans l'électrolyte;
- (iii) la **distribution tertiaire**, qui prend compte les deux contributions à la surtension.

Dans le réacteur d'oxydation de sulfite de sodium, l'électrode de travail était placée dans une position excentrique (voir figure IV.5) par rapport à la contre-électrode et nous avons établi l'expression du courant total en ne prenant en considération que la distribution primaire par application d'une analogie de la conduction thermique entre deux tubes excentriques de longueur infinie. L'analyse présentée doit, bien évidemment, être considérée comme une première approximation, puisque son sens physique est limité par deux phénomènes:

- (i) les parties supérieures et inférieures des électrodes induisent des effets de bord qui modifient la distribution de courant;
- (ii) En raison des valeurs élevées de la surtension, seule une distribution tertiaire, qui prend en compte les deux termes de surtension, aurait dû être considérée. En outre, à cause de la cinétique électrochimique relativement lente, du contrôle mixte des phénomènes diffusionnels à l'électrode ainsi que de la présence d'un dégagement gazeux à l'électrode (à partir d'un certain potentiel), la distribution réelle est probablement plus uniforme que la distribution primaire. Cependant, la complexité des phénomènes physiques dans le réacteur particulier nous a conduit à opter pour une approche très simplifiée qui fournira une approximation de la distribution de courant dans le réacteur.

Utilisons l'analogie du transfert de la chaleur. Il est possible d'exprimer le flux de chaleur entre une surface isotherme A_1 vers une autre surface isotherme A_2 , portée à une autre température et d'un arrangement géométrique quelconque, par la relation:

$$Q' = -\lambda \iint_{A_1} \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_1 dA_1 = \lambda \iint_{A_2} \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_2 dA_2 \quad (\text{IV.38})$$

où n est la direction normale à la surface A_i . En pratique, on introduit un facteur de forme S comme étant défini selon :

$$S = \frac{1}{T_2 - T_1} \iint_{A_1} \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_1 dA_1 = -\frac{1}{T_2 - T_1} \iint_{A_2} \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_2 dA_2 \quad (\text{IV.39})$$

et ainsi,

$$Q' = \lambda S (T_1 - T_2) \quad (\text{IV.38.a})$$

S a la dimension d'une longueur; définissons un facteur de forme adimensionnel sur la base d'une longueur caractéristique l ou r :

$$\frac{S}{l} = S_l \quad \text{ou} \quad \frac{S}{r} = S_r$$

et donc pour le flux de chaleur par unité de longueur,

$$Q'_1 = \lambda S_1 (T_1 - T_2) \quad (\text{IV.38.b})$$

Les facteurs de forme correspondant à des arrangements géométriques classiques ont déjà été calculés et sont rassemblés dans des handbooks ou ouvrages de synthèse tel que [VDI-WÄRMEATLAS]. En assimilant les deux électrodes à deux cylindres excentriques de longueur infinie, on obtient le facteur de forme adimensionnel suivant :

$$S_1 = \frac{2\pi}{\operatorname{arcosh} \frac{r_1^2 + r_2^2 - e^2}{2r_1 r_2}} \quad (\text{IV.40})$$

Supposons à présent que la longueur de l'électrode, L , est nettement plus grande que son rayon équivalent r_1 : la relation précédente, associée à une analogie, permet d'exprimer le courant global I sur la base d'une distribution primaire :

$$I = \frac{\kappa \Delta U_{\text{cel.}} 2\pi L}{\operatorname{arcosh} \frac{r_1^2 + r_2^2 - e^2}{2r_1 r_2}} \quad (\text{IV.41})$$

où ΔU_c est le potentiel de la cellule électrique.

$$\Delta U_{\text{cel.}} = \Delta E_{\text{we/ref.}} + \Delta E_{\text{ce/ref.}} \quad (\text{IV.42})$$

Le mode potentiostatique considéré dans ce travail consiste à imposer E , égal à la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, $\Delta E_{\text{we/ref.}}$; la valeur $\Delta E_{\text{ce/ref.}}$ a été mesurée lors de nos essais expérimentaux et sa valeur a été prise en compte dans nos calculs. Le rayon r_1 a été déterminé par un calcul basé sur une analogie de l'aire de l'électrode de forme rectangulaire (plaque en graphite) et de l'aire équivalente d'une électrode de forme cylindrique. La longueur L , le rayon r_2 , rayon de la contre-électrode, et la distance entre les deux axes, e , ont été pris à partir de la configuration expérimentale, comme le montre la figure IV.5.

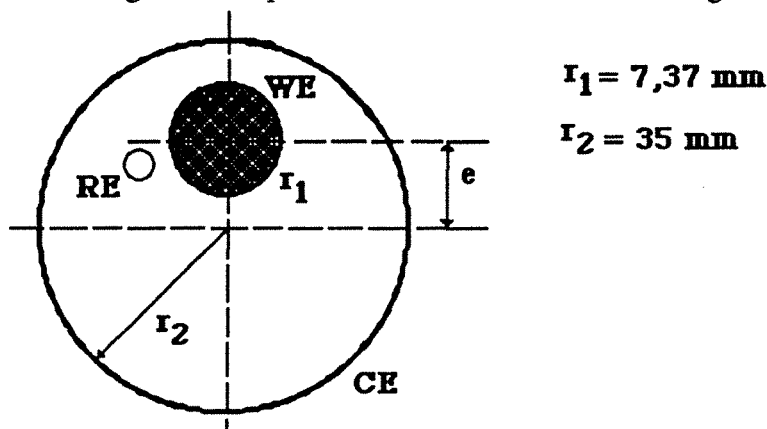


Figure IV.5 Vue schématique de la disposition des électrodes du montage classique pour la détermination de la distribution primaire.

IV.5.3 CHARGES ELECTRIQUES, CONVERSION ET RENDEMENTS

Charges électriques:

La transformation anodique est de type $A \longrightarrow P + \nu_e e^-$. La loi de FARADAY établit que la production de n_p moles de produit-clé P nécessite le passage de ν_e moles d'électrons, représentant une quantité d'électricité $Q = \nu_e N_A e_0 = \nu_e F$ (Coulomb ou A.s). Donc, dans l'hypothèse d'un rendement en courant égal à l'unité, la quantité d'électricité requise pour la disparition de Δn_A moles du produit A est égale à $Q_A = \Delta n_A \nu_e F$. La charge électrique pour convertir les n moles de SO_3^{2-} ou HSO_3^- initiales, que l'on appellera charge maximale Q_{max} dans la suite du texte, est donc :

$$Q_{max.} = C_A(t=0) \nu_e F V_1 \quad (IV.43)$$

Par ailleurs, la charge électrique effectivement consommée par l'ensemble des réactions anodiques, $Q_{tot.}$, est égale à l'aire sous la courbe représentative de la fonction $i = f(t)$. L'intégrale, conduisant à la valeur de $Q_{tot.}$, a été approximée par la somme discrète des charges électriques Q_j consommées entre les temps t_{j-1} et t_j après linéarisation de la courbe par portion, comme le montre la figure (IV.6):

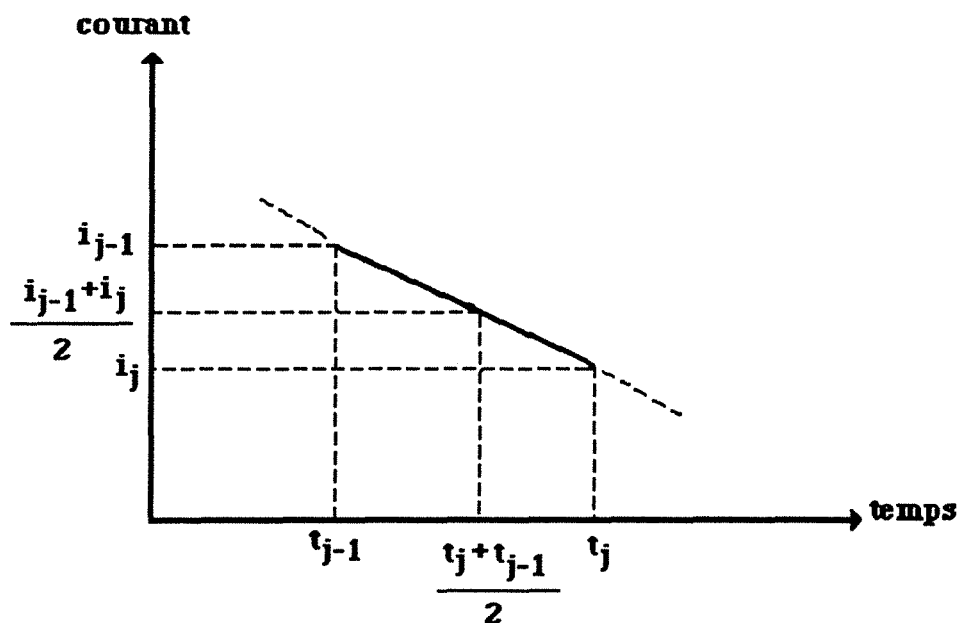


Figure IV.6: Vue schématique de la méthode de linéarisation pour déduire la quantité d'électricité consommée dans le réacteur pour l'oxydation de sulfite ou hydrogénosulfites.

$$Q_j = \int_{t_{j-1}}^{t_j} Idt = (t_j - t_{j-1}) \frac{(I_{j-1} + I_j)}{2} \quad (IV.44)$$

$$Q_{\text{tot.}} = \sum_{j=1}^N Q_j \quad (\text{IV.45})$$

Le taux de conversion

Le taux de conversion, X, peut être défini de manière générale par l'expression :

$$X = \frac{\text{"Nombre de moles consommées par voie électrochimique"}}{\text{"Nombre de moles consommables par voie électrochimique"}}$$

et le facteur de conversion X_A (compris entre 0 et 1) pour le composant A est égal à :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{IV.46})$$

si n_{A0} et n_A désignent respectivement les quantités molaires de A présentes initialement et à t.

Détermination d'un rendement faradique

Le rendement en courant ou faradique de formation du produit P est une donnée électrochimique, définie par la relation:

$$\Phi^e = \frac{\text{"Charge minimale nécessaire pour produire } n_p \text{ moles de produit-clé P"}}{\text{"Charge effectivement utilisée"}}$$

$$\Phi^e = \frac{n_p v_e \mathcal{F}}{Q_{\text{tot.}}} \quad (\text{IV.47}) \quad \text{avec } Q_{\text{tot.}} = \int_0^t I dt \quad (\text{IV.48})$$

On peut également définir le rendement en courant de consommation du soufre tétravalent par:

$$\Phi^e = \frac{[n_{A0} - n_A] v_e \mathcal{F}}{Q_{\text{tot.}}} \quad (\text{IV.49})$$

$$\Phi^e = \frac{Q_A}{Q_{\text{tot.}}} = \frac{\Delta n_A v_e \mathcal{F}}{Q_{\text{tot.}}} = \frac{Q_{\text{max.}}}{Q_{\text{tot.}}} \left(\frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \right) \quad (\text{IV.49.a})$$

ce qui peut également être exprimé en fonction du taux de conversion X_A :

$$\Phi^e = \frac{Q_{\text{max.}}}{Q_{\text{tot.}}} X_A \quad (\text{IV.49.b})$$

Prise en compte de la méthode d'échantillonnage

Les calculs qui précèdent reposent sur l'hypothèse implicite suivante: les échantillons prélevés ne modifient, ni la composition, ni le volume de la solution électrolytique. Dans le cas présent, cette hypothèse ne peut être faite et les expressions générales présentées doivent être modifiées.

Dans le cas présent de l'oxydation de sulfite ou de bisulfite, le volume de la solution électrolytique, V_1 , était de 450 cm^3 . Pour tous les essais, nous avons pris des échantillons chaque 60 minutes d'un volume $V_{\text{éch}}$, égal à 5 cm^3 ; après le prélèvement, on ajoute 5 cm^3 d'électrolyte support (0,5 M) de manière à conserver le volume constant, condition nécessaire pour l'exploitation des résultats (cf paragraphe IV.5.1). Le volume relativement important de l'échantillon permet d'effectuer deux dosages de soufre tétravalent et apporte donc une meilleure précision sur la composition de la solution au temps t . Cependant, cette méthode de suivi de concentration entraîne une certaine dilution dont les effets doivent être quantifiés et pris en compte dans les calculs de charges minimales, de conversion et de rendement en courant.

Définissons un cycle comme la séquence suivante: 60 minutes de réaction électrochimique dans le réacteur discontinu, un prélèvement de 5 cm^3 de solution et l'ajout du même volume de solution d'électrolyte support. Pour le cycle j , on peut définir deux concentrations en soufre tétravalent:

$C_{A,j,\text{in}}$ = concentration initiale de l'espèce A d'un cycle "j", c'est-à-dire au temps $60(j-1)$ min.

$C_{A,j,\text{fin}}$ = concentration finale de l'espèce A d'un cycle "j", c'est-à-dire au temps $60j$ minutes, avant prélèvement et ajout.

Cette procédure entraîne une discontinuité dans la suite des valeurs des concentrations et la concentration $C_{A,j,\text{fin}}$ sera différente de $C_{A,j+1,\text{in}}$.

Une certaine quantité de sulfite ou hydrogénosulfite a été prélevée du réacteur lors de l'échantillonnage et ne pourra donc pas être convertie électrochimiquement. A l'issue de N cycles, la quantité molaire, n_{rA} , de A aura été prélevée:

$$n_{rA} = V_{\text{éch}} \cdot C_{A,1,\text{fin}} + V_{\text{éch}} \cdot C_{A,2,\text{fin}} + \dots + V_{\text{éch}} \cdot C_{A,N,\text{fin}} = V_{\text{éch}} \cdot \sum_{j=1}^{j=N} C_{A,j,\text{fin}} \quad (\text{IV.50})$$

(i) la quantité d'électricité maximale pour convertir les n moles de sulfite ou bisulfite initiales est donnée par la relation (IV.43) ($Q_{\text{max}} = C_A(t=0) V_e F V_1$). En tenant compte d'un effet de dilution, il faut maintenant définir cette quantité maximale sur la base de ce qui est convertible par électrochimie, c'est-à-dire la différence du nombre de moles initialement introduites dans le réacteur et prélevées, n_{rA} :

$$Q_{\max.} = V_e \mathcal{F} \left[V_1 C_A(t=0) - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=N} C_{A,j,\text{fin.}} \right] \quad (\text{IV.51})$$

si le nombre N de cycles est nécessaire pour la disparition totale de soufre tétravalent. En réalité, la quantité de sulfite ou de bisulfite présent en solution ne peut être rendue rigoureusement nulle: en pratique, N est défini comme le nombre de cycles permettant d'atteindre une concentration en A suffisamment faible, de l'ordre de 0,01 $C_A(t=0)$, par exemple.

(ii) Taux de conversion

Le taux de conversion dont nous avons déjà parlé plus haut, fait intervenir le nombre de moles de produit de départ A qu'il faudra convertir électrochimiquement. Au temps t, correspondant au cycle "k" (avec la relation t, en minutes, = 60 k), le nombre de moles de A à oxyder est égale à :

$$V_1 C_A(t=0) - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=k} C_{A,j,\text{fin.}} \quad (\text{IV.52})$$

De plus, le nombre de moles restant dans le réacteur est égal au produit ($V_1 C_{A,k,\text{fin.}}$). L'expression rigoureuse du taux de conversion au temps t (=60k) est égal à :

$$X_A(t) = \frac{V_1 \left[C_A(t=0) - C_{A,k,\text{fin.}}(t) \right] - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=k} C_{A,j,\text{fin.}}}{V_1 C_A(t=0) - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=k} C_{A,j,\text{fin.}}} \quad (\text{IV.53})$$

(iii) Rendement faradique

Le rendement en courant, ou rendement faradique, est calculé à partir de la relation (IV.49.b) en utilisant les expressions rigoureuses de la charge maximale et du taux de conversion. Ainsi, le rendement global au temps t, c'est à dire après le cycle k, sera calculé à l'aide de la relation:

$$\Phi^e(t) = \frac{V_1 \left[C_A(t=0) - C_{A,i,\text{fin.}}(t) \right] - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=k} C_{A,j,\text{fin.}}}{V_1 C_A(t=0) - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^{j=k} C_{A,j,\text{fin.}}} \times \frac{V_e \mathcal{F} \left[V_1 C_A(t=0) - V_{\text{éch.}} \sum_{j=1}^N C_{A,j,\text{fin.}} \right]}{\sum_{j=1}^N Q_j} \quad (\text{IV.54})$$

IV.6. OXYDATION PREPARATIVE DE SULFITE ET DE BISULFITE

Les performances d'oxydation des ions sulfite et bisulfite dans les réacteurs électrochimiques décrits plus haut peuvent être décrites en termes de vitesse de disparition de soufre tétravalent et de rendement en courant de cette disparition. Ces performances dépendent d'un certain nombre de paramètres opératoires dont les principaux sont le potentiel appliqué et le matériau d'électrode. De plus, d'autres facteurs tels que l'"histoire" de l'électrode ou la concentration initiale de soufre tétravalent peuvent avoir une influence sur l'oxydation de ces espèces.

Bien que mises en oeuvre dans des réacteurs différents, les oxydations des ions ont été abordées de manière tout à fait comparable, et les résultats obtenus seront décrits simultanément. De plus, le modèle présenté précédemment sera appliqué au cas de l'oxydation de sulfite de sodium.

IV.6.1 INFLUENCE DE L'"HISTOIRE" DE L'ELECTRODE

Plusieurs essais menés avec des électrodes neuves ou ayant déjà été utilisées pour l'oxydation ont conduit à des vitesses d'oxydation différentes. Ce phénomène, d'une importance mineure dans le cas de sulfite de sodium, n'a pu être négligé pour l'oxydation de bisulfite. De manière plus formelle, la figure (IV.7) montre l'importance de l'"histoire" de l'électrode: après activation à un potentiel de 1,8V/sce, correspondant à un dégagement substantiel d'oxygène, le taux de conversion est supérieur à celui observé sans activation préalable de l'électrode. Ce phénomène est probablement dû à des processus d'oxydation par voie chimique à la surface de l'électrode "activée", c'est à dire chargée électriquement (de manière capacitive) ou recouverte de substances oxydantes actives. De manière globale et macroscopique, nous qualifierons de chimique la part du taux de conversion due au prétraitement. L'augmentation du taux de conversion reste sensiblement constant et de l'ordre de quelques pourcents pendant une grande partie de l'opération discontinue, ce qui montre que le prétraitement est particulièrement important au début de l'opération: après la consommation des substances oxydantes, ou de la charge stockée, pendant les premiers instants, l'électrode "revient" à un état comparable à celui qu'elle aurait sans activation préalable, d'où des allures parallèles des deux courbes.

Dans le cas de bisulfite, les électrodes feront l'objet d'une polarisation préalable et les valeurs du taux de conversion électrochimique seront corrigées de la part chimique, présentée plus haut. De même, le rendement en courant sera calculé sur la base du taux de conversion corrigé.

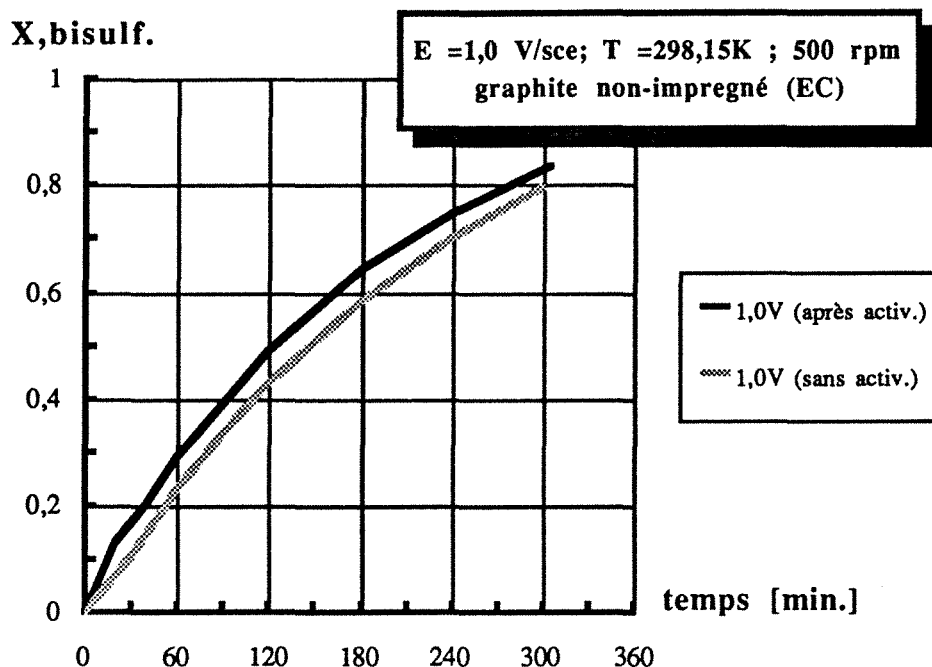


Figure IV.7 Comparaison de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps à $E = 1.0 \text{ V/sce}$: (1) sans activation de l'électrode; (2) après une activation à 1.8 V/sce pendant 1h 43 min.

IV.6.2 INFLUENCE DU POTENTIEL D'ELECTRODE

L'influence du potentiel de l'électrode de travail a été abordée pour des concentrations initiales en soufre tétravalent sensiblement constante: toutes les valeurs étaient comprises entre 0,042 et 0,050 M. De plus, l'oxydation était menée sur une électrode de type EC dans des d'état de surface relativement reproductibles, en particulier pour le bisulfite.

Sur le plan expérimental, un dégagement gazeux peut être observé à partir de $1,6 \text{ V/sce}$; l'intensité du dégagement augmente logiquement avec le potentiel d'électrode. De plus, au potentiel le plus élevé ($2,5 \text{ V/sce}$), nous avons pu observer l'éjection violente de petites particules de graphite hors de la structure de l'électrode, sous la poussée du gaz électrogénéré. Dans des conditions aussi extrêmes, l'électrode présentait au bout d'une heure une allure plus poreuse, résultant de la destruction partielle de sa structure.

Les densités de courant, ramenées sur la surface géométrique apparente de l'électrode, sont reportées graphiquement en fonction du temps en figures (IV.8.a) et (IV.8.b), dans le cas de l'oxydation de sulfite de sodium, et en figure (IV.9) pour l'oxydation d'ions bisulfite. L'ensemble des courbes fait apparaître une décroissance du courant avec le temps, phénomène lié à la consommation du soufre tétravalent.

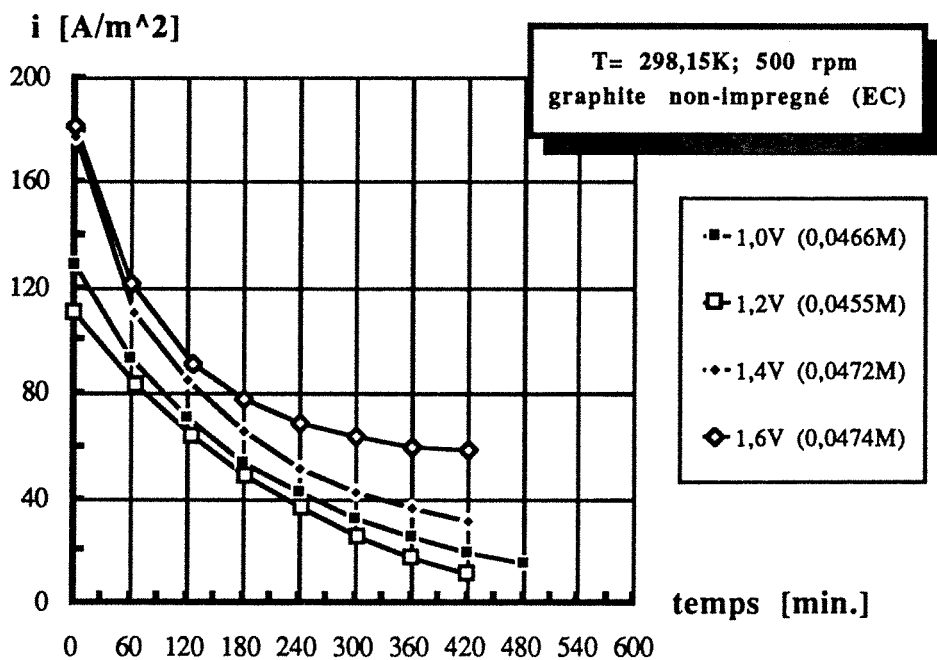


Figure IV.8.a Densités de courant mesurées pour l'oxydation de sulfite à différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Les concentrations initiales de sulfite figurent entre parenthèses. Les essais ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

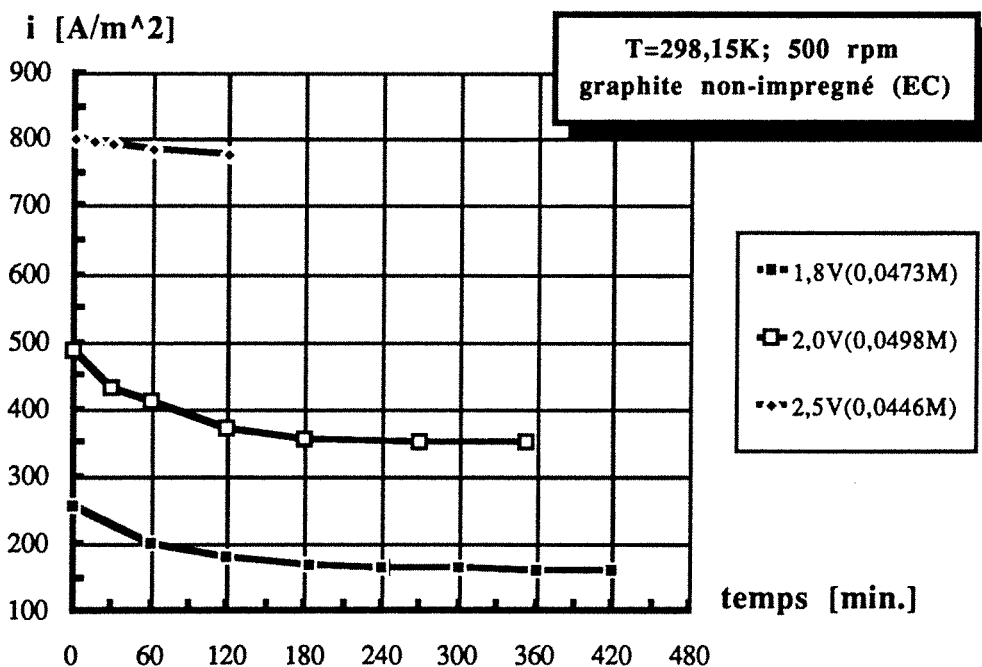


Figure IV.8.b Densités de courant mesurées pour l'oxydation de sulfite à différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Les concentrations initiales de sulfite figurent entre parenthèses. Les essais ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

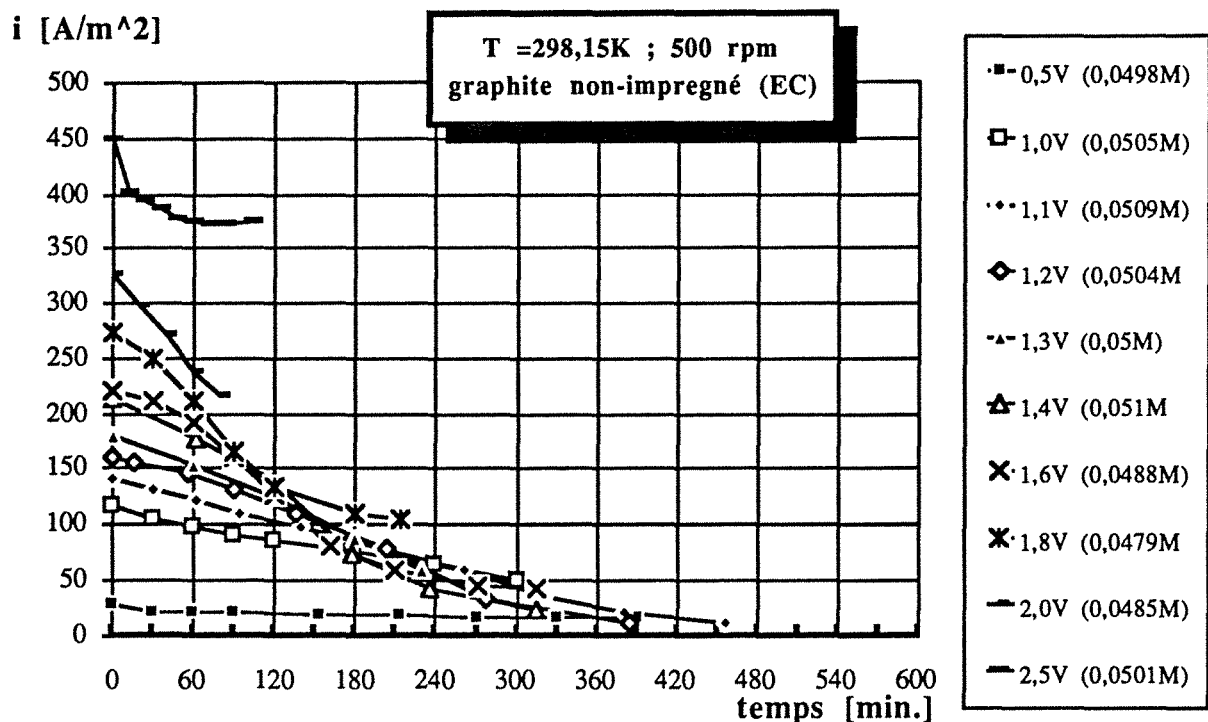


Figure IV.9 Densités de courant mesurées pour l'oxydation de bisulfite à différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Les concentrations initiales de bisulfite figurent entre parenthèses. Les essais ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,3 M.

De plus, le courant est, de manière prévisible, une fonction croissante du potentiel d'électrode et en particulier pendant les premières heures de l'oxydation. Cette influence du potentiel est due aux phénomènes suivants:

- (i) l'augmentation du potentiel se traduit par une augmentation de la densité de courant limitée par les phénomènes électrochimiques qui ne sont pas infiniment rapides;
- (ii) la présence d'un dégagement gazeux, observable dès 1,6V/sce, augmente l'intensité de la turbulence locale, d'où une possible augmentation du coefficient de transfert de matière;
- (iii) Les phénomènes d'oxydation (dégagement de dioxyde de carbone ou d'oxygène) deviennent prépondérants à des potentiels supérieurs à 1,8V/sce, et se traduisent par des courants très importants, même à la fin de l'opération discontinue.

Par ailleurs, il convient de mentionner que, pour une même valeur de potentiel de consigne E, la densité de courant relative à l'oxydation de bisulfite est sensiblement supérieure à celle observée pour l'oxydation de sulfite. Cette observation peut être le fait des conditions préliminaires différentes d'un ion à l'autre et, plus vraisemblablement de la différence de conception des réacteurs; en effet, la distance entre les électrodes de travail et de référence, du réacteur compartimenté d'oxydation de bisulfite, est inférieure à la distance correspondante dans le réacteur de verre; ceci se traduit par une chute ohmique plus faible et donc à des courants plus importants, à même valeur de potentiel imposé.

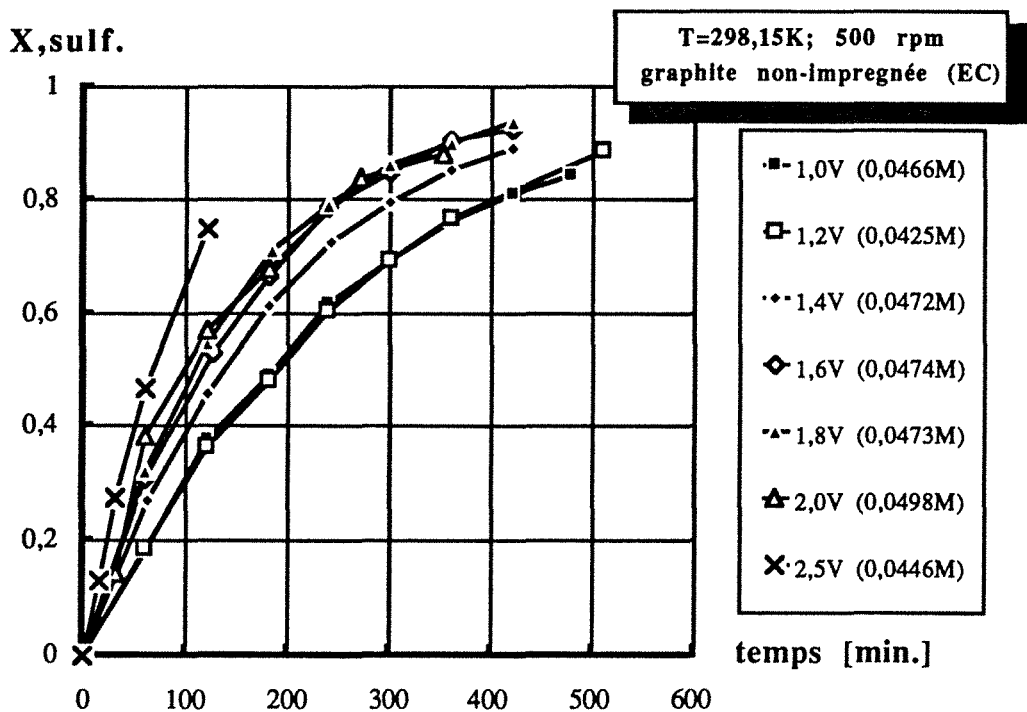


Figure IV.10 Taux de conversion de sulfite en fonction du temps d'électrolyse pour différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Les concentrations initiales de sulfite figurent entre parenthèses. Les essais ont été réalisés à 298,15K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

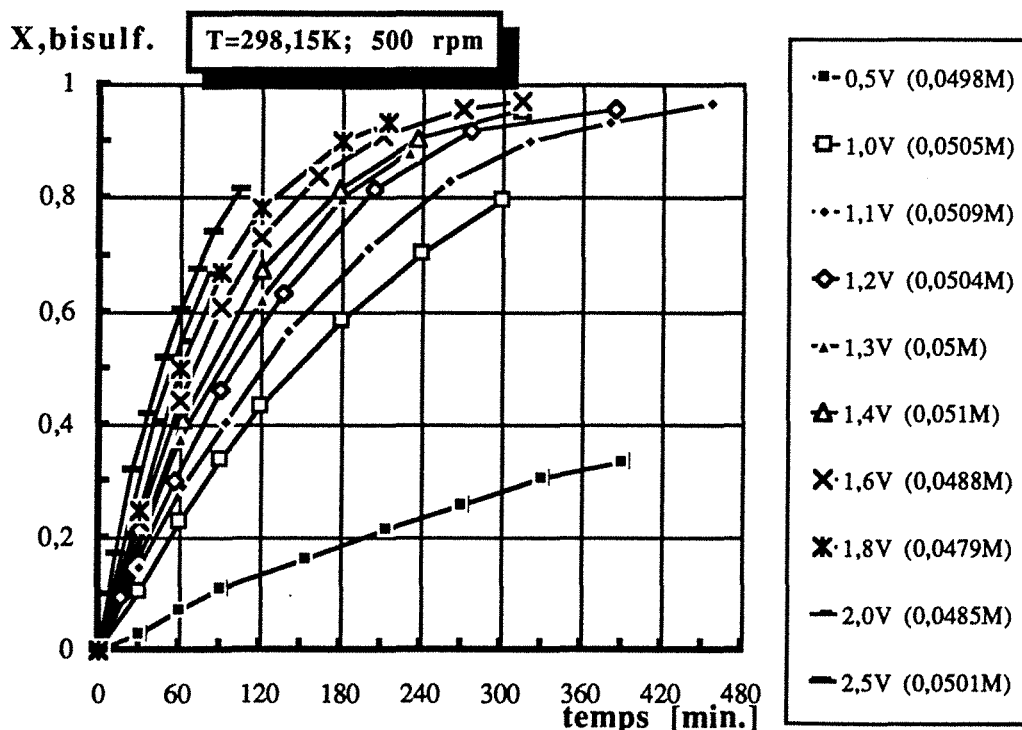


Figure IV.11 Taux de conversion de bisulfite en fonction du temps d'électrolyse pour différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Les concentrations initiales de bisulfite figurent entre parenthèses. Les essais ont été réalisés à 298,15K et en milieu Na_2SO_4 0,3 M.

Les figures (IV.10) et (IV.11) montrent la variation temporelle du taux de conversion du sulfite et de bisulfite de sodium, respectivement. Pour les deux ions, le taux de conversion de l'espèce tétravalente est une fonction croissante du potentiel d'électrode. Le tableau (IV.2) donne quelques valeurs significatives de taux de conversion mesuré après une heure:

E (V/sce)	X _{sulfite} (%)	X _{bisulfite} (%)
1,2	18,8	28,7
1,6	30,9	44,0
2,0	38,5	54,0
2,5	46,7	61,0

Tableau IV.2 Variation du taux de conversion de sulfite et de bisulfite de sodium au bout d'une heure avec le potentiel imposé.

Les chiffres reportés ci-dessus montrent que la vitesse de consommation des ions sulfite et bisulfite est augmentée par les phénomènes oxydants se produisant à de fortes valeurs de potentiel: dans ce domaine de potentiel, il apparaît clairement que la consommation de S(IV) est le fait de deux types de processus: des processus plutôt directs, que l'on peut également observer à des potentiels de l'ordre de 1V/sce, et des processus d'oxydation indirects, mettant en jeu des espèces réactives électrogénérées dont la nature n'est pas connue à ce jour. De plus, pour une même valeur de potentiel, les ions bisulfite sont consommés plus vite que les ions sulfite: ce phénomène résulte vraisemblablement des valeurs différentes de densité de courant mesurée, selon qu'il s'agisse d'ions sulfite ou d'ions bisulfite.

La figure (IV.12) reporte les variations de la conversion de sulfite avec la charge réduite, définie par le rapport (Q/Q_{max}). Les allures linéaires et de pente proche de l'unité, observables pour un potentiel inférieur ou égal à 1,6V/sce, correspondent à des rendements faradiques de consommation de sulfite voisins de 100%. Les courbes relatives à l'oxydation de sulfite menées à des potentiels plus élevées s'infléchissent, ce qui indique des rendements en courant inférieurs. Les valeurs du rendement faradique déterminées au cours de l'opération discontinue sont reportées en figures (IV.13) et (IV.14) pour les deux espèces électroactives considérées. Ces graphes précisent les observations déduites de la figure (IV.12): l'oxydation menée de manière "directe", c'est à dire à des potentiels inférieurs ou égaux à 1,4V/sce, permet l'élimination de soufre tétravalent avec des rendements en courant compris entre 85 et 100%, tout au long de la conversion. Des rendements presque aussi élevés sont observés pour des potentiels "intermédiaires", c'est à dire pour lesquels les phénomènes d'oxydation directe, ou faisant intervenir d'autres processus oxydants, ont des importances comparables, ce qui montre la grande efficacité des processus indirects. Cependant, l'augmentation trop importante du potentiel d'électrode conduit à une certaine saturation des phénomènes indirects et, en

particulier, pour le cas d'ions sulfite, les rendements en courant chutent à 40% à 2,0V/sce et à 25% environ à 2,5V/sce. Il semble que le rôle des processus indirects soit plus net pour l'oxydation de bisulfite de sodium, qui peut être converti avec des rendements en courant de l'ordre de 60% à un potentiel aussi extrême de 2,5V/sce. Le comportement différencié des deux espèces électroactives est à rapprocher de l'influence de l'état de surface de l'électrode: les observations sont tout à fait cohérentes et montrent clairement l'ion bisulfite est plus facilement oxydable que l'ion sulfite par des processus qualifiés de "chimiques" ou d'"indirects", c'est à dire mettant en jeu des espèces oxydantes réactives, générées à la surface de graphite.

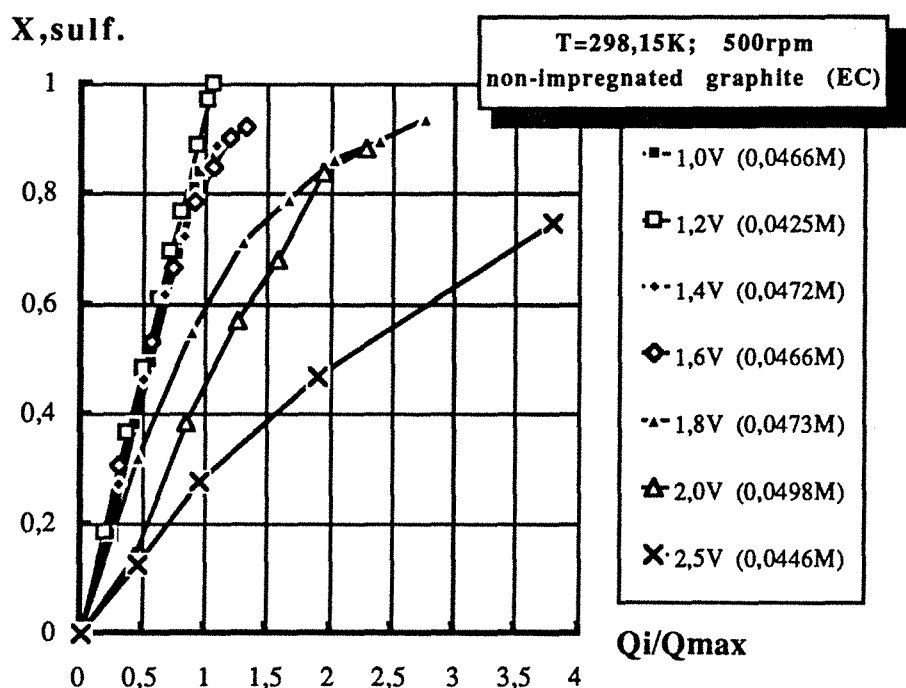


Figure IV.12 Conversion de sulfite en fonction de la charge réduite à différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

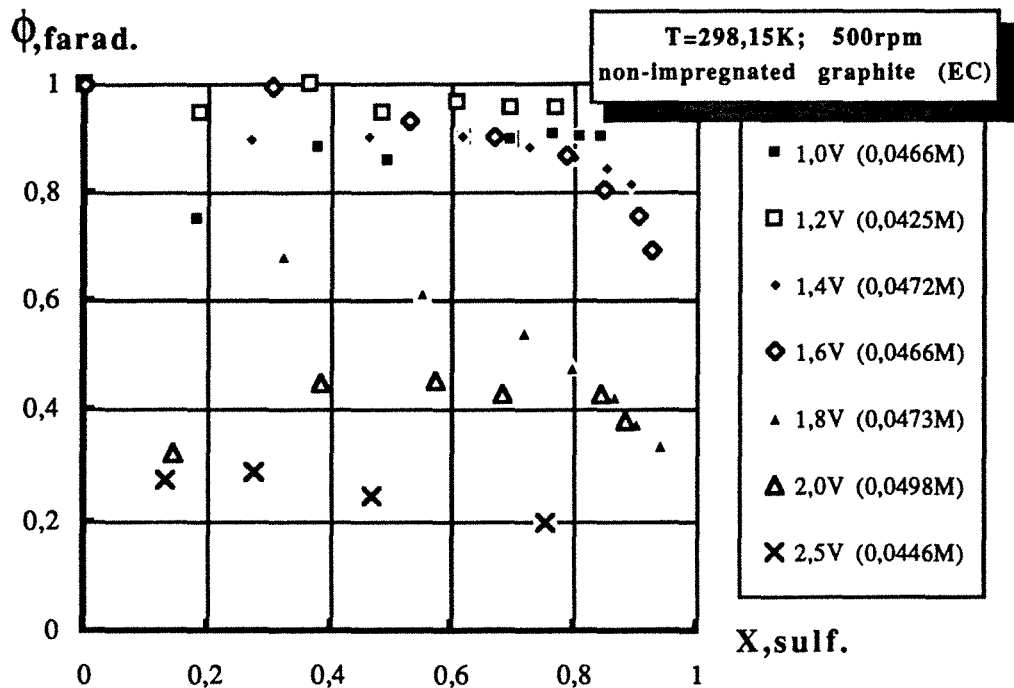


Figure IV.13 Rendement faradique en fonction de la conversion de sulfite en sulfate pour différents potentiels de travail sur une électrode en graphite (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

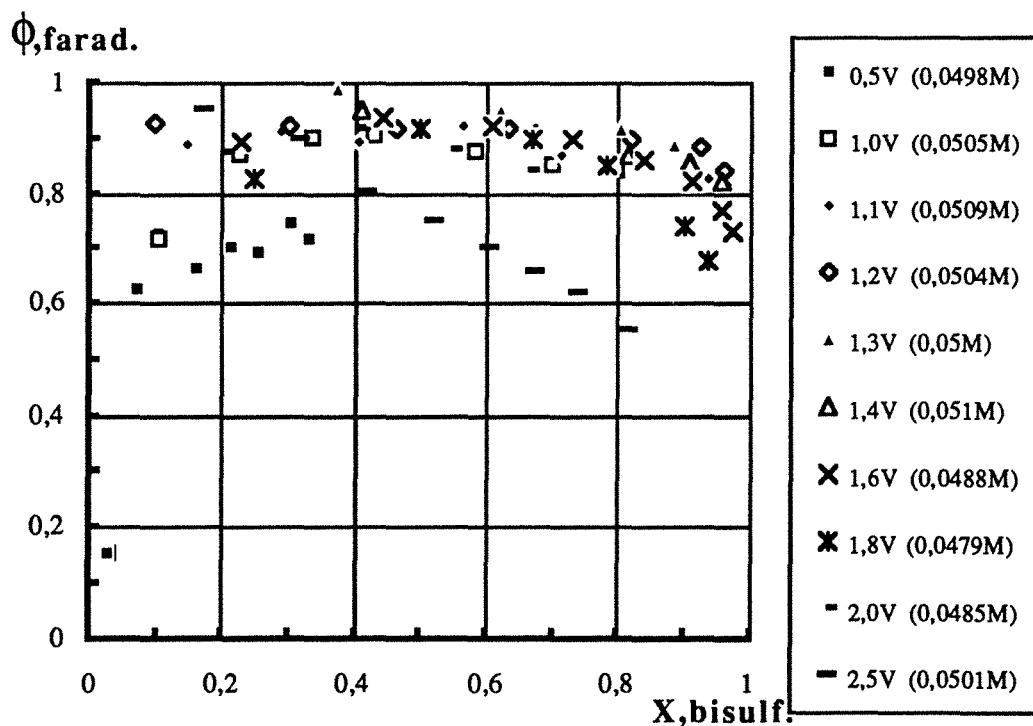


Figure IV.14 Evolution du rendement faradique, déduction faite de l'avancement de la réaction d'oxydation chimique des valeurs globales obtenues par dosage, en fonction du taux de conversion suivant les différentes valeurs de E sur une électrode en graphite (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,3 M.

IV.6.3. INFLUENCE DU MATERIAU D'ELECTRODE

Les performances des deux sortes de graphite ont été testées pour l'exemple de l'oxydation de sulfite de sodium. La comparaison présentée ici a été établie à un potentiel fixe de 1,2V/sce, c'est à dire dans des conditions où les rendements faradiques sont très élevés et où l'oxydation résulte principalement d'un processus direct. On observe en figure IV.15 que les deux types de graphite ont un comportement d'oxydation très similaire quant à la conversion de sulfite. La conversion électrochimique de sulfite est légèrement plus rapide sur une électrode de graphite naturel que sur une surface imprégnée de résine phénolique, bien qu'on aurait pu s'attendre à des tendances inverses en considérant les lois de densités de courant limitées par les processus à l'électrode, i_k . La plus grande porosité du graphite naturel offre davantage de sites actifs aux ions sulfite qui peuvent s'infiltrer dans les pores de la structure du matériau EC. Au contraire, le graphite ECK a un densité de courant d'échange supérieure à celle de EC dans la plage de concentration considérée, mais offre une plus faible surface active que le graphite naturel EC.

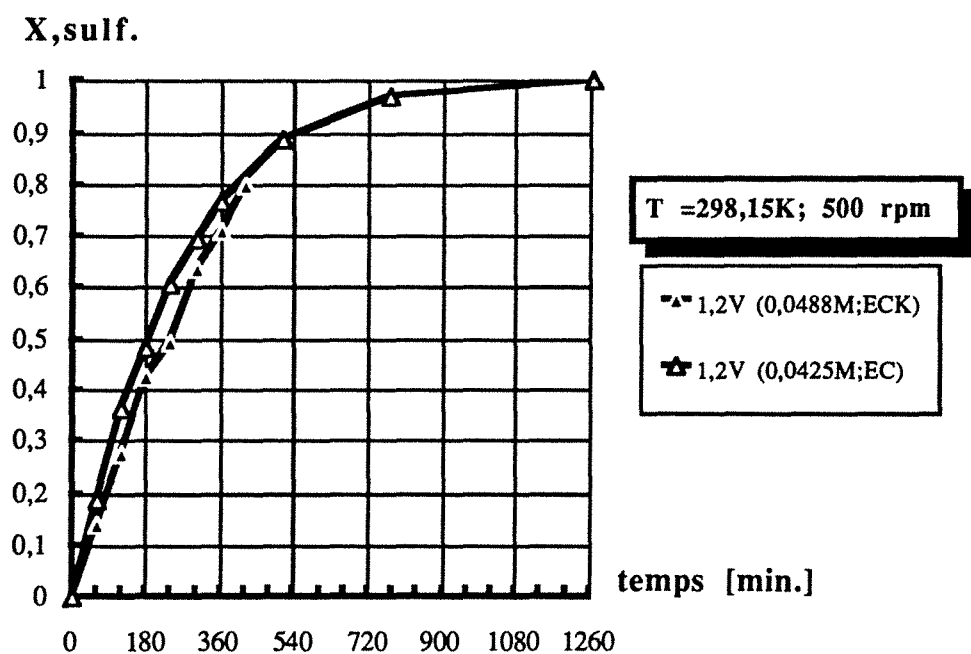


Figure IV.15 Taux de conversion de sulfite en fonction du temps de l'électrolyse à 1,2 V/sce sur graphite imprégné avec phénol (ECK) et graphite non-imprégné (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

IV.6.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Comme précédemment, l'influence de la concentration en soufre tétravalent sur la vitesse relative de consommation et les rendements en courant est présentée sur la base de l'exemple de l'oxydation de sulfite de sodium à 1,2V/sce, sur une surface de graphite naturel EC. La figure IV.16 présente l'évolution du taux de conversion de sulfite avec le temps de

réaction. Il apparaît que de plus faibles quantités de sulfite sont converties plus rapidement que des quantités plus importantes. Ce résultat peut être expliqué qualitativement de la manière suivante: la comparaison a été établie pour une même valeur du potentiel E, contrôlé par le potentiostat et qui intègre le terme de chute ohmique. La chute ohmique est une fonction croissante de la densité de courant et ainsi de la concentration en soufre tétravalent; il en résulte que la surtension appliquée à l'électrode dépend de la concentration. De plus, le potentiel d'équilibre dépend lui aussi de la concentration en sulfite. L'évaluation de la chute ohmique et du potentiel d'équilibre, pour chacune des concentrations considérées, conduit à des valeurs de surtension initiales qui varient de 1,95V à 0,0217M à 1,85V à 0,093M.

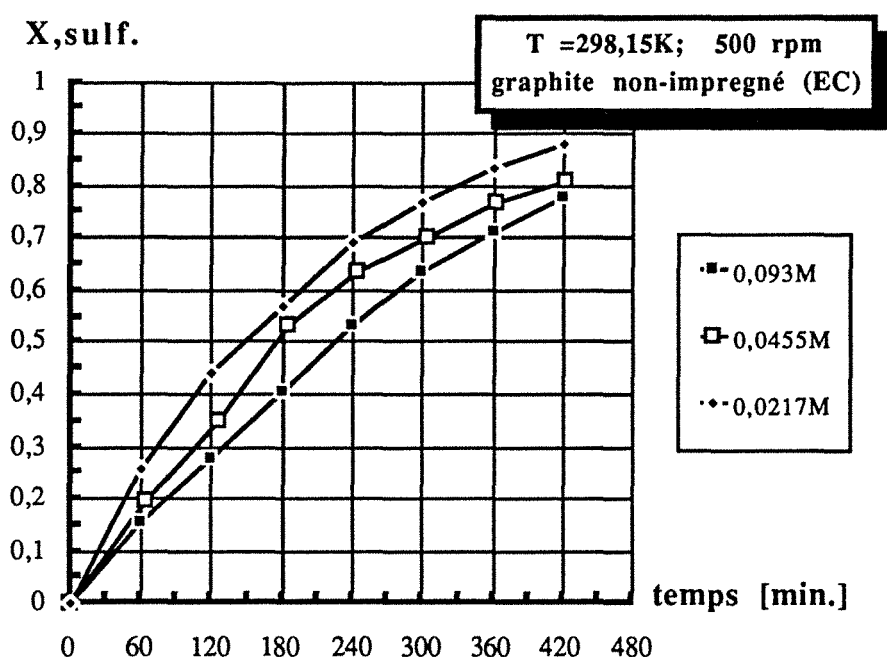


Figure IV.16 Taux de conversion de sulfite à trois différentes concentrations initiales en fonction du temps d'électrolyse, pour un potentiel de travail de 1,2V/sce sur graphite non imprégné (EC). Les essais expérimentaux ont été réalisés à 25°C et en milieu Na₂SO₄ 0,5M

IV.6.5 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LA THEORIE (cas de l'oxydation de sulfite de sodium)

La figure IV.17 permet de comparer les valeurs expérimentales et théoriques du taux de conversion. Les valeurs théoriques découlent de l'intégration numérique de l'équation (IV.35.a). Comme nous l'avons expliqué précédemment, le modèle et les équations cinétiques considérées ne concernent que l'oxydation "directe" du sulfite de sodium et font abstraction des autres processus oxydants tels que l'oxydation "indirecte" ou le dégagement gazeux qui

intervient à partir de 1,5V/sce. Pour un potentiel de 1,2V, le dégagement est négligeable et les valeurs théoriques sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Les différences sont relativement faibles et sont probablement dues aux erreurs expérimentales, à de possibles réactions secondaires telle que la formation de dithionate, par exemple, et, peut-être, à la possible production de gaz, en quantité réduite, au cours de l'opération électrochimique.

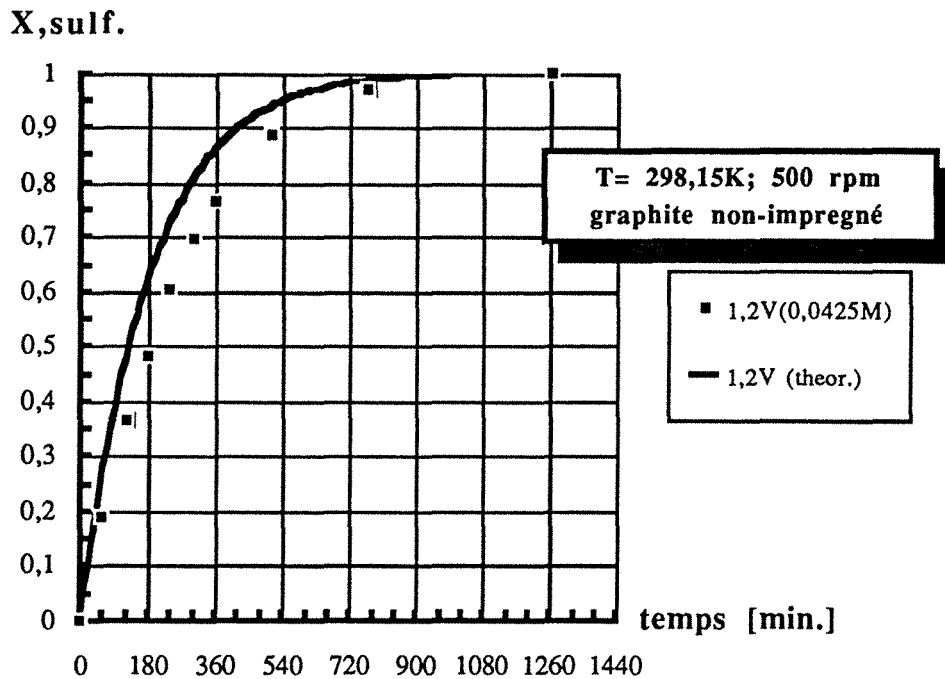


Figure IV.17 Comparaison du taux de conversion de sulfite déterminé expérimentalement avec les valeurs théoriques en fonction du temps de l'électrolyse pour un potentiel de travail constant ($E = 1,2$ V/sce) sur graphite non-impregné (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5M.

La validité des résultats expérimentaux et les limites du modèle sont clairement établies, si on compare les résultats expérimentaux et théoriques à trois potentiels différents (figure IV.18). On peut noter, que pour une valeur de potentiel de 1,0 V, la courbe théorique est sensiblement au-dessus de la courbe expérimentale. A 1,4 V la courbe expérimentale et la courbe théorique sont confondues et, dans la gamme des potentiels beaucoup plus élevés ($E=2,5$ V), le dégagement gazeux à l'anode conduit à une grande différence entre les valeurs théoriques et expérimentales.

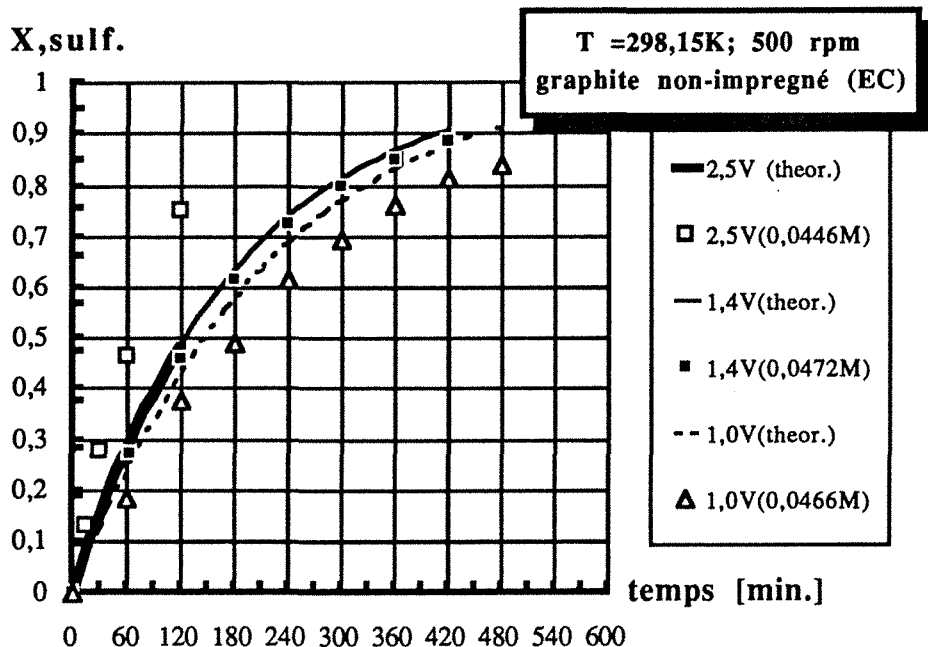


Figure IV.18 Comparaison du taux de conversion de sulfite déterminé expérimentalement avec les valeurs théoriques en fonction du temps de l'électrolyse pour trois potentiels de travail différents (1,0; 1,4 et 2,5V/sce) sur graphite non-impregné (EC). Tous les essais expérimentaux ont été réalisés à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5M.

La comparaison a été également faite sur les valeurs de densités de courant. En accord avec les raisons données plus haut, les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales sont très faibles dans le domaine de l'oxydation "directe" ($E=1,0\text{V}$), comme le montre la figure IV.19.

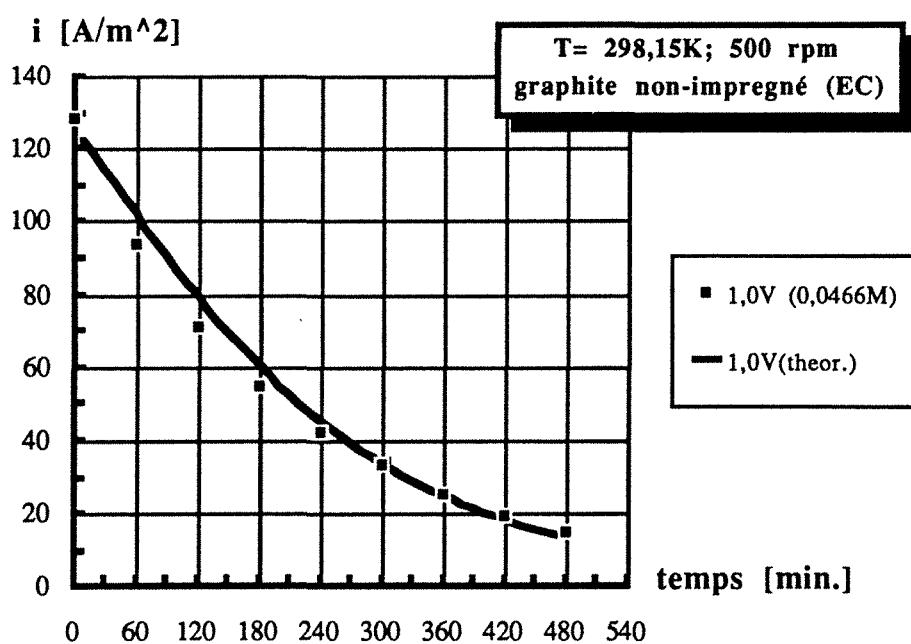


Figure IV.19 Comparaison des densités de courant expérimentales avec les valeurs théoriques en fonction du temps de l'électrolyse pour un potentiel de travail constant ($E = 1,0 \text{ V/sce}$) sur graphite non-impregné (EC). Tous les points expérimentaux ont été obtenus à 298,15 K et en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

En outre, nous avons constaté pour un potentiel de 2,5 V/sce que les densités de courant expérimentales sont nettement supérieures aux densités théoriques, en raison du dégagement gazeux qui se produit dès 1,5V/sce.

IV.7 CONCLUSION

L'étude présentée montre la faisabilité de l'oxydation électrochimique d'ions sulfite et bisulfite sur une électrode de graphite : cette oxydation peut être menée de manière complète avec des rendements faradiques compris entre 0,85 et 0,95 dans une large gamme de potentiel. La vitesse de conversion augmente régulièrement avec le potentiel, compris entre 0,5 et 2,5 V/sce et plus particulièrement pour l'ion bisulfite. Cependant, un potentiel trop important (au delà de 2,0V par exemple) entraîne la dégradation de la structure du graphite et la chute du rendement en courant. On aurait pu attendre un résultat plus spectaculaire de l'oxydation par le processus d'oxygénation électrochimique de la solution qui devient important à partir de 1.5 V; cependant, les valeurs de pH des solutions (4,5 pour des ions hydrogénosulfite et 9,5 pour des ions sulfite) correspondent à la production simultanée de CO₂ et O₂, ce qui réduit l'efficacité de l'oxygénation. De plus, les mécanismes d'oxydation par oxygène électrogénéré ne sont pas encore parfaitement élucidés [VALENTIN et coll.].

Dans le cas des ions hydrogénosulfite il y a synergie entre les deux réactions anodiques: oxydation du bisulfite et formation d'oxygène. Après une activation arbitrairement choisie, nous avons observé une augmentation sensible du taux de conversion de ces ions. Des tests complémentaires permettraient de préciser cette activation et de déterminer ainsi dans quelle mesure les taux de conversion peuvent être améliorés de façon significative. L'électrolyse de l'eau est dépendante du matériau d'électrode utilisé, en l'occurrence le graphite, celui-ci conditionne l'intervention des produits de cette électrolyse dans l'oxydation des sulfites ou bisulfites.

Quoique l'oxydation de l'ion sulfite et bisulfite ne puisse être considérée comme un procédé direct et simple, puisque cette réaction fait vraisemblablement intervenir des espèces intermédiaires, la réaction à l'anode a été caractérisée par un coefficient de diffusion apparent et deux coefficients cinétiques i_0 et α . Cette approche "boîte noire" a été ensuite incorporée dans le bilan de matière relatif au réacteur électrochimique discontinu, opérant en mode potentiostatique. Ce modèle simple permet de prédire, de manière satisfaisante, les performances d'oxydation électrochimique dans une gamme de potentiel où le dégagement gazeux est inexistant ou de faible amplitude. De par sa conception, le modèle développé ne prend pas en compte les autres phénomènes d'oxydation, ce qui limite sa validité à une gamme de potentiel inférieur à 1,5V/sce.

V.

ETUDE EXPERIMENTALE DU
COUPLAGE ABSORPTION/REACTION
ELECTROCHIMIQUE

The first part of the paper discusses the general theory of the firm, focusing on the role of the entrepreneur and the importance of capital structure. It examines how the entrepreneur's personal characteristics and the firm's financial structure influence its performance and growth. The second part of the paper presents empirical evidence on the relationship between capital structure and firm performance, using data from a large sample of firms. The results show that firms with higher debt ratios tend to have lower performance, but this relationship is moderated by the firm's size and industry. The paper concludes by discussing the implications of these findings for policy and practice.

The first part of the paper discusses the general theory of the firm, focusing on the role of the entrepreneur and the importance of capital structure. It examines how the entrepreneur's personal characteristics and the firm's financial structure influence its performance and growth. The second part of the paper presents empirical evidence on the relationship between capital structure and firm performance, using data from a large sample of firms. The results show that firms with higher debt ratios tend to have lower performance, but this relationship is moderated by the firm's size and industry. The paper concludes by discussing the implications of these findings for policy and practice.

The first part of the paper discusses the general theory of the firm, focusing on the role of the entrepreneur and the importance of capital structure. It examines how the entrepreneur's personal characteristics and the firm's financial structure influence its performance and growth. The second part of the paper presents empirical evidence on the relationship between capital structure and firm performance, using data from a large sample of firms. The results show that firms with higher debt ratios tend to have lower performance, but this relationship is moderated by the firm's size and industry. The paper concludes by discussing the implications of these findings for policy and practice.

V. ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE ABSORPTION/ REACTION ELECTROCHIMIQUE	147
V.1 Résumé du chapitre	147
V.1.1 Absorption: Introduction générale	147
V.2 Rappel théorique de l'absorption gaz-liquide avec ou sans réaction chimique	148
V.2.1 Absorption physique	148
V.2.2 Absorption en l'absence de réaction chimique	149
V.2.2.1 Théorie du double film	149
V.2.2.2 Modèles à renouvellement de surface	150
V.2.2.3 Autres modèles	152
V.2.2.4 Discussion et utilisation de ces modèles	153
V.2.3 Absorption avec réaction chimique	153
V.2.3.1 Introduction	153
V.2.3.2 Critère de HATTA	155
V.3 Réacteur d'étude d'absorption électro-oxydation de SO₂	156
V.3.1 Introduction	156
V.3.2 Etude expérimentale	156
V.3.2.1 Le réacteur agité	156
V.3.3 Description de l'appareillage	157
V.3.3.1 Configuration du réacteur électrochimique	159
V.4 Détermination de l'aire interfaciale A et des coefficients de transfert de matière k_G et k_L dans un réacteur d'absorption gaz-liquide avec ou sans réaction chimique	159
V.4.1 Les méthodes physiques et chimiques	160
V.4.2 Détermination de l'aire interfaciale A, en présence d'une réaction chimique	160
V.4.2.1 Réaction chimique irréversible des m,n-ième ordre	161
V.4.2.2 La détermination de l'aire par la méthode d'oxydation des sulfites	162
V.4.3 Détermination du produit $k_G A$	166
V.4.4 Détermination du produit $k_L A$	169
V.4.5 Détermination de coefficient de transfert de matière à l'électrode k_d en milieu homogène	172
V.5 Etude de couplage absorption électrochimie	175
V.5.1 Introduction	175
V.5.2 Présentation de modèle	175
V.5.2.1 Etude cinétique de l'oxydation de SO ₂	177
V.6 Conclusion et discussion	184

V. ETUDE EXPERIMENTALE DU COUPLAGE ABSORPTION/REACTION ELECTROCHIMIQUE

V.1 RESUME DU CHAPITRE

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'oxydation électrochimique, par voie directe, de SO_2 dissous sous forme moléculaire dans un milieu fortement acide. Cette étude fondamentale a été menée dans un réacteur de laboratoire. Dans ce travail nous allons présenter successivement les méthodes de détermination des coefficients de transfert de matière (k_G et k_L) côté gaz et côté liquide dans l'absorbeur, ainsi que de l'aire interfaciale (A), par absorption physique ou par méthode chimique; toutes les grandeurs à déterminer dépendent de hydrodynamique du réacteur. De plus le transfert à l'électrode des molécules de SO_2 , une fois dissoutes dans le liquide, a été déterminé avec une méthode électrochimique permettant d'avoir accès au coefficient global de transfert de matière au niveau de l'électrode (k_d).

Lors de ce travail, on a étudié le phénomène d'absorption de SO_2 dans un milieu sulfurique moyennement concentré (0,5M) suivi de l'étape d'oxydation électrochimique. Ensuite on menera dans ce même réacteur l'étude du couplage simultané des deux phénomènes.

V.1.1 ABSORPTION: INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt et la sensibilisation, ces dernières années, dans le domaine de la pollution a rendu propice l'augmentation du nombre des études soit physiques ou chimiques de l'absorption du SO_2 [DANCKWERTS (1968)]; [LYNN et coll.] et [HIKITA et coll.]. L'absorption gaz-liquide est une opération unitaire très utilisée dans l'industrie chimique [DANCKWERTS, (1970)]. Ce procédé caractérise en effet le transfert de matière, à travers l'interface, d'une phase gazeuse vers une phase liquide, ou inversement dans le cas d'une désorption ou stripping. En général, un ou plusieurs solutés gazeux diffusent dans un ou plusieurs diluants de la phase gazeuse, traversent l'interface, se dissolvent dans la phase liquide (absorption physique) et réagissent éventuellement avec un ou plusieurs réactifs présents dans la phase liquide (absorption avec réaction chimique). La connaissance des paramètres suivants est nécessaire pour le dimensionnement correct des appareils de type absorbeur:

- type de contacteur,
- débits ou temps de passage respectifs des phases liquide et gazeuse,
- limites de fonctionnement hydrodynamique,
- schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordres de réaction, sélectivité...,
- grandeurs physicochimiques du système (diffusivité, solubilité...),
- aire interfaciale de transfert,
- conductances partielles ou globales de transfert de matière.

Les paramètres suivants peuvent également présenter un réel intérêt:

- l'effet thermique (transfert de chaleur de chaque côté de l'interface gaz-liquide),
- les phénomènes de dispersion,
- la consommation énergétique de fonctionnement.

V.2 RAPPEL THEORIQUE DE L'ABSORPTION GAZ-LIQUIDE AVEC OU SANS REACTION CHIMIQUE

V.2.1 ABSORPTION PHYSIQUE

Considérons un contact biphasique gaz/liquide et supposons que les molécules d'un composé A du gaz traversent l'interface gaz/liquide. Il y a un transport des molécules de A d'une phase à l'autre et au sein du liquide, dû, microscopiquement à l'agitation thermique moléculaire. Ces mouvements aléatoires, favorisent le déplacement des molécules d'une région de potentiel chimique fort vers une région de potentiel chimique faible. Macroscopiquement ce fait conduit au transport de A d'une phase à l'autre, et au sein du liquide. Si la pression partielle de A à l'interface est égale à p_{Ai} et si sa concentration à l'interface est C_{Ai} , les deux paramètres sont liés par la loi de HENRY. Le formalisme général de cette loi est discuté dans le chapitre II; cependant, cette loi est fréquemment simplifiée selon:

$$p_{Ai} = H C_{Ai} \quad (V.1)$$

où H est un coefficient constant ne dépendant que de la température et de la pression, dans le cas des solutions diluées. La dissolution (transfert du composé A de la phase gazeuse vers la phase liquide) s'effectue à une vitesse qui est proportionnelle à l'écart des concentrations à l'équilibre entre l'interface et le sein du liquide (force motrice). Le flux spécifique ϕ peut être décrit par les relations phénoménologiques suivantes:

$$\phi = k_G (p_{A\infty} - p_{Ai}) \quad (V.2)$$

$$\phi = k_L (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.3)$$

Si nous faisons les hypothèses suivantes:

- la résistance de l'interface est négligeable,
- il n'y a pas d'accumulation de matière à l'interface gaz/liquide
- le gaz de pression p_{Ai} se trouve en équilibre thermodynamique avec la solution de concentration C_{Ai} ,

Les relations (V. 2) et (V.3) mènent à:

$$\Phi = \varphi a = k_G a (p_{A\infty} - p_{Ai}) = k_L a (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.4)$$

Il n'est pas facile d'appliquer cette équation, parce que les valeurs de p_{Ai} et C_{Ai} ne sont pas connues. Admettons que la loi de HENRY décrive bien l'équilibre à l'interface ($p_{Ai} = He C_{Ai}$): on peut alors employer la notion du **coefficient global** de transfert de matière en introduisant les **conductances globales** de transfert K_G et K_L :

$$\Phi = \varphi a = \frac{a(p_{A\infty} - He C_{A\infty})}{\frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L}} = \frac{a\left(\frac{p_{A\infty}}{He} - C_{A\infty}\right)}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G}} \quad (V.5)$$

ou encore

$$\Phi = \varphi a = K_G a (p_{A\infty} - He C_{A\infty}) = K_L a \left(\frac{p_{A\infty}}{He} - C_{A\infty}\right) \quad (V.5.a)$$

en récapitulant:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L} \quad (V.6) \quad ; \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{He k_G} \quad (V.6a)$$

Ces équations traduisent l'addition des deux résistances localisées dans les phases gazeuse et liquide. Les résistances globales de transfert $(K_G)^{-1}$ et $(K_L)^{-1}$ sont donc des sommes de résistances relatives aux deux films. En réalité, la situation est donc plus complexe et k_L et k_G peuvent varier spatialement. Cependant, de manière très classique, on ne considère que les valeurs moyennes de ces résistances.

Diverses théories proposées pour exprimer les coefficients k_G et k_L en fonction des propriétés physiques et hydrodynamiques du système dans le cas d'une absorption physique sont regroupées dans ce qui suit.

V.2.2 ABSORPTION EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE

V.2.2.1 THEORIE DU DOUBLE FILM

Ce modèle qui est le plus simple et proposé par [WHITMAN] est tout à fait semblable à celui de la couche diffusionnelle proposée par [NERNST] et aux modèles simplifiés du transfert de chaleur d'une surface solide dans un liquide en mouvement. Dans la représentation de ce modèle, il est supposé que la résistance au transfert est localisée dans deux films stagnants constitués par chacun des fluides de part et d'autre de l'interface, d'épaisseur δ_L et δ_G : dans ces films, le gaz dissous est transporté exclusivement par diffusion moléculaire, alors

que la composition du restant du liquide est maintenue constante par une agitation turbulente. La concentration en gaz dissous dans le film décroît de C_{Ai} à l'interface jusqu'à $C_{A\infty}$ au bord intérieur du film, c'est-à-dire au sein du liquide. Dans les deux fluides la concentration est uniforme. Dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique à l'interface et le régime stationnaire sont établis, le modèle conduit à:

$$\varphi = \frac{D_{AG}}{\delta_G R T_G} (p_{A\infty} - p_{Ai}) = \frac{D_{AL}}{\delta_L} (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.7)$$

en supposant que les diffusivités D_{AG} et D_{AL} ne dépendent pas des concentrations en A. Enfin la nature du système gaz/liquide intervient dans la détermination de l'épaisseur des deux films, qui dépend des propriétés physico chimiques du système et de l'agitation des deux phases. La combinaison des équations (V.4) et (V.7) mène à:

$$k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G R T_G} \quad \text{et} \quad k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L} \quad (V.8)$$

c'est-à-dire à une proportionnalité entre les coefficients de transfert de matière et les diffusivités.

V.2.2.2 MODELES A RENOUVELLEMENT DE SURFACE

Ces modèles sont basés sur l'hypothèse selon laquelle un grand nombre de volumes élémentaires de fluide venant du sein du liquide séjourne pendant un certain temps τ à l'interface. Il est supposé que tant que l'élément est à l'interface, donc au contact du gaz, le transfert de matière de A s'effectue par diffusion moléculaire vers un élément stagnant d'épaisseur infinie. On suppose que l'équilibre (thermodynamique) est établi à l'interface et que le flux d'absorption est fonction du temps de contact de l'élément; le flux échangé décroît avec la force motrice de concentration au cours du temps. Le remplacement du liquide à l'interface par du liquide frais provenant de l'intérieur peut être causé soit par l'écoulement turbulent du liquide, soit par une discontinuité d'écoulement dans le cas d'un système à écoulement laminaire. Considérant la phase liquide, l'équation qui décrit le phénomène est la suivante:

$$D_{AL} \frac{\partial C_A^2}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (V.9)$$

avec la **condition initiale**:

- pour $t = 0$; $C_A = C_{A\infty}$ indépendamment de la distance x , comptée à partir de l'interface et dirigée vers le sein du liquide.

et les conditions limites:

- pour $x=0$; $C_A = C_{Ai}$
- pour $x \longrightarrow \infty$; $C_A = C_{A\infty}$ indépendamment de t

L'équation (V.9) peut être réduite en une équation ordinaire à l'aide de la transformation de LAPLACE, et fournit après intégration l'équation du flux dans une liquide immobile:

$$\varphi = \sqrt{\frac{D_{AL}}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.10)$$

Le flux moyen de A pendant le temps de séjour τ de l'élément fluide à l'interface est égal à:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \varphi dt = \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \sqrt{\frac{D_{AL}}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{A\infty}) dt = 2 \sqrt{\frac{D_{AL}}{\pi \tau}} (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.11)$$

La combinaison des équations (V.4) et (V.11) mène à:

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{AL}}{\pi \tau}} \quad (V.12)$$

Cette relation exprime une proportionnalité entre le coefficient de transfert de matière et la racine carrée de la diffusivité. k_L exprime la valeur moyenne du coefficient de transfert de matière dans la phase liquide pendant la période de $t=0$ à $t=\tau$. Le paramètre τ dépend de la nature et des propriétés physicochimiques du système gaz/liquide et de l'agitation des deux phases.

Dans le modèle de [HIGBIE] tous les éléments restent exposés au gaz pendant une même durée Θ , appelée temps de contact, avant d'être remplacés par du liquide venant du sein du liquide. Pendant cette durée, chaque élément de liquide absorbe la même quantité Q_G de gaz par unité d'aire interfaciale et la densité moyenne de flux d'absorption est Q_G/Θ . Le modèle de HIGBIE peut être considéré comme peu réaliste, parce qu'on suppose le même temps d'exposition pour tous les éléments de la surface. Cela a conduit [DANCKWERTS, (1951)] à faire l'hypothèse que la probabilité pour qu'un élément liquide à l'interface soit remplacé par du liquide frais est indépendante du temps que cet élément de liquide a déjà passé à l'interface. Cela conduit à une distribution stationnaire d'âges d'éléments de surface. A la place d'un temps de contact Θ , on introduit une vitesse de renouvellement de surface qui est la fraction de la surface renouvelée par unité de temps. Ceci mène à une distribution $\psi(t)$ de "temps de séjour" selon laquelle la fraction de la surface avec un temps de séjour entre t et dt est $se^{-st}dt$, représentant la vitesse de remplacement des éléments à l'interface.

Le flux spécifique d'absorption physique par un élément de liquide exposé à l'interface pendant un temps égal à t est donné par (V.10) et de plus:

$$\int_{t=0}^{t=\infty} \psi(t) dt = 1 \quad (V.13)$$

Donc l'expression du flux moyen est donnée par:

$$\bar{\Phi} = \frac{\int_{t=0}^{t=\infty} \phi \psi(t) dt}{\int_{t=0}^{t=\infty} \psi(t) dt} = \int_{t=0}^{t=\infty} \sqrt{\frac{D_{AL}}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{A\infty}) s e^{-st} dt \quad (V.14)$$

$$\bar{\Phi} = \sqrt{D_{AL} s} (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.15)$$

La combinaison des équations (V.4) et (V.15) mène à:

$$k_L = \sqrt{D_{AL} s} \quad (V.16)$$

Ici on tient compte de l'hydrodynamique par l'intermédiaire d'un paramètre unique s qui est la fréquence de renouvellement de surface: $1/s$ peut être considéré comme la durée moyenne d'éléments à l'interface. Le paramètre s englobe les propriétés hydrodynamiques et physico-chimiques du système considéré. De plus, tous ces modèles conduisent à une proportionnalité entre le coefficient de transfert k_L et la racine carrée de la diffusivité, qui sera notée D_A dans la suite du texte.

V.2.2.3 AUTRES MODELES

D'autres auteurs ont proposé des modèles basés par exemple sur la diffusion turbulente [KING] ou sur une combinaison des théories du double film et de la pénétration [DOBBINS] [TORR et MARCHELLO]. De tels modèles mènent à des expressions du coefficient de transfert de matière plus compliquées que celles données par les modèles présentés précédemment puisqu'ils reposent sur plusieurs paramètres qui ne sont pas facilement déterminables.

V.2.2.4 DISCUSSION ET UTILISATION DE CES MODELES

La signification physique de k_L est différente pour chacun de ces modèles. Cependant ils conduisent à la même expression de l'influence de la force motrice ($C_{Ai} - C_{A\infty}$) sur la densité moyenne de flux d'absorption Φ . Les modèles de Higbie et Danckwerts prédisent que k_L est proportionnel à $\sqrt{D_A}$, ce qui semble confirmé par de nombreuses études expérimentales dans le domaine de l'absorption gaz-liquide, alors que d'après le modèle du film, k_L est proportionnel à D_A . Chaque modèle contient un paramètre empirique: l'épaisseur effective de film δ_L , la durée effective de contact Θ et la vitesse effective de renouvellement de surface s . Par conséquent, si on veut déterminer des flux d'absorption purement physiques à grande échelle, il ne faut pas s'attendre à ce que des modèles plus sophistiqués conduisent à de meilleurs résultats que l'utilisation du modèle défini par [WHITMAN] pour déterminer le coefficient de transfert de matière. Il arrive dans certains cas qu'un modèle conduise à une solution analytique alors qu'un autre modèle aboutira à une résolution numérique. En fait, dans de nombreux cas, on peut considérer que ces trois modèles sont interchangeables et le choix du modèle utilisé sera une question de commodité d'emploi [LAURENT et coll.]; toutefois, ces modèles conduisent à des résultats sensiblement différents dans les régimes intermédiaires, c'est à dire les domaines où le régime n'est pas clairement défini.

V.2.3 ABSORPTION AVEC REACTION CHIMIQUE

V.2.3.1 INTRODUCTION

Comme dans le cas de l'absorption physique, considérons un système gaz/liquide. Supposons que le gaz A en propageant dans la phase liquide réagisse chimiquement avec le constituant B de la phase liquide, selon la réaction:



dont la cinétique est $r = k_{mn}C_A^m C_B^n$ ou k_{mn} est la constante cinétique. Considérons un plan parallèle à l'interface gaz/liquide à une distance différentielle dx (figure V.1.)

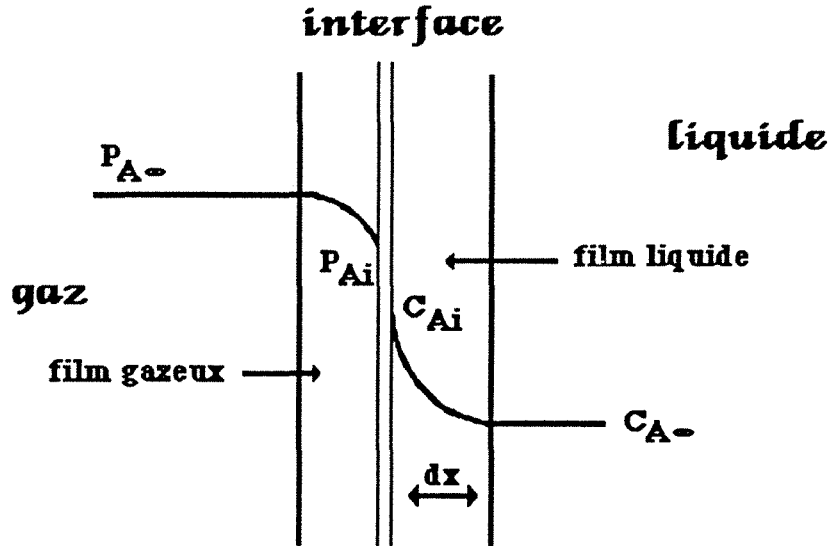


Figure V.1 Transfert de matière entre deux phases, gazeuse et liquide.

Le bilan de matière écrit dans le liquide de manière générale pour un laps de temps différentiel dt donne:

[quantité diffusant dans l'interface au point x] - [quantité sortant le plan à la position $x+dx$] - [quantité réagissant avec le réactif] = [accumulation dans l'élément du liquide]

c'est-à-dire:

$$-D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_A \left\{ \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_A^2}{\partial x^2} dx \right\} - r dx = \frac{\partial C_A}{\partial t} dx \quad (V.17)$$

$$D_A \frac{\partial C_A^2}{\partial x^2} - r = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (V.17.a)$$

La comparaison des équations (V.9.) et (V.17) montre que la présence de la réaction chimique modifiera le profil de concentration de A dans le liquide. Il est habituel de rapprocher le flux d'absorption en présence d'une réaction chimique de l'équation (V.9) qui est valable en l'absence de réaction, représenté sous la forme phénoménologique

$$\Phi = k_G a (p_{A\infty} - p_{Ai}) = E k_{La} (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.18)$$

où E est un facteur dit "facteur d'accélération" (de l'anglais "enhancement factor") dû à la présence de la réaction chimique. E représente le rapport du flux moyen d'absorption dans un liquide agité en présence de réaction au flux d'absorption purement physique s'il n'y pas de gaz dissous au sein du liquide [CHARPENTIER et WILD]. Les solutions analytiques et numériques des équations de la diffusion accompagnée d'une réaction chimique diffèrent selon le type de réaction. Les cas les plus classiques sont les suivants:

- réaction chimique irréversible de premier ordre
- réaction chimique irréversible de deuxième ordre
- réaction chimique irréversible de m, n -ième ordre

V.2.3.2 CRITERE DE HATTA

Plaçons-nous dans le cadre du modèle du film en l'absence de résistance gazeuse. Quand on veut déterminer si l'on se trouve en présence d'une réaction lente, rapide ou intermédiaire, il est intéressant d'étudier un paramètre de conversion F_{conv} , égal au rapport de la quantité maximale convertie dans le film par réaction chimique et par unité de temps dans le film et de la quantité maximale traversant le film par diffusion par unité de temps:

$$F_{conv.} = \frac{k_r C_{Ai} C_{B\infty} \delta_L}{D_A \frac{C_{Ai}}{\delta_L}} = \frac{k_r C_{B\infty} \delta_L^2}{D_A} = \frac{D_A k_r C_{B\infty}}{k_L^2} = Ha^2 \quad (V.19)$$

si la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et à B. Ce développement fait comprendre la signification physique de nombre de Hatta qui résulte de la mise sous forme adimensionnelle du bilan de matière. Ce nombre de Hatta fait intervenir plusieurs grandeurs physiques k_r , $C_{B\infty}$, D_A et k_L . On définit de plus le facteur d'accélération E_i en régime de réaction instantanée selon :

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B\infty}}{C_{Ai}} \quad (V.20)$$

Les deux nombres adimensionnels Ha et E_i permettent de partager le phénomène d'absorption avec réaction chimique en différents régimes pour lesquels le transfert de matière ou la réaction chimique domine différemment le phénomène d'absorption et détermine par conséquent la vitesse globale d'absorption. Les principaux cas suivants peuvent être considérés:

- Lorsque $Ha^2 \ll 1$, la réaction chimique est très lente, le taux de conversion dans le film est négligeable; la réaction a lieu entièrement au sein du liquide dont le volume est déterminant pour l'efficacité du procédé;
- Lorsque $0,3 < Ha < 3$, la réaction chimique est assez rapide pour se produire partiellement dans le film; dans ces conditions, des appareils à grande aire interfaciale et à grande rétention de liquide devront être considérés.
- Lorsque Ha est supérieur à 3, la réaction a lieu en grande partie dans le film diffusionnel, et on utilise dans ce cas des dispositifs à grande aire interfaciale; de plus, lorsque le nombre de Hatta est nettement supérieur à E_i , la réaction est dite instantanée et il y existence d'un plan de réaction où les concentrations en produits A et B sont nulles.

V.3 REACTEUR D'ETUDE D'ABSORPTION DE SO₂

V.3.1 INTRODUCTION

Une approche fondamentale d'un procédé d'épuration de SO₂ par voie électrochimique a été développée. L'étude est menée de manière théorique et expérimentale à l'aide d'un dispositif de laboratoire à interface plane permettant de comprendre les phénomènes de couplage entre les deux principaux processus mis en jeu: **absorption et oxydation** à une électrode. L'objectif de ce chapitre n'était pas de concevoir, ni de réaliser, ni d'utiliser un pilote d'absorption de SO₂, mais de développer un outil de laboratoire permettant d'obtenir une meilleure compréhension de différents phénomènes mis en jeu.

V.3.2 ETUDE EXPERIMENTALE

Les études expérimentales ont été faites dans un réacteur agité à l'échelle du laboratoire (figure V.2). Le réacteur décrit doit être caractérisé au niveau de ses performances de transfert: ainsi doivent être déterminées les conductances de transfert gaz-liquide du côté gaz, K_G , et du côté liquide, K_L , ainsi que le coefficient de transfert à l'anode de graphite, k_d .

V.3.2.1 LE REACTEUR AGITE

D'une manière générale, les réactions qui mettent en jeu des phases gazeuse et liquide sont susceptibles d'être mises en oeuvre dans une cuve mécaniquement agitée lorsque peut se produire un contrôle diffusionnel des processus, des problèmes de thermicité de réaction ou lorsqu'il faut assurer de plus la suspension du solide [MIDOUX]. Les réacteurs agités gaz-liquide sont notamment utilisés dans le domaine de la fermentation ou de la synthèse chimique (hydrogénation, halogénéation, oxydation...). Cependant, ces réacteurs présentent deux inconvénients essentiels: la relative uniformité de composition, au moins à l'échelle macroscopique, entraîne une baisse du rendement de la réaction; leurs coût d'investissement et de fonctionnement sont relativement élevés. Bien que, depuis 1944, année où [HIXSON et BAUM] écrivaient que leur utilisation était "plus un art qu'une science", des progrès importants ont été faits, la connaissance précise reste toutefois incomplète. En particulier, leur extrapolation peut présenter quelques difficultés [LAN et ANGELINO].

A l'échelle de laboratoire, certaines cuves gaz-liquide sont fortement agitées et permettent une bonne dispersion des bulles de gaz dans le liquide; d'autres, au contraire, sont à interface plane et ne peuvent fonctionner qu'à de faibles vitesses de rotation de la phase liquide: ce type de cuve constitue un outil d'étude fondamentale de transfert gaz-liquide lié à des réactions dans la phase liquide [GERARD]. L'agitation peut être faite selon le même axe de rotation dans les deux phases ou bien de façon indépendante. Dans le cas où il est possible de

négliger les formations de vagues ou de vortex, l'aire interfaciale est définie comme l'aire plane géométrique. Selon le type des pales, des chicanes et des distributeurs du liquide et du gaz l'homogénéisation de chacune des phases peut être plus ou moins bien réalisé. Pour déterminer les aires interfaciales et les coefficients de transfert de matière dans un réacteur gaz-liquide par la méthode d'absorption avec réaction chimique, il est nécessaire de connaître:

- la constante cinétique de la réaction
- les propriétés physicochimiques comme la diffusivité du gaz dissous dans la solution aqueuse et la solubilité du gaz dans la solution absorbante

V.3.3 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le dioxyde de soufre est dilué dans un flux d'azote à une composition choisie entre 0 et 1 vol.% (0-10 000 ppm), à l'aide de débitmètres massiques (Tylan); le mélange des gaz est assuré par passage dans une colonne garnie d'anneaux Raschig inertes. Les gaz entrent dans un saturateur, où ils sont saturés en vapeur d'eau et portés à une température de consigne de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un cordon chauffant et d'une régulation de température. Le réacteur est une cuve cylindrique agitée et chicanée, à double paroi en polyméthacrylate de méthyle (altuglas), d'un diamètre intérieur de 139 mm et à interface gaz-liquide plane. Les mobiles d'agitation brassent les deux phases à la même vitesse (entre 50 et 250 rpm). Le gaz est introduit de la façon continue dans la partie supérieure du réacteur par une couronne percée de vingt trous de 2 mm de diamètre orientés vers le couvercle du réacteur: les jets gazeux sont réfléchis sur la paroi du couvercle et sont mélangés par une turbine à quatre pales inclinées de 100 mm de diamètre avant l'absorption partielle de l'espèce polluante. Compte tenu des débits gazeux utilisés, la vitesse du gaz au débouché de chaque trou est comprise entre 4,2 - 8 m/s. La solution électrolytique est mélangée par deux turbines à double flux (diamètre 80 mm) à quatre pales inclinées munies de contre-pales et d'une turbine Rushton à six pales droites (diamètre 50 mm). Ce type de mobile d'agitation a été utilisé au laboratoire en raison des flux relativement importants que l'on peut obtenir malgré une interface G/L plane [GERARD] (voir les figures A.V.1 - A.V.6). Bien qu'ouvert au gaz, le réacteur fonctionne généralement de manière fermée par rapport au liquide qui est cependant thermostaté par circulation dans un échangeur de chaleur. Le soufre tétravalent peut être oxydé à la surface d'une couronne de graphite placée dans la partie inférieure de la cuve, face à la turbine Rushton.

La composition de la phase gazeuse est suivie en continu à l'aide d'un analyseur de gaz UV (Binos®) et la quantité de soufre tétravalent dissoute dans l'électrolyte est déterminée par dosage en retour d'un échantillon à l'aide du système iode-thiosulfate (voir annexe A.II.)

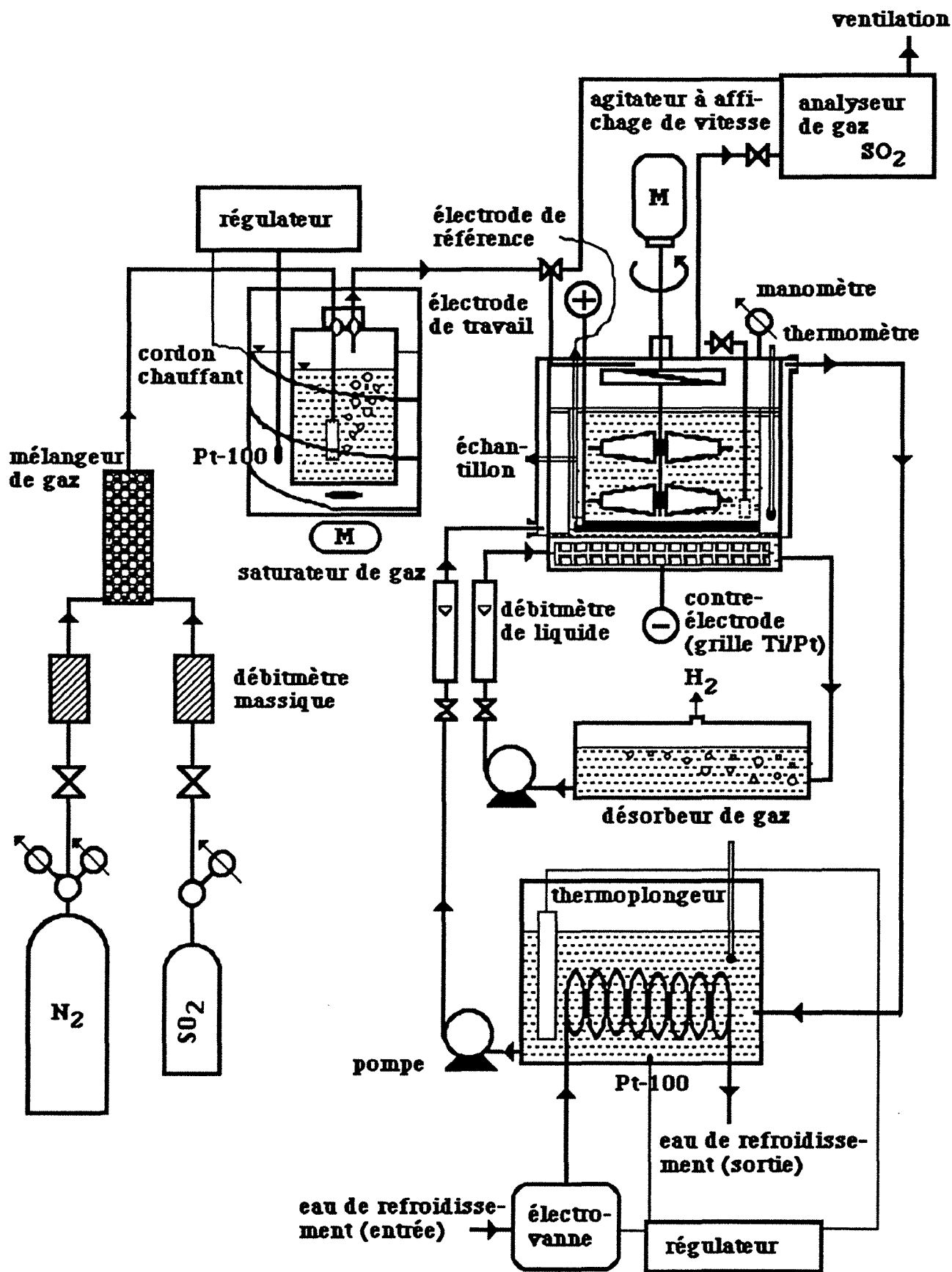


Figure V.2 Vue schématique du dispositif expérimental d'absorption-oxydation électrochimique

V.3.3.1 CONFIGURATION DU REACTEUR ELECTROCHIMIQUE

La contre-électrode est constituée d'un empilement de grilles de titane déployé: siège d'un dégagement d'hydrogène, elle est séparée du compartiment anodique par une membrane cationique Rhône-Poulenc afin d'éviter la réduction de SO_2 ou de l'ion bisulfite en thiosulfate, en soufre colloïdal ou en sulfure. La circulation forcée de la solution cathodique permet de maintenir une légère surpression, minimisant ainsi les phénomènes de transport à travers la membrane, et d'entraîner l'hydrogène électrogénéré vers un désorbeur liquide-gaz. L'électrode de travail (anode) a été réalisée en graphite non-imprégnée par la société Deutsche Carbone AG selon les dimensions suivantes: hauteur: 3 cm; épaisseur: 1,2 cm et diamètre intérieur 11,5 cm. L'électrode de référence est une électrode au calomel $E_0(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}; \text{saturé}) = 0,241\text{V}$. La figure V.3 rappelle les réactions possibles à l'anode et à la cathode respectivement

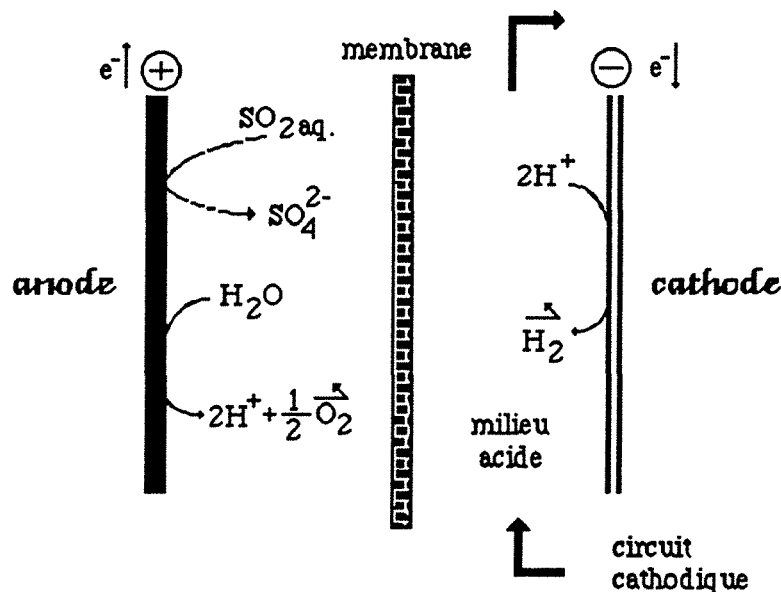


Figure V.3 Réactions électrochimiques aux électrodes

V.4. DETERMINATION DE L'AIRES INTERFACIALE A ET DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE k_G ET k_L DANS UN REACTEUR D'ABSORPTION GAZ-LIQUIDE AVEC OU SANS REACTION CHIMIQUE

Les nombreuses techniques de mesure des paramètres de transfert A, k_G et k_L peuvent être classées en deux catégories [HADJIDAKIS]:

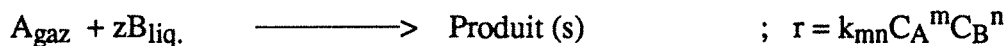
- les méthodes physiques
- les méthodes chimiques

V.4.1 LES METHODES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les méthodes physiques pouvant servir à déterminer l'aire interfaciale sont essentiellement:

- la diffraction ou la réflexion de la lumière,
- la photographie,
- les sondes optiques.

Mais ces techniques présentent des inconvénients puisqu'elles sont limitées aux réacteurs gaz-liquide et ne peuvent pas décrire les phénomènes de transfert de matière dans le cas d'une phase solide. En effet, les résultats fournis par ces méthodes représentent des valeurs locales et non pas ce qui se passe globalement dans le réacteur. Pour cette raison nous avons choisi d'utiliser la méthode chimique. Les méthodes chimiques de détermination de l'aire interfaciale et des coefficients de transfert de matière ont fait l'objet de nombreuses recherches [DANCKWERTS (1970)], [CHARPENTIER], [LEVENSPIEL et GODFREY], et [SHARMA et DANCKWERTS]. Le principe consiste à mesurer le flux d'absorption d'un gaz A qui réagit avec B dans la phase liquide suivant la cinétique bien connue:



En choisissant judicieusement le système chimique, la concentration en réactif et la concentration de catalyseur, on peut, en mesurant le flux global d'absorption, déterminer soit les coefficients de transfert de matière, soit l'aire l'interfaciale ou les deux.

V.4.2 DETERMINATION DE L'AIRES INTERFACIALE A EN PRESENCE D'UNE REACTION CHIMIQUE

La détermination de l'aire interfaciale se fait en mettant en oeuvre une réaction rapide de pseudo premier ou $m^{\text{ième}}$ ordre par rapport à A car le flux d'absorption est indépendant de k_L . Plusieurs systèmes gaz/liquide permettent la détermination de l'aire interfaciale en régime rapide de pseudo- n -ième ordre comme, par exemple:

- CO₂ dilué dans l'air/NaOH (ou KOH) + eau
- O₂ dans l'air/Na₂SO₃ + eau; CuSO₄ ou CoSO₄ jouant le rôle de catalyseur

V.4.2.1 REACTION CHIMIQUE IRREVERSIBLE DE M,N-IEME ORDRE

En réalité le problème de la résolution des équations de la diffusion accompagnée d'une réaction chimique de m,n-ième ordre est complexe quand la réaction est d'un ordre supérieur à 2. Si nous considérons une réaction d'ordre m par rapport à A et n par rapport à B ($r = k_{mn}C_A^m C_B^n$), [HIKITA et ASAI] ont montré que dans ce cas le régime de réaction dépendait toujours d'un critère de Hatta défini de la manière suivante:

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A C_{Ai}^{(m-1)} C_{B\infty}^n} \quad (V.21)$$

Lorsque le nombre de Hatta est nettement supérieur à 1, la concentration C_B du réactif B dans le film liquide est approximativement égale à la concentration $C_{B\infty}$ dans la masse du liquide et la concentration $C_{A\infty}$ est nulle. Dans ce cas, la réaction est considérée comme une réaction de pseudo-m-ième ordre par rapport à A si, de plus, le nombre de Hatta est nettement inférieur au facteur d'accélération instantané E_i . Nous pouvons considérer que:

$$k_m = k_{mn} C_{B\infty}^n \quad (V.22)$$

ou

$$r = k_m C_A^m \quad (V.22.a)$$

Dans ces conditions, nous obtenons $E=Ha$. Qualitativement, les profils de concentration des réactifs A et B et de la pression de A sont indiqués sur la figure V.4.

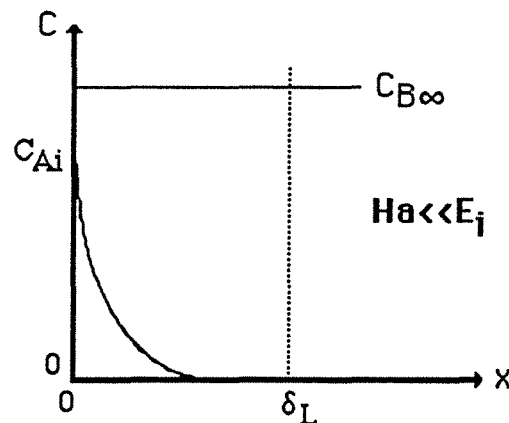


Figure V.4 Profil de concentration dans le cas d'absorption avec réaction chimique (modèle du film)

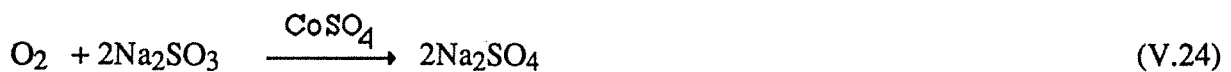
Le flux d'absorption du composant A de la phase gazeuse est donné par:

$$\dot{N}_A = A \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A C_{Ai}^{m+1} C_{B\infty}^n} \quad \text{lorsque } 3 \ll Ha \ll E_i \quad (V.23)$$

Cette relation montre que l'épaisseur du film (ou encore le coefficient de transfert k_L) n'apparaît pas dans l'expression du flux d'absorption et n'a donc aucune influence sur la quantité de gaz absorbée. La connaissance du groupe qui apparaît sous la racine carrée et qui dépend des propriétés physico-chimiques du système gaz/liquide employé, et de la valeur du flux d'absorption, permet d'accéder à l'aire interfaciale gaz/liquide.

V.4.2.2 LA DETERMINATION DE L'AIRES PAR LA METHODE D'OXYDATION DES SULFITES

Nous avons choisi d'étudier l'oxydation catalytique d'une solution aqueuse de sulfite de sodium (corps B) par l'oxygène gazeux (corps A) en présence de sulfate de cobalt (corps C) en tant que catalyseur [LAURENT]. La réaction est traduite par l'équation globale:



Mode opératoire

[LINEK et VACEK] ont montré qu'en utilisant les conditions opératoire suivantes, la réaction d'oxydation du sulfite de sodium par l'oxygène était d'ordre **zéro** par rapport au **sulfite**, d'ordre **1** par rapport au **cobalt** et d'ordre **2** par rapport à l'**oxygène**.

* $0,2 \text{ atm} \leq p_{\text{O}_2} \leq 1 \text{ atm}$

* $0,4 \text{ kmole.m}^{-3} \leq \text{Na}_2\text{SO}_3 \leq 0,8 \text{ kmole.m}^{-3}$

* $10^{-4} \text{ kmole.m}^{-3} \leq \text{CoSO}_4 \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ kmole.m}^{-3}$

* $20^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 50^\circ\text{C}$

* $7,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$

La détermination de l'aire interfaciale a été faite en réacteur semi-fermé (ouvert pour le gaz et fermé pour le liquide). Le volume total V_L de solution était de deux litres. Le pH de la solution initiale a été ajusté par addition d'acide sulfurique dilué. Le pH a été contrôlé durant l'analyse des échantillons prélevés pour garantir une valeur constante. Enfin, différents échantillons de solution de sulfite de sodium ont été prélevés en fonction de l'avancement de la réaction chimique et dosés par iodométrie. Le taux d'absorption a été déterminé par une analyse de la concentration des sulfites avec l'équation suivante:

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} V_L \frac{\Delta \text{CSO}_3^{2-}}{\Delta t} \quad (\text{V.25})$$

Les données physico-chimiques et cinétiques du système sont extraites de différents travaux. [LINEK et VACEK] proposaient la relation suivante (valable entre 15 et 35°C et pour une concentration comprise entre 0 et 1M) pour le calcul de la solubilité de l'oxygène dans du sulfate de sodium et qui peut être également utilisée dans le cas de sulfites.

$$HeO_2 = \frac{CO_{2,i}}{PO_2} = 5,909 \cdot 10^{-6} \exp \left\{ \frac{1602,1}{T} - \frac{0,9407 C_{Na_2SO_4}}{1 + 0,1933 C_{Na_2SO_4}} \right\} \quad (V.26)$$

Il existe des différences pour la constante cinétique de la réaction obtenue par des différents auteurs sur les mêmes conditions comme pH; température; $C_{Na_2SO_3}$ et C_{CoSO_4} . Ceci est partiellement lié au fait que certains auteurs en utilisant les corrélations de [VAN KREVELEN et HOFTIJZER;1948,a] ou [ONDA et coll.] arrivent à des valeurs trop petites de la solubilité de l'oxygène dans le sulfite de sodium [V.LINEK et V.VACEK]. En outre, l'influence de la force ionique [LINEK et MAYERHOFEROVA], la pureté de la solution de sulfite de sodium [LINEK et VACEK] et le pH [LINEK et TVRDIK] ont conduit à différentes valeurs de la constante cinétique. LINEK et TYRDIK ont généralisé les données en une expression qu'ils ont vérifiée expérimentalement et comparée aux données de [REITH] et [DE WAAL]. Les différences maximales étaient de l'ordre 5 %.

$$k_2 = 1,44 \cdot 10^{10} C_{CoSO_4} \left[\frac{pH - 7,9 + 0,04\Theta}{0,6 + 0,04\Theta} \right]^2 \exp \left\{ - 8,45 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right\} \quad (V.27)$$

Cette corrélation rend possible le calcul de la constante cinétique pour des valeurs de la concentration en catalyseur, du pH et de la température de la solution appartenant aux intervalles suivante:

$$C_{CoSO_4} = 5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ kmole} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$pH = 7,8 - 9,1$$

$$\Theta = 15 - 33^\circ\text{C}$$

Resultats expérimentaux

La figure V.5 présente le taux d'absorption en fonction de la concentration en catalyseur pour différentes vitesses de rotation.

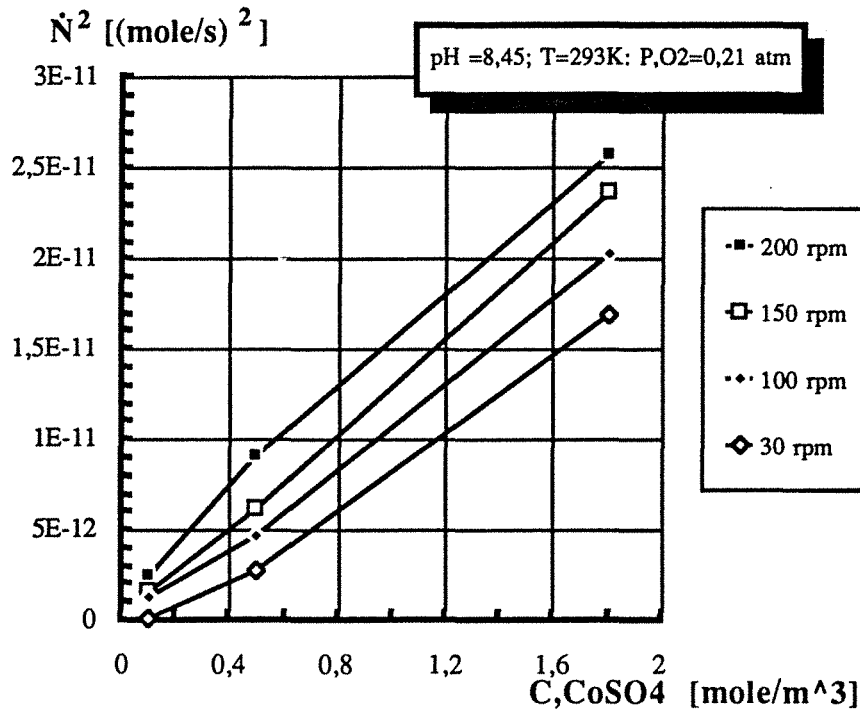


Figure V.5 Taux d'absorption en fonction de la concentration en catalyseur pour différentes vitesses de rotation.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau à 22°C [ANDRUSSOW et SCHRAMM] est: $2,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Par ailleurs, [WAAL et OKESON] ont proposé la valeur de $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dans les mêmes conditions. L'équation de NERNST-EINSTEIN

$$\frac{D}{T} \eta = \text{constant} \quad (\text{V.28})$$

permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion dans d'autres conditions. Dans le cas, d'une solution de sulfite de sodium de concentration égale à $0,8\text{M}$, la moyenne des valeurs de D relative à l'eau pure mentionnées plus haut correspond à une valeur de l'ordre de $1,6310^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Pour la concentration de l'oxygène à l'interface dans une solution de sulfite de sodium de $0,8\text{M}$, nous avons calculé avec l'équation (V.26) la valeur suivante: $C_{\text{O}_2,i} = 0,141 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$. En utilisant l'équation (V.27) à $\text{pH} = 8,45$ nous avons déterminé la constante cinétique en fonction de la concentration du catalyseur CoSO_4 utilisé et par régression linéaire nous avons obtenu la pente suivante :

$$k'_2 = \frac{\Delta k_2}{\Delta [\text{CoSO}_4]} = 1,34 \cdot 10^{10} \text{ (m}^6/\text{kmole}^2 \cdot \text{s)}$$

A partir des valeurs du taux d'absorption déterminées expérimentalement, nous avons aussi fait une régression linéaire pour \dot{N}^2 vs $[\text{CoSO}_4]$ pour déterminer avec les données physico-

chimiques la variation de l'aire interfaciale A en fonction de la vitesse, après l'équation (V.23). La figure V.6 présente cette variation à débit constant de gaz ($2,85 \cdot 10^{-5}$ m/s). Nous constatons l'augmentation de l'aire interfaciale avec la vitesse d'agitation N et nous remarquons que l'aire interfaciale mesurée reste toujours légèrement supérieure à l'aire géométrique. A excède de 18% la surface géométrique, lorsque la vitesse d'agitation est de 150 rpm. A est très voisine de de la surface géométrique pour la plus faible vitesse de rotation (50 rpm).

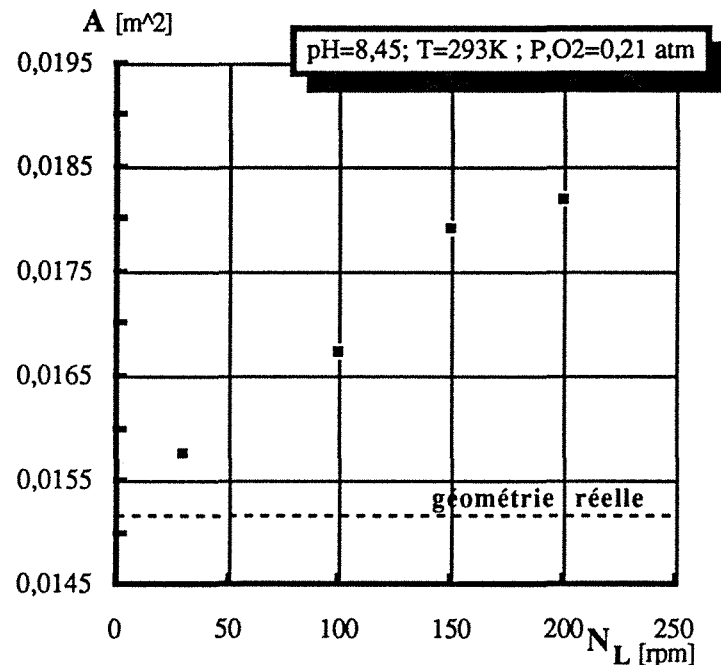


Figure V.6 Variation de l'aire interfaciale en fonction de la vitesse de rotation, à débit de gaz constant.

L'influence de la vitesse de rotation sur l'aire spécifique peut être exprimée par la relation suivante obtenue à partir des résultats expérimentaux précédents:

$$A = 0,0149 + 2,07 \cdot 10^{-5} N - 2,583 \cdot 10^{-8} N^2 ; R=0,98 \quad (\text{V.29})$$

où la vitesse de rotation, N , est exprimée en rpm.

Il s'agit à présent de vérifier que la réaction n'est instantanée et, ainsi que:

$$3 \ll Ha \ll E_i$$

$$E_i = 1 + \frac{D_{SO_3^{2-}}}{2D_{O_2}} \frac{C_{SO_3^{2-},\infty}}{C_{CO_2,i}} \quad (\text{V.29.a})$$

Le coefficient de diffusion de SO_3^{2-} a été calculé à l'aide de l'équation de NERNST-EINSTEIN (V.28). En prenant une valeur de D dans l'eau pure à 25°C de $0,98 \cdot 10^{-9}$ m²/s [LEAIST; 1987]

et à partir des viscosités énoncées par [LANDOLT-BÖRNSTEIN], on obtient une valeur de D dans Na_2SO_3 (0,8M) de $6,33 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C . A partir de (V.29.a), le facteur d'accélération instantanée calculé sur la base d'une concentration en sulfite moyenne, a la valeur suivante:

$$E_i = 1031.$$

L'équation du critère de Hatta, présentée précédemment, fait apparaître le terme k_L , dont les valeurs ont été déterminées expérimentalement dans le paragraphe V.4.4. Les valeurs reportées dans ce prochain paragraphe ont permis d'établir le tableau V.1, qui valide l'hypothèse du régime rapide de pseudo- m^e ordre. Il convient de préciser que les valeurs de k_L mentionnées proviennent du rapport de la conductance ($k_L A$) et de l'aire interface vraie, A .

N [rpm]	k_L [m/s]	Hatta
50	1,23E-5	120
100	1,32E-5	109,8
150	2,20E-5	66
200	3,58E-5	40,6

Tableau V.1 Valeurs de Hatta à différentes vitesses de rotation

V.4.3 DETERMINATION DU PRODUIT $k_G A$

Lorsque la résistance au transfert de matière d'un composant est entièrement localisée en phase gazeuse ($Hek_G \ll k_L$) et en l'absence de réaction chimique, le flux d'absorption par unité de volume de réacteur est:

$$\Phi = \varphi a = K_G a (p_{A\infty} - p_i) \quad (\text{V.30})$$

Pour éliminer la résistance côté liquide et afin de rendre le flux d'absorption indépendant de la distribution de temps de séjour du liquide, on met en oeuvre une réaction où les réactifs A et B réagissent instantanément dans un plan appelé "plan de réaction" situé à l'interface gaz/liquide avec $p_i = C_{Ai} = 0$. Ceci indique que les deux réactifs diffusent à la même vitesse à travers les films gazeux et liquide, le transfert de matière étant entièrement contrôlé par les deux diffusions (voir Figure V.7).

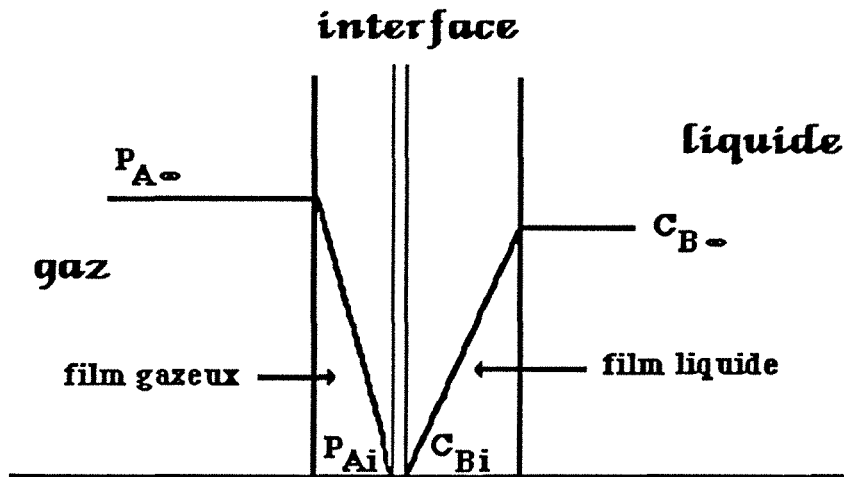


Figure V.7 Profil qualitatif de concentration de A et B et de pression partielle de A lors d'une réaction irréversible instantanée et de surface.

Dans le cadre de la théorie du double film et pour le régime stationnaire [VAN KREVELEN et HOFTIJZER; 1948,b] ont proposé une solution approximative pour la résolution analytique dans le cas d'une réaction chimique irréversible de deuxième ordre. Pour le cas où $C_{A\infty}$ est nul, l'utilisation du nombre adimensionnel de HATTA, qui tient compte du transfert de matière et de la cinétique chimiques, permet d'obtenir l'expression suivante du flux :

$$\dot{N} = \varphi A = K_G A p_{A\infty} = \left\{ 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B\infty}}{C_{A_i}^*} \right\} k_L A C_{A_i}^* = E_i k_L A C_{A_i}^* \quad (V.31)$$

Ce régime est obtenu pour $Ha \gg E_i$ (en pratique $Ha > 10 E_i$). Dans le cas où la concentration du SO_2 est faible dans la phase gazeuse ($p_{SO_2} \ll 0,05 \text{ atm}$), [CHANG et ROCHELLE (1985)] ont montré que l'absorption du SO_2 dans une solution alcaline peut être considérée comme l'absorption de ce gaz accompagnée de multiples réactions réversibles et instantanées dans la phase liquide.

Resultats expérimentaux

Le coefficient de transfert du côté gaz, k_G , a été mesuré avec le système

- SO_2 dilué dans azote / NaOH (1 M) + eau (distillée)

en absorbant le dioxyde de soufre d'un mélange gazeux très dilué dans une solution aqueuse de soude 1M. La valeur de la teneur en SO_2 dans le gaz de sortie, mesurée en régime permanent, conduit à la valeur du flux gazeux absorbé et ainsi au produit ($k_G A$). Ces déterminations ont été faites en faisant varier la vitesse d'agitation, la teneur en SO_2 dans le gaz d'entrée, comprise entre 100 et 10000 ppm, et le débit volumique du mélange gazeux, V_G : les valeurs du débit

comprises entre 10^{-5} et 10^{-4} m³/s correspondent à un temps de séjour moyen variant de 10 à 100 secondes. Le flux d'absorption se détermine comme suite:

$$\dot{N} = \dot{V}_{G,entr\acute{e}e} C_{SO_2,entr\acute{e}e} - \dot{V}_{G,sortie} C_{SO_2,sortie} \quad (V.32)$$

Si on néglige le débit volumique de SO₂ absorbé devant le débit total du gaz, on peut supposer que:

$$\dot{V}_{G,entr\acute{e}e} = \dot{V}_{G,sortie} = \dot{V}_G, \text{ ce qui permet de simplifier l' eq.(V.32) en:}$$

$$\dot{N} = \dot{V}_{G,entr\acute{e}e} (C_{SO_2,entr\acute{e}e} - C_{SO_2,sortie}) \quad (V.32.a)$$

où le flux d'absorption par unité de surface de contact (flux spécifique) s'écrit:

$$\varphi = \frac{\dot{N}}{A} = \frac{\dot{V}_G}{RTA} (p_{SO_2,entr\acute{e}e} - p_{SO_2,sortie}) \quad (V.33)$$

A l'aide de la relation (V.31) les valeurs de k_G sont directement déterminées en mesurant les valeurs expérimentales de \dot{N} et $p_{SO_2,\infty}$. La figure (V.8) montre bien que les conditions opérationnelles choisies sont correctes, puisque le flux d'absorption \dot{N} est une fonction linéaire de la pression partielle du SO₂ ($p_{SO_2,\infty}$) dans la phase gazeuse. Ceci montre que la teneur en SO₂ dans le gaz d'entrée n'affecte guère les valeurs des conductances ($k_G A$).

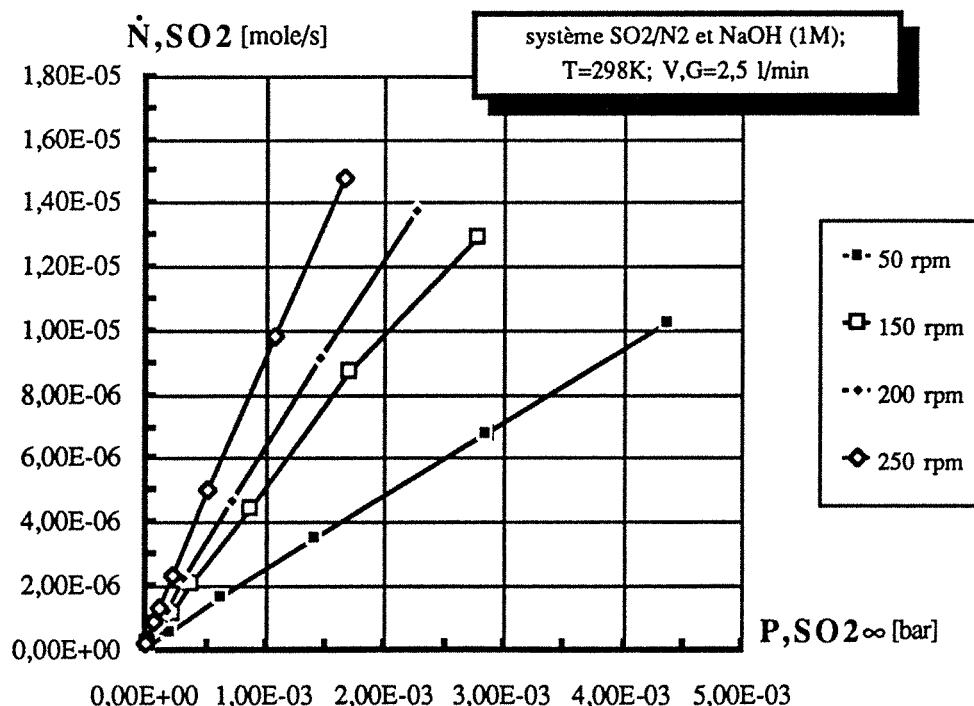


Figure V.8 Dépendance de l'absorption du SO₂ dans la soude (1M) de la pression partielle de la phase gazeuse à différentes vitesses de rotation.

L'effet du débit volumique sur la valeur de $k_G A$ est montré dans la Figure V.9. Les valeurs de $k_G A$ ne dépendent guère du débit du gaz, ce qui semble indiquer que la phase gazeuse est bien mélangée grâce au dispositif d'introduction du gaz et à la conception du mobile d'agitation. Le produit ($k_G A$) augmente avec la vitesse d'agitation, de manière indépendante du débit gazeux dans la plage considérée; on observe cependant une certaine déformation de l'interface au delà de 180 rpm ce qui a pour effet une augmentation accrue de ($k_G A$). Les valeurs obtenues sont en excellent accord avec celles proposées par d'autres auteurs [CHANG et ROCHELLE (1981)] dans des conditions hydrodynamiques assez voisines, ce qui valide les résultats de notre travail.

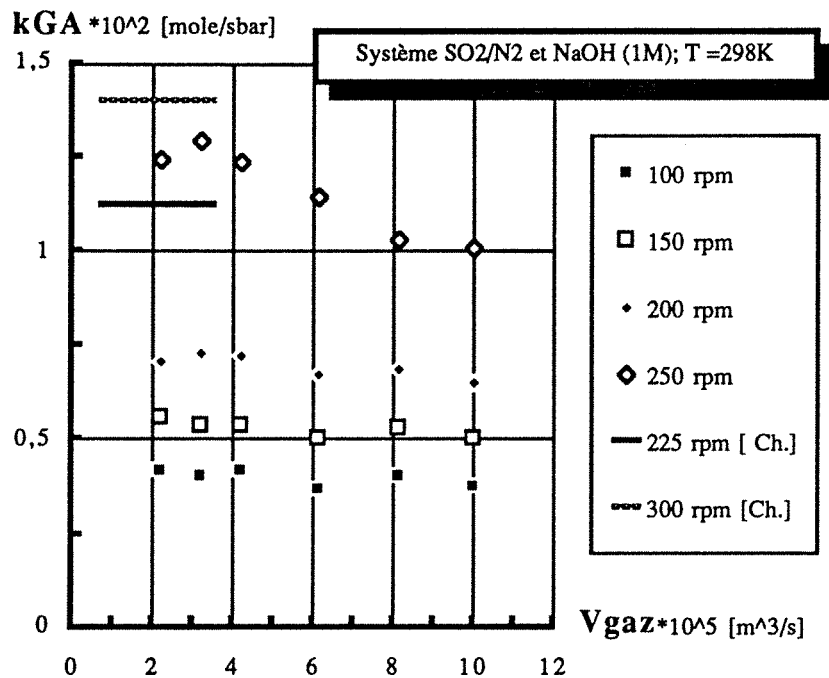


Figure V.9 L'effet du débit volumique sur la valeur du $k_G A$ à différentes vitesses de rotation

V.4.4 DETERMINATION DU PRODUIT $k_L A$

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination du produit $k_L A$:

- * mesure du flux d'absorption en régime lent
- * mesure du flux d'absorption en régime de réaction instantanée

Dans certains cas, il est possible d'utiliser une troisième méthode qui consiste à mesurer un flux d'absorption purement physique en supposant la résistance en phase gazeuse négligeable [SHARMA et DANCKWERTS]. Le flux s'écrit:

$$\dot{N} = \varphi A = k_L A (C_{Ai} - C_{A\infty}) \quad (V.34)$$

Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité dans les deux phases, C_{Ai} et $C_{A\infty}$ sont constantes et la mesure du flux global permet d'obtenir $k_L a$.

Absorption de SO_2 dans un réacteur agité fermé au liquide et ouvert au gaz

Si nous considérons le modèle du film et si nous admettons que la loi de HENRY décrit bien l'équilibre à l'interface, on peut écrire pour le flux d'absorption après la relation (V.5a):

$$\Phi = \varphi a = K_G a (p - H_e C_{A\infty}) = K_L a \left(\frac{p_{A\infty}}{H_e} - C_{A\infty} \right) \quad (V.35)$$

avec les conductances globales K_G et K_L . Dans le cas où $H_e k_G \gg k_L \implies k_L = K_L$

En régime permanent, le bilan de l'absorption de l'espèce A dans un volume V_L d'un absorbant s'exprime par:

$$V_L \frac{dC_{A\infty}}{dt} = k_L a \left(\frac{p_{A\infty}}{H_e} - C_{A\infty} \right) \quad (V.36)$$

ou

$$H_e V_L \frac{dC_{A\infty}}{dt} + k_L a H_e C_{A\infty} = k_L a p_{A\infty} \quad (V.36.a)$$

L'intégration de (V.34.a) entre le temps 0 et t conduit à l'expression de la concentration de l'espèce A qui a été absorbée dans le liquide:

$$C_{A\infty} = C_{A\infty}^0 \exp \left\{ -\frac{k_L a}{V_L} t \right\} + \frac{p_{A\infty}}{H_e} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{k_L a}{V_L} t \right] \right\} \quad (V.37)$$

On peut aussi écrire la relation suivante:

$$\exp \left\{ -\frac{k_L a}{V_L} t \right\} = \frac{C_{A\infty} - \frac{p_{A\infty}}{H_e}}{C_{A\infty}^0 - \frac{p_{A\infty}}{H_e}} \quad (V.38) \quad \text{ou} \quad \frac{V_L}{k_L a t} = \frac{1}{\ln \left[\frac{C_{Ai} - C_{A\infty}^0}{C_{Ai} - C_{A\infty}} \right]} \quad (V.38.a)$$

Resultats expérimentaux

La conductance de transfert du côté liquide a été estimée ici par la mesure du flux d'absorption physique du dioxyde de soufre pur dans une solution d'acide sulfurique 1 M. De manière plus précise, l'influence de la vitesse de rotation a été étudiée avec la même solution électrolytique. Pour chaque vitesse de rotation, la phase liquide a été prélevée cinq fois à intervalles réguliers.

La conductance de transfert ($k_L A$) a été obtenue par identification avec le modèle d'absorption découlant de l'intégration de l'équation (V.36.b) entre les temps t_i et t_{i+n} , t_i représentant le temps de changement de vitesse de rotation et t_{i+n} correspondant à la prise d'échantillon "n" pour cette vitesse de rotation. La constante de HENRY a été calculée avec l'expression suivante déjà déterminée dans le chapitre II.

$$m_{SO_2} = 1,45 - 0,005 C_{H_2SO_4} \quad (V.39)$$

où $C_{H_2SO_4}$ est la concentration d'acide sulfurique introduit, soit 1 M.

De plus la conversion entre molalité et molarité a été effectuée en considérant les volumes molaires des espèces SO_2 et H_2SO_4 [BEUTIER et RENON]. La figure V.10 montre comment il est possible de déduire les caractéristiques du transfert de matière à partir d'une représentation de la variation du rapport V_L/t avec l'expression logarithmique des concentrations (cf. V.38a).

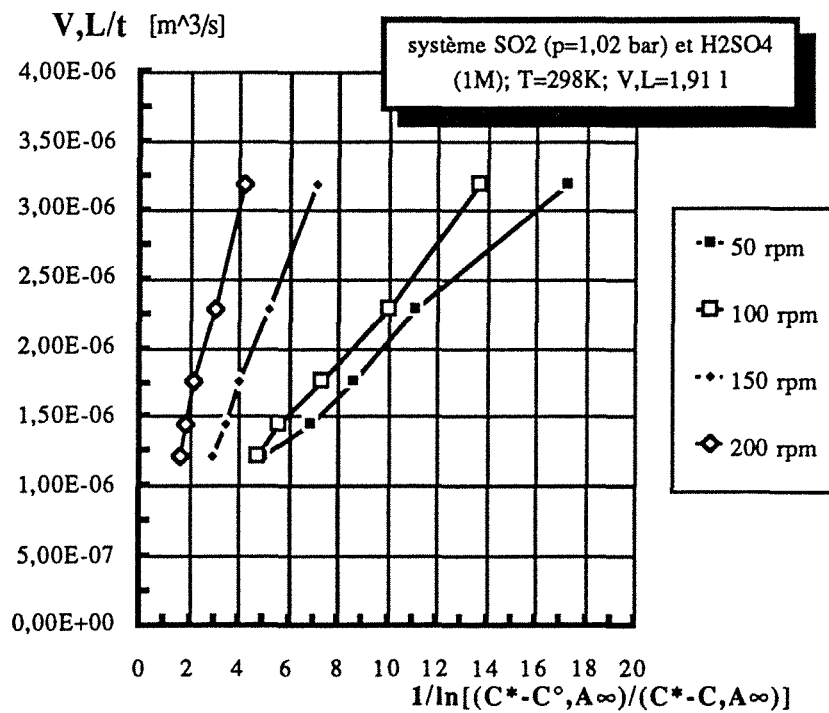


Figure V.10 Transfert de matière en phase liquide pour le cas d'absorption purement physique (voir relation V.38a).

Les pentes des différentes courbes de la figure 10 conduisent finalement aux valeurs des conductances ($k_L A$) à différentes vitesses de rotation. Les conductances sont comprises entre 1.6 et $7.3 \times 10^{-7} m^3 s^{-1}$ pour une plage de vitesse de rotation de 50 à 200 rpm. Elles sont ainsi en bon accord avec les résultats de la littérature [CHANG et ROCHELLE (1981)] pour un réacteur de même diamètre. Les valeurs de $k_L A$ mesurées sont dépendantes de la vitesse de rotation, car d'une part, la résistance à l'interface diminue avec le changement de l'hydrodynamique du réacteur et d'autre part, l'interface se déforme en fonction de la vitesse de rotation. Compte tenu

du changement de l'aire interfaciale gaz-liquide avec la vitesse de rotation, le coefficient de transfert côté liquide, k_L , est compris entre $1,2$ et $4,3 \times 10^{-5}$ m/s (voir figure V.11)

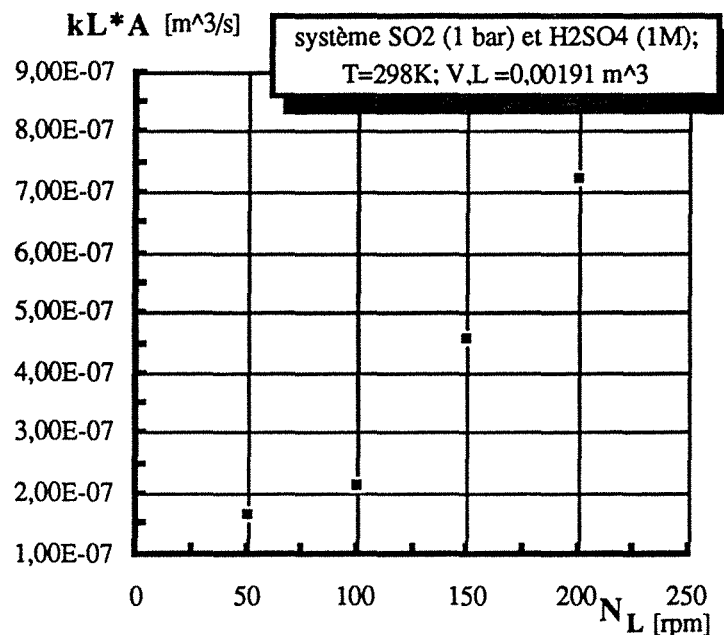
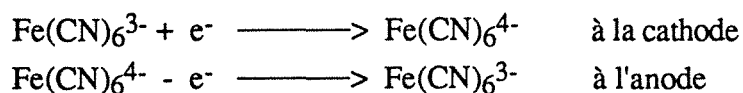


Figure V.11 Dépendance de produit $k_L A$ de la vitesse de la rotation

V.4.5 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE A L'ELECTRODE EN MILIEU HOMOGENE: k_d

Le coefficient de transfert de matière à l'électrode est obtenu par la mesure du courant limite de réduction de l'ion hexacyanoferrate III de potassium en milieu alcalin sur une surface de nickel, ceci afin de décrire les performances intrinsèques du réacteur agité. Les réactions suivantes ont lieu aux électrodes:



Afin que le potentiel de la contre-électrode reste relativement constant, nous travaillons avec une anode de grande surface par rapport à la cathode. Nous avons utilisé deux plaques de titane platiné, dont la surface mouillée est supérieure à 300 cm^2 . Une maquette constituée d'une couronne de PVC munie d'une petite portion de couronne cylindrique usinée dans du nickel ($A_e = 6,96 \text{ cm}^2$) permet de reproduire les phénomènes de transfert en tout point de l'électrode de graphite. La figure V. 12 montre le dispositif utilisé.

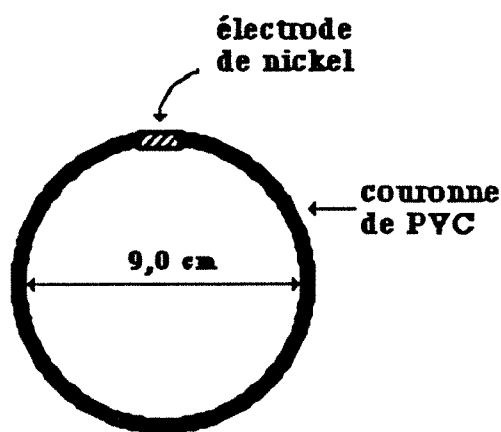


Figure V.12 Dispositif de l'électrode utilisée pour la détermination du transfert de matière.

Le technique de mesure et le milieu électrolytique sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre précédent :

- NaOH (1 N)
- hexacyanoferrate (II) de potassium trihydraté (pour analyses) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (0,1 M)
- hexacyanoferrate (III) de potassium trihydraté (pour analyses) $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($5 \cdot 10^{-3}$ M)

Resultats expérimentaux

Les courbes intensité-potential enregistrées à différentes vitesses de rotation à 25°C ont permis de déduire le coefficient de transfert de matière à l'électrode en utilisant la formule (V.40). Cette méthode conduit à une mesure globale de k_d , qui est représentative d'une turbulence moyenne sur l'ensemble de l'électrode.

$$I_{lim.} = n_e F A_e k_d C_{A\infty} \quad (V.40)$$

Le dosage de l'ion hexacyanoferrate (III) de potassium a été effectué par spectrophotométrie ($\lambda = 420$ nm). La courbe d'étalonnage a été déterminée avec différentes concentrations de hexacyanoferrate III de potassium dans la soude (1M) à la température de 25°C. Nous avons obtenu expérimentalement la relation suivante:

$$k_{d,ferri} = 1,25 \times 10^{-6} N^{0,465} \text{ (m/s)} \quad (V.41)$$

On peut appliquer la relation (V.41) à l'oxydation de soufre tout en tenant compte des différences de valeurs de v et D . Les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte ont été

déterminées expérimentalement et comparées aux valeurs de la littérature [GORDON et coll.] et [SAMEC].

$$D_{\text{ferri}} = 6,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad ; \quad v_{\text{ferri}} = 1,09 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{SO}_2} = 1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad ; \quad v_{\text{SO}_2} = 0,96 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Les valeurs obtenues à l'aide de l'ion hexacyanoferrate III de potassium en milieu alcalin permettent d'accéder aux valeurs de k_d correspondant à la diffusion de SO_2 en milieu sulfurique à l'aide de l'analyse adimensionnelle du transfert de matière. Ainsi k_{d,SO_2} peut s'écrire selon:

$$k_{d,\text{SO}_2} = k_{d,\text{ferri}} \left[\frac{D_{\text{SO}_2}}{D_{\text{ferri}}} \right]^{2/3} \left[\frac{v_{\text{SO}_2}}{v_{\text{ferri}}} \right]^{1/3-\beta} \quad (\text{V.42})$$

où β est l'exposant de la relation liant le coefficient k_d à la vitesse de rotation N : $\beta = 0,465$ dans la cas présent. Ainsi pour le milieu considéré, acide sulfurique 0,5M à 25°C,:

$$k_{d,\text{SO}_2} = 2,59 \times 10^{-6} N^{0,465} \quad (\text{m/s}) \quad (\text{V.43})$$

Les coefficients de transfert de matière mesurés dans le réacteur électrochimique sont reportés en fonction de la vitesse de rotation N en figure V.13.

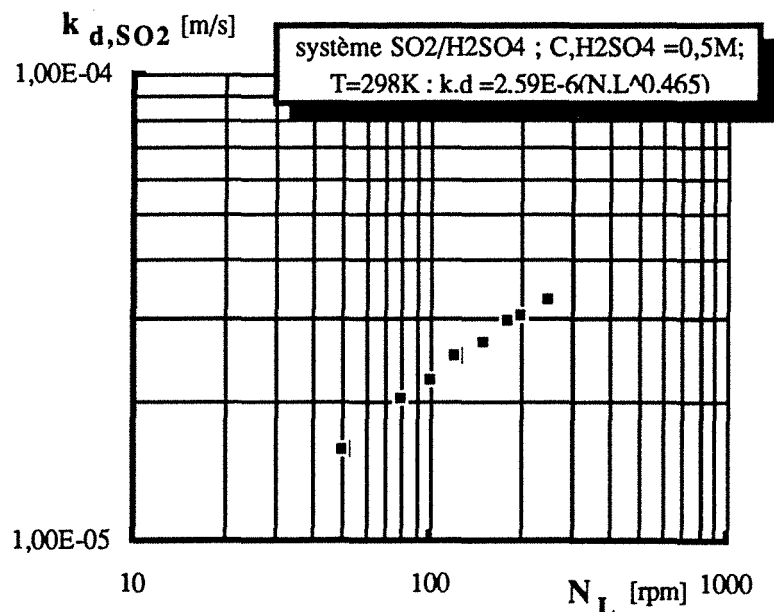


Figure V.13 Variation du coefficient du transfert en fonction de la vitesse d'agitation pour le système SO_2 et H_2SO_4 (0,5M).

V.5 ETUDE DE COUPLAGE ABSORPTION ELECTROCHIMIE

V.5.1 INTRODUCTION

D'après la Figure V.14 on doit considérer trois phénomènes principaux au sein d'un appareil d'absorption/oxydation électrochimique.

- 1.) transport de matière de la phase continue (électrolyte) vers la phase solide (électrode)
- 2.) transport de matière de la phase dispersée vers la phase continue et inversement
- 3.) transport de matière de la phase dispersée vers la phase solide lors du temps de contact

Le transfert de matière à l'électrode dans les deux phases considérées -phase continue (électrolyte) ou phase dispersée (gaz ou liquide organique)- et la réaction d'une espèce électroactive à la phase solide (électrode) représentent la plupart des cas. Le point 3) est plutôt un cas particulier, rencontré dans le domaine de l'électrosynthèse organique. Les points 1.) et 2.) présentés ci-dessus font souvent l'objet d'études séparées dans un réacteur mixte (absorption/électrolyse). Par exemple, pour un absorbeur électrochimique de type lit fixe traversé par deux phases, l'influence de la phase gazeuse sur le transport de la matière électrochimique est très important pour l'évaluation correcte du procédé [WOEBECKEN] et [KREYSA et WOEBECKEN].

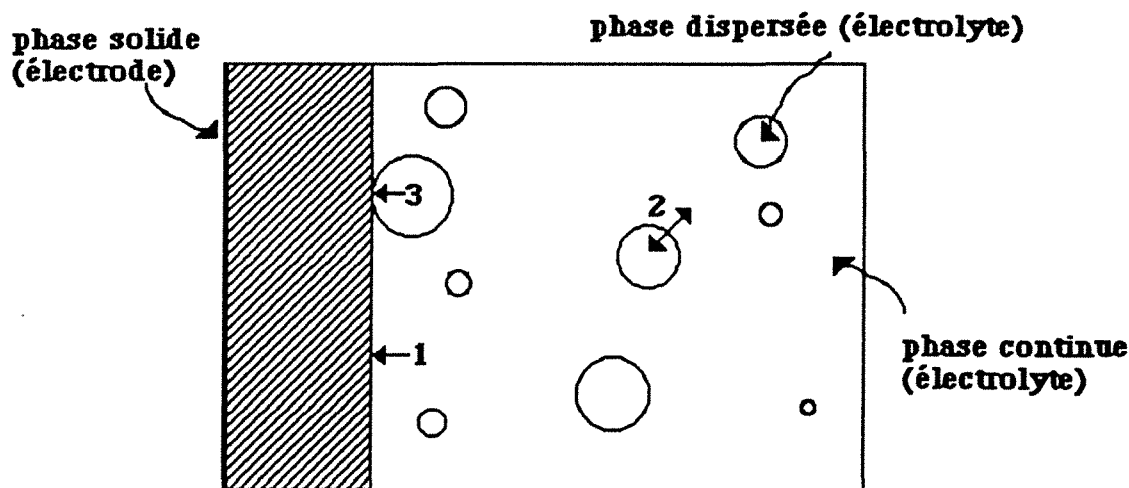


Figure V.14 Transport de matière dans des systèmes multiphasiques

V.5.2 PRESENTATION DU MODELE

Nous présentons ci-dessous les premiers résultats d'élimination de SO_2 par absorption dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M et oxydation en sulfate à potentiel contrôlé. Un

modèle très simple du fonctionnement du réacteur peut être développé sur la base des hypothèses suivantes:

- (i) Les phases gazeuse et liquide ont une composition uniforme;
- (ii) Le dioxyde de soufre est largement dilué dans le gaz inerte;
- (iii) L'absorption est supposée physique, ce qui est tout à fait justifié par les résultats décrits en partie II (thermodynamique);
- (iv) Le réacteur est ouvert au gaz et fermé au liquide; on suppose de plus que l'accumulation des ions sulfate générés à l'électrode n'affecte pas l'équilibre d'absorption, décrit par la constante de Henry, H_e .
- (v) A $t = 0$, la concentration en SO_2 au sein de la phase liquide vaut $C_{SO_2\infty}$ et on impose un potentiel d'électrode E constant; le rendement faradique sera supposé égal à l'unité.

Si nous considérons le modèle du film, le flux d'absorption total \dot{N} (mole/s) peut s'écrire:

$$\dot{N} = \dot{V}_{G,entrée} C_{SO_2,entrée} - \dot{V}_{G,sortie} C_{SO_2,sortie} = K_G A (p_{SO_2\infty} - H_e C_{SO_2\infty}) \quad (V.44)$$

et donc en terme de flux spécifique:

$$\varphi = \frac{\dot{N}}{A} = \frac{\dot{V}_G}{RT} (p_{SO_2,entrée} - p_{SO_2,sortie}) = K_G (p_{SO_2\infty} - H_e C_{SO_2\infty}) \quad (V.45)$$

On peut considérer que, lors du couplage des deux phénomènes absorption-électrooxydation, la variation de concentration de l'espèce A dans la phase liquide est due d'une part au terme d'absorption et d'autre part au terme de conversion électrochimique.

$$\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{Abs.} + \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{Electr.} \quad (V.46)$$

Donc le fonctionnement transitoire du réacteur peut être exprimé en égalant le flux de SO_2 absorbé à la différence de flux (entrée-sortie) et à la somme des flux accumulés et oxydés à la surface de graphite. Pour le bilan de la **phase gazeuse**, l'équation suivante peut être obtenue:

$$\frac{\dot{V}_G}{RT} (p_{SO_2,entrée} - p_{SO_2,sortie}) = K_G A (p_{SO_2\infty} - H_e C_{SO_2\infty}) + V_G \frac{dC_{SO_2\infty,G}}{dt} \quad (V.47)$$

avec la loi d'un gaz idéal l'équation V.47 donne:

$$\frac{V_G}{RT} \frac{d\text{pSO}_{2\infty,G}}{dt} = \frac{\dot{V}_G}{RT} (\text{pSO}_{2,\text{entrée}} - \text{pSO}_{2,\text{sortie}}) - K_{GA}(\text{pSO}_{2\infty} - \text{HeC}_{\text{SO}_{2\infty}}) \quad (\text{V.47.a})$$

ou également:

$$\frac{d\text{pSO}_{2\infty,G}}{dt} = \frac{\dot{V}_G}{V_G} (\text{pSO}_{2,\text{entrée}} - \text{pSO}_{2,\text{sortie}}) - \frac{K_{GA}RT}{V_G} (\text{pSO}_{2\infty} - \text{HeC}_{\text{SO}_{2\infty}}) \quad (\text{V.47.b})$$

et pour la phase liquide:

$$K_{GA}(\text{pSO}_{2\infty} - \text{HeC}_{\text{SO}_{2\infty}}) = k_e A_e C_{\text{SO}_{2\infty,L}} + V_L \frac{dC_{\text{SO}_{2\infty,L}}}{dt} \quad (\text{V.48})$$

ou encore:

$$\frac{dC_{\text{SO}_{2\infty,L}}}{dt} = \frac{K_{GA}}{V_L} (\text{pSO}_{2\infty} - \text{HeC}_{\text{SO}_{2\infty}}) - \frac{k_e A_e}{V_L} C_{\text{SO}_{2\infty,L}} \quad (\text{V.48.a})$$

k_e représente la constante globale de la conversion électrochimique, égale à $i/v_e F C_{\text{SO}_{2\infty}}$.

V.5.2.1 ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION ANODIQUE DE SO₂

La notion de k_e suppose que le courant global est proportionnel à la concentration de SO₂ au sein de la phase liquide. En fait, la densité de courant limite est proportionnelle à C_{SO₂}, par définition. De plus les courbes intensité-potential, déterminées expérimentalement pour différentes concentrations de SO₂ en milieu acide sulfurique (0,5M), et reportées en figure V.15, conduisent à la même conclusion quant aux phénomènes cinétiques. Par une analogie du modèle, déjà expliqué au chapitre III, la densité du courant i , fonction des densités i_{lim} et i_k , respectivement limitées par les phénomènes diffusionnels et cinétiques peut être exprimée ainsi:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{lim}}} + \frac{1}{i_k} \quad (\text{V.49})$$

Pour le terme de la densité du courant lié au phénomène cinétique l'interprétation des données expérimentales permet de proposer la relation de type Tafel:

$$i_k = v_e F k_0 C_{\text{SO}_{2\infty}} \exp \left\{ \alpha v_e f \eta \right\} \quad (\text{V.50})$$

f désignant le rapport $\frac{F}{RT}$ et valant 38,25 V⁻¹ à 25°C. Les valeurs pour le transfert de charge α et la surtension η ont été déterminées expérimentalement. En insérant ces différents termes dans l'expression de la densité on arrive finalement à:

$$i = \frac{i_k \cdot i_{lim.}}{i_k + i_{lim.}} = \frac{v_e F C_{SO_2 \infty} k_d k_o \exp \{ \alpha v_e f \eta \}}{k_d + k_o \exp \{ \alpha v_e f \eta \}} \quad (V.51)$$

donc, il est possible de définir un coefficient k_e tel que:

$$i = k_e v_e F C_{SO_2 \infty} \quad (V.51.a)$$

A l'aide de la relation (V.51), il est possible d'exprimer k_e en fonction des deux constantes k_o et k_d , de α et du potentiel E_0 :

$$k_e = \frac{k_d k_o \exp \{ \alpha v_e f \eta \}}{k_d + k_o \exp \{ \alpha v_e f \eta \}} \quad (V.52)$$

Le potentiel E_0 pour la réaction électrochimique de SO₂ en acide sulfurique a été calculé selon l'expression suivante à partir des données de la littérature pour les potentiels standards d'équilibre [BARD]. Le potentiel d'équilibre rapporté à l'électrode au calomel [DOBOS] est donné par la relation:

$$E_0 = -0,0858V + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{a_{H_2SO_4} a_{H_3O^+}^2}{a_{SO_2} a_{H_2O}^2} \quad (V.53)$$

Pour les activités nous avons trouvé les valeurs suivantes pour des différentes espèces électroactives $\gamma_{H_2SO_4} = 0,1557$ pour $C_{H_2SO_4} = 0,5$ M [CRC HANDBOOK]; $\gamma_{H_2O} = 0,9622$ en 0,5 M H₂SO₄ [KORTUM]. Le coefficient d'activité pour la molécule SO₂ a été estimé par la relation de [HARNED et OWEN] faisant intervenir la force ionique I :

$$\log \gamma = 0,076 I \quad (V.54)$$

Le coefficient d'activité des ions H₃O⁺ a été calculée à partir d'un programme de calcul présenté au chapitre II et était de l'ordre de 0,398.

Résultats expérimentaux: cinétique

La figure V.15 montre les résultats expérimentaux comparés aux calculs du modèle. Le balayage a été réalisé entre 0 et 1,4 Volts, à une vitesse de 5 mV/s. Le modèle "black box" utilisé exprime les résultats expérimentaux de manière tout à fait satisfaisante ainsi que le montrent les courbes ci-dessous.

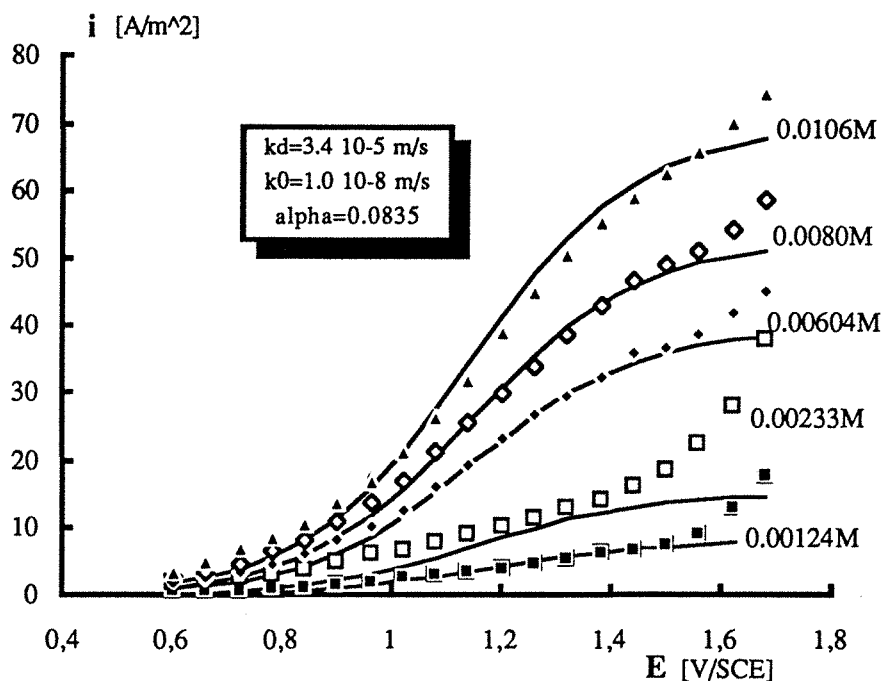


Figure V.15 Courbes i-E expérimentales en comparaison celles du modèle, à différentes concentrations de SO_2 en mol/l dans la phase liquide.

Etude expérimentale absorption et couplage électrochimie

Les deux équations (V.47.b) et (V.48.a) font intervenir le temps et leur intégration a nécessité l'utilisation d'une méthode de Runge-Kutta, conduisant aux variations transitoires de la pression partielle du SO_2 dans la phase gazeuse et de la concentration en SO_2 dans la phase liquide. Le débit gazeux de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ circulant dans un volume de 900 ml (phase gazeuse) a un temps de séjour d'environ 50 s. Il est connu [VAZQUEZ et coll.] qu'après un temps de l'ordre de quatre fois le temps du séjour, on peut considérer en régime permanent comme établi dans un réacteur agité à l'interface plane. Les résultats du programme ont permis de vérifier qu'à partir de 200 s, le terme d'accumulation dans la phase gazeuse peut être considéré comme négligeable. Ainsi en négligeant pendant les 200 premières secondes le terme d'accumulation dans la phase gazeuse, les équations (V.47.b) et (V.48.a) conduisent à la double égalité :

$$\frac{\dot{V}_G}{RT} (P_{SO_2, \text{entrée}} - P_{SO_2, \text{sortie}}) = K_G A (P_{SO_2\infty} - H_e C_{SO_2\infty}) = k_e A_e C_{SO_2\infty, L} + V_L \frac{dC_{SO_2\infty, L}}{dt} \quad (V.55)$$

La résistance globale de transfert, K_G^{-1} , est fonction des résistances relatives aux deux films. Dans le cas présent, l'absorption de SO_2 est purement physique et K_G peut être exprimé en fonction de k_G et k_L à l'aide de la relation (V.6). Il est possible en utilisant l'équation (V.55) de calculer directement la pression partielle en SO_2 dans le réacteur pendant la procédure de couplage absorption/oxydation électrochimique:

$$P_{SO_2, \text{sortie}} = P_{SO_2\infty} = \frac{K_G A H_e C_{SO_2\infty} + \frac{\dot{V}_G}{RT} P_{SO_2, \text{entrée}}}{K_G A + \frac{\dot{V}_G}{RT}} \quad (V.56)$$

En insérant cette expression dans l'équation (V.55), on arrive donc à l'équation différentielle du premier ordre:

$$V_L \frac{dC_{SO_2\infty}}{dt} + C_{SO_2\infty} \left\{ k_e A_e + \frac{K_G A H_e}{1 + \frac{K_G A}{\dot{V}_G} \frac{RT}{RT}} \right\} = \frac{K_G A P_{SO_2, \text{entrée}}}{1 + \frac{K_G A}{\dot{V}_G} \frac{RT}{RT}} \quad (V.57)$$

L'intégration de (V.57) permet d'exprimer $C_{SO_2\infty}$ par une fonction exponentielle du temps t faisant intervenir notamment la conductance globale de transfert à l'interface et à l'électrode, ($K_G A$) et ($k_e A_e$), les paramètres électrochimiques, le volume de la phase liquide V_L et le débit gazeux \dot{V}_G .

$$C_{SO_2\infty} = C^0_{SO_2\infty} \exp \left\{ - \frac{\dot{V}_G}{V_L} \left(\frac{k_e A_e + K_G A H_e + k_e A_e K_G A \frac{RT}{\dot{V}_G}}{\dot{V}_G + K_G A RT} \right) t \right\} \quad (V.58)$$

$$+ \frac{P_{SO_2, \text{entrée}}}{H_e + k_e A_e \frac{RT}{\dot{V}_G} + \frac{k_e A_e}{K_G A}} \left(1 - \exp \left\{ - \frac{\dot{V}_G}{V_L} \left(\frac{k_e A_e + K_G A H_e + k_e A_e K_G A \frac{RT}{\dot{V}_G}}{\dot{V}_G + K_G A RT} \right) t \right\} \right)$$

Resultats expérimentaux

L'approche théorique a pu être vérifiée par l'expérience comme le montrent les Figures V.16, V.17 et V.18 sur des exemples de traitement de SO_2 dilué à un potentiel de 1,2V/sce, pour

deux états différents de saturation de la phase liquide, lors de la fermeture du circuit électrique. On a ainsi procédé à deux séries de manipulations:

- a.) Absorption puis électrochimie
- b.) Absorption et électrochimie simultanées

Dans le cas (a), on a d'abord commencé par l'absorption en milieu acide sulfurique (0,5M) et après un certain temps t , le SO_2 absorbé dans le liquide a été converti en acide sulfurique électrochimiquement en appliquant un potentiel constant. Pendant tout le temps de traitement par voie électrochimique, l'absorption de SO_2 a été poursuivie par l'écoulement continu de la phase gazeuse. Dans le cas (b), le couplage du phénomène absorption et traitement du gaz dissous dans le liquide a été étudié dans une solution d'acide sulfurique (1 M) ayant une concentration initiale nulle en SO_2 . Les conditions opératoires suivantes étaient les mêmes dans les deux cas pour bien comparer les résultats expérimentaux avec ceux du modèle:

$V_L = 1.91 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; $\dot{V}_G = 1.93 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $A = A(N) = 0.0165 \text{ m}^2$; $A_e = 0.0252 \text{ m}^2$; $N = 100 \text{ rpm}$ d'où $k_d = 2.2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$; $k_e = 1.42 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et $K_G A = 2.76 \times 10^{-9} \text{ mole/sPa}$; $P_{\text{SO}_2, \text{entrée}} = 1012 \text{ Pa}$.

La solution du compartiment anodique est prélevée régulièrement à l'aide d'une seringue. Cette solution a fait l'objet du dosage de SO_2 dissous par iodométrie (Annexe A.II). Les ions sulfates (SO_4^{2-}) ont été dosés par chromatographie.

La figure V.16 présente le bon accord entre les concentrations en SO_2 dans la phase liquide déterminées expérimentalement et déduites du modèle, les courbes en noir correspondant au modèle théorique. On observe que dans les deux cas les courbes convergent vers une ligne asymptotique et, à partir d'environ 3 heures, on est en régime permanent pour la phase liquide. La décroissance de la courbe dans le premier cas montre que la cinétique de transfert de matière au niveau du processus électrochimique est plus rapide que celle de l'absorption. Cette dernière ne parvient pas à compenser la disparition du dioxyde de soufre dissous consommé par oxydation électrochimique. La croissance de la courbe du deuxième cas permet de dire que le processus électrochimique accroît la cinétique du phénomène d'absorption. Cette croissance est quand même limitée par les coefficients de transfert k_G et k_L et la concentration en SO_2 dissous atteint une valeur limite stationnaire pour laquelle le flux d'absorption est compensé par le flux de conversion à l'électrode.

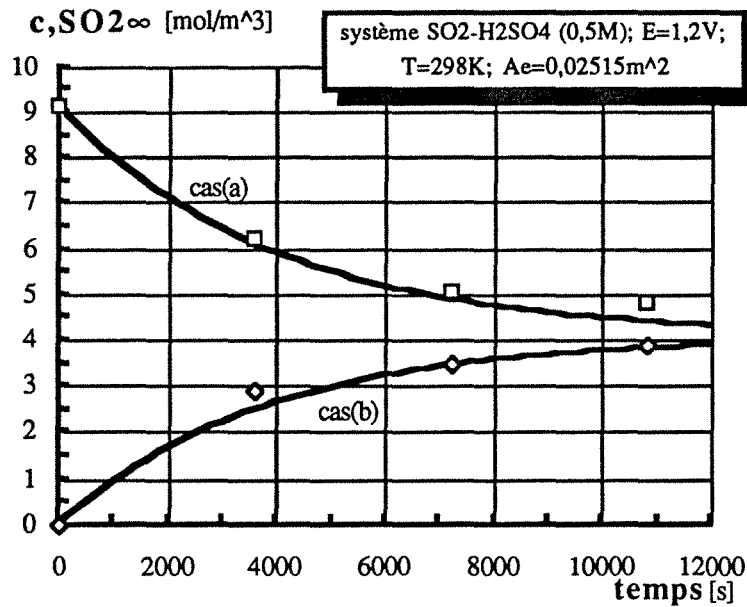


Figure V.16 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle pour l'évolution de la concentration de SO₂ dans la phase liquide avec le temps.

En outre, l'évolution de l'intensité dans chacun des deux cas précédents a été enregistrée. Ici on a considéré comme aire d'électrode la surface géométrique du graphite. Avant d'étudier, soit la cas (a), soit le cas (b), on a tracé une courbe intensité-potentiel dans l'électrolyte support afin de quantifier la grandeur du courant résiduel venant d'éventuelles réactions parasites et qui peuvent également se produire à l'électrode de travail. On a mesuré un faible courant résiduel de l'ordre de 0,05 A à 1,2V/sce; cette valeur a été ajoutée aux valeurs déduites du modèle dans le but d'une comparaison avec les valeurs expérimentales. La figure V.17 fait apparaître comme précédemment la lente atteinte d'un régime permanent; de plus, le modèle simple présenté plus haut semble bien représenter les évolutions expérimentales.

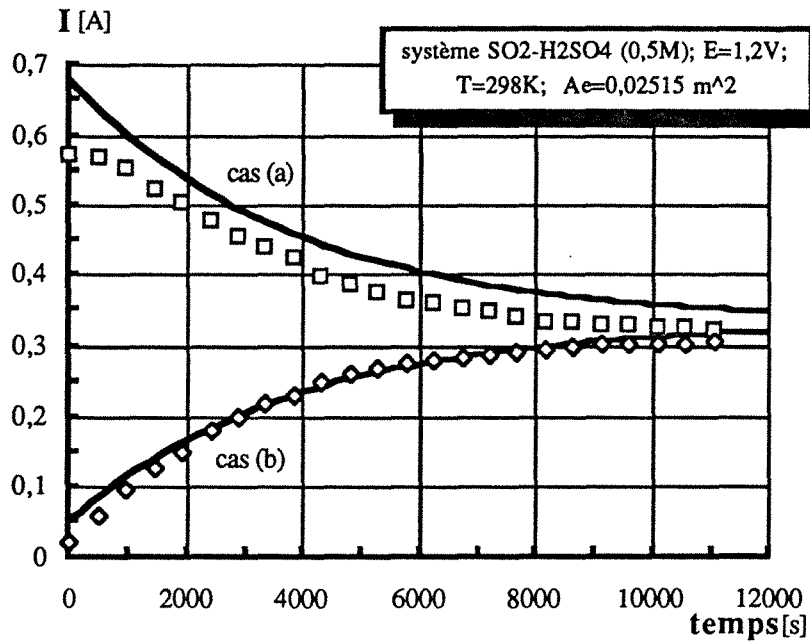


Figure V.17 Evolution de l'intensité dans le réacteur avec le temps lors de l'épuration de SO_2 par voie électrochimique: résultats expérimentaux et prédictions du modèle; cas (a), $C_{\text{SO}_2\infty}(t) = 9.115 \text{ mol/m}^3$; cas (b) $C_{\text{SO}_2\infty}(t=0) = 0 \text{ M}$.

Dans la figure V. 18, la pression partielle en SO_2 dans la phase gazeuse en sortie est reportée en fonction du temps.

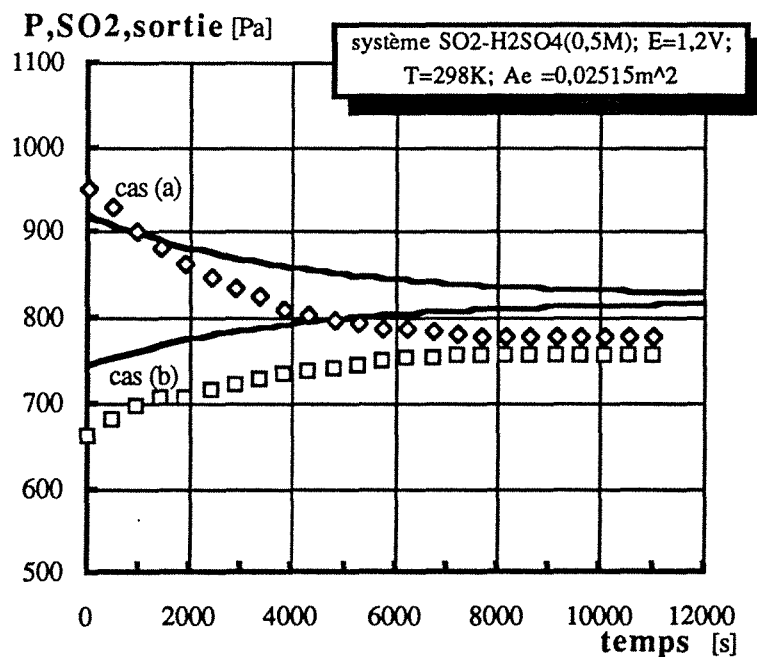


Figure V.18 Evolution de la pression partielle dans la phase gazeuse à la sortie en fonction de temps dans le cas de l'épuration de SO_2 par voie électrochimique: résultats expérimentaux et prédictions du modèle; cas (a), $C_{\text{SO}_2\infty}(t) = 9.115 \text{ mol/m}^3$; cas (b) $C_{\text{SO}_2\infty}(t=0) = 0 \text{ M}$.

Les petites différences entre le modèle et les points expérimentaux sont de l'ordre de 6 % pour le cas (a) et 7 % pour le cas (b) et peuvent s'expliquer par les faits suivants:

(i) le modèle suppose que le réacteur est un appareil parfaitement agité, ce qui n'est peut être pas totalement certain. Nous avons déjà perçu ce phénomène par la légère variation de k_G avec le débit volumique du gaz (figure.V.9), lors des mesures de transfert de matière en phase gazeuse.

(ii) la pression totale a été lue à l'aide d'un manomètre dont la précision n'était que de 0,05 bar. De plus nous avons supposé que cette pression était constante durant toute la manipulation.

(iii) la simulation montre la faible influence de la conductance de transfert K_LA sur les prédictions du modèle; la valeur obtenue par mesure du flux d'absorption est entachée d'une incertitude pouvant excéder 5 %.

V.6 CONCLUSION ET DISCUSSION

Hormis l'accord observé entre la théorie et l'expérience, les trois exemples au figures V.16 - V.18 apportent deux renseignements d'importance sur le dispositif:

(i) l'ordre de grandeur du temps caractéristique d'établissement du fonctionnement permanent est de l'ordre de deux heures;

(ii) les performances du dispositif d'étude sont faibles puisque la concentration en SO_2 du gaz de sortie n'est réduite que de 20% environ. Une simulation réalisée en faisant varier la surface d'électrode montre que, comme on pouvait le prévoir, la vitesse de traitement de SO_2 est essentiellement limitée par la cinétique de transfert gaz-liquide.

L'étude qui vient d'être menée a permis de montrer que les modèles théoriques établis pour le réacteur sont vérifiés et que la modélisation du transfert de matière par absorption et électrochimie est connue. Cependant l'optimisation du réacteur n'est pas terminée et il est tout à fait envisageable qu'en faisant varier différents paramètres tels le potentiel de travail, la surface d'électrode etc.. on puisse améliorer la performance de ce type de réacteur. En outre il est aussi plausible que la mise au point d'un réacteur fonctionnant en circuit fermé de gaz permettrait par recyclage du gaz toxique de convertir le SO_2 en acide sulfurique. Jusqu'à présent la vitesse de traitement de SO_2 était limitée par la cinétique de transfert gaz-liquide mais en améliorant le transfert gaz/liquide un taux de conversion beaucoup plus élevé pourrait être atteint. La figure V.19 présente les résultats d'une étude expérimentale réalisée avec un fritté placé au sein de liquide et à travers lequel passe le gaz. Dans les mêmes conditions de travail que celles présentées précédemment on voit qu'à partir de 90 minutes le régime permanent est établi.

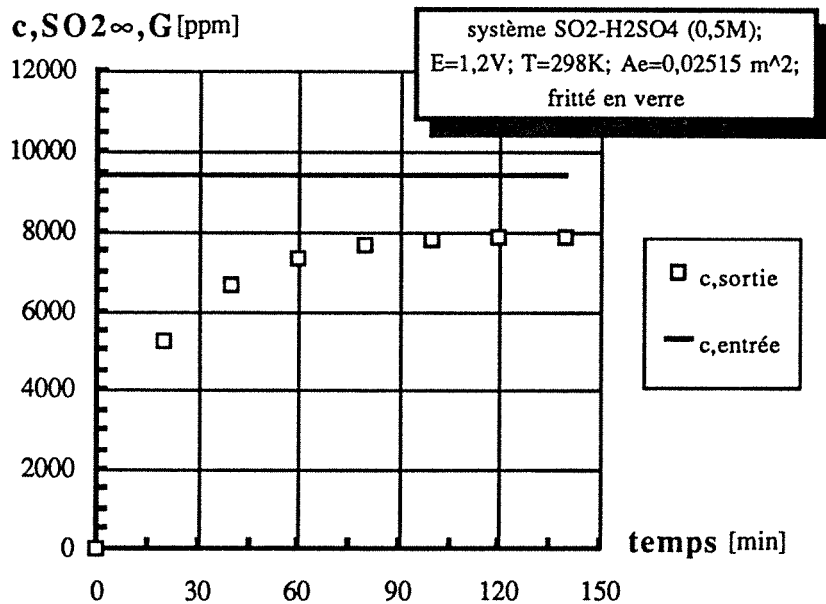


Figure V.19 Evolution de la concentration dans la phase gazeuse à la sortie en fonction du temps pour l'exemple d'épuration de SO₂ par voie électrochimique avec un fritté plonge dans la phase liquide.

Le régime transitoire est beaucoup plus court, ce qui correspond à un K_GA nettement supérieur. La comparaison de cet essai isolé avec les expériences à interface plane est difficile à établir en raison de valeurs trop différentes de débit gazeux. En régime permanent, la pression partielle en sortie est de l'ordre de 85 % de celle de l'entrée et dans ce cas, la performance de dépollution du dispositif de laboratoire semble être principalement limitée par la vitesse de l'oxydation électrochimique.

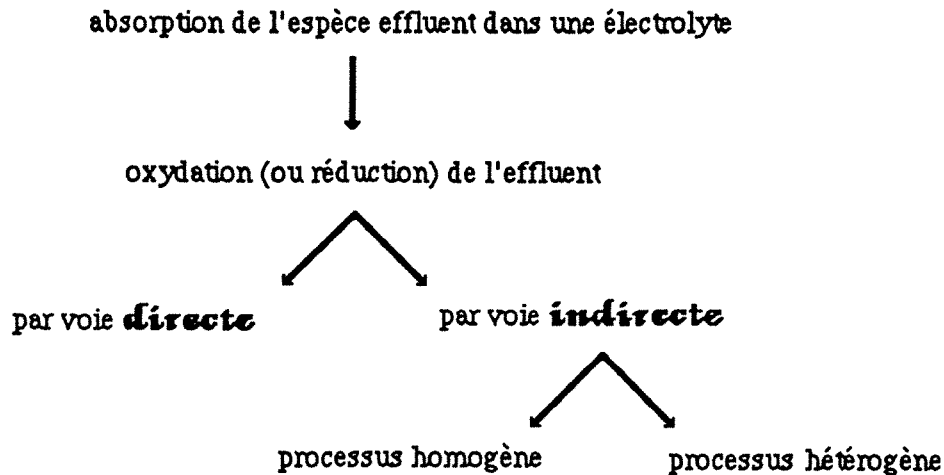
Pour conclure on peut dire que l'approche adoptée est validée par l'expérience et peut ainsi être transposée à d'autres modes de fonctionnement du procédé de dépollution. De même, il sera possible d'extrapoler les résultats obtenus dans le dispositif à interface plane à d'autres contacteurs gaz-liquide, vraisemblablement plus adaptés à la réduction de la teneur en dioxyde de soufre dans les effluents gazeux. Le dimensionnement du réacteur associant l'oxydation anodique du phénomène d'absorption devra être effectué de manière à répondre à ces possibles limitations.

VI.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

VI. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le but plus lointain d'un traitement des effluents gazeux contenant SO_2 et NO_x les contributions des différents partenaires du projet de recherche permettent de dégager les étapes et voies possibles pour la mise en oeuvre du procédé global à l'aide du schéma ci-dessous:



Examinons les résultats obtenus et les suites à donner pour les différentes étapes et voies mentionnées.

Absorption gaz-liquide

En récapitulant les résultats obtenus jusqu'à présent, l'absorption gaz-liquide a été étudiée théoriquement et expérimentalement par des différents partenaires dans différentes solutions électrolytiques. Le chapitre II de cette thèse présente les résultats obtenus pour les systèmes $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Par ailleurs, l'absorption de NO_x dans une solution aqueuse d'acide nitrique dans une colonne d'absorption a été abordée théoriquement par la conception d'un logiciel [MOKRANI et coll.]. Ce logiciel permet de considérer différentes conditions de type de garnissage, de débit des phases liquide et gazeuse, et de composition des deux fluides. Cependant, ce logiciel devra être étendu au cas d'absorption de NO_x et SO_2 dans une solution oxydante et donc intégrer la réaction chimique dans le phénomène d'absorption.

Oxydation ou réduction de l'effluent

a) par voie *directe*

L'oxydation de SO_2 et de ses formes ionisées a été étudiée à Nancy sur des surfaces de platine et de deux types de graphite; par ailleurs, nos collègues de la Dechema ont utilisé

d'autres graphites imprégnés et du dioxyde de plomb. L'ensemble de ces essais montre la complexité des phénomènes d'oxydation à l'électrode qui serait plus vraisemblablement le fait de processus indirect quelque soit la nature de l'électrode. De plus, la voie directe sur une surface de graphite, bien que nécessitant des surtensions, et donc des tensions de cellule plus élevées, permet des rendements faradiques de l'ordre de 90% pour l'électro-oxydation des ions sulfite et bisulfite.

D'après les résultats obtenus dans les chapitres III et IV, il serait intéressant d'oxyder le soufre tétravalent dans un milieu beaucoup plus alcalin telle qu'une solution de soude qui est un milieu d'absorption de SO_2 très connu et qui permet la génération presque exclusive d'oxygène à de hautes valeurs de potentiel au détriment du dioxyde de carbone. Malgré son intérêt fondamental et le rôle réel de l'oxygène électrogénéré dans l'oxydation du sulfite et du bisulfite, cette voie ne répond cependant pas aux objectifs de produire des solutions utilisables par l'industrie.

La suite des études par voie directe concernera vraisemblablement des solutions sulfuriques. Toutefois, il n'est pas certain que les matériaux d'électrode EC et ECK ne subissent pas de dégradations en milieu acide et à des densités de courant supérieures à 100 A/m^2 , ainsi que l'ont montré quelques essais: il sera nécessaire d'utiliser des graphites imprégnées de métaux nobles comme du palladium, par exemple [LU et AMMON] et [WIESENER] ou des métaux possédant certaines propriétés électrocatalytiques tels que le manganèse.

D'autre part il nous apparaissait intéressant de compléter l'étude théorique et expérimentale du couplage entre absorption et electrooxydation de SO_2 , afin de mieux connaître les possibilités et limites du dispositif. Cette étude complémentaire a été déjà entreprise par M. AUROUSSEAU et l'influence des paramètres suivants a été étudiée:

- $P_{\text{SO}_2,e}$, la pression partielle de SO_2 à l'entrée du réacteur dans la gamme de 150 à 800 Pa,
- Q_v , le débit volumique total de gaz introduit dans le réacteur, entre 10^{-5} à $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$,
- E , le potentiel appliqué à l'électrode de travail (anode) dans la gamme 1,0-1,6 V/sce,
- A_e , l'aire géométrique de l'électrode de travail

Les résultats expérimentaux montrent que les performances du procédé sont indépendantes de la pression partielle de SO_2 à l'entrée du réacteur et que la conversion du dioxyde de soufre introduit est inférieure à 40%, en raison d'un sévère contrôle du transfert de matière à l'interface. L'ensemble des travaux entrepris permet actuellement de valider expérimentalement ce modèle tant en régime transitoire que permanent avec un écart global de l'ordre de 5 %, et devrait prochainement être soumis à publication. Le modèle pourra être adapté par la suite à d'autres types de contacteurs plus performants pour une meilleure conversion du dioxyde de soufre.

Malgré l'importance des résultats obtenus dans le cadre de la voie directe, les procédés de dépollution d'effluents gazeux contenant SO_2 et NO_x sont fortement limités par la faible solubilité de NO et par le schéma réactionnel dans les phases gazeuse et liquide. Des calculs antérieurs [MOKRANI] montrent que le traitement de gaz contenant NO par absorption-réaction en phase liquide n'est envisageable que par une réaction chimique très performante en phase liquide de manière à piéger l'oxyde nitrique; pour cette raison, des voies indirectes sont envisagées depuis deux ans.

b) par voie *indirecte*

Processus hétérogène

La conversion de NO dans des solutions aqueuses contenant de l'iodure (I^-) s'est montrée décevante et ne sera pas poursuivie. Par contre, la réaction de NO dans des solutions contenant des ions dithionite ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) pour la formation de N_2O et de N_2 semble prometteuse et cette voie, impliquant également l'élimination de dioxyde de soufre par oxydation par du dioxyde de plomb, est actuellement poursuivie par nos collègues allemands.

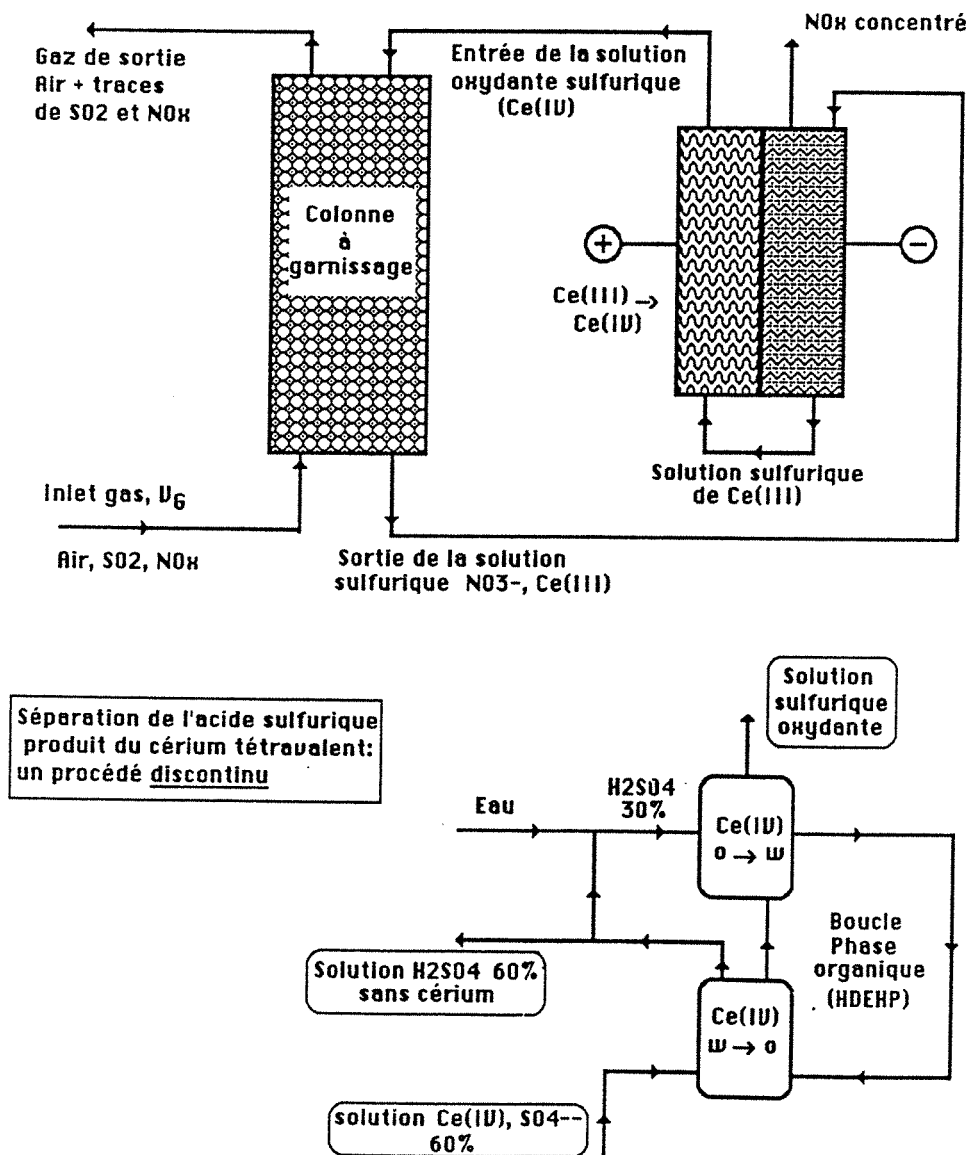
Processus homogène

Les processus homogènes ont besoin d'une méthode efficace pour la séparation du couple redox par exemple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de l'acide sulfurique produit. Un procédé comportant plusieurs opérations a été imaginé à Nancy il y a deux ans et certains aspects sont actuellement en cours d'étude [BACHELARD]. Ce procédé consiste en l'absorption de SO_2 et de NO_x accompagné d'une oxydation chimique, en deux étapes électrochimiques et comporte enfin la séparation discontinue du couple redox de la solution sulfurique (voir schéma ci-dessous). Il est à noter que certains aspects du procédé doivent être vérifiés au laboratoire.

De manière plus précise, les effluents gazeux sont convertis très rapidement par l'oxydant puissant qu'est le cerium tetravalent en acide nitrique et acide sulfurique dans un réacteur classique gaz-liquide. Ensuite la solution électrolytique entre dans le compartiment cathodique d'une cellule électrochimique où l'acide nitrique est réduit en NO_x par voie électrochimie, ce qui permet la séparation des produits azotés de la solution. La régénération du cérium oxydant, Ce^{4+} , est effectuée dans le compartiment anodique. La solution oxydante régénérée est recyclée en tête de colonne d'absorption et la concentration acide sulfurique augmente régulièrement. La séparation de l'acide sulfurique produit par l'absorption de SO_2 est réalisée de manière discontinue, lorsque la concentration en acide sulfurique atteint environ 60% en masse. Les ions Ce^{4+} sont extraits dans une phase organique dans une première colonne d'extraction (la phase organique est une solution d'extractant phosphorique dans du

kérosène). La contre-extraction est effectuée dans une deuxième colonne à l'aide d'une solution sulfurique plus diluée (30% par exemple) et conduit à une phase organique appauvrie et une solution sulfurique chargée en cérium qui, après dilution avec de l'eau, sera recyclée à la boucle d'oxydation.

Les données expérimentales sont d'une grande importance pour le futur développement du procédé total. Certaines étapes comme la régénération de Ce^{4+} , la thermodynamique de l'extraction liquide-liquide de $Ce(IV)$ et l'oxydation de l'acide nitreux par Ce^{4+} ont été déjà étudiées. Néanmoins d'autres étapes comme la réduction de l'acide nitrique à la cathode ou l'absorption de SO_2 et de NO_x dans une solution d'ions Ce^{4+} est actuellement en cours.



VII.

NOMENCLATURE

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (1990-2000) (ONS 2001).

There is a growing awareness of the need to address the health care needs of the elderly population. The Department of Health (2000) has set out a strategy for the NHS to meet the needs of the elderly population. This strategy is based on the following principles:

- To ensure that the NHS is able to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.

The NHS is committed to providing a high quality of care for the elderly population. This commitment is reflected in the following objectives:

- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.

The NHS is committed to providing a high quality of care for the elderly population. This commitment is reflected in the following objectives:

- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.

The NHS is committed to providing a high quality of care for the elderly population. This commitment is reflected in the following objectives:

- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.

The NHS is committed to providing a high quality of care for the elderly population. This commitment is reflected in the following objectives:

- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.

The NHS is committed to providing a high quality of care for the elderly population. This commitment is reflected in the following objectives:

- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.

VII. NOMENCLATURE

LETTRES LATINES

Symbole	Signification	Dimension
A	constante de DEBYE-HÜCKEL	$\text{kg}^{1/2}\text{mole}^{-1/2}$
A	aire interfaciale	m^2
A_ϕ	constante de PITZER	
A_ϕ	constante de DEBYE-HÜCKEL pour le coefficient osmotique	
A_e	aire d'électrode	m^2
A_{ij}	constante binaire des coefficients phenomenologiques de STEFAN-MAXWELL	
a	aire interfaciale par unité de volume de réacteur	m^2/m^3
a'_e	aire d'électrode par unité de volume (électrolyte)	m^{-1}
a_i	activité de l'espèce i	mole/l
a_i	paramètre du modèle (chapitre III)	
a_i^0	première estimation du paramètre a_i	
$a_{\text{min.}}$	distance minimale entre deux ions	m
B	constante de GUGGENHEIM ou MEISSNER	kg/mole
b	coefficient de la loi de TAFEL ($\eta = a + b \lg i$)	V/decade
C_i	concentration molaire de l'espèce i	M ou mole/m^3
D_i	diffusivité moléculaire de l'espèce i	m^2/s
D_a	coefficient de diffusion apparent	m^2/s
D_i^0	diffusivité de l'ion i à dilution infinié	m^2/s
D_i^{0*}	diffusivité de l'ion i "tracer" à dilution infinié	m^2/s
$D_{\text{turb.}}$	diamètre de turbine	m
E	facteur d'accélération	
E	potentiel d'électrode par rapport à une référence	V
E_0	potentiel d'équilibre	V
E_0^0	potentiel standard	V
E_i	facteur d'accélération en régime de réaction instantanée	
e	distance entre deux tube éccentrique	m
e_0	charge de l'électron = $1,60219 \times 10^{-19}$	As
F	nombre de Faraday = $9,64846 \times 10^4$	C équiv.^{-1}
f	rapport ($=F/RT$)	V^{-1}
f_i	coefficient de fugacité de vapeur de l'espèce i	
h	nombre de hydratation	

Symbole	Signification	Dimension
He	coefficient de Henry	Pa/kmole·m ³
I	force ionique	mole/kg
I	courant	A
i	densité de courant	A /m ²
i ₀	densité de courant d'échange	A /m ²
i ₀ ⁰	densité de courant d'échange standard	A /m ²
i _c ou i _k	densité de courant limitée par le phénomène cinétique	A/m ²
i _{lim.}	densité de courant limite	A/m ²
J	flux spécifique	mole/m ² s
J _i	flux de l'espèce i	mole/m ² s
K _a	constante de l'équilibre	mole/l
K _G	coefficient global de transfert de matière en phase gazeuse	mole/bar m ² s
K _h	constante de l'hydrolyse	
K _L	coefficient global de transfert de matière en phase liquide	m/s
K _w	produit ionique de l'eau	M ²
k	constante de BOLTZMANN (= 1,38054 x 10 ⁻²³)	JK ⁻¹
k ₀	constante de vitesse électrochimique	m/s
k _d	coefficient de transfert de matière au niveau d'un électrode	m/s
k _e	constante globale électrochimique	m/s
k _G	coefficient de transfert de matière en phase gazeuse	mole/bar m ² s
k _L	coefficient de transfert de matière en phase liquide	m/s
k _r	constantes de vitesse de réaction	(1)
L	longueur caractéristique	m
L'	solubilité	mole/atm
L _{ij}	coefficient phénoménologique de transport	N ⁻¹ m ⁻² mole ² s ⁻¹
M _i	masse molaire d'un espèce i	g/mole
m	molalité	mole/kg solvant
m	ordre de réaction par rapport au gaz dissous A	
N _L	vitesse de rotation	rps
Ṅ	flux d'absorption total	mole/s
N _A	nombre de Avogadro = 6,02205 x 10 ²³	mole ⁻¹
N-M	nombre de degrés de liberté	
n	ordre de réaction par rapport au réactif dissous B	
n _e	nombre d'équivalents-gramme mis en jeu par l'ion réactif	

Symbole	Signification	Dimension
n_i	nombre de moles	
p	pression partielle	Pa (ou atm)
$p^s_{H_2O}$	pression vapeur de l'eau pure	Pa (ou atm)
Q	quantité du gaz absorbé par unité d'aire interfaciale	mole/m ²
Q'	flux de chaleur	W//m
Q_i	quantité d'électricité d'une intervalle de temps	A s
Q_{max}	quantité d'électricité maximale consommable pendant l'électrolyse	A s
q	exposant dans l'équation de MEISSNER (voir chapitre II)	
R	résistance électrique de la cellule	Ω
\mathcal{R}	constante des gaz parfaits (= 8.31441)	J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	vitesse de réaction	kmole/m ³ s
r_1, r_2	dimension radiale	m
r'	vitesse de réaction hétérogène	mole/m ² s
r_e	rayon d'une électrode tournante	m
r_i	rayon de l'ion i	m
r'_i	rayon de l'ion i hydraté	m
S	somme des moindres carrés des densités de courant	A ² m ⁻⁴
S'	facteur de forme	
T	température absolue	K
t	nombre de transport	
t	temps	s
t	température	°C
$t_{(\alpha, N-M)}$	quantité d'une distribution de STUDENT pour une probabilité α	
U_{ohm}	chute ohmique	V
u_i	mobilité de l'ion	cm ³ s ⁻¹ V ⁻¹
V	volume	m ³
\dot{V}_G	debit volumique de gaz	m ³ /s
V_i	volume molaire partiel	cm ³ /mole
V_m	volume des espèces moléculaire	dm ³ kg ⁻¹ (H ₂ O)
v	vitesse	m/s
X_A	taux de conversion de l'espèce A	
x	distance à l'interface	m
Y_i	fraction molaire des cavités ioniques dans une solution ionique	

Symbole	Signification	Dimension
Y_f	fraction molaire des cavités ioniques dans une solution comportant toutes les espèces	
y_i	fraction molaire de vapeur de l'espèce i	
z	charge d'une espèce ionique	
z	coefficient stœchiométrique	

(1) dépend de l'ordre global de la réaction: $(\text{kmol/m}^3)^{1-n}$ pour k_n par exemple

NOMBRES ADIMENSIONNELS

Ha	critère de Hatta
Re	critère de Reynolds (voir définition)
Sc	critère de Schmidt (voir définition)
Sh	critère de Sherwood(voir définition)

LETTRES GRECOUES

Symbole	Signification	Dimension
α	coefficient de transfert de charge électrochimique	
β	degré d'ionisation	
β	exposant (voir chapitre IV)	
$\beta_0 ; \beta_1$	paramètres spécifiques définis par PITZER	
γ_i	coefficient d'activité de l'espèce i	
γ_{\pm}	coefficient moyen d'activité	
Γ	coefficient d'activité réduit ($\Gamma = \gamma_{\pm}^{1/z_+z_-}$)	
Γ^0	coefficient d'activité réduite dans une solution pure	
δ_N	épaisseur d'une couche limite diffusionnelle (NERNST)	m
δ	effet de l'électrophorèse	
ϵ	constante diélectrique du solvant pur (H ₂ O)	
ϵ_i	constante diélectrique de la solution avec des espèces ioniques mais sans soluté moléculaire	
ϵ_f	constante diélectrique de la solution avec des espèces ioniques et moléculaires	
η	viscosité dynamique	Pa·s
η_e	surtension électrochimique	V

Symbole	Signification	Dimension
Θ	temps de contact	s
κ	conductivité électrique d'un électrolyte	$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
κ^{-1}	épaisseur de l'atmosphère ionique	m
λ_i	conductivité équivalente de l'espèce i	$\Omega^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ eq.}^{-1}$
λ_i^0	conductivité équivalente de l'ion i à dilution infinie	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ equiv.}^{-1}$
λ_{ij}	effet électrostatique à courtes distances	
$\lambda_{th.}$	conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
μ	viscosité dynamique	Pa s
$\mu_{ch.}$	potentiel chimique	J/mole
μ_{ei}	potentiel électro-chimique	J/mole
ν	viscosité cinématique	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
ν_e	nombre d'électrons mis en jeu dans un processus électrochimique	
ν_i	coefficient stoechiométrique du constituant i	
ρ	masse volumique	kg/m^3
ν_p	volume molaire partiel	cm^3/mole
ϕ	potentiel électrostatique	V
Φ	flux d'absorption par unité de volume de réacteur (flux global)	$\text{kmole/m}^3 \text{ s}$
Φ^e	rendement en courant ou faradique	
φ	flux d'absorption par unité d'aire interfaciale (flux spécifique)	$\text{kmole/m}^2 \text{ s}^1$
ψ	potentiel du champ électrique	V
ω	vitesse angulaire de rotation	s^{-1}
Ω	matrix HESSIAN	

INDICES

A	gaz absorbé (dissous)
B	réactif dissous
c	cinétique
d	diffusionnel
F	facteur
G	gaz
L	liquide

INDICES

L	limite
i	à l'interface
∞	au sein du liquide
*	à l'équilibre
A	composant A
a	relatif à l'anode
aq.	aqueux
bisul.	relatif aux espèces bisulfites (hydrogénosulfites)
c	relatif à la cathode
cel.	cellule
e	électrode
éch.	échantillon
f	relatif au système ferri/ferro
fin.	final
i	à l'interface
in.	initial
j	espèce j
k	espèce k
G	gaz
L	liquide
lim.	limite
M	métal
m	moléculaire
max.	maximale
N	NERNST
ox.	oxydation
red.	réduction
s	solution
sce	electrode calomel saturé
she	électrode standard à hydrogène
sol.	solide
sul.	relatif aux espèces sulfites
sv.	solvent
tot.	total

INDICES

- +** relatif au cation
- relatif à l'anion
- 0** $t = 0$
- o** dilution infinie
- ∞** au sein du liquide
- *** à l'équilibre

VIII.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- J.S. Anderson et K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, 381 (1949) après Eriksen.
- L. Andrussow et B. Schramm, "Transportphänomene I (Viskosität und Diffusion)", in Landolt and Börnstein, "Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen," 5. Teil, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- A.J. Appleby et B. Pichon, "The Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Sulfur Dioxide in Sulfuric Acid Solutions," *J. Electroanal. Chem.* **95**, 59 (1979).
- O.E. Ardel-Salam et A.I. Kotb, "The Applicability of a Nitrate Melt as a Cell Electrolyte in a Flue Gas Desulfurization Cell," *Electrochimica Acta.*, **28**(11), 1605 (1983).
- C. Audry et M. Voinov, "Inhibitions of the SO₂ Electrochemical Oxidation Reactions on Platinum in Sulfuric Acid Solution," *Electrochimica Acta*; **25**, 299 (1980).
- M. Bachelard thèse CNAM, Nancy soutenance juin 1991.
- M. Bachelard, G. Valentin et A. Storck, "Étude Comparative des Performances de Diverses Cellules Electrochimiques", rapport E.D.F. (1988).
- W.D. Bancroft, "Anode Reactions," *Trans. Electrochem. Soc.* **33**, 195 (1937).
- W.D. Bancroft et J.E. Magoffin, "Energy Levels in Electrochemistry," *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2561 (1935) et **58**, 2187 (1936).
- A.J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," Vol. IV, Marcel Dekker Inc. N.Y. and Basel (1975).
- A.J. Bard, R. Parsons et J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution," Chap. 6, IUPAC, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1985).
- A.J. Bard et L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons. Inc. (1980).
- Y. Bard, "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York (1974).
- H. Bassett et J. Henry, "The Formation of Dithionate by the Oxidation of Sulfurous Acid and Sulphites," *J. Chem. Soc.*; 914 (1935).
- D.M. Bates et D.G. Watts, "Nonlinear Regression Analysis and its Applications", Wiley & Sons, New York (1968).
- E.M.L. Beale, *Royal Statistical Society, Ser. B*, 41-88 (1960).
- D. Beutier et H. Renon, "Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O, and NH₃-SO₂-H₂O Vapor Liquid Equilibria," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**(3), 220 (1978).
- H. Binder, A. Köhling, K. Richter et G. Sandstede, "Über die Anodische Oxydation von Aktivkohlen in Wässrigen Elektrolyten," *Electrochimica Acta*; **9**, 255 (1964).
- K.F. Blurton, "An Electrochemical Investigation of Graphite Surfaces," *Electrochim. Acta*, **18**, 869 (1973).
- W.L. Bolles et J.R. Fair, "Performance and Design of Packed Distillation Columns", *I.Chem. Symposium Series No. 56* (1979).
- L.A. Bromley, "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions," *AIChE J.*, **19**(2), 313 (1973).
- L.A. Bromley, "Approximate individual ion values of β (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298,15K," *J.Chem. Thermo.* **4**, 669, (1972).
- J.A.V. Butler, "Studies in Heterogeneous Equilibria. Part II. The Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force," *Trans Faraday Soc.* **19**, 729 (1924).
- W.B. Campell et O. Maass, "Equilibria in Sulfur Dioxide Solutions," *Can.J.Res.* **2**, 42 (1930).
- C.S. Chang et G.T. Rochelle, "SO₂ Absorption into Aqueous Solutions," *A.I.Ch.E.*; **27**(2), 292 (1981).
- C.S. Chang et G.T. Rochelle, "SO₂ Absorption into NaOH and Na₂SO₃ Aqueous Solutions", *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, **24** (1), 7 (1985).
- J.C. Charpentier et G. Wild, "Absorption avec réaction chimique," *Techniques de l'ingénieur* 12-1983 J 2640.
- J.-C. Charpentier, "Mass-Transfer in Gas-Liquid Absorbers and Reactors," *Advances Chem. Eng.* **11**, (1981).

- E.H. Cho**, "Removal of SO₂ with Oxygen in the Presence of Fe(II)," Metallurgical Transactions B., **17B**, 745 (1986).
- B.W. Cho, K.S. Yun et I.J. Chung**, "A Study on the Anodic Oxidation of Iodide-Mediated Sulfur Dioxide Solution," J. Electrochem. Soc., **137**(7), 1664 (1987).
- W.G. Cochran**, "The flow due to a rotating disc," Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci., **30**; 365; (1934).
- F. Cœuret, et A. Storck**, "Elements de Genie Electrochimique", Technique & Documentation Lavoisier, Paris (1984).
- M. Comtat et J. Mahenc**, "Oxydation électrochimique du dioxyde de soufre sur électrode de platine," Bull. Soc. Chim.; **11**, 3862 (1969).
- CRC Handbook Of Chemistry and Physics**, 66th edition (1985-86).
- J. Coursier**, "Interprétation des Mesures Potentiométriques au Moyen des Courbes de Polarisation," Analytica Chimica Acta, **7**, 77 (1952).
- P.V. Danckwerts**, "Gas-Liquid Reactions," McGraw-Hill, New York (1970).
- P.V. Danckwerts**, "Gas Absorption with Instantaneous Reaction," Chem. Engr. Sci. **23**, 1045 (1968).
- P.V. Danckwerts**, "Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption," Ind. Eng. Chem., **43** (6), 1460 (1951).
- P. Debye et E. Hückel**, "Zur Theorie der Elektrolyte," Physik. Z., **24**, 185 (1923).
- Dobbins W.E.**, "Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes," dans M.L. McCabe et W.W. Eckenfelder (Eds), Part 1-2, Reinhold, New York (1956) après Danckwerts (1970).
- Dobos D.**, "DATA. A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities," Elsevier Scientific Publ. Comp. Amsterdam-Oxford-New York (1975).
- Drossbach P. et P. Schmittinger**, "Elektrochemische Untersuchungen an Kohleelektroden-IV. Die Überspannung des Sauerstoffes," Electrochim. Acta, **11**, 687 (1966).
- T.J. Edwards, G. Maurer, J. Newman et J.M. Prausnitz**, "Vapor-Liquid Equilibria in Multi-component Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes," AIChE J., **24**(6), 966 (1978).
- M. Eigen, K. Kustin et G. Maass**, "Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO₂ in wässriger Lösung," Z. Phys. Ch. **30**, 130, (1961).
- M. Eisenberg, C.W. Tobias et C.R. Wilke**, "Selected Physical Properties of Ternary Electrolytes Employed in Ionic Mass Transfer Studies," J. Electrochem. Soc. **103** (7), 413, (1956).
- T. Erdey-Gruz**, "Transport Phenomena in Aqueous Solutions," Akadémiai Kiado, Budapest, Adam-Hilger, London (1974).
- T. Erdey-Gruz et M. Volmer**, "Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung" Z. Physik. Chem. **150A**, 203 (1930).
- T. Eriksen**, "Self-diffusion Studies in Aqueous Sulfite Solutions," Chem. Eng. Science **22**, 727 (1967).
- O. Essin**, "Über die Elektrolytische Bildung von Dithionat," Z. Elektrochem., **34**(2), 78 (1928).
- T.I. Evans et R.E. White**, "Estimation of Electrode Kinetic Parameters of the Lithium/Thionyl Chloride Cell Using a Mathematical Model," J. Electrochem. Soc., **136**(10), 2798 (1989).
- M. Falk et P.A. Giguère**, "On the Nature of Sulphurous Acid," Can. J. Chem., **36**, 1121 (1958).
- C.J.J. Fox**, "Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässrigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen," Z. Physik. Chem. **41**, 458, (1902).
- A. Friessner**, "Über die Elektolytische Oxydation der Schwefligsauren Salze und über die Elektrochemische Bildung von Dithionat," Z. Elektrochem. **17**, 265 (1904).
- K. Fukoshina**, "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", Wiley & Sons, New York (1988).
- C. Gerard**, "Influence de la Pression sur les Paramètres de Transfert de Matière et de Cinétique lors de l'Absorption d'un Gaz Suivie ou Non de Réaction Chimique," Thèse C.N.A.M., Nancy (1988).

S. Glasstone et A. Hickling, "Studies in Electrolytic Oxidation. Part III. The Formation of Dithionate by the Electrolytic Oxidation of Potassium Sulphite," *J. Chem. Soc.*, 829 (1933).

Gmelins, "Handbuch der Anorganischen Chemie," 8-Auflage, Schwefel Teil B2-Lieferung 2, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Bergstr., 1960.

Gmelins, "Handbuch der Anorganischen Chemie," 8-Auflage, Schwefel Teil B-Lieferung 3, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Bergstr. 1963.

S.L. Gordon, J.S. Newman et C.W. Tobias, "The Role of Ionic Migration in Electrolytic Mass Transport Diffusivities of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in KOH and NaOH solutions," *Ber. Bun-senges. Phys. Chem.*, **70** (4), 414 (1966).

L.C. Gosting et H.S. Harned, "The Application of the Onsager theory of Ionic Mobilities to Self-Diffusion," *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 159 (1951).

S. Goto et M. Morita, "Oxidation of Sulfur Dioxide on Water-Repellent Activated Carbon," *Chem. Eng. Comm.*, **60**, 253 (1987).

E.E. Graham et J.S. Dranoff, "Application of the Stefan-Maxwell Equations to Diffusion in Ion Exchangers. I Theory," *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, **21**, 360 (1982) après Pinto et Graham

D.P. Gregory et A.C. Riddiford, "Transport of a rotating Disc," *J.Chem.Soc.* 3756 (1956).

E.A. Guggenheim , J.E. Mayer et F.C. Tompkins, Eds., "International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics," Pergamon, New York, Topic **16(3)**, 58 (1965) après Pinto et Graham

E.A. Guggenheim et J.C. Turgeon, "Specific Interaction of Ions," *Trans. Faraday Soc.* **51**, 747, (1955).

D. Hadjidakis, "Etude du Transfert de Matière et des Depenses Energetiques dans Deux Laveurs Gaz-Liquide: Le Venturi de Haute Energie et L'Injecteur Venturi," Thèse INPL, Nancy (1983).

C.H. Hamann et W. Vielstich, "Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektro- chemie," Verlag Chemie, GmbH Weinheim (1981).

H.S. Harned et B.B. Owen, "The Physical Chemistry Of Electrolyte Solutions," 3rd. ed., Reinhold, N.Y. (1958) après Chang et Rochelle (1981).

D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis" 2 nd edition; W.H. Freeman and Company N. Y. (1986).

M. Hartmann et R. Coughlin, "Oxidation of SO₂ in a Trickle-bed Reactor Packed with Carbon," *Chem. Engr. Sci.* **27**, 867 (1972).

H. Hatta, *J. Soc. Chem. Ind. (Japan)*, **31**, 869, (1928) après Charpentier et Wild.

R. Higbie, "The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure," *Trans.Am.Inst.Chem.Engrs.*, **35**, 365 (1935).

H. Hikita et S. Asai, "Gas absorption with m,nth order irreversible chemical reaction," *Intern. Chem. Eng.*, **4(2)**, 333, (1964).

H. Hikita, S. Asai et H. Nose, "Absorption of Sulfur Dioxide into Water," *AIChE*; **24(1)**, 147 (1978).

T.L. Hill, "Statistical Mechanics," McGraw-Hill, New York, N.Y., (1956) après Pitzer et coll.

F. Hine, M. Yasuda et M. Iwata, "Chlorine and Oxygen Electrode Processes on Glasslike Carbon, Pyrolytic Graphite, and Conventional Graphite Anode," *J. Electrochem. Soc.*, **121(6)**, 749 (1974).

A. Hixson et S. Baum, *Ind. Engng. Chem.* **36**, 52, (1944) après Lan et Angelino.

A.L. Horvath, "Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions," Ellis Horwood Lmtd. (1985).

J.C. Hudson, "The Solubility of Sulfur Dioxide in Water and in Aqueous Solutions of Potassium Chloride and Sodium Sulfate," *J.Chem.Soc.*, **127**, 1332 (1925).

T. Hunger, F. Lopicque et A. Storck, "Thermodynamic Equilibrium of Diluted SO₂ into Na₂SO₄ or H₂SO₄ Electrolyte Solutions," *J.Chem. Engr. Data* **35(4)**, 453 (1990).

T. Hunger et F. Lopicque, "Electrochemistry of the Oxidation of Sulfite and Bisulfite at a Graphite Surface: An Overall Approach," *Electrochimica Acta*, (1991).

T. Hunger, F. Lopicque et A. Storck, "Electrochemical Oxidation of Sulphite Ions at Graphite Electrodes," *J.Appl. Electrochem.*, **21** (1991).

- A. Huss, Jr., P.K. Lim et C.A. Eckert**, "Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. 1. Homogeneous Manganese (II) and Iron (II) Catalysis at Low pH," *J. Phys. Chem.* **86**, 4224 (1982).
- IUPAC**, Solubility Data Series Vol.12 "Sulfur Dioxide, Chlorine, Fluorine and Chlorine Oxides," Pergamon Press, 1983.
- L.J.J. Janssen et J.G. Hoogland**, "Electrolysis of Acidic NaCl Solution with a Graphite Anode-I. The Graphite Electrode," *Electrochimica Acta.*; **14**, 1097 (1969).
- I.L. Jenkins et C.B. Monk**, "The Conductances of Sodium, Potassium and Lanthanum Sulfates at 25°C.," *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2695 (1950).
- H.F. Johnstone et P.W. Leppla**, "The Solubility of Sulfur Dioxide at Low Partial Pressures. The Ionization Constant and Heat of Ionization of Sulfurous Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2233 (1934).
- J.H. Karchmer**, "The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds" Part I, Wiley-Interscience; (1968).
- Th. v. Karman**, "Über laminare und turbulente Reibung," *Z. Ang. Math. Mech.* **1**; 233 (1921).
- J. Kielland**, "Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- G.L. Klyanina et A.I. Shlygin**, "Mechanism of the Anode Oxidation of Sodium Sulphite," *Rus. J. Phys. Chem.*, **36**(6); 692; (1962).
- G.N. Kokhanov et N.G. Milova**, "Effect of pH on the Kinetics of Oxygen Evolution on a Graphite Electrode," *Elektrokhimiya*; **6**(1); 73; (1970).
- G. Kortüm et J.O'M Bockris**, "Textbook of Electrochemistry Vol. II", p. 671, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1951.
- D.W.V. Krevelen et P.J. Hoftijer**, "Sur la Solubilité des Gaz dans les Solutions Aqueuses," *Int. Cong. Chim. Ind.*, Brussels **21**, 168 (1948).
- D.W.V. Krevelen et P.J. Hoftijer**, "Kinetics of Gas-liquide reactions," Part I: general theory, *Recueils Trav. Chim. (Pays Bas)* **67**, 563 (1948). après Danckwerts
- G. Kreysa et C. Woebecken**, "A New Method for the Investigation of Fluid/Fluid Mass Transfer-I," *Chem. Engr. Sci.* **40**(7), 1221 (1985).
- G. Kreysa**, "Elektrochemische Aspekte der Rauchgas-Reinigung," *Dechema-Monographien*, Band 109- VCH Verlagsgesellschaft, 9 (1987).
- G. Kreysa et H.J. Külps**, "Ein Elektrochemisches Absorptionsverfahren zur Gasreinigung," *Chem.-Ing.-Tech.*, **55**(1), 58 (1983).
- G. Kreysa, J.M. Bisang, W. Kochanek et G. Linzbach**, "Fundamental Studies on a New Concept of Flue Gas Desulphurization," *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 639 (1985).
- I.R. Krichevsky et J.S. Kasarnovsky**, "Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures," *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2168, (1935).
- C.L. Kusik et H.P. Meissner**, "Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing," *AIChE symposium series*, **74**(173), 14 (1978).
- D.A. Kuznecov**, *Zurnal. Chim. Promyslennosti*; **18**(22), 3, (1941).
- Landolt-Börnstein**, "Physikalisch-Chemische Tabellen, Vol. II.," p. 259, Springer Verlag, Berlin, Germany (1960).
- Landolt-Börnstein**, "Zahlenwerte u. Funktionen, II. Band. Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen," Springer Verlag, Berlin, (1962).
- A. Laurent**, "Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une colonne a garnissage. Simulation de son fonctionnement a contrecourant par des modèles expérimentaux de laboratoire lors d'une absorption gaz-liquide avec réaction chimique," thèse I.N.P.L., Nancy (1975).
- Laurent A., N. Midoux et G. Wild**, "Dimensionnement des Reacteurs Polyphasiques," Option A4, DEA "Genie des Procédés" (1987).
- D.G. Leaist**, "Diffusion with hydrolysis equilibria: transport coefficients of aqueous SO₂, NH₃ and Na₂CO₃," *Can. J. Chem.*, **61**, 1494 (1983).
- D.G. Leaist**, "Diffusion of Aqueous Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide, Sulfuric Acid and Ammonia at Very Low Concentrations," *J. Phys. Chem.*, **91**, 4635 (1987).
- D.G. Leaist**, "Diffusion Coefficient of Aqueous Sulfur Dioxide at 25°C," *Chem. Eng. Data*, **29**, 281 (1984).

M. Lebouché et G. Cognet, "La Polarographie, moyen d'étude du mouvement des liquides", *Chim. Ind. Génie Chimique*, **97**, 2002 (1967).

A. Le Lan et H. Angelino, "Etude du Vortex dans les Cuves Agitées," *Chem. Engng. Sci.* **27**, 1969 (1972).

O. Levenspiel et J.H. Godfrey, "A Gradientless Contactor for Experimental Study of Inter-phase Mass Transfer With/Without Reaction," *Chem. Eng. Sci.* **29**, 1723, (1974).

B. Levich; *Acta physicochim. URSS*, **17**, 257 (1942) après Gregory et Riddiford.

G.N. Lewis et M. Randall, "Thermodynamics" 2nd ed. (revised) McGraw Hill, New York, 272 (1961) après Leaist (1983).

V. Linek et V. Vacek, "Chemical Engineering Use of Catalysed Sulfite Oxidation Kinetics for the Determination of Mass Transfer Characteristics of Gas-Liquid Contactors," *Chem. Engr. Sc.*, **36**(11), 1747 (1981).

V. Linek et J. Mayrhoferova, "The kinetics of oxidation of aqueous sodium sulfite solution," *Chem. Engr. Sci.*, **25**, 787 (1970).

V. Linek et J. Tvrđik, "A Generalization of Kinetic Data on Sulfite Oxidation Systems," *Bio-technology and Bioengineering*, **13**, 353 (1971).

W.F. Linke et Seidell, "Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds, a compilation of Solubility Data from the Periodical Literature," Vol.2, *Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.* (1965).

P.W.T. Lu et R.L. Ammon, "An Investigation of Electrode Materials for the Anodic Oxidation of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(12), 2610 (1980).

S. Lynn, J.R. Straatemeier et H. Kramers, "Absorption Studies in the Light of the Penetration Theory," *Chem. Engr. Sci.* **4**(2), 49 (1955).

K.L. Man, M.F. Edwards et G.T. Polley, "A Study of Local Heat Transfer Coefficients in Agitated Vessels," *Inst. Chem. Engrs. Symposium Series No. 89, Fluid Mixing II* (1984).

O.I. Martynova, L.G. Vasina et S.A. Pozdnyakova, "Determination of the dissociation constant of NaSO_4^- ion pairs in the temperature interval 20-98°C," *A. Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **217**(5), 1080, (1974) après Zemaitis et coll.

H.P. Meissner et J.W. Tester, "Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **11**(1), 128 (1972).

H.P. Meissner, "Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems," *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, ACS Symposium Series 133, 496 (1980).

H.P. Meissner et C.L. Kusik, "Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions," *AIChE J.*, **18**(2), 294 (1972).

H.P. Meissner, C.L. Kusik et J.W. Tester, "Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solution-Effect of Temperature," *AIChE J.*, **18**(3), 661 (1972).

H.C. Millett, "Manufacture of Contact Sulphuric Acid from Arsenical Pyrites," *Chem. Ind.*, 595, (1948).

F. Mokrani thèse I.N.P.L., Nancy soutenance prévue en 1991.

W. Nernst, "Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogene Systemen," *Z. Phys. Chemie* **47**, 52 (1904).

J.S. Newman, "Electrochemical Systems", Prentice-Hill, Inc., N.J. (1973).

J.S. Newman, "Resistance for Flow of Current to a Disk" *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 501 (1966).

J.M. Nielsen, A.W. Anderson et J.W. Cobble, "The Self-diffusion Coefficients of the Ions in Aqueous Sodium Chloride and Sodium Sulfate at 25°C," *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 446 (1952).

K. Onda, E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito et K. Ito, "Salting-out Parameters of Gas Solubility in Aqueous Salt Solutions," *J. Chem. Engng. Japan* **3**, 18 (1970).

L. Onsager et R.M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932); après Pinto et Graham.

L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **46**, 241 (1945); *Phy. Rev.*, **37**, 405 (1931) après Horvath.

D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design" Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New-York (1979).

N. de G. Pinto et E.E. Graham, "Evaluation of Diffusivities in Electrolyte Solutions using Stefan-Maxwell Equations," *AIChE Journal*, **32** (2), 291 (1986).

N. de G. Pinto et E.E. Graham, "Multicomponent Diffusion in Concentrated Electrolyte Solutions: Effect of Solvation," *AIChE Journal*, **33** (3), 436 (1987).

K.S. Pitzer, "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations," *J. Phys. Chem.*, **77**(2), 268, (1973).

K.S. Pitzer et G. Mayorga, "Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent," *J. Phys. Chem.*, **77**(19), 2300 (1973).

K.S. Pitzer et J.J. Kim, "Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes," *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5701 (1974).

K.S. Pitzer, R.N. Roy et L.F. Silvester, "Thermodynamics of Electrolytes. 7. Sulfuric Acid," *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4930, (1977).

Pottel et F. Franks, "Water, a Comprehensive Treatise," Vol. 2 et 3, Plenum Press New York, N.Y. (1973) après Beutier et Renon.

Quickenden T.I., et X. Jiang, "The Diffusion Coefficient of Copper Sulphate in Aqueous Solution," *Electrochim. Acta*, **29**, 693 (1984).

M.A. Rabah, A.A. Abdul Azim et A. Ismail, "Wear of graphite anodes during electrolysis of acid sulfate solutions," *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 41 (1981).

A.E. Rabe et J.F. Harris, "Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System, Sulfur Dioxide and Water," *J. Chem. Engr. Data*, **8**(3), 333, (1963).

E. Ravoo, "Mass Transfer in Electrochemical Systems," thèse de doctorat des sciences, Techn. Hochschule Twente, N.L. (1971).

O. Redlich, "Molal Volumes of Solutes. IV," *J. Phys. Chem.*, **44**, 619 (1940).

R.C. Reid et T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids," 1st Edn. McGraw Hill (1958).

G. Reiners, "Elektrochemische Bestimmung von Spurendiffusionskoeffizienten in Elektrolyt-lösungen unterschiedlicher Struktur", Thèse en chimie de l'Université de Karlsruhe (1976).

T. Reith, Dissertation, Université de Delft, Delft, Pays-Bas (1968) après Linek et Tvrdik.

E.C. Righelatto et C.W. Davies, "The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part II. Uni-Bivalent Salts," *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 592 (1930).

G.T. Rochelle et C.J. King, "The Effect of Additives on Mass Transfer in CaCO₃ or CaO Slurry Scrubbing of SO₂ from Waste Gases," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**(1), 67 (1977).

K.I. Rozental et V.I. Veselovski, *Zh. Fiz. Khim.*; **27**, 1163 (1953); après Comtat et Mahenc.

G.M. Rosenblatt, "Estimation of Activity Coefficients in Concentrated Sulfite-Sulfate Solutions," *J. AIChE*, **27**(4), 619 (1981).

Z. Samec et J. Weber, "Study of the Oxidation of SO₂ dissolved in 0,5M H₂SO₄ on a Gold Electrode-I/II. Stationary Electrode/A Rotating Disc Electrode," *Electrochimica Acta* **20**; 403 et 413 (1975).

K. Scott, T. Fannon et J. Winnick, "Electrochemical Flue Gas Desulfurization," *J. Electro-chem. Soc.*, **135**(3), 573 (1988).

E.T. Seo et D.T. Sawyer, "Electrochemical Oxidation of Dissolved Sulphur Dioxide at Platinum and Gold Electrodes," *Electrochimica Acta*; **10**, 239 (1965).

M.M. Sharma et P.V. Danckwerts, "Chemical methods of measuring interfacial area and mass transfer coefficients in two-fluid systems," *Brit. Chem. Eng.*, **15**(4), 522 (1970).

J.R. Selman et C.W. Tobias, "Mass transfer measurements by the limiting current technique," dans *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 10, 212, Academic Press, New-York (1978).

A. Simecek, J. Michalek, B. Kadlec et J. Vosolobe, "Löslichkeit von Schwefeldioxid in Schwefelsäure," *Chemie-Ing.-Techn.* **41**(19), 1077 (1969).

A.H.P. Skelland, "Diffusional Mass Transfer," John Wiley & Sons, Inc. (1974).

R.H. Stokes et R.A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 301 (1957) après Reiners

J. Tafel, "Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung," *Z. Physik. Chem.*, **50A**, 641 (1905).

M.R. Tarasevich et E.I. Khruscheva, "Electrocatalytic Properties of Carbon Materials" in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 19, ed. by B.E. Conway, J.O.M. Bockris and R.E. White, Plenum Press, New York, p. 295-358 (1989).

H. Thielander et U. Gren, "A Simple Algorithm for the Estimation of the Density of Aqueous Solutions Containing Two or More Different Salts," *Computers Chem. Engng.*, **13**(4/5), 419 (1989).

C.W. Tobias, M. Eisenberg et C.R. Wilke, "Diffusion and Convection in Electrolysis. A Theoretical Review," *J. Electrochem. Soc.* **99**(12), 359C (1952).

H.L. Torr et J.M. Marchello, *AIChE Journal*, **4**, 98 (1958) après Danckwerts (1970).

D. Townley et J. Winnick, "Electrochemical Sulfur Dioxide Concentrator for Flue-Gas Desulfurization," *Electrochimica Acta.*, **28**(3), 389 (1983).

P. Turq, R. Deloncle et M. Chemla, "Coefficients d'Auto Diffusion des Ions Zinc et Sulfate dans les Solutions Aqueuses de Sulfate de Zinc," *J.Chim. Phys.* **68**, 1305 (1971).

P. Turq, "Higher terms in the Concentration Dependence of Self-Diffusion Coefficients in Electrolytes," *Chem. Phys. Letters*, **15** (4), 579 (1972).

S. Uchida, M.Miyazaki et S.Masumoto, "Absorption of Sulfur Dioxide into Melamine Slurry," *Chem. Engr. Sci.*, **39**(10), 1527 (1984).

G.Valentin, A.Vrignaud et N.Midoux, "Transferts d'oxygène électrogénéré dans les fluides complexes," rapport intern L.S.G.C.(1988).

G. Vazquez, G. Antorrena, F. Chienlo, J. Paleo et J.M. Avendano, "Liquid-phase Mass Transfer Coefficient in the Absorption of pure SO₂ in a Stirred Cell," *Lat.am.J.Chem.Eng.Appl.Chem.*, **17**, 257 (1987).

G. Vazquez, G. Antorrena, F. Chenlo et F. Paleo, "Absorption of SO₂ by Aqueous NaOH Solutions in the Presence of a Surfactant," *Chem. Eng. Technol.* **11**, 156 (1988).

VDI-Wärmeatlas, "Stationäre Wärmeleitung," EA4-EA9, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 4. Auflage (1984).

I.P. Voroshilov, N.N. Nechiporenko et E.P.Voroshilova, *Elektrokhimiya*, **10**, 1378 (1974).

De Waal K. et Okeson J., "The oxidation of aqueous sodium sulfite solutions," *Chem. Eng. Sc.* **21**, 559 (1966).

C. Wagner, *J.Electrochem. Soc.* **98**, 116 (1951) après Drossbach et Schmittinger.

J.C. Wang et D.M. Himmelblau, "A Kinetic Study of Sulfur Dioxide in Aqueous Solution with Radioactive Tracers," *A.I.Ch.E. J.*, **10**(4), 574 (1964).

R.P. Wendt, "The Estimation of Diffusion Coefficients for Ternary Systems of Strong and Weak Electrolytes," *J.Phys.Chem.*, **69** (4), 1227 (1965).

W.G Whitman, "A Preliminary Experimental Confirmation of the Two-film Theory of gas Absorption," *Chem. and Met. Eng.*, **29**(4), 146 (1923).

C. Woebecken, "Elektrochemische Methoden zur Untersuchung des Stofftransportes in Mehrphasensystemen," Dissertation, Univ. Dortmund, RFA (1985).

K. Wiesener, "The Electrochemical Oxidation of Sulfur Dioxide at Porous Catalysed Carbon Electrodes in Sulfuric Acid," *Electrochim. Acta*, **18**, 185 (1973).

C.R. Wilke et P.Chang, "Correlations of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions," *A.I.Ch.E. Journal* **1**(2), 264 (1955).

T.F. Young et L.A. Blatz, "The Variation of Electrolytic Solutions with Degrees of Dissociation," *Chem. Rev.* **44**, 93 (1949).

J.F. Zemaitis, Jr., D.M. Clark, R. Marshall et N.C. Scrivner, "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics," Am. Inst. Chem. Engr. Inc., New York, New York, N.Y.; (1986).

ANNEXE

IX. ANNEXES	A.1
A.II.1 Estimation de la molalité en dioxyde de soufre moléculaire dans une solution électrolytique en équilibre avec SO ₂ à pression atmosphérique	A.1
A.II.2 Application du modèle de BEUTIER et RENON pour le cas SO ₂ dans une solution de sulfate de sodium	A.8
A.II.3 Expressions pour les constantes physicochimiques utilisées dans les différentes corrélations	A.13
A.II.4 Détermination de la concentration de soufre tétravalent en phase liquide (dosage par iodométrie)	A.14
A.III.1 Distribution de la taille des pores pour les graphites EC et ECK	A.17
A.III.2 Vue de la surface de graphite EC. Image obtenue par microscopie électronique à balayage	A.18
A.III.3 Vue de la surface de graphite ECK. Image obtenue par microscopie électronique à balayage	A.18
A.III.4 Courbe représentative du nombre de transport en fonction de la concentration des ions sulfite et hydrogénosulfite.	A.19
A.III.5 Calcul du HESSIAN. Dérivées premières et secondes de la densité du courant de la loi mixte.	A.19
A.III.6 Correlations concernant la relation de TURQ pour la "diffusion traceur"	A.21
A.IV.1 Dessin technique et explication détaillée des différentes pièces du réacteur utilisé pour l'oxydation des ions hydrogénosulfite	A.22
A.V.1 Coupe schématique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie	A.26
A.V.2 Coupe schématique du compartiment cathodique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie	A.27
A.V.3 Ensemble d'agitation	A.28
A.V.4 Helice gaz	A.29
A.V.5 Helice liquide type RUSHTON	A.29
A.V.6 Détail d'une pale d'une turbine à double flux	A.30

ANNEXE II

CORRELATIONS, DONNEES ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES POUR LES SYSTEMES SO₂-H₂O; SO₂-Na₂SO₄; SO₂-H₂SO₄ et SO₂-Na₂SO₄-H₂SO₄

A.II.1 Estimation de la molalité en dioxyde de soufre moléculaire dans une solution électrolytique en équilibre avec SO₂ à pression atmosphérique

Les données disponibles proviennent le plus souvent d'études expérimentales anciennes, pouvant remonter au début du siècle. Si les auteurs décrivent le plus souvent leurs techniques de mesure et leurs dispositifs expérimentaux avec une grande précision, le traitement numérique des données brutes est généralement ignoré. Ainsi, la plupart des données sont exprimées en Ncm³ de SO₂ par g de solvant, même si le vocable SO₂ englobe vraisemblablement les formes moléculaire et ionisée du dioxyde de soufre en solution. Les travaux de la littérature sont présentés sous une forme compilée dans la collection [GMELIN], qui constitue une encyclopédie exhaustive de la chimie au sens large des données disponibles, et dans les encyclopédies de [LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1960] et [IUPAC]: ces derniers ouvrages font preuve d'un sens critique fort appréciable dans l'étape de sélection ou d'élimination des données.

Le traitement des données brutes a permis de corréler la molalité de soufre moléculaire dans une solution aqueuse de sulfate de sodium ou d'acide sulfurique, en équilibre avec du dioxyde de soufre sous une pression partielle de 760 Torr (1 Atmosphère), à la concentration molaire en électrolyte support. De plus, cette étude a été effectuée de manière à vérifier que la molalité en dioxyde de soufre était proportionnelle à la pression partielle en dioxyde de soufre. Les variations obtenues sont reportées graphiquement et l'ensemble des données a fait l'objet d'un ajustement (best fitting) permettant l'obtention d'une loi numérique reliant $m_{\text{SO}_2}(760 \text{ Torr})$ à la concentration molaire en sulfate ou acide sulfurique. Avant de présenter les relations obtenues, nous voudrions rappeler la méthode utilisée pour la conversion et le traitement des données qui s'est avéré être une étape délicate et fastidieuse.

Nombre des données disponibles sont exprimées en Ncm³ SO₂/g de solvant ou gSO₂/g solvant sous une pression partielle de SO₂, notée P_{SO₂}. Bien que le volume molaire de SO₂ dans les conditions normales (STP) soit égal à 21.87 litres [IUPAC], les valeurs du volume en dioxyde de soufre indiquées dans les articles originaux résultent de la multiplication d'un nombre de mole - déterminé par iodométrie - par le volume (STP) des gaz parfaits, soit 22.4 litres. Par ailleurs, la valeur de la masse molaire de dioxyde de soufre est de 64.06 g/mole. Les données ont pu être ainsi converties en mole SO₂/g sol. sous la pression P_{SO₂}. Cette forme concentration a fait l'objet des successives:

(i) multiplication par la masse volumique du solvant, c'est à dire de la solution de sulfate ou d'acide sans dioxyde de soufre, ρ_{solv} , pour conduire à la concentration en SO_2 , C_{SO_2} , exprimée en mole/l ou mole m^{-3} ;

(ii) déduction de la part correspondant au bisulfite,

(iii) conversion en molalité, m_{SO_2} sous le pression P_{SO_2} , à l'aide de la relation suivante:

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{SO}_2]}{\rho - \sum M_i C_i} \quad (\text{A.II.1})$$

où ρ est la masse volumique de la solution saturée en SO_2 . Enfin, la molalité obtenue par la relation précédente sera convertie à 760 Torr par la simple relation:

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = m_{\text{SO}_2} (P_{\text{SO}_2}) \cdot \frac{760}{P_{\text{SO}_2}} \quad (\text{A.II.2})$$

La première relation fait apparaître la masse volumique de la solution qu'il s'agit de déterminer avec une précision suffisante, comme décrit ci-dessous.

Masse volumique d'une solution électrolytique complexe:

La masse volumique d'une solution d'une seule espèce ou d'un seul sel peut être facilement mesurée ou tirée de tables [CRC HANDBOOK]. Plusieurs corrélations ont été proposées pour tenter de relier la masse volumique d'une seule espèce, ρ_1 , à la concentration molaire C_1 : à titre d'exemple, [REDLICH] propose la loi:

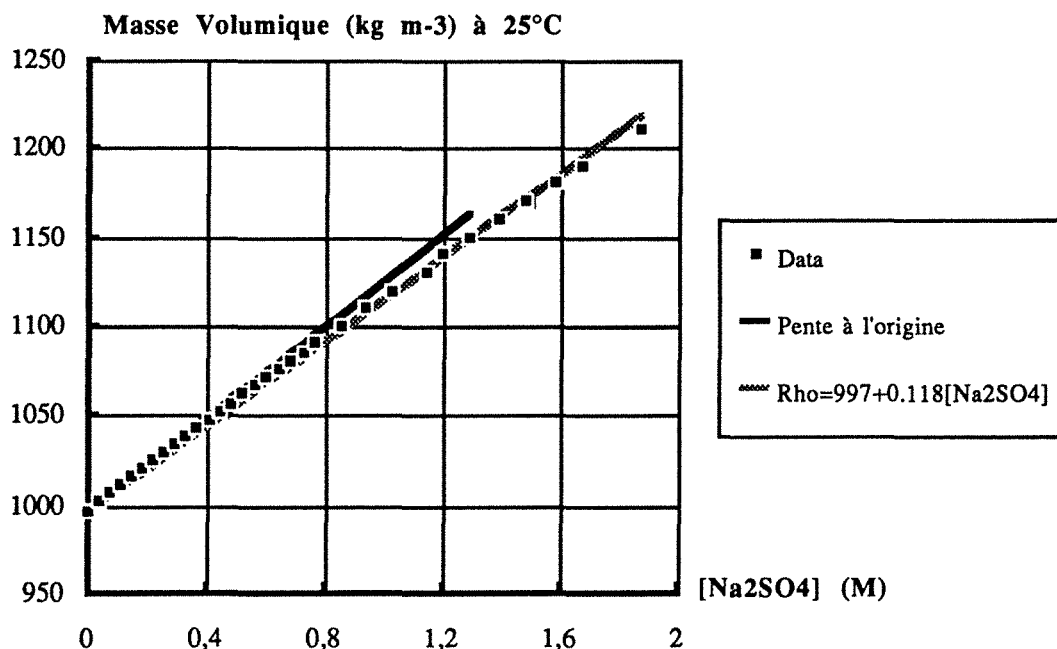
$$\rho_1 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + (M_1 - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,1}) C_1 + S_v \rho_{\text{H}_2\text{O}} C_1^{3/2} - b_v \rho_{\text{H}_2\text{O}} C_1^2 \quad (\text{A.II.3})$$

où M_1 est la masse molaire du composé, $V_{b,1}$, son volume molaire et b_v et S_v sont des paramètres. D'autres relations plus récentes, comme celles présentées par [THIELANDER et GREN], reposent sur seulement deux paramètres individuels et peuvent être utilisées pour l'estimation de masse volumique de solutions complexes (jusqu'à six sels!); malheureusement, cette méthode n'est applicable qu'à des sels dissous et ne pourra être utilisée dans le cas présent de dioxyde de soufre dissous dans un électrolyte. Dans le cas de solutions diluées, la relation A.II.3 traduit une variation linéaire de la masse volumique avec la concentration. La pente à l'origine de la courbe représentative de ρ avec la concentration conduit à la valeur de la différence $(M_1 - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,1})$. Dans le cas des électrolytes considérés, les valeurs des masses volumiques à 25°C avec la concentration ont permis d'estimer:

$$(M_1 - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,1}) = 0.128 \pm 0.02 \text{ kg/mole pour } \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{et}$$

$$(M_1 - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,1}) = 0.070 \pm 0.01 \text{ kg/mole pour } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Compte tenu de la valeur de ρ_{H_2O} à 25°C (997.0455 kg m³) et des masses molaires, les volumes molaires ont pu être estimés à 0.016 et 0.028 dm³ mole⁻¹; cependant, en raison de l'importante incertitude sur la pente $(\partial\rho_1/\partial C_1)_{C=0}$, les valeurs des volumes molaires n'ont pu être déterminées avec précision. Par ailleurs, la relation peut être linéarisée dans de larges domaines de concentration, ainsi que le montre les figures A.II.1 et A.II.2.



Figures A.II.1 Masse volumique en fonction de la concentration de Na₂SO₄ à 25°C.

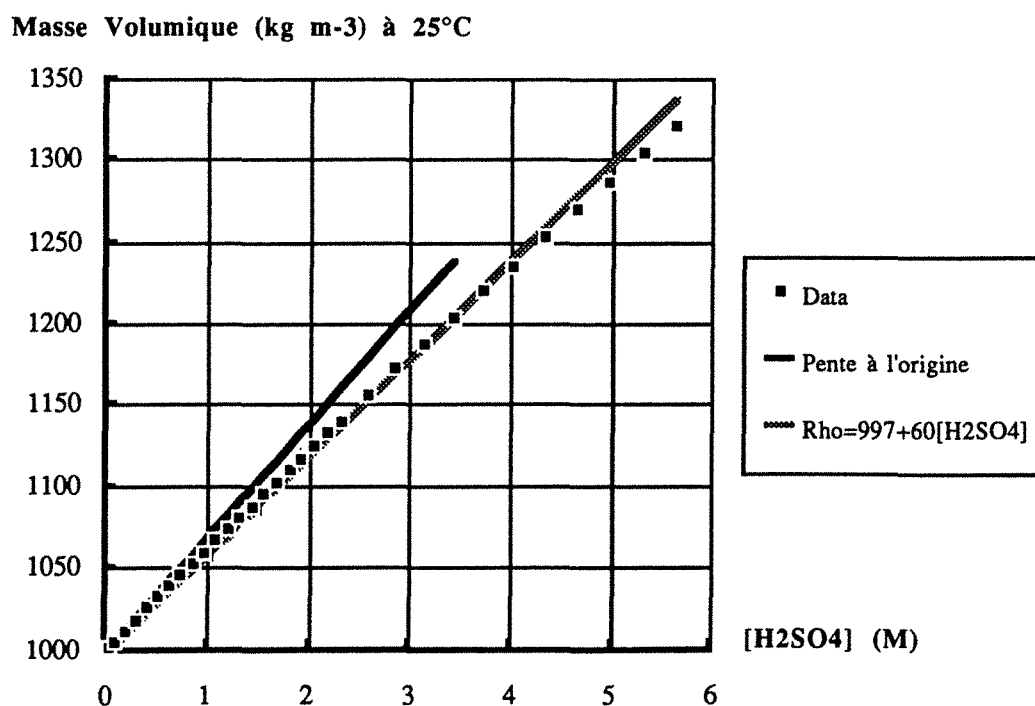


Figure A.II.2 Masse volumique en fonction de la concentration de H₂SO₄ à 25°C.

Les relations simplifiées suivantes peuvent ainsi être utilisées:

$$\rho_1 = 997.045 + 0.118 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{ pour } C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} < 1.5\text{M}, \pm 0.7\%,$$

$$\rho_1 = 997.045 + 0.060 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ pour } C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 6\text{M}, \pm 1.5\%.$$

Pour un électrolyte plus complexe, mais de concentration faible ou moyenne, nous faisons l'hypothèse de l'additivité des différents termes. Ainsi, la relation à l'ordre 1 s'écrit:

$$\rho_1 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \sum (M_i - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,i}) C_i \quad (\text{A.II.4})$$

Les relations A.II.1 et A.II.4 conduisent à une autre expression de la molalité en dioxyde de soufre:

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{C_{\text{SO}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \sum V_{b,i} C_i)} \quad (\text{A.II.5})$$

Dans le cas présent, la relation A.II.5 n'est peu utilisable directement en raison de la faible précision sur le volume molaire des électrolytes supports. En revanche, ρ est estimée en ajoutant la contribution du dioxyde de soufre à la relation relative à l'électrolyte support et ainsi:

$$\rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + 118 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + (M_{\text{SO}_2} - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,\text{SO}_2}) C_{\text{SO}_2}$$

$$\text{et } \rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + 60 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (M_{\text{SO}_2} - \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{b,\text{SO}_2}) C_{\text{SO}_2}$$

Dans le cas de solutions mixtes sulfate de sodium-acide sulfurique, la masse volumique sera calculée à l'aide de la somme des contributions relatives à chacun des deux électrolytes supports. La figure A.II.3 montre les résultats.

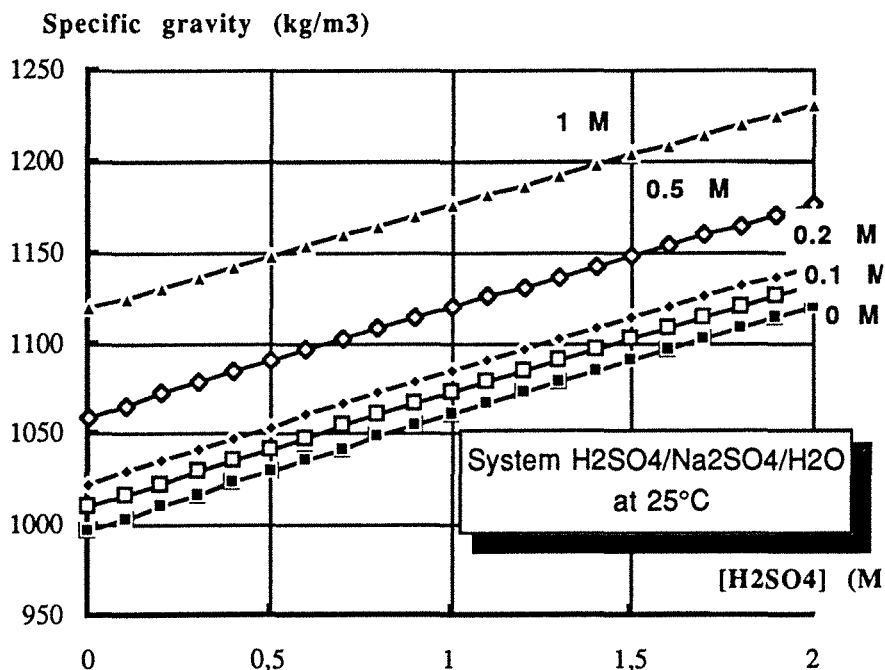


Figure A.II.3 Masse volumique du mélange Na₂SO₄/H₂SO₄ en fonction de la concentration à 25°C.

Correction de la concentration en SO₂

L'absorption de SO₂ dans une solution neutre ou faiblement acide conduit à la formation d'ions bisulfite qui ont été pris en compte dans la détermination de la "solubilité" reportée dans la plupart des articles sur le sujet. Cette contribution est négligeable dans le cas de solutions d'acides sulfurique suffisamment concentrées, ainsi qu'on le montrera plus loin. Dans le cas de solutions de sulfate de sodium, cette correction a été effectuée sur la base du calcul de la molalité en ion bisulfite, HSO₃⁻, résultant de l'absorption de SO₂ sous une pression partielle de une atmosphère dans l'eau pure: ce calcul a été traité par des coefficients d'activité [KIELLAND] et a conduit à une concentration de 0,1811 mole/l à 25°C et de 0,0836 mole/l à 50°C: cette correction, bien que calculée de manière imprécise puis qu'on assimile la solution électrolytique à de l'eau pure, ne représente que 10% environ de la concentration molaire en soufre tétravalent.

Résultats

1- Sulfate de sodium

Les données traitées sont celles de [HUDSON], relatives à une pression partielle en SO₂ de 1 atm. L'ensemble des résultats relatifs aux deux températures étudiées, 25 et 50°C, est reporté dans la figure A.II.4

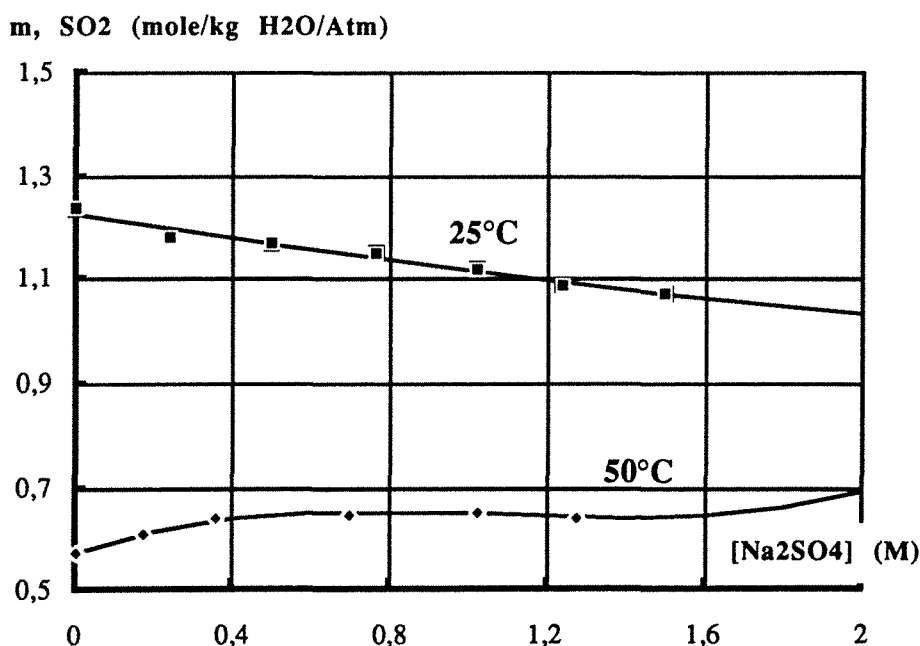


Figure A.II.4 Molalité de SO₂ en fonction de la concentration de Na₂SO₄ à 25 et 50°C.

Les variations de la molalité en SO₂ ramenée à pression partielle d'une atmosphère ont été exprimées sous une forme polynomiale de la concentration en sulfate de sodium comprise entre 0 et 1.5M:

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 1.2285 (1 - 0.104 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 0.01229 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

et

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 0.5757 (1 + 0.4417 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - 0.4581 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^2 + 0.1447 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^3) \text{ à } 50^\circ\text{C}$$

Toutes les données sont regroupées dans le tableau A.II.3. Ces relations appliquées à une concentration nulle en électrolyte support correspondent à des valeurs de constantes de HENRY dans l'eau pure de 0.814 et 1.737 atm/(mol/kg) à 25°C et 50°C, respectivement: ces valeurs sont en excellent accord avec celles données par la corrélation de [EDWARDS et coll.], qui s'élèvent respectivement à 0.80964 et 1.70056.

2- Acide sulfurique

Les données utilisées ont été obtenues par [KUZNECOV], [MILLETT], [JOHNSTONE et LEPPLA] et enfin par [SIMECEK et coll.]: ces derniers ont établi une loi numérique de type HENRY reliant la masse de SO₂ dissous par Torr de SO₂ et par gramme de solution. L'ensemble de ces données correspond à des pressions partielles en SO₂ comprise entre une fraction de Torr à la pression atmosphérique. Les résultats de JOHNSTONE et LEPPLA, bien que reportés dans le tableau II.1, n'ont pas été représentés graphiquement en figure A.II.5 et A.II.6 et n'ont pas été pris en compte dans le fitting. Les autres valeurs traitées, relatives à des pressions comprises entre 15 et 760 Torr, montrent qu'il est possible de définir une loi unique de la molalité en SO₂ sous pression atmosphérique dans le domaine de concentration de 0-6M dans un intervalle de $\pm 5\%$.

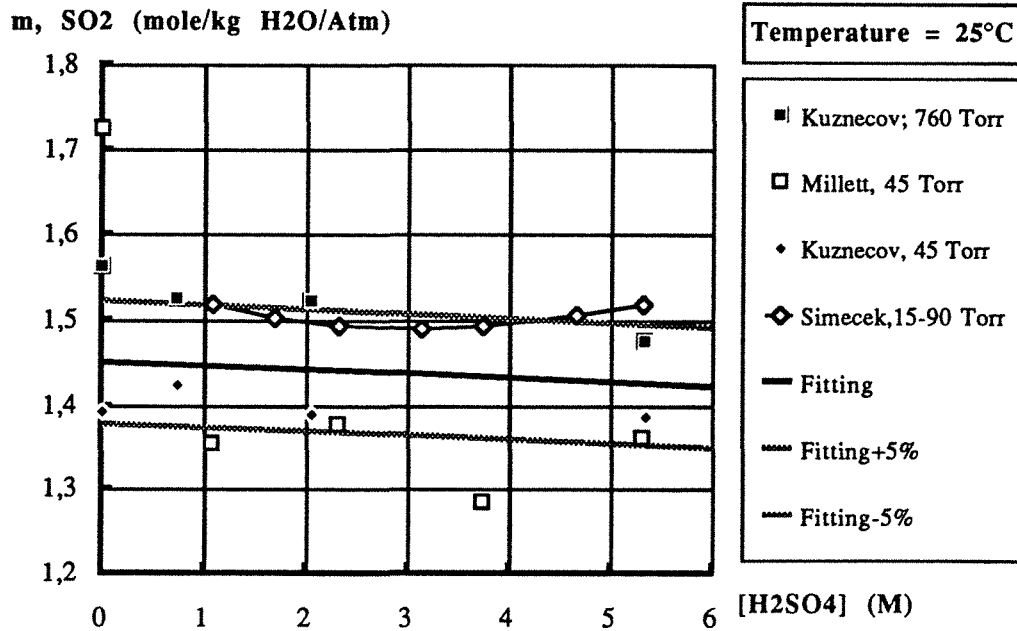


Figure A.II.5 Molalité de SO₂ en fonction de la concentration de H₂SO₄ à 25°C.

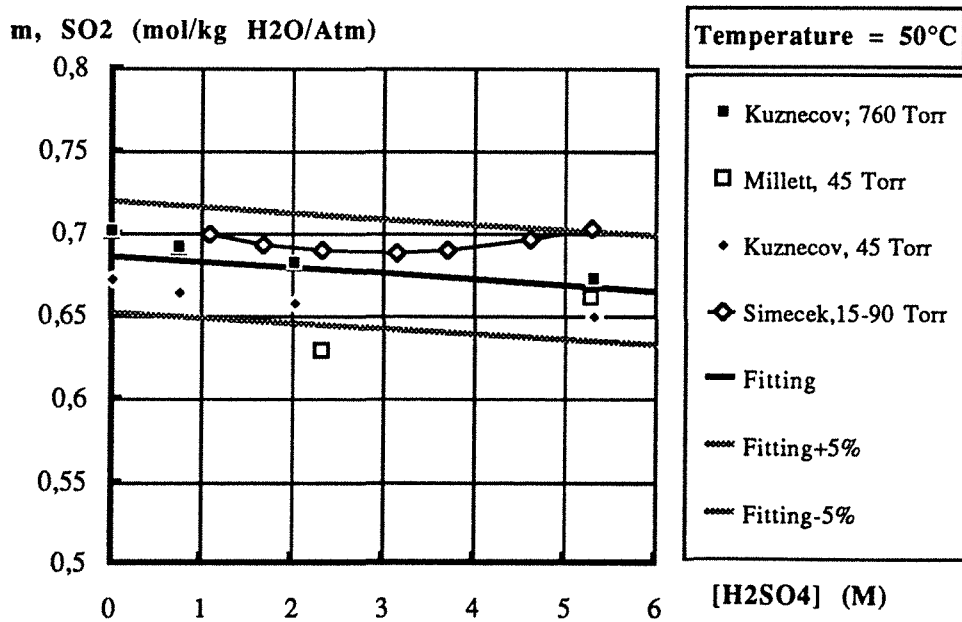


Figure A.II.6 Molalité de SO₂ en fonction de la concentration de H₂SO₄ à 50°C.

De par la faible influence de la concentration en acide sulfurique sur la valeur de m_{SO_2} , des lois affines ont pu être considérées:

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 1.45 - 0.005 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ et}$$

$$m_{\text{SO}_2} (760 \text{ Torr}) = 0.685 + 0.0033 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ à } 50^\circ\text{C}$$

Dans le cas de concentrations nulles en acide sulfurique, les relations ci-dessus conduisent à des constantes de HENRY de 0.690 à 25°C et de 1.460 à 50°C. Contrairement au cas de solution de sulfate de sodium, ces valeurs sont inférieures des constantes proposées par [EDWARDS et coll.] d'environ 15%: cet écart est vraisemblablement du au fait que la contribution en espèce ionisée, HSO_3^- , n'a pas été déduite des concentrations calculées à partir des données de la littérature. Pour cette raison, les relations que nous proposons sont probablement surestimées pour des faibles teneurs en acide sulfurique (en deçà de 0.2M) mais sont d'une validité supérieure pour des solutions plus acides.

Toutes les données de solubilité et les relations proposées sont regroupées dans un ensemble des paramètres physico-chimiques dans le tableau A.II.2.

A.II.2 Application du modèle de BEUTIER et RENON pour le cas SO_2 dans une solution de sulfate de sodium

Ici le modèle est expliqué pour l'exemple $\text{SO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Nous avons choisi la notation suivante (tableau A.II.1) pour faciliter des expression mathématiques, qui sont intégrés dans les programmes NASULF.PITZ.FOR et NASULF.MEISS.FOR pour les deux températures différentes 25 et 50°C.

espèces	indice	indice	
H_2O	k = 1	-	molécule
SO_2	k = 2	-	molécule
H^+	k = 3	i = 1	cation
Na^+	k = 4	i = 1	cation
HSO_3^-	k = 5	j = 1	anion
HSO_4^-	k = 6	j = 2	anion
NaSO_4^-	k = 7	j = 3	anion
SO_4^{2-}	k = 8	j = 4	anion

Tableau A.II.1 Convention des indices pour les anions et cations utilisés dans les modèles

Le terme pour le coefficient d'activité de chaque composant est une fonction exponentielle de plusieurs termes: le terme de DEBYE-HÜCKEL, un deuxième terme qui décrit les interactions ion-ion en utilisant les notations de PITZER, un troisième pour les interactions ion-molécule dues aux effets diélectriques et finalement un terme pour les interactions molécule-molécule.

(1) terme de **DEBYE-HÜCKEL**

Ce terme denoté FAC est une dérivée du terme de l'expression classique de DEBYE-HÜCKEL. Ici le diamètre de l'ion n'est pas fixé à 3 Angströms et l'expression FAC est définie comme suit:

$$FAC = A_{\phi} \frac{1}{2} \frac{df}{dI} = A_{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] \quad (A.II.6)$$

(2) terme d'interaction ion-ion

La théorie de PITZER permet d'estimer les effets d'interaction ion-ion. Ces interactions sont décrites par les coefficients du viriel. Ici seules les interactions entre anions et cations ont été considérées et les coefficients du viriel de troisième ordre ont été négligés. Les calculs tiennent ainsi compte des interactions existant entre les deux cations H^+ et Na^+ , et les quatre anions HSO_3^- , HSO_4^- , $NaSO_4^-$ et SO_4^{2-} . La notation des indices pour les différents termes utilisés est définie dans le tableau A.II.1. Les termes suivants, qui sont reliés aux termes de PITZER, mais qui sont pas les mêmes (attention!) ont été pris:

$$B_{(ij)} = \beta_{0(ij)} + \frac{\beta_{1(ij)}}{2I} \left[1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp \{ -2\sqrt{I} \} \right] \quad (A.II.7)$$

$$B'_{(ij)} = \beta_{1(ij)} \left[1 - (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp \{ -2\sqrt{I} \} \right] \quad (A.II.8)$$

$$B_{H_2O(ij)} = \beta_{0(ij)} + \beta_{1(ij)} \exp \{ -2\sqrt{I} \} \quad (A.II.9)$$

et

$$B_{sum} = 2 \sum_{i=1}^2 m_{i+2} \sum_{j=1}^4 m_{j+4} B'_{(ij)} \quad (A.II.10)$$

Ces termes et paramètres conduisent finalement à la calculation des termes d'interaction ion-ion:
cation ($k = i + 2$ et $i = 1, 2$)

$$T_{ion-ion(i+2)} = - \frac{B_{sum}}{4I^2} + 2 \sum_{j=1}^4 m_{j+4} B_{(ij)} \quad (A.II.11)$$

et

anion ($k = j + 4$ et $j = 1, 4$)

$$T_{ion-ion(j+4)} = - z^2_{(j+4)} \frac{B_{sum}}{4I^2} + 2 \sum_{i=1}^2 m_i B_{(ij)} \quad (A.II.12)$$

(3) terme d'interaction ion-molécule

Cette contribution, qui est relative à un écart de la constante diélectrique du solvant à cause de la présence des espèces ioniques, peut être estimée à partir de plusieurs paramètres, et tout d'abord, à partir des volumes caractéristiques, donnés par [BEUTIER et RENON]

$$V_m = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + m_m v_{pm} = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + m_2 v_{p2} = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + m_{SO_2} v_{pSO_2} \quad (A.II.13)$$

$$V_i = \frac{1}{\rho_{H_2O}} + \sum_{k=3}^8 m_k v_{pk} \quad (A.II.14)$$

$$V_{cT} = \sum_{k=3}^8 m_k V_{ck} \quad (A.II.15)$$

le volume de la solution réelle est donc \implies

$$V_f = V_i + m_m v_{pm} = V_i + m_{SO_2} v_{pSO_2} \quad (A.II.16)$$

ici la densité de l'eau a été égale à 0,997 kg/dm³ à 25°C.

Partant de cette définition certains autres termes peuvent être déterminés, comme par exemple en prenant la différence entre le volume réel de la solution et des volumes physiques V_{ct} des ions dans la solution etc..

$$V_{fc} = V_f - V_{ct} \quad (A.II.17)$$

et

$$V_{ic} = V_i - V_{ct} \quad (A.II.18)$$

En plus, un paramètre adimensionnel pour la constante diélectrique est introduit, dénoté DIV. Ici DIV est défini comme le rapport de la constante diélectrique de la solution sans ion sur la constante diélectrique de l'eau.

$$DIV = \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_s} \quad (A.II.19)$$

avec

$$\epsilon_s = \epsilon_{H_2O} \left[1 + \frac{\alpha_m m_m}{V_m} \right] = \epsilon_{H_2O} \left[1 + \frac{\alpha_{SO_2} m_{SO_2}}{V_{SO_2}} \right] \quad (A.II.20)$$

le coefficient diélectrique pour SO₂ est égale à -0,030 dm³/mole [ZEMAITIS et coll.]. Pour simplifier les termes proposés par RENON et BEUTIER, les deux termes suivants ont été également utilisés:

$$\sum L = \sum_{k=3}^8 m_k L_k \quad (\text{A.II.21}) \quad \text{avec} \quad L_k = \frac{e_0^2 z_k^2}{2\gamma_k \epsilon_{H_2O}} \times 10^8 \quad (\text{A.II.22})$$

$$\text{BRAC} = \text{DIV} m_m \left[\frac{-\alpha_m}{V_m} \frac{V_i + 0,5V_{cT}}{V_{ic}} - \frac{1,5v_{pm} V_{cT}}{V_{ic} V_{fc}} \right] \quad (\text{A.II.23})$$

Le terme d'interaction ion-molécule pour chaque espèce peut s'exprimer comme suit:

ions (espèces k = 3-8)

$$T_{\text{ion-mol.}(k)} = \text{BRAC} L_k + 1,5 \sum L \left[\text{DIV} \frac{V_f v_k^c - V_{cT} v_{pk}}{V_{fc}^2} - \frac{V_k v_k^c - V_{cT} v_{pk}}{V_{ic}^2} \right] \quad (\text{A.II.24})$$

et

pour SO₂ (espèce k = 2)

$$T_{\text{ion-mol.}(m)} = \sum L \text{DIV} \left[\frac{-1,5v_{pm} V_{cT}}{V_{fc}^2} + \frac{V_f + 0,5V_{cT}}{V_{fc}} \left(\frac{v_{pm}}{V_m} - \frac{\text{DIV}(v_{pm} + \alpha_m)}{V_m} \right) \right] \quad (\text{A.II.25})$$

et

pour H₂O (espèce k = 1)

$$T_{\text{ion-mol.}(1)} = \frac{2A}{3} \frac{I^{1,5}}{1 + 1,2\sqrt{I}} - 2 \sum_{i=1}^2 m_{i+2} \sum_{j=1}^4 B_{H_2O(ij)} - \sum L \left[\frac{-\alpha_m m_m \text{DIV}^2}{\rho_{H_2O} V_m^2} \frac{V_f + 0,5V_{cT}}{V_{fc}} + \frac{1,5V_{cT} \text{DIV}}{\rho_{H_2O} V_{fc}^2} - \frac{1,5V_{cT}}{\rho_{H_2O} V_{ic}^2} \right] \quad (\text{A.II.26})$$

(4) terme d'interaction molécule-molécule

A cause de la nature de ces interactions, leur contribution affectent uniquement l'activité d'eau et l'activité de SO₂. Le taux de SO₂ absorbé dans l'électrolyte est relativement faible et donc ici il est possible de négliger le terme ternaire de l'auto-interaction. Les contributions dépendent donc du coefficient binaire de l'auto-interaction λ .

$$\lambda_{m-m} = \lambda_{\text{SO}_2\text{-SO}_2} = -0,05$$

Expressions théoriques du coefficient d'activité

H₂O

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \exp \left\{ M_{\text{H}_2\text{O}} \left(T_{\text{ion-mol.}(1)} - \lambda_{\text{m-m}} m_m^2 - \sum_{k=2}^8 m_k \right) \right\} \quad (\text{A.II.27})$$

La valeur pour la masse moléculaire de l'eau est égale à 0,01802 kg/mole.

SO₂

$$\gamma_m = \gamma_2 = \gamma_{\text{SO}_2} = \exp \left\{ 2\lambda_{\text{m-m}} m_m + T_{\text{ion-mol.}(m)} \right\} \quad (\text{A.II.28})$$

ions

$$\gamma_k = \exp \left\{ z_k^2 \text{FAC} + T_{\text{ion-ion}(k)} + T_{\text{ion-mol.}(k)} \right\} \quad (\text{A.II.29})$$

Bilan de matière

De différents bilans de matière ont été écrits pour déterminer la vraie molalité des différentes espèces dans la solution en fonction de la concentration du sel ou acide insérée, et donc de la force ionique.

(1) Bilan sur le sodium:

$$2m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{NaSO}_4^-} \quad (\text{A.II.30})$$

(2) Bilan sur le sulfate:

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{NaSO}_4^-} + m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{HSO}_4^-} \quad (\text{A.II.31})$$

(3) L'équation de l'électroneutralité:

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{HSO}_3^-} + m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{NaSO}_4^-} + 2m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{A.II.32})$$

A.II.3 Expressions pour les constantes physico-chimiques utilisées dans les différentes corrélations

Dans le tableau A.II.2 on trouve un résumé des expressions utilisées pour les constantes de HENRY

conditions opératoires	expression	references
l'eau pure; 0°C ≤ 50°C	$He^{\circ} = \exp\left[-\frac{5578,5}{T} - 8,7612 \ln T + 68,418\right]$	a
l'eau pure	$He^{\circ} = \exp\left[-\frac{5160,4}{T} - 7,61 \ln T + 60,538\right]$	b
25°C; l'eau pure	$He^{\circ} = 0,80964$	a
25°C; l'eau pure	$He^{\circ} = 0,87917$	b
50°C; l'eau pure	$He^{\circ} = 1,70056$	a
25°C; l'eau pure	$He^{\circ} = 1,81753$	b
25°C; Na ₂ SO ₄	$m_{SO_2} = 1,2285(1 - 0,104[Na_2SO_4] + 0,01229[Na_2SO_4]^2)$	travail présent
25°C; H ₂ SO ₄	$m_{SO_2} = 1,45 - 0,005[H_2SO_4]$	travail présent
50°C; Na ₂ SO ₄	$m_{SO_2} = 0,5757(1 + 0,4417[Na_2SO_4] - 0,4581[Na_2SO_4]^2 + 0,1447 [Na_2SO_4]^3)$	travail présent
50°C; H ₂ SO ₄	$m_{SO_2} = 0,685 + 0,0033[H_2SO_4]$	travail présent

Tableau A.II.2 Expressions pour le constante de HENRY et les corrélations utilisées en fonction de la concentration de l'électrolyte inséré à deux différentes températures 25 et 50°C. a= [EDWARDS et coll.]; b=[BEUTIER et RENON].

Paramètres d'interaction ion-ion (β_0 et β_1) pour le cation i et l'anion j

Les ions dans l'eau peut être classifiés en ions qui aident dans la construction de la structure de l'eau ("structure-making") et les autres, qui la fragilisent ("structure-breaking"). La plupart des "structure-making" cations sont petits et leur importance augmente avec la valence $Mg^{2+} > Ca^{2+} > H^+ > Na^+ > K^+$. La plupart des "structure-breaking" anions sont grands et la séquence de leur importance sur l'eau est dans l'ordre $OH^- < F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$. Ces tendances sont la base des paramètres estimés par [ROSENBLATT]. Les valeurs de β_0 sont estimées par interpolation ou extrapolation des paramètres expérimentaux connus $\beta_{0,exp}$ pour des paires d'ions très similaires. Une fois que la valeur β_0 est connue, la valeur pour β_1 peut être estimée avec les diagrammes de PITZER, qui donnent une relation entre ($\beta_0 - \beta_1$) ou avec une même approche comme pour β_0 , si les paramètres expérimentaux sont connus $\beta_{1,exp}$. Le tableau A.II.3 montre les données:

	cation			anion	
	i	j=1 (HSO ₃ ⁻)	j=2 (HSO ₄ ⁻)	j=3 (NaSO ₄ ⁻)	j=4 (SO ₄ ⁻)
$\beta_0(ij)$	1 = H ⁺	0,14 *	0,2103	0,25*	0,0027
	2 = Na ⁺	0,0249	0,0554	0,21*	0,0196
$\beta_1(ij)$	1 = H ⁺	0,31 *	0,4711	0,53*	0
	2 = Na ⁺	0,2455	0,2755	0,47*	1,113

Tableau A.II.3 Paramètres d'interaction ion-ion β_0 et β_1 pour cations i et anions j. Les valeurs marquées d'une astérisque ont été estimées en accord avec les postulats de ROSENBLATT; les autres proviennent de [ROSENBLATT]

Volume molaire partiel ($V_{p,i}$) et volume ionique ($V_{c,i}$) et rayon ionique (r) des espèces considérées

espèce	indice	v_p [dm ³ /mole]	réf.	r [Å]	réf.	V_c [dm ³ /mole]
SO ₂	2	0,045 ; 0,036	a; b	-	-	-
H ⁺	3	-0,0047	a	3,8	a	0,13844
Na ⁺	4	-2,95	c	0,97	d	0,0023
HSO ₃ ⁻	5	0,0375	a	2,7	a	0,04966
HSO ₄ ⁻	6	0,0351	e	2,06	b	0,02205
NaSO ₄ ⁻	7	0,035	f	3,00	f	0,068
SO ₄ ⁻	8	0,0149	e	2,91	b	0,06217

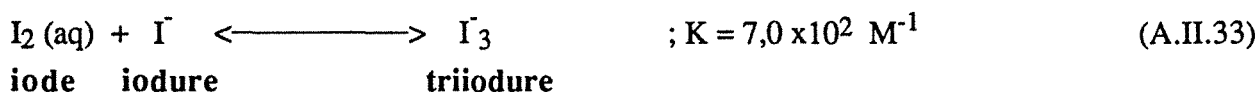
Tableau A.II.4 Expressions pour les constantes physico-chimiques v_p et V_c . a= [BEUTIER et RENON]; b= [GMELIN]; c= [HORVATH]; d= [CRC HANDBOOK]; e = [YOUNG et BLATZ]; f = estimé par approximation.

A.II.4 Détermination de la concentration de soufre tétravalent en phase liquide (dosage par iodométrie)

Genéralités

Lors des expériences dans les différents chapitres nous avons utilisé une méthode iodométrique pour déterminer la concentration de soufre tétravalent en solution. En général, beaucoup de procédures analytiques font intervenir de l'iode. Si une espèce reductrice est ajoutée dans une solution avec un excès d'ions I⁻, cette méthode est appelé **iodométrie**. L'iode moléculaire est

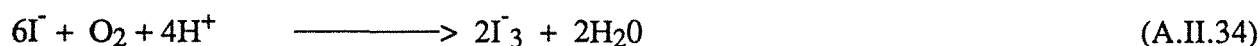
faiblement soluble dans l'eau ($1,33 \times 10^{-3}$ M à 30 °C), mais sa solubilité est fortement augmentée par complexation des ions I^- [HARRIS].



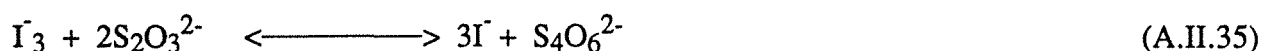
L'amidon est souvent utilisé comme un indicateur de l'iode. Dans une solution sans d'autres espèces colorées, il est possible de détecter environ 5×10^{-6} M d'ions I_3^- . L'amidon permet une meilleure appréciation de la zone de virage et donc une meilleure précision. Le seuil de détection est amélioré d'un facteur 10. En iodométrie (dosage avec I_3^-), les ions I_3^- sont présents pendant toute la réaction jusqu'au point d'équilibre. L'amidon ne doit être ajouté que juste avant le point d'équilibre, sinon une partie des ions I_3^- a tendance à rester fixée dans les particules d'amidon, quand le point d'équilibre a déjà été atteint.

Précautions

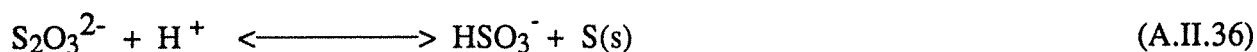
Les solutions très acides de I_3^- sont instables, parce que l'excès d'ions I^- est lentement oxydé à l'air selon la réaction



Dans des solutions neutres la réaction A.II.34 est insignifiante en absence de chaleur, de lumière et d'ions métalliques. On peut éviter cette oxydation à l'air en utilisant un antioxydant comme du glycérol ou du butanol, les groupements -OH sont alors prioritairement oxydés en OOH [KARCHMER]. Le dosage par iodimétrie ne s'effectue correctement qu'à pH neutre. Si le pH est supérieur à 11, le triiodure se dismute spontanément pour donner l'**acide hypoiodeux** (HIO), des **iodates** (IO_3^-) et des **iodures** (I^-). Pour des meilleurs résultats, nous avons fait le dosage sous un pH entre 7 et 8 en utilisant du bicarbonate comme tampon. Pour la détermination de l'iode restant on utilise le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$), qui est un titrant universel pour le triiodure. Dans des solutions neutres ou acides, le triiodure oxyde le thiosulfate en tétrathionate :



Pour avoir une solution stable de $Na_2S_2O_3$ il faut préparer le réactif dans de l'eau distillée, préalablement bouillie. La qualité de l'eau est importante, parce que CO_2 , qui est dissous, accélère la dismutation de $S_2O_3^{2-}$ selon l'équilibre



Une solution de thiosulfate doit être gardée dans l'obscurité. L'addition de 0,1 g de bicarbonate de sodium par litre maintient le pH dans une gamme optimale pour la stabilité de la solution.

Mode opératoire

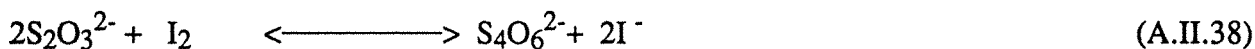
Pour le cas des espèces sulfites, la procédure de dosage est la suivante =====>

1 ère phase



La réaction est irréversible, la totalité des ions sulfites est oxydée en sulfate. On dose l'excès d'iode qui n'a pas réagi avec les ions sulfites présents dans l'échantillon, avec une solution de thiosulfate.

2 ème phase



Le volume de l'échantillon dosé est fixé à 2 ml. Les molarités des solutions de thiosulfate et d'iode sont connues et respectivement de 0.01 M et 0.005 M . On utilise de l'amidon soluble de ZULKOWSKI comme indicateur coloré. Il est ajouté en fin de dosage (coloration **jaune** très pâle) et forme avec l'iode encore restant un complexe **violet**. Toute oxydation à l'air est à éviter pour effectuer un dosage satisfaisant. On conserve les échantillons dans des flacons bruns hermétiques de taille correspondante au volume prélevé et on prend soin de verser l'échantillon à la pipette juste au dessus de la surface de l'iode. On obtient l'expression suivante pour la concentration des ions sulfite

$$C_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{1}{V_{\text{éch.}}} \left[C_{\text{J}_2} V_{\text{J}_2} - 0,5 C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right] \quad (\text{A.II.39})$$

ANNEXE III

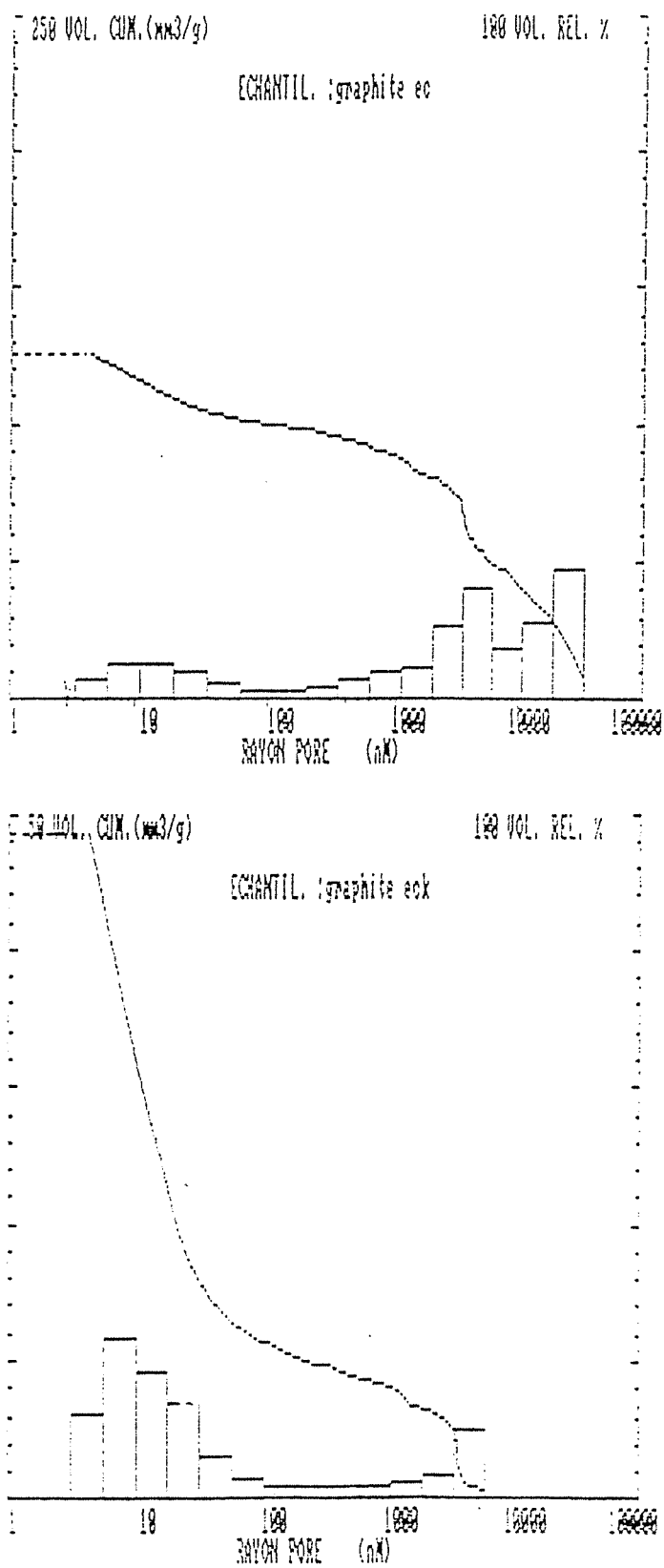


Figure A.III.1 Distribution de la taille des pores pour les graphites EC et ECK fait avec un porosimètre 2000 CARLO ERBA. 0 - 20 nm micropores; 20 ≤ 500 nm mesopores et ≥ 500 nm macropores.

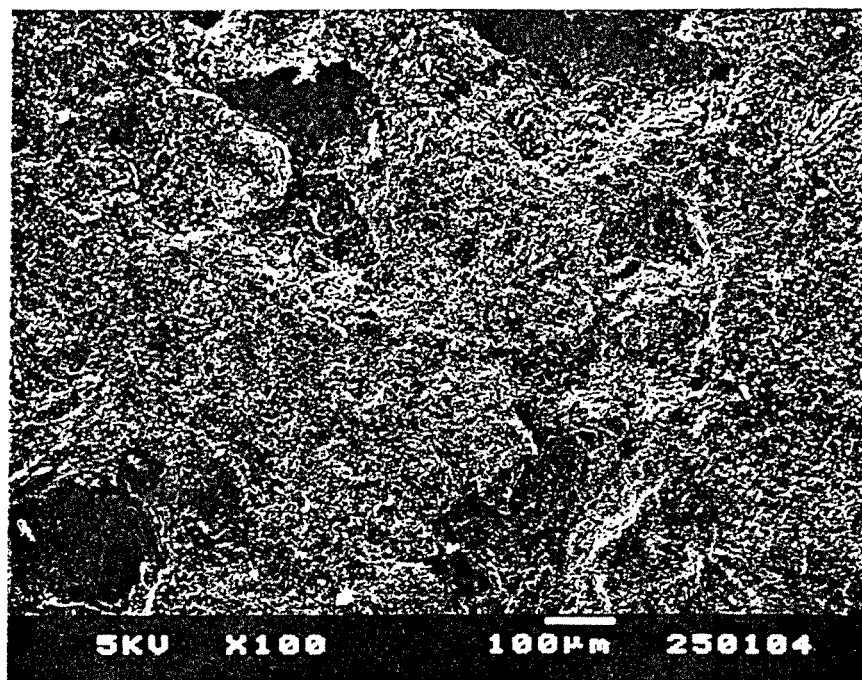


Figure A.III.2 Vue de la surface de graphite EC. Image obtenue par microscopie électronique à balayage JEOL T330 A (tension d'accélération maxi 30 kV; agrandissement x15 - x200 000; résolution 45 Å.

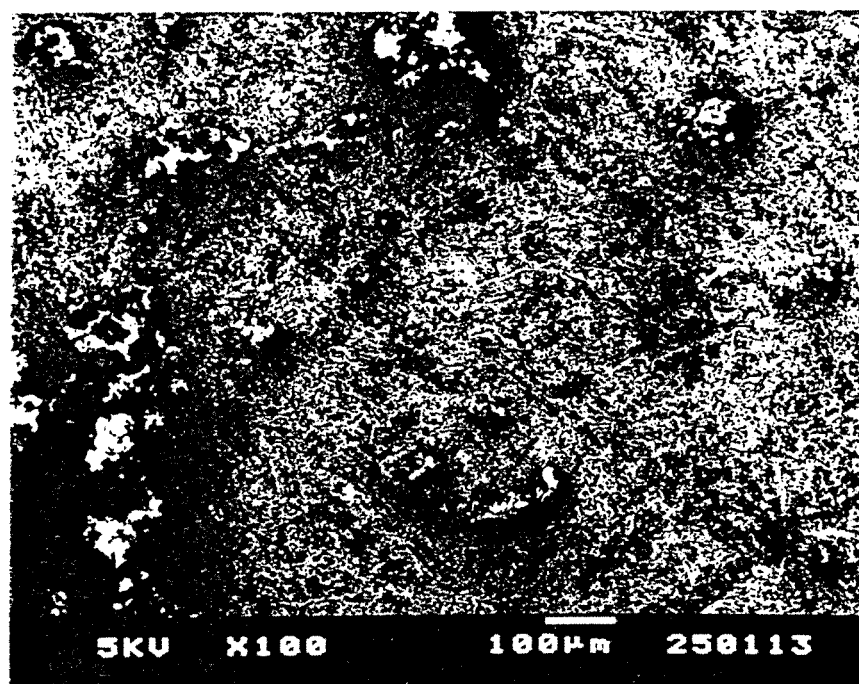


Figure A.III.3 Vue de la surface de graphite ECK. Image obtenue par microscopie électronique à balayage JEOL T330 A (tension d'accélération maxi 30 kV; agrandissement x15 - x200 000; résolution 45 Å.

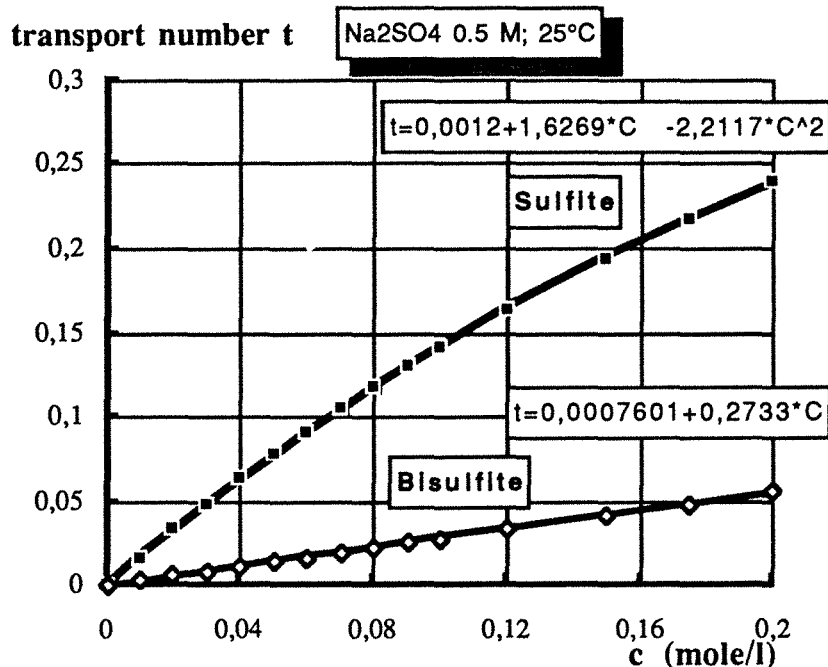


Figure A.III.4 Courbe representative du nombre de transport en fonction de la concentration des ions sulfite et hydrogénosulfite à 25°C pour une concentration constante de l'électrolyte de support de 0,5 M.

A.III.5 Calcul du HESSIAN. Dérivées premières et secondes de la densité du courant de la loi mixte

Similairement comme dans la littérature, la tâche principale est l'estimation ou calcul de la matrice HESSIAN. Dans notre étude, la fonction objective est la somme des mondes carrés et donc le calcul analytique de la matrice est possible.

$$D = \sum_{m=1}^N (i_m^{\text{exp.}} - i_m^{\text{th.}})^2 \quad (\text{A.III.1}) \quad \text{ou} \quad D = \sum (i^{\text{exp.}} - i^{\text{th.}})^2 \quad (\text{A.III.1.a})$$

Pour des raisons de simplicité est une fonction de plusieurs paramètres ($a_1, a_2, a_3 \dots a_m$). La dérivé de l'ordre 2 pour D (fonction objective) peut être exprimée comme suit pour la densité du courant

$$\frac{\partial D}{\partial a_j} = 2 \sum (i^{\text{exp.}} - i^{\text{th.}}) \frac{\partial i^{\text{th.}}}{\partial a_j} \quad (\text{A.III.2})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 D}{\partial a_j \partial a_k} = \sum \left[\frac{\partial i^{\text{th.}}}{\partial a_k} \frac{\partial i^{\text{th.}}}{\partial a_j} + i^{\text{th.}} \frac{\partial^2 i^{\text{th.}}}{\partial a_j \partial a_k} - i^{\text{exp.}} \frac{\partial^2 i^{\text{th.}}}{\partial a_j \partial a_k} \right] \quad (\text{A.III.3.})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 D}{\partial a_j \partial a_k} = \sum \left[\frac{\partial i^{\text{th.}}}{\partial a_k} \frac{\partial i^{\text{th.}}}{\partial a_j} + \frac{\partial^2 i^{\text{th.}}}{\partial a_j \partial a_k} (i^{\text{th.}} - i^{\text{exp.}}) \right] \quad (\text{A.III.3.a})$$

Comme déjà expliqué auparavant pour le cas présent $i^{th.}$ est dépendant de deux termes i_L et i_k .

$$i = \frac{i_k i_L}{i_k + i_L}$$

$$\text{avec } i_L = a_2 C \sqrt{\omega}$$

et

$$i_k = a_1 \exp \{ a_3 f \eta \}$$

donc

$$i = f(a_1, a_2, a_3)$$

La matrice de HESSIAN peut être écrit dans la manière suivante:

Dérivée première

$$\frac{\partial i^{th.}}{\partial a_j} = \left[\frac{\partial(i_k i_L)}{\partial a_j} (i_k + i_L) - \frac{\partial(i_k + i_L)}{\partial a_j} (i_k i_L) \right] \frac{1}{(i_k + i_L)^2} \quad (\text{A.III.4})$$

$$= \frac{1}{(i_k + i_L)} \left[i_L \frac{\partial i_k}{\partial a_j} + i_k \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \right] - \frac{i_k i_L}{(i_k + i_L)^2} \left[\frac{\partial i_k}{\partial a_j} + \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \right]$$

$$= \frac{i_L^2}{(i_k + i_L)^2} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} + \frac{i_k^2}{(i_k + i_L)^2} \frac{\partial i_L}{\partial a_j}$$

$$\text{avec } \frac{i_k i_L}{i^{th.}} = i_k + i_L \implies$$

$$\frac{\partial i^{th.}}{\partial a_j} = i^{th.2} \left[\frac{1}{i_k^2} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} + \frac{1}{i_L^2} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \right] \quad (\text{A.III.4.a})$$

Dérivée seconde

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 i^{th.}}{\partial a_j \partial a_n} &= 2 i^{th.} \frac{\partial i^{th.}}{\partial a_n} \left[\frac{1}{i_k^2} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} + \frac{1}{i_L^2} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \right] + \\ & i^{th.2} \left[\frac{-2}{i_k^3} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} \frac{\partial i_k}{\partial a_n} + \frac{1}{i_k^2} \frac{\partial^2 i_k}{\partial a_j \partial a_n} - \frac{2}{i_k^3} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \frac{\partial i_L}{\partial a_n} + \frac{1}{i_L^2} \frac{\partial^2 i_L}{\partial a_j \partial a_n} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.III.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 i^{th.}}{\partial a_j \partial a_n} &= \frac{i^{th.2}}{i_k^2} \frac{\partial^2 i_k}{\partial a_j \partial a_n} + \frac{i^{th.2}}{i_L^2} \frac{\partial^2 i_L}{\partial a_j \partial a_n} + 2 i^{th.2} \left[\frac{\partial i_k}{\partial a_n} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} \frac{1}{i_k^4} + \frac{1}{i_k^2 i_L^2} \left(\frac{\partial i_k}{\partial a_n} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} + \frac{\partial i_L}{\partial a_n} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} \right) + \frac{1}{i_k^4} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \frac{\partial i_L}{\partial a_n} \right] \\ & - \frac{2 i^{th.2}}{i_k^3} \frac{\partial i_k}{\partial a_n} \frac{\partial i_k}{\partial a_j} - \frac{2 i^{th.2}}{i_L^3} \frac{\partial i_L}{\partial a_n} \frac{\partial i_L}{\partial a_j} \end{aligned}$$

avec $\frac{i_k i_L}{i_{th.}} = i_k + i_L \implies$

$$\begin{aligned} \frac{\partial i_{th.}^2}{\partial a_j \partial a_n} &= \frac{i_{th.}^2}{i_k^2} \frac{\partial i_k^2}{\partial a_j \partial a_n} + \frac{i_{th.}^2}{i_L^2} \frac{\partial i_L^2}{\partial a_j \partial a_n} - \frac{2i_L^2}{(i_k+i_L)^3} \frac{\partial i_k}{a_j} \frac{\partial i_k}{a_n} - \frac{2i_k^2}{(i_k+i_L)^3} \frac{\partial i_L}{a_j} \frac{\partial i_L}{a_n} \\ &+ \frac{2i_k i_L}{(i_k+i_L)^3} \left(\frac{\partial i_k}{a_n} \frac{\partial i_L}{a_j} + \frac{\partial i_L}{a_n} \frac{\partial i_k}{a_j} \right) \end{aligned} \quad (A.III.5.a)$$

A.III.6 Correlations concernant la relation de TURQ pour le "diffusion traceur"

Les coefficients S' , I_1' , I_2' , E' et E_3' pour la relation proposée par TURQ et coll.

$$D_i^* = D_i^{0*} (1 - S' \kappa + I_1' \kappa^2 + I_2' \kappa^3 + E' \kappa \ln c + E_3' \kappa^3 \ln c)$$

$$S' = \frac{S''[1-u_j]}{3} \quad (A.III.6)$$

$$\begin{aligned} I_1' &= S' \left[a_{min.}(1+u_j) + \frac{S''}{3}(1-u_j) + 6S''' \frac{1+u_j}{u_i} \left\{ 3+u_i - 1,5 \frac{1+u_i^2}{u_i} [0,5772 + \ln(1+u_j)] \right\} \right. \\ &\quad \left. - \ln \frac{a_{min.} \kappa}{\sqrt{C}} \right] \end{aligned} \quad (A.III.7)$$

$$\begin{aligned} I_2' &= S' a_{min.} \left[\frac{S''}{3}(u_i+u_i^2-1,5) - \frac{a_{min.}}{6}(6+6u_i+4u_i^2) + 6S''' \frac{1+u_i}{u_i} \left\{ u_i + \frac{u_i^2}{4} - (1+u_i)[0,5772 + \ln(1-u_j)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{33-27u_j^2}{16} \ln \frac{1+u_j}{1-u_j} - (1+u_j) \ln \frac{a_{min.} \kappa}{\sqrt{C}} \right\} \right] \end{aligned} \quad (A.III.8)$$

$$E' = \frac{S'S'''3[1+u_j]}{u_i} \quad (A.III.9)$$

$$E_3' = \frac{S'S''' a_{min.} 3[1+u_j]^2}{u_i} \quad (A.III.10)$$

$$S'' = \frac{z_i^2 e_0^2}{\epsilon k T} \quad (A.III.11)$$

$$S''' = \frac{|z_i| F^2}{0,891 \times 144 \pi L \lambda_{i\infty}} = \frac{1}{0,891 \times 144 \pi u_{i\infty}} \quad (A.III.12)$$

ANNEXE IV

A.IV.1 DESSIN TECHNIQUE ET EXPLICATION DETAILLEE DES DIFFERENTES PIECES DU REACTEUR UTILISE POUR L'OXYDATION DES IONS HYDROGENOSULFITE

Agitateur

Arbre à 2 hélices, 6 pales en PVC.

Réacteur

Cuve cylindrique à double paroi en "altuglas" (polyméthacrylate de méthyle en feuilles coulées, fabriqué par la société "Altulor") pour le circuit d'eau du bain thermostaté. L'altuglas est un matériau relativement isolant et une faible épaisseur de la paroi interne permet une régulation plus rapide de la température à l'intérieur du réacteur.

paroi interne : diam. = 150 mm ; épaisseur = 3 mm

paroi externe : diam. = 200 mm ; épaisseur = 5 mm

Electrode

Contre-électrode: grille cylindrique (diam. 126 mm) fixée au réacteur, en titane platiné (métal déployé) / Electrode de travail en graphite (EC ou ECK)

Porte-membrane

Il est maintenu dans des rainures: l'étanchéité au niveau des parties supérieures et inférieures est assurée par un joint VIOR (viton O-ring) résistant au dioxyde de soufre. Les membranes sont collées et serrées en haut et en bas par un double anneau.

Membranes (séparateur):

Plusieurs types de membrane cationique ont été testés: Nafion™ 324 (Du Pont), ASAHI, Rhône Poulenc et une céramique DIAPOR. Dans un premier temps, ces membranes ont été utilisées dans le cas de solutions catholytiques de pH voisin de 7 (solution de sulfate de sodium) ou inférieur à 7, après ajout d'une faible quantité d'acide sulfurique, et les résultats ont été décevants: outre la disparition anormalement rapide du soufre tétravalent dans l'anolyte, on observait la formation de composés jaunâtres ou brunâtres (soufre colloïdal) au voisinage de la cathode. L'augmentation substantielle du pH de la solution catholytique a permis de réduire considérablement les flux de diffusion vers la cathode qui deviennent négligeables à pH 13 et pour les expériences dont les résultats ont été exploités, on a utilisé une membrane Rhône-Poulenc.

Gradient de pH :

La diffusion possible des ions bisulfites vers un catholyte de pH de l'ordre de 4, observée précédemment pourrait être due à la nature chimique des molécules greffées sur la texture de la membrane Nafion, constituée d'un copolymère de tétrafluoréthylène et de groupements alkyl sulfonates. Afin d'éviter cette diffusion, nous avons choisi d'établir un important gradient de pH au niveau de la membrane: ainsi le pH de la solution contenue dans la membrane correspond à la présence exclusive d'ions sulfites, dont la diffusion est négligeable. Les conditions de pH définies pour les essais suivants étaient les suivantes :

Catholyte : pH = 13

Anolyte : pH = 4 - 5

Définition des conditions expérimentales de fonctionnement

Compartiment anodique:	Solution de Na_2SO_4, 0.3 N	450 ml
Compartiment cathodique:	Solution de Na_2SO_4, 0.3 N	
	+	
	NaOH concentrée	environ 800 ml
		pH = 13

Des dosages réguliers de vérification du catholyte montrent alors que la concentration en bisulfite est quasi nulle, compte tenu de plus de la précision du dosage mise en évidence par un témoin.

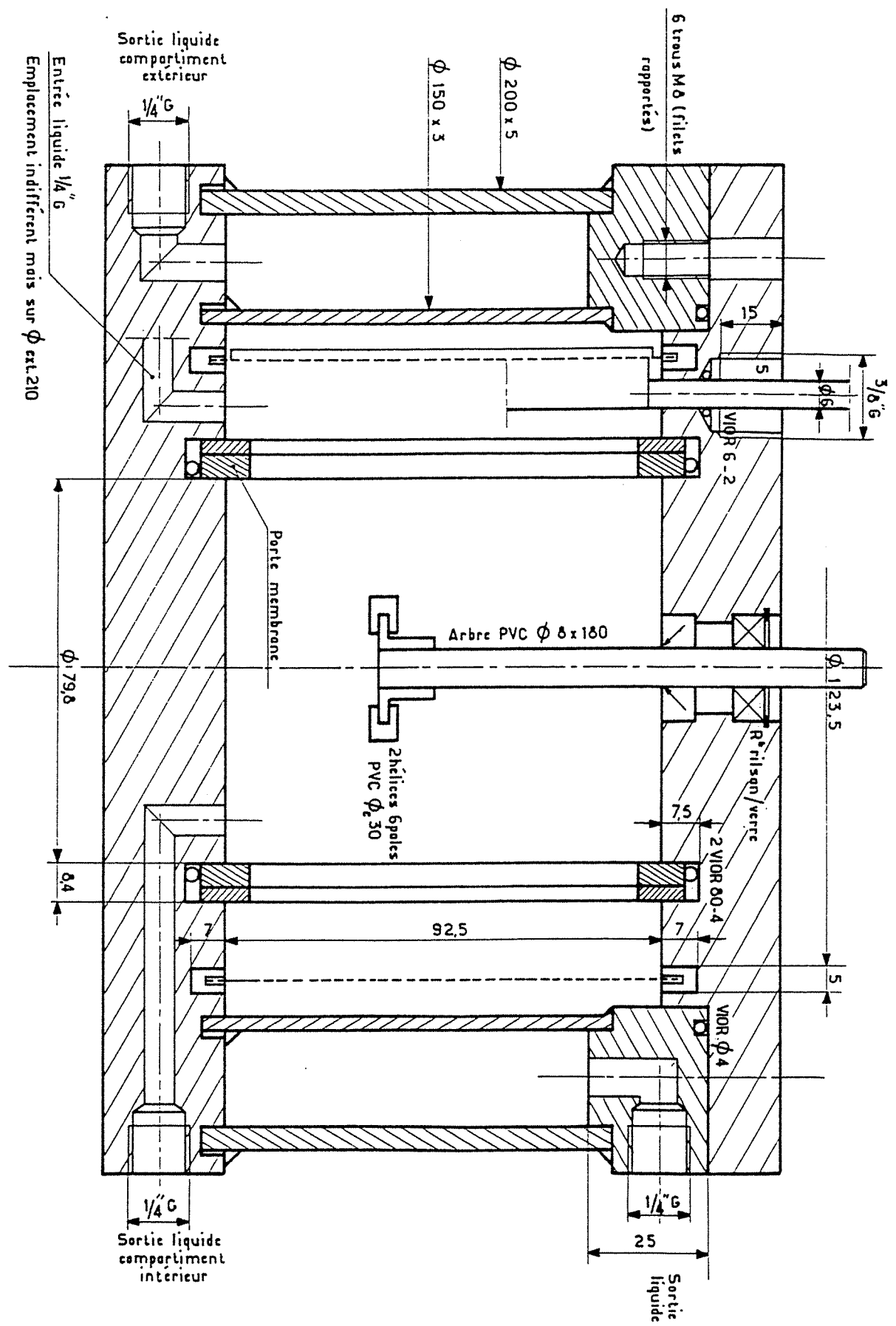


Figure A.IV.1 Coupe schématique du réacteur utilisé pour l'étude de l'oxydation électrochimique des ions bisulfite

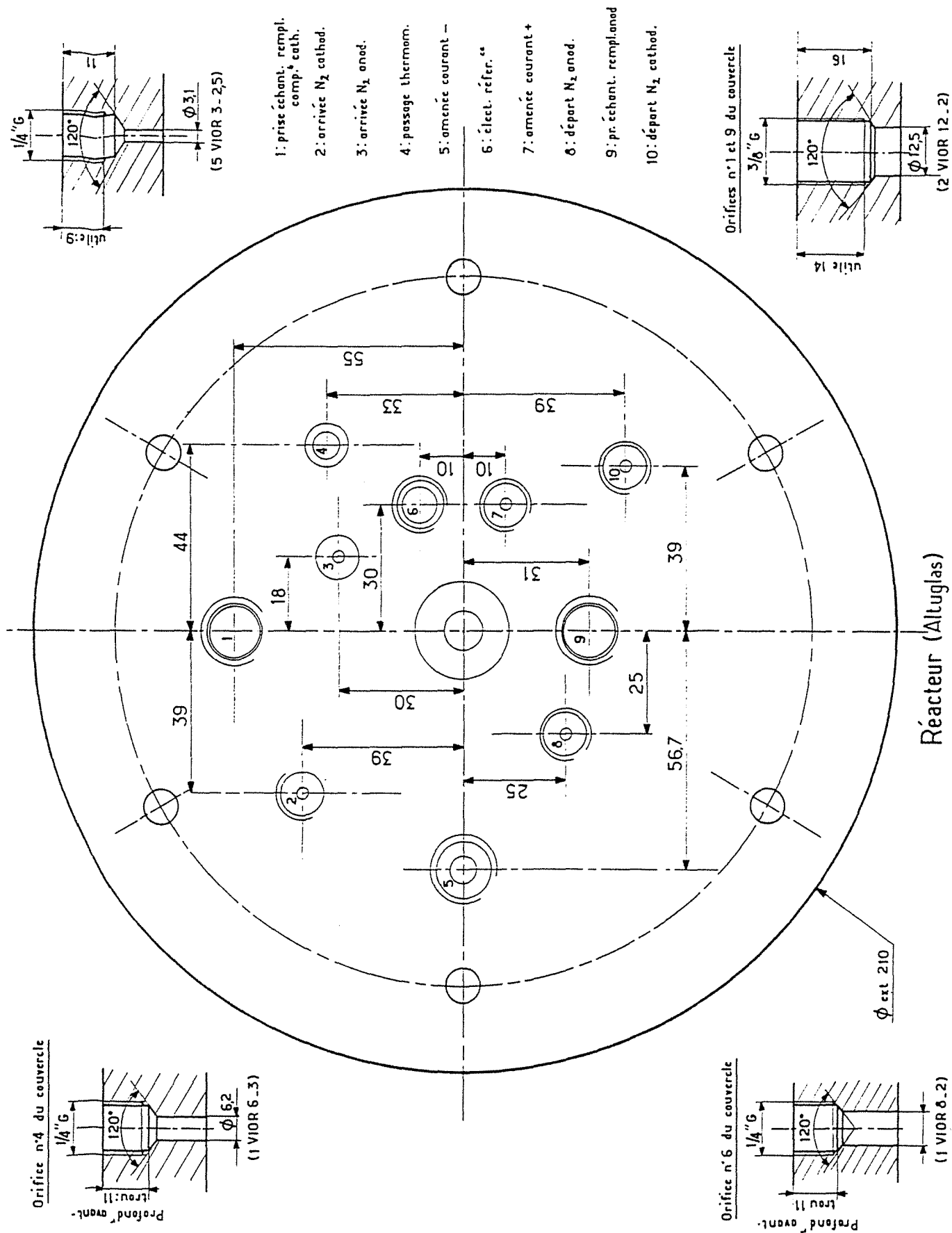


Figure A.IV.2 Coupe schématique du réacteur utilisé pour l'étude de l'oxydation électrochimique des ions bisulfite

ANNEXE V

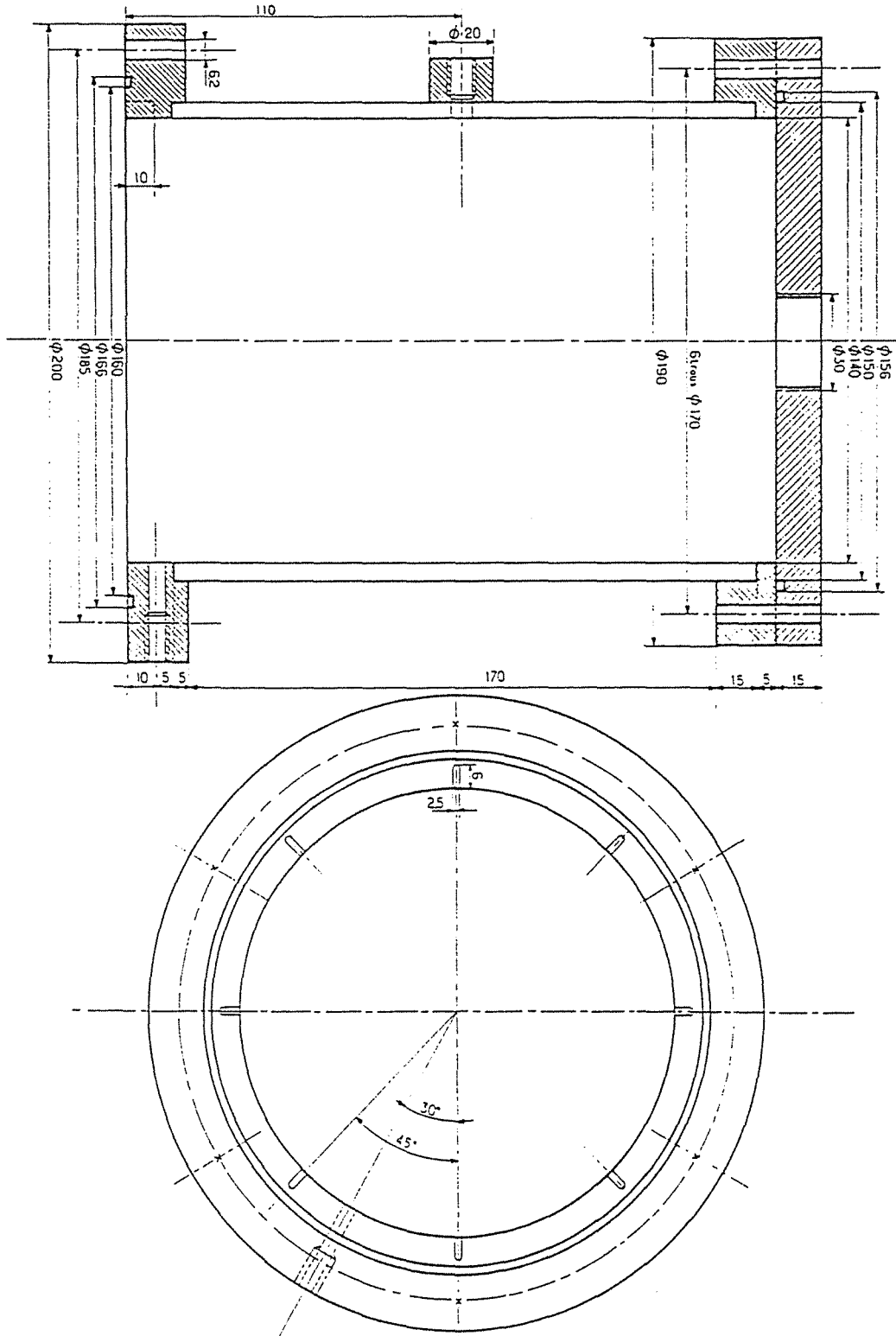


Figure A.V.1 Coupe schématique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie

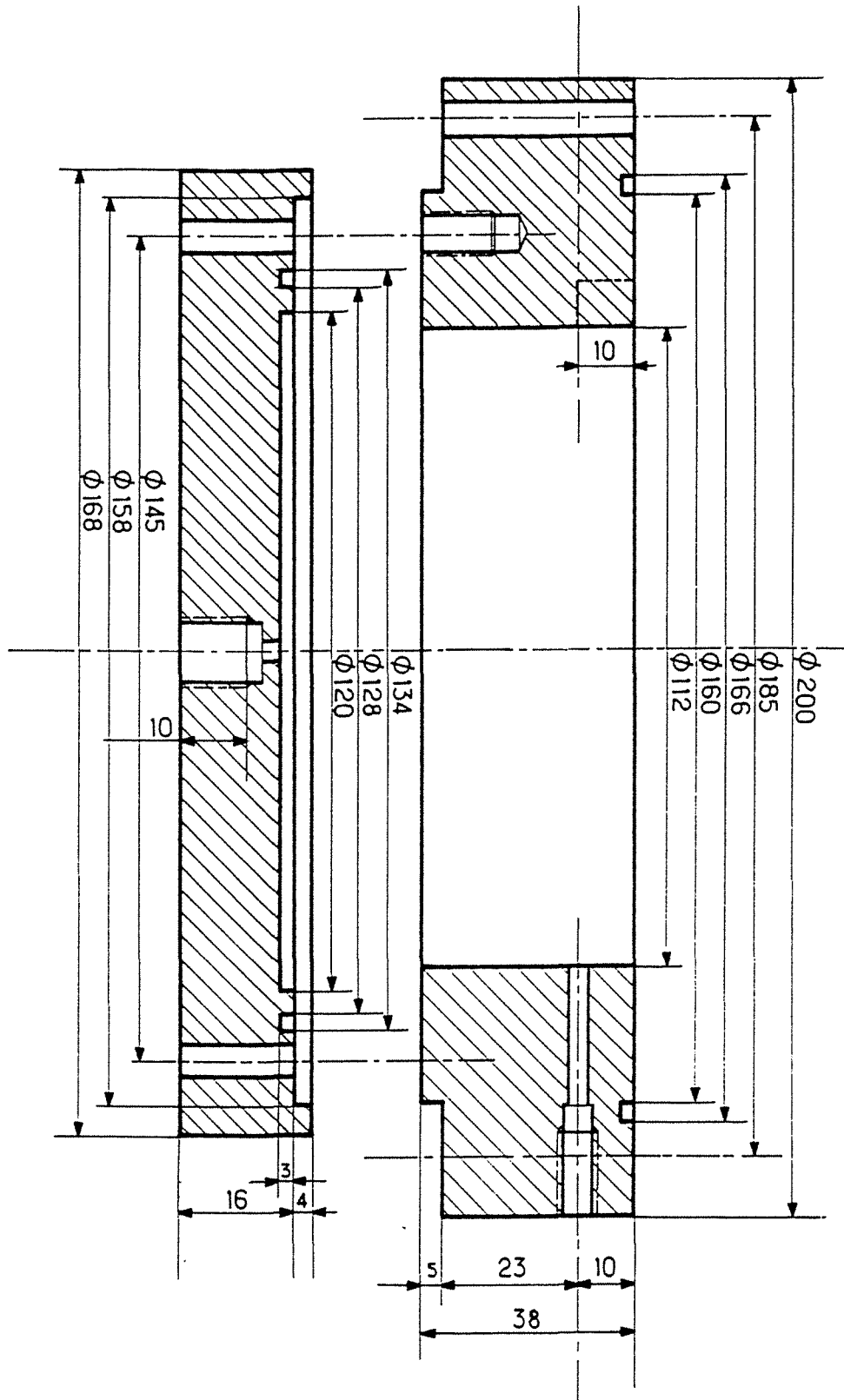


Figure A.V2 Coupe schématique du compartiment cathodique du réacteur utilisé pour l'étude du couplage absorption/électrochimie

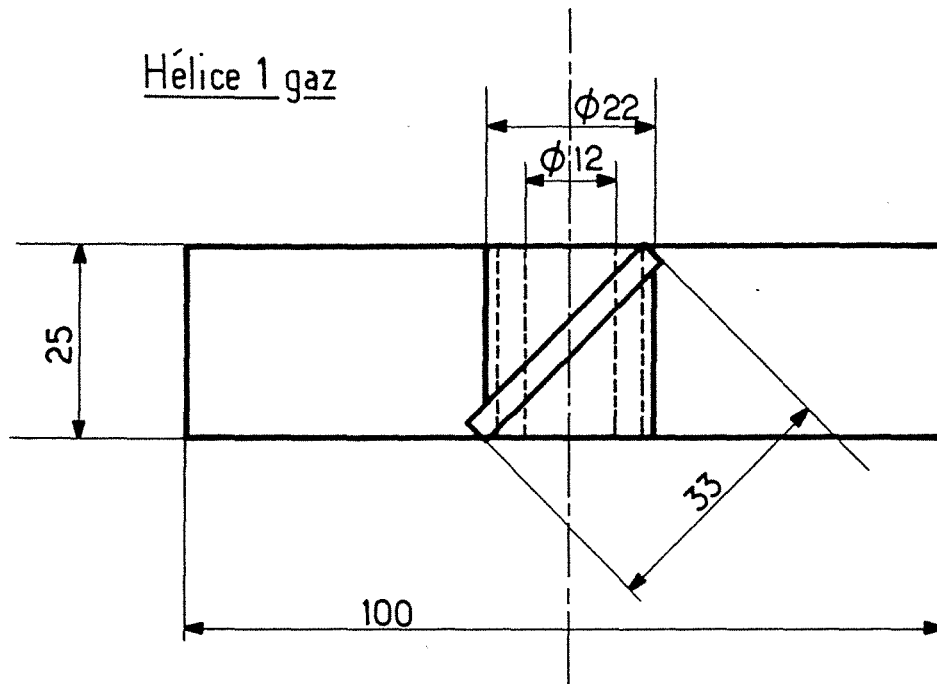


Figure A.V.4 Helice gaz

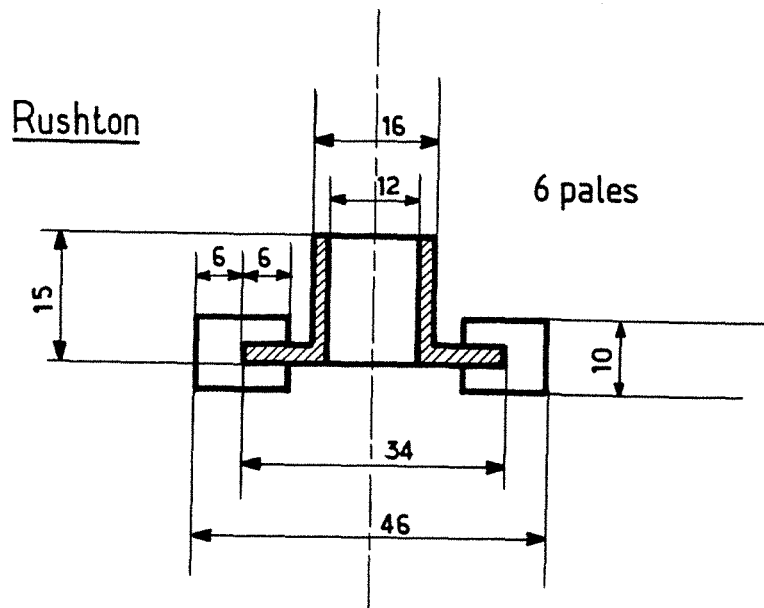


Figure A.V.5 Helice liquide type RUSHTON

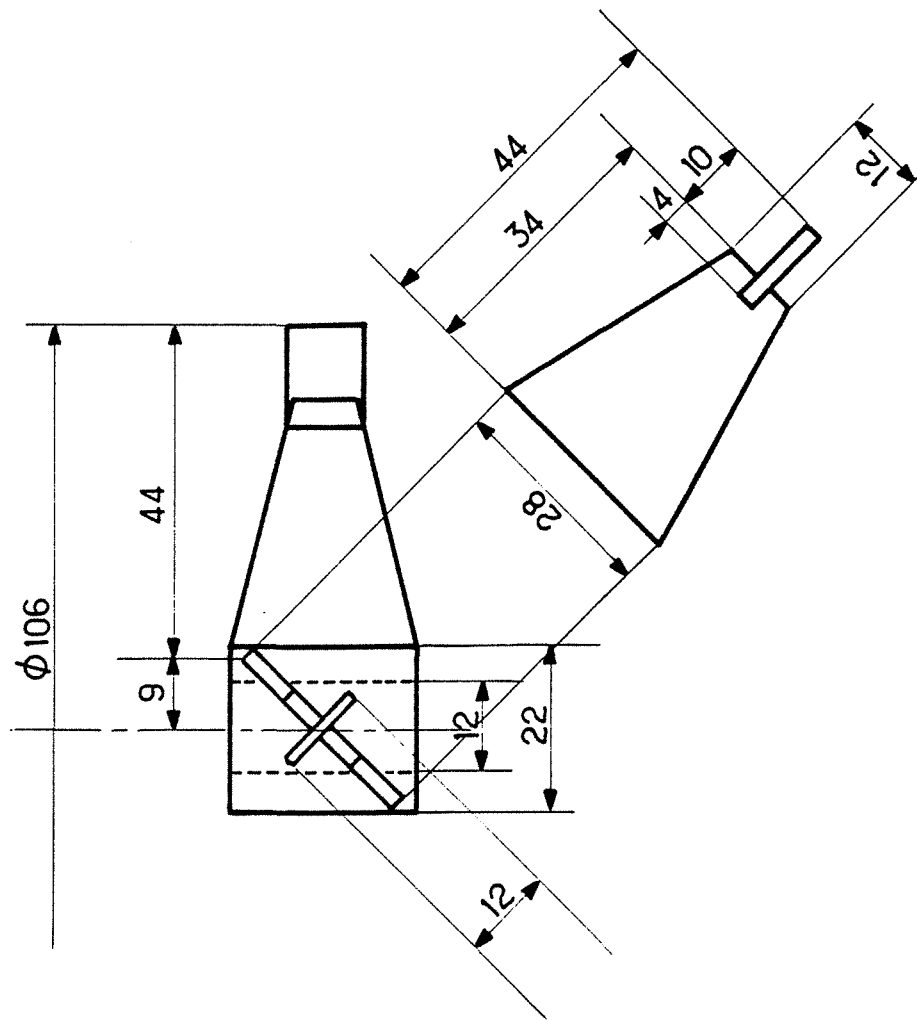
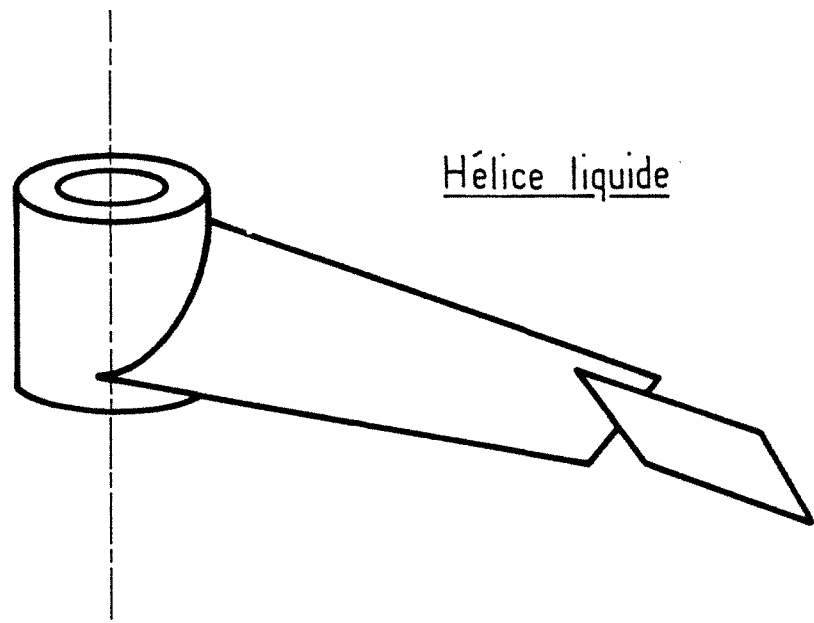


Figure A.V.6 Détail d'une pale d'une turbine à double flux

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur MIDOUX Noël, Professeur, ENSIC/INPL,

Monsieur OZIL Patrick, Professeur, CREMGP-ENSEEG St Martin d'Hères.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HUNGER Thilo

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude fondamentale de l'absorption de SO₂ dans une solution aqueuse et de son oxydation électrochimique en vue d'un procédé de dépollution"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GENIE DES PROCEDES"

Fait à Vandoeuvre le, 24 Mai 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. GANTOIS

Pour le Président
Le Vice-Président

M. MARTIN

