

IRN

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS - 6ème -

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCES

PAR

Mme B. FOUREST

Sujet : Radiopolarographie du baryum et du radium.

Soutenue le 21 décembre 1978

IPNO-T-79 03

Université Paris - sud
INSTITUT DE PHYSIQUE NUCLEAIRE
BP. N° 1 - 91406 - ORSAY - TEL. 941.51.10
laboratoire associé à l'IN2P3

T H E S E présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE
à
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris 6 -

spécialité : CHIMIE NUCLEAIRE

mention : RADIOCHIMIE

par M me.....Blandina.....FOUBEST.....

Sujet de la thèse : Radiopolarographie du baryum et du radium.

soutenue le .. 21, décembre, 1978..... devant la Commission composée de :

| | | |
|---------|---------------------|-------------|
| M | G. ROUSSIÈRES..... | Président |
| M | M. CHEMLA..... | examinateur |
| M | B. GUILLAUMONT..... | « |
| M | F. DAVID..... | « |
| M | | « |
| M | | « |
| M | | invité |

REMERCIEMENTS

J'exprime mes sentiments de reconnaissance à Monsieur le Professeur G. BOUSSIÈRES pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. CHEMLA qui a bien voulu s'intéresser de très près à ce travail.

J'adresse aussi de très vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. GUILLAUMONT pour les précieux conseils qu'il m'a donnés au cours de la rédaction de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur F. DAVID pour l'attention constante et les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de cette étude.

J'exprime ma sympathie et mes remerciements aux personnes qui m'ont aidée à titres divers à réaliser ce travail ; qu'en particulier, Monsieur K. SAMHOUN, Monsieur P. ROGELET et Madame J. DUPLESSIS, pour l'aide cordiale et efficace qu'ils m'ont toujours apportée, trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance.

Enfin, je ne saurais oublier les nombreux services rendus par toutes les personnes du laboratoire de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, au sein duquel ce travail a été effectué, ainsi que Mesdames D. BONNEAU et M. LAUNAY qui ont réalisé la frappe de cet ouvrage.

TABLE DES MATIERES

| | Pages |
|--|-------|
| <u>INTRODUCTION</u> | 1 |
| <u>CHAPITRE I - RAPPEL DES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA RADIOPOLAROGRAPHIE.</u> | 5 |
| I.1. Equation générale et analyse de la forme de la vague. | 5 |
| I.2. Influence de quelques paramètres sur la forme de la vague. | 8 |
| I.2.1. Force ionique. | 8 |
| I.2.2. Nature du sel de fond. | 9 |
| I.2.3. Anions complexants. | 10 |
| I.3. Loi d'ILKOVIC transposée. | 11 |
| <u>CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</u> | 13 |
| II.1. Le radiopolarographe automatique. | 13 |
| II.1.1. Cellule et électrodes. | 13 |
| II.1.2. Stockage et récupération du mercure sec. | 13 |
| II.1.3. Dispositif de commande - stillateur. | 16 |
| II.2. Préparation des sources. | 16 |
| II.3. Sources radioactives (composition, origine, purification) | 19 |
| II.3.1. Radioisotopes utilisés. | 19 |
| II.3.2. Séparation Ra-Hg. | 19 |
| II.4. Moyens de détection et conduite des mesures radioactives (émetteurs γ et émetteurs α). | 21 |
| <u>CHAPITRE III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.</u> | 23 |
| III.1. Etude sur le baryum. | 23 |

| | |
|---|----|
| III.1.1. Caractéristique des polarogrammes. | 23 |
| III.1.2. Vérification de la loi d'ILKOVIC. | 27 |
| III.1.3. Effets de quelques paramètres tels que | 31 |
| . pH | 31 |
| . force ionique | 33 |
| . ions citrates | 38 |
| . nature du cation de l'électrolyte support. | 41 |
| III.2. Etude sur le radium. | 43 |
| Analyse des polarogrammes effectués dans divers milieux relativement au baryum. | 43 |
| | |
| CHAPITRE IV - DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. | 47 |
| | |
| IV.1. Concernant le baryum. | 47 |
| IV.1.1. Variation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ avec la force ionique μ . | 47 |
| IV.1.2. "Effet de creux". | 52 |
| IV.2. Concernant le radium. | 60 |
| IV.2.1. Estimation de $E_{1/2rev}$ et de D. | 60 |
| IV.3. Communs aux deux éléments étudiés. | 61 |
| IV.3.1. Mécanisme et cinétique de réduction. | 61 |
| IV.3.2. Extension du domaine d'électroactivité. | 61 |
| IV.3.3. Variation de l'énergie d'amalgamation $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique R(M). | 63 |
| | |
| <u>CONCLUSION</u> | 65 |

INTRODUCTION

Les études électrochimiques effectuées ces dernières années sur les éléments transplutoniens en solutions aqueuses ont été essentiellement dirigées vers la mise en évidence de l'existence d'ions bivalents, la recherche de leurs stabilités relatives, et l'obtention de potentiels redox (couples redox M^{n+}/M).

A l'échelle des indicateurs, les méthodes utilisées dans ce domaine mettent en jeu le partage de l'élément entre les deux phases, solution aqueuse et mercure porté à une tension négative E. Dans ces méthodes de partage, le coefficient de distribution D évolue et varie avec E. Ce sont essentiellement la radiopolarographie et la radiocoulométrie.

La radiopolarographie permet dans ces conditions d'éviter les maxima et de s'affranchir dans une certaine mesure des perturbations liées à la décharge cathodique de l'hydrogène ($E \leq 1,5$ volts (E.C.S)). On obtient des valeurs de potentiels de demi-vague liés dans le cas de processus réversibles aux potentiels normaux d'oxydo-réduction et à l'énergie d'amalgamation Δ . La radiocoulométrie permet d'approfondir la cinétique et le mécanisme de la réaction électrochimique étudiée.

Lorsqu'on dispose de quantités pondérables d'éléments, les méthodes électrochimiques classiques peuvent être utilisées.

Voyons rapidement les résultats acquis durant la dernière décennie.

Des mesures portant sur la cinétique d'amalgamation des éléments transplutoniens en milieux citriques (1) puis acétiques (2)(3) ont permis, tout d'abord, de conclure à l'augmentation de la stabilité de l'état bivalent de Cf à No.

Diverses études de radiopolarographie ont porté sur Ac (4), U (5), Am à Fm (6)(7)(8) et Md (9) et des recherches de radiocoulométrie sur Am-Fm (10)

(11) et Md (12). On a montré (8) que, pour Fm et Md seulement, on observe une réduction de l'élément à l'état métallique selon le processus $2 \rightarrow 0$ tandis que pour les autres éléments, l'amalgamation a directement lieu selon le processus $3 \rightarrow 0$.

Cependant, le manque d'information sur les données cinétiques (degré de réversibilité ou d'irréversibilité du système, lié à la vitesse du transfert électronique au niveau de l'électrode), les difficultés d'interprétation des résultats obtenus pour les potentiels très négatifs - et l'effet sur la réduction de la nature et de la concentration de l'électrolyte support, demandent d'étudier de façon très détaillée un élément bivalent tel que le baryum dont on sait que la réduction apparaît réversible (rapide) en polarographie (13).

En outre, comme il est ou très difficile ou impossible de mesurer directement les enthalpies libres de formation ($\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ = nFE^\circ$) des ions des éléments les plus lourds, très radioactifs ou pour lesquels on ne peut produire qu'un petit nombre d'atomes, il est intéressant de mesurer les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ pour obtenir une estimation des potentiels normaux des couples M^{n+}/M^0 . En effet, $E^\circ(M) = E_{1/2} - \Delta_n(M)$ et $\Delta_n(M)$, énergie d'amalgamation, peut être estimé par corrélation des variations de $\Delta_n(M)$ avec le rayon métallique dans une même série d'éléments n-valents (14) (7).

Nous nous sommes donc proposé l'étude radiopolarographique de deux éléments alcalino-terreux, le baryum et le radium. Ces deux éléments ont été assez peu étudiés du point de vue électrochimique en raison de leur forte électropositivité : les articles de polarographie classique les concernant sont rares.

Pour ce qui concerne le baryum, HEYROVSKY et BEREZICKY (15) ont, les premiers, obtenu une vague polarographique dans LiCl (0,1 N) vers -1,9V/E.C.S. mais celle-ci présente un maximum prononcé sur lequel les supresseurs de maxima habituels sont sans grand effet. La vague de baryum a ensuite été étudiée par KOLTHOFF et ZLOTOWSKI (13) dans des mélanges eau-éthanol, utilisant l'iodure de tétraéthylammonium comme électrolyte support. Ces auteurs ont montré que le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pourcentage en volume P d'éthanol selon : $E_{1/2}(E.C.S.) = -1,940 + 0,0015 P$. Enfin des vagues sans maxima ni anomalies ont été observées en milieu $CaCl_2$ ($E_{1/2} = -1,95$ V/E.C.S.) par KOLTHOFF et GREGOR (16).

Pour ce qui concerne le radium, seuls HEYROVSKY et BEREZICKY (15) ont présenté une vague bien développée du radium en milieu KCl dilué, avec pour valeur du potentiel $E_{1/2}$: $-1,84 \pm 0,05$ V/E.C.S.

L'étude que nous avons entreprise sur les deux éléments, baryum et radium, sera particulièrement approfondie dans le cas du baryum car elle est facilitée par l'existence de l'isotope ^{131}Ba , émetteur γ , qui permet des mesures radioactives rapides. Nous chercherons ainsi, dans un premier temps, l'influence de divers paramètres -pH, nature et concentration de l'électrolyte support - sur la vague de réduction à l'état métallique de l'isotope 131 du baryum - c'est-à-dire sur le potentiel $E_{1/2}$, la cinétique de la réaction de réduction et le palier de diffusion de la vague.

Ensuite nous compléterons ce travail par une étude plus succincte du comportement du radium qui devrait permettre de retrouver certaines caractéristiques relevées avec le baryum.

Nous rappellerons les principes théoriques et la technique expérimentale de la radiopolarographie dans les chapitres I et II ; puis nous exposerons les résultats obtenus (chapitre III) et nous les analyserons au chapitre IV sur la base du traitement théorique que nous aurons appelé .

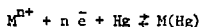
CHAPITRE I

RAPPEL DES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA RADIOPOLAROGRAPHIE

I.1. - EQUATION GENERALE ET ANALYSE DE LA FORME DE LA VAGUE.

La méthode radiopolarographique, proposée en 1953 par LOVE (17), est comparable à la méthode classique dont elle dérive.

Considérons la réaction suivante de réduction à l'état métallique d'un ion aqua simple avec formation d'amalgame :



où n est le nombre d'électrons échangés à la cathode de mercure au cours de la réaction.

Le transport de l'espèce réductible M^{n+} en solution, sous la seule influence de la diffusion, est assuré grâce à la présence de l'électrolyte support. La relation liant le courant moyen de diffusion i des ions M^{n+} aqua au potentiel cathodique E imposé au mercure -ou "équation de la vague polarographique"- peut s'écrire dans le cas le plus général :

$$(1) \quad \frac{i_d - i}{i} = \frac{(\gamma_M)_{Hg}}{\gamma_{M^{n+}}} \frac{D_{M^{n+}}^{1/2}}{(D_M)_{Hg}^{1/2}} \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - \epsilon)\right] +$$
$$\frac{(\gamma_M)_{Hg}}{\gamma_{M^{n+}}} \frac{1.13}{k_e} \left(\frac{D_{M^{n+}}}{\tau}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - \epsilon)\right]$$

où i_d est le courant moyen limite de diffusion.

γ et D représentent les coefficients d'activité thermodynamique et de diffusion des entités M^{n+} en solution et $M(Hg)$ dans le mercure.

ϵ est lié au potentiel standard E° du couple M^{n+}/M et à une énergie d'amalgamation A_n ($\epsilon = E^\circ + A_n$)

k_c° est appelée constante hétérogène standard de vitesse à l'électrode

τ est la durée de vie d'une goutte de mercure

α est un paramètre dont la valeur est voisine de 0,5 et qu'on appelle coefficient de transfert

F, R, et T ont leur signification habituelle (F: Faraday, R: Cte des gaz parfaits, T: température absolue).

On montre d'autre part que :

$$i = \frac{n F k_c^\circ}{\mathcal{N}^{\alpha} \theta x} A = k'' A$$

Expression dans laquelle :

A est une mesure de la radioactivité de l'amalgame stocké pendant un temps θ

x est l'abondance isotopique du radioélément considéré

k' est une constante propre au détecteur (efficacité) et au radioélément (constante radioactive)

\mathcal{N} est le nombre d'Avogadro.

De même :

$$i_d = k'' A_d$$

Il suffit de substituer le rapport $\left(\frac{A_d - A}{A}\right)$ au rapport $\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$ de l'équation (1) pour obtenir l'équation de la vague radiopolarographique.

Cette équation se simplifie dans les cas suivants :

a) Cas d'un système dit réversible.

pour lequel la valeur de k_c° est élevée ($> 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, dans les conditions habituelles d'expérience). Le deuxième terme du second membre de l'équation (1) devient alors négligeable et :

$$(2) \quad \frac{A_d - A}{A} = \frac{(Y_M)_{Hg}}{Y_{Mn^{2+}}} \left(\frac{D_{Mn^{2+}}}{(D_M)_{Hg}} \right)^{1/2} \exp \frac{nF}{RT} (E - \epsilon)$$

Il existe une variation linéaire de $\log \left(\frac{A}{A_d - A} \right)$ avec E , permettant la détermination de n (pente $\frac{nF}{RT}$; soit $\frac{n}{0,0591}$ volts $^{-1}$ à 25°C et après conversion en log décimal) et celle du potentiel de demi-vague :

$$(3) \quad (E_{1/2})_{rev} = \epsilon - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Y_M)_{Hg}}{Y_{Mn^{2+}}} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{D_{Mn^{2+}}}{(D_M)_{Hg}} \right)^{1/2}$$

b) Cas d'un système dit irréversible.

pour lequel la valeur de k_e^0 , très faible ($k_e^0 < 2.10^{-5}$ cm.s $^{-1}$) rend négligeable le premier terme du second membre de l'équation (1) :

$$(4) \quad \frac{A_d - A}{A} = \frac{(Y_M)_{Hg}}{Y_{Mn^{2+}}} \frac{1,13}{k_e^0} \left(\frac{D_{Mn^{2+}}}{\tau} \right)^{1/2} \exp \frac{nF}{RT} (E - \epsilon)$$

qui implique :

$$\frac{\partial \text{Log} \left(\frac{A_d - A}{A} \right)}{\partial E} = \frac{nF}{RT}$$

et

$$(5) \quad E_{1/2} = \epsilon - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(Y_M)_{Hg}}{Y_{Mn^{2+}}} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{1,13}{k_e^0} \left(\frac{D_{Mn^{2+}}}{\tau} \right)^{1/2}$$

Pour les autres cas ($2.10^{-5} < k_e^0 < 2.10^{-2}$ cm.s $^{-1}$), la relation générale (1) s'applique et la courbe $[\text{Log} \frac{A_d - A}{A} = f(E)]$ possède deux asymptotes dont l'une, aux potentiels suffisamment positifs, permet, lorsque cela est possible, d'atteindre les valeurs de n et de $(E_{1/2})_{rev}$, et dont l'autre, aux potentiels suffisamment négatifs, permet d'atteindre la valeur du produit αn , donc de α .

1.2. INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA FORME DE LA VAGUE.

1.2.1. Force ionique.

L'équation (3) montre que $(E_{1/2})_{\text{rev}}$ dépend des coefficients d'activité thermodynamique $(\gamma_M)_{\text{Hg}}$ et $\gamma_{M^{n+}}$, ainsi que des coefficients de diffusion $(D_M)_{\text{Hg}}$ et $D_{M^{n+}}$. Or, $\gamma_{M^{n+}}$ et $D_{M^{n+}}$ sont, à des degrés divers, liés à la force ionique de la solution, laquelle est imposée par l'électrolyte support présent en excès.

Généralement, l'ion métallique réduit forme, avec l'électrode de mercure, un amalgame suffisamment dilué ($< 0,01\text{M}$) pour qu'il soit justifiable de choisir $(\gamma_M)_{\text{Hg}} = 1$ (18). Cela est a fortiori vrai pour les éléments à l'échelle des indicateurs.

L'interprétation exacte d'une variation du coefficient de diffusion avec une force ionique variable est un problème difficile à résoudre. Toutefois, il est raisonnable de négliger les variations de $E_{1/2}$ dues à celles de $D_{M^{n+}}$, qui ne seraient que de l'ordre de quelques dixièmes de millivolt, même si le terme $\left(\frac{RT}{nF} \log \left(\frac{D_{M^{n+}}}{(D_M)_{\text{Hg}}} \right)^{1/2} \right)$ peut être évalué, dans certains cas, à une dizaine de millivolt.

Une forte variation de la concentration du sel de fond, soit de la force ionique de la solution, se traduira donc essentiellement par une variation de la valeur de $\gamma_{M^{n+}}$, qui pourra expliquer un net déplacement du potentiel $E_{1/2}$.

L'effet en question, quoique faible, a été démontré par LINGANE (9) -et- pour mieux l'analyser, il nous faut exprimer $\gamma_{M^{n+}}$ en fonction de la force ionique μ de la solution.

Rappelons que, dans le cas qui nous intéresse, la force ionique est imposée par l'électrolyte support (LiCl en l'occurrence) et l'ion Ba^{2+} est à une concentration très faible ($< 10^{-5}\text{M}$). La question qui est donc posée est de savoir si les expressions classiques de DEBYE et HUCKEL, valables en toute rigueur dans le cas d'un électrolyte fort en solution très diluée, peuvent être appliquées au cas d'un ion qui ne participe pas seul avec l'anion correspondant à l'établissement de la force ionique.

En réexaminant les diverses hypothèses qui président à la formulation de l'équation de DEBYE et HUCKEL (pour $\mu < 0,1$), on est amené à constater que seules les interactions électrostatiques entre un ion "central" et son "atmosphère ionique" sont prises en considération et il semblerait que le modèle envisagé soit applicable au cas présent de l'ion Ba^{2+} si le milieu dans lequel il est placé est suffisamment dilué (concentration de LiCl au plus égale à 0,1 M).

On aurait alors :

$$\log Y_{Ba^{2+}} = - \frac{b \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + c \cdot a_i \sqrt{\mu}} \approx - \frac{0,505 \cdot 4 \sqrt{\mu}}{1 + (0,330.5) \sqrt{\mu}}$$

En choisissant pour les valeurs des constantes b et c (à 25°C) ainsi que le diamètre effectif de l'ion Ba^{2+} hydraté a_i (en Å) les données de CONWAY (20), il vient :

$$(6) \quad \log Y_{Ba^{2+}} = - \frac{2,02 \sqrt{\mu}}{1 + 1,65 \sqrt{\mu}}$$

1.2.2. Nature du sel de fond.

CAUDE, LELIEVRE et ROSSET (21) ont observé, dans une étude consacrée aux terres rares (Eu, Yb, Sm), des variations des potentiels $E_{1/2}$ notables lorsque l'électrolyte indifférent change d'un halogénure alcalin à un sel d'ammonium quaternaire. Ainsi, les premières vagues de réduction (3-2) de Eu et Yb se déplacent vers des potentiels de plus en plus négatifs à mesure que la taille de l'ion tétraalkylammonium croît.

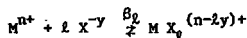
Ces phénomènes ont été expliqués par l'adsorption spécifique des cations tétraalkylammonium à la surface du mercure de l'électrode, adsorption rendant plus difficile l'échange d'électrons, en supprimant plus ou moins complètement tout contact des ions M_{aq}^{3+} avec l'électrode.

Toutefois, ces mêmes auteurs ont également montré que cette adsorption spécifique est d'autant plus importante que le potentiel de demi-vague de l'élément considéré est proche du zéro électrocapillaire. Par conséquent,

pour le cas des éléments étudiés, Ba et Ra, on peut considérer que le potentiel $E_{1/2}$ ne sera pas affecté par la nature de l'électrolyte support. Il devient alors très intéressant d'utiliser les sels d'ammonium quaternaire comme sels de fond car ceux-ci augmentent le domaine d'électroactivité en solution.

1.2.3. Ions complexants.

L'introduction, au sein de la solution, d'ions X^{-y} peut complexer les ions M^{n+} selon :



Sur la base de ce processus, KOLTHOFF et LINGANE (18) ont défini un nouveau potentiel de demi-vague, après avoir supposé :

- la réaction de dissociation du complexe suffisamment rapide (complexe labile).
- un excès d'agents complexants X^{-y} dans la solution (non consommation de l'agent complexant).

L'expression du potentiel de demi-vague qu'ils ont établie en milieu complexant ($E_{1/2,c}$), comparée à celle établie en absence d'ions complexants ($E_{1/2,s}$), conduit lorsque les deux réactions considérées sont réversibles

$$(7) \quad \Delta E = (E_{1/2,c}) - (E_{1/2,s}) = -\frac{RT}{nF} \text{Log} \beta_l - l \frac{RT}{nF} \text{log} [X] Y_X \\ - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\gamma_{MX_l}}{\gamma_M} \left(\frac{D_M}{D_{MX_l}} \right)^{1/2}$$

Dans cette expression, où ne figurent pas les charges des espèces, X et MX_l symbolisent respectivement l'ion complexant et le complexe.

Cette relation donne la possibilité d'évaluer la constante apparente de formation β_l du complexe :

$$\beta_l = \frac{[MX_l]}{[M][X]^l}$$

car les coefficients d'activité thermodynamique γ_X , γ_{MX_2} et γ_M ne sont pas connus.

On remarque que $(E_{1/2,c})$ varie avec $[X]$ selon

$$(8) \quad \frac{\Delta(E_{1/2,c})}{\Delta \log [X]} = -2 \frac{RT}{nF}$$

Cette équation est importante car elle permet la détermination de l'ordre (λ) du complexe MX_λ .

1.3. - EQUATION D'ILKOVIC TRANSPOSEE.

L'expression théorique la plus simple du courant limite moyen de diffusion i_d , établie par ILKOVIC, permet de vérifier que le courant observé est bien contrôlé par la diffusion. La relation :

$$(9) \quad I_{d,ilk} = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D_{M^{n+}}^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C_{M^{n+}} \quad (\text{en ampères})$$

avec m masse en g de mercure écoulé par seconde

$C_{M^{n+}}$ concentration (en moles cm^{-3}) du composé réductible

$F = 96487 \text{ C}$; τ en s ; $D_{M^{n+}}$ en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

0,627 constante exprimée en $\text{g}^{-2/3} \text{ cm}^3$

adaptée pour la radiopolarographie, prend une forme légèrement différente où la variable n ne figure plus. Il vient :

$$(10) \quad A_d = 0,627 \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot D_{M^{n+}}^{1/2} \cdot \theta \cdot A_s$$

avec A_s , activité de 1 cm^3 de solution, égal à $\frac{C_{M^{n+}} e^{kx}}{k}$

Si les paramètres relatifs à l'électrode sont maintenus constants, A_d est proportionnel à A_s .

Si les caractéristiques de la solution, D et A_s , sont maintenues constantes, A_d est proportionnel à $(m^{2/3} \cdot \tau^{1/6})$, soit à $(h^{2/3} \cdot h^{-1/6}) = h^{1/2}$ (équation de POISEUILLE).

Il est souvent nécessaire de corriger h (en cm) afin de tenir compte de la diminution de pression due à la tension superficielle du mercure :

$$h_{\text{corr.}} = h - (3,1 \cdot m^{-1/3} \cdot \tau^{-1/3})$$

Nous ferons appel aux deux relations de proportionnalité :

$$A_d \propto A_s \quad \text{et} \quad A_d \propto h^{1/2}$$

comme critères d'un contrôle par la diffusion du processus étudié.

En particulier, nous évaluerons le "rendement de collection" R correspondant à chaque expérience. Pour cela, on mesure le rapport $\rho^* = \left(\frac{A_d}{A_s}\right)_{\text{exp}}$ afin de le comparer à la valeur calculée du produit $\rho = 0,627 \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot D_{Mn^{++}}^{1/2} \cdot \theta$. Lorsque R, égal à ρ^*/ρ , est proche de l'unité, on doit être en présence d'un phénomène de diffusion, mais cela suppose la connaissance des caractéristiques du capillaire (m et τ) et du coefficient de diffusion $D_{Mn^{++}}$ avec exactitude.

Mais il convient de rappeler que l'équation (9) -et par conséquent l'équation (10)- proposée par ILKOVIC, est une équation approchée. TURCQ a montré (22), notamment, que sa simple application ne peut conduire qu'à des évaluations de D, à partir de valeurs de $I_{d_{\text{exp}}}$, grossières, l'erreur pouvant atteindre 100%, toujours par valeur supérieure. Pour un calcul plus rigoureux de i_d , il faudrait en effet tenir compte de la correction apportée par KOUTECKY et MATSUDA :

$$(11) \quad I_{d_{K,M}} = I_{d_{ILK}} \cdot (1 + 3,4 \cdot m^{-1/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot D^{1/2})$$

Pour le calcul de R, nous ferons abstraction de cette correction dont l'ordre de grandeur, évalué à $\sim 2\%$ dans nos conditions expérimentales, est relativement faible comparé à l'incertitude de ρ^* donc de R (évalué à 5-7% près).

CHAPITRE 11

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. LE "RADIOPOLAROGAPHE AUTOMATIQUE".

Conçu en vue d'assurer et de faciliter une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux, cet appareil, dont le schéma de principe est représenté (fig.1)(23), comporte les organes essentiels suivants que nous allons décrire succinctement.

II.1.1. Cellules et électrodes (fig.2).

- La cellule est adaptée à partir d'une cellule polarographique M.C.T. (Taccussel) de 5 cm³. Thermostatée à 25°C et fermée par un bouchon en afcodur, cette cellule contient la solution radioactive désaérée par barbotage d'azote.

- Un "dispositif à trois électrodes" comprend :

- la cathode ou capillaire d'où s'écoulent les gouttes de mercure.
- l'anode à fil de platine.
- l'électrode de référence au calomel saturé.

Ces deux dernières électrodes sont séparées de la solution par deux compartiments latéraux à verres frittés, en vue d'éviter au maximum leur contamination.

II.1.2. Stockage et récupération du mercure sec (fig.1).

Les gouttes de mercure, arrêtées au niveau de l'électrovanne (V) sont stockées pendant l'intervalle de temps θ fixé dans un milieu inerte : CCl₄ circulant à contre courant. Elles ont été libérées au préalable de leur pellicule de solution aqueuse grâce à un dispositif d'agitation magnétique (D).

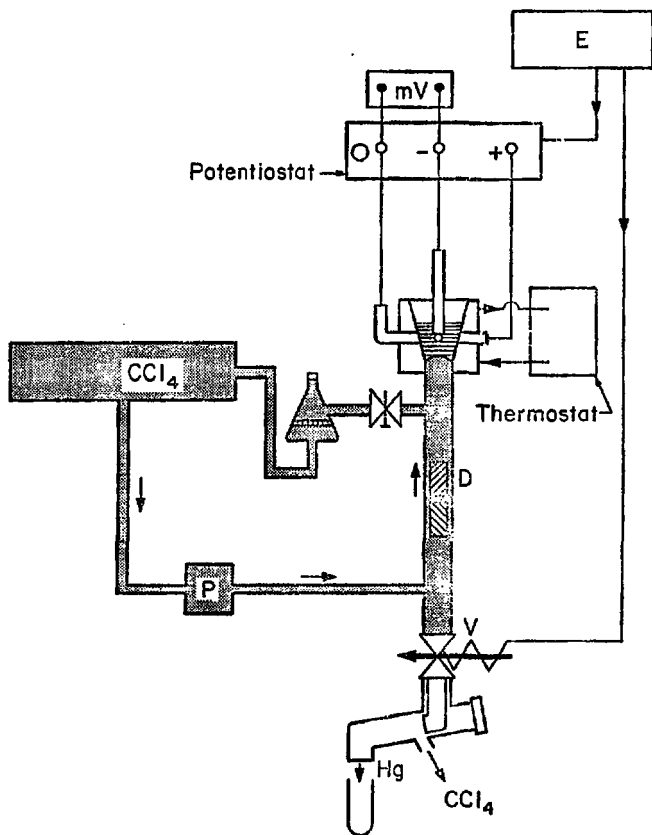


Fig. 1. Radiopolarographe automatique : schéma de principe du dispositif expérimental.

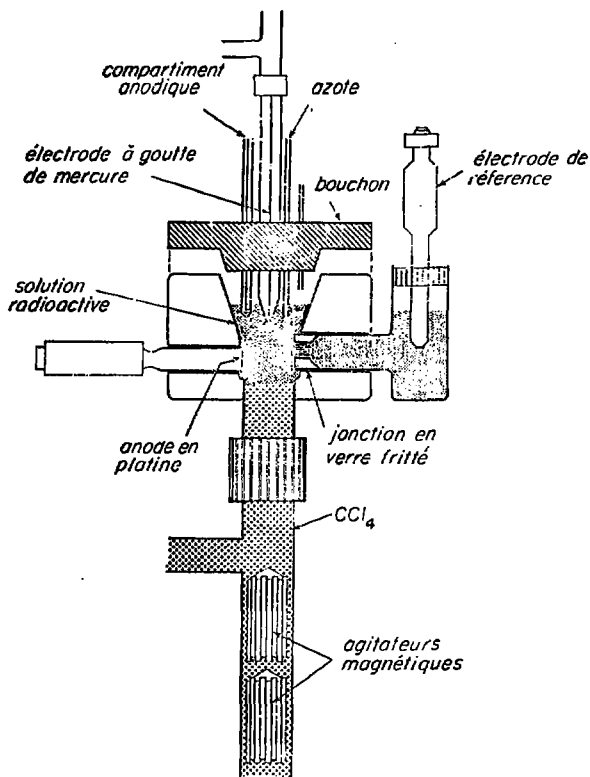


Fig.2. Cellule de radiopolarographie.

Un séparateur de phases isole par gravité CCl_4 du mercure. Celui-ci, éjecté à l'ouverture de la vanne (V) est essuyé sur papier filtre avant d'être recueilli dans un tube plastique.

II.1.3. Dispositif de commande - Stillateur.

Un dispositif de commande (E) assure la programmation :

- de l'ouverture de la vanne électrique et de la montée en tension selon un pas ΔV préalablement affiché.
- puis, éventuellement, de la rotation -avec retard- d'un collecteur de fractions, porteur des tubes destinés à recevoir le mercure.

Ces trois fonctions peuvent être déclenchées à des temps prédéterminés θ à partir d'une minuterie.

Un stillateur P.A.R. agit sur le capillaire par déplacement latéral et provoque ainsi la chute des gouttes de mercure. Ceci à des périodes prédéterminées (de l'ordre de 3 secondes) choisies de manière à être toujours inférieures au temps de chute normal (pour une hauteur de colonne de mercure h donnée) quelle que soit la valeur prise par E.

II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS.

La préparation des solutions destinées aux expériences consiste, dans un premier temps, à amener l'électrolyte support choisi à une concentration convenable : C_g par dilution avec de l'eau tridistillée, puis à ajuster le pH de cette solution à une valeur tenant compte de C_g . En effet, K.SAMHOUN a montré que, pour les éléments se réduisant à un potentiel plus négatif que $-1,5V$ (E.C.S), un courant de migration né de la décharge des ions H^+ augmente la hauteur du palier de la vague de ces éléments si le rapport $(C_g/[H^+])$ est inférieur à 25.

Dans un second temps, on prélève une quantité appropriée de la solution radioactive "stock" (Ba dans HCl 1M ou Ra dans HCl 6M) que l'on évapore à sec en vue d'éliminer l'acide présent. Une calcination peut s'avérer nécessaire si des impuretés organiques sont à décomposer. On reprend alors par de

l'acide chlorhydrique MERCK et on amène à sec à nouveau. Le résidu est ensuite repris par la solution d'électrolyte support préalablement préparée.

Les mesures de pH ont lieu généralement avant et après l'expérience au moyen d'une électrode double verre-calomel ; mais le pH peut être contrôlé pendant l'expérience (pour $-1,5 > E : E_a$) en suivant la variation du courant limite i_d maximum de diffusion des ions H^+ se déchargeant. Car il a été vérifié en portant $\frac{i_d}{m^{2/3} t^{1/6}}$ en fonction du pH que l'on obtient bien une droite conformément à la relation d'ILKOVIC.

II.3. SOURCES RADIOACTIVES (COMPOSITION, ORIGINE, PURIFICATION).

II.3.1. Radioisotopes utilisés.

Les isotopes que nous avons utilisés sont répertoriés dans le tableau I ci-contre.

Le baryum 131 a été associé au radium 226 dans la solution d'électrolyse comme élément de référence et le curium 244 a servi d'étalon interne pour les mesures de radioactivité α .

Les spectres γ et α du mélange ^{131}Ba , ^{226}Ra (et ^{244}Cm) sont reproduits sur les figs.3 et 4 (sur le spectre α apparaissent les pics de filiation du ^{226}Ra : ^{222}Rn , ^{218}Po et ^{214}Po).

II.3.2. Purification du radium.

La source de ^{226}Ra , disponible au laboratoire, avait subi une irradiation neutronique destinée à former ^{227}Ac , puis un traitement de séparation par amalgamation (25) pour séparer ce nucléide du radium. Nous avons donc purifié cette solution chlorhydrique de radium 226 des traces de mercure résultant du traitement.

Pour cela, nous avons utilisé la chromatographie sur une minicolonne (longueur 5 cm, diamètre interne 2 mm) de résine cationique DOWEX 50 Ag K X₄ forme H^+ . Des essais préliminaires ont été effectués sur des mélanges (^{133}Ba - ^{203}Hg) en solution HCl 0,05 N.

TABLEAU I

| Isotope | Mode de désintégration | Ray ^É détecté | Période | Energie (MeV) | Intensité |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------|-----------|
| $^{131}_{56}\text{Ba}$ | C.E. | γ | 12 j | 0,496 | 48 |
| | | | | 0,124 | 28 |
| | | | | 0,216 | 19 |
| $^{226}_{88}\text{Ra}$ | α | α | 1620 a | 4,78 | 95 |
| | | | | 4,60 | 6 |
| $^{222}_{86}\text{Rn}$ | α | γ | 3,82 j | 0,186 | 4 |
| | | | | 5,49 | 99 |
| $^{218}_{84}\text{Po}$ | α (99%) β^- (0,02%) | α | 3,05 mn | 6,00 | 100 |
| $^{214}_{84}\text{Po}$ | α | α | 164 μs | 7,59 | 100 |
| $^{244}_{96}\text{Cm}$ | α | α | 17,6 a | 5,81 | 77 |
| | | | | 5,77 | 23 |

* Ces isotopes sont mélangés au ^{226}Ra dans la solution stock.

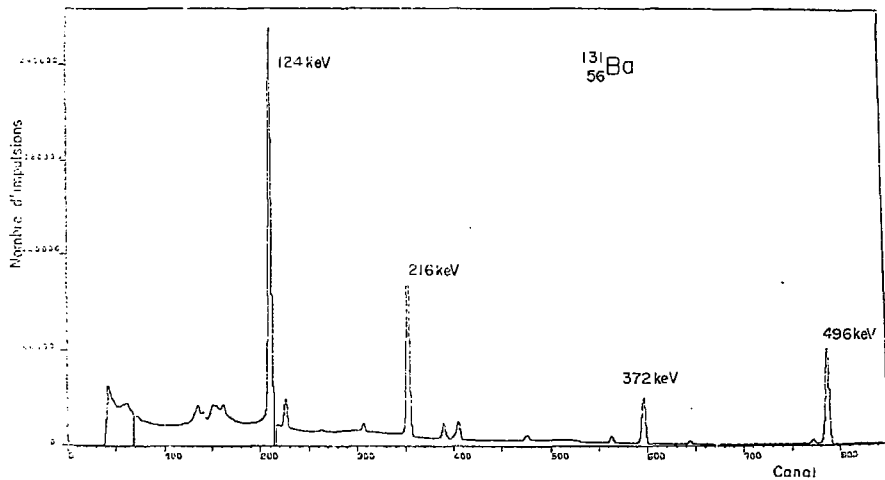


Fig. 3. Spectre γ de ^{131}Ba en présence de ^{137}Cs et de ses dérivés (détecteur à jonction Ge-Li).

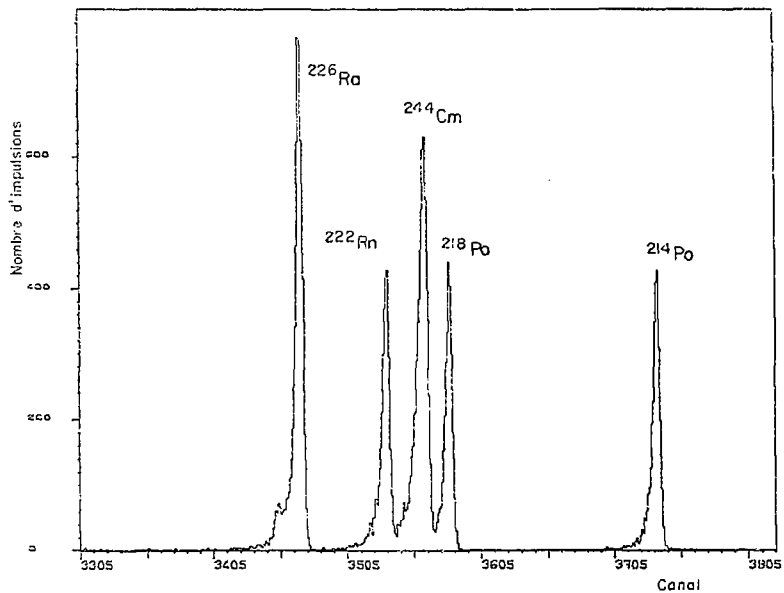


Fig.4. Spectre α de ^{226}Ra en présence de ses dérivés et de ^{214}Po ajouté comme étalon interne.

La colonne est chargée avec la solution HCl 0,05 M contenant le radium (environ 3 cm³) et lavée par HCl 0,5 M puis HCl 1 M (1 volume libre). Le mercure, non fixé, sort dès les premières gouttes d'une élution par HCl 2 M (il est recueilli dans 4 volumes libres, soit environ 80 gouttes ou 1 cm³) alors que l'élément bivalent n'est désorbé que par une élution avec HCl 5 M (il est recueilli dans 1,2 cm³).

II.4. MOYENS DE DETECTION ET CONDUITES DES MESURES RADIOACTIVES.

Les moyens de détection et la conduite des mesures radioactives des prélèvements d'amalgame dépendent du type de rayonnement détecté.

Emetteurs γ :

Les mesures de radioactivité γ du baryum 131 sont réalisées directement sur les tubes contenant le mercure amalgamé (ou le prélèvement de solution) à l'aide d'une chaîne classique de spectrométrie γ comprenant, suivant qu'il s'agit du baryum pur ou en mélange, soit un cristal puits d'iodure de sodium activé ou thallium (réglage sur le pic de 496 keV), soit un détecteur solide Ge-Li.

Emetteurs α :

Lorsqu'il s'agit d'émetteurs α , le mercure est lavé par 0,2 cm³ de HCl 0,5 M contenant l'étalon interne de ²⁴⁴Cm (1,9 10⁴ α /30mm) ; après une agitation d'une vingtaine de minutes, 0,1 cm³ sont prélevés et déposés sur un support de platine pour être amenés à sec sous épiphrateur. Les prélèvements de 0,2 cm³ de solution faits avant et après chaque expérience -en vue de déterminer l'activité spécifique A_s- subissent également ce traitement (dilution par la solution de lavage...). La source ainsi constituée est enfin calcinée à environ 900°C par passage dans un four à induction.

Toutes ces opérations ont lieu en boîte à gants.

Les jonctions α utilisées, détecteurs solides à barrière de surface, ont un pouvoir de résolution de ~ 50 keV permettant une détermination correcte de la proportion de radium et de curium présents dans chaque source. Ces mesures "relatives" de radioactivité α présentent le double avantage d'éviter

les erreurs entachées aux prélèvements de $0,1 \text{ cm}^3$ et la connaissance de l'efficacité du détecteur et de la géométrie correspondant à la mesure.

Quatre mesures α pourront avoir lieu simultanément grâce à un dispositif adaptant un passeur d'échantillons (22 sources) à quatre détecteurs et reliant ces détecteurs (et leurs amplificateurs respectifs) à un analyseur 4000 canaux "didac".

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III.1. ETUDE SUR LE BARYUM.

III.1.1. Caractéristiques des polarogrammes.

La vague de baryum reproduite sur la figure 5 correspond au milieu LiCl 0,5 M, pH = 1,8. Le choix de LiCl comme électrolyte support permet, comme on peut le constater en examinant cette vague, d'obtenir un palier relativement long, jusqu'à -2,100 volts environ, la décharge des ions Li^+ se situant vers -2,2 volts.

Les caractéristiques de cette vague montrent les performances de l'appareil radiopolarographique, déjà testé avec ^{54}Mn . On remarque :

- la faible dispersion des points expérimentaux (2-3%) et leur bon alignement au niveau du palier. Celui-ci est horizontal dans un large domaine de potentiel par suite de la mise en place du stillateur décrit au chap. II (1.3).

- le "fond" de la vague (valeur de radioactivité A des prélèvements de mercure avant la décharge du baryum) qui n'excède pas 1 à 2% de la valeur obtenue au palier.

On remarque également sur le polarogramme deux repères dont l'intérêt apparaîtra ultérieurement. Ce sont :

- le potentiel d'amorce de la chute du palier : E_a
- le potentiel correspondant au minimum : E_c

Le mode de détermination des valeurs de E_a et E_c mérite quelques explications :

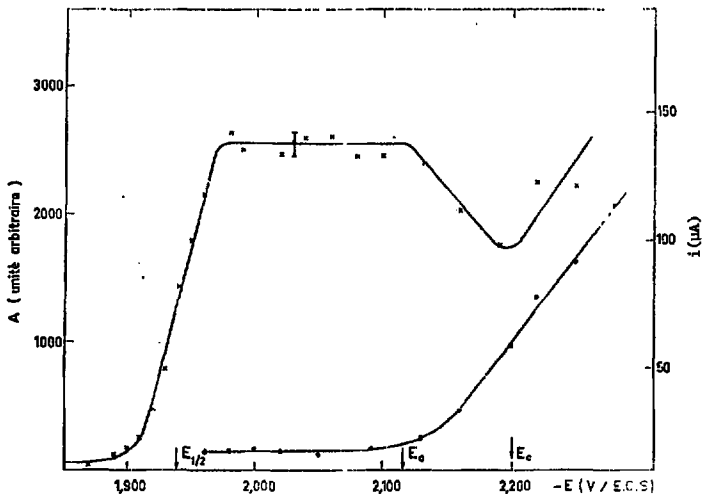


Fig.5. Radiopolarogramme de ^{131}Ba stable en milieu LiCl $0,5\text{M}$ de $\text{pH} = 1,8$ ($T = 25^\circ\text{C}$).

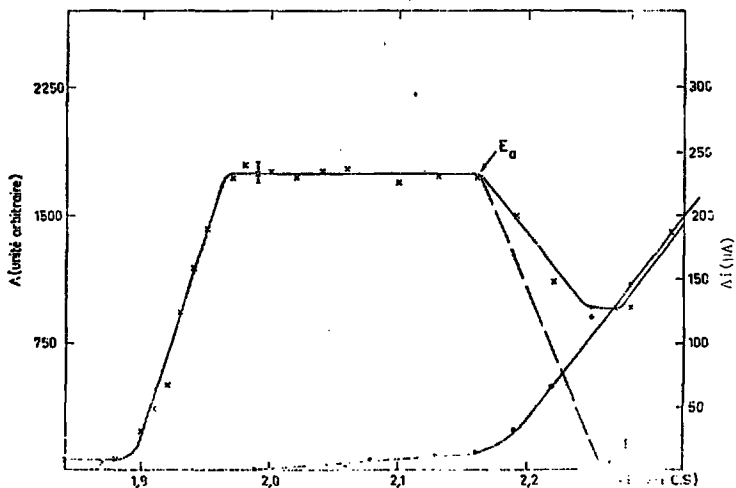


Fig.6. Mode d'obtention de E_0 et E_e décrit sur un radiopolarogramme de ^{213}Ba électrolyté en milieu LiCl $5,10^{-2}\text{M}$, $\text{pH} = 3,2$ ($T = 25^\circ\text{C}$).

La figure 6 illustre la méthode graphique utilisée. Après avoir reporté sur chaque polarogramme la valeur de l'intensité i du courant anodocathode, relevée au cours de l'expérience, en fonction de E , on constate une augmentation de i au-delà de $-2,0$ volts, corrélée à la diminution de A_d . Nous attribuerons ce phénomène (Chap. IV.11 - Interprétation de l'effet de creux) à une migration des ions Li^+ venant d'abord former un condensateur avec la cathode et constituer ainsi un "écran" aux ions Ba^{2+} . La remontée de A_d , pour les valeurs de E plus négatives que E_c , provient ensuite de l'entraînement des ions Ba^{2+} par les ions Li^+ migrant vers la cathode pour s'y décharger. Nous pouvons donc modifier l'échelle de i de façon à ce que les valeurs de A et de i se correspondent dans ce domaine de potentiel ($E < E_c$) et déduire ainsi, pour toutes les valeurs de E , la part d'activité liée au courant de migration des ions Li^+ . Celle-ci est soustraite de A pour permettre une détermination graphique de E_a et E_c avec une précision de l'ordre de 20 mV.

La transformée logarithmique de la vague $\log \frac{A}{A_d - A} = f(E)$ reproduite sur la figure 5, ajustée linéairement par la méthode des moindres carrés, permet la détermination, dans la partie linéaire, de la pente avec une précision au plus de l'ordre de 5% et du potentiel de demi-vague au millivolt près. Toutefois, la reproductibilité d'une vague à l'autre, pour des conditions identiques, impose une marge d'incertitude de 3 à 5 mV sur $E_{1/2}$.

Nous avons tracé sur les courbes $[\log \frac{A}{A_d - A} = f(E)]$ une droite théorique de pente $29,5$ mV ($n=2$) ayant pour point commun avec la droite expérimentale celui correspondant à $\log \frac{A}{A_d - A} = -1$ (début de la vague). Cette droite théorique permet de corriger le potentiel de demi-vague expérimental ($E_{1/2_{exp}}$), comme le montre le graphe de la figure 7 et de définir ainsi au mieux $E_{1/2}$ réversible. Cette façon de corriger le potentiel de demi-vague a déjà été appliquée à l'analyse des vagues de californium ($Z=98$) par J.HELLOU (26).

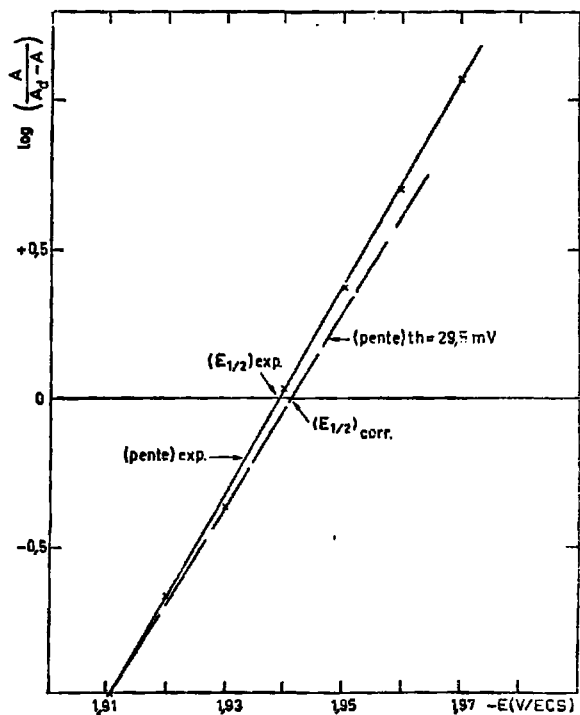


Fig.7. transformée logarithmique du radiopolarogramme de la Fig.5.

III.1.2. Vérification de la loi d'ILKOVIC et mesure du rendement de collection.

• $A_d = K\sqrt{h}$

L'équation d'ILKOVIC transposée a tout d'abord été vérifiée en reportant l'activité limite, relevée au palier de la vague (pour $E = -2,050$ volts et pour une solution de $\text{LiCl } 0,5 \text{ M}$; $\text{pH} \sim 3,2$) en fonction de la racine carrée de la hauteur de colonne de mercure h corrigée selon : $h_{\text{corr}} = h - (3,1 \cdot m^{-1/3} \cdot \tau^{-1/3})$.

Une droite passant approximativement par l'origine devrait être ainsi obtenue (Fig. 8). En fait, par suite des erreurs expérimentales, la droite reliant les différents points expérimentaux est comprise entre deux droites limites (droites tracées en pointillé) passant de part et d'autre de l'origine et dont les valeurs des pentes sont $K_{\text{min}} = 3640$ et $K_{\text{max}} = 3820$ (unité arbitraire).

• Mesure de R à partir du rapport expérimental : A_d/A_B

Pour chaque expérience, le calcul du rendement de collection permet de s'assurer que le processus de réduction est bien contrôlé par la diffusion, dans la mesure où le coefficient D est connu avec suffisamment de précision.

Nous avons utilisé une valeur du coefficient de diffusion du baryum obtenue à partir de la valeur de la conductibilité équivalente à dilution infinie (20)(27) $(\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^\circ - \lambda_{\text{BaCl}_2}^\circ - \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) = 139,98 - 76,34 = 63,64 \text{ cm}^2 \cdot (\text{ohm} \cdot \text{eq})^{-1}$ pour $T=25^\circ\text{C}$) $D^\circ = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda^\circ}{n} = 8,496 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D^{1/2} = 2,915 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Cette valeur est d'ailleurs en accord avec les résultats de KOLTHOFF et ZLOTOWSKI ($\frac{i_d}{c} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{M}^{-1}$; $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ g}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2}$; $D^{1/2} = 2,926 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$). Néanmoins la valeur de D utilisée peut être mise en cause du fait qu'elle provient de valeurs déterminées dans des conditions idéales (dilution infinie pour λ°) ou particulières ($D^{1/2}$ polarographique en milieu iodure de tétraéthylammonium) qui ne sont pas les nôtres.

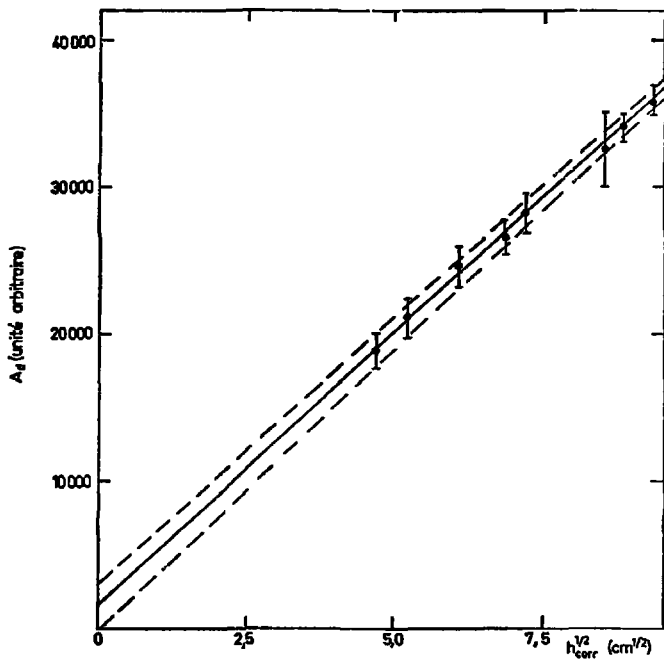


Fig.8. Courbe $A_d = K\sqrt{i}$ pour ^{131}Ba , établie pour $E = -2,05V$ en milieu $LiCl\ 5.10^{-2}M$, $pH = 3,5$.

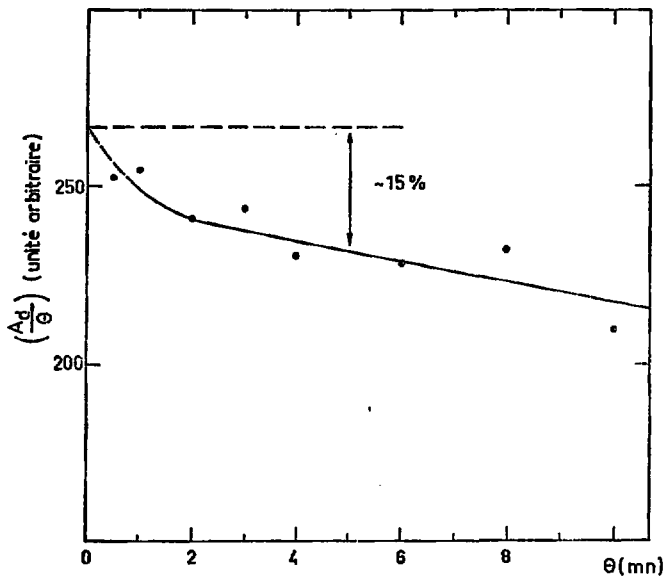


Fig.9. Courbe $A_d/\theta = f(\theta)$ pour ^{133}Ba ; les conditions expérimentales sont celles indiquées pour la Fig.8.

Nous avons ainsi pu calculer le produit $\rho = 0,627 \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot \Theta \cdot D^{1/2}$ issu de la simple équation d'Ilkovic (Eq.9 et 10) en vue de le comparer au rapport $\rho^* = \left(\frac{A_d}{A_s}\right)_{\text{exp}}$ obtenu expérimentalement. Nous déterminons alors un rendement de collection R en % ($= \frac{\rho^* \cdot 100}{\rho}$) dont la valeur doit se rapprocher de 100% (ainsi que nous l'avons expliqué paragraphe I.3).

En fait, un écart fluctuant de 15% minimum, observé dans tous les cas, fait apparaître une erreur systématique par défaut dont la cause principale est attribuée à la désamalgamation partielle des fractions de mercure pendant leur stockage dans le tétrachlorure de carbone. Ce taux de désamalgamation est d'autant plus important que le temps d'accumulation Θ est grand, comme le montre le graphe de la figure 9 et peut être évalué à environ 15% pour $\Theta = 5$ mn par extrapolation. Cette estimation peut être confirmée en mesurant le rapport A_d/A_s pour le baryum dans les mêmes conditions de milieu avec un dispositif de radiopolarographie à "dépression" (28) pour lequel il n'y a pas de stockage du mercure.

En outre, la valeur de D utilisée peut expliquer, rappelons-le, une erreur importante dans la détermination de R.

Nous avons cherché, par ailleurs, à évaluer par le calcul K, déterminé expérimentalement sur la figure 8, sachant que :

$$K_{th} = \frac{A_{d_{th}}}{h^{1/2}} = 0,627 \cdot a^{2/3} \cdot b^{1/6} \cdot D^{1/2} \cdot A_s \cdot \Theta$$

Dans ce but, nous avons déterminé les pentes a et b des courbes expérimentales : $m = f(h_{\text{corr}})$ et $\tau = f(h_{\text{corr}}^{-1})$ se rapportant à l'expérience. Nous avons ainsi obtenu pour K_{th} une valeur de 6037 comparable aux valeurs expérimentales de K si l'on tient compte du rendement de collection R égal à 63% pour l'expérience considérée

($a = 2,23.10^{-5} \text{ g.cm}^{-1}$; $b^{-1} = 159,2 \text{ g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $D^{1/2} = 2,915.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1/2}$;
 $\Theta = 300 \text{ s}$; $A_s = 5,969.10^6 \text{ chocs g}^{-1}.\text{mm}^{-1}$)

Cependant, dans tous les cas, l'erreur systématique apparue dans les évaluations de R intervient, quels que soit E et la solution d'électrolyte support choisie, et ne doit pas jouer sur les données polarographiques ($E_{1/2}$, pente) ni d'avantage empêcher une comparaison entre les expériences d'une même série.

III.1.3. Effets de quelques paramètres sur les valeurs de $E_{1/2}$, E_a et E_c .

• pH

Le milieu choisi pour cette étude étant LiCl 0,5 M, la limite inférieure imposée pour le pH est de 1,7 afin de maintenir le rapport $\left(\frac{[Li^+]}{[H^+]}\right) \geq 25$. Par ailleurs, le domaine de variation du pH a été fixé de 1,8 à 5,3, domaine de pH pour lequel les ions Ba^{2+} ne sont pas hydrolysés.

Le tableau II regroupe les valeurs de potentiels $E_{1/2}$, E_a et E_c , de pentes de la transformée logarithmique et de rendement R obtenues pour les différentes valeurs de pH étudiées.

Ce tableau fait apparaître un léger effet du pH sur le potentiel $E_{1/2}$ corrigé qui semble varier de façon régulière. Toutefois, cet effet est du même ordre de grandeur que la précision sur chacune des mesures (3-5 mV).

On constate que les pentes des transformées logarithmiques sont reproductibles à plus ou moins 3 mV près autour d'une valeur de 31 mV. Et les valeurs de rendement de collection R fluctuent autour d'une moyenne de 78% sans vraiment mettre en évidence le fait que l'acidité de la petite partie de solution entraînée par le mercure favorise la désamalgamation pendant le stockage et tend donc à diminuer le rendement de collection.

TABLEAU II

Effets du pH

LiCl 0,5 M

$$\left[\frac{[\text{Li}^+]}{[\text{H}^+]} \geq 25 \right]$$

| pH | $E_{1/2}$ corrigé V/E.C.S | pente mV | E_a V/E.C.S | E_c V/E.C.S | R % |
|-----|------------------------------|-------------|------------------|------------------|--------|
| 1,8 | -1,941 | 28,5 | -2,11 | -2,20 | 78 |
| 2,0 | -1,937 | 29,5 | -2,07 | -2,20 | 72 |
| 4,0 | -1,935 | 35,5 | -2,04 | -2,22 | 79 |
| 5,3 | -1,935 | 31 | -2,03 | -2,22 | 84 |

TABLEAU III

Variation de la concentration de LiCl.

| c_{LiCl} M | pH | Pente mV | $E_{1/2}$ corrigé V/E.C.S | E_a V/E.C.S | E_c V/E.C.S | R % |
|------------------------|---------|-------------|------------------------------|------------------|------------------|--------|
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 3,2-3,3 | 32 | -1,928 | -2,16 | -2,27 | 72 |
| 0,1 | 3,0-3,1 | 32,5 | -1,932 | -2,12 | -2,28 | 76 |
| 0,5 | 3,3 | 31 | -1,937 | -2,05 | -2,23 | 78 |
| 1 | 2,9 | 29,5 | -1,936 | -2,04 | -2,18 | 69 |
| 2,5 | 3,8 | 30 | -1,927 | -2,01 | -2,13 | 60 |
| 5 | 3,0-3,1 | 25,5 | -1,904 | -1,97 | -2,10 | 58 |

Cette reproductibilité des valeurs de $E_{1/2}$, de pente et de R peut être expliquée, d'une part par une force ionique de la solution μ pratiquement constante ($\epsilon_{LiCl} \gg [H^+]$), d'autre part par le fait que les ions H^+ n'interviennent pas dans la réaction observée à l'électrode. Elle justifie, de surcroît, les données électrochimiques obtenues à des pH très bas, voisins de 2 (pour les études sur les éléments transuraniens, le pH est maintenu inférieur à 2,8 en vue d'éviter tout risque d'hydrolyse).

Par contre, nous avons remarqué que l'influence du pH était beaucoup plus nette au niveau du potentiel E_a . En effet, nous pouvons constater, bien que la mesure de E_a ne puisse être effectuée qu'à 20 mV près, que plus le pH est bas, plus E_a évolue vers les potentiels négatifs.

Cette observation peut être attribuée à une modification de la couche double formée au niveau de la goutte de mercure. Car une variation du pH au sein de la solution se traduit par une variation du pH dans le voisinage immédiat de l'électrode. Nous reviendrons dans la discussion sur ces notions pour plus de détails.

● Force ionique

Nous avons fixé, pour cette étude, le pH vers 3-4 afin de disposer d'une gamme étendue de concentrations d'électrolyte support ($5 \cdot 10^{-2} M \leq \epsilon_{LiCl} \leq 5 M$).

Sur le tableau III, nous avons reporté les valeurs de $E_{1/2_{corr}}$, de pentes des transformées logarithmiques, de E_a , E_c et R correspondant aux différentes valeurs de la force ionique.

Nous remarquons une forte variation des potentiels E_a et E_c avec ϵ_{LiCl} ou μ . En effet, entre les concentrations extrêmes de l'électrolyte support ($5 \cdot 10^{-2} M$ - $5 M$) l'écart est de 190 mV pour E_a et de 170 mV pour E_c . Nous avons reporté ces valeurs de E_a et E_c , déterminées à 20 mV près, en fonction de $\log \epsilon_{LiCl}$.

Nous obtenons une droite (fig.10) pour E_a qui montre que E_a tend vers des valeurs de plus en plus positives à mesure que la concentration de LiCl augmente. Ainsi, pour les éléments dont le potentiel de demi-vague est attendu à des potentiels très négatifs (Sr, Ca, Ac...), nous aurons intérêt à travailler avec une solution d'électrolyte support relativement diluée.

En ce qui concerne E_c , une variation linéaire vers les potentiels positifs est aussi observée pour les concentrations de LiCl allant de 0,5 M à 5 M (fig.11).

Pour des concentrations plus faibles, le potentiel limite de décharge de LiCl, fixé autour de -2,3 V (valeur qui correspond au potentiel $E_{1/2}$ des ions Li^+ (29)) est atteint. Aucune variation n'est alors observée.

Sur le tableau III, nous remarquons aussi que les pentes des transformées logarithmiques demeurent proches de 30 mV aux erreurs expérimentales près (± 3 mV), comme pour le cas où le paramètre étudié était le pH, ce qui tend à prouver que le pH et la concentration de l'électrolyte support n'interviennent pas sur la cinétique de réduction de l'ion Ba^{2+} .

En revanche, une baisse sensible du rendement est à noter, pour $c_{LiCl} > 1$ M. Nous l'attribuons à une diminution du coefficient de diffusion généralement observée quand la concentration de l'électrolyte support augmente (29). La valeur de $D^{1/2}$ ($2,92 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1/2}$) introduite dans les calculs de R seraient donc particulièrement surévaluée pour les concentrations de LiCl importantes (> 1 M).

Enfin, le potentiel de demi-vague varie sensiblement avec la concentration de LiCl (entre les concentrations 0,1 M et 5 M, l'écart est supérieur à 30 mV). Or, nous avons expliqué (I.2.1) comment l'équation (3), définissant $E_{1/2 \text{ rev}}$ en fonction des divers paramètres susceptibles de varier avec la force ionique : $\gamma_{M^{n+}}$, $(\gamma_M)_{Rg}$, $D_{M^{n+}}$, et $(D_M)_{Rg}$ pouvait se simplifier,

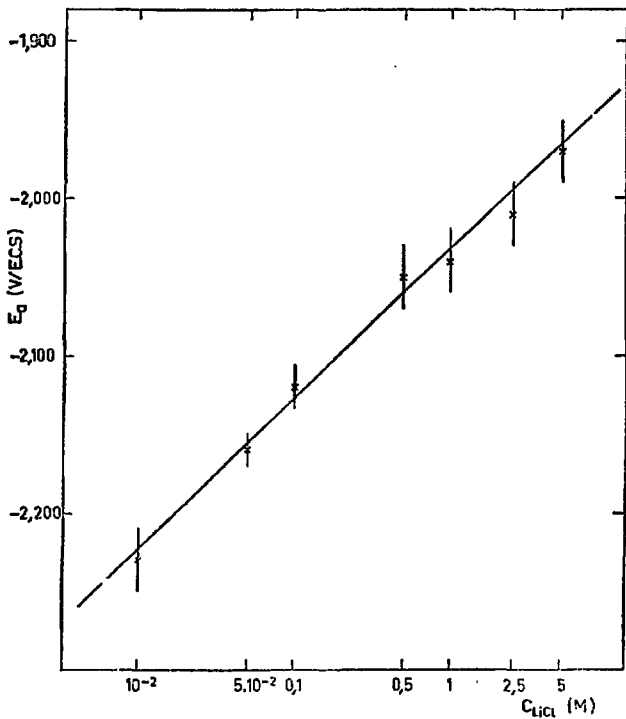


Fig. 10. Variation de E_d avec $\log LiCl$ (graphe semi-logarithmique).

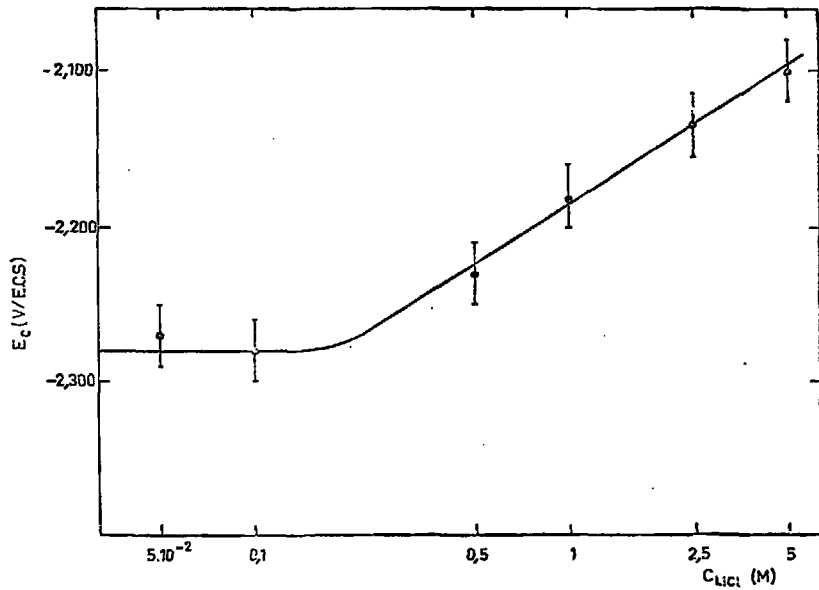


Fig. 11. Variation de E_c avec $\log C_{\text{LiCl}}$ (échelle semi-logarithmique).

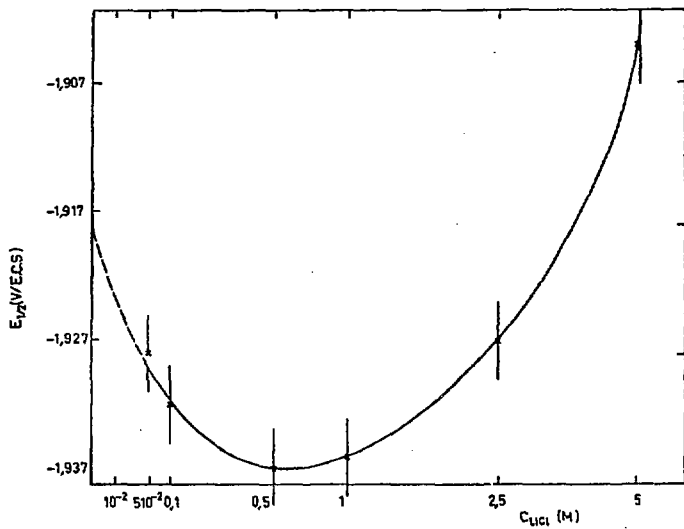


Fig. 12. Variation de $E_{1/2}$ rev. avec $\sqrt{C_{LiCl}}$ (les valeurs reportées en abscisse sont celles de $\sqrt{C_{LiCl}}$).

dans notre cas, selon :

$$(12) \quad E_{1/2_{\text{rev}}} = c' + \frac{RT}{nF} \text{Log } \gamma_{\text{Ba}^{2+}}$$

Nous avons également souligné (§ I.2.1) que le calcul du coefficient d'activité thermodynamique individuel de l'ion Ba^{2+} posait, dans nos conditions de travail, un problème difficile à résoudre. Cependant, pour les solutions diluées utilisées ($\mu < 0,1 \text{ M}$), le modèle de DEBYE et HÜCKEL serait applicable au cas de l'ion Ba^{2+} et l'équation (6) au calcul de $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$.

En conséquence, il nous a paru intéressant de tracer la courbe de la figure 12 où $E_{1/2}$ est porté en fonction de $(C_{\text{LiCl}})^{1/2}$ ou $\mu^{1/2}$. Nous reviendrons plus en détails dans la discussion sur l'interprétation de cette courbe et de son minimum vers $\mu = 0,65$; mais il est déjà satisfaisant de constater que $E_{1/2}$ semble varier comme $\text{log } \gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ avec $\mu^{1/2}$.

● Action des ions citrates

Nous avons vu (§ I.2.3) que des ions complexants introduits dans la solution pouvaient déplacer nettement le potentiel de demi-vague et que ce déplacement ($E_{1/2,c} - E_{1/2,s}$)_{rev} dépendait (Eq. (7))

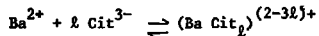
- du nombre d'électrons échangés à la cathode : n
- du nombre de ligands complexant l'élément étudié : l
- et de la constante de formation du complexe : β_l
ou K_c^{-1} (K_c : constante de dissociation du complexe)

Sur le tableau IV, nous avons rassemblé toutes les valeurs obtenues pour le milieu citrate de lithium, la force ionique μ de la solution étant fixée à ~ 1 par LiCl, afin de permettre une étude comparative.

Nous observons, en outre, une diminution très sensible du rendement de collection R lorsque la concentration de citrate de lithium dépasse 0,05 M.

Ceci traduit, probablement, pour une grande part, une modification de la valeur du coefficient de diffusion de la substance réductible, valeur qui doit décroître si l'on considère que l'ion diffusant n'est plus l'ion aqueux Ba^{2+} mais un ion complexe citrique de baryum plus volumineux.

Dans ces conditions de pH -6,6 à 8,2- et de $\mu = 1, [Cit^{3-}] \# \text{Li}_3Cit$; si l'on envisage la formation du complexe selon la réaction :



et la réduction de l'ion complexé $(Ba Cit_2)^{(2-3\beta_2)+}$ avec formation d'amalgame et libération du ligand suivant un processus réversible, comme le laissent supposer les valeurs des pentes des transposées logarithmiques rapportées dans le tableau IV, alors le potentiel de demi-vague obtenu pour le milieu citrate est lié au potentiel correspondant au milieu non complexant LiCl par :

$$(13) \quad (E_{1/2,c}) = (E_{1/2,s}) - \frac{0,059}{2} (\log \beta_2 + 2 \log [Cit^{3-}])$$

$(E_{1/2,c})$ apparaît donc comme une fonction linéaire de $\log [Cit^{3-}]$ ou $\log \text{Li}_3Cit$, la pente de la droite étant (29,5 . 2) mV.

Sur les valeurs expérimentales corrigées de $(E_{1/2,c})$ reportées dans le tableau IV, nous ferons simplement les remarques suivantes :

- Pour les très faibles concentrations d'ions citrates ($\text{Li}_3Cit \ll 1,5 \cdot 10^{-2} M$), le potentiel de demi-vague ne semble pas affecté par la présence des ions citrates dans la solution ($(E_{1/2,c}) \# (E_{1/2,s}) = -1,931 V$).

- Pour les valeurs intermédiaires de Li_3Cit , les points expérimentaux peuvent être expliqués par l'équation (13), en supposant l'ordre du complexe β égal à 1 et en prenant 10^2 pour valeur de la constante de formation β_1 , soit une valeur compatible avec celle du pK_1 donnée dans la littérature (30) : 1,8 (pour $T = 25^\circ C$ et $\mu = 1,05$).

TABLEAU IV

¹³¹Ba. milieu complexant LiCl + Li₃Cit $\mu = 1$

| Milieu | E _{1/2} corrigé V/E.C.S | Pente mV |
|---|-------------------------------------|-------------|
| LiCl 1M | -1,931 | 28(±3) |
| { LiCl 1M Li ₃ Cit 5.10 ⁻³ M | -1,932 | 33,5 |
| { LiCl 1M Li ₃ Cit 1,5.10 ⁻² M | -1,935 | 29,5 |
| { LiCl 0,7M Li ₃ Cit 5.10 ⁻² M | -1,945 | 31,5 |
| { LiCl 0,4M Li ₃ Cit 0,1M | -1,962 | 27,5 |
| Li ₃ Cit 0,166M | -1,984 | 26,0 |

Pour $\epsilon_{Li_3Cit} = 0,17 M$, la valeur expérimentale de $(E_{1/2,c})$, très négative, indique soit la formation d'un complexe d'ordre plus élevé, soit une variation des coefficients d'activité des ions en solution.

Indépendamment de ce qui précède, nous avons cherché à déterminer, par des expériences complémentaires d'électrophorèse, le signe de la charge du complexe formé. Le schéma de la figure 13 donne le principe de la méthode :

Une bande de papier Watman 3MM (P) est imbibée de la solution support choisie T: ($Li_3Cit + LiCl$; $\mu = 1$) puis suspendue dans une enceinte fermée. Chacune des extrémités de la bande P plonge dans un bac contenant la solution T et l'électrode amenant le courant. Une goutte de la solution radioactive (Ba^{2+} dans T) est déposée sur la bande P parallèlement à sa largeur. Après un temps de l'ordre de 15 mn, sous une tension de 300 volts, le courant étant de l'ordre de 40 mA, le papier P est retiré de l'enceinte, séché et découpé dans sa longueur tous les demi-centimètres.

Nous avons ainsi observé, dans tous les cas, une migration du baryum vers l'électrode positive. Et le déplacement mesuré est d'autant plus important que ϵ_{Li_3Cit} est importante (2,5 cm; 2,75 cm; 3,25 cm et 4,25 cm pour ϵ_{Li_3Cit} égale à $5.10^{-3} M$; $1,5.10^{-2} M$; $5.10^{-2} M$ et $0,17 M$ respectivement).

● Nature du cation de l'électrolyte support

Nous avons vu qu'une diminution de la concentration de l'électrolyte support pouvait accroître considérablement l'étendue du palier de la vague (figure 10). Mais il apparaît que le potentiel E_c , et également E_a , ne peut dépasser une limite imposée par le potentiel de décharge des cations de l'électrolyte support.

Or on sait que (21) des ions de taille plus importante que Li^+ permettent d'augmenter le domaine d'électroactivité en solution. Ce sont notamment les ions tétraméthyl et tétraéthyl-ammonium.

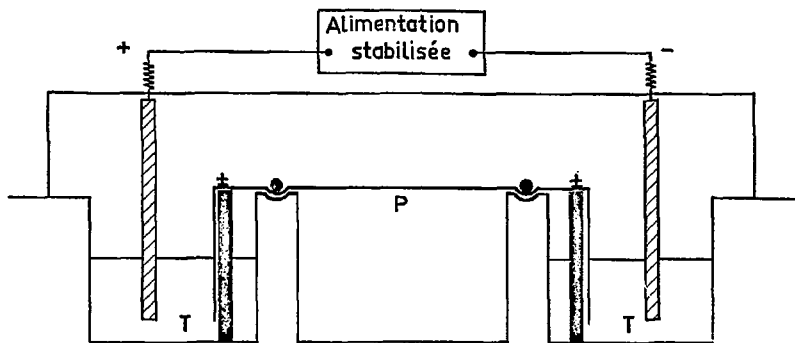


Fig.15. Schémas de principe du dispositif d'électrophorèse.

Nous avons ainsi testé successivement les électrolytes suivants : chlorure de lithium, chlorure (et perchlorate) de tétraméthylammonium et iodure de tétraméthylammonium, en vue de comparer les vagues de baryum obtenues pour chaque cas. Ces sels ont été utilisés à des concentrations 5.10^{-2} et $10^{-2}M$ et à des pH allant de 3,5 à 4,0.

Les résultats obtenus ne permettent pas de dégager un effet bien défini de la nature de l'électrolyte support sur le potentiel de demi-vague. Ce potentiel est trop négatif pour que l'adsorption spécifique des cations ammonium quaternaire puisse provoquer une surtension de réduction, comme il a été observé dans le cas de la réduction de certaines terres rares (21) ; $\Delta E_{1/2}$ oscille entre 5 et 10 mV ; la pente des transformées logarithmiques et le rendement de collection R ne varient pas non plus de façon appréciable. Par contre, un effet important de déplacement est à noter pour les potentiels E_a et E_c .

En effet E_a est plus négatif de 60 mV (pour $5.10^{-2}M$) à 100 mV (pour $10^{-2}M$) et E_c de 30 mV ($5.10^{-2}M$) à plus de 50 mV ($10^{-2}M$) lorsqu'on passe de LiCl à l'un des sels de tétraméthylammonium cités plus haut, quelle que soit la nature de l'anion considéré (Cl^- , ClO_4^- , I^-).

Le potentiel limite de travail se trouve ainsi repoussé à -2,33 volts (pour le milieu iodure de tétraméthylammonium $10^{-2}M$). Toutefois, il faut souligner le fait, qu'au-delà de -2,15 V, une dispersion plus importante des points expérimentaux rendrait plus difficile l'analyse d'une vague apparaissant dans ce domaine de potentiel.

III.2. ETUDE SUR LE RADIUM.

Analyse des polarogrammes effectués dans divers milieux relativement au baryum.

Les radiopolarogrammes de radium ont été relevés en milieu LiCl et $LiClO_4$ de concentration égale à 0,1 et de pH compris entre 3 et 4, en présence de ^{131}Ba utilisé en tant qu'élément de référence. La figure 14 donne un exemple de ces radiopolarogrammes pour $LiClO_4$.

TABLEAU V

| Milieu | Elément | $E_{1/2\text{corr.}}$ (mV) | Pente (mV) |
|-------------------------|---------|----------------------------|------------|
| LiCl 0,1M | Ba | - 1929 | 27,5 |
| LiCl 0,1M | Ba | - 1928 | 31 |
| | Ra | - 1867 | 33,5 |
| LiClO ₄ 0,1M | Ba | - 1932 | 31,5 |
| | Ra | - 1864 | 31,5 |
| LiClO ₄ 0,1M | Ra | - 1870 | 35,5 |

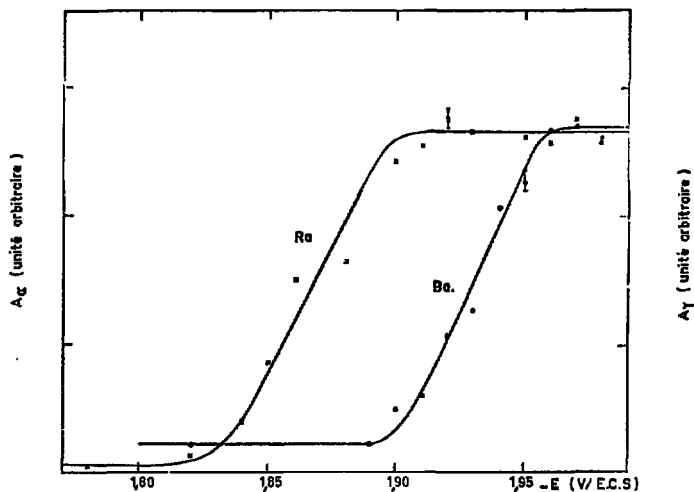


Fig.14. Radiopolarogrammes de ^{131}Ba et de ^{226}Ra en mélange dans LiClO_4 0,1M de $\text{pH} \approx 3,5$.

L'analyse des vagues effectuées à partir des mélanges ²²⁶Ra et ¹³¹Ba a permis d'obtenir les résultats reportés sur le tableau V. Le choix de LiCl comme électrolyte support rend possible les comparaisons avec les résultats déjà acquis dans notre précédente étude. Les valeurs de pentes des transformées logarithmiques reproduites sur le tableau V révèlent ou confirment quelques propriétés du baryum et du radium que nous pouvons énumérer ainsi :

- réversibilité des vagues, quel que soit le milieu support considéré (valeurs des pentes voisines de 30 mV dans tous les cas),
- bonne reproductibilité des valeurs de potentiel $E_{1/2}$, pour LiCl ou LiClO₄ indifféremment,
- détermination, avec une précision de l'ordre de 5 mV, de la valeur de $E_{1/2}$ du radium : -1,867 V pour $\mu = 0,1$; Vérification de celle du baryum pour la même force ionique : -1,930 V (± 3 mV).

Enfin, lorsque nous avons pu le mettre en évidence, l'effet de creux apparaît à des valeurs de potentiels identiques, à 20 mV près, pour les deux éléments Ba et Ra.

Nous détaillerons, dans la discussion (chap.IV) certaines des remarques que nous venons d'exposer.

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous allons tenter d'interpréter les résultats les plus importants que nous ayons obtenus. Il s'agit, en ce qui concerne le baryum, de :

- la variation du potentiel de demi-vague avec la force ionique de la solution,
- l'"effet de creux" apparaissant après le palier de la vague dans un domaine de potentiel caractérisé par les repères E_a et E_c .

Par ailleurs, nous montrerons comment les valeurs des potentiels $E_{1/2}$, que nous avons mesurées pour le baryum et le radium, permettent la détermination précise des énergies d'amalgamation $\Delta_2(M)$ de ces éléments et la mise en évidence d'une variation linéaire de $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$ des éléments $2a$.

IV.1. CONCERNANT LE BARYUM.

IV.1.1. Variation du potentiel de demi-vague avec la force ionique.

La courbe de la figure 12, où $E_{1/2}$ est porté en fonction de $(C_{LiCl})^{1/2}$ ou $\mu^{1/2}$, présente un minimum vers $\mu = 0,65$. Cette courbe pourrait être attribuée à la variation du coefficient d'activité de l'ion Ba^{2+} avec la force ionique, conformément à la relation (12). Toutefois, avant de conclure dans ce sens, nous examinerons :

- a) l'existence de potentiels de jonction liquide au niveau des frittés séparant l'électrode au calomel saturé de l'électrode à goutte de mercure

b) la possibilité d'un effet complexant des ions chlorures.

Car ces deux effets pourraient modifier de façon importante les valeurs expérimentales de potentiel de demi-vague reportées sur la figure 12.

Nous avons évité la formation d'un potentiel de jonction liquide au niveau du fritté du compartiment de l'électrode de référence, en prenant soin de remplir avec la même solution support la cellule et le compartiment, mais l'apparition d'un potentiel ϵ_D au niveau du fritté de l'électrode de référence elle-même (jonction liquide KCl saturé - LiCl) est inévitable. Nous avons donc cherché à estimer ϵ_D en nous basant sur l'équation générale d'HENDERSON(31):

$$(14) \quad \epsilon_D = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\sum_j \frac{u_j}{z_j} \cdot (c_{j,2} - c_{j,1})}{\sum_j u_j \cdot (c_{j,2} - c_{j,1})} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \text{Log} \frac{\sum_j u_j \cdot c_{j,2}}{\sum_j u_j \cdot c_{j,1}}$$

applicable si l'on suppose les mobilités ioniques u_j^* (des ions, indicés j) indépendantes des concentrations c_j , assimilées elles-mêmes aux activités des ions. Les indices 1 et 2 caractérisent, dans notre cas, la solution LiCl ($c_{j,1} = \mu$) et KCl_{sat} ($c_{j,2} \approx 4,7M$).

Les valeurs de ϵ_D calculées d'après l'équation (14) et les valeurs de $E_{1/2}$ obtenues expérimentalement ont été reportées sur le tableau VI. Elles permettent de corriger ($E_{1/2}$)_{rev}, sachant que d'une façon générale .

$$(\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{réf}}) = E = (\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{sol}}) + (\pi_{\text{sol}} - \pi_{\text{réf}}) = (\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{sol}}) + \epsilon_D$$

En appelant π_{Hg} et $\pi_{\text{réf}}$ les potentiels des électrodes de mercure et de référence et π_{sol} celui de la solution.

$$\text{Soit :} \quad (\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{sol}}) = E - \epsilon_D$$

Ce sont les valeurs de $(E_{1/2} - \epsilon_D)$ que nous avons donc utilisées pour tracer la courbe de la figure 15 (trait continu). On notera que les corrections apportées à $E_{1/2}$ sont faibles en valeur absolue, mais peuvent atteindre 200% de l'écart entre les valeurs de $E_{1/2}$.

Cette courbe recoupe la courbe en pointillé représentant la variation avec $\mu^{1/2}$ de $(29,5 \cdot \log \gamma_{\text{Ba}^{2+}})$ calculé d'après la loi de DEBYE et HÜCKEL (équation (6)), supposée applicable

*Les valeurs de u_j sont tirées des valeurs de conductivité limite λ° des ions Cl^- , K^+ et Li^+ soient : 76,3 ; 73,5 et 38,6 ($\text{cm}^2 \text{Cl}^{-1} \text{eq}^{-1}$) données à 25°C par R-BINSON et STOCKES (32).

$$u = \lambda^\circ \lambda / (|z| F^2)$$

TABLEAU VI

| mV | | | | |
|-------------------|-------------------|--------------|--------------------------|-------------------------|
| μ | $(E_{1/2})_{rev}$ | ϵ_D | $(E_{1/2} - \epsilon_D)$ | $29,5 \log Y_{Ba^{2+}}$ |
| 0 | | | -1916 ^a | 0 ^b |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | -1928 | -2 | -1926 | -10 ^b |
| 0,1 | -1931 | -1 | -1930 | -12 ^b |
| 0,5 | -1937 | 0 | -1937 | -19 ^c |
| 1 | -1936 | +2 | -1938 | -18 ^c |
| 2,5 | -1927 | +4 | -1931 | -13 ^c |
| 5 | -1904 | +7 | -1911 | +3 ^c |

^a Valeur extrapolée d'après la loi de DEBYE et HUCKEL

^b Valeur calculée d'après la loi de DEBYE et HUCKEL

^c Valeur estimée d'après la théorie de l'hydratation

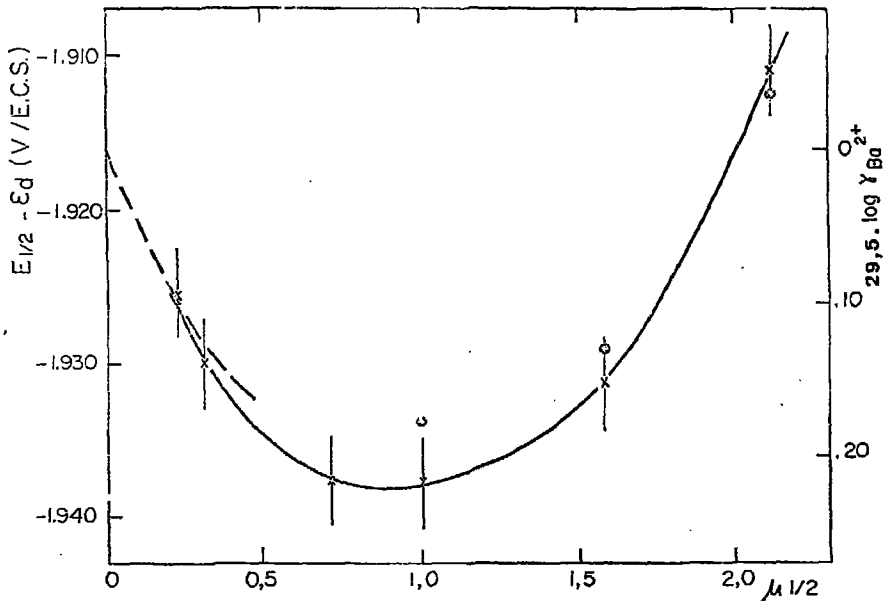


Fig.15. Variation de $(E_{1/2} - E_d)$ avec $\sqrt{\mu}$ (courbe à trait continu) et variation de $29,5 \times \log \gamma_{Ba^{2+}}$ calculée d'après la loi de DEBYE et HUCKEL avec $\sqrt{\mu}$ (courbe en pointillés) (⊙ valeurs de $(29,5 \times \log \gamma_{Ba^{2+}})$ calculées d'après la théorie de l'hydratation).

à notre cas pour les solutions diluées ($\mu > 0,1$). La valeur à dilution infinie du potentiel de demi-vague peut ainsi être obtenue en prenant pour point commun celui correspondant à $\mu = 5 \cdot 10^{-2} M$ et en utilisant l'équation (12). On trouve :

$$E_{1/2}(\mu=0) = e' = -1,916 \text{ V/E.C.S.}$$

La signification de cette valeur est importante puisqu'elle caractérise l'ion Ba^{2+} étudié, indépendamment du milieu support choisi, en supposant nulle, néanmoins, l'action des Cl^- sur les valeurs de $(E_{1/2})_{rev}$.

Examinons ce qu'il en est de ce point.

Le chlorure de baryum est généralement considéré comme un électrolyte fort en solution aqueuse. Effectivement, RIGUELLATO et DAVIES (33) ont montré, en se basant sur des valeurs de conductivité, que $BaCl_2$ se dissocie complètement en solution diluée ($\mu < 0,5$). A partir de ces valeurs, MAC DOUGALL et DAVIES (34) ont estimé la constante K de dissociation à 1,35. ROBINSON (35), de son côté, a montré par des mesures de tension de vapeur de solutions isopièstiques, qu'il en était bien ainsi.

Ces auteurs n'ont donc pas mis en évidence, du moins en quantité appréciable, l'existence d'association ionique telle que $BaCl^+$. La comparaison des vagues de baryum que nous avons obtenues en milieu $LiCl$ et $LiClO_4$ 0,1M confirme ce point de vue pour $\mu = 0,1$ (valeurs de $E_{1/2}$ identiques pour les deux anions considérés) et à fortiori pour les solutions plus diluées. Ainsi l'hypothèse avancée ci-dessus est justifiée pour $\mu < 0,5$.

Toutefois, pour les fortes concentrations d'ions Cl^- , la formation d'associations ne peut être tout à fait exclue, en raison, comme le font remarquer HARNED et OWEN (36), de la faible distance d'approche entre Ba^{2+} et Cl^- dans $BaCl_2$ (4Å). Pour évaluer son importance, nous avons cherché à estimer par le calcul $\log \gamma_{Ba^{2+}}$ pour les valeurs élevées de la force ionique ($\mu > 0,5$). Il devient alors nécessaire de prendre en considération, outre les interactions ion-ion dont rend compte la théorie de DEBYE et HUCKEL, les interactions ion-solvant. La théorie la plus simple consiste à tenir compte de l'hydratation des ions de la solution et à ajouter à l'expression de DEBYE et HUCKEL (ou équation 6) les deux termes correctifs suivants : $[-h \log a_w] + [-\log(1-0,018 (h-1) m)]$ dans lesquels a_w est l'activité de l'eau et h le nombre d'hydratation de l'électrolyte support de molarité m.

Nous avons pris pour valeur de h celle relative à LiCl donnée par ROBINSON et STOKES (32), soit 7,1, et pour valeurs de ρ_{Ba} celles rapportées par BOCKRIS et REDDY (37) et obtenues dans des solutions de NaCl de concentration variable. Nous avons ainsi pu estimer les valeurs de $\log \gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ pour $\mu = 1 ; 2,5$ et 5 , soient $-0,60 ; -0,44$ et $+0,12$ respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs déduites de la variation de $E_{1/2}$ avec $\mu^{1/2}$ soient $-0,74 ; -0,52$ et $+0,17$.

Si donc on suppose que l'accord entre la théorie et l'expérience, excellent dans le cas du coefficient d'activité moyen de NaCl, l'est également dans le cas considéré ici de $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$, on est amené à constater que les ions Cl^- sont sans effet apparent sur les ions Ba^{2+} pour les fortes concentrations considérées, ce qui confirme la non complexation des ions Ba^{2+} par les ions Cl^- présents dans la solution à des concentrations aussi importantes que 5M.

IV.1.2. "Effet de creux".

Différentes études radiopolarographiques antérieures ont mis en évidence l'apparition d'un "creux" des courbes activité - potentiel lorsque $E < -2,00$ V ; Cet effet a aussi été observé dans le cas de Ac (4), Am, Cm, Cf (6), différentes terres rares (38) et du manganèse (39) ; La perte de radioactivité des prélèvements de mercure intervient très nettement après le palier de la vague de réduction et à des potentiels d'autant plus négatifs que la solution support est plus diluée alors que ce minimum est sensiblement indépendant du pH pour $2,8 < \text{pH} < 4,2$. Ce que nous vérifions avec nos expériences sur le baryum.

On constate par ailleurs que ce phénomène est en étroite liaison avec une augmentation du courant anode-cathode. Cela met donc en cause le rôle de l'électrolyte support.

Les variations linéaires des potentiels E_a et E_c avec $\log C_{\text{LiCl}}$ montrent d'ailleurs (Figures 10 et 11) l'importance de la concentration de cet électrolyte support dans l'effet de creux. Différentes hypothèses doivent être envisagées pour tenter de l'expliquer.

Si une amalgamation des ions Li^+ se produit dès l'apparition du courant, alors l'état de surface de la goutte de mercure est modifié et cela peut soit perturber directement la réduction des ions Ba^{2+} , soit catalyser la décharge des ions H^+ et gêner ainsi l'amalgamation du baryum. Alors $E_{1/2}$ correspondrait à la surtension cathodique de l'hydrogène.

Cette interprétation de l'effet de creux ne nous a pas semblé convenir pour $E \cdot E_a$, car :

- a) l'effet de creux n'est pas spécifique aux ions Li^+ ; il a été observé pour les milieux tétraalkylammonium.
- b) la décharge des ions H_{aq}^+ apparaît vers $-1,5V/E.C.S.$, comme en témoigne une augmentation de l'intensité du courant et la formation de bulles d'hydrogène, et atteint, par ailleurs, un maximum pour $E > E_a$. Nous ne pensons donc pas que l'augmentation du courant, pour $E < E_a$, soit due aux ions H^+ .

La deuxième hypothèse consiste à supposer qu'un effet d'écran dû aux cations de l'électrolyte support a lieu avant leur décharge, dans un domaine de potentiel caractérisé par les deux repères E_a et E_c .

Une anomalie des vagues cathodiques (baisse du courant de diffusion avec une diminution du potentiel cathodique) a déjà été remarquée par KRYUKOVA dans le cas de la réduction des ions persulfates $S_2 O_8^{2-}$ (40), puis par FRUMKIN (41) pour d'autres anions et d'autres électrodes à amalgame. Dans ces cas, il s'agit d'anions et le domaine de potentiel des anomalies est assez éloigné de celui de la décharge des cations de l'électrolyte support. De plus, le retour de i à la valeur i_d a lieu après passage par un minimum et l'effet de creux diminue lorsqu'on augmente le pourcentage d'électrolyte support.

Ces phénomènes sont contraires à nos observations car pour ce qui nous concerne, la profondeur du creux croît avec φ_{LiCl} . Néanmoins, nous avons retenu, en partie, l'explication que FRUMKIN et FLORIANOVICH ont donnée de l'apparition du minimum (42).

Celle-ci fait intervenir la formation d'un potentiel négatif ζ apparaissant à des valeurs de potentiel E plus négatives que le potentiel correspondant au zéro électrocapillaire, défini par une densité de charge nulle à la surface du mercure. Pour comprendre l'apparition de ce potentiel ζ , il est nécessaire de considérer la partie ionique de la couche double formée au voisinage immédiat de l'électrode comme composée de deux parties (modèle de STERN) :

- une "couche d'HELMHOLTZ" au contact de l'électrode, de densité de

charge $+\sigma_1$; son épaisseur est δ , δ étant la distance de moindre approche (quelques Å) des ions.

- une "couche diffuse" qui lui fait suite, d'épaisseur sensiblement plus grande, de densité de charge $+\sigma_2$ (voir schéma de la figure 16).

Le potentiel ζ est la valeur du potentiel électrostatique à la distance δ . Il est défini en écrivant que la couche d'HELMHOLTZ est assimilable à un condensateur dont les plaques portent les densités de charge $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Alors :

$$(15) \quad \sigma = \frac{e^2}{4\pi\delta} (E - \zeta)$$

Les expressions générales de σ_1 et σ_2 , rapportées dans l'ouvrage de KORTUM et BOKRIS (43), sont, dans le cas d'un électrolyte univalent symétrique tel que LiCl, si l'adsorption spécifique des ions sur le mercure peut être négligée :

$$(16) \quad \sigma_1 = \mathcal{C}.F. [\exp(-e\zeta/kT) - \exp(e\zeta/kT)]$$

$$(17) \quad \sigma_2 = -\left[\mathcal{C} \frac{eRT}{2\pi} \cdot \exp(-e\zeta/kT)\right]^{1/2}$$

e étant la charge de l'électron.

Les expressions (15), (16) et (17) permettent de relier le potentiel ζ , donc σ , à la concentration \mathcal{C} de l'électrolyte support.

Pour ce qui concerne les vagues de réduction d'anions tels que $S_2O_8^{2-}$, l'apparition du potentiel négatif ζ se traduit par une diminution de la concentration c_j^i de ces anions à l'intérieur de la couche diffuse par rapport à la concentration c_j au sein de la solution :

$$c_j^i = c_j \exp\left(-\frac{z_j F}{RT} \zeta\right)$$

En conséquence, le courant de diffusion cathodique i , proportionnel à c_j^i , diminue et cela d'autant plus que la concentration d'électrolyte support \mathcal{C} est faible.

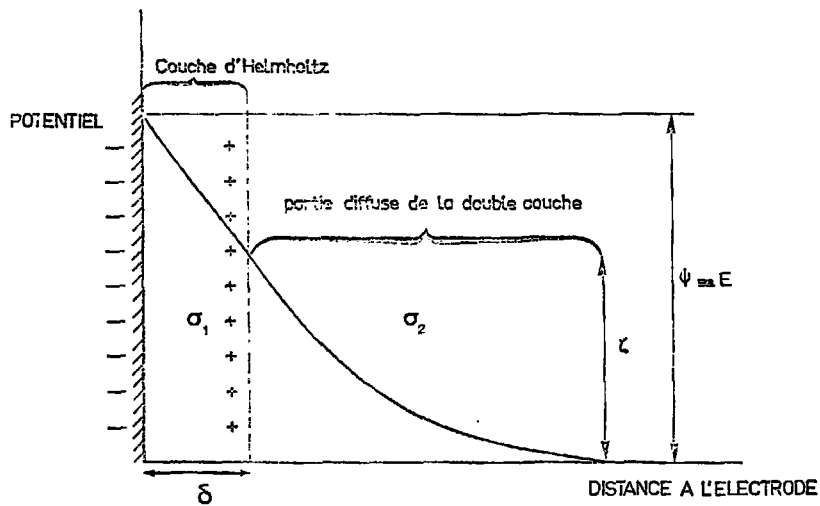


Fig.16. Schéma de la double couche électrique selon le modèle de STERN.

Pour ce qui concerne les vagues de baryum, l'effet de creux apparaît à un potentiel (E_a) très éloigné du zéro électrocapillaire qui est voisin de -0,5 V/E.C.S. En conséquence $|E| \gg |\zeta|$ et $[\exp(-e\zeta/kT)] \gg 1$. Il s'ensuit :

$$\frac{e^1 E}{4\pi\delta} = \sigma = [C.F. \exp(-e\zeta/kT)] - \left[\frac{RT}{2\pi} \cdot C \exp(-e\zeta/kT) \right]^{1/2}$$

La solution de cette équation donne une valeur réelle de ζ telle que :

$$(18) \quad \zeta = \frac{RT}{F} \text{Log } \mathcal{C} + \text{const.}$$

$$\text{Soit (19) } \quad \sigma = \frac{E^1}{4\pi\delta} \left(E - \frac{RT}{F} \text{Log } \mathcal{C} \right) + \text{const.}$$

Pour tester le modèle envisagé, il faut vérifier que l'expression (19) est applicable pour nos conditions expérimentales ($E_a < E < E_c$; $5 \cdot 10^{-2} < \mathcal{C} < 5M$). Et pour cela, on peut utiliser la relation entre σ et $\delta\gamma/\delta E$ dont la valeur peut être obtenue par le tracé des courbes électrocapillaires ($\tau = f(E)$).

On sait, en effet, que pour un potentiel donné E :

$$\left| \frac{\delta\gamma}{\delta E} \right| = |\sigma| = \frac{mg}{2\pi r_c} \left| \frac{\delta\tau}{\delta E} \right| ; \text{ De plus } C_d = \left| \frac{\delta\sigma}{\delta E} \right|$$

avec γ : tension superficielle du mercure ($N \cdot cm^{-1}$)

τ : temps de chute d'une goutte (s)

m : débit de mercure ($Kg \cdot s^{-1}$)

g : accélération de la pesanteur ($981 \text{ cm} \cdot s^{-2}$)

r_c : diamètre interne du capillaire ($\approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$)

C_d : capacité différentielle en $\mu F \text{ cm}^{-2}$

Nous avons déterminé graphiquement $\frac{\delta\tau}{\delta E}$ pour $E = -1,750, -1,900, -2,000$ et $-2,100 \text{ V}$ et pour les valeurs de μ étudiées. Puis nous avons calculé σ dont les valeurs (Tableau VII) ont été reportées en fonction de E (à μ constant) sur la figure 17 et en fonction de $\log \mathcal{C}_{LiCl}$ (pour $E = -1,9 \text{ V}$ et $-2,0 \text{ V}$) sur la figure 18.

Les courbes de la figure 17 obtenues respectivement pour $\mu = 0,1$ et $\mu = 1$ permettent une comparaison entre nos valeurs de σ et de C_d et celles publiées (pour des conditions similaires) dans la littérature (44).

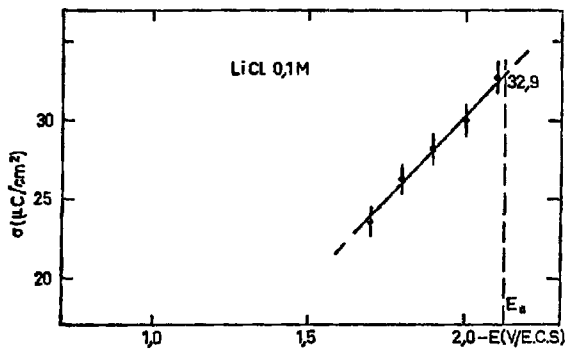
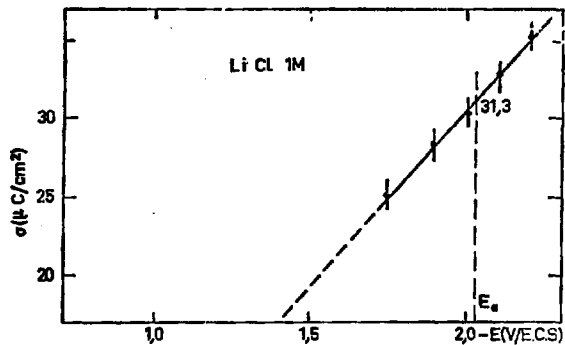


Fig.17. Variations de la densité de charge superficielle σ avec E , stables pour $\mu = 0,1$ et $\mu = 1$.

TABLEAU VII

=====

Calcul de σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

| ϕ_{LiCl} (M) \diagdown E(V/E.C.S.) | -1,750 | -1,900 | -2,000 | -2,100 | E_a |
|--|--------|--------|--------|--------|-----------|
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 27,1 | 26,0 | 29,8 | 33,0 | ~ 34 |
| 0,1 | - | 28,2 | 30,0 | 32,7 | 32,9 |
| 0,5 | 24,4 | 27,4 | 29,7 | 32,7 | 31,5 |
| 1 | 25,2 | 28,2 | 30,4 | 32,7 | 31,3 |
| 2,5 | 26,3 | 29,1 | 31,8 | 34,8 | 31,7 |
| 5 | 25,0 | 29,6 | 33,9 | 38,1 | 32,2 |

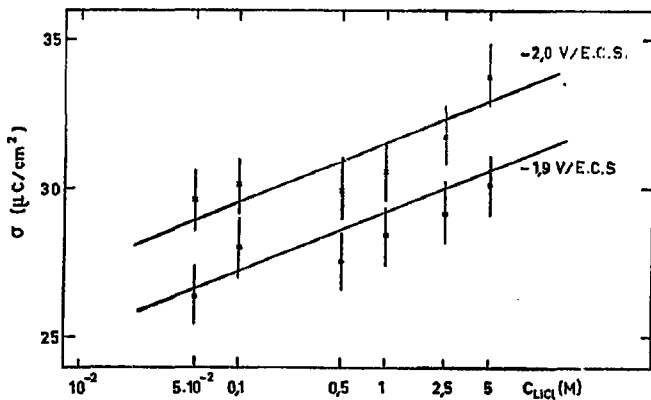


Fig. 18. Variation de σ avec $\log C$, établies pour $E = -1,900 \text{ V}$ et $E = -2,000 \text{ V/E.C.S.}$ (graphe semi-logarithmique).

Un écart de $3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur $23 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre nos valeurs de σ ($E = -1,8 \text{ V}$) et celles rapportées par BARD (44) peut être dû à une surestimation de la valeur exacte de r_c , valeur qui n'est donnée d'après le constructeur qu'entre 2 et $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Mais l'accord est excellent en ce qui concerne les valeurs de C_d ($E = -2,0 \text{ V}$) = $22,0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et $22,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour $\mu = 0,1$ et $\mu = 1$ respectivement, à comparer avec les valeurs de $22,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ et $(22,4 \pm 0,2) \mu\text{F}/\text{cm}^2$ déjà publiées (45).

Nous remarquons que σ varie linéairement avec E (droites de la figure 17) et avec $\log C_{\text{LiCl}}$ (figure 18). De ces observations, nous déduisons que l'équation (19) paraît adaptée à l'évaluation de σ et que le modèle envisagé (STERN) semble correct.

Ainsi, une augmentation de la concentration C de l'électrolyte support diminue la valeur du potentiel négatif ζ et accroît celle de σ . Cela s'accompagne d'une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse (σ_1 et δ) et d'une augmentation du gradient de potentiel dans la couche d'HELMHOLTZ ($E-\zeta$).

Le flux d'ions Ba^{2+} , ϕ_i , qui se dirige vers l'électrode pour y être réduit, animé d'une certaine vitesse de diffusion V_d sous l'effet de la force F_d de diffusion, née du gradient de concentration existant autour de la goutte de mercure, subirait, quand E devient plus négatif que E_a , une répulsion électrostatique de la part de l'écran $+\sigma$, d'autant plus forte que C_{LiCl} est grande. La force électrostatique F_e est proportionnelle à σ et à la charge de l'ion Ba^{2+} . On peut, dès lors, considérer que la perte de radioactivité des prélèvements de mercure, ΔA , observée pour $E < E_a$, est liée à la perte de flux d'ions Ba^{2+} , $\Delta\phi_i$, du fait de l'existence d'une force F_e non négligeable vis à vis de F_d . En conséquence, il y aurait proportionnalité entre ΔA et $\Delta\phi_i$, soit entre ΔA et F_e , ou encore ΔA et σ .

Il vient :

$$\Delta A = 2 e \cdot k_i \left[\frac{C_i}{4\pi\delta} \left(E - \frac{RT}{F} \log \mu \right) + \text{const.} \right]$$

k_i étant une caractéristique de l'ion diffusant liée à sa mobilité u_i et à sa concentration C_i .

Ou plus simplement :

$$(20) \quad \Delta A = a (E - b \cdot \log \mu) + c$$

Nous avons évalué graphiquement $\sigma(E = E_a)$ pour différentes valeurs de μ , allant de $5 \cdot 10^{-2}$ à $5M$, à une valeur constante : $32,3 \pm 1$ (compte tenu des erreurs expérimentales). Ce résultat, valable pour un large domaine de concentration de l'électrolyte support (voir tableau VII), associé à l'équation (20), permettrait d'expliquer la variation linéaire de E_a avec \log_{LiCl} apparaissant sur la figure 10.

IV.2. CONCERNANT LE RADIUM.

Estimation de $E_{1/2, rev}$ et de D .

Nous avons déterminé (§ III.2) une valeur du potentiel de demi-vague du radium pour le milieu $LiCl$ ou $LiClO_4$ $0,1M$ soit $-1,867$ V/E.C.S. Il nous a paru intéressant d'extrapoler cette valeur à dilution infinie, comme nous l'avons fait pour le baryum. Cela est possible si nous supposons pour les solutions diluées l'effet de la force ionique sur le coefficient d'activité thermodynamique de Ra^{2+} identique à celui sur $\gamma_{Ba^{2+}}$.

$$\text{Alors :} \quad E_{1/2}(\mu=0) - E_{1/2}(\mu=0,1) = +15 \text{ mV}$$

$$\text{et} \quad E_{1/2}(Ra) = -1,852 \text{ V/E.C.S. pour } \mu=0.$$

Nous avons, par ailleurs, comparé les valeurs expérimentales des rapports (A_d/A_s) du baryum et du radium relatives à une même expérience. Les valeurs obtenues sont très voisines, aux erreurs d'expérience près, mais légèrement inférieures dans le cas du radium. On en déduit une estimation du coefficient de diffusion du radium comparativement à celui du baryum :

$$D^{1/2}(Ra) \sim 0,93 \cdot D^{1/2}(Ba)$$

Soit, si l'on adopte la valeur de $D^0(Ba) = 8,496 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (§ III.1.2) pour la dilution infinie, on aurait $D^0(Ra) \sim 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.3. CONCERNANT LES DEUX ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS.

IV.3.1. Mécanisme et cinétique de réduction.

Les différents paramètres (pH, nature et concentration de l'électrolyte support) que nous avons fait varier ne paraissent pas influencer la vitesse de la réaction de réduction à l'état métallique des deux éléments bivalents étudiés Ba et Pb. Les vagues 2+0 de ces éléments sont, en effet, apparues réversibles (pentes des transformées logarithmiques toujours voisines de 30 mV aux erreurs d'expérience près) quel que soit le milieu envisagé, et notamment en milieu complexant (citrate de lithium). La détermination des potentiels de demi-vague réversibles, avec une bonne précision, en a été facilitée.

IV.3.2. Extension du domaine d'électroactivité.

Nous nous sommes intéressés à deux paramètres dont l'influence sur le potentiel d'apparition de l'effet de creux est déterminante. Il s'agit :

- 1) de la concentration de l'électrolyte support
- 2) de la nature, ou plus exactement du potentiel de décharge, du cation de l'électrolyte support.

Pour ce qui concerne le premier paramètre, nous avons montré que la réaction de réduction de l'ion Ba^{2+} étudié n'est plus contrôlée essentiellement par la diffusion lorsque le potentiel cathodique E devient plus négatif qu'une certaine valeur E_d . Cette dernière varie selon une loi logarithmique avec μ_{LiCl} ou μ . Sur la figure 19, nous avons reporté, en fonction du $\log \mu_{LiCl}$, l'étendue du palier de la vague (en millivolts) soit le domaine de potentiel pour lequel $A = A_d$. Une droite est obtenue qui montre clairement que plus la concentration d'électrolyte support est faible, plus le domaine d'électroactivité en solution est large.

Pour ce qui concerne le deuxième paramètre, nous avons observé, à la suite de CAUDE, LELIEVRE et ROSSET (21), que les ions tétraalkylammonium, dont le potentiel de décharge est plus négatif que celui de Li^+ , permettent également d'élargir ΔE . Nous avons ainsi pu repousser le potentiel limite de travail à $-2,33$ V (milieu $Et_4NI \cdot 10^{-2}M$) mais de nouvelles difficultés de na-

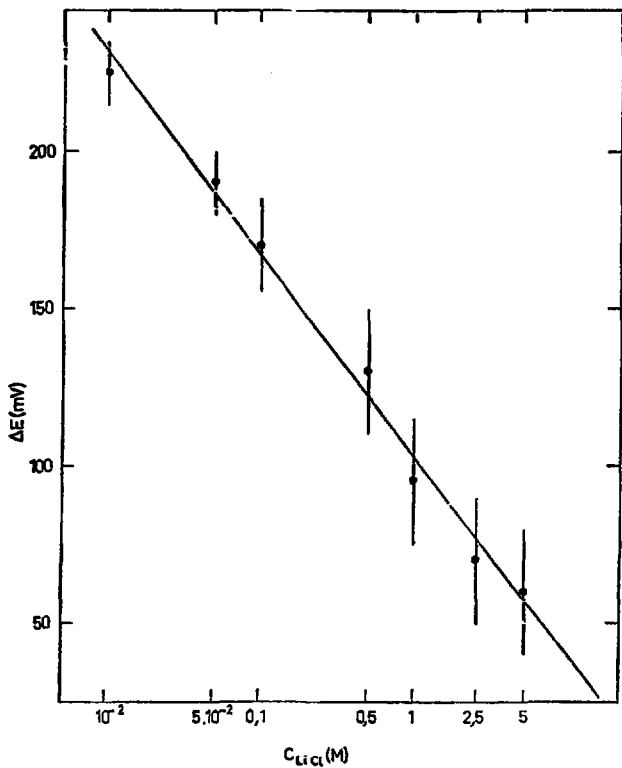


Fig. 19. Variation de la largeur du domaine de potentiel ΔE pour lequel on observe un palier de vague ($A=A_d$) du baryum avec $\log C$ (graphe semi-logarithmique).

ture expérimentale (faibles valeurs de τ) apparaissant qui se traduisent par une moins bonne reproductibilité des points expérimentaux.

IV.3.3. Variation de l'énergie d'amalgamation $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$.

L'énergie d'amalgamation $\Delta_n(M)$ d'un élément M (n -valent) est déduite (29) de la relation :

$$(21) \quad \Delta_n(M) = (E_{1/2})_{\text{rev}} [M(n-o)] - E^\circ [M(n-o)]$$

faisant intervenir le potentiel réversible $E_{1/2}$ mesuré par polarographie et le potentiel standard $E^\circ(M)$ du couple M^{n+}/M^o . Lorsque ce dernier n'est pas connu, la valeur de $\Delta_2(M)$ peut être estimée par corrélation avec d'autres éléments n -valents d'une même série.

Pour la série des éléments bivalents, NUGENT (14), puis SANHOUN (7), ont observé une variation monotone de $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique des alcalino-terreux. De même, il existe une variation également monotone de l'énergie d'amalgamation avec le numéro atomique pour les ions trivalents des lanthanides (38).

Nous avons réexaminé la variation de $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$ des éléments Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Eu et Yb, en retenant les valeurs de $E_{1/2}$ les plus récentes pour les milieux LiCl ou LiClO₄ 0,1 M. On a inclus dans la série des éléments alcalino-terreux les deux seuls éléments 4f qui présentent un caractère bivalent à l'état métallique : Eu et Yb.

Nous avons utilisé pour valeurs de potentiel de demi-vague de Ba et Ra, celles convenant au milieu choisi (chapitre III). Nous avons relevé pour Ca et Sr, les valeurs de KOLTHOFF et ZLOTOWSKI (13), obtenues pour le milieu Et₄Nl après les avoir ajustées pour le milieu LiCl 0,1 M en prenant Ba comme référence : $\Delta E = E_{1/2}(\text{Et}_4\text{NI}) - E_{1/2}(\text{LiCl } 0,1 \text{ M}) = 9 \text{ mV}$. Dans le cas de Mg, la valeur de $E_{1/2}$ est celle donnée par HEYROVSKY et KUTA (29). Enfin, nous avons repris les valeurs de potentiel de demi-vague de Eu et Yb obtenues en 1970 par DAVID et DAUTET (38).

Les valeurs de potentiels standard $E^\circ(2-0)$ de Eu et Yb ont été calculées à partir de celles des potentiels 3-0 (46) et de celles des potentiels relatifs aux couples 3-2 publiées récemment par L.R.MORSS (47). Dans le cas des éléments alcalino-terreux, les valeurs de $E^\circ(2-0)$ sont déduites des tables N.B.S. (48). En ce qui concerne Mg, la valeur de $E^\circ(2-0)$ est celle donnée par CONWAY (20).

Les valeurs du rayon métallique bivalent des éléments alcalino-terreux et des terres rares considérées sont celles rapportées par ZACHARIASEN (49), excepté pour le magnésium pour lequel nous avons retenu la valeur donnée par GOLDSCHMIDT (50). Pour cet élément en effet, ZACHARIASEN ne donne pas de valeur de $R(M)$.

La figure 20 montre que la variation de $\Delta_2(M)$ en fonction de $R(M)$ est linéaire dans le cas des éléments 2a et que les points relatifs à Eu et Yb se trouvent décalés de 150 mV par rapport à cette droite. Il conviendrait donc de tenir compte de ces résultats pour chercher à estimer l'énergie d'amalgamation d'un élément bivalent 5f tel que le fermium ou le nobélium. Ce qui n'a pu être fait jusqu'à présent que par corrélation avec les éléments considérés ici, pris dans leur ensemble (7). Nous avons donc, par nos valeurs de $E_{1/2}$ de Ba et Ra déterminées à plus ou moins (3-5) millivolts près, précisé les valeurs de Δ_2 relatives aux alcalino-terreux et mis ainsi en évidence une variation linéaire de $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$ pour la série 2a.

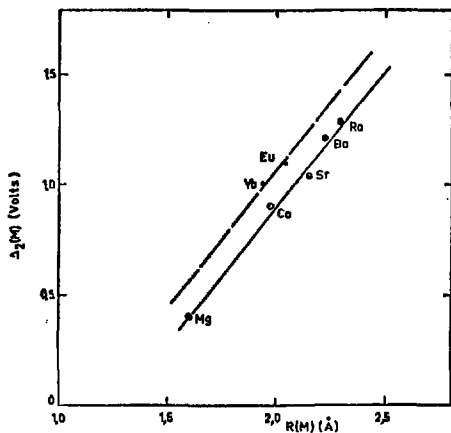


Fig. 20. Variation de l'énergie d'amalgamation $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$ des éléments : Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Eu et Yb.

CONCLUSION

La réversibilité, quel que soit le milieu support considéré, des vagues de réduction $2 \rightarrow 0$ du baryum et du radium -jointe à des conditions expérimentales particulièrement favorables- a été mise à profit pour évaluer l'influence de divers paramètres sur les caractéristiques des vagues étudiées.

Une variation importante du potentiel de demi-vague $E_{1/2_{r\text{év}}}$ du baryum avec la racine carrée de la force ionique a été observée. Elle a été expliquée par la variation du logarithme du coefficient d'activité individuel de l'ion Ba^{2+} , par ailleurs calculé d'après la théorie de DEBYE et HUCKEL, pour les plus faibles valeurs de μ , et d'après la théorie de l'hydratation pour les valeurs de μ élevées. Une estimation de $E_{1/2}$ à $\mu=0$, obtenue par extrapolation, donne pour le baryum la valeur de $-1,916$ V/E.C.S et pour le radium celle de $-1,852$ V/E.C.S. Ces valeurs ont une signification intéressante car elles doivent être indépendantes du milieu considéré.

Une interprétation de l'"effet de creux" se manifestant pour $E \leq 2,00$ V/E.C.S a été tentée. Cet effet a d'abord été caractérisé par deux repères : E_a (potentiel d'amorce de la chute du palier de la vague) et E_c (potentiel correspondant au minimum) dont on a mis en évidence une variation linéaire avec le logarithme de la concentration de l'électrolyte support, LiCl en l'occurrence. L'hypothèse avancée consiste à supposer la formation, pour $E_a \gg E_c$, d'un écran de densité de charge $+\sigma$ dû à un effet condensateur au niveau de la cathode. L'utilisation des équations de base de la théorie de STERN (dont on a retenu le modèle de la double couche formée au voisinage immédiat de l'électrode de mercure) simplifiées pour les conditions expérimentales considérées, permet de définir σ comme une fonction de E et de $\log c_{\text{LiCl}}$. Cela a été vérifié expérimentalement à partir du tracé des courbes électrocapillaires ($\tau=f(E)$) ; en effet $\left| \frac{d\tau}{dE} \right|$ permet d'atteindre σ pour une valeur de E donnée. Lorsque E a pour valeur E_a , σ prend la valeur constante de $(32,3 \pm 1)$, quelle que soit la concentration d'électrolyte support considérée, entre $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et 5 M .

Ainsi le flux d'ions Ba^{2+} diffusant vers l'électrode de mercure subit une répulsion électrostatique notable de la part de l'écran σ .

Deux paramètres ont, en fait, une influence déterminante sur la valeur de E_a et, en conséquence, sur la largeur du domaine de potentiel ΔE pour lequel on observe un palier de la vague : la concentration et la nature du cation de l'électrolyte support. Ainsi les ions tétraéthylammonium, dont le potentiel de décharge est beaucoup plus négatif que celui des ions Li^+ , faiblement concentrés ($10^{-2}M$), repousse le potentiel limite de travail à des valeurs plus négatives que $-2,33$ V/E.C.S.

Les valeurs de potentiel $E_{1/2}$ de Ba et de Ra, obtenues avec une bonne précision en milieu $LiCl$ ou $LiClO_4$ $0,1M$, ont été utilisées pour estimer l'énergie d'amalgamation $\Delta_2(M)$ de ces éléments. Une variation linéaire de $\Delta_2(M)$ avec le rayon métallique $R(M)$ des éléments 2a a été obtenue. Elle confirme les variations de même type observées avec les lanthanides.

RÉFÉRENCES

- (1) F.DAVID et G.BOUISSIÈRES, Rapport interne IRPO 67 C (1967) 02.
Inorg. Nucl. Chem. Letters 4 (1968) 153.
- (2) J.MALY and B.B.CUNNINGHAM, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3 (1967) 445.
- (3) J.MALY, T.SIKKELAND, R.SILVA and A.GHIORSO, Science 160 (1968) 1114.
- (4) F. DAVID, C.R. Acad. Sci. Paris 271 (1970) 440.
- (5) M.DUFLO-PLISSONNIER et K.SAMHOUN, Radiochem. Radioanal. Lett. 12
(1972) 131.
- (6) F.DAVID, Radiochem. Radioanal. Letters 5 (1970) 279.
- (7) K.SAMHOUN et F.DAVID, "Transplutonium Elements", Eds. N.Muller et
R.Linder, North Holland Publ. Co. Amsterdam (1976) 297.
- (8) K.SAMHOUN et F.DAVID, J. Inorg. Nucl. Chem., article sous presse.
- (9) F.DAVID, K.SAMHOUN, E.K.HULET, P.A.BAISDEN, R.DOUGHAN, J.H.LANDRUM,
R.W.LOUGHEED, J.F.WILD and G.D.O'KELLEY, "Chimie du Mendéliévium : non
conservation d'un état monovalent".
- (10) F.DAVID, K.SAMHOUN et R.GUILLAUMONT, Rev. Chim. Min. 14 (1977) 199.
- (11) F.DAVID et M.HUSSONNOIS, Radiochem. Radioanal. Lett. 11 (1972) 1.
- (12) K.SAMHOUN, F.DAVID, R.L.HAHN, G.D.O'KELLEY, J.R.TARRANT and D.E.HOBART,
"Electrochemical Study of Mendelevium in Aqueous Solution : No Evidence
for Monovalent Ions".
- (13) I.ZLOTOWSKI et I.M.KOLTHOFF, *ibid.*, 66 (1944) 1431.
- (14) NUGENT, J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 1767.
- (15) J.HEYFOVSKY et S.BEREZICKY, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1 (1929) 19.
- (16) I.M.KOLTHOFF and H.P.GREGOR, Anal. Chem. 20 (1948) 541.
- (17) D.L.LOVE, Anal. Chem. Acta 18 (1958) 72.

- (18) I.M.KOLTHOFF and J.J.LINGANE, "Polarography", Vol.1, 2nd Edition Interscience New York, London, (1952) 211.
- (19) J.J.LINGANE, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2099.
- (20) B.E.CONWAY, "Electrochemical Data", Elsevier, Amsterdam (1952).
- (21) M.CAUDE, D.LELIEVRE et R.ROSSET, Bull. Soc. Chim. 12 (1970) 4554.
- (22) P.TURCQ, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1970).
- (23) P.ROGELET, G.THIRIET et F.DAVID, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 61 (1975) 125.
- (24) K.SAMHOUN, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1976).
- (25) F.RUELLE, Thèse 3ème Cycle, Orsay (1967).
- (26) J.EL HELOU, Thèse 3ème Cycle, Paris (1977) p.39.
- (27) F.H.SPEEDING, P.E.PORTER and J.H.WRIGHT, J. Am. Chem.Soc. 74 (1952) 2055.
- (28) K.SAMHOUN et F.DAVID, Communication personnelle.
- (29) J.HEYROVSKY et J.KÜTA, "Principle of Polarography", Acad. Press. New York London (1966).
- (30) Stability Constants, The Chemical Society London, 17 (1964) 478.
- (31) E.J.VETTER, "Electrochemical Kinetics", Acad. Press New York London (1967).
- (32) R.A.ROBINSON and R.H.STOKES, "Electrolyte solutions", 2nd Edition (revised), London, Butterworths (1965).
- (33) E.C.RIGHELLATO and C.W.DAVIES, Trans. Faraday Soc., 26 (1930) 592.
- (34) C.MACDOUGALL and C.W.DAVIES, J. Chem. Soc. (1935) 1416.
- (35) R.A.ROBINSON, Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 735.
- (36) HARNED and OWEN, Reinhold Publ. New York (1950) 422.
- (37) J.O'M.BOCKRIS, A.K.N.REDDY, "Modern Electrochemistry", Plenum/Rosetta Edition (1973) vol.1.
- (38) F.DAVID et D.DAUTET, Comptes rendus du 9ème congrès des terres rares, Blaksburg, octobre 1971.

- (39) P.ROGELET et F.DAVID, J. Electroanal. Chem. 61 (1975) 131.
- (40) T.KRYUKOVA, Dokl. Akad. Nauk USSR, 65 (1949) 517.
- (41) A.FRUMKIN, Vestnik Mosk. Gos. Univ. 9 (1952) 37.
- (42) A.FRUMKIN and G.FLORIANOVICH, Dokl. Akad. Nauk USSR 80 (1951) 907.
- (43) G.KORTUM and J.O'M.BOCKRIS, "Textbook of Electrochemistry", Elsevier Publ. Comp. (1951) T.2.
- (44) A.J.HARD, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.1, New York (1973) 458.
- (45) B.TIMMER, M.SLUYTERS-REHBACK, J.H.SLUYTERS, J. Electroanal. Chem. 24 (1970) 287.
- (46) R.GUILLAUMONT et F.DAVID, Radiochem. Radioanal. Lett. 17 (1974) 25.
- (47) L.R.MORSS, Chemical Reviews, 76 (1976) 827.
- (48) Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note 270, 6 (Nov. 1971).
- (49) W.H.ZACHARIASEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 3487.
- (50) V.GOLDSCHMIDT, Trans Faraday Soc. 25 (1929) 293 ; Crystallochemistry (Russian translation). ONTI, Leningrad (1937).