

Sels et oxydes fondus

Paul Claes* professeur à l'UCL

Summary : *Molten salts and fused oxides*

The ways of analysing solution chemistry in molecular solvents are extended to ionic liquids at high temperatures. The basic principles of oxidoreduction reactions may be applied to high temperature systems without any change. The concepts of ionotropy and of solvoacidity may be extended to ionic solvents if the autodissociation of the polyatomic ion of the melt is considered in place of that of the molecular solvent. Because of the high viscosity of molten oxides, the kinetics of the diffusion of gaseous reactants has to be taken into account.

Mots clés : *Sels fondus, oxydes fondus, acidobasicité, oxydoréduction, chimie des solutions.*

Key-words : *Molten salts, fused oxides, acidobasicity, oxidoreduction, solution chemistry.*

De nombreuses opérations de la chimie ne peuvent être menées en solution aqueuse ou dans les solvants moléculaires habituels en raison soit des températures qu'elles exigent, soit des conditions extrêmes d'oxydoréduction ou d'acidobasicité imposées. Dans ces cas, le recours à des milieux ignés, sels, hydroxydes ou oxydes fondus est courant. La plupart des procédés mettent en jeu des liquides ioniques ou bien font appel à une chimie relativement rudimentaire, et ont été mis au point de manière empirique (extraction électrolytique des métaux alcalins), ou bien se déroulent de manière satisfaisante à l'air et sans mise au point de conditions particulières (procédé Harris de raffinage du plomb).

Lorsque l'empirisme pur n'est plus satisfaisant, le recours à une chimie plus raisonnée s'avère indispensable. Le procédé Héroult-Hall d'extraction de l'aluminium par électrolyse d'oxyde d'aluminium dissous dans la cryolithe fondue existe depuis une centaine d'années mais reste perfectible comme le montrent les nombreuses recherches fondamentales et technologiques entreprises autour de ce procédé. Dans d'autres cas, la situation est plus critique, certains procédés étant toujours à l'étude en attendant d'être rendus suffisamment performants pour être commercialisés (cas des piles à combustibles aux carbonates fondus, MCFC).

L'optimisation des propriétés de la phase fondue peut être recherchée par la mise en œuvre des raisonnements de la chimie des solutions qui constitue une des bases de la chimie analytique moderne. Cette démarche demande d'abord l'extension aux liquides ioniques des théories développées dans le cadre des solutions faisant appel aux solvants molé-

culaires. Les calculs visant à appliquer ces théories à des cas pratiques font appel à des constantes (constantes d'acidité, d'autosolvolyse, potentiels standard...) dont on ne dispose pas lorsqu'on se trouve confronté à un milieu nouveau. Il faut alors pallier cette déficience soit par la mesure de ces propriétés, soit par leur évaluation a priori.

Le but de ce mémoire est de montrer comment les théories de la chimie analytique peuvent être exportées vers les milieux ionisés et de décrire les outils expérimentaux et théoriques qui donnent accès aux constantes indispensables à l'exploitation de ces théories.

Sels et hydroxydes fondus

Oxydoréduction

La définition de la réaction d'oxydoréduction ne donne lieu à aucune ambiguïté : il s'agit d'un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant en absence ou en présence de solvant et, dans ce dernier cas, quel que soit le solvant envisagé. La description des propriétés et la prévision des réactions fait appel de manière très classique aux potentiels de réduction des couples redox mis en jeu.

Les problèmes qui peuvent se poser sont liés aux températures élevées imposées par certains liquides ioniques ; ils concernent essentiellement le choix des états standard et les conventions utilisées dans la définition des échelles de potentiel.

En revanche, ces températures élevées lèvent les contraintes cinétiques nombreuses observées à température de laboratoire dans le cas des réactions d'oxydoréduction et rendent donc les prévisions théoriques plus fiables.

Aux températures voisines de 300 K, les réactions redox des solvants sont généralement très lentes, ce qui permet, dans de nombreux cas, de les assimiler à des milieux inertes. Des températures plus élevées entraînent par contre

Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* Université Catholique de Louvain, Laboratoire de chimie inorganique et analytique, place Louis Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.
Tél. : +32 (10) 47 28 10. Fax : +32 (10) 47 23 30.
E-mail : claes@inan.ucl.ac.be

la participation du solvant aux équilibres redox, ce qui a comme conséquence de délimiter, de manière beaucoup plus contraignante que dans les solvants moléculaires, un domaine de potentiels redox accessible aux espèces dissoutes.

De même, le système redox de l'oxygène $O_2/O(-II)$ qui est souvent lent, voire inactif, dans les milieux moléculaires s'avère rapide à haute température et impose à la solution un niveau redox caractéristique de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse avec laquelle cette solution se trouve en équilibre.

Acidobasicité

Le proton n'est que rarement stabilisé dans les milieux ionisés à haute température ; l'application de la théorie de Brønsted n'y est que peu courante. Le cas des hydroxydes fondus et celui des sels acides stables à l'état liquide constituent cependant des exceptions à cette règle.

Ionotropie

La théorie acidobasique la plus générale, qui se prête le plus facilement aux raisonnements analytiques et qui s'exporte le mieux vers les liquides ioniques, est celle de l'ionotropie [1]. Selon cette théorie, un acide est un donneur de particule positive (cation) ou un accepteur de particule négative (anion). A l'inverse, une base est un donneur de particule négative ou un accepteur de particule positive. On définit ainsi des systèmes acide-base constitués d'un donneur et d'un accepteur d'un ion particulier : dans le cadre de la chlorotropie, la base et l'acide sont respectivement le donneur et l'accepteur d'ion chlorure alors que la réaction acide-base consiste en un transfert d'ion chlorure d'une base à un acide. La théorie de Brønsted apparaît ainsi comme un cas particulier d'ionotropie, celui de la prototropie.

Solvoacidité

L'application de l'ionotropie au cas des solvants qui subissent une autosolvolyse par transfert d'un ion caractéristique de ce solvant fait l'objet de la solvoacidité. Cette théorie permet d'étendre à tout solvant subissant l'autosolvolyse des schémas de raisonnement identiques à ceux développés à partir de la théorie de Brønsted dans le cas des solvants amphiprotiques. Ceci est illustré au *tableau 1* par la comparaison de l'eau et de l'oxychlorure de phosphore.

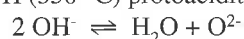
Tableau I - Solvoacidité dans l'eau et dans l'oxychlorure de phosphore.

| | Protoacidité (Brønsted) | Chloroacidité |
|---------------------------------|--|---|
| Autosolvolyse | $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ | $OPCl_3 \rightleftharpoons OPCl_2^+ + Cl^-_{solv.}$ |
| Constante d'autosolvolyse (pKd) | 14 | 19 [2] |
| Fonction d'acidité | $pH = -\log [H_3O^+]$ | $pCl^- = -\log [Cl^-_{solv.}]$ |
| Échelle d'acidité croissante | 0 - 14 | 19 - 0 |
| Acide le plus fort | H_3O^+ | $OPCl_2^+$ |
| Base la plus forte | OH^- | $Cl^-_{solv.}$ |

Application aux sels fondus

L'extension de cette théorie aux liquides ioniques pose une difficulté puisque la dissociation des ionophores dont ils dérivent est pratiquement complète ; ces phases peuvent être considérées comme des mélanges d'ions positifs et négatifs libres. Si l'un des ions constitutifs est polyatomique (généralement l'anion), celui-ci subit une dissociation avec libération d'un anion monoatomique qui se trouve solvaté par le milieu. Le phénomène est équilibré et la concentration de cet anion monoatomique dans la solution exerce sur les propriétés de celle-ci des effets analogues à ceux qu'impose la concentration des protons solvatés sur les propriétés des solutions dans les solvants moléculaires amphiprotiques. La théorie de la solvoacidité peut ainsi être aisément étendue à ce type de liquide en assimilant l'autodissociation de l'anion à l'autosolvolyse du solvant considérant ainsi le constituant cationique du liquide comme un « spectateur inerte ». Ceci n'est pas exact puisque l'ionisation de l'anion est d'autant plus intense que la densité superficielle de charge du cation est plus grande. Cet effet est, cependant, caractéristique de la nature du cation et de l'anion et reste donc constant pour un solvant donné. Ceci est illustré ci-dessous par quelques exemples :

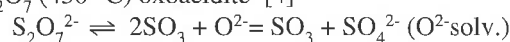
- NaOH (350 °C) protoacidité [3]



$$K_d = m(H_2O) \cdot m(O^{2-}) \quad pK_d = 8,7$$

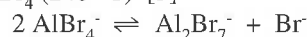
m représente une molalité

- $K_2S_2O_7$ (430 °C) oxoacidité [4]



$$K_d = m(SO_4^{2-}) \cdot m(SO_3) \quad pK_d = 4,3$$

- $KAlBr_4$ (240 °C) [5]



$$K_d = m(Al_2Br_7^-) \cdot m(Br^-) \quad pK_d = 4,15$$

Évaluation expérimentale des constantes

Comme cela a été précisé dans l'introduction, l'utilisation de la chimie des solutions dans le but de prévoir ou d'ajuster les propriétés d'un système fait nécessairement appel à des constantes qui, de manière générale, ne sont pas disponibles dans le cas des liquides ioniques. Les températures élevées auxquelles ces systèmes doivent être maintenus et leur agressivité chimique rendent leur étude expérimentale difficile et limite pratiquement les techniques d'analyse à l'électrochimie. Le platine est en effet inerte dans la plupart des solvants ionisés et convient parfaitement comme matériau d'électrodes.

Les sels fondus sont des liquides ioniques. Ils sont donc naturellement conducteurs et se prêtent bien à l'expérimentation électrochimique. Les diverses techniques peuvent être pratiquées sans addition d'électrolyte support et donnent donc des informations sur le solvant ou sur la solution non modifiés alors que, dans les solvants moléculaires, l'électrolyte porteur induit nécessairement des modifications des propriétés du milieu lui-même, voire des espèces qui y sont dissoutes.

Les techniques voltampérométriques permettent de mesurer le domaine de stabilité du solvant vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction. L'étendue de ce domaine est une évalua-

tion de la différence entre les potentiels standard des couples redox mis en jeu dans la décomposition du solvant respectivement en oxydation et en réduction. Elles donnent accès aux potentiels de réaction des solutés et fournissent ainsi, en bonne approximation, les potentiels standard de réduction des couples concernés. De plus, elles peuvent toujours être utilisées dans des démarches classiques de dosage de solutés.

La potentiométrie trouve également une place de choix dans l'arsenal des moyens d'investigation des liquides ioniques. L'utilisation de cette technique implique bien entendu l'accès à une électrode de référence fiable, ce qui peut poser problème pour certains milieux. Dans la mesure où l'on dispose d'une électrode sensible à la concentration de la particule transférée caractéristique du solvant, le titrage de l'acide conjugué du solvant par la base conjuguée de celui-ci donne accès à la constante d'autosolvolyse. Un exemple remarquable d'une telle électrode est celui de l'électrode à membrane de zircon stabilisée qui est sélective au transport d'ions oxyde ; son potentiel est indicatif de la concentration en ions O^{2-} . Elle permet donc, en principe, la détermination des constantes d'autosolvolyse des solvants oxoacidobasiques. Cette électrode, dont l'utilisation dans les sels fondus a été initiée par B. Trémillon et ses collaborateurs, joue dans ces milieux le même rôle que l'électrode de verre dans les solvants amphiprotiques [6]. Indépendamment de la détermination des constantes d'autoprotolyse, la potentiométrie peut encore être exploitée dans la mesure du niveau redox d'une phase si l'on fait appel à une électrode inerte ou dans la détermination de la concentration d'un soluté si l'on dispose d'une électrode spécifique à celui-ci.

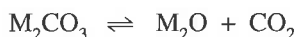
Évaluation théorique des constantes

L'exploitation des données thermodynamiques, lorsqu'elles sont disponibles, offre également des moyens d'évaluation de constantes indispensables à l'application des méthodes de la chimie analytique. Ceci est illustré par l'application de ces calculs au cas des carbonates fondus.

La réaction d'autosolvolyse des carbonates s'écrit :



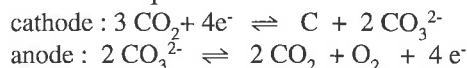
Sous forme moléculaire, elle devient, dans le cas des carbonates alcalins :



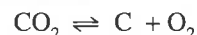
Les enthalpies libres standard de formation des produits et réactifs de cette réaction étant accessibles dans les tables de données thermodynamiques, on peut calculer sa constante d'équilibre que l'on peut assimiler, en négligeant les coefficients d'activité, à la constante d'autosolvolyse exprimée en fractions molaires (M_2CO_3 et M_2O) et en pression partielle (CO_2). Il est intéressant de remarquer que cette démarche rend compte de l'influence du cation sur l'autodissociation.

Du point de vue de l'oxydoréduction, l'évaluation de la différence entre les potentiels standard des couples redox mis en jeu dans l'oxydation du solvant, d'une part, et dans sa réduction, d'autre part, peut se faire sur la base des enthalpies libres standard de formation des produits de l'oxydation et de la réduction du sel fondu utilisé comme

solvant. Dans le cas de la réduction et de l'oxydation des carbonates fondus, dans l'hypothèse de la production respectivement de carbone et d'oxygène, les réactions limitant la fenêtre électrochimique en milieu acide seraient :



La réaction globale s'écrit



L'enthalpie libre standard de cette réaction est directement liée à la différence des potentiels standard des deux couples redox mis en jeu :

$$\Delta G^0 = nF\Delta E^0 = -nF(E^0_{O_2, CO_2/CO_3^{2-}} - E^0_{CO_2/C})$$

Le choix d'un couple oxydoréducteur de référence, par exemple le couple oxygène, dioxyde de carbone/carbonate dans le cas des carbonates fondus permet alors l'établissement d'une échelle de potentiels redox.

Diagrammes potentiel-acidité

Une synthèse de ces résultats peut être réalisée en faisant appel à des diagrammes potentiel-acidité qui mettent en graphique la valeur des potentiels de réduction des systèmes oxydoréducteurs du solvant par rapport à la fonction d'acidité. On obtient alors le polygone de stabilité du solvant qui présente l'ensemble des valeurs des propriétés accessibles dans le solvant considéré. Un exemple de tel diagramme est exposé à la figure 1 [7]. Les domaines de stabilité d'espèces présentes dans le milieu peuvent être inscrits à l'intérieur de ce polygone ; un diagramme de ce type, illustré à la figure 2 [8], décrit de manière synthétique les propriétés d'un système soluté-solvant donné.

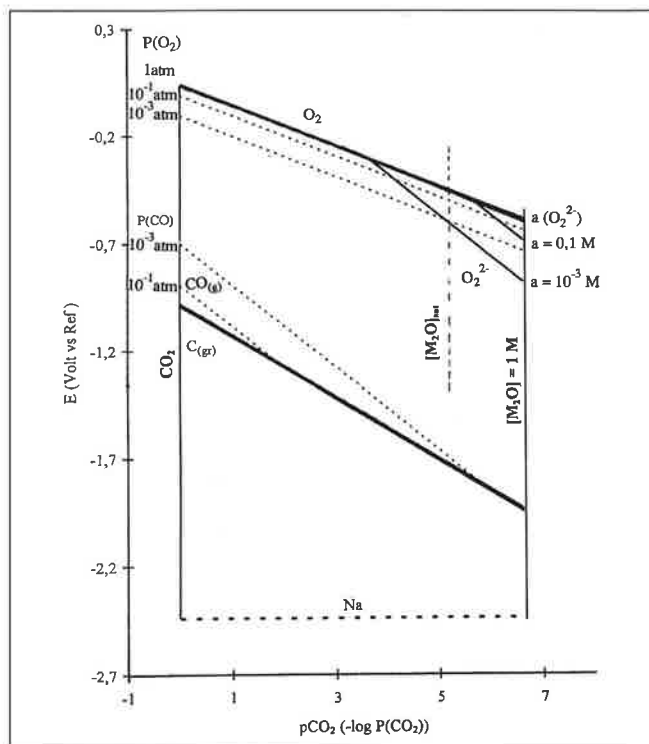


Figure 1 - Domaine de stabilité électrochimique de l'eutectique (Li, Na)₂CO₃ à 700 °C sous différentes conditions opératoires.

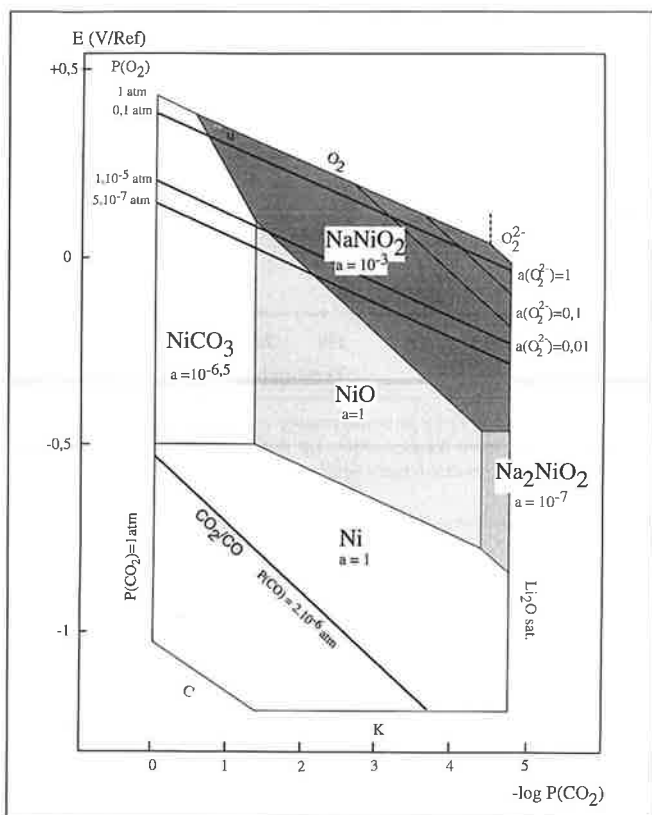
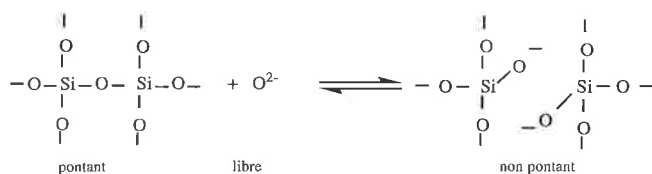


Figure 2 - Diagramme potentiel-acidité du nickel dans l'eutectique $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ fondu à 750 °C.

Oxydes fondus

Oxydoréduction et acidobasicité

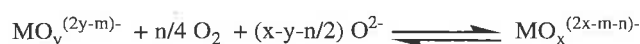
Les oxydes fondus formant des verres ne se distinguent pas fondamentalement des oxosels fondus ; comme eux, ils résultent de la réaction d'un oxyde acide avec un oxyde basique. Une différence essentielle résulte du fait que l'oxyde acide se caractérise par une structure macromoléculaire due à l'existence de ponts d'oxygène entre les atomes du non-métal constitutif. Le dioxyde de silicium, par exemple, se caractérise par un réseau tridimensionnel infini. D'autre part, l'addition de l'oxyde basique conduit à une insertion d'ions oxyde dans le réseau. Ceci résulte en l'ouverture de ponts d'oxygène et en la substitution d'un atome d'oxygène pontant par deux atomes d'oxygène non pontants :



La poursuite de ce processus conduirait à l'ouverture progressive de tous les ponts d'oxygène et au passage progressif de la silice à l'orthosilicate. L'addition de cet oxyde basique (modificateur de réseau) à une fonte de composition définie conduit ainsi à la formation d'un autre composé. Modifier la concentration des ions oxyde dans une fonte de

structure donnée est impossible : le système évolue d'un composé pur à l'autre par une suite continue de composés de structures voisines. La réaction présentée ci-dessus est l'inverse de la réaction d'autosolvolyse invoquée dans le cas des oxosels. A la différence de celle-ci, le réactif et le produit de cette réaction sont tous deux à la fois donneur et accepteur d'ion oxyde. L'utilisation de la fonction d'acidité pO^{2-} est dénuée de sens dans le cas des fontes d'oxydes. Il est cependant évident que le milieu est d'autant plus basique que la teneur en oxyde modificateur est élevée.

D'autre part, les éléments multivalents sont généralement dissous dans les oxydes fondus sous la forme d'oxoanions dont la coordination dépend de leur nombre d'oxydation. L'équilibre entre un élément dissous à deux étages d'oxydation différents et le couple redox de l'oxygène est décrit par la réaction suivante :



De la constante d'équilibre (K) de cette réaction, on tire l'expression suivante pour le rapport (R) de la concentration de la forme oxydée d'un soluté multivalent à celle de sa forme réduite :

$$R = \frac{[\text{MO}_x^{(2x-m-n)-}]}{[\text{MO}_y^{(2y-m)-}]} = K[\text{P}(\text{O}_2)]^{n/4} \cdot [\text{a}(\text{O}^{2-})]^{(x-y-n/2)}$$

Cette expression exprime la dépendance du rapport R, qui peut être évalué par voltampérométrie, vis-à-vis de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse avec laquelle la fonte est en contact et vis-à-vis de la basicité (composition) du milieu. Cette équation n'est valable que dans l'hypothèse où l'équilibre de partage de l'oxygène entre le liquide ionique et la phase gazeuse se trouve réalisé. Cette relation, qui matérialise l'extrapolation de la chimie des solutions aux fontes d'oxydes à haute température, a été vérifiée expérimentalement par la mise en évidence de l'effet de la pression sur la valeur de R de l'antimoine et du chrome dans le cas du tétraborate fondu et par celle de l'influence de la basicité du milieu dans le cas de silicates de sodium de compositions variables. Les figures 3 [9] et 4 [10] illustrent ces résultats. Les dépendances linéaires de $\log R$ vis-à-vis de $\log P(\text{O}_2)$ et $\log a(\text{Na}_2\text{O})$ respectivement sont en parfait accord avec l'expression théorique. Dans le cas de l'effet de la pression partielle de l'oxygène, les pentes des

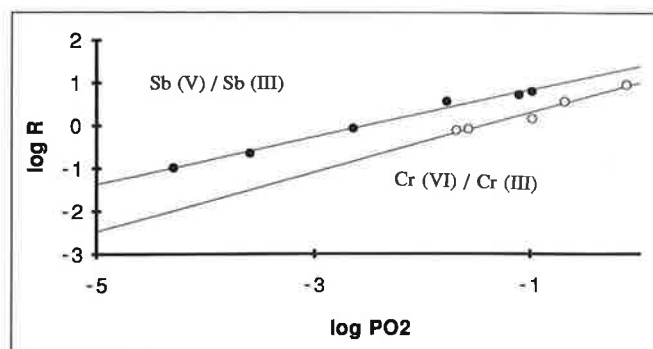


Figure 3 - Influence de la pression partielle de l'oxygène sur les rapports R de l'antimoine et du chrome dans le tétraborate de sodium fondu à 1 000 °C.

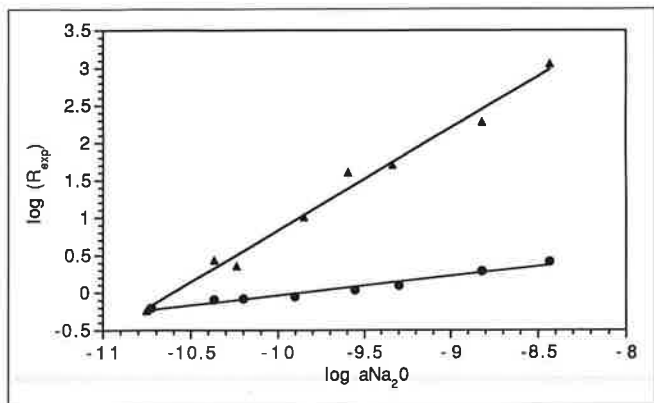


Figure 4 - Influence de la basicité sur les rapports R de l'antimoine et du chrome dans les silicates de sodium fondus à 1000 °C.

droites expérimentales sont très proches des valeurs théoriques n/4 (0,5 dans le cas de l'antimoine et 0,75 dans celui du chrome).

Effets de la viscosité

Les sels fondus ont des viscosités qui sont comparables à celles des solutions aqueuses ; ils peuvent être agités sans difficultés et l'équilibre de partage des constituants gazeux entre les phases liquide et gazeuse est généralement atteint. Les fontes d'oxydes présentent des viscosités de l'ordre de quelques milliers de poises et la diffusion des solutés y est très lente. Les équilibres redox qui s'établissent à l'intervention de l'oxygène sont fortement ralentis ; lorsque de l'oxygène se forme à l'intérieur des fontes, il peut être transféré vers la phase gazeuse sous forme de bulles. Le transfert inverse, du gaz vers la fonte, ne peut se faire que par diffusion ; l'établissement de l'équilibre demande alors des délais considérables et les prévisions établies en tenant compte des pressions partielles de l'oxygène en phase gazeuse ne peuvent se réaliser à l'échelle de temps de l'expérience.

Cet effet de la diffusion a été illustré à l'occasion de travaux récents [12] dont les résultats sont brièvement décrits ci-dessous. Une fonte de composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2 \text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{B}_2\text{O}_3$ et contenant de l'oxyde d'antimoine (V) en pourcentages pondéraux variables compris entre 0,2 et 3 % est maintenue à 1 200 °C pendant 7 heures de manière à atteindre l'équilibre redox. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à 950 °C à une vitesse de 6,25 °C par minute. Dès que la température inférieure est atteinte, le rapport $[\text{Sb(V)}]/[\text{Sb(III)}]$ est mesuré par voltampérométrie et la pression interne de l'oxygène par potentiométrie. Cette pression est celle qui assurerait la concentration d'oxygène au sein de la fonte à la température de 950 °C dans l'hypothèse de l'établissement de l'équilibre de partage entre les phases.

La figure 5 présente l'évolution de la pression interne de l'oxygène au cours du refroidissement.

Les figures 6 et 7 illustrent la dépendance de R et de $P(\text{O}_2)$ en fonction du pourcentage pondéral de Sb_2O_5 introduit dans l'échantillon.

Ces deux derniers graphiques montrent clairement que l'équilibre redox entre le couple de l'antimoine et celui de l'oxygène n'est pas réalisé à 950 °C. La pression partielle de

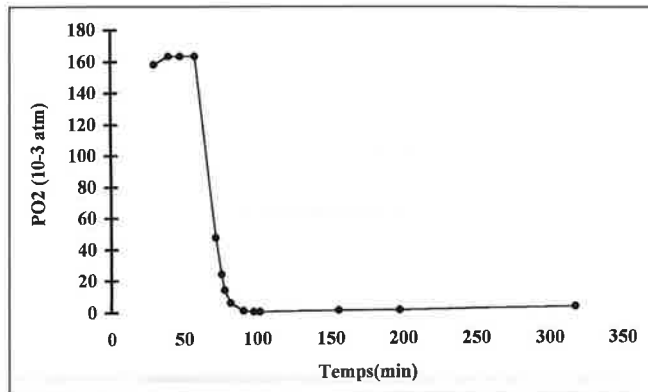


Figure 5 - Évolution de la pression interne en oxygène au cours du refroidissement d'une fonte $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2 \text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{B}_2\text{O}_3$ contenant 0,5 % en masse d'antimoine (V) et préalablement équilibrée à l'air à 1200 °C.

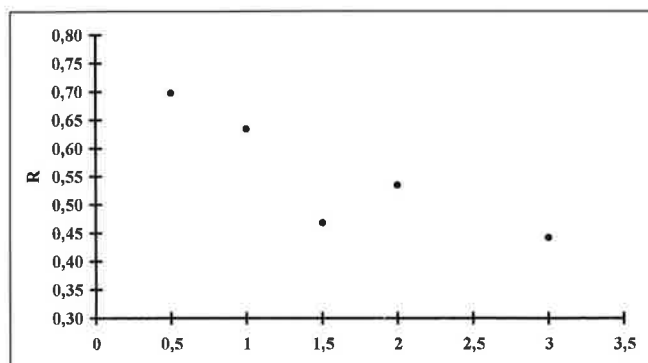


Figure 6 - Influence du % massique d'antimoine (V) sur le rapport R de l'antimoine après refroidissement à 950 °C d'une fonte de borosilicate préalablement équilibrée à l'air à 1200 °C.

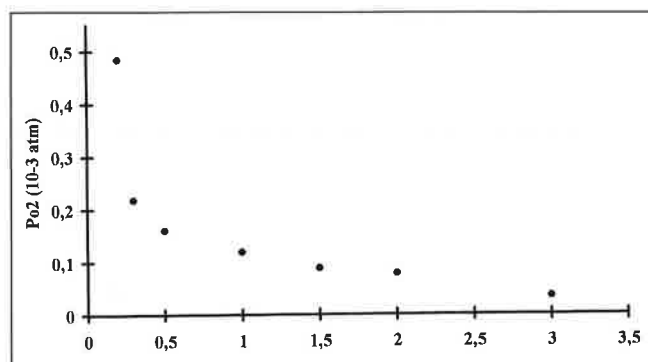
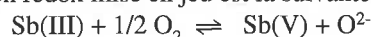


Figure 7 - Influence du % massique d'antimoine (V) sur la pression interne en oxygène après refroidissement à 950 °C d'une fonte de borosilicate préalablement équilibrée à l'air à 1200 °C.

l'oxygène dans la phase gazeuse étant de 0,21 atm et la composition de la fonte étant identique pour chacun des essais, le rapport R devrait en effet être indépendant de la quantité d'antimoine introduite.

Les valeurs numériques de R et de $P(\text{O}_2)$, rassemblées au tableau II confirment ces observations.

La réaction redox mise en jeu est la suivante :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{Sb(V)}]}{[\text{Sb(III)}] [\text{P}(\text{O}_2)]^{1/2}} = \frac{R}{[\text{P}(\text{O}_2)]^{1/2}}$$

Tableau II - R(Sb) et P(O₂) mesurés à 950 °C en fonction du pourcentage pondéral d'antimoine.

| % Sb (V) | R | P(O ₂) (atm.) | K |
|----------|------|---------------------------|----|
| 0,2 | | 4,84 . 10 ⁻⁴ | |
| 0,3 | | 2,18 . 10 ⁻⁴ | |
| 0,5 | 0,70 | 1,61 . 10 ⁻⁴ | 55 |
| 1 | 0,63 | 1,19 . 10 ⁻⁴ | 58 |
| 1,5 | 0,47 | 8,7 . 10 ⁻⁵ | 50 |
| 2 | 0,54 | 7,8 . 10 ⁻⁵ | 61 |
| 3 | 0,44 | 3,4 . 10 ⁻⁵ | 76 |

Les valeurs de K calculées à l'aide des résultats expérimentaux sont rassemblées dans la dernière colonne du *tableau II*. Ces valeurs peuvent en bonne approximation être considérées comme constantes. Tout se passe donc comme si la fonte se comporte comme un système fermé en raison de la lenteur de la diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. L'équilibre entre les deux couples redox à l'intérieur de la fonte est réalisé en dépit de la rupture de l'équilibre de partage de l'oxygène entre les phases gazeuse et liquide.

La compréhension et la prévision des propriétés n'est possible dans ce cas que si, en plus de la thermodynamique des réactions, il est tenu compte de la cinétique de transfert des espèces réactives de la phase gazeuse à la phase liquide.

Conclusions

Les considérations développées dans ce mémoire convergent vers trois évidences :

1. Les propriétés des sels et des oxydes fondus sont correctement décrites par la physicochimie des solutions.

2. L'électrochimie est un outil bien adapté à l'étude des milieux ioniques.

3. Les températures élevées auxquelles les liquides ioniques doivent être maintenus rendent les évaluations thermodynamiques particulièrement pertinentes.

En développant une stratégie d'interprétation et de prévision des propriétés des liquides ioniques basées sur ces trois points, B. Trémillon et ses collaborateurs ont mis à la disposition des utilisateurs de sels et d'oxydes fondus des outils rigoureux et originaux donnant accès à la chimie de ces milieux. Ces outils, qui restent sous-utilisés, constituent un passage obligé vers une utilisation raisonnée des liquides ioniques.

Dans le cas des oxydes fondus, dont la viscosité est particulièrement élevée, il y a lieu de tenir compte, en outre, de la cinétique de diffusion de l'oxygène.

Références

- [1] Gutman V., Lindqvist I., *Z. physik. Chem.*, **1954**, 203, p. 250.
- [2] Devynck J., *Annales de chimie*, **1972**, 7, p. 321.
- [3] Trémillon B., Doisneau R.G., *J. Chim. Phys.*, **1974**, p. 1379.
- [4] Durand A., Picard G., Vedel J., *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 70, p. 55.
- [5] Trémillon B., Duchange J.P., *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 44, p. 395.
- [6] Trémillon B., Picard G., *Proc. 1st Intern. Symp. on Molten Salt Chem. and Techn.*, Kyoto, **1983**, p. 93.
- [7] Thèse de doctorat de D. Moyaux (UCL, Louvain-la-Neuve), **1998**.
- [8] Thèse de doctorat de B. Malinowska (ENSCP, Paris), **1996**.
- [9] Claes P., Bacanamwo Z., Glibert J., *J. Appl. Electrochem.*, **1992**, 22, p. 293.
- [10] Tilquin J.-Y., Duveiller P., Glibert J., Claes P., *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 211, p. 95.
- [11] Neudorf D.A., Elliott J.F., *Metal. Trans.*, **1980**, B11, p. 607.
- [12] Mémoire de licence de E. Decelle (UCL, Louvain-la-Neuve), **1998**.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06