

N° d'ordre:313

50376
1982
63

50376
1982
63

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

PAR

Abdoulaye COUMARÉ

INGÉNIEUR E. N. S. C. L.

Pouvoir oxydant de dérivés oxygénés de l'azote
et du soufre dans quelques solvants peu solvatants



Soutenue le 8 Octobre 1982, devant la commission d'examen

MM. J. HEUBEL	Président
J.C. FISCHER	Rapporteur
P. LHONORE	
F. WALLART	Examineurs
M. WARTEL	
M. WOZNIAK	

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A mon Père

A mes Mères

A tous mes Frères et soeurs

A mes Camarades Maliens

A tous mes Amis Français et Africains

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, que dirige Monsieur le Professeur J. HEUBEL, dans l'équipe de recherche de Monsieur le Professeur M. WARTEL. Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont réservé et pour l'intérêt soutenu avec lequel ils ont bien voulu suivre ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. FISCHER qui a dirigé ce travail. Sa très haute compétence, sa rigueur scientifique et ses précieux conseils ont contribué à me faire partager son goût profond pour la recherche.

Monsieur P. LHONORE, Ingénieur Chef du service Procédés nouveaux Recherches et Développement, Société Chimique de la Grande Paroisse, Monsieur F. WALLART, Professeur à Lille I, Monsieur M. WOZNIAK, Professeur à l'E.N.S.C.L. m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Madame LEMAN, par sa compétence technique, a très largement contribué à ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je ne saurais oublier Monsieur V. AUGER et tout le personnel enseignant de l'I.U.T. de Béthune pour leur aide efficace et le soutien amical qu'ils m'ont toujours apporté.

Que Messieurs BELSOT, BOUGHRIET, DELESALLE, PAPILLON et Madame COQUEMAN trouvent ici toute ma reconnaissance pour l'esprit d'équipe et pour les enrichissantes discussions échangées.

L'amicale sympathie de mes camarades de Laboratoire, Chercheurs et

Techniciens, m'a rendu ce travail encore plus agréable.

Je sais gré à Madame SAINT LEGER d'avoir mené avec soin l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: Propriétés oxydoréductrices des dérivés chlorooxygénés et oxygénés de l'azote en milieu aprotanique	
A- Solvants utilisés - Généralités.....	3
1- Le sulfolane (TMS).....	4
2- Le carbonate de propylène (CP).....	6
3- Le nitrométhane (NM).....	7
B- Etude électrochimique des différents composés.....	9
1- Constante de dissociation du chlorure de nitrosyle.....	9
2- Le tétraoxyde de diazote en solution dans le carbonate de propylène et le nitrométhane.....	12
3- Etude des sels de nitryle dans le carbonate de propylène.....	15
a) Sels dissociés.....	15
b) Sels de nitryle peu dissociés: le chlorure de nitryle.....	16
4- Etude de la réduction du chlorure de nitryle.....	19
5- Etude du comportement électrochimique de l'ion nitrate dans le carbonate de propylène et le sulfolane.....	23
6- Solvatation des ions NO^+ et NO_2^+	28
CHAPITRE II: Etude des dérivés du soufre VI: le trioxyde de soufre et l'ion chlorosulfate	
A- Etude de la réduction du trioxyde de soufre en milieu aprotanique.....	32

B- Calcul du coefficient de solvatation de SO_3 et classement des solvants suivant la basicité.....	38
1- Calcul du coefficient de solvatation de SO_3 (ou de transfert).....	38
2- Classement des solvants suivant la basicité.....	44
CHAPITRE III: Application aux générateurs électrochimiques	
A- Généralités.....	47
1- Notions de base concernant les générateurs électrochimiques.....	47
2- Différents types de piles.....	50
3- Piles au lithium.....	52
B- Application de notre étude à la constitution de piles.....	55
1- Cellule utilisée.....	56
2- Etude des piles:sels de nitrosyle - lithium.....	58
a) Pile tétraoxyde de diazote - lithium.....	58
α) Pile:Carbone/ N_2O_4 , LiClO_4 0,75M,TMS/Li.....	58
β) Pile:Carbone/ N_2O_4 , LiClO_4 0,75M,CP/Li.....	62
b) Pile chlorure de nitrosyle - lithium.....	64
α) Pile:Carbone/ NOCl , LiClO_4 0,75M,TMS/Li.....	65
β) Pile:Carbone/ NOCl , LiClO_4 0,75M,CP/Li.....	67
3- Etude des piles: sels de nitryle - lithium.....	68
a)Sels de nitryle dissociés.....	68
b)Etude de la pile:chlorure de nitryle-lithium.....	68
4- Etude de la pile:trioxyde de soufre-lithium.....	70
5- Ebauche d'étude d'un accumulateur.....	70
CONCLUSION.....	76

INTRODUCTION

L'étude du comportement électrochimique des dérivés du soufre VI et des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote en milieu aprotique a été depuis ces dernières années la préoccupation principale du laboratoire. Les travaux ont essentiellement été réalisés dans des solvants tels que le nitrométhane (dissociation de l'ion SO_3Cl^- (1)) et le sulfolane (dissociation de SO_3Cl^- (2), de N_2O_4 , NOCl et NO_2Cl (3) (4)). Une étude qualitative de la réduction des oxydes d'azote et des ions NO^+ et NO_2^+ a été réalisée par ailleurs dans le nitrométhane en 1972 (5) et dans l'acétonitrile en 1974 (6) (7).

Ce travail se propose de compléter et d'approfondir les recherches déjà réalisées, par l'étude théorique de nouveaux systèmes électrochimiques, par la détermination de constantes de dissociation et par un essai de généralisation à d'autres solvants possédant un grand domaine d'électroactivité comme le carbonate de propylène (solvant très utilisé pour la réalisation de générateurs électriques).

Un essai d'application théorique et pratique des résultats obtenus est proposé.

Ainsi, le premier chapitre, après quelques généralités sur les solvants utilisés, est consacré à l'étude théorique des propriétés oxydo-

réductrices des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote dans les solvants nitrométhane, sulfolane et carbonate de propylène. Un accent particulier est mis sur la détermination des constantes de dissociation des composés NOCl , NO_2Cl et N_2O_4 dans le nitrométhane et le carbonate de propylène grâce à l'utilisation judicieuse du couple oxydo-réducteur Ag/Ag^+ . Les résultats obtenus nous ont permis de proposer un classement des solvants en fonction de leur pouvoir solvatant vis à vis des particules NO^+ et NO_2^+ .

Les études entreprises, par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, du pouvoir oxydant du trioxyde de soufre en milieu aprotionique sont regroupées dans le deuxième chapitre. Une partie de ce chapitre est également consacrée au caractère acide de SO_3 vis à vis de la base Cl^- dans différents solvants aprotioniques. Un classement original de plusieurs solvants en fonction de leur basicité est proposé. Les résultats obtenus par la méthode utilisée sont comparés à ceux relevés dans la littérature.

Le dernier chapitre enfin, résume les principales applications tirées de ce travail. Elles concernent essentiellement l'utilisation du caractère fortement oxydant des composés étudiés, dans la conception et la réalisation de générateurs électriques à haute énergie.

La description des différentes techniques utilisées et la préparation des produits nécessaires à cette étude sont regroupées en annexe afin d'alléger le texte de ce mémoire.

CHAPITRE I

PROPRIETES OXYDOREDUCTRICES DES DERIVES CHLOROXYGENES ET OXYGENES DE L'AZOTE EN MILIEU APROTONIQUE.

Les dérivés chloroxygénés et oxygénés de l'azote qui ont retenu notre attention pour cette étude sont: le chlorure de nitrosyle, le tétraoxyde de diazote, l'ion nitryle, le chlorure de nitryle et l'ion nitrate. Les résultats concernant cette recherche, acquis depuis quelques années au laboratoire, nous ont incité à tenter une généralisation de cette étude à différents solvants aprotioniques utilisés lors de réactions de nitration ou dans la constitution de générateurs électriques. Les solvants choisis sont: le nitrométhane (N.M.), le sulfolane (T.M.S.) qui a été très utilisé au laboratoire (2) (3) (4) et le carbonate de propylène (C.P.). Ces solvants possèdent une bonne inertie chimique et un grand domaine d'électroactivité. Il nous a paru utile, avant d'entreprendre l'étude électrochimique des différents composés, de donner les principales caractéristiques physico-chimiques de ces solvants.

A - SOLVANTS UTILISES - GENERALITES

Nous avons regroupé dans le tableau I les principales caractéristiques physico-chimiques des solvants étudiés.

	Nitrométhane (N.M.)	Sulfolane (T.M.S.)	Carbonate de propylène (C.P.)
Température de fusion (°C sous 760 mm Hg)	-28,55 (1) -28,6 (30)	+28,86 (2) (8) (30)	-49 (30) -49,2 (8)
Température d'ébullition (°C sous 760 mm Hg)	+101,2 (1)(30)	+285 (2)	+241 (30)
Viscosité (m poise)	6,322 (1)	98,7 (30)	25,3 (30)(8)
Densité (g/ml)	1,13128 (1)	1,2623 (2)	1,19 (30)
Constante diélectrique (ϵ)	35,94 (30)	43,29 (2)(30)	64,4 (30) 61,7 (8)
Moment dipolaire (μ en Debye)	3,15 (1)	4,71 (2)(8)	4,94 (8)
DN*	2,7 (54)	14,8 (8)(54)	15,1 (54)
$\log \frac{\epsilon}{\Gamma H^+}^{s} **$	$\sim 15,0$ (51)(55)	10,1 (55)	8,0 (55)

* Nombre donneur de Gutmann, enthalpie en Kcal/mole changée de signe de la réaction de $SbCl_5$ avec le composé dans le 1-2 dichloroéthane à dilution infinie

** Coefficient de transfert du proton entre eau (e) et le solvant (s)

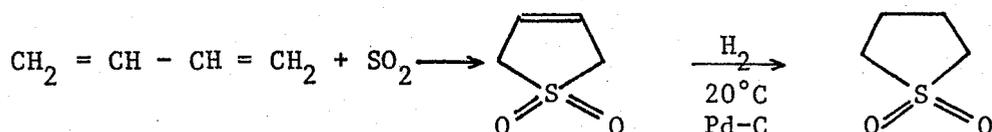
TABLEAU I

1) LE SULFOLANE (T.M.S.)

Le tétraméthylène sulfone (T.M.S.) ou encore le dioxyde-1,1 tétra-



hydrothiophène est communément appelé sulfolane. Ce solvant devient d'usage courant car il est maintenant préparé industriellement. Nous l'utiliserons après purification (chauffage à 100°C sous courant d'azote suivi de deux distillations sous pression réduite, voir en annexe). Il est synthétisé par hydrogénation, dans l'isopropanol, du sulfolène-3 qui, lui-même est obtenu par action de SO₂ sur le butadiène (8)



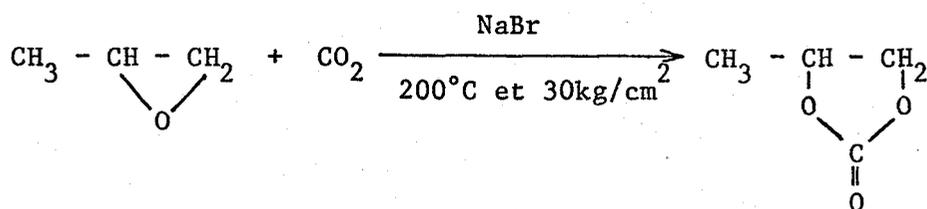
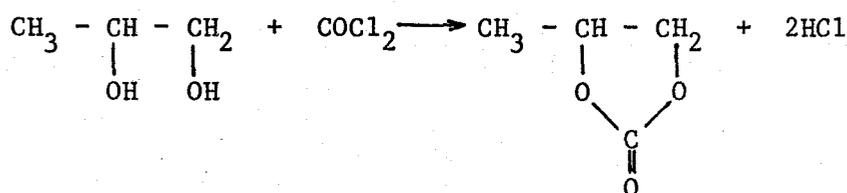
C'est un solvant ayant une très grande inertie thermique et chimique. Il est très stable vis à vis d'acides forts et bases fortes (9). Sa tension de vapeur très faible $1,1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg à 30°C et 1,39 mm Hg à 100°C (10) conduit à penser qu'il peut servir dans la réalisation de générateurs électriques à électrolyte organique. Il est bon absorbeur de gaz: NO et NO₂ y sont plus solubles que dans l'eau (11). Le sulfolane est un bon solvant pour les études électrochimiques: sur électrode tournante de platine et en milieu "anhydre" (H₂O < 10 ppm) en présence de Et₄NC10₄ M/10 comme électrolyte indifférent, le domaine d'électroactivité est supérieur à 5 V (Figure 1). La grandeur de ce domaine est très liée à la teneur en eau résiduelle comme l'a montré Pierens (2). C'est un solvant dipolaire aprotique (12) moyennement dissociant avec $\epsilon \sim 44$. Il est très peu solvatant. De nombreux sels organiques et minéraux, surtout les chlorures et perchlorates (13)(14)(15) y sont solubles. Le sulfolane est un solvant faiblement basique (DN = 14,8) (16)(17)(18)(19)(20) et à caractère acide très faible ($\text{pK}_A > 31$ mesuré dans le DMSO)(21)(22).

Il présente cependant quelques inconvénients dans son utilisation comme solvant en électrochimie. En effet, il est très hygroscopique, miscible à l'eau en toutes proportions. En raison de sa viscosité élevée (98,7 à 30°C), les coefficients de diffusion sont faibles (23)(24). La figure (10) montre,

dans le cas des ions NO_3^- , que la valeur du coefficient de diffusion dans le C.P. est près de trois fois supérieure à celle trouvée dans le T.M.S.. Enfin, le sulfolane est solide à la température ordinaire. Il fond à $28,86^\circ\text{C}$ mais l'utilisation d'électrolyte permet d'abaisser ce seuil (2). Pour être plus éloigné du seuil de solidification, nous avons travaillé à 30°C .

2) CARBONATE DE PROPYLENE (C.P.)

Le méthyl-4 dioxolane-1,3 one-2, couramment appelé carbonate de propylène, est préparé soit par action du phosgène sur le propanediol-1,2 à la température ambiante, soit par action de CO_2 sur l'époxyde de propylène (époxy-1,2 propane) sous haute pression et à température élevée en présence de catalyseur (25) (26) (27).



Il reste liquide dans un large domaine de température ($t_f^\circ = -49,2^\circ\text{C}$; $t_{\text{éb}}^\circ$ entre 58 et 63°C sous $0,1$ mm Hg). Sa tension de vapeur est très faible $1,20$ mm Hg à $328,2^\circ\text{K}$ et $5,07$ mm Hg à $369,6^\circ\text{K}$ (8) (28).

Ce solvant dipolaire aprotique est peu solvatant (29), très dissociant ($\epsilon = 64,4$ à 25°C) (30) et possède un caractère basique faible ($\text{DN} = 15,1$) (20) (54). Beaucoup de composés organiques y sont solubles. Certains sels minéraux (surtout les perchlorates alcalins) y sont complètement dissociés (31) (32) (8) et se comportent donc comme des électrolytes forts. Les domaines

d'électroactivité obtenus sur électrode tournante à disque de platine, en milieu "anhydre" ($H_2O < 10$ ppm) et en présence de Et_4NClO_4 M/10 ou $LiClO_4$ M/10 comme électrolyte indifférent, sont étendus (voir Figure 1). Comme dans le cas d'autres solvants organiques dipolaires aprotioniques (33), l'étendue de ce domaine dépend beaucoup de l'eau résiduelle. La faible solubilité de l'eau dans le carbonate de propylène (34) est un avantage pour son utilisation dans les études électrochimiques.

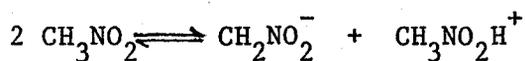
Le carbonate de propylène est très compatible avec le lithium (35), et de nombreux métaux peuvent être électrodéposés à partir de leurs solutions de sel dans ce solvant (36); il est donc très utilisé dans l'élaboration de générateurs électriques primaires à haute densité d'énergie (31)(32)(33)(34).

3) LE NITROMETHANE (N.M.)

Le nitrométhane est obtenu industriellement par l'action directe de l'acide nitrique sur le méthane en phase gazeuse.

Il a déjà été utilisé comme solvant pour de nombreux travaux en électrochimie (41)(42)(43)(44). Dans notre laboratoire, J.C.FISCHER (1) l'a utilisé pour étudier les forces de différents acides.

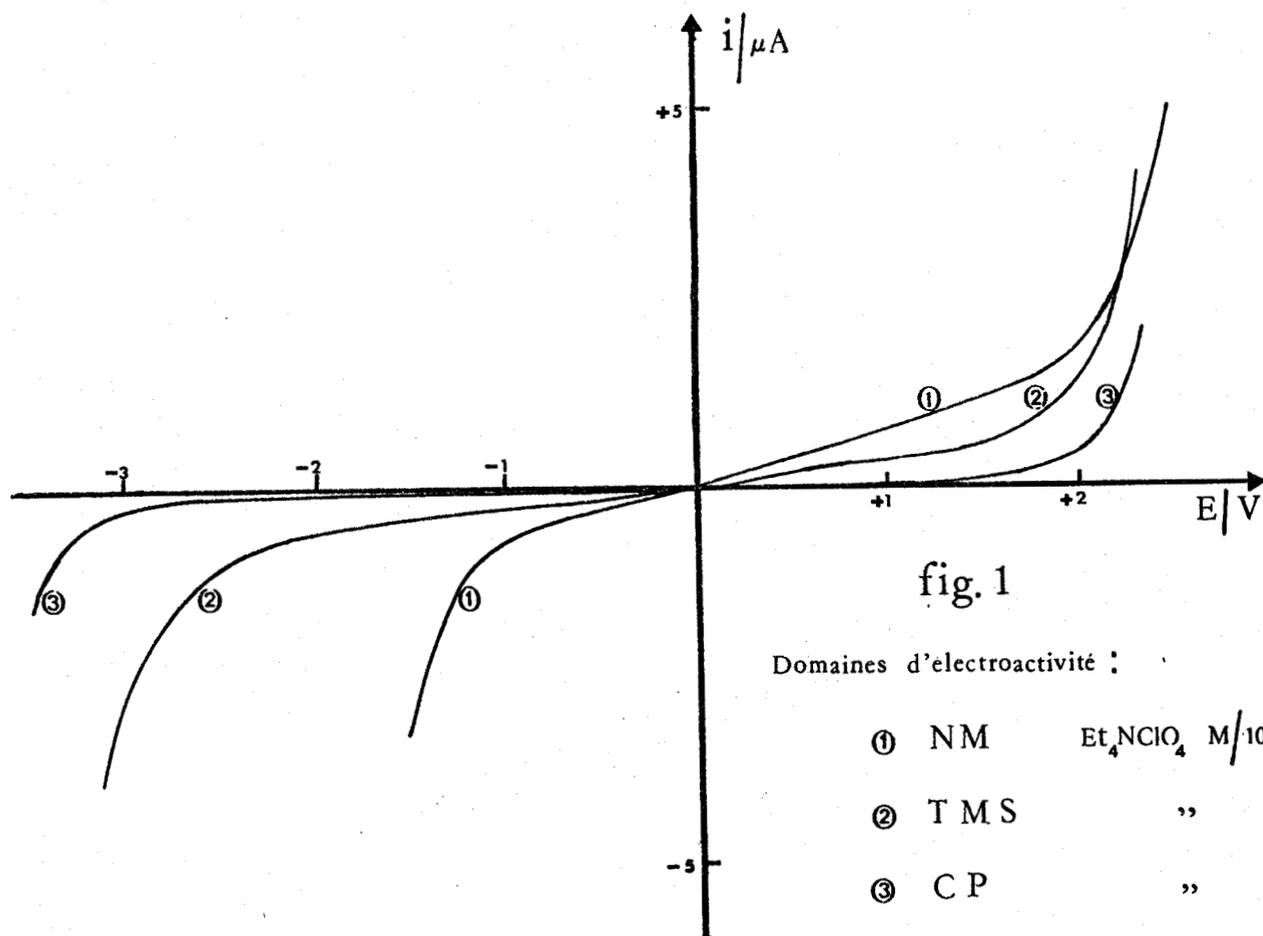
Le nitrométhane pur est le siège d'une ionisation selon:



Cette autoprotonation reste très faible. Le nitrométhane est un solvant dipolaire aprotionique peu dissociant (45)(46). Les sels d'ammonium quaternaire sont totalement dissociés et sont généralement utilisés comme électrolyte indifférent. Les composés minéraux y sont peu solubles (47)(48). C'est un solvant à caractère basique très faible ($DN = 2,7$) (49). Il a aussi des propriétés d'acide très faible $pK = 10,2$ dans l'eau (50). Il solvate très peu les petits cations et anions (44) ce qui rend ces particules très réactives. Le nitro-

méthane permet d'atteindre dans les réactions acide-base des milieux très acides (51) ou très basiques. Mais, la dégradation lente des solutions de bases ou d'acides dans le solvant (52)(53) est le principal inconvénient. Les limites théoriques aussi bien du côté acide que du côté basique n'ont jamais été atteintes expérimentalement et le $\log \left[\text{H}^+ \right] = 15$ donné dans la bibliographie nous semble contestable.

Le domaine d'électroactivité sur électrode inattaquable de platine poli a été étudié par J.C.FISCHER (voir Figure 1). Comme dans beaucoup d'autres solvants aprotioniques et dipolaires, en présence d'électrolyte indifférent et en présence d'une faible quantité d'eau résiduelle ($\text{H}_2\text{O} < 10$ ppm) le domaine est limité du côté anodique par l'oxydation du solvant et du côté cathodique par la réduction du cation de l'électrolyte (généralement un sel d'ammonium quaternaire). Les courants résiduels sont beaucoup plus importants que dans le sulfolane ou le carbonate de propylène.



En résumé ces trois solvants sont de type dipolaire aprotique. Ils sont donc peu solvatants. Ils offrent une grande échelle acide - base (domaine d'acidité supérieur à 40 unités pH dans le T.M.S.), ils permettent des oxydoréductions difficiles et l'étude d'oxydants ou de réducteurs à caractère marqué. Ces propriétés seront utilisées dans les paragraphes suivants, soit dans l'étude d'oxydants forts (NO_2^+ , NO_2Cl) soit dans l'étude de réducteurs faibles (NO_3^-).

B - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES DIFFERENTS COMPOSES

1) CONSTANTE DE DISSOCIATION DU CHLORURE DE NITROSYLE

Nous avons étudié le comportement du chlorure de nitrosyle en solution dans le nitrométhane (N.M.) et le carbonate de propylène (C.P.) tous deux désignés par le terme "solvant" dans ce qui suit. Les valeurs numériques obtenues sont regroupées dans le tableau II.

Les manipulations sont effectuées à 25°C dans une cellule étanche; les préparations des différentes solutions sont réalisées en boîte sèche.

La figure 2 représente les courbes potentiométriques à courant nul, obtenues lors du dosage d'une solution de NOCl par une solution de perchlorate d'argent en milieu perchlorate de tétraéthylammonium M/10. L'électrode indicatrice est une électrode d'argent, l'électrode de référence dépend du solvant utilisé (voir annexe expérimentale). Le potentiel de demi-vague du couple ferrocène - ferricinium est pris pour origine.

La réaction étudiée est



le perchlorate d'argent étant supposé totalement dissocié dans le solvant considéré. Le couple électrochimique mis en jeu est:

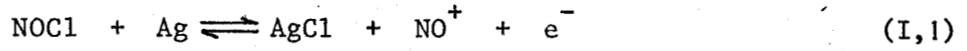
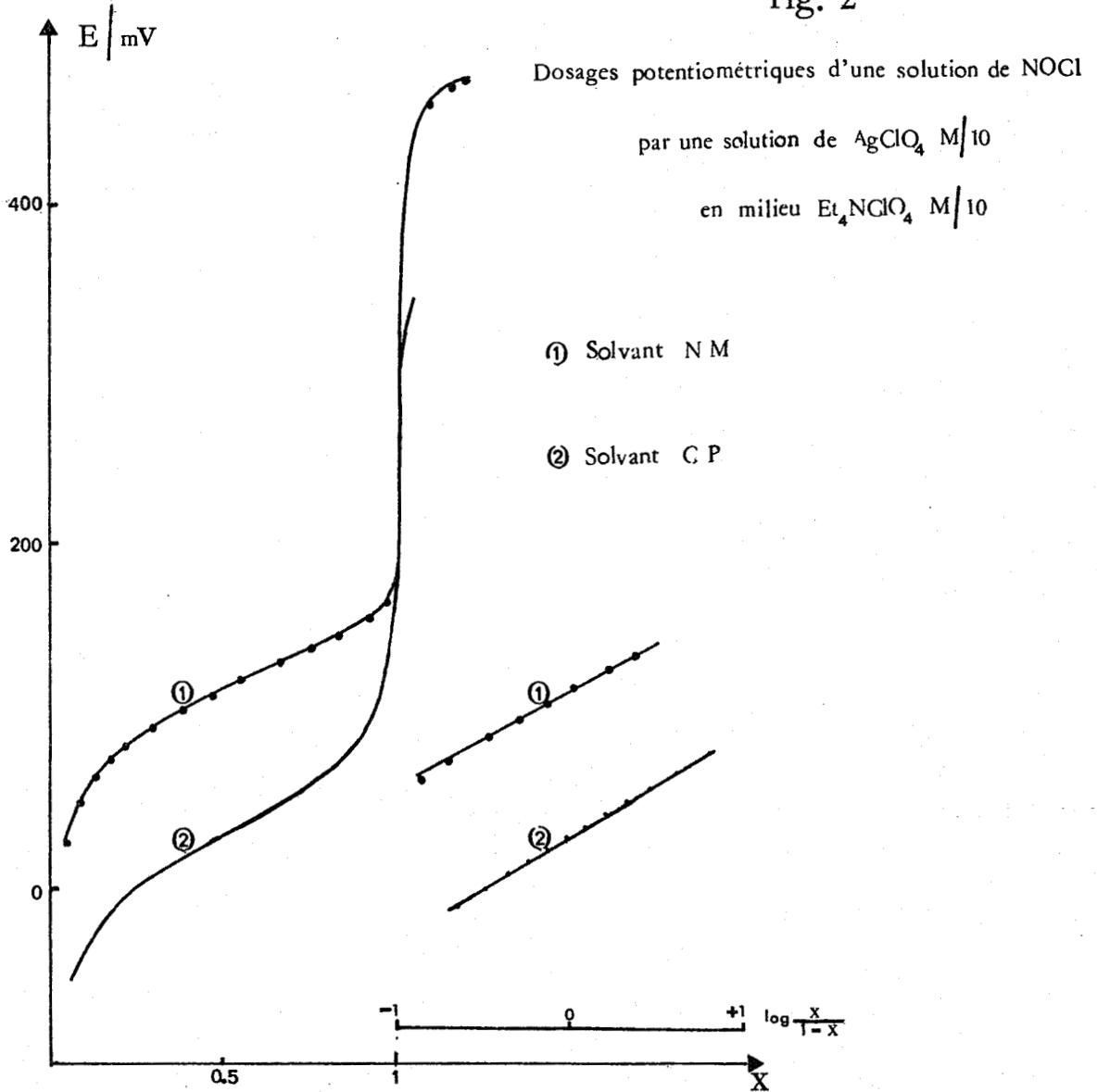


fig. 2



En appelant x la fraction de Ag^+ ajoutée (ou de NO^+ formée), le potentiel pris par l'électrode indicatrice d'argent s'écrit:

$$E = E_1^{\circ} + P \log \frac{(\text{NO}^+)}{(\text{NOCl})} = E_1^{\circ} + P \log \frac{x}{1-x} + P \log f_{\pm}$$

P: le coefficient de la loi de Nernst est déterminé à chaque manipulation:

$$P = 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (\text{valeur théorique})$$



avec E_1° potentiel normal du couple (I,1) et f_{\pm} coefficient d'activité moyen calculé suivant l'équation donnée en annexe.

L'expression du potentiel peut encore s'écrire:

$$E = E_1^\circ + P \log \frac{K_{\text{NOCl}}}{P_s} + P \log (\text{Ag}^+)$$

avec $P_s = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)$ et $K_{\text{NOCl}} = \frac{(\text{NO}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NOCl})}$

L'étude mathématique (Figure 2) des courbes potentiométriques conduit à la valeur du potentiel normal E_1° dans le solvant considéré. Le potentiel normal du couple Ag/Ag^+ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ$) et le produit de solubilité du chlorure d'argent ont été redéterminés dans le carbonate de propylène, afin de tenir compte de la correction due à la force ionique.

L'expression:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ = E_1^\circ + P \log \frac{K_{\text{NOCl}}}{P_s}$$

permet d'accéder à la constante de dissociation du chlorure de nitrosyle. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

	N.M.	T.M.S.	C.P.
$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ$ (mV)	+611 (1)	+373 (2)	+509 (a) +500 (29) +500 (56)
pP_s	21,2 (1)	18,4 (2)	20,4±0,1 (a) 20,0(29) 19,9(56)
E_1° (mV)	+137 (a)	-22 (4)	+42 (a)
pK_{NOCl}	13,2 ± 0,2 (a)	11,8 (4)	12,5 ± 0,2 (a)

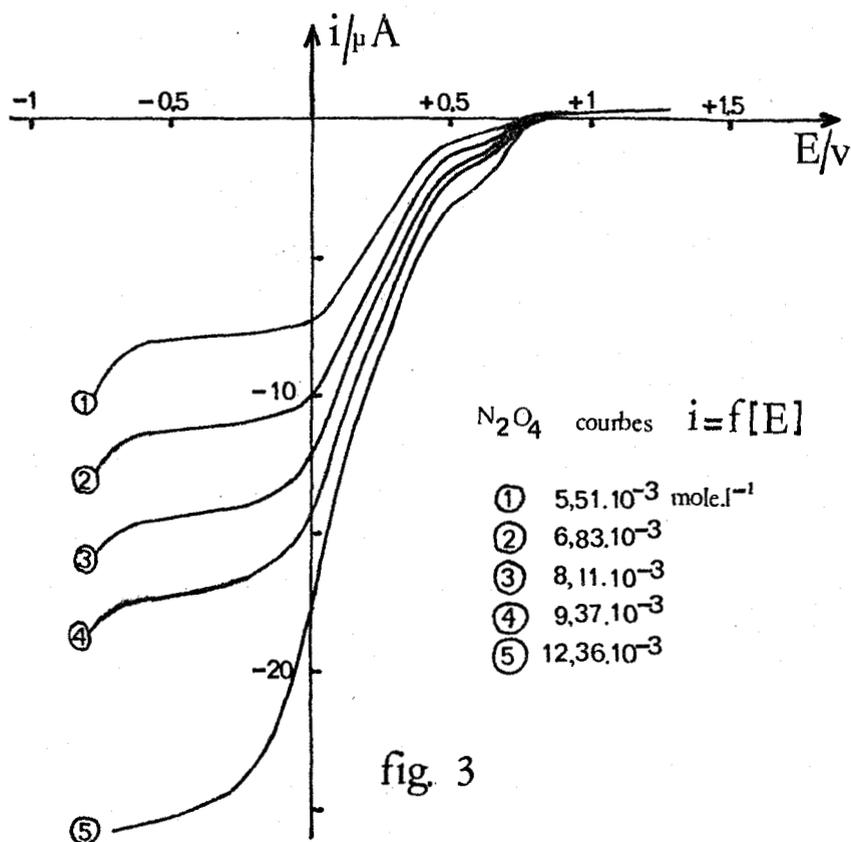
(a): nos résultats

TABLEAU II

2) LE TETRAOXYDE DE DIAZOTE EN SOLUTION DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE ET LE NITROMETHANE

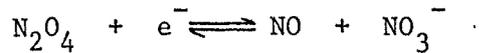
Les solutions de N_2O_4 dans le carbonate de propylène à 25°C sont moins colorées que dans le nitrométhane. La forme dimère, acide de Lewis plus fort que NO_2 est stabilisée par le caractère légèrement basique du solvant (20) ; le nombre donneur de Gutmann du carbonate de propylène est égal à 15,1 (54) alors que celui du nitrométhane est 2,7.

La figure 3 représente les courbes intensité - potentiel en régime stationnaire, obtenues sur électrode de platine poli en milieu $(C_2H_5)_4NC10_4$ M/10, pour des solutions de N_2O_4 dans le carbonate de propylène.

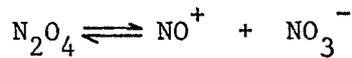


L'étude détaillée du processus de réduction s'est révélée très complexe. Nous pensons néanmoins que, comme dans la plupart des solvants où

la réduction de N_2O_4 a été étudiée (5)(6), ce processus a lieu principalement suivant le schéma simple:



N_2O_4 étant faiblement dissocié selon l'équilibre hétérolytique:



Nous avons déterminé la constante de ce dernier équilibre dans le carbonate de propylène et le nitrométhane, en étudiant le dosage potentiométrique d'une solution de N_2O_4 par une solution de chlorure de tétraéthylammonium. (Figure 4). L'électrode indicatrice est un barreau d'argent.

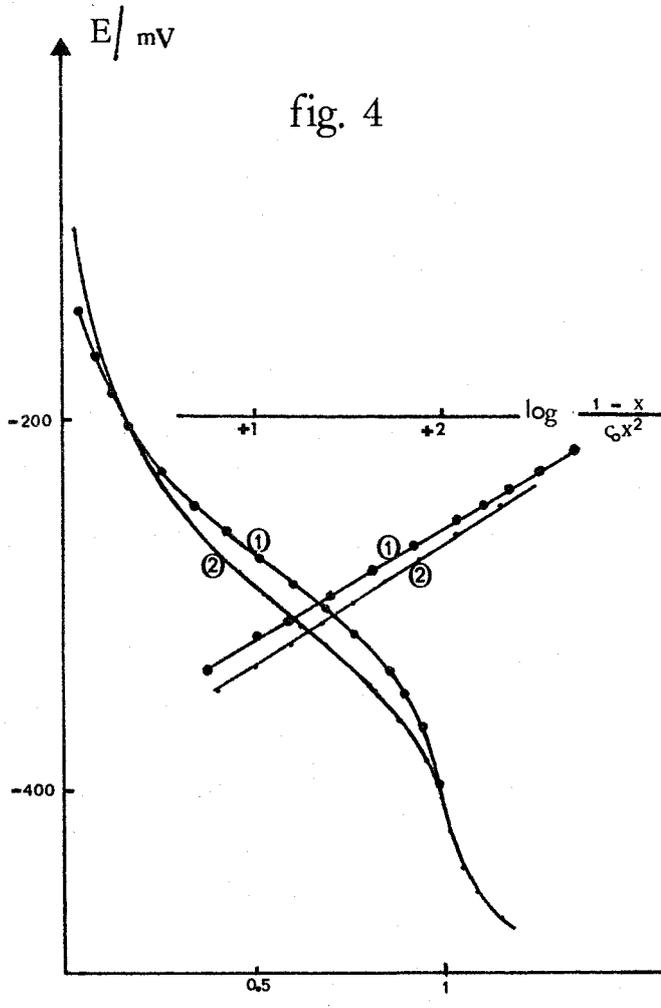


fig. 4

Dosages potentiométriques d'une solution de N_2O_4

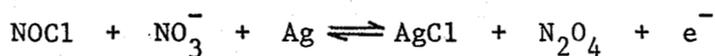
par une solution de Et_4NCl $M/10$

en milieu Et_4NClO_4 $M/10$

① Solvant NM

② Solvant CP

En négligeant la dissociation homolytique de N_2O_4 , l'étude mathématique de ces courbes (Figure 4) conduit à la constante de dissociation de N_2O_4 . En effet, le couple mis en jeu lors du dosage est:



avec

$$E = E_2^\circ + P \log \frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{(\text{NOCl})(\text{NO}_3^-)}$$

En appelant x la fraction de Cl^- ajoutée (ou de NOCl formée) et C_0 la concentration initiale de tétraoxyde de diazote, il vient:

$$E = E_2^\circ + P \log \frac{(1-x)}{x} - P \log C_0 - P \log f_{\pm}$$

avec

$$E_2^\circ = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ + P \log \frac{P_s \cdot K_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_{\text{NOCl}}}$$

$$P_s = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)$$

$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(\text{NO}_3^-)(\text{NO}^+)}{(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad K_{\text{NOCl}} = \frac{(\text{NO}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NOCl})}$$

Le tableau III regroupe les résultats obtenus

	N.M.	T.M.S. (4)	C.P.
E_2° (mV)	-400	-456	-409
$-\log K_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$9,1 \pm 0,3$	7,2	$7,6 \pm 0,3$

TABLEAU III

On remarque que les composés donnant naissance à une particule acide chargée (H^+ , NO^+) sont plus faiblement dissociés dans le nitrométhane. On confirme ainsi la propriété faiblement solvatante du nitrométhane vis à vis des cations de petites tailles.

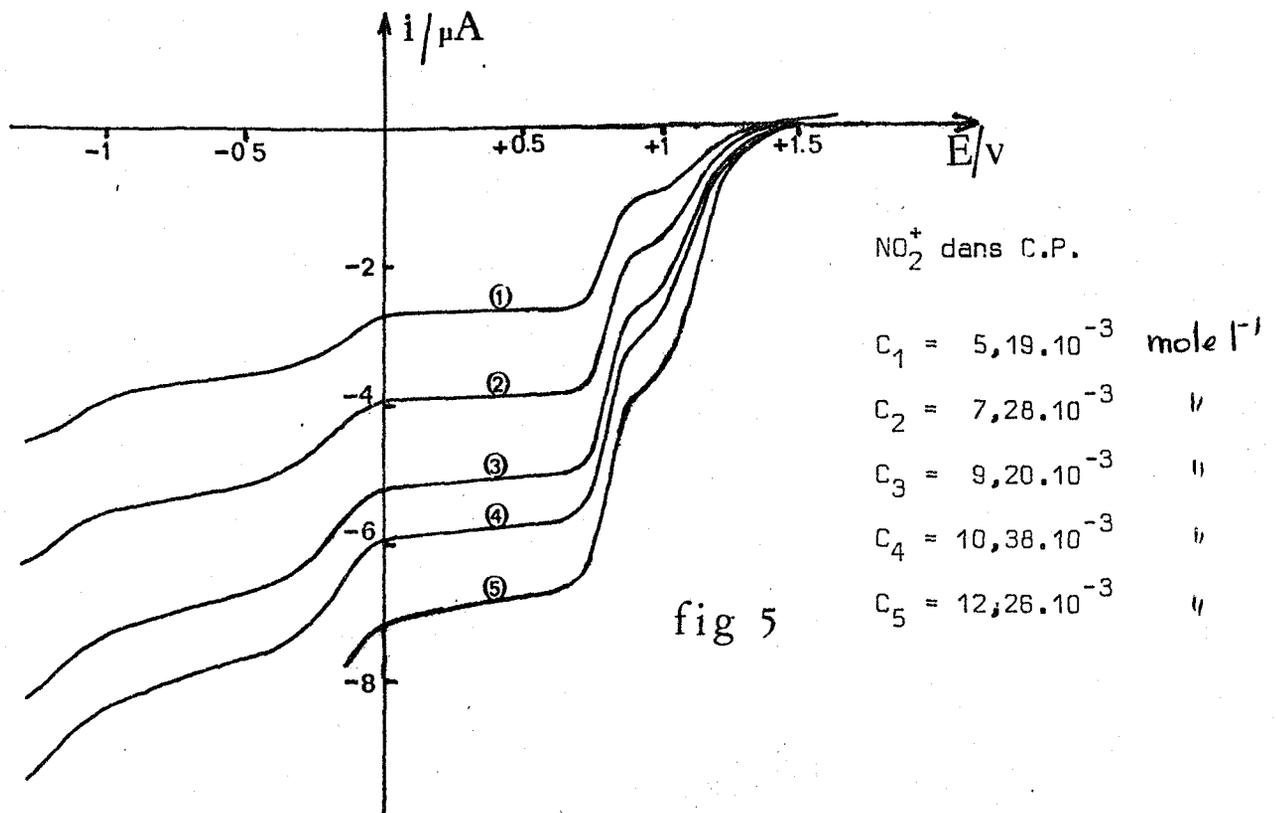
La constante de dissociation de N_2O_4 , $K_{\text{N}_2\text{O}_4}$, est toujours

supérieure à celle de NOCl , ce qui rend possible le dosage de solutions de tétraoxyde de diazote par une solution de chlorure dans ces trois solvants.

3) ETUDE DES SELS DE NITRYLE DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE

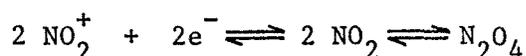
a) Sels dissociés

Cette étude a été réalisée sur électrode tournante de platine poli par voltammétrie à balayage linéaire de potentiel à 25°C en milieu perchlorate de tétraéthylammonium $0,1\text{M}$. Les perchlorate et tétrafluoroborate de nitryle utilisés sont supposés totalement dissociés dans le carbonate de propylène. Le faisceau de courbes obtenu dans ce solvant lors de la réduction de l'ion NO_2^+ est représenté sur la figure (5). Toutes les courbes ont été enregistrées dans le sens de balayage de potentiel cathodique - anodique. Les courbes obtenues dans ces conditions sont reproductibles et bien définies.



Si le rôle de l'eau résiduelle, dont la présence est difficilement évitable, semble maintenant bien connu dans le sulfolane (4), la grande différence des constantes de diffusion observées dans le carbonate de propylène par rapport au sulfolane complique encore les phénomènes.

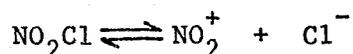
Le carbonate de propylène s'est révélé être un solvant peu adapté à l'étude de la réduction des sels de nitryle, en effet, les vagues cathodiques relatives aux espèces NO_2^+ et NO^+ sont moins bien séparées que dans le sulfolane, cette différence étant d'autant moins nette que la concentration en sel de nitryle est plus élevée. Néanmoins, nos études essentiellement qualitatives nous incitent à penser, qu'abstraction faite des réactions parasites dues à l'eau résiduelle, la réduction de l'entité NO_2^+ s'effectue comme dans le sulfolane selon le schéma simple:



la forme dimère étant stabilisée par le pouvoir donneur d'électrons relativement élevé du carbonate de propylène (54). Le potentiel de demi-vague de la vague cathodique correspondant à cette réduction a pour valeur + 1,15 V pour une solution de concentration en perchlorate de nitryle égale à $7,28 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

b) Sel de nitryle peu dissocié: le chlorure de nitryle

Avant d'aborder la réduction du chlorure de nitryle, nous nous sommes intéressés à l'équilibre:



dans le but de déterminer la constante de dissociation de NO_2Cl :

$$K_{\text{NO}_2\text{Cl}} = \frac{(\text{NO}_2^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NO}_2\text{Cl})}$$

Cette étude a été effectuée dans le nitrométhane et le carbonate de propylène à 25°C en milieu perchlorate de tétraéthylammonium M/10.

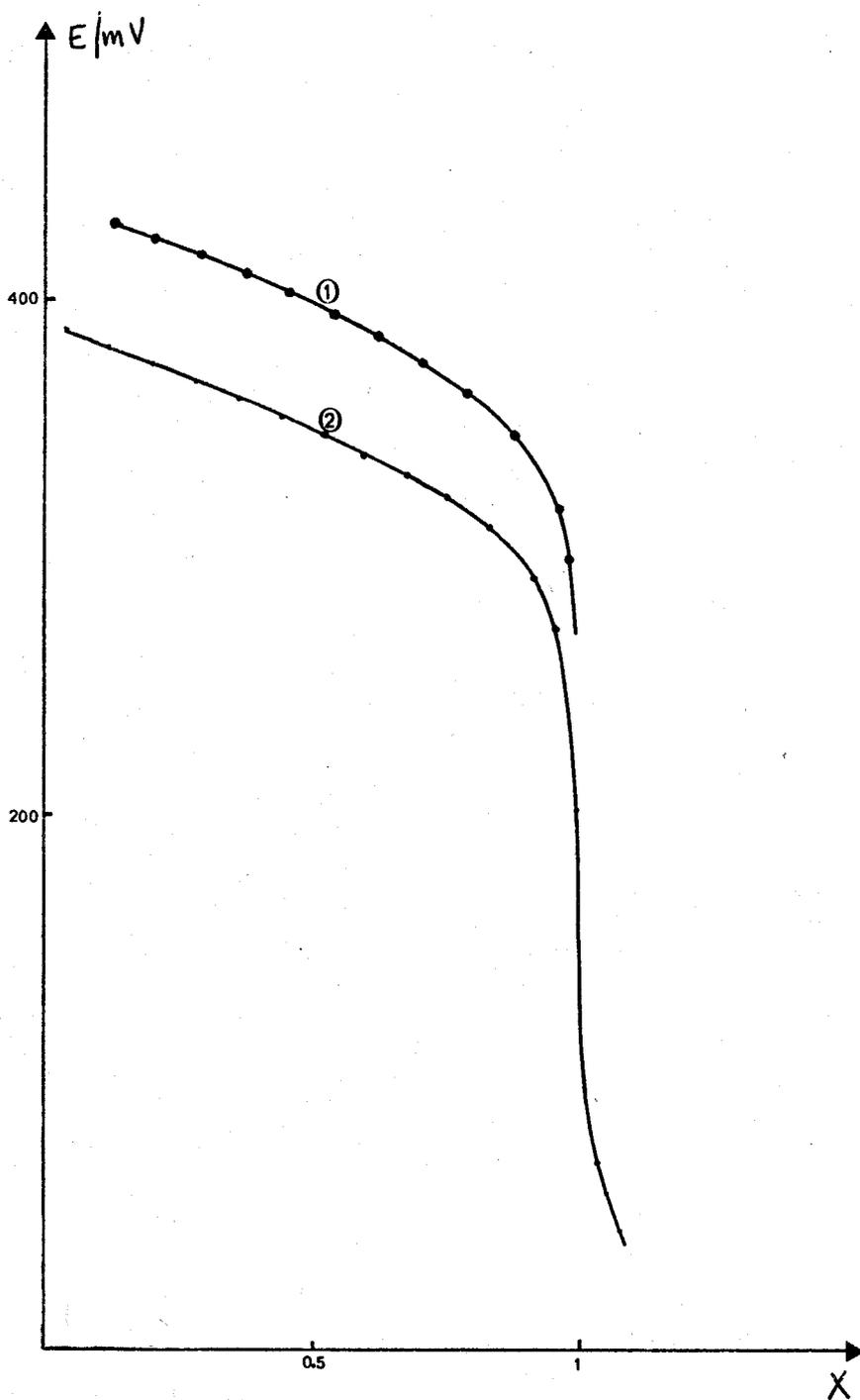


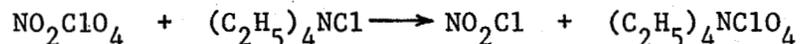
fig. 6 Dosages potentiométriques d'une solution de NO_2^+ par une solution de Et_4NCl $M/10$
en milieu Et_4NClO_4 $M/10$

① Solvant NM

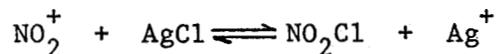
② Solvant CP



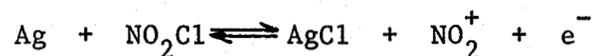
La figure (6) représente les courbes potentiométriques obtenues lors du dosage d'une solution de perchlorate ou de tétrafluoborate de nitryle par une solution de chlorure de tétraéthylammonium. L'électrode indicatrice est une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent afin d'éviter l'attaque de l'électrode. La réaction de dosage est:



La constante de dissociation de NO_2Cl et de AgCl étant très proches, il est nécessaire, dans le traitement mathématique des courbes, de tenir compte de l'équilibre:



Le couple électrochimique mis en jeu lors de ce dosage est:



Le potentiel est donné par:

$$E = E_3^\circ + P \log \frac{(\text{NO}_2^+)}{(\text{NO}_2\text{Cl})}$$

Le détail du calcul est donné en annexe expérimentale. Les résultats obtenus après affinement par la méthode des moindres carrés sont rassemblés dans le tableau IV.

	N.M.	T.M.S. (4)	C.P.
E_3° (mV)	+445	+299	+347
$pK_{\text{NO}_2\text{Cl}}$	$18,4 \pm 0,2$	17,2	$17,7 \pm 0,2$

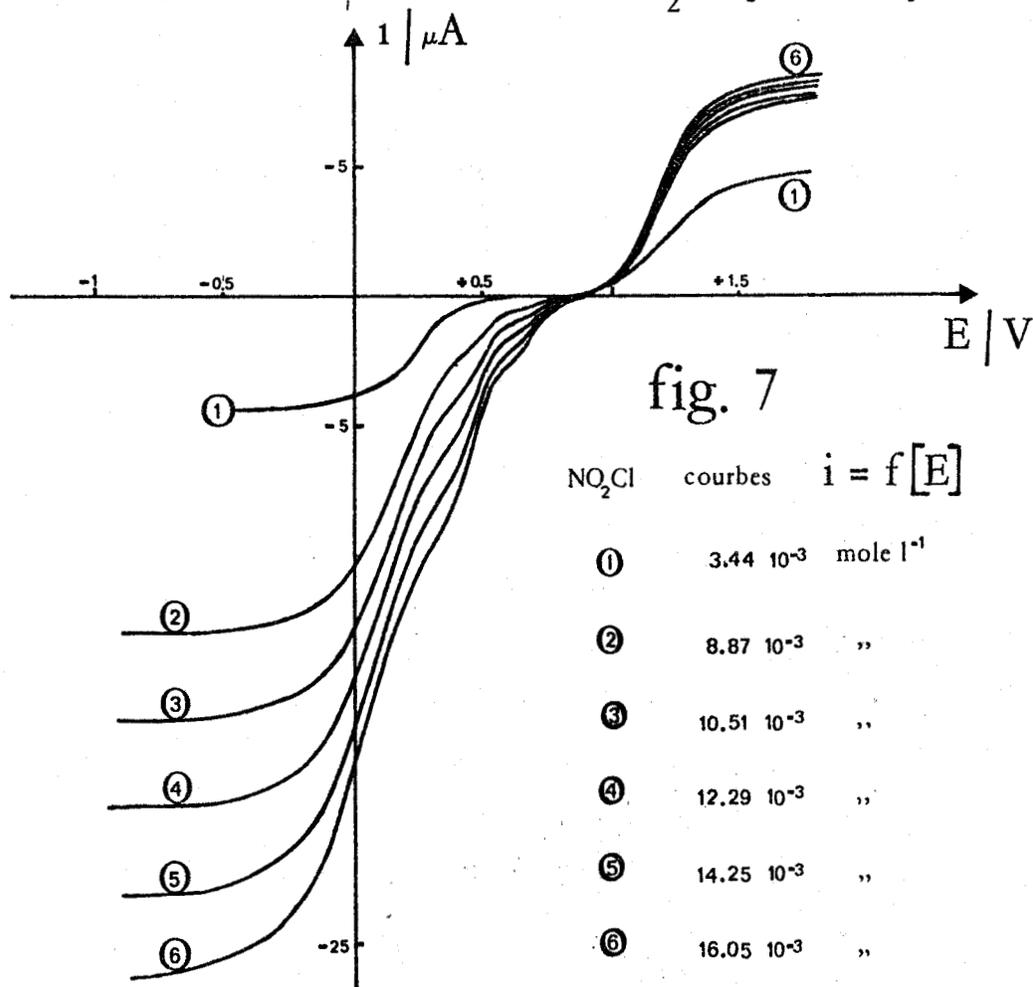
TABLEAU IV

Les écarts entre les valeurs des constantes de dissociation de NO_2Cl sont voisins de ceux relatifs à NOCl dans les trois solvants.

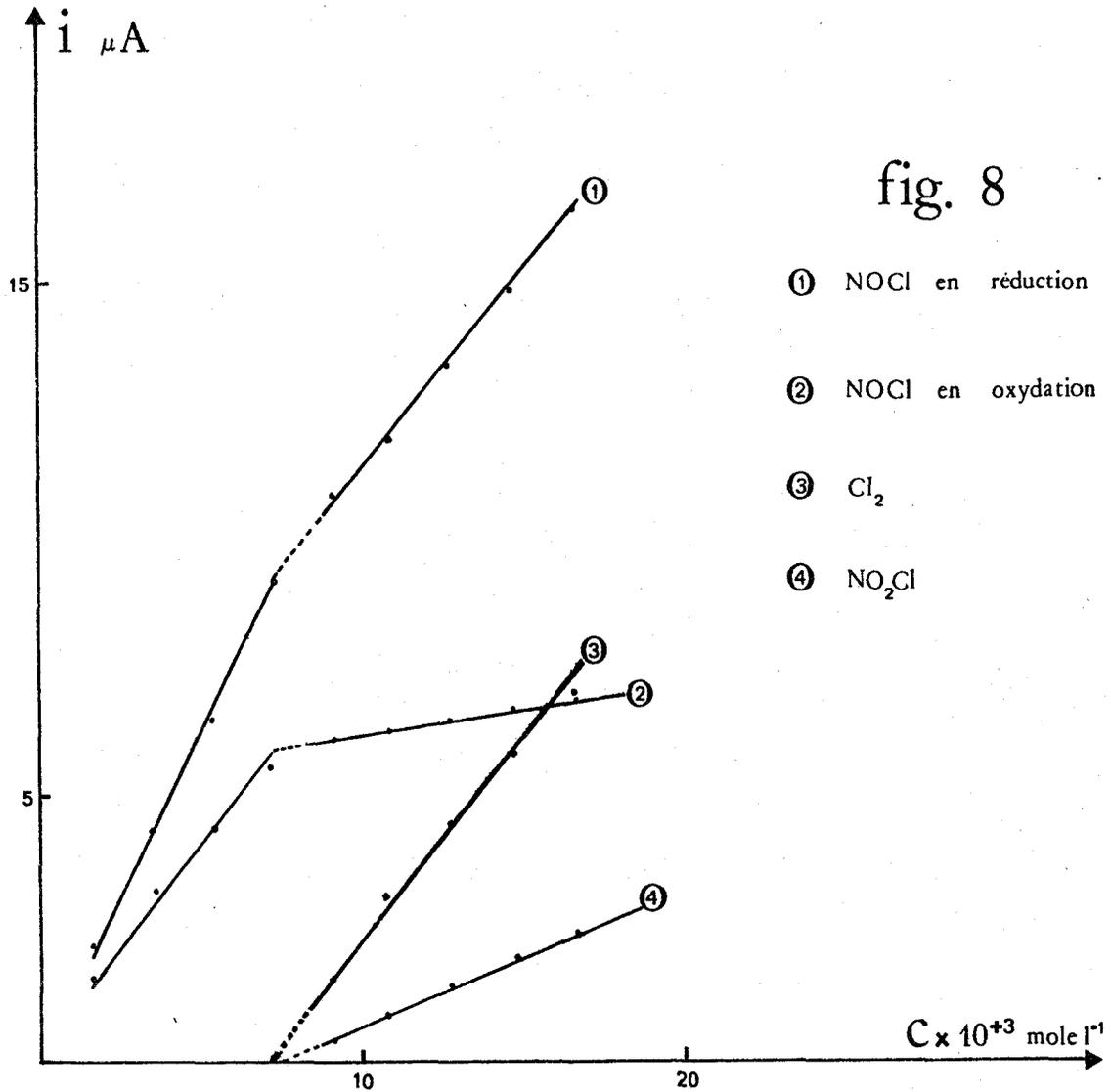
Le chlorure de nitryle apparaît donc beaucoup moins dissocié que le chlorure de nitrosyle. Le dosage d'un mélange de sels de nitryle et de nitrosyle est donc possible dans ces solvants.

4) ETUDE DE LA REDUCTION DU CHLORURE DE NITRYLE

La réduction du chlorure de nitryle en solution dans le sulfolane ou le carbonate de propylène a été étudiée sur électrode tournante à disque de platine poli par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel en milieu perchlorate de lithium M/10 ou perchlorate de tétraéthylammonium M/10 à 30°C pour le sulfolane et 25°C pour le carbonate de propylène. Sur la figure 7 nous avons représenté le faisceau de courbes obtenu dans le sulfolane pour des concentrations croissantes en chlorure de nitryle. Le nombre de vagues observées varie avec le volume de solution de NO_2Cl ajouté. La présence

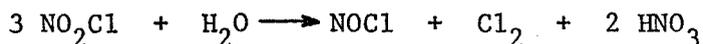


d'eau résiduelle est responsable de cette évolution du faisceau de courbes intensité - potentiel. Nous avons reporté sur la figure (8) les hauteurs des différentes vagues cathodiques et anodiques en fonction de la concentration de NO_2Cl .



On remarque que les hauteurs de vague sont proportionnelles aux concentrations de NO_2Cl ajouté. Les droites obtenues subissent toutes un changement de pente pour le même volume de NO_2Cl ajouté. On constate de plus l'apparition d'une vague supplémentaire pour des concentrations en NO_2Cl supérieures. Cette constatation suggère que la vague de réduction du chlorure

de nitryle n'est visible que lorsque toute l'eau résiduelle a été consommée par la réaction d'hydrolyse du type:



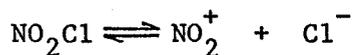
Nous avons pu vérifier qu'aux erreurs expérimentales près, il était nécessaire d'ajouter trois fois plus de NO_2Cl que d'eau résiduelle initiale (déterminée par la méthode Karl Fischer avant addition de NO_2Cl).

La présence de NOCl dû à l'hydrolyse a été caractérisée par la comparaison des vagues anodiques observées lors du tracé des courbes $i = f(E)$ d'une solution de NO_2Cl , aux vagues obtenues lors de l'étude d'une solution de chlorure de nitrosyle pur. La présence de chlore n'a pas été décelée en raison d'une réaction lente avec le sulfolane (57).

Après avoir consommé l'eau résiduelle, la hauteur du palier de diffusion relatif à l'oxydation de NOCl continue à croître, mais beaucoup plus faiblement; ceci s'explique par la présence quasi inévitable de NOCl dans la solution de NO_2Cl (voir préparation de NO_2Cl en annexe). Le chlorure de nitrosyle dû à l'hydrolyse est responsable de la troisième vague cathodique observée (Figure 7). La deuxième vague cathodique due à la réduction de chlore n'apparaît que lorsque l'on commence à réduire le chlorure de nitryle (Fig. 7). Cette observation nous a conduit à penser que le chlore responsable de cette deuxième vague cathodique était produit lors de la réduction de NO_2Cl . En effet, le chlore dû à la réaction d'hydrolyse a disparu par réaction lente avec le solvant (59) alors que le chlore produit à l'électrode lors de la réduction de NO_2Cl peut être réduit avant de réagir avec le solvant.

Compte tenu de ces constatations, nous avons entrepris l'étude de la vague de réduction de NO_2Cl (1ère vague cathodique). Le phénomène de réduction est contrôlé par la diffusion (Figure 8) la hauteur des paliers de diffusion étant proportionnelle à la concentration de NO_2Cl . Les études décrites précédemment nous permettent de proposer un mécanisme rendant compte du

comportement électrochimique du chlorure de nitryle. En effet, NO_2Cl est faiblement dissocié, comme nous l'avons montré, selon:



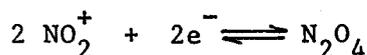
avec

$$K_{\text{NO}_2\text{Cl}} = \frac{(\text{NO}_2^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NO}_2\text{Cl})} = 10^{-17,2} \text{ mole.l}^{-1} \text{ dans le sulfolane}$$

$$= 10^{-17,7} \text{ mole.l}^{-1} \text{ dans le carbonate}$$

de propylène.

L'ion nitryle est réductible dans ces solvants suivant le schéma:



Le tétraoxyde de diazote ainsi produit réagit sur le chlorure selon la réaction:



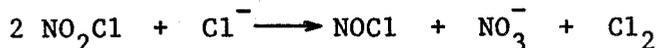
réaction dont la constante peut être calculée:

$$K = \frac{(\text{NOCl})(\text{NO}_3^-)}{(\text{N}_2\text{O}_4)(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_{\text{NOCl}}} = 10^{4,6} \text{ dans le sulfolane}$$

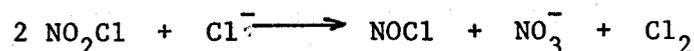
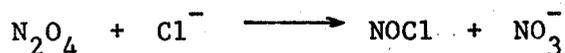
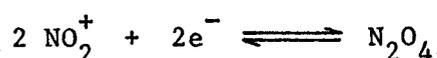
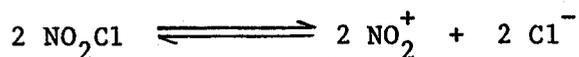
$$= 10^{4,9} \text{ dans le carbonate de}$$

propylène.

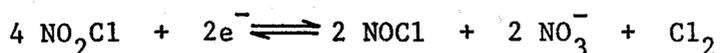
L'excès de chlorure peut alors être directement oxydé par NO_2Cl selon:



Le schéma proposé pour la réduction du chlorure de nitryle est donc le suivant:

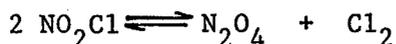


soit globalement:



Une coulométrie, effectuée au potentiel de +0,570 V par rapport au potentiel de demi-vague du système ferrocène - ferricinium, montre que la réaction électrochimique consomme 0,44 e⁻ par mole de chlorure de nitryle (après correction due à l'impureté NOCl), ce qui est en bon accord avec le mécanisme proposé. La présence de nitrate, de NOCl et de chlore a été caractérisée après coulométrie. Il faut signaler toutefois que le chlore apparaît toujours en faible quantité et disparaît lentement de la solution par réaction avec le solvant. Ce phénomène est surtout visible dans le sulfolane.

Un autre résultat intéressant peut être également tiré de cette étude. En effet, le chlorure de nitryle peut donner lieu à l'équilibre de décomposition:

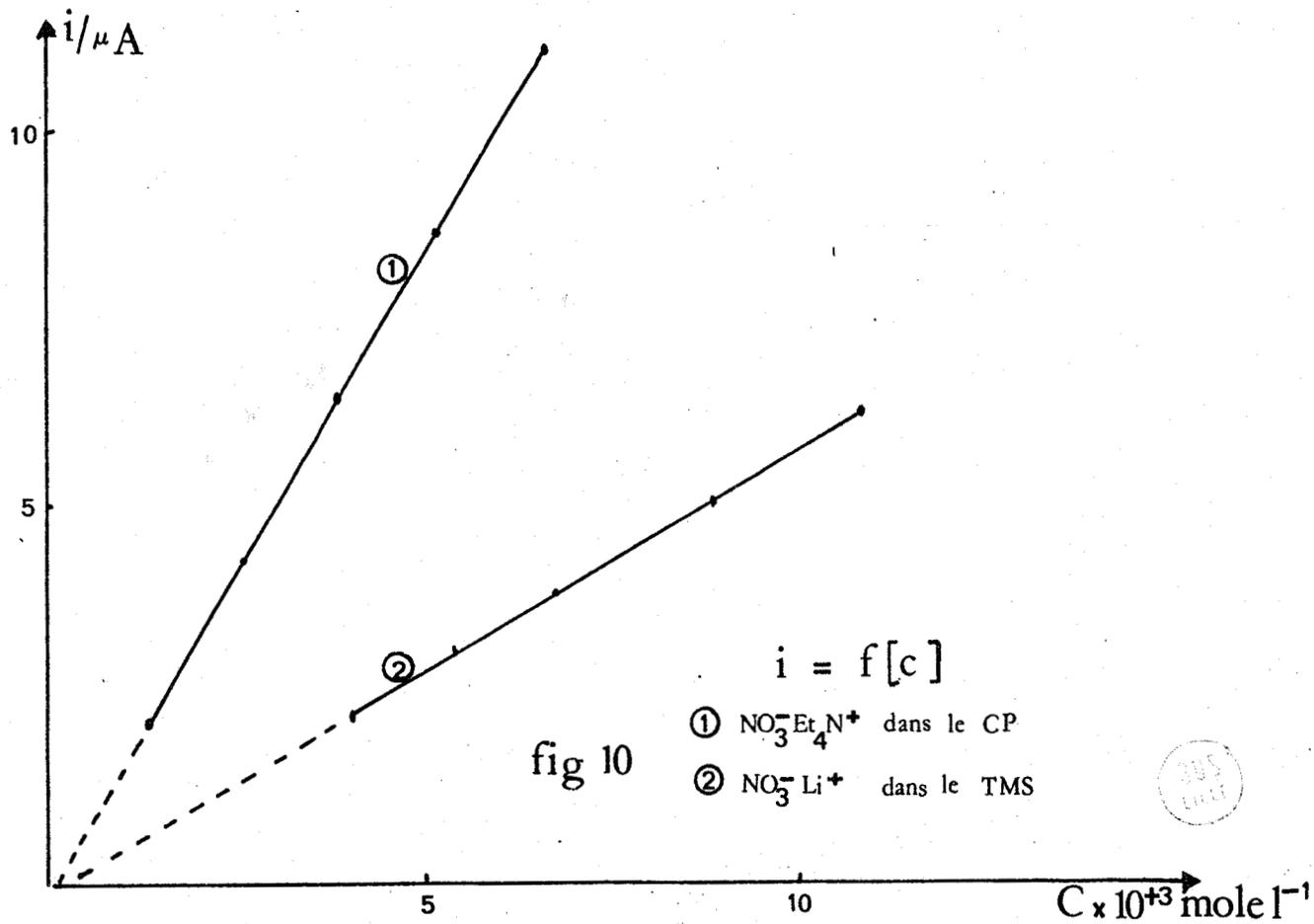
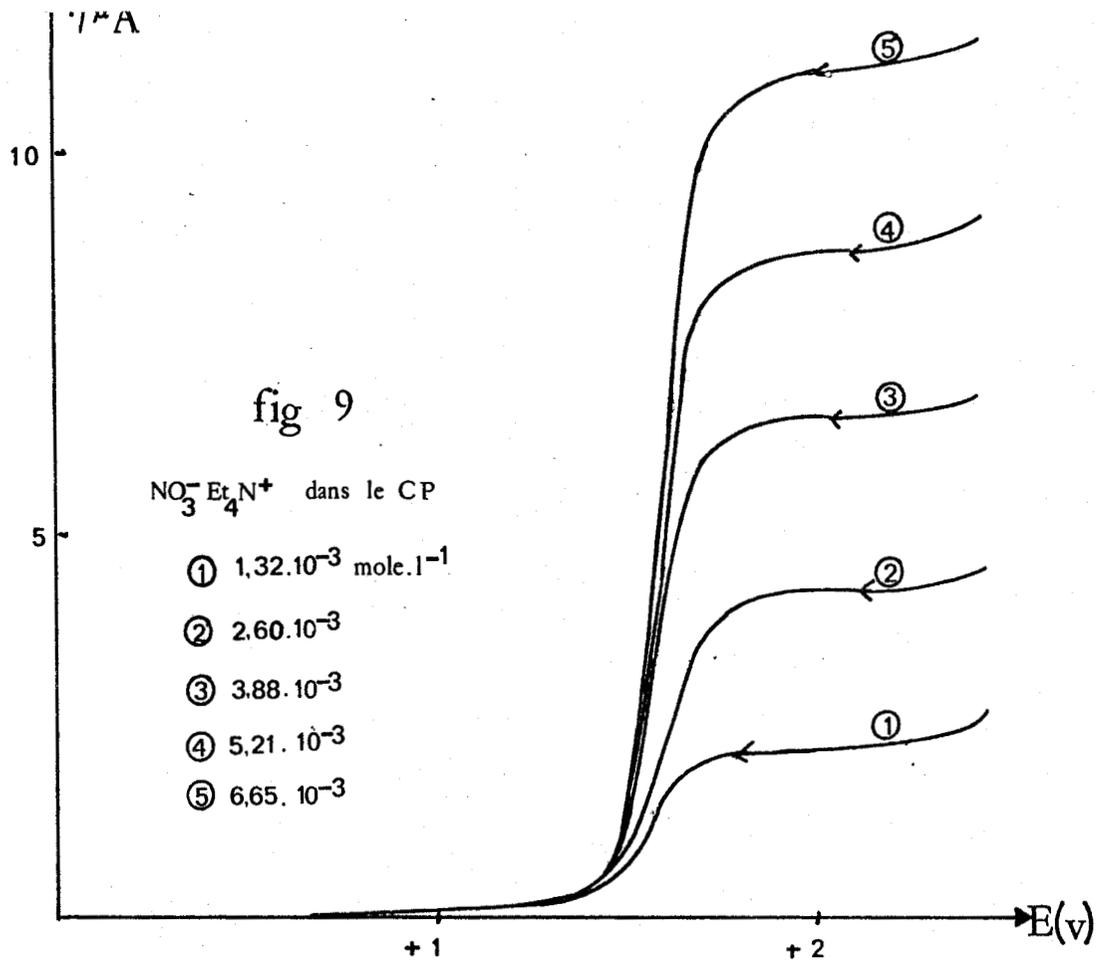


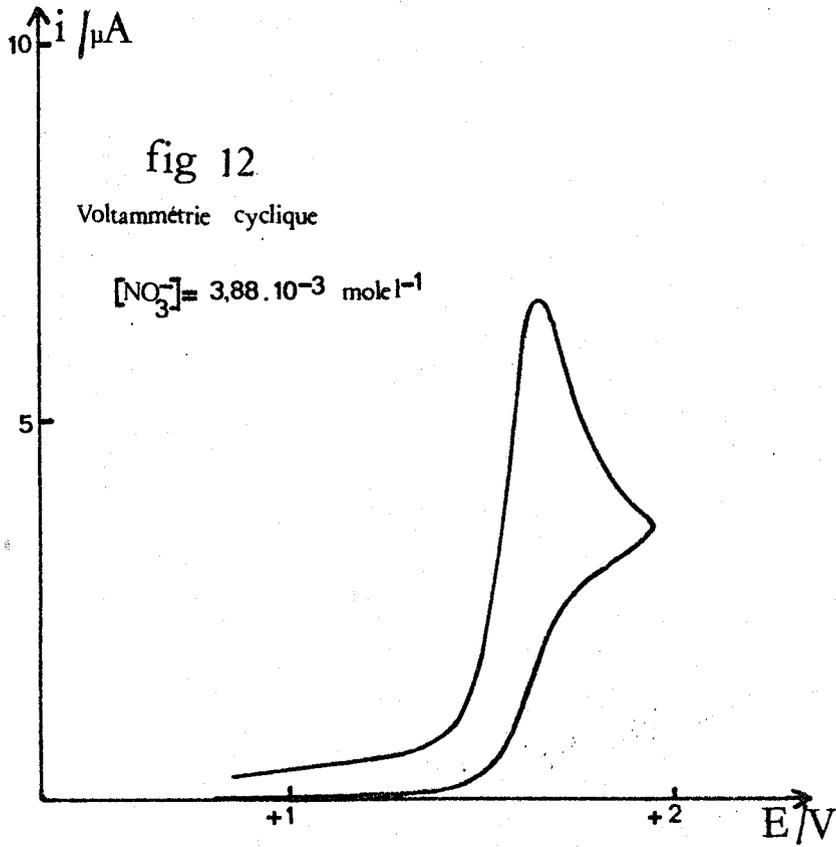
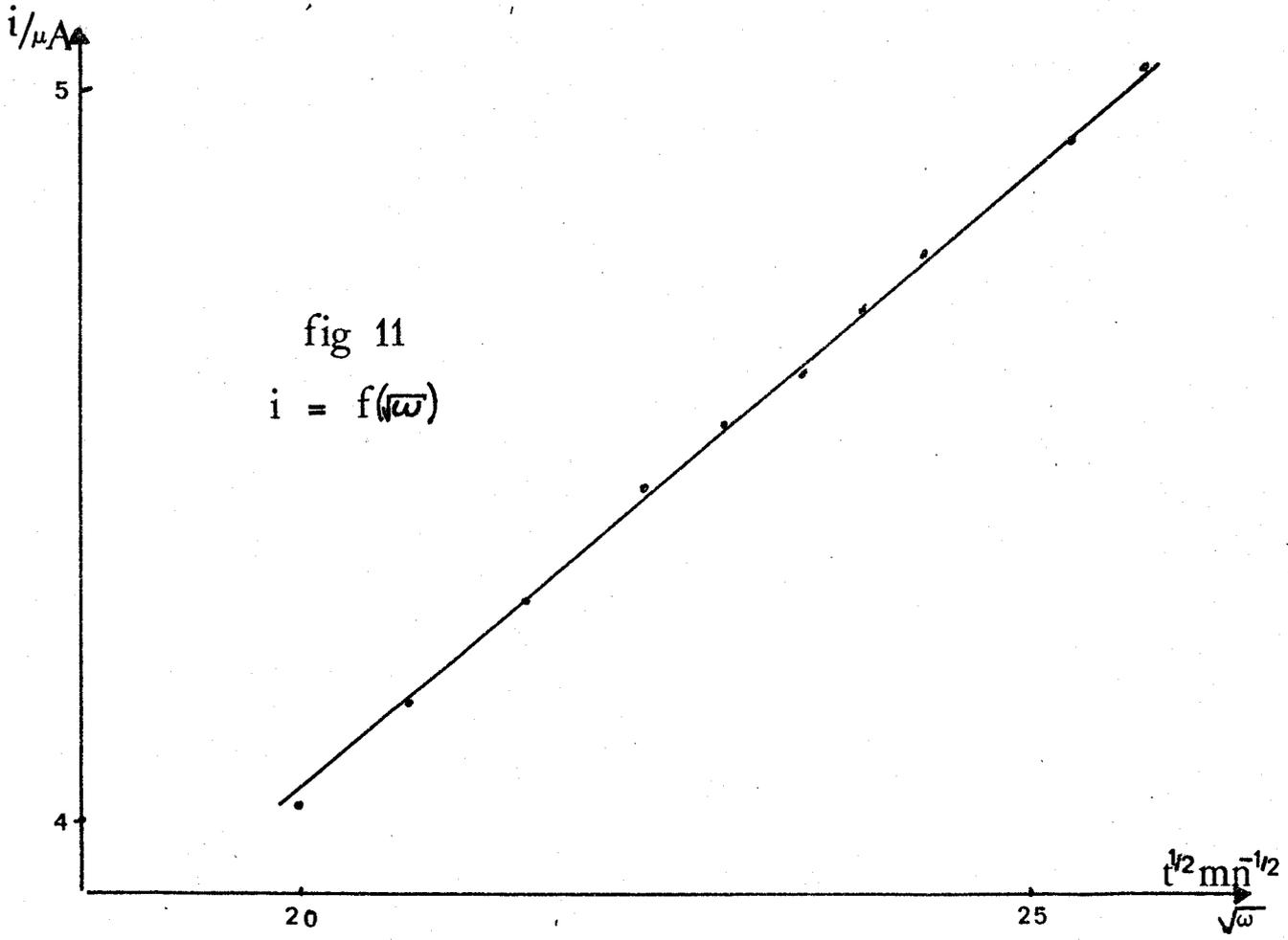
Nous avons réalisé dans nos solvants un mélange synthétique de tétraoxyde de diazote et de chlore et n'avons jamais pu mettre en évidence lors d'une étude des courbes $i = f(E)$ une vague cathodique semblable à celle que nous avons attribuée à la réaction directe de NO₂Cl. Il semble donc que si ce dernier équilibre existe dans le sulfolane et le carbonate de propylène, il n'est pas prépondérant.

5) ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ION NITRATE DANS LE CARBONATE DE PROPYLENE ET DANS LE SULFOLANE

L'ion nitrate a été étudié dans le carbonate de propylène et dans le sulfolane, dans le but de l'utiliser dans l'élaboration d'un accumulateur.

La figure (9) représente le faisceau de courbes obtenu sur électrode de platine poli, lors de l'étude voltammétrique en régime stationnaire, de solutions de nitrate de tétraéthylammonium dans le carbonate de propylène. La hauteur des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration



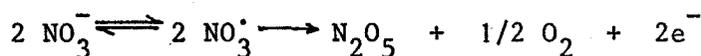


(Figure 10) et à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (Figure 11), ce qui montre que le phénomène est contrôlé par la diffusion.

Une coulométrie effectuée à potentiel contrôlé (+2,05 V) montre qu'un électron est consommé par ion nitrate. Une voltamétrie cyclique réalisée sur la solution de concentration en NO_3^- égale à $3,88 \cdot 10^{-3}$ mole/l. (Figure 12) indique que l'espèce produite lors de l'oxydation du nitrate n'est pas réductible dans la gamme de potentiel explorée. Une étude effectuée par la méthode du disque et de l'anneau (l'anneau étant placé à un potentiel suffisamment réducteur: -0,100 V) révèle qu'une espèce réductible produite au disque (ou entre le disque et l'anneau) n'est détectable sur l'anneau qu'aux faibles vitesses de rotation de l'électrode. La vague de réduction observée sur l'anneau est d'autant plus importante que la vitesse de rotation de l'électrode est plus faible.

Toutes ces constatations nous incitent à penser que l'oxydation de l'ion nitrate s'effectue par l'intermédiaire d'un mécanisme monoélectronique mettant en jeu la formation d'une espèce instable irréductible (peut-être le dimère du radical NO_3^\cdot déjà signalé dans la bibliographie (5)(58)) se décomposant lentement.

Le mécanisme global que nous proposons pour l'oxydation du nitrate est le suivant:

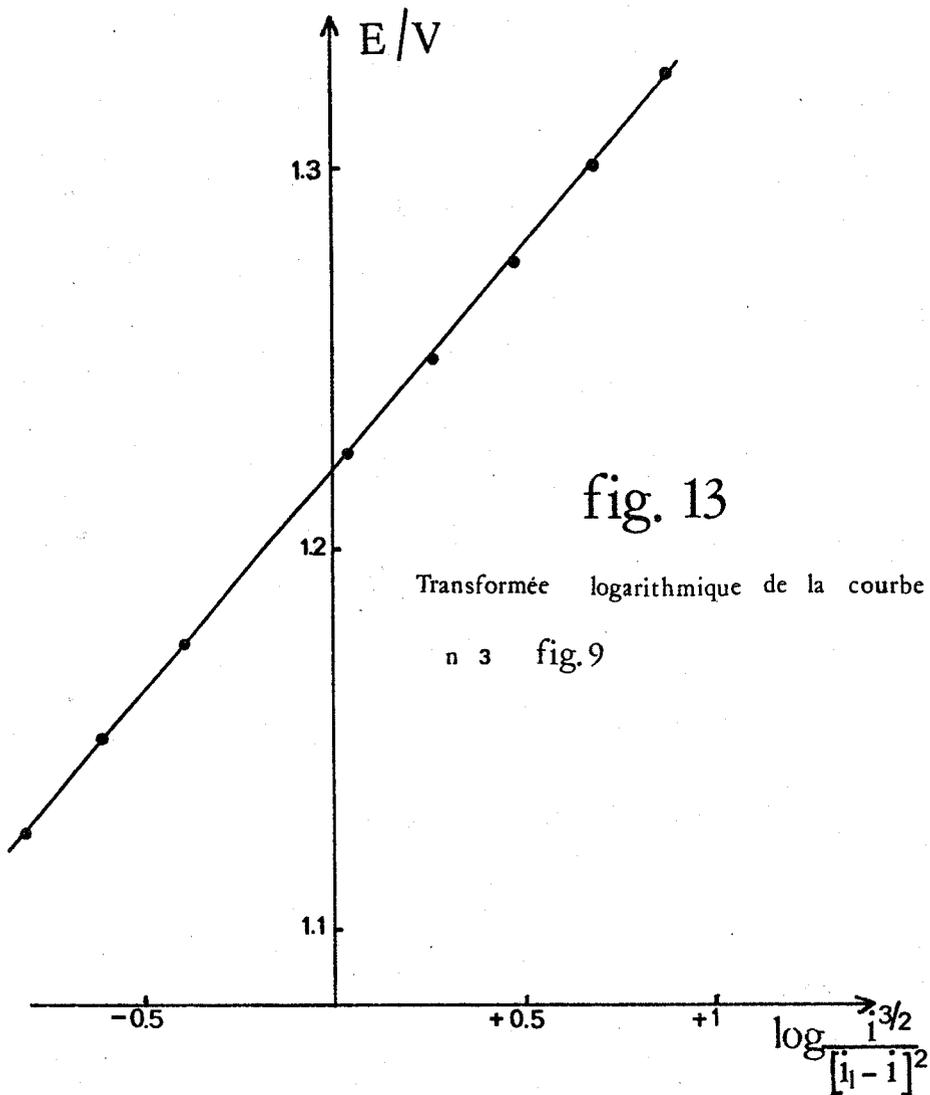


La formation de N_2O_5 nous a été suggérée par:

-l'étude de la transformée logarithmique de la courbe n°3 de la figure (9). En effet, si nous traçons

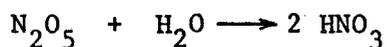
$$E = f \left[\log \frac{i^{3/2}}{(i_{\text{NO}_3^-} - i)^2} \right] \quad (\text{Figure 13})$$

nous obtenons une droite alors que dans l'hypothèse de la formation de N_2O_4 ,



aucune relation linéaire n'est trouvée. Signalons toutefois, que la pente de la droite obtenue (supérieure à 100 mV par unité de logarithme) est très supérieure à la valeur théorique (30 mV/unité de logarithme). La formation possible d'oxyde de platine sur l'électrode indicatrice doit être, en partie tout au moins, responsable de cette valeur élevée.

- le fait que lors de l'étude par la technique du disque et de l'anneau aux faibles concentrations, on n'observe sur l'anneau qu'une seule vague cathodique comparable à celle obtenue dans l'étude des solutions d'acide nitrique aux mêmes concentrations. N_2O_5 produit au disque est totalement hydrolysé aux faibles concentrations en ion nitrate par l'eau résiduelle du solvant suivant:



Nous n'observons pas de vague cathodique attribuable à l'acide nitreux (dans l'hypothèse de la formation de N_2O_4).

L'étude de l'oxydation de l'ion nitrate dans le sulfolane conduit à des résultats tout à fait similaires.

L'oxydation de l'ion nitrate dans le carbonate de propylène (ou dans le sulfolane) aboutirait donc à la formation de N_2O_5 et d'oxygène.

6) SOLVATATION DES IONS NO^+ ET NO_2^+

Nous avons rassemblé dans le tableau V les résultats obtenus dans les solvants: nitrométhane (N.M.), sulfolane (T.M.S.) et carbonate de propylène (C.P.).

	N.M.	T.M.S.	C.P.
E° (mV) $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 611 (1)	+373 (2)	+ 509
E° (mV) $2Cl^- + Ag \rightleftharpoons AgCl_2^- + e^-$	-662 (1)	-842 (2)	-764
E° (mV) $AgCl_2^- + Ag \rightleftharpoons 2AgCl + e^-$	-622 (1)	-624 (2)	-627
E° (mV) $NOCl + Ag \rightleftharpoons AgCl + NO^+ + e^-$	+137	- 22 (4)	+ 42
E° (mV) $NO_3^- + NOCl + Ag \rightleftharpoons AgCl + N_2O_4 + e^-$	-400	-456 (4)	-409
E° (mV) $NO_2Cl + Ag \rightleftharpoons AgCl + NO_2^+ + e^-$	+445	+299 (4)	+347
pP_{sAgCl}	21,1 (1)	18,4 (2)	20,4
$pK_{N_2O_4}^{NO^+}$	9,1	7,2 (4)	7,6
$pK_{NOCl}^{NO^+}$	13,2	11,8 (4)	12,5
$pK_{NO_2Cl}^{NO_2^+}$	18,4	17,2 (4)	17,7

TABLEAU V

On remarque que la base nitrate apparait plus faible que la base chlorure vis à vis de l'acide NO^+ dans les trois solvants étudiés ($\text{pK}_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{NO}^+}$ - NOCl supérieur à 4 unités), alors qu'on observe généralement l'inverse vis à vis de l'acide H^+ . Nous n'avons pu expliquer ce phénomène en raison du manque de résultats sur la solvatation des ions nitrates.

Par contre, à l'aide des valeurs des constantes de dissociation des espèces NOCl et NO_2Cl , il était intéressant de comparer le pouvoir solvatant des trois solvants étudiés vis à vis des cations NO^+ et NO_2^+ , en utilisant les coefficients de solvatation ou de transfert de ces ions.

On rappelle que le coefficient de solvatation ou de transfert d'une espèce A lorsque l'on passe d'un solvant de référence S_1 à un solvant S_2 est défini par:

$$\text{Log } {}_{S_1} \left[\begin{array}{c} \text{A} \\ S_2 \end{array} \right] = \frac{\Delta G_{S_1}^{S_2}}{RT}$$

$\Delta G_{S_1}^{S_2}$: énergie libre de transfert du soluté du solvant S_1 au solvant S_2
définie par:

$$\Delta G_{S_1}^{S_2} = (\mu_A)_{S_2} - (\mu_A)_{S_1}$$

μ_A étant le potentiel chimique de l'espèce A à la même concentration dans les deux solvants.

On montre facilement que lorsque les deux solutions sont en équilibre:

$${}_{S_1} \left[\begin{array}{c} \text{A} \\ S_2 \end{array} \right] = \frac{(a_A)_{S_1}}{(a_A)_{S_2}}$$

a_A : activité de A dans le solvant considéré.

Une valeur de ${}_{S_1} \left[\begin{array}{c} \text{A} \\ S_2 \end{array} \right]$ inférieure à l'unité signifie que le solvant S_2 solvate plus l'espèce A que le solvant S_1 .

En prenant le nitrométhane comme solvant de référence en raison de ses propriétés solvatantes faibles, il vient:

$$\frac{\text{NM} \left[\text{NO}^+ \right] \text{TMS} \cdot \text{NM} \left[\text{Cl}^- \right] \text{TMS}}{\text{NM} \left[\text{NOCl} \right] \text{TMS}} = \frac{(K_{\text{NOCl}}^{\text{NO}^+})_{\text{NM}}}{(K_{\text{NOCl}}^{\text{NO}^+})_{\text{TMS}}} = 10^{-1,4}$$

$$\frac{\text{NM} \left[\text{NO}^+ \right] \text{CP} \cdot \text{NM} \left[\text{Cl}^- \right] \text{CP}}{\text{NM} \left[\text{NOCl} \right] \text{CP}} = \frac{(K_{\text{NOCl}}^{\text{NO}^+})_{\text{NM}}}{(K_{\text{NOCl}}^{\text{NO}^+})_{\text{CP}}} = 10^{-0,7}$$

Les coefficients de transfert relatifs à l'anion Cl^- sont connus (44):

$$\text{NM} \left[\text{Cl}^- \right] \text{TMS} = 10 \quad \text{et} \quad \text{NM} \left[\text{Cl}^- \right] \text{CP} = 10^{0,5}$$

Il vient:

$$\frac{\text{NM} \left[\text{NO}^+ \right] \text{TMS}}{\text{NM} \left[\text{NOCl} \right] \text{TMS}} = 10^{-2,4} \quad \text{et} \quad \frac{\text{NM} \left[\text{NO}^+ \right] \text{CP}}{\text{NM} \left[\text{NOCl} \right] \text{CP}} = 10^{-1,2}$$

En supposant que la molécule de NOCl est solvatée identiquement par les deux solvants, on peut déduire que le pouvoir solvatant de ces trois solvants vis à vis de NO^+ varie selon:

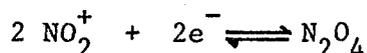


Un calcul similaire effectué à partir des constantes de dissociation de NO_2Cl conduit à:

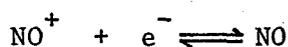
$$\frac{\text{NM} \left[\text{NO}_2^+ \right] \text{TMS}}{\text{NM} \left[\text{NO}_2\text{Cl} \right] \text{TMS}} = 10^{-2,2} \quad \text{et} \quad \frac{\text{NM} \left[\text{NO}_2^+ \right] \text{CP}}{\text{NM} \left[\text{NO}_2\text{Cl} \right] \text{CP}} = 10^{-1,2}$$

Si l'on suppose que la solvation de NO_2Cl est la même dans les trois solvants, on retrouve le même classement quant aux propriétés solvatantes des trois solvants. Compte tenu de nos hypothèses on peut également déduire que l'écart entre les variations d'énergie libre de transfert relatives aux espèces NO^+ et NO_2^+ pour les solvants étudiés est conservé.

La solvataion influençant les réactions d'oxydo-réduction, on peut prévoir que les cations NO^+ et NO_2^+ seront plus oxydants dans le nitrométhane que dans les deux autres solvants (en négligeant l'influence de la solvataion des espèces réduites NO et N_2O_4). Ces prévisions sont confirmées par l'étude des potentiels de demi-vague des systèmes:



et



dans les solvants NM, TMS et CP.

En admettant l'hypothèse de STREHLOW, c'est à dire que les espèces ferrocène (Fc) et ferricinium (Fc^+) sont solvatées identiquement dans les différents solvants, nous avons pris le potentiel de demi-vague du système Fc/Fc^+ comme origine commune des potentiels. Les résultats obtenus sont les suivants:

	N.M.	C.P.	T.M.S.
$E_{1/2}$ (V) $\text{NO}_2^+/\text{N}_2\text{O}_4$	1,4 *	1,1	1,1
$E_{1/2}$ (V) NO^+/NO	0,92 *	0,80	0,73

* BOUGHRIET, Communications personnelles

Dans le cas de NO_2^+ , le potentiel de demi-vague variant avec la concentration, nous avons choisi arbitrairement la valeur obtenue pour une concentration égale à 10^{-2} M/l. Les sels de nitryle étant très hydrolysables, les valeurs des $E_{1/2}$ données sont moins précises que dans le cas de NO^+ .

Le nitrométhane apparait donc comme un solvant de choix pour utiliser au mieux les propriétés oxydantes des espèces NO^+ et NO_2^+ . Toutefois, il n'a pas été retenu dans notre travail concernant la conception de générateurs électriques, en raison d'une mauvaise inertie chimique vis à vis d'acides de Lewis très forts et de la faible solubilité des sels de nitryle et de nitrosyle.

CHAPITRE II

ETUDE DES DERIVES DU SOUFRE VI: LE TRIOXYDE DE SOUFRE

ET L'ION CHLOROSULFATE

Après l'étude du comportement chimique et électrochimique de dérivés de l'azote possédant des propriétés oxydantes marquées, nous avons choisi de porter notre attention sur un autre acide de Lewis: le trioxyde de soufre. En effet, si les résultats acquis depuis ces dernières années au laboratoire sur les propriétés acides de SO_3 sont importants, il n'en est pas de même en ce qui concerne ses propriétés oxydantes. Un des buts de ce chapitre est donc l'étude de la réduction de SO_3 en milieu aprotique.

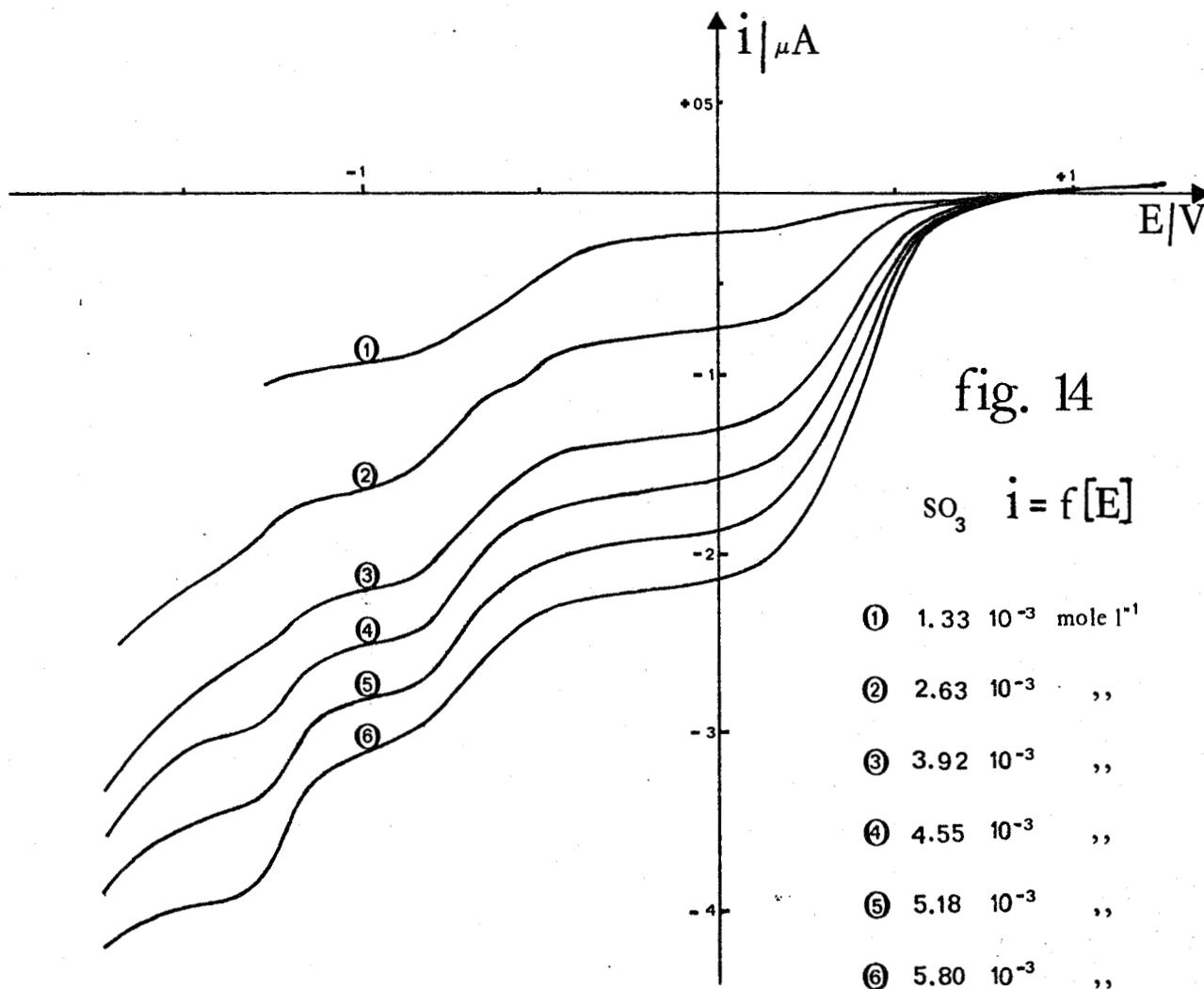
Un classement original de différents solvants en fonction de leur affinité vis à vis de SO_3 fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

A - ETUDE DE LA REDUCTION DU TRIOXYDE DE SOUFRE EN MILIEU APROTONIQUE

Le trioxyde de soufre obtenu par distillation d'un oléum sulfurique est directement introduit dans le solvant préalablement refroidi. Dans le cas du sulfolane l'opération est rendue délicate en raison du point de fusion relativement élevé du solvant pur. Les solutions obtenues dans ce dernier solvant sont stables dans le temps contrairement au carbonate de propylène où l'on observe une lente dégradation du solvant. Le sulfolane a été retenu pour cette étude en raison de sa bonne inertie chimique, mais également en

raison de nombreuses études, sur les réactions chimiques de SO_3 et de ses dérivés, réalisées depuis plusieurs années au laboratoire (1)(2)(3).

Les manipulations sont effectuées à 30°C en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M. Les courbes $i = f(E)$ obtenues dans ces conditions sur électrode de platine poli sont reportées sur la figure (14). Les courbes ont été tracées dans le sens de balayage de potentiel anodique - cathodique.



Sur la figure (15) nous avons représenté la hauteur des paliers de diffusion des deux premières vagues cathodiques en fonction de la concentration du trioxyde de soufre. La hauteur de palier relative à la première vague croît linéairement avec la concentration en SO_3 , alors que la hauteur de la deuxième tend rapidement vers une limite. Il est à noter que cette "deuxième vague" est, en réalité, aux faibles concentrations en SO_3 , constituée de deux

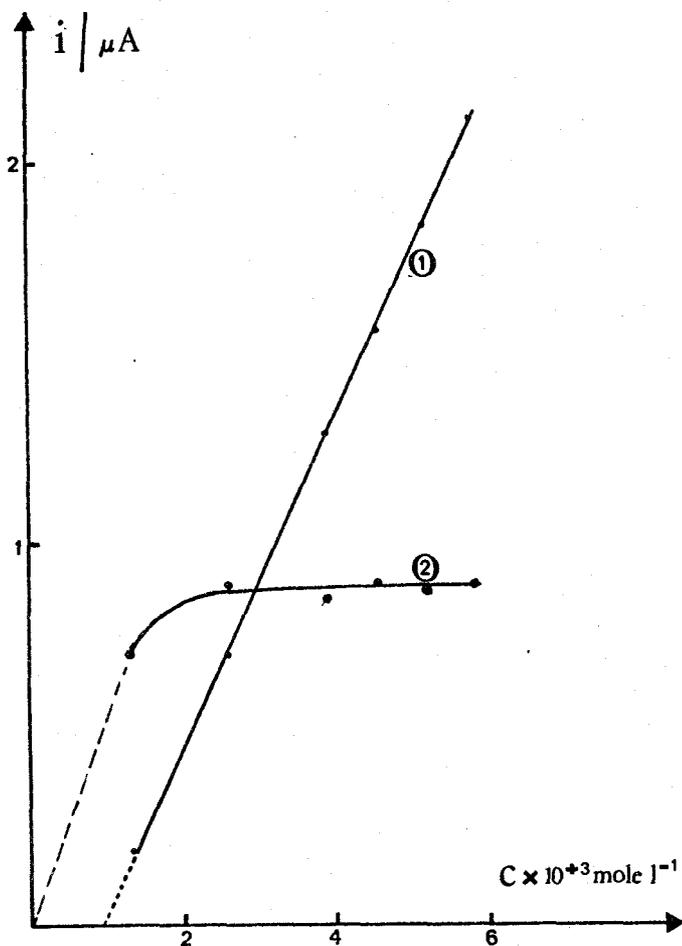
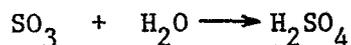


fig. 15

① SO₃

② «deuxième vague»

vagues très rapprochées. La présence d'eau résiduelle, comme nous le verrons dans ce qui suit, est responsable de ces phénomènes, le trioxyde de soufre étant facilement hydrolysable suivant:



ou



(la droite relative à la première vague cathodique (Figure 15) permet d'apprécier la teneur en eau du solvant).

Nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la première vague cathodique qui n'apparaît que lorsque l'eau résiduelle a été consommée par la réaction d'hydrolyse:

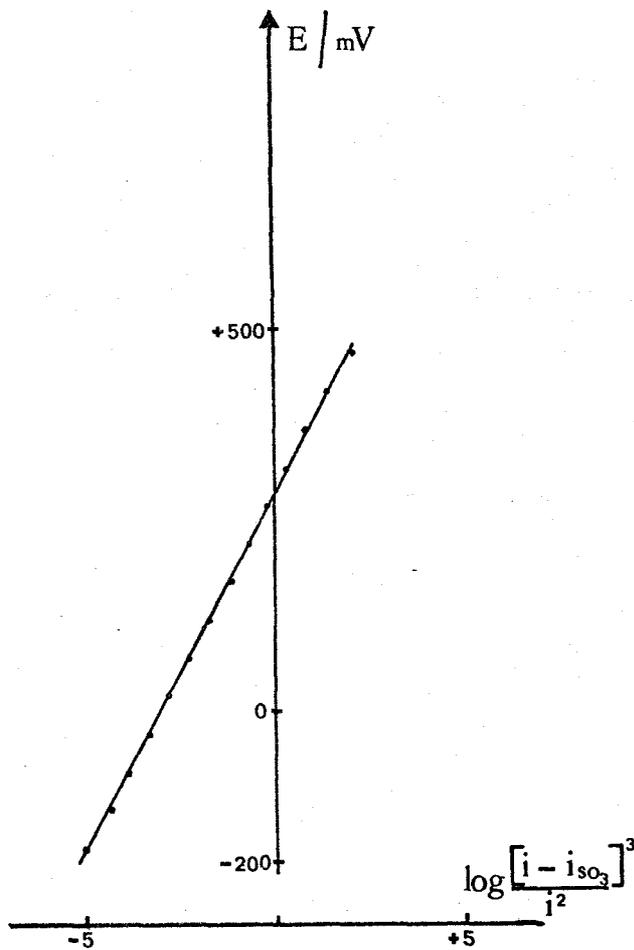
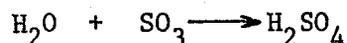
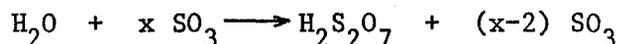


fig. 16

Transformée logarithmique de la courbe ② de la fig. 14



Les additions ultérieures de SO_3 donnent lieu à la formation d'acides plus condensés. Les études effectuées au laboratoire, sur le pouvoir sulfonant des acides polysulfuriques (3), ont montré que les acides plus condensés que $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ pouvaient être considérés comme totalement dissociés en $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et SO_3 dans le sulfolane. Compte tenu de ces résultats, le rôle de l'eau dans ce solvant peut se résumer par le schéma:



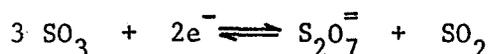
Une coulométrie effectuée au potentiel contrôlé $-0,234$ V par rapport au potentiel de demi-vague du système ferrocène - ferricinium révèle que la réaction électrochimique responsable de cette première vague cathodique consomme $0,45 \pm 0,04$ électron par mole de SO_3 . La présence de SO_2 a été caractérisée en fin de coulométrie par sa vague cathodique caractéristique.

L'allure de la courbe relative à la deuxième vague cathodique (figure 15), suggère que lorsque toute l'eau résiduelle a été consommée, la réaction électrochimique responsable de la première vague ne produit pas d'espèce réductible dans cette gamme de potentiel. Si l'on se réfère aux études réalisées sur le pouvoir donneur de SO_3 des dérivés oxygénés du soufre VI (Tableau VI) seule l'espèce $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$ possède un pouvoir donneur de SO_3 suffisamment faible pour ne pas donner lieu à une réduction dans la gamme de potentiel où se situe la deuxième vague cathodique.

Valeurs de	H_2SO_4 14,3	HSO_4^- 14,3	$\text{S}_2\text{O}_7^{=}$ 14,3
pK^{SO_3}	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 =$ 1,6	$\text{HS}_2\text{O}_7^- =$ 9,8	$\text{S}_3\text{O}_{10}^{=} =$ 8,21
		$\text{HS}_3\text{O}_{10}^- =$ 1,25	

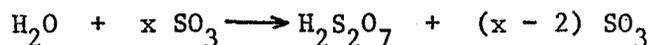
TABLEAU VI

La réduction du trioxyde de soufre peut ainsi être schématisée par:

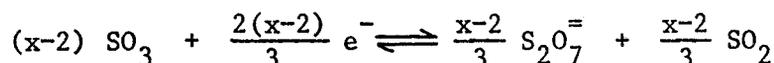


La figure (16) représente la droite obtenue en traçant $E = f\left[\log \frac{(i - i_{\text{SO}_3})^3}{i^2}\right]$

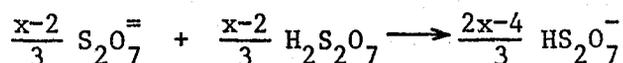
La pente de cette droite (>80 mV par unité de logarithme) est très supérieure à la valeur théorique, cela peut être dû en partie à la réduction simultanée de l'acide disulfurique. Cette réaction consomme 0,66 électron par mole de SO_3 alors que nos résultats indiquent seulement 0,45 e^- par mole de trioxyde de soufre. Ce résultat nous a conduit à tenir compte de l'eau résiduelle du solvant. Ainsi, en appelant x le rapport $(\text{SO}_3)/(\text{H}_2\text{O})$ il vient:



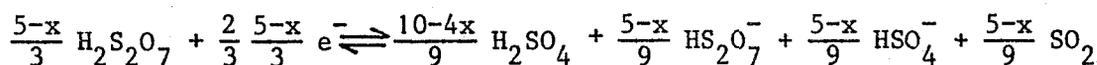
SO_3 est réduit selon le schéma décrit plus haut:



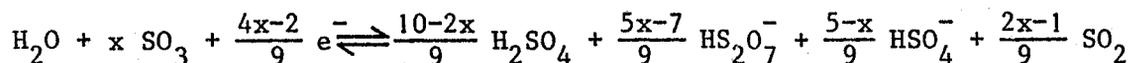
Le disulfate ainsi produit réagit sur l'acide disulfurique



Puis, aux faibles valeurs de x , l'excès d'acide disulfurique est réduit pratiquement aux mêmes valeurs de potentiel que SO_3 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est très dissocié en H_2SO_4 et SO_3) selon:



soit globalement:

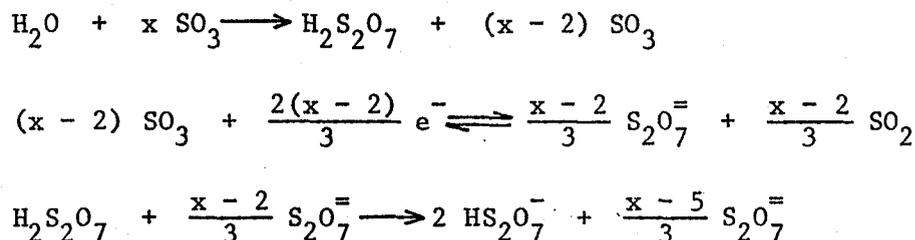


On distingue ainsi deux cas:

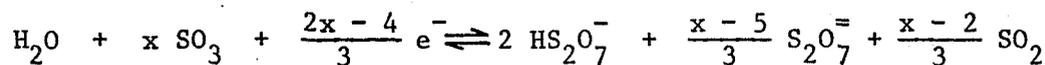
* $2 < x < 5$, l'acide disulfurique produit par hydrolyse est en excès par rapport au disulfate produit par réduction de SO_3 . On observe alors de l'acide sulfurique provenant de la réduction de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (la vague de

réduction de H_2SO_4 a été identifiée). La deuxième vague cathodique, constituée en réalité de deux vagues très proches correspond à la réduction de HS_2O_7^- et H_2SO_4 .

* $x > 5$, l'acide disulfurique est en défaut par rapport au disulfate, et disparaît entièrement par réaction acide - base. Il n'y a donc plus production d'acide sulfurique. Ce résultat est visible sur les courbes $i = f(E)$, l'épaule observé sur la deuxième vague cathodique caractéristique de H_2SO_4 aux faibles valeurs de x disparaît lorsque la concentration en SO_3 augmente. Le schéma de la réduction s'écrit alors:



soit globalement:



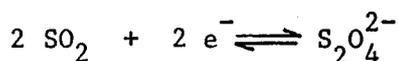
Cet équilibre est en parfait accord avec le fait que la deuxième vague, qui correspond à la réduction de l'hydrogénodisulfate, n'augmente plus pour des valeurs de x supérieures ou égales à 5 (le nombre de moles de HS_2O_7^- est indépendant de x).

Un tel équilibre explique le résultat en défaut obtenu par coulométrie (0,45 électron par mole de SO_3). En effet, le calcul théorique ($x = 7$ lors de l'étude coulométrique) donne une valeur égale à 0,48 électron par mole de trioxyde de soufre. Aux erreurs expérimentales près, l'accord se révèle donc très bon.

Ainsi, les deux schémas proposés ($2 < x < 5$ et $x > 5$) expliquent parfaitement le faisceau de courbes obtenu lors de la réduction du trioxyde de soufre dans le sulfolane. Ici encore, le rôle de l'eau résiduelle est

loin d'être négligeable.

La première vague cathodique correspond donc à la réduction de SO_3 et de l'acide disulfurique due à l'hydrolyse. La deuxième vague correspond à la réduction de l'acide sulfurique et de l'hydrogénéodisulfate aux faibles valeurs de x et à la réduction de l'hydrogénéodisulfate seul aux valeurs élevées de x . La troisième vague cathodique assez mal définie correspond à la réduction de SO_2 vraisemblablement selon:



La présence de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ n'a pas été caractérisée.

Dans ce qui précède, nous n'avons pas tenu compte du rôle joué par le solvant sur le comportement chimique du trioxyde de soufre. Il nous a semblé judicieux d'étudier l'influence du solvant par le calcul du coefficient de solvatation ou de transfert relatif à SO_3 (symbolisé par $\overline{\text{SO}_3}$: $\text{NM} \overline{\text{SO}_3}^s$ est égal au rapport de l'activité de SO_3 dans le solvant de référence (NM) sur l'activité de SO_3 dans le solvant considéré (s)).

La connaissance de ce coefficient complètera les résultats déjà acquis sur les propriétés chimiques de SO_3 et de plus, pourra être utilisée comme critère de classement de différents solvants en fonction de leur affinité vis à vis du trioxyde de soufre.

B - CALCUL DU COEFFICIENT DE SOLVATATION DE SO_3 ET CLASSEMENT DES SOLVANTS

SUIVANT LA BASICITE.

1) CALCUL DU COEFFICIENT DE SOLVATATION DE SO_3 (OU DE TRANSFERT)

Nous avons abordé ce problème par l'étude de la dissociation d'un complexe de SO_3 : l'ion chlorosulfate en solution dans différents solvants (s). En effet, si l'on choisit un solvant de référence, le nitrométhane (N.M.) en

l'occurrence (nombre donneur de Gutmann faible: 2,7 (54), le coefficient de transfert de SO_3 peut être calculé par la formule:

$$\text{NM } \overline{\text{SO}_3}^s = \frac{(K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-})_{\text{NM}}}{(K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-})_s} \cdot \frac{\text{NM } \overline{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^s}{\text{NM } \overline{\text{Cl}^-}^s}$$

$$K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = \frac{(\text{SO}_3)(\text{Cl}^-)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

si l'on sait calculer, ou tout au moins estimer la valeur du rapport des coefficients de transfert des anions SO_3Cl^- et Cl^- .

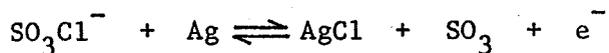
Les solvants choisis pour effectuer cette étude sont: le nitrométhane (NM - référence), le sulfolane (TMS), le carbonate de propylène (CP), la N méthyl-2 pyrrolidone (NMP) et la diméthylacétamide (DMA). Le choix est relativement limité, car les solvants doivent répondre à plusieurs critères:

- inertie vis à vis de SO_3
- le produit de solubilité de AgCl doit être suffisamment distinct de la constante de dissociation de l'ion chlorosulfate
- constante diélectrique élevée
- basicité relativement faible.

La constante de dissociation de l'ion chlorosulfate relative à l'équilibre:



est calculée en traitant mathématiquement la courbe obtenue lors du dosage d'une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium, dans le solvant considéré, par une solution de perchlorate d'argent. Le chlorosulfate de tétraéthylammonium est supposé totalement dissocié en SO_3Cl^- et $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ dans les différents solvants étudiés. Cette étude est effectuée par potentiométrie à courant nul, avec une électrode indicatrice d'argent. Le couple électrochimique mis en jeu lors de ce dosage est:



Le potentiel pris par l'électrode indicatrice est de la forme:

$$E = E_4^\circ + P \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

$$= E_4^\circ + P \log \frac{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}{P_s} + P \log(\text{Ag}^+)$$

avec $P_s = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)$

La figure 17 représente les courbes potentiométriques obtenues dans les solvants CP, NMP, DMA, NM et TMS.

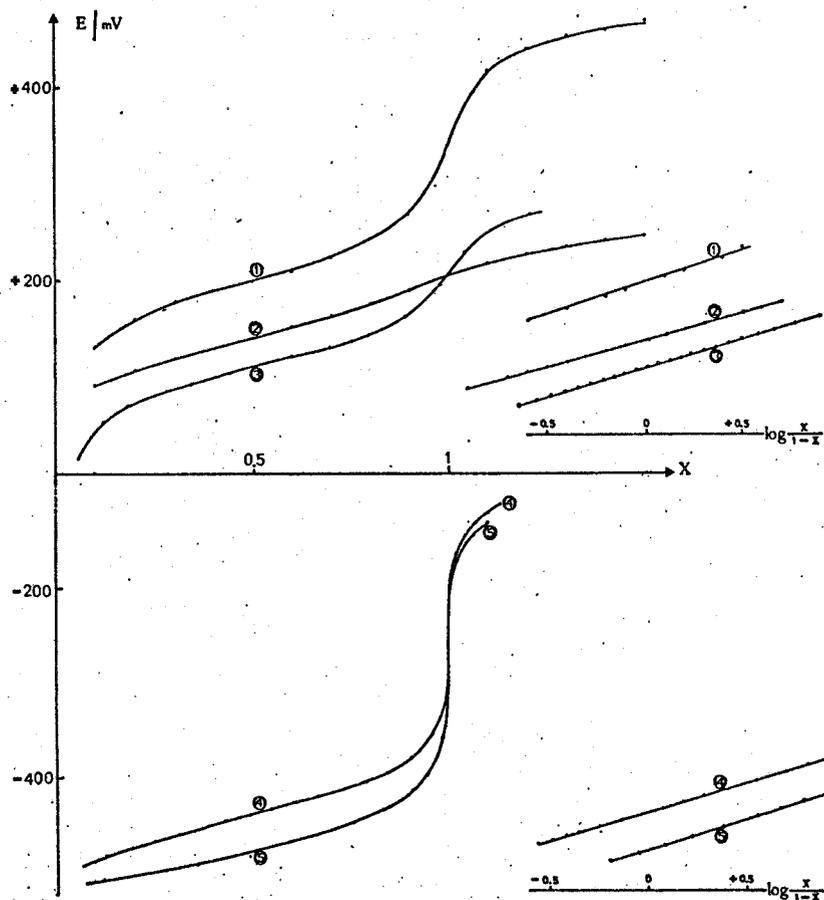


fig 17

Courbes potentiométriques du dosage de SO_3Cl^- par Ag^+

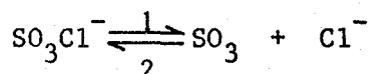
dans différents solvants : ① NM , ② TMS , ③ CP , ④ DMA , ⑤ NMP

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau VII. Nous avons tenu compte dans nos calculs, de l'influence de la force ionique et avons donc été amenés à redéterminer certaines valeurs de potentiels normaux et de produits de solubilité. Une comparaison de nos résultats et de ceux relevés dans la bibliographie figure également dans ce tableau.

	NM (1)	TMS (2)	CP	NMP	DMA
E°_{Ag/Ag^+} (mV)	+611	+373	+509	+ 59	+ 63
E°_4 (mV)	+186	+123	+101	-500	-462
$pP_s AgCl$	21,2	18,4	20,4 20,0 (29)	15,2±0,1 14,5 (63)	15,2±0,1 14,3 (63)
$pK_{SO_3Cl^-}$	14,0	14,2	13,5±0,2	5,7±0,2	6,3±0,2

TABLEAU VII

L'influence du solvant sur l'équilibre de dissociation de l'ion chlorosulfate:

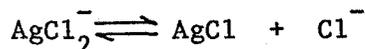


est nette (Tableau VII) surtout en ce qui concerne les solvants NMP et DMA. Si les propriétés acides du trioxyde de soufre sont en grande partie responsables des grandes variations de $pK_{SO_3Cl^-}$ observées, il faut également tenir compte des variations de solvation des espèces Cl^- et SO_3Cl^- lorsque l'on change de solvant. En effet, abstraction faite de l'influence du trioxyde de soufre, l'équilibre de dissociation de SO_3Cl^- pourra être déplacé par le pouvoir solvatant du solvant vis à vis des anions Cl^- et SO_3Cl^- . Si le solvant

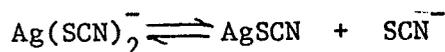
choisi solvate préférentiellement les anions de petite taille, il déplacera l'équilibre dans le sens 1. Inversement, l'équilibre sera déplacé dans le sens 2 dans le cas d'un solvant solvatant préférentiellement les anions de grande taille.

Il est connu que le nitrométhane, notre solvant de référence, solvate peu les cations, mais également très peu les anions (44). Un examen rapide du tableau VIII où nous avons reporté quelques valeurs relatives aux coefficients de transfert des ions Ag^+ , Cl^- , $(\text{SCN})^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ et AgCl_2^- révèle que les solvants étudiés solvatent peu les anions surtout si ces derniers sont volumineux.

Il est donc nécessaire, si l'on veut déterminer le coefficient de transfert de SO_3 , de connaître ceux des anions Cl^- et SO_3Cl^- . Si la détermination de $\overline{\text{Cl}^-}$ est classique, il n'en est pas de même de celle de $\overline{\text{SO}_3\text{Cl}^-}$. Nous n'avons pu qu'estimer la valeur du rapport $\overline{\text{SO}_3\text{Cl}^-} / \overline{\text{Cl}^-}$. Ainsi, à l'aide de données relevées dans la bibliographie (Tableau VIII), concernant les constantes des équilibres:



et



étudiées dans les solvants choisis pour notre étude, nous avons pu calculer les rapports $\text{NM} \overline{\text{AgCl}_2^-} / \text{NM} \overline{\text{Cl}^-}$ et $\text{NM} \overline{\text{Ag}(\text{SCN})_2^-} / \text{NM} \overline{\text{SCN}^-}$ (Tableau VIII).

L'examen des résultats obtenus nous a conduit à supposer que les valeurs de ces rapports dépendent surtout du solvant considéré mais peu de la nature des anions envisagés.

Nous avons donc, compte tenu de cette hypothèse, choisi comme estimation des rapports $\text{NM} \overline{\text{SO}_3\text{Cl}^-} / \text{NM} \overline{\text{Cl}^-}$ les valeurs relatives aux anions AgCl_2^- et Cl^- . Les valeurs du coefficient de transfert du trioxyde de soufre

qui en découlent sont reportées dans le tableau IX.

	NM	TMS	CP	NMP	DMA
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{Ag}^+ \right]_s}{\left[\text{Ag}^+ \right]}$	0 (60)	-3,8 (60)	-1,7 (60)	-9,3 (60)	-9,5 (60)
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{Cl}^- \right]_s}{\left[\text{Cl}^- \right]}$	0 (61)	1,0 (61)	0,5 (61)	2,6 (61)	2,6 (61)
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{SCN}^- \right]_s}{\left[\text{SCN}^- \right]}$	0 (61)	-0,3 (61)	-0,8 (61)	1,9 (61)	1,1 (61)
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{AgCl}_2^- \right]_s}{\left[\text{AgCl}_2^- \right]}$	0	0,3	-0,1	1,1	0,6
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{Ag}(\text{SCN})_2^- \right]_s}{\left[\text{Ag}(\text{SCN})_2^- \right]}$	0 (61)	-0,9 (61)	-0,9 (61)	1,0 (61)	-0,3 (61)
$\log \frac{\left[\text{AgCl}_2^- \right]}{\left[\text{Cl}^- \right]}$	0,3(49)	1,0 (61)	0,9 (44)	1,8 (63)	2,3 (44)
$\log \frac{\left[\text{Ag}(\text{SCN})_2^- \right]}{\left[\text{SCN}^- \right]}$	-0,5(61)	0,1 (61)	-0,4(61)	0,4 (61)	0,9 (61)
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{AgCl}_2^- \right]_s}{\text{NM} \left[\text{Cl}^- \right]_s}$	0	-0,7	-0,6	-1,5	-2,0
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{Ag}(\text{SCN})_2^- \right]_s}{\text{NM} \left[\text{SCN}^- \right]_s}$	0	-0,6	-0,1	-0,9	-1,4

TABLEAU VIII

	NM	TMS	CP	NMP	DMA
$\log \frac{\text{NM} \left[\text{SO}_3 \text{Cl}^- \right]_s}{\text{NM} \left[\text{Cl}^- \right]_s}$	0	-0,7	-0,6	-1,5	-2,0
$\log \frac{\text{NM} \left[\right]_s}{\text{SO}_3}$	0	-0,5	-1,1	-9,8	-9,7
D.N.	2,7	14,8	15,1	27,3	27,8

TABLEAU IX

Les solvants étudiés ont tous un pouvoir solvatant du trioxyde de soufre plus élevé que celui du nitrométhane.

2) CLASSEMENT DES SOLVANTS SUIVANT LA BASICITE

La basicité est une propriété essentielle souvent utilisée pour rendre compte de l'influence du solvant dans les réactions chimiques. Une échelle permettant de comparer les basicités de différents solvants est donc un outil indispensable pour étudier ces phénomènes. L'établissement d'une telle échelle nécessite le choix d'un acide de référence. Le premier acide qui vient à l'esprit, en raison de son utilisation fréquente, est le proton. Les paramètres thermodynamiques, tels que les variations d'énergie libre de solvation du proton $\Delta G^\circ_{\text{gaz} \rightarrow \text{s}} (\text{H}^+)$ ou $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{s}} (\text{H}^+)$, ainsi que les variations d'enthalpie ΔH_1 de protonation du solvant en milieu acide ont été pris comme critère de basicité.

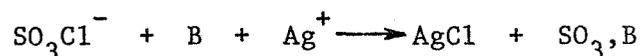
Mais la comparaison des valeurs de l'enthalpie ou de l'énergie libre de solvation de H^+ obtenues dans différents solvants nécessite des hypothèses extrathermodynamiques (STREHLOW, HAMMETT, etc...) qui sont le plus souvent critiquées. L'utilisation de certains acides non chargés permet d'écarter ce

problème. Les valeurs d'enthalpie de transfert déterminées pour les alcools (64), phénols (65)(66) et HCl (67) ont été utilisées pour comparer la basicité des solvants purs.

GUTMANN (68) a proposé une méthode basée sur la détermination calorimétrique de la variation d'enthalpie ΔH_{SbCl_5} résultant de la formation de l'adduct entre les différentes bases B (solvants) et le pentachlorure d'antimoine en solution très diluée dans le dichloro-1,2 éthane. Chaque base est caractérisée par son nombre donneur DN; $\text{DN} = -\Delta H_{\text{SbCl}_5}$ Kcal/mole.

Des méthodes utilisant d'autres acides de Lewis ont été proposées (69). Dans notre laboratoire, AUGER (62), par la détermination des constantes de dissociation $K_{\text{SO}_3\text{B}}$ des complexes SO_3, B dans le sulfolane pris comme solvant de référence, a établi une échelle $p\text{SO}_3$ permettant de classer les solvants suivant leur basicité.

La méthode utilisée par AUGER consiste à étudier à une électrode d'argent, la réaction suivante dans le solvant sulfolane:



Les solvants de basicité très voisine (Ex. C.P.) ou inférieure à celle du sulfolane (Ex. N.M.) n'ont pu être étudiés.

De plus, le sulfolane ayant un nombre donneur assez élevé, des interactions sont possibles entre le solvant et les composés B étudiés.

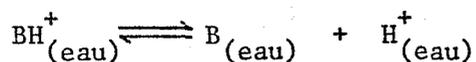
Notre méthode a permis de comparer les basicités des solvants nitrométhane, sulfolane et carbonate de propylène. Le classement obtenu est en accord avec la plupart de ceux publiés dans la bibliographie, et en particulier avec celui obtenu à partir des mesures d'enthalpie de dissolution de SO_2 dans ces trois solvants (N.M. $\Delta H = -6,2$ kcal/mole, T.M.S. $\Delta H = -7,3$ kcal/mole, C.P. $\Delta H = -7,5$ kcal/mole (69)).

En ce qui concerne les solvants N.M.P. et D.M.A., nous trouvons des

basicités très voisines. Remarquons que pour ces deux solvants, les résultats bibliographiques ne sont pas toujours concordants. Ainsi, par exemple, le pK_{BH}^* de D.M.A. dans l'eau est 0,1, celui du N.M.P. est 0,2, alors que les nombres donneurs de GUTMANN aboutissent à un classement inverse.

Notons enfin que le classement des trois premiers solvants étudiés diffère de celui obtenu avec les ions NO^+ et NO_2^+ où l'on observe une inversion entre le sulfolane et le carbonate de propylène.

* K_{BH}^+ est la constante d'équilibre de la réaction



exprimée en mole l^{-1} .

CHAPITRE III

APPLICATION AUX GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

Après un rappel du principe et des caractéristiques essentielles de quelques générateurs électrochimiques, nous donnons dans ce chapitre les résultats obtenus en utilisant les propriétés des composés étudiés précédemment.

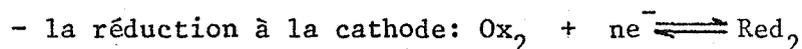
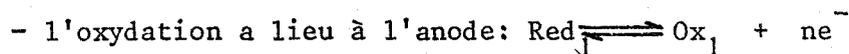
A - GENERALITES

La conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est connue depuis VOLTA (1799).

1) NOTIONS DE BASE CONCERNANT LES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

Le schéma le plus simple est le système à deux électrodes plongeant dans un électrolyte.

Quand les deux électrodes sont reliées par un conducteur métallique le générateur débite et chaque électrode devient le siège d'une réaction électrochimique:



Lorsque les deux bornes du générateur sont reliées par une résistance très élevée (tension à vide), le courant débité est $i \approx 0$ et la tension est égale à la force électromotrice (f.e.m.) E. Si le générateur débite un courant i

non négligeable, la tension V est inférieure à E :

$$\begin{cases} E = (R + r)i \\ V = Ri \end{cases} \implies V = E - ri$$

R est la résistance externe et r la résistance interne.

Au cours de cette opération on dit que le générateur se décharge. La pile sera théoriquement déchargée quand Red_1 et Ox_2 seront totalement consommés.

Pour ramener le système dans son état initial, il faut procéder à la charge. Cette opération sera rendue possible par l'application d'une tension V' opposée et supérieure en valeur absolue à la f.e.m. E . Ainsi, par réduction de Ox_1 et par oxydation de Red_2 , le générateur redevient utilisable. Dans ce cas, on dit que le générateur est rechargeable ou secondaire (c'est un accumulateur). Dans le cas contraire, c'est à dire si l'opération de charge n'est pas possible, le générateur est dit primaire (il s'agit d'une pile). La pile est donc l'association de deux couples où l'un au moins fonctionne de manière irréversible.

Les performances énergétiques d'un générateur électrochimique sont jugées par la valeur de l'énergie électrique délivrée par volume et par unité de masse. Cette énergie électrique W est donnée par:

$$W = Q \cdot E$$

Q : capacité ou quantité d'électricité que peut délivrer le système

E : la force électromotrice

A partir des principes de la thermodynamique on démontre la relation exprimant l'égalité des travaux électrique et chimique:

$$n E F = - \Delta G$$

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : le Faraday

ΔG : variation d'enthalpie libre

En effet, à toute réaction chimique correspond une variation d'enthalpie libre ΔG du système.

De ces deux équations, il ressort que pour fabriquer des batteries possédant de hautes énergies spécifiques, on recherche: un système de couples oxydo-réducteur dont les potentiels normaux sont très distincts (ΔG le plus négatif possible) et possédant une grande capacité par unité de masse.

Ce choix impose à la fois E et Q. Il limite le nombre d'électrolytes. En effet, le domaine d'électroactivité doit dépasser la valeur de la f.e.m., mais il faut aussi que chaque couple oxydo-réducteur soit stable ou compatible avec le milieu.

La nécessité de domaine d'électroactivité large impose des solvants non-aqueux aprotioniques. Ces solvants peuvent avoir une constante diélectrique élevée ou faible. Mais, dans ce dernier cas, ils doivent être très fortement solvatant vis à vis des ions du sel conducteur de l'électrolyte.

Dans l'étude des piles, on est généralement amené à tracer la courbe dite caractéristique. Il s'agit de la courbe obtenue en traçant la variation de la différence de potentiel aux bornes de la pile en fonction du courant débité en faisant débiter la pile dans des résistances variables. Cette méthode permet de déterminer par extrapolation E (c'est à dire V pour $i = 0$) ainsi que le courant de court-circuit i_{cc} (c'est à dire i pour $V = 0$). La résistance interne de la pile est tirée de la valeur de la pente de la droite i en fonction de V, qui est égale à $-1/r$.

L'étude de la polarisation des piles est faite à partir des courbes de décharge qui permettent de déduire aussi la capacité pratique des piles. Ces courbes sont obtenues de deux façons:

- Décharge dans une résistance connue $R = \text{Constante}$

- Décharge intensiostatique $i = \text{Constante}$

On enregistre la tension V en fonction du temps. On obtient des paliers: paliers de dépolarisation. Au bout d'un certain temps de décharge la tension chute généralement de manière brutale et devient nulle ou reste très faible. Ce phénomène s'explique par la polarisation au niveau des électrodes. Lors du fonctionnement prolongé il peut arriver que dans la pile se produisent des modifications sur les électrodes. Il s'agit généralement d'une accumulation de produits de la réaction électrochimique. Il peut s'agir:

- de gaz: par exemple dans certains systèmes à électrolyte aqueux comme $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$ (élément de VOLTA). Il y a accumulation de H_2 sur le Cu.

- d'ions: l'accumulation d'ions au voisinage de l'électrode, Zn^{2+} au voisinage de Zn dans $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$

- de solides: l'accumulation de sel insoluble à la surface de l'électrode la rendant ainsi passive. C'est le cas de certaines piles au Li.

Une pile, pour être utilisable, ne doit être que lentement polarisable. Pour ce faire, il existe deux grands types de dépolarisants: gazeux et solide.

Une pile doit pouvoir se conserver assez longtemps. En effet, une bonne pile c'est celle "qui ne s'use que si l'on s'en sert", c'est à dire que la pile ne doit pas s'autodécharger même après une longue période de conservation.

2) DIFFERENTS TYPES DE PILE

Il ressort de ce que l'on vient de voir que les piles à usage courant peuvent être classées de deux manières:

- suivant la nature du dépolarisant
 - . piles à dépolarisant gazeux
 - . piles à dépolarisant solide

- suivant l'état physique de l'électrolyte
 - . piles à électrolyte liquide
 - . piles sèches ou à électrolyte solide
- Piles à électrolyte liquide

Elles se subdivisent en deux catégories: dans le premier cas, le solvant participe à la réaction électrochimique. C'est un composé minéral: SOCl_2 (70), SO_2 (71), POCl_3 (71). Dans les autres, le solvant ne participe pas à la réaction électrochimique. Il s'agit généralement de solvants organiques aprotiques: carbonate de propylène, tétrahydrofuranne, γ -butyrolactone, ou de mélanges comme tétrahydrofuranne- 1,2 diméthoxyéthane. Ces piles à électrolyte liquide ont l'avantage de délivrer des tensions élevées (72) mais leur résistance interne étant forte, les courants débités sont faibles. Un inconvénient de ces piles à électrolyte liquide est le problème de durée de stockage.

- Piles sèches et piles à électrolyte solide:

Dans ces piles l'électrolyte est généralement constitué, soit d'un gel additionné de sel conducteur (piles type Leclanché), soit de cristaux: RbAg_4I_5 , LiI

L'avantage des piles à électrolyte solide est la bonne conservation. Leur inconvénient majeur est la difficulté de trouver un électrolyte permettant d'avoir à la fois des débits forts et une densité d'énergie élevée. Un autre problème posé par ce type de piles est la difficulté d'établir un contact électrique initial à l'interface Anode solide - Electrolyte solide, ainsi que la perte de contact provenant de la dissolution de l'anode(73).

A coté des piles que nous venons de citer, il existe aussi les piles à combustible. Elles sont constituées par une ou deux électrodes à gaz qui plongent dans l'électrolyte. Le premier modèle connu est celui de GROVE

en 1839. Il s'agit du système $\text{Pt}(\text{O}_2)/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{H}_2)\text{Pt}$ où la réaction chimique globale est la combustion de l'hydrogène. Ce type de générateur fait l'objet de beaucoup de recherches actuellement, l'hydrogène apparaissant comme le combustible de l'avenir.

Pour ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés aux piles à électrolyte liquide et plus particulièrement à celles utilisant une anode de lithium.

3) PILES AU LITHIUM

La réalisation de piles à haute densité d'énergie volumique et massique afin de répondre aux exigences d'une demande de plus en plus croissante (74), a conduit à l'étude de nombreux systèmes utilisant une anode de Li et un électrolyte comprenant un solvant aprotone (75) (76) (77) (78)

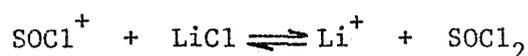
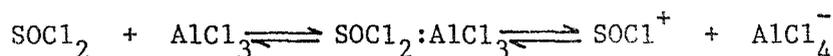
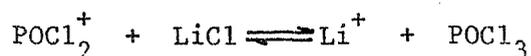
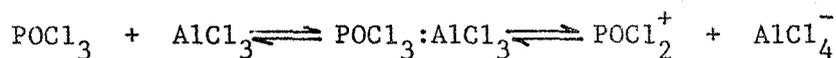
Parmi les métaux alcalins, donc les plus réducteurs, le lithium a une place de choix. En effet, il possède la masse atomique la plus faible. D'autre part, par rapport au sodium, il est peu réactif vis à vis de l'eau résiduelle (79) qui constitue le problème essentiel des solvants organiques utilisés.

Aussi de nombreux solvants sont compatibles avec ce métal bien qu'il ne s'agisse pas toujours d'un équilibre thermodynamique. C'est le cas du carbonate de propylène cité par CAIOLA (35) lors de l'étude de l'électrode de seconde espèce Li/LiCl . Dans ces piles, l'anode est le plus souvent une plaque de lithium métallique.

Dans beaucoup de solvants utilisés dans la préparation des générateurs électrochimiques, le système Li/Li^+ est rapide (80). Au cours de son fonctionnement, l'électrode de lithium se recouvre généralement d'une couche de sel insoluble. Quand il s'agit de produits de réduction du solvant ou de l'électrolyte comme Li_2CO_3 cité dans le carbonate de propylène ou Li_2SO_3 dans

le diméthylsulfoxyde ou AsF_3 dans LiAsF_6 , la passivation est irréversible. Dans d'autres cas, il s'agit d'une véritable interphase d'électrolyte solide(81) (82) qui fonctionne réversiblement: $\text{Li}/\text{Li}_2\text{S}$, Li/LiCl . L'électrode peut fonctionner en 2ème espèce et peut alors être utilisée dans les accumulateurs. L'utilisation d'un ion dépassivant tel que ClO_4^- reste toutefois nécessaire comme le montre FAUDOU (79) dans son étude de nouveaux générateurs électrochimiques à anode de lithium. Le sel conducteur généralement utilisé dans ces piles à solvant organique est LiClO_4 .

Quand la réduction du solvant intervient dans la réaction électrochimique, le soluté a pour rôle d'en favoriser la dissociation et de rendre ainsi le milieu conducteur.



Les électrolytes peuvent être préparés directement in situ en ajoutant l'halogénure de lithium (LiCl , LiBr ou LiF) à la quantité stoechiométrique d'acide de Lewis: AlCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SO_3 , AlBr_3 , BCl_3 , BF_3 pour obtenir respectivement LiAlCl_4 , LiSbCl_6 , Li_2TiCl_6 , Li_2ZrCl_6 , LiSO_3Cl , LiAlBr_4 , LiBCl_4 et LiBF_4 . Les sels comme LiPF_6 ou LiAsF_6 peuvent aussi être utilisés par dissolution dans le solvant pur. Dans les solvants oxyhalogénés inorganiques actuellement utilisés, les meilleures conductivités sont obtenues en milieu SOCl_2 1,73 M en LiAlCl_4 : $2,04 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (83).

L'utilisation en anode d'un métal aussi réducteur que le lithium implique non seulement le choix d'un solvant aprotique compatible et à large domaine d'électroactivité, mais elle exclut du côté cathodique les matières

oxydantes solubles pouvant donner lieu à une autodécharge du générateur. La cathode est soit un métal, soit du graphite, soit un mélange de matière active et d'un conducteur, l'ensemble étant supporté par exemple par du téflon.

Afin de mieux comparer les principales caractéristiques des piles au lithium avec celles des piles traditionnelles telles que $MnO_2 - Zn$ (type Leclanché), nous avons rassemblé dans le tableau X quelques couples utilisables ou déjà exploités commercialement.

	Tension d'utilisation (V)	Energie volumétrique pratique (Wh/dm ³)	Force Electromotrice	Energie Massique pratique (Wh/kg)
$MnO_2 - Zn$ (saline)	1,25	200		
$Ag_2CrO_4 - Li$	3,05	700	3,22	200
$SO_2 - Li$	2,80	550	3,0	300
$CF_x - Li$	2,75	640		
$HgO/KOH/Cd$	0,90	150	0,94	50
$CuS/LiClO_4/Li$	1,50	400	2,15	300
$CuCl/LiAlCl_4/Li$	2,40	200	2,75	80 à 200
$AgI/LiI/Li$	1,90	300	2,10	
$Ag/RbAg_4I_5/I_2$	0,50	60	0,56	25
$MoO_3/LiAsF_6/Li$ γ-butyrolactone	2,85		3	
$Li/SOCl_2/(C_4F)_n$			3,62	

TABEAU X

Les tensions d'utilisation et l'énergie massique des piles au lithium sont en général respectivement 2 ou 3 fois plus élevées. Il faut ajouter à cela que la capacité des piles au lithium est moins affectée par stockage et qu'à des températures très faibles leur utilisation est encore possible.

B - APPLICATION DE NOTRE ETUDE A LA CONSTITUTION DE PILES

Les piles étudiées se rattachent au groupe des piles à anode de lithium et à électrolyte organique. Nous avons essentiellement employé deux solvants: le carbonate de propylène et le sulfolane.

Le carbonate de propylène constitue un des solvants les plus utilisés dans la fabrication des générateurs électrochimiques pour les raisons déjà évoquées. Depuis les travaux de HARRIS (84) il est établi que les solvants organiques ayant cinq atomes dans le cycle possèdent une bonne inertie vis à vis du lithium. De plus, les études effectuées sur le sulfolane dans notre laboratoire (62) ont montré que ce solvant possède des propriétés très voisines de celles du carbonate de propylène. Etant donnée son inertie chimique vis à vis d'espèces acides comme SO_3 nous l'avons souvent préféré au carbonate de propylène.

La nature de l'électrolyte a été choisie après une étude conductimétrique effectuée sur les perchlorates de tétraalkylammonium et le perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène et le sulfolane (Figure 18).

Bien que les sels de tétraalkylammonium donnent des solutions plus conductrices, nous avons dû les abandonner, leur réduction s'effectuant suivant des réactions très complexes et encore mal connues. L'électrolyte support de nos solutions sera donc LiClO_4 . Sa concentration a été fixée à 0,75 M/l pour des raisons essentiellement économiques d'autant que le gain de conductance pour des solutions plus concentrées est minime.

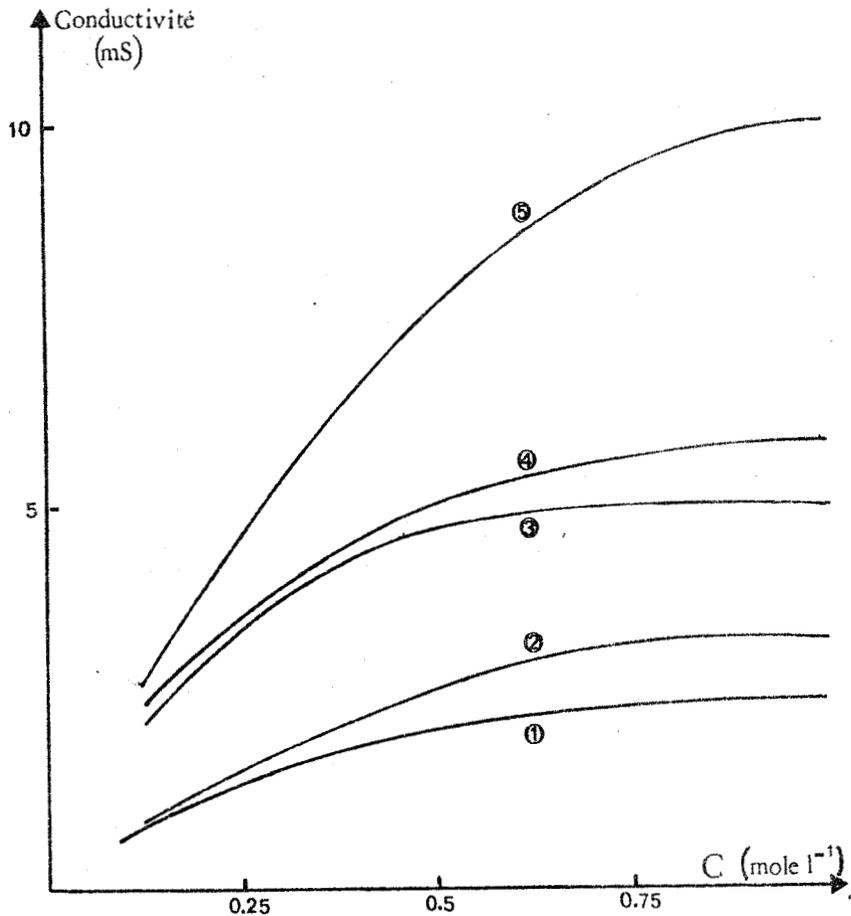


fig. 18 Etude conductimétrique des électrolytes

- ① TMS - LiClO₄
- ② TMS - Et₄NClO₄
- ③ CP - LiClO₄
- ④ CP - But₄NClO₄
- ⑤ CP - Et₄NClO₄

Les piles étudiées sont regroupées en fonction de la nature de l'oxydant (NO⁺, NO₂⁺, SO₃) intervenant réellement dans la réaction globale. En premier lieu, il nous a paru utile de décrire la cellule employée.

1) CELLULE UTILISEE

La cellule est constituée d'un tube de 1,4 cm de diamètre et de longueur 4 cm, entourée d'une enveloppe de verre munie d'un bouchon à vis assurant l'étanchéité du système (Figure 19).

La cathode de graphite électrolytique est une pièce cylindrique de 1 cm de diamètre fendue en son milieu. Dans cette fente vient se loger l'électrode de lithium. Le lithium étant très malléable, il est facile de plier un

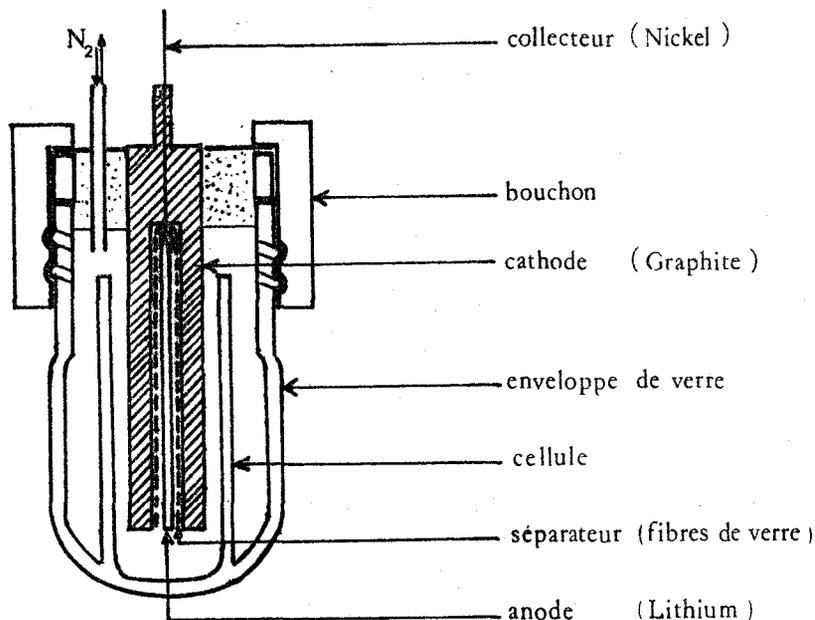


fig. 19 cellule utilisée

des bouts de la plaque, de l'écraser sur un fil de nickel pour assurer le contact électrique de l'anode. Entre les deux électrodes, on place un séparateur en fibre de verre. L'utilisation de paraffine nous permet d'améliorer l'étanchéité du bouchon et d'éviter les contacts possibles entre le fil de nickel et graphite. La préparation des électrodes et le remplissage de la cellule sont menés en atmosphère inerte (boite à gants). Lorsque le produit à étudier est un gaz, il est dissous dans la solution d'électrolyte.

L'électrode de lithium étant passivée dans nos solutions d'électrolytes, il n'est pas obligatoire de séparer les compartiments anodique et cathodique. Dans toutes les piles étudiées ici, nous avons maintenu une agitation énergique pour assurer l'homogénéisation de la solution entre les

électrodes. Afin d'éviter les surpressions dans le cas de la formation de gaz, nous faisons un balayage en continu avec de l'azote. Nous récupérons les gaz ainsi entraînés pour évaluer les pertes.

2) ETUDE DES PILES: SELS DE NITROSYLE - LITHIUM

La tension en circuit ouvert d'une pile réalisée en utilisant le perchlorate de lithium en solution dans le sulfolane 0,75 M en perchlorate de lithium est égale à $4,2 \pm 0,1$ V.

On peut prévoir que les tensions obtenues avec d'autres sels de nitrosyle comme le tétraoxyde de diazote ou le chlorure de nitrosyle seront légèrement inférieures en raison de la faible dissociation de ces composés selon:

$$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$$

équilibre dont la constante $K_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(\text{NO}^+)(\text{NO}_3^-)}{(\text{N}_2\text{O}_4)}$ est égale à $10^{-7,2}$ dans le sulfolane et $10^{-7,6}$ dans le carbonate de propylène

ou

$$\text{NOCl} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{Cl}^-$$

avec $K_{\text{NOCl}} = \frac{(\text{NO}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{NOCl})}$ qui est égale à $10^{-11,8}$ dans le sulfolane et $10^{-12,5}$ dans le carbonate de propylène.

a) Pile tétraoxyde de diazote - lithium

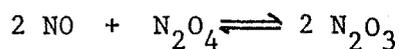
Ce type de pile a déjà fait l'objet d'un brevet déposé par la société MALLORY (85), le solvant utilisé est un mélange de carbonate de propylène et d'acétonitrile. La tension obtenue en circuit ouvert est de 3,9 V.

Nous avons voulu comparer les résultats dans nos deux solvants: le carbonate de propylène et le sulfolane.

α) Pile: Carbone/ N_2O_4 , LiClO_4 0,75M Sulfolane / Lithium

Dès la préparation de la pile (lorsque l'on plonge l'électrode de lithium dans l'électrolyte), il apparaît une coloration bleue-verte. Il s'agit

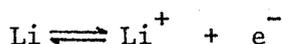
d'une attaque de l'électrode métallique. En effet, le lithium réduit N_2O_4 , le monoxyde d'azote ainsi produit réagit avec N_2O_4 dissous pour donner N_2O_3 selon:



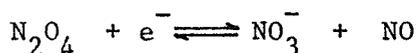
Cette réaction s'arrête assez rapidement en raison d'une passivation de l'électrode lorsque la pile est en circuit ouvert.

Les principales réactions prévisibles lorsque la pile débite sont:

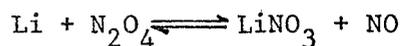
- à l'anode : oxydation du lithium selon:



- à la cathode de graphite: réduction de N_2O_4 suivant:



soit globalement:



La formation de nitrate de lithium à la surface de l'anode explique la faible autodécharge de la pile en circuit ouvert (le nitrate de lithium est toutefois assez soluble dans le sulfolane: tableau (XI)).

	Solubilité en mole/l	
	T.M.S.	C.P.
LiCl	0,361 (13)	$3,8 \cdot 10^{-2}$ (86)
LiNO ₃	0,710	$2,02 \cdot 10^{-2}$ (87)

TABLEAU XI

Lors de nos différents essais réalisés dans la cellule décrite plus haut, nous avons enregistré une tension en circuit ouvert (tension à

vide) égale à $4,0 \pm 0,1$ V.

La décharge intensiostatique (intensité fixée à 2 mA) a été conduite sous agitation permanente. La courbe obtenue pour la pile, contenant 3 cm^3 d'une solution de N_2O_4 1,33 mole/litre est donnée sur la figure (20).

On observe:

- un palier de dépolarisation (4 heures) pendant lequel la tension varie faiblement de 3,9 V. à 3,0 V.

- puis une chute de tension suivie d'un palier moins net et surtout plus court. Cette partie de la courbe de décharge correspond au changement de coloration de la solution qui passe du bleu-vert au jaune pâle (la solution d'électrolyte devrait être incolore en fin de décharge).

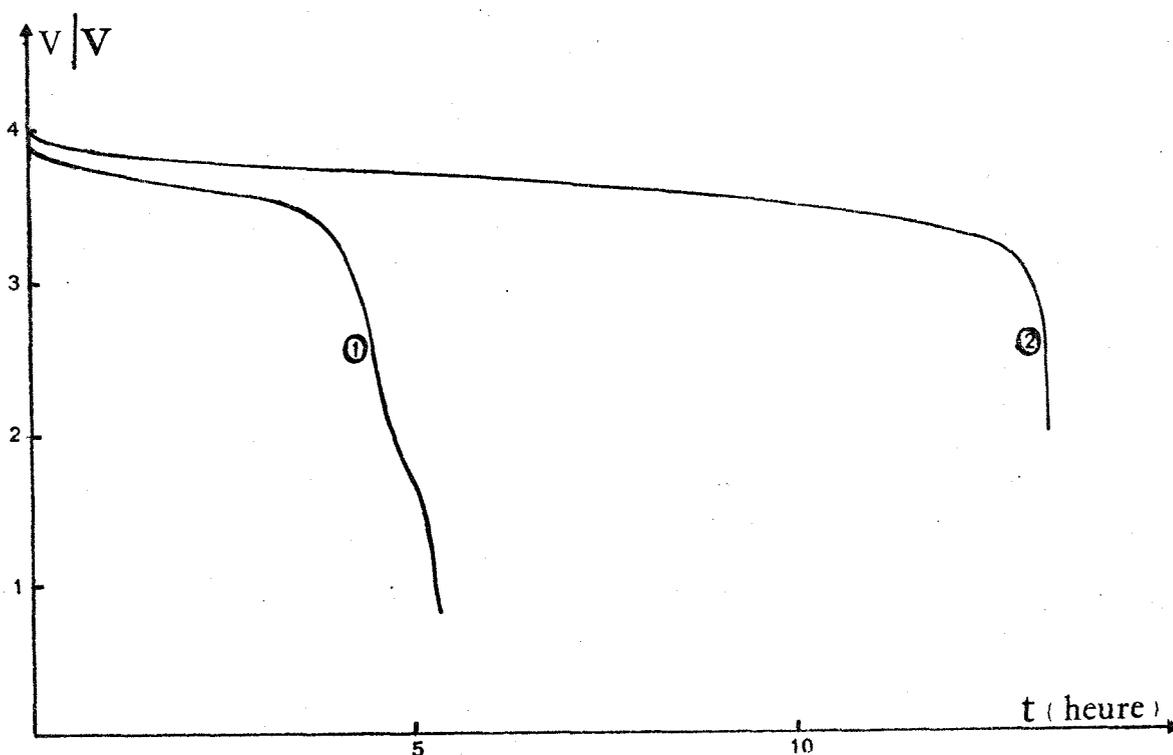
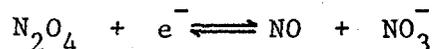


fig. 20 Courbes de décharge des piles N_2O_4 - Li

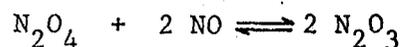
① $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1,33 \text{ mole l}^{-1}$ dans le TMS , ② $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1,90 \text{ mole l}^{-1}$ dans le CP

L'étude de la décharge de cette pile nous permet de mettre en évidence la complexité du mécanisme de réduction du tétraoxyde de diazote. En

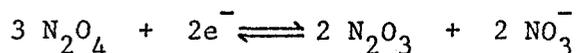
effet, le mécanisme simple de réduction de N_2O_4 proposé plus avant:



n'est pas applicable en solution concentrée (cas des piles). Le monoxyde d'azote réagit dans ces conditions avec N_2O_4 suivant:

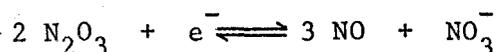


La présence de N_2O_3 est responsable de la couleur de la solution pendant la décharge. Nous pensons donc que le premier palier observé correspond principalement à la réduction de N_2O_4 suivant:



N_2O_4 réagissant avec NO sert donc de dépolarisant pendant cette étape.

Le second palier, peu net, correspond à la réduction de N_2O_3 suivant:



La chute rapide de tension s'explique par l'apparition de bulles de gaz (NO est peu soluble) entre les électrodes, bulles qui diminuent de façon notable la surface active des électrodes.

Le calcul du rendement de cette pile a été effectué sur la première partie de la courbe de décharge où l'on observe la réduction de N_2O_4 principalement. Ce calcul tient compte des pertes de gaz (la pression à l'intérieur de la cellule est toujours maintenue au voisinage de la pression atmosphérique par piégeage des gaz en excès).

L'énergie massique théorique pour une tension à circuit ouvert de 4 V. est égale à 777 Wh par kg de N_2O_4 . L'énergie massique pratique pour une tension moyenne de 3,6 V. sous 2 mA pendant 4 heures (durée du premier palier) pour $3 \cdot 10^{-3}$ mole de N_2O_4 (après correction des pertes) est égale à 104 Wh/kg.

Le rendement obtenu (13,4%) bien que faible est comparable aux rendements relevés dans la bibliographie (Tableau XI) pour des piles du même

type. Ce rendement faible peut s'expliquer par l'existence de piles locales dues à des hétérogénéités au niveau de l'anode. La formation de ces piles, facilitée par la solubilité non négligeable du nitrate de lithium dans le sulfolane, peut être responsable d'une lente autodécharge du générateur.

Piles	Energie massique théorique (Wh/kg)	Energie massique pratique (Wk/kg)	Rendement en énergie massique	Réf.
SO ₂ /Li	1400	300	21,4 %	(74)
CuS/LiClO ₄ /Li	950	300	31,6 %	(88)
CuCl/LiClO ₄ /Li	700	80 à 200	11,4 à 28,6 %	(88)
Ag ₂ CrO ₄ /LiClO ₄ /Li	500	200	40 %	(74)

TABLEAU XII

β) Pile: Carbone/N₂O₄, LiClO₄ 0,75M, Carbonate de propylène/Li

Nous avons réalisé, pour constituer cette pile, une solution de N₂O₄ 1,9 M dans le carbonate de propylène 0,75 M en perchlorate de lithium. Après mise en équilibre de la cellule, la tension en circuit ouvert est de 4,1 ± 0,1V. Cette tension est très stable dans le temps. En extrapolant à i = 0 la partie de la courbe caractéristique (Fig 21) où la variation est ohmique, on obtient une tension à vide de 4 V. Cette courbe permet également d'accéder à la valeur de la résistance interne de la cellule: r = 45Ω . Cette valeur peut être abaissée en rapprochant l'anode de la cathode, mais la conception de notre cellule nous a obligé à trouver un compromis entre une valeur de r relativement forte et un bon renouvellement de la solution entre les électrodes.

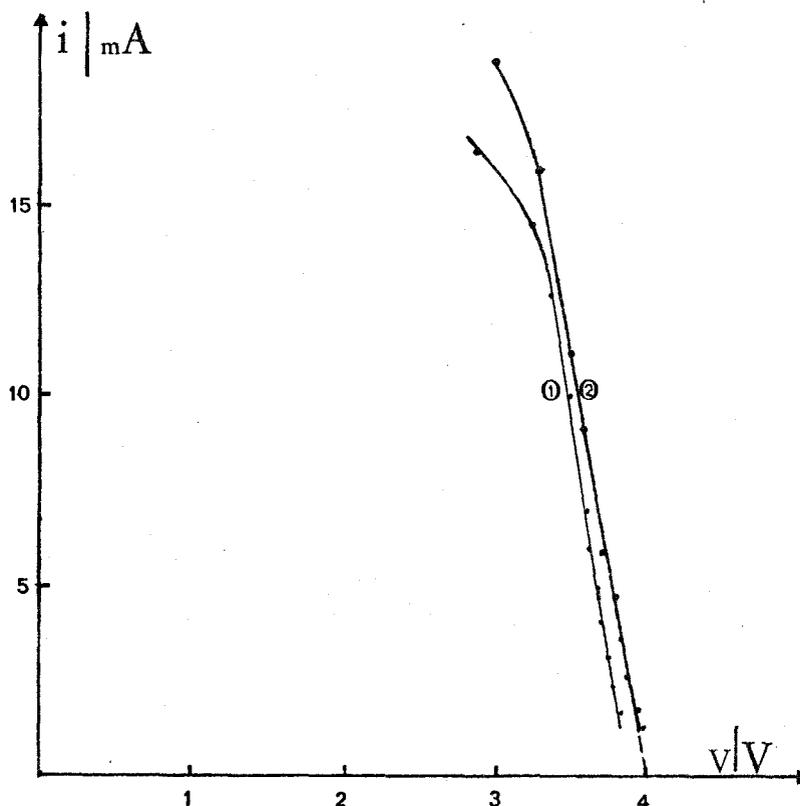


fig. 21 $i = f(v)$ de la pile $N_2O_4 - Li$

① Solvant TMS ; ② Solvant CP

Sur la courbe de décharge (Fig 20), réalisée à intensité constante (2 mA), on remarque que la tension délivrée, encore supérieure à 3 V après 13 heures de décharge, chute rapidement sans présenter de nouveau palier. Il faut noter que la solution ne bleuit pas pendant la décharge.

Dans le carbonate de propylène les étapes de réduction de N_2O_4 et de N_2O_3 ne semblent pas être séparées. Ce résultat est en accord avec l'aspect des courbes $i = f(E)$ (Fig 22) relatives à la réduction de N_2O_4 dans le sulfolane et dans le carbonate de propylène. En effet, dans ce dernier solvant, la vague est bien mieux définie et le palier obtenu est beaucoup plus net.

Nous pouvons donc, en première approximation, supposer que dans le carbonate de propylène, la réduction de N_2O_4 s'effectue selon un processus monoélectronique. Compte tenu de cette hypothèse, le rendement trouvé dans ce solvant (20 %) est supérieur à celui obtenu dans le sulfolane (13,4 % calculé avec 2/3 électron par mole de N_2O_4). Ce résultat suggère que le dépôt de

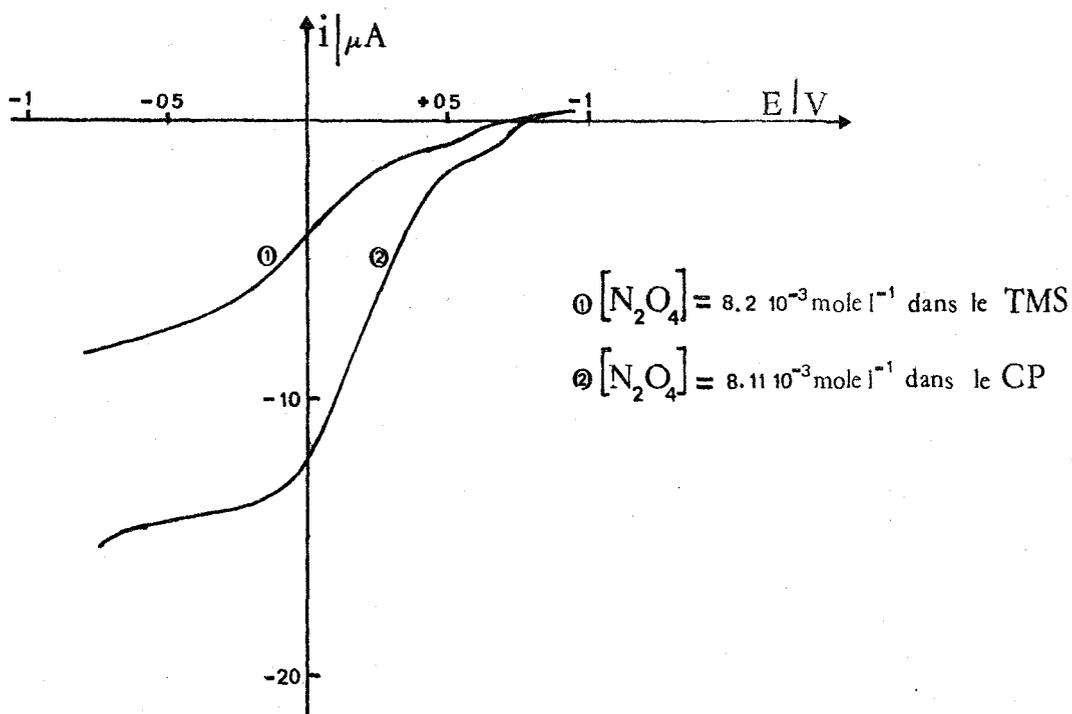


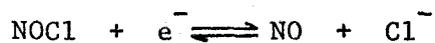
fig 22 Vagues de réduction de N_2O_4 dans les solvants TMS et CP

nitrate de lithium, formé sur l'électrode dans le carbonate de propylène, protège mieux cette dernière et diminue ainsi les risques d'autodécharge. Le nitrate de lithium est beaucoup moins soluble dans le carbonate de propylène que dans le sulfolane (Tableau XI).

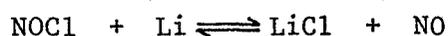
b) Pile chlorure de nitrosyle - lithium

La réduction du chlorure de nitrosyle dans les solvants utilisés

(4) s'effectue selon le schéma:



La réaction globale prévisible dans les piles dont l'électrolyte contient du chlorure de nitrosyle est donc:



L'étude de telles piles a été réalisée dans le sulfolane et le carbonate de propylène.

α) Pile: Carbone/NOCl, LiClO₄ 0,75 M, sulfolane/Lithium

Comme dans le cas des piles utilisant N₂O₄, il n'est pas nécessaire de séparer les compartiments anodique et cathodique, le lithium étant rapidement "passivé" en circuit ouvert (protection de l'anode par une fine couche de LiCl). Nous utilisons toujours le même type de cellule de mesure.

Les solutions de NOCl sont préparées par dissolution du gaz dans le solvant jusqu'à l'obtention d'une solution dont le titre est supérieur à une mole par litre. La pile étudiée contient 3 cm³ d'une solution 1,3 M en NOCl. La tension en circuit ouvert est égale à 3,9 ± 0,1 V. La résistance interne, déduite de la courbe $i = f(V)$ représentée sur la figure (23) est égale à 30 Ω. Sur la figure (24) nous avons reporté la courbe de décharge de cette pile sous une intensité de 2 mA. Pendant toute la décharge dont la durée est voisine de 18 heures, la tension est supérieure à 2,5 V. La chute de tension est ensuite très brutale. L'existence d'un seul palier net de dépolarisation lors de la décharge de la pile est en accord avec le mécanisme simple de réduction du chlorure de nitrosyle en solvant non aqueux, à savoir:



L'énergie massique théorique d'une telle pile, compte tenu de la tension en circuit ouvert (3,9 V) est égale à 1596 Wh/kg. L'énergie massique moyenne déduite de nos mesures après correction des pertes dues à l'entraînement d'une partie de NOCl et en utilisant une tension moyenne de 3,4 V est égale à 642 Wh/kg.

Le rendement de ce générateur (40 %) est nettement supérieur à ceux obtenus lorsque l'oxydant est N₂O₄. Ce résultat peut s'expliquer par la

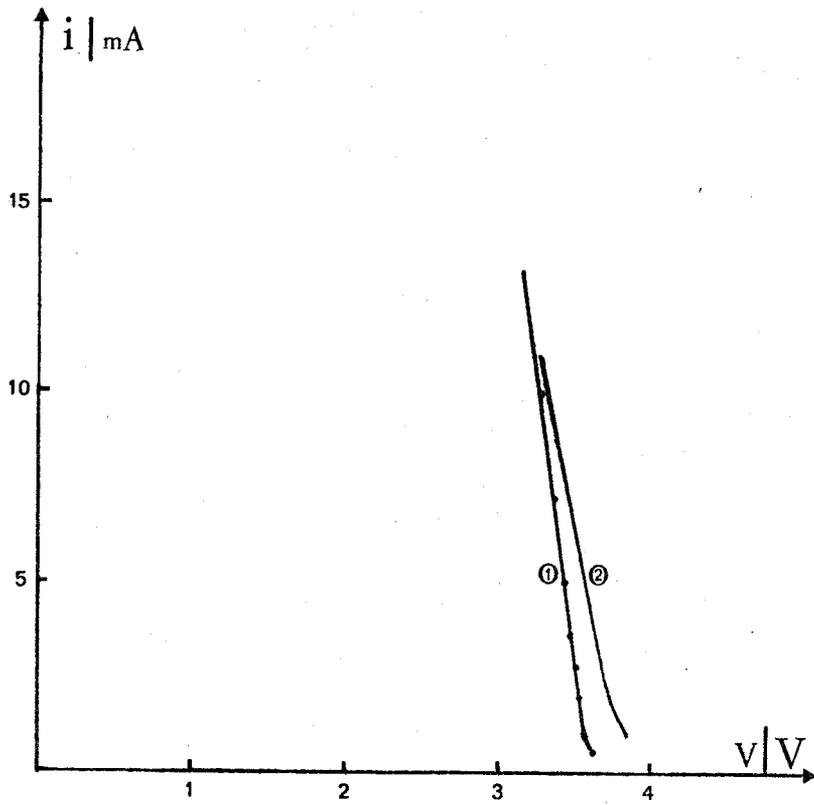


fig. 23 $i = f(v)$ de la pile NOCl-Li

① Solvant TMS ; ② Solvant CP

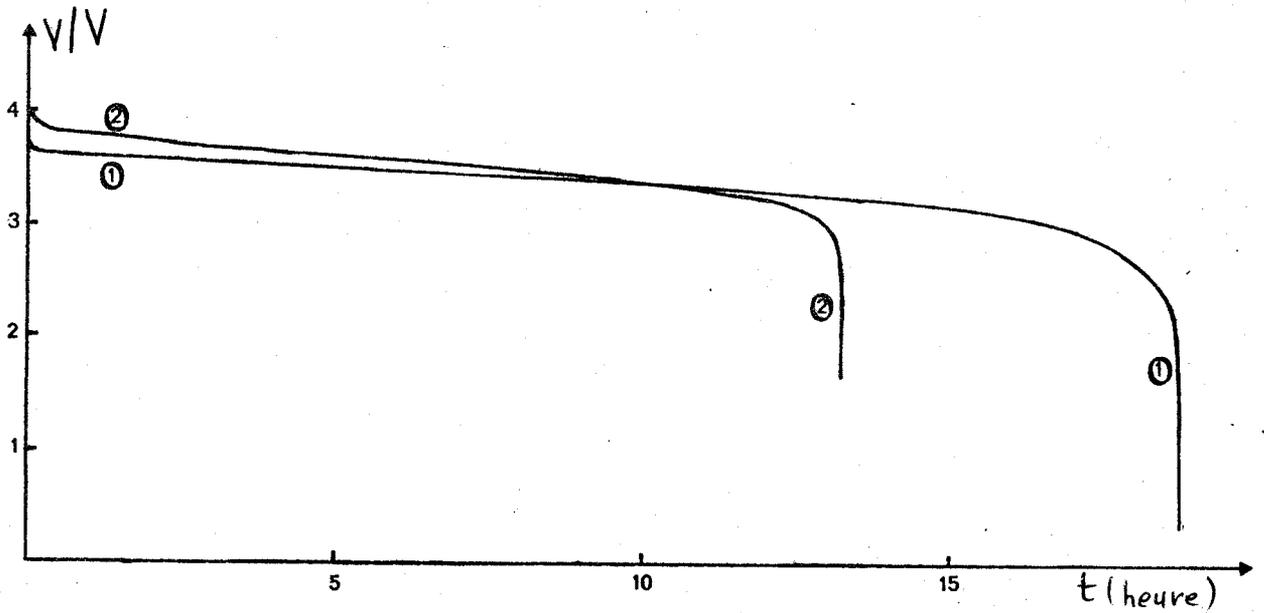


fig. 24 courbes de décharge des piles NOCl-Li

① $[NOCl] = 1.3 \text{ mole l}^{-1}$ dans le TMS , ② $[NOCl] = 1.03 \text{ mole l}^{-1}$ dans le CP

BUS LILLE

présence de chlorure de lithium dû à la réduction du chlorure de nitrosyle. En effet, il est connu (piles SOCl_2/Li) que le LiCl forme sur l'anode de lithium une couche protectrice qui diminue fortement les risques d'autodécharge. Le chlorure de lithium serait ainsi plus efficace que le nitrate de lithium.

β) Pile: Carbone/ NOCl , LiClO_4 0,75M Carbonate de propylène/Li

La pile étudiée contient 3 cm^3 d'une solution 1,01 M de NOCl dans le carbonate de propylène. La tension à vide enregistrée pour cette pile est de $4,1 \pm 0,1 \text{ V}$. La courbe de décharge sous 2 mA est reportée sur la figure (24). La tension moyenne au cours de la décharge est voisine de 3,6 V. La chute de tension en fin de décharge est, comme dans le cas précédent, très nette. Dans ce solvant, le rendement est également relativement élevé, il est voisin de 38% (énergie massique théorique: 1678 Wh/kg - énergie massique pratique: 635 Wh.kg). Nous pensons, comme dans le cas du sulfolane, que le chlorure de lithium déposé sur l'électrode attaquable est responsable de ce résultat.

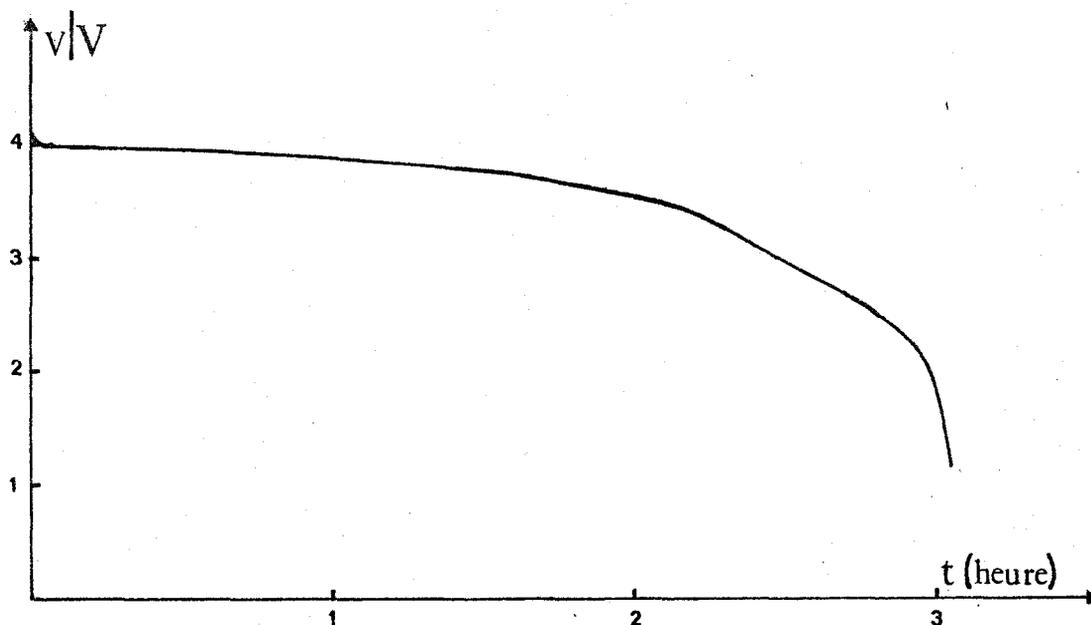


fig 25 Courbe de décharge de la pile $\text{NO}_2\text{Cl}-\text{Li}$

$\text{NO}_2\text{Cl} = 1,02 \text{ mole l}^{-1}$ dans le CP

3) ETUDE DES PILES: SELS DE NITRYLE - LITHIUM

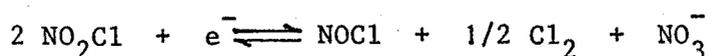
Afin de connaître la tension maximale pouvant être atteinte dans des piles contenant l'ion NO_2^+ , nous avons en premier lieu étudié, de façon qualitative, les tensions obtenues lorsque l'on utilise des sels de nitryle considérés comme totalement dissociés tels le perchlorate de nitryle et le disulfate mixte de nitryle et de nitrosyle. Une étude plus détaillée sur le chlorure de nitryle, plus simple à préparer, fait l'objet de la deuxième partie de ce paragraphe.

a) Sels de nitryle dissociés

La tension obtenue en circuit ouvert pour une pile contenant le perchlorate ou le tétrafluoroborate de nitryle en solution dans le sulfolane ou le carbonate de propylène (0,1 M en LiClO_4) est égale à $4,8 \pm 0,1$ V. Cette tension est également obtenue lorsque l'on utilise le disulfate mixte de nitryle et de nitrosyle. Ce dernier sel, dont la préparation proposée par NOEL (89) est plus simple que celle de NO_2BF_4 ou de NO_2ClO_4 , possède l'inconvénient d'être trop peu soluble dans nos solvants.

b) Etude de la pile: chlorure de nitryle - lithium

La solution utilisée contient 1,02 M de NO_2Cl par litre de carbonate de propylène 0,75 M en LiClO_4 . La pile ainsi constituée possède une tension à vide égale à $4,2 \pm 0,1$ V. L'étude de la courbe de décharge à intensité constante (2 mA) représentée sur la figure (25) montre un palier de dépolarisation (tension moyenne 3,9 V.) peu étendu, ce qui semble indiquer, compte tenu de la concentration utilisée, que cette pile s'autodécharge. A la fin de ce premier palier, la solution, jaune pâle initialement, a pris la coloration des solutions de NOCl . Nous pensons que ce premier palier est essentiellement dû à la réduction de NO_2Cl suivant:



conformément à ce que nous avons vu au premier chapitre.

Les paliers suivants, peu visibles sur la courbe, correspondent à la réduction des espèces NOCl et Cl_2 , quel que soit le solvant utilisé, carbonate de propylène ou sulfolane. Le rendement de ce générateur est faible ($< 10\%$). Il faut noter toutefois que dès la mise en fonction de la pile, les densités de courant sont supérieures à 50 mA/cm^2 . La faible capacité de cette pile doit être due à une autodécharge, l'ion NO_2^+ réagissant sur l'anode de lithium mal protégée par le nitrate de lithium. Ce résultat vient confirmer les constatations faites lors de l'étude des piles précédentes: la "passivation" du lithium dans les piles utilisant ce type d'anode semble n'être réellement efficace que lorsqu'il y a dépôt de chlorure de lithium.

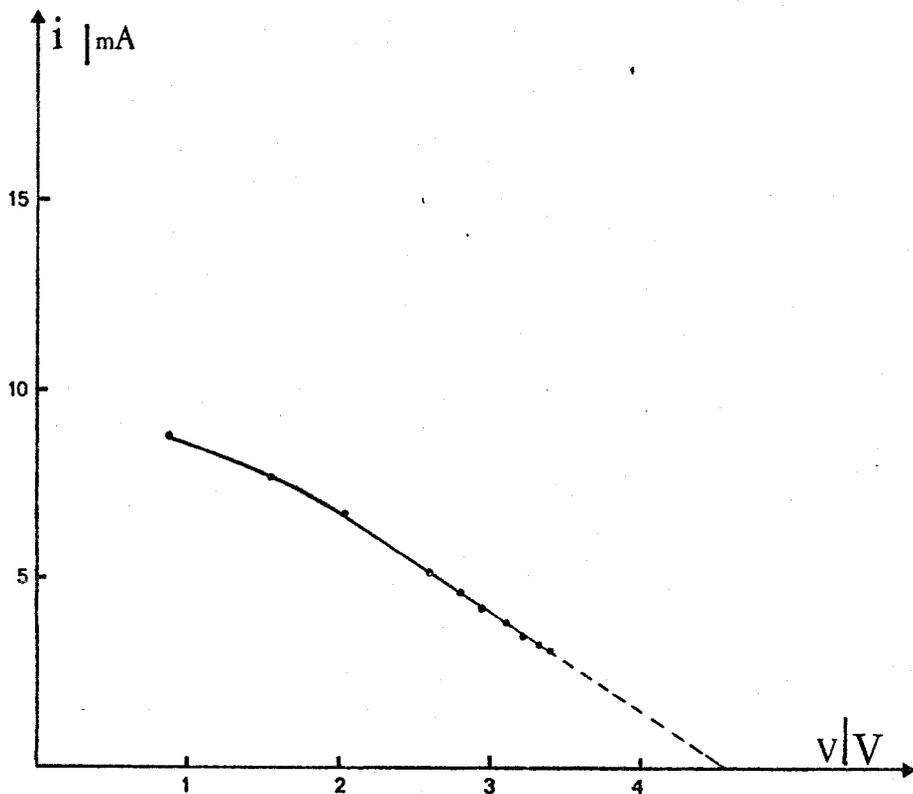
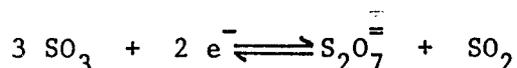


fig. 26 $i = f(v)$ de la pile $\text{SO}_3 - \text{Li}$
 $[\text{SO}_3] = 1.0 \text{ mole}^{-1}$ dans le TMS

4) ETUDE DE LA PILE: TRIOXYDE DE SOUFRE - LITHIUM

Il nous a paru intéressant d'essayer de mettre au point un générateur électrique primaire dans lequel SO_3 serait l'oxydant. En effet, nous avons vu que dans le sulfolane (chapitre II), le trioxyde de soufre, réductible selon le schéma:



possède un pouvoir oxydant marqué.

Nous avons préféré utiliser le chlorosulfate de lithium comme électrolyte indifférent afin d'éviter d'éventuelles réactions de SO_3 sur l'ion perchlorate. Nous avons donc réalisé une solution molaire en SO_3 dans le solvant: sulfolane - chlorosulfate de lithium 0,6 M. La tension en circuit ouvert de la pile obtenue est de $4,6 \pm 0,1$ V. La résistance interne est plus élevée que dans le cas précédent (420Ω) (Fig. 26), le chloropolysulfate de lithium (dû à l'action de SO_3 sur le chlorosulfate) étant moins dissocié que le perchlorate. La courbe de décharge à intensité constante (2 mA) ne présente pas de chute brutale de tension en raison certainement d'une résistance interne trop élevée. Le calcul du rendement a été effectué sur la partie de courbe de décharge où la tension est supérieure à 2,5 V. Le rendement ainsi trouvé est supérieur à 40%.

Ce type de pile semble prometteur et méritera dans l'avenir une étude plus approfondie, en particulier sur le choix de l'électrolyte indifférent.

5) EBAUCHE D'ETUDE D'UN ACCUMULATEUR

Nous avons montré (Chapitre I) que l'oxydation du nitrate pouvait être schématisée par:



le pentoxyde d'azote ainsi produit se décomposant lentement au cours du temps en N_2O_4 et oxygène.

Les produits d'oxydation du nitrate étant des oxydants, nous avons pensé les utiliser comme espèces actives dans la constitution d'un générateur électrique. De plus, la formation simultanée d'oxygène lors de l'oxydation, évite la présence de NO lors de la décharge. Le générateur ainsi constitué est donc un accumulateur, dont le schéma de fonctionnement peut s'écrire:

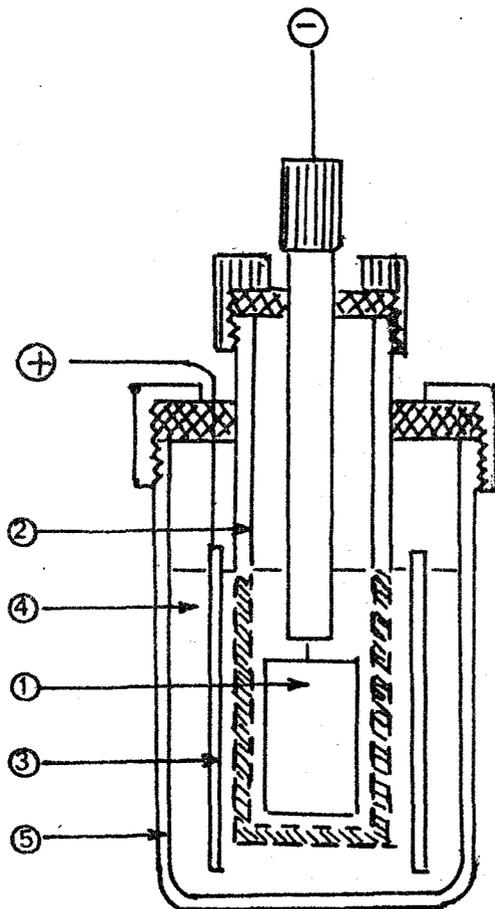
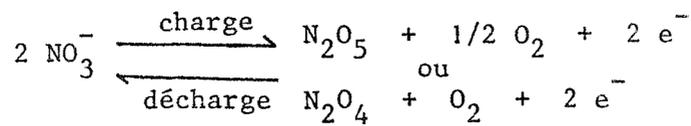
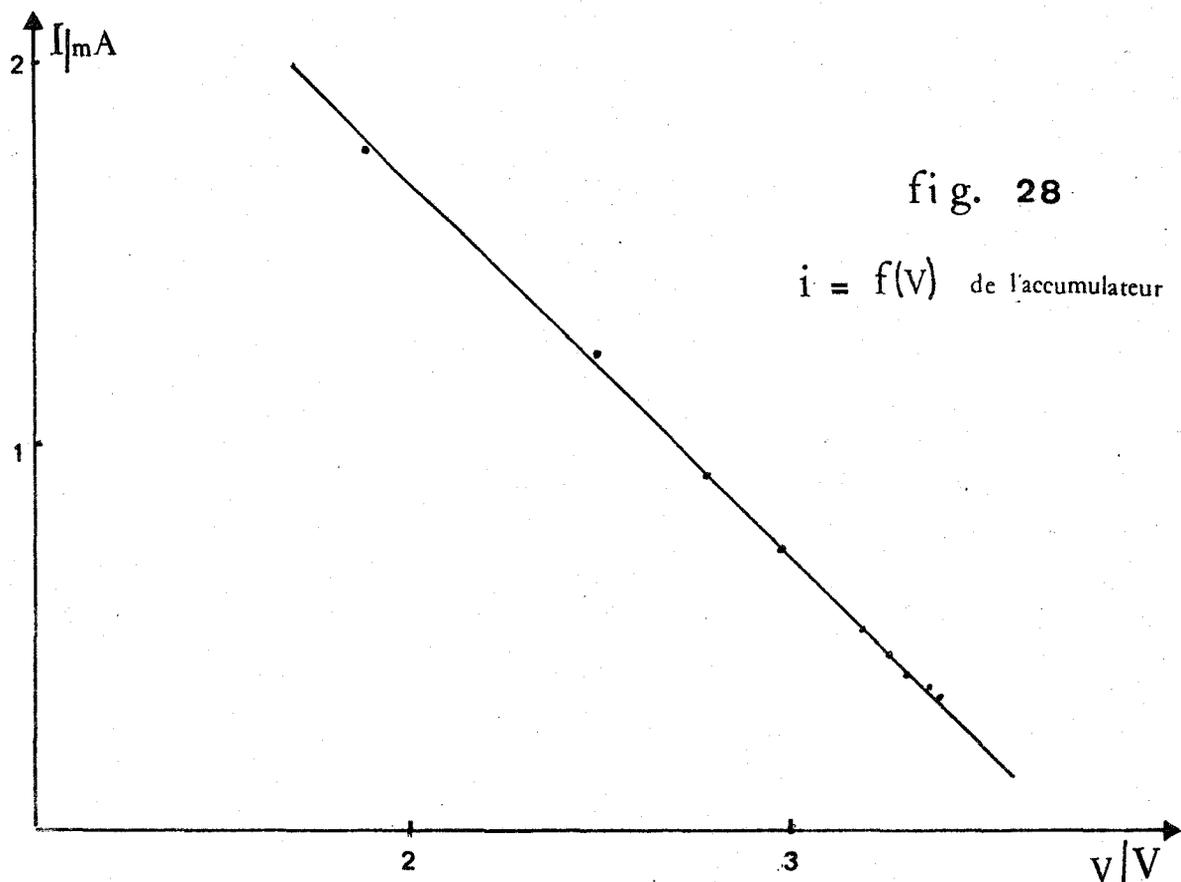


fig. 27

coupe de l'accumulateur $\text{NO}_3^- / \text{Li}$

- ① et ③ électrodes de Pt
- ② bougies filtrantes
- ④ électrolyte
- ⑤ cellule

La figure 27 représente la coupe de l'accumulateur réalisé. Il est ici nécessaire de séparer anode et cathode, pour permettre la charge de l'accumulateur.



L'électrolyte est une solution saturée de nitrate de lithium dans une solution molaire de perchlorate de lithium dans le sulfolane. L'anode et la cathode sont constituées par des toiles de platine. Le séparateur est une bougie filtrante de porosité 1.

La résistance interne de l'accumulateur a été déterminée en le faisant débiter, après une charge de 70 coulombs, dans une résistance variable. Nous avons reporté sur la figure (28) le courant circulant dans le circuit en fonction de la tension aux bornes de la résistance. La valeur de la résistance interne trouvée est de 1,15 k Ω . Cette valeur élevée est responsable des faibles

valeurs de courant enregistré. La tension en circuit ouvert immédiatement après la charge est de 4,1 V. Elle baisse rapidement pour se stabiliser à 3,9 V. On retrouve la tension de la pile $N_2O_4 - Li$, ce qui est en faveur d'une décomposition du N_2O_5 .

Nous n'avons pu effectuer de calcul de rendement charge - décharge en raison d'un mauvais dépôt de lithium sur la toile de platine. Il devrait être possible de remédier à cet inconvénient en utilisant des électrodes constituées d'un alliage d'aluminium (90) (91) qui diminue la formation de dendrites. Le remplacement de la bougie filtrante par un feutre de polyéthylène devrait diminuer la résistance interne et augmenter ainsi le débit de l'accumulateur.

Nous avons montré lors de cette étude sur les piles, qu'exception faite du cas de l'accumulateur, on pouvait se dispenser de séparer les compartiments anodique et cathodique, le lithium étant "passivé" en circuit ouvert. L'absence d'attaque de l'anode, lorsque la pile ne débite pas, s'explique par l'existence d'une couche protectrice qui se forme quasi instantanément lorsque l'on plonge le lithium dans la solution. Cette couche, séparant le métal de la solution, possède les propriétés d'un électrolyte solide (82). Une étude détaillée d'un tel film protecteur a déjà été décrite dans la littérature (93). Le lithium métallique n'est donc jamais en contact direct avec l'oxydant. Nous avons pu montrer que l'efficacité de cette couche protectrice dépend de sa nature. Ainsi, le chlorure de lithium (pile $NOCl - Li$) ou les polysulfates de lithium (pile $SO_3 - Li$) protègent mieux l'électrode attaquable que le nitrate de lithium (piles $N_2O_4 - Li$ et $NO_2Cl - Li$) qui est en général plus soluble.

Dans le tableau (XIII) nous avons regroupé les résultats de notre étude.

	Tension (V)		Energie massique théorique		Energie massique pratique		Rendement	
	T.M.S.	C.P.	T.M.S.	C.P.	T.M.S.	C.P.	T.M.S.	C.P.
NO ⁺	4,2	-						
N ₂ O ₄	4,0	4,1	777	1195	104	235	13,4%	20%
NOCl	3,9	4,1	1596	1678	642	635	40%	38%
NO ₂ ⁺	4,8	4,8						
NO ₂ Cl	4,2	4,2	691	691				<10%
SO ₃	4,6		1028		>410			>40%

TABLEAU XIII

On remarque que les énergies massiques obtenues dans le carbonate de propylène sont plus élevées ou tout au moins égales à celles obtenues dans le sulfolane, ce qui est en parfait accord avec les résultats déduits des études effectuées sur la solvation des ions NO⁺ et NO₂⁺ par ces solvants (Chapitre I). Les rendements obtenus sont en général voisins de ceux relatifs aux générateurs plus classiques utilisant un solvant organique, relevés dans la bibliographie. Par contre, les tensions que nous avons pu enregistrer (jusqu'à 4,8 V.) sont plus élevées, ce qui nous conduit à penser que les piles obtenues devraient être capables de délivrer de hautes énergies malgré

quelques problèmes d'ordre technologique non résolus. Le principal inconvénient est la formation de NO qui crée de fortes surpressions en raison de sa faible solubilité dans les solvants employés. L'addition d'oxygène ne peut y remédier, la solubilité de ce gaz n'est pas suffisante.

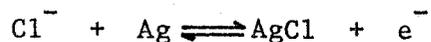
La pile SO_3 - Li nous semble plus intéressante à divers titres. En effet, les surpressions dues à SO_2 sont faibles en raison en particulier de sa bonne solubilité dans le sulfolane, et les rendements obtenus sont encourageants. Les performances de cette pile devraient pouvoir être améliorées par modification de l'électrolyte indifférent, afin de diminuer la résistance interne.

Il faut noter que les capacités des piles étudiées, directement liées aux concentrations employées ($\approx 1 \text{ M}$), sont faibles, la "matière inerte" (solvant) étant trop importante. Ces piles, à faible durée de vie, devraient toutefois trouver une application lors d'utilisations nécessitant de fortes énergies pendant des temps relativement courts.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes, dans ce travail, intéressés à l'étude du comportement électrochimique des dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote et du soufre hexavalent, dans trois solvants aprotioniques à grand domaine d'électroactivité: le nitrométhane, le sulfolane et le carbonate de propylène.

La réversibilité du système:



nous a permis d'accéder aux valeurs des constantes de dissociation ionique des chlorures de nitrosyle et de nitryle dans ces trois solvants. La constante de dissociation du tétraoxyde de diazote a également pu être déterminée. Le dosage des solutions de N_2O_4 par une solution de chlorure est possible dans ces solvants, le tétraoxyde de diazote étant moins dissocié que le chlorure de nitrosyle.

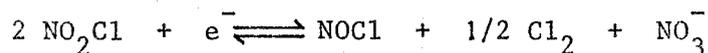
En admettant une solvatation très voisine de la molécule NOCl par les solvants: nitrométhane, sulfolane et carbonate de propylène, nous avons pu montrer que le pouvoir solvatant de ces trois solvants vis à vis de l'ion NO^+ variait selon:

nitrométhane < carbonate de propylène < sulfolane

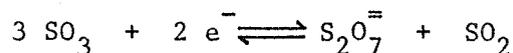
On retrouve le même classement vis à vis de l'ion NO_2^+ en formulant la même hypothèse sur la solvatation de la molécule NO_2Cl .

Le classement ainsi obtenu permet de prévoir que les ions NO^+ et NO_2^+ apparaîtront plus oxydants dans le nitrométhane que dans les deux autres solvants. Ce résultat a été confirmé par une étude voltampérométrique sur électrode de platine.

L'étude électrochimique des solutions de chlorure de nitryle et des solutions de trioxyde de soufre a permis de montrer que ces composés très oxydants se réduisent selon les schémas globaux:

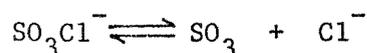


et



Le rôle complexe de l'eau résiduelle intervenant dans la réduction de ces composés a été interprété.

L'étude de la dissociation de l'ion chlorosulfate selon:



dans différents solvants a permis, à partir d'une hypothèse extrathermodynamique ($\text{NM} \left[\text{SO}_3\text{Cl}^- \right] \text{S} \approx \text{NM} \left[\text{AgCl}_2^- \right] \text{S}$) d'atteindre le coefficient de transfert du trioxyde de soufre et donc de classer ces solvants selon l'ordre de basicité suivant: nitrométhane < sulfolane < carbonate de propylène < diméthylacétamide < N méthyl 2 pyrrolidone. Ce classement est comparé à d'autres relevés dans la bibliographie.

Le pouvoir très oxydant des composés étudiés a trouvé une application dans la réalisation de générateurs électriques. Les piles $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{Li}$, $\text{NOCl} - \text{Li}$, $\text{NO}_2\text{Cl} - \text{Li}$ et $\text{SO}_3 - \text{Li}$ ont été étudiées dans le carbonate de propylène ou le sulfolane. Le nitrométhane, qui s'avérait, d'après notre étude sur la solvatation, être un solvant de choix pour utiliser au mieux les

propriétés oxydantes des différents composés, n'a pu être retenu en raison d'une mauvaise inertie chimique et d'une trop faible solubilité des espèces actives.

Les piles obtenues ont des tensions très élevées (de 3,9 à 4,8 V.).
L'étude d'un accumulateur utilisant le nitrate comme électrolyte est ébauchée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J.C.FISCHER, Thèse, Lille, 1976
- 2- P.PIERENS, Thèse 3ème cycle, Lille, 1975
- 3- Y.AUGER, Thèse, Lille, 1978
- 4- A.BOUGHRIET, Thèse 3ème cycle, Lille, 1980
- 5- D.SERVE, Thèse, Grenoble, 1972
- 6-G.BONTEMPELLI, G.A.MAZZUCHIN, F.MAGNO, J. Electroanal. Chem., 55, 91, 1974
- 7--G.BONTEMPELLI, G.A.MAZZUCHIN, F.MAGNO et R.SEEBER, J. Electroanal. Chem., 55, 101, 1974
- 8- J.MARTINMAA, "The Chemistry of non aqueous Solvents", Tome IV, p.248
Ed. J.J.LAGOWSKI, Academic Press, New York, 1976
- 9- T.E.JORDAN, F.KIPNIS, Ind. Eng. Chem., 41, 2635, 1949
- 10- G.S.MORROW, Encycl. Chem. Technol., 19, 250, 1969
- 11- J.F.COETZEE, D.R. BALYA et P.K.CHATTOPADHYAY, Anal. Chem., 45, 2266, 1973
- 12- D.H.MORMAN, G.A.HARLOW, Anal. Chem., 39, 1869, 1967
- 13- J.A.STARKOVICH, M.JANGHORBANI, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 789, 1972
- 14- G.A.OHAH, S.J.KUHW, J. Am. Chem. Soc., 84, 3684, 1962
- 15- W.S.TOLGYESI, Can. J. Chem. 43, 343, 1965
- 16- V.GUTMANN, A.SCHERHAUFER, Monatsh. Chem., 99, 335, 1968
- 17- V.GUTMANN, Angew. Chem., 82, 858, 1970
- 18- S.K.HALL, E.A.ROBINSON, Can. J. Chem., 42, 1113, 1964
- 19- R.J.GILLESPIE, E.A.ROBINSON, "Non aqueous Solvent Chemistry"
Acad. Press, New York, 1965
- 20- R.L.BENOIT, S.Y.LAM, J. Amer. Chem. Soc., 96, 7385, 1974
- 21- F.G.BORDWELL, R.H.INNES, E.C.STEINER, J. Amer. Chem. Soc.,
89 (4), 3905-6, 1967
- 22- J.F.COETZEE, R.J.BERTOZZI, Anal. Chem., 41 (6), 860-862, 1969

- 23- J.B.HEADRIDGE, D.PLETCHER, M.CALLINGHAM, J. Chem. Soc., A, 684, 1967
- 24- J.F.COETZE, J.M.SIMON, R.J.BERTOZZI, Anal. Chem., 41, 766, 1969
- 25- J.A.RIDDICK, W.B.BUNGER, "Organic Solvents", Vol. II, 1970
- 26- J.J.KOLFENBACH, E.I.FULMER, L.A.UNDERKOFFER, J. Amer. Chem. Soc.,
67, 502, 1945
- 27- T.A.DOLGOPYATOVA, Chem. Abst., 89 (5), 42314y, 1978
- 28- J.K.CHOI, M.J.JONCICH, J. Chem. Eng. Data, 16, 87, 1971
- 29- J.COURTOT-COUCPEZ, M.L'HER, Bul. Soc. Chim. France, 2, 675, 1969
- 30- G.J.JANZ, R.P.T.TOMKINS, "Non aqueous Electrolytes Handbook" Vol. I,
Academic Press, New York, 1972
- 31- R.M.FUOSS, E.HIRSCH, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1013, 1960
- 32- R.E.MEREDITH, C.W.TOBIAS, J. Electrochem. Soc., 108, 286, 1961
- 33- M.BREANT, M.BAZOUIN, C.BUISSON, M.DUPIN, J.M.REBATTU, Bull. Soc. Chim. Fr.
12, 5068, 1968
- 34- M.L'HER, D.MORIN-BOZEC, J.COURTOT-COUCPEZ, J. Electroanal. Chem.,
55, 133, 1974
- 35- A.CAIOLA, Thèse, Grenoble, 1970
- 36- F.P.DOUSEK, J.RIHA, J.JANSTA, J. Electroanal. Chem., 39, 217, 1972
- 37- R.SALIM, P.BRO, J. Electroanal. Soc., 121, 1457, 1974
- 38- J.S.DUNNING, W.H.TIEDERMANN, L.HSUCH, D.N.BENNION, J. Electroanal. Soc.,
118, 1886, 1971
- 39- M.BROUSSELY, J.P.RIVault, J.P.GABANO, "International meeting on Lithium
Batteries" Saft, Gipelec, France, 1982
- 40- J.RIHA, J.JANSTA, F.P.DOUSEK, "International meeting on Lithium Batteries"
Académie des Sciences de Tchécoslovaquie, 1982
- 41- R.C.LARSON, Thèse Université Kansas, 1961, Dissert. Abstr. U.S.A.,
1962, 22, 3846
- 42- G.CAUQUIS, D.SERVE, Bull. Soc. Chim., 1, 302, 1966
- 43- J.D.VOORHIES, E.J.SCHURDAK, Anal. Chem., 34, 939, 1962
- 44- J.C.BARDIN, Thèse, Paris, 1972
- 45- J.F.COETZEE, G.P.CUNNINGHAM, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2529, 1965

- 46- S.BLUM, H.I.SCHIFF, J. Phys. Chem., 67, 1220, 1963
- 47- J.C.MARCHON, J.BADOZ-LAMBLING, Bull. Soc. Chim., 12, 4660, 1967
- 48- G.CAUQUIS, D.SERVE, C. R. Acad. Sc., 262, 1516, 1968
- 49- R.J.GILLESPIE, C.SOLOMONS, J. Chem. Soc., 1796, 1957
- 50- H.FEUER, C.SAVIDES, C.N.R.RAO, Spectrochim. Acta, 19, 431, 1963
- 51- D.BAUER, A.FOUCAULT, J. Electroanal. Chem., 39, 385, 1972
- 52- P.J.ELVING, J.LAKRITZ, J. Amer. Soc., 77, 3217, 1955
- 53- L.G.CHATTEN, L.E.HARRIS, Anal. Chem., 34, 1495, 1962
- 54- U.MAYER, V.GUTMANN, "Structure and Bonding" 12, 113, 1973
- 55- J.TALARMIN, M.L'HER, A.LAOUENAN, J.COURTOT-COUCPEZ, J. Electroanal. Chem.,
103, 203, 1979
- 56- J.N.BUTLER, Anal. Chem., 39, 1799, 1967
- 57- M.DENEUX, R.L.BENOIT, Can. J. Chem., 48, 674, 1970
- 58- H.SCHMIDT, H.STANGE, Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 293, 274, 1958
- 59- I.TABUSHI, Y.TAMARU, Z.YOSHIDA, Tetrahedron Letters, 41, 3893, 1971
- 60- J.BADOZ-LAMBLING, J.C.BARDIN, Electrochim. Acta, 19, 725, 1974
- 61- Y.AUGER, G.DELESALLE, J.C.FISCHER, M.WARTEL, Talanta, 29, 429, 1982
- 62- Y.AUGER, G.DELESALLE, J.C.FISCHER, M.WARTEL, J. Electroanal. Chem.,
106, 149, 1980
- 63- R.ALEXANDER, E.C.F.KO, Y.C.MAC, A.J.PARKER, J. Am. Chem. Soc.,
89, 3703, 1967
- 64- C.V.KRISHNAN, H.L.FRIEDMAN, J. Phys. Chem., 75, 3598, 1971
- 65- E.M.ARNETT, L.JORIS, E.MITCHELL, T.S.S.R.MURTY, T.M.GORRIE, P.V.R.SCHLEYER
J. Am. Chem. Soc., 92, 2365, 1970
- 66- W.C.DUER, G.L.BERTRAND, J. Am. Chem. Soc., 92, 2587, 1970
- 67- J.CHARALAMBOUS, M.J.FRAZER, W.GERRARD, J. Chem. Soc., 1520, 1964
- 68- V.GUTMANN, Electrochim. Acta, 21, 661, 1976
- 69- R.L.BENOIT, C.LOUIS, "The Chemistry of non aqueous Solvents" Tome V A,
Ed. J.J.LAGOWSKI, Academic Press, New York, 1978

- 70- W.BOWDEN et A.N.DEY, J. Electrochem. Soc., 126 (11), 2035, 1979
- 71- W.K.BEHL, J.A.CHRISTOPULOS, M.RANIREZ et S.GILMAN, J. Electrochem. Soc.
120 (12), 1619, 1973
- 72- A.BRENNER, J. Electrochem. Soc., 118 (3), 461, 1971
- 73- J.TURNER et A.F.POVEY, Journal of Power Sources, 3, 191, 1978
- 74- M.JACQUIER, Techniques de l'Ingénieur, "Piles électriques", D920
- 75- J.N.BUTLER, D.R.COGLY, J.C.SYNNOTT, J. Phys. Chem., 73, 4023, 1969
- 76- J.P.GABANO, "SAFT", Brevet n° 146.909, Paris, 1968
- 77- L.WERBLAN, J.LESINSKI, A.SUZDORF, J.IZYDOREK et R.DRACHAL,
Université de Warsaw, Pologne. "International meeting on Lithium
Batteries", Rome, n°37, 1982
- 78- Y.TAKEDA, R.KANNO, Y.TSUJI et O.YAMAMOTO, Mie University, Tsu 514, Japon.
"International meeting on Lithium Batteries", Rome, n°15, 1982
- 79- J.Y.FAUDOU, Thèse de Docteur Ingénieur, Grenoble, 1971
- 80- G.BARRAL, Thèse de Docteur Ingénieur, Grenoble, 1971
- 81- E.PELED et H.YAMIN, Israel Journal of Chemistry, 18, 131, 1979
- 82- E.PELED, J. Electrochem. Soc., 126 (12), 2047, 1979
- 83- J.J.AUBORN, K.W.FRENCH, S.I.LIEBERMAN, V.K.SHAH et A.HELLER,
J. Electrochem. Soc., 120 (12), 1613, 1973
- 84- W.S.HARRIS, Thèse Université de Californie, 1958
- 85- C.R.SCHLAIKJER, Brevet E.U. d'Amérique n°236532, 1972
- 86- G.J.JANZ et R.P.T.TOMKINS, "Non aqueous Electrolytes Handbook", Vol.II,
Academic press, New York, 1973
- 87- R.L.BENOIT, D.LAHAIE, G.BOIRE, Electrochim. Acta, 20, 377, 1975
- 88- J.P.GABANO et Coll., J. Electrochem. Soc., 119 (4), 459, 1972
- 89- S.NOËL, Thèse d'Etat, Lille, 1970
- 90- E.C.GAY, D.R.VISSERS, F.J.MARTINO, K.E.ANDERSON, J. Electrochem. Soc.
123, 11, 1976
- 91- N.V.TEMNOGOROVIA, A.I.DEMIDOV, A.G.MORECHEVSKII, Elektrokhim, 16(2),211,1980

92- R.A.ROBINSON; R.H.STOKES, "Electrolyte solutions", Seconde édition révisée,
Publications Butterworths, Londres, 1965

93- E.PELED et H.STRAZE, J. Electrochem. Soc., 124, 1030, 1977

ANNEXE EXPERIMENTALE

SOMMAIRE

A - ELECTRODES UTILISEES.....	I
1) Electrodes de référence	
2) Autres électrodes	
B - CORRECTION DE LA FORCE IONIQUE.....	II
C - CALCUL DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION DE NO_2Cl	IV
D - SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES.....	IV
1) Solvants	
2) Réactifs	
E - APPAREILLAGE UTILISE.....	VIII

A - ELECTRODES UTILISEES

Nous prenons comme origine des potentiels le potentiel de demi-vague du système Fe/Fc^+ (système de référence). Ce système est rapide dans les solvants utilisés (1), (2).

1) ELECTRODES DE REFERENCE

Les électrodes utilisées possèdent deux compartiments. Des pastilles de verre fritté n° 3 assurent la séparation de l'électrode de la solution à étudier ainsi que celle des deux compartiments. On introduit dans le pont (la partie verticale de l'électrode) une solution 0,1 M d'électrolyte (Et_4NClO_4) dans le solvant d'étude. L'autre compartiment contient une solution du couple intermédiaire de référence, qui est:

- . Pour le T.M.S., Ag/Ag^+ : Fil d'argent plongeant dans une solution 0,1 M $AgClO_4$ et 0,1 M Et_4NClO_4 .
- . Pour le C.P., Ag/Ag^+ : Fil d'argent plongeant dans une solution 10^{-2} M $AgClO_4$ et 0,1 M Et_4NClO_4 (29).
- . Pour le N.M., Fc/Fc^+ : Fil de platine plongeant dans une solution 10^{-1} M Et_4NClO_4 et saturée en ferrocène. On fait ensuite une oxydation électrochimique de cette solution à intensité constante 0,1 mA pendant 600 secondes environ (1)
- . Pour la N.M.P., Ag/Ag^+ : Fil d'argent plongeant dans une solution 10^{-2} M $AgNO_3$ et 0,1 M Et_4NClO_4 .
- . Pour la D.M.A., Ag/Ag^+ : Constitué de la même manière que dans le cas de la N.M.P.

Les électrodes de référence ainsi constituées ont des potentiels assez

stables. Cependant, après chaque manipulation, nous effectuons un étalonnage par rapport au potentiel de demi-vague de l'oxydation du ferrocène dans le solvant considéré.

2) AUTRES ELECTRODES

- En voltammétrie linéaire ou cyclique, en coulométrie ainsi que dans la méthode du disque et de l'anneau, nous utilisons le montage classique à 3 électrodes:

- . Electrode de référence
- . Electrode de travail en platine
- . Contre-électrode en platine

- En potentiométrie à courant nul, l'électrode indicatrice d'argent est préalablement recouverte de chlorure d'argent. Le bain "chlorurant" est une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium. L'électrode y est soumise à une oxydation électrochimique à intensité constante, 5 mA pendant environ 300 s.

B - CORRECTION DE LA FORCE IONIQUE

Les potentiels normaux déterminés directement à partir des courbes potentiométriques de dosage doivent être corrigés de l'influence de la force ionique. En effet, l'énergie libre de GIBBS d'un ion dépend des interactions électriques avec les autres ions présents en solution. En supposant que les solutions sont idéales en l'absence de ces forces interioniques, il est facile de calculer le coefficient d'activité moyen f_{\pm} d'un électrolyte. Nous déterminons ce coefficient par la formule de DEBYE-HÜCKEL relative aux électrolytes totalement dissociés (92). Pour les espèces moléculaires, nous prenons l'activité égale à la concentration.

$$-\log f_{\pm} = \frac{A Z_1 Z_2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

$$A = \sqrt{\frac{2 \pi N}{1000}} \times \frac{e^3}{(\epsilon T)^{3/2}} = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \text{ mole}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ } ^\circ\text{K}^{1/2}$$

$$B = \left(\frac{8 \pi N e^2}{1000 k} \right)^{1/2} \times \frac{1}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ } ^\circ\text{K}^{1/2}$$

Z_1 et Z_2 : les valences des cations et des anions

I: la force ionique

a: le diamètre de l'ion considéré sphérique. Nous prenons

$a = 4 \text{ } \text{Å}$, valeur généralement adoptée

T: température de travail en degré Kelvin ($^\circ\text{K}$)

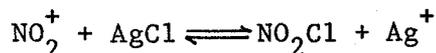
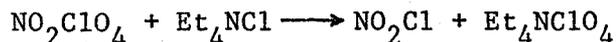
ϵ : coefficient diélectrique du solvant pur

Nous avons fait le calcul pour les solvants utilisés pour une force ionique fixée à 0,1 par addition de perchlorate de tétraéthylammonium.

	T.M.S.	C.P.	N.M.	N.M.P.	D.M.A.
T ($^\circ\text{K}$)	303,16	298,16	298,16	298,16	298,16
ϵ	43,29 ⁽³⁰⁾	64,40 ⁽³⁰⁾	35,94 ⁽³⁰⁾	32,0 ⁽³⁰⁾	31,1 ⁽³⁰⁾
$-\log f_{\pm}$	0,247	0,149	0,322	0,375	0,389
$-2,303 \frac{RT}{F} \log f_{\pm}$ (mV)	+ 15	+ 9	+ 19	+ 22	+ 23

C - CALCUL DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION DE NO₂Cl

Dans les solvants utilisés, le produit de solubilité de AgCl est voisin de la constante de dissociation de NO₂Cl en NO₂⁺ et Cl⁻. Il faut donc tenir compte des deux réactions:



Le potentiel pris par l'électrode d'argent est:

$$E = E_{\text{OAg/Ag}^+} + P \log(\text{Ag}^+)$$

Il faut déterminer (Ag⁺). En écrivant le bilan de matière sur le sel de nitryle, l'équation de neutralité électrique et en posant $K = K_{\text{NO}_2\text{Cl}}^{\text{NO}_2^+} / P_{\text{SAgCl}}$, il est facile de montrer que:

$$(\text{Ag}^+) = \frac{-(K \times C_0 + 1) + \left((K \times C_0 + 1)^2 + 4 K C_0 \right)^{1/2}}{2 K}$$

C₀: concentration initiale en sel de nitryle

x : fraction molaire du chlorure ajouté

Le traitement sur ordinateur consiste en un affinement par la méthode des moindres carrés des trois paramètres indépendants E₀, P et K.

D - SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES

1) SOLVANTS

a) Sulfolane

Le produit commercial PROLABO est un liquide jaunâtre. Il est soumis à un chauffage à reflux à 100°C sous courant d'azote pendant 12h. afin de détruire le sulfolène-3 et en même temps éliminer les impuretés volatiles: SO₂

et butadiène. Cette opération est suivie d'une distillation sous pression réduite (0,1 mm Hg), la fraction recueillie passant entre 108 et 110°C. Le distillat est ensuite laissé 24h. à 60°C environ sur charbon actif EASTMAN KODAK. On filtre à chaud sur pastille poreuse (de porosité n° 3). Le filtrat est incolore. Il arrive souvent qu'à ce stade, à température ambiante, il reste liquide en raison de la teneur en eau qui est encore importante. Après une deuxième distillation sous pression réduite, on obtient un solide à la température ambiante. Le sulfolane obtenu est conservé sous gaz inerte, argon ou azote. Pour nos travaux, nous l'utilisons après avoir éliminé les dernières traces d'eau (20 à 80 ppm) par passage sur une colonne d'alumine neutre (PROLABO AFNOR 18-23) séchée à 350°C sous vide dynamique. Cette opération est conduite en boîte à gants et à une température voisine de 30°C. Les teneurs en eau obtenues (mesurées par la méthode KARL FISCHER) sont inférieures à 5 ppm.

b) Carbonate de propylène

Le carbonate de propylène est le produit MERK. La purification est généralement simple comme le signale J.COURTOT-COUCPEZ (29). Le solvant est distillé sous pression réduite (0,1 mm Hg) et on recueille la fraction qui passe entre 58 et 60°C. Après distillation la seule impureté gênante est l'eau. Le solvant est employé après passage sur une colonne d'alumine neutre. Le dosage de l'eau indique moins de 4 ppm.

c) Nitrométhane

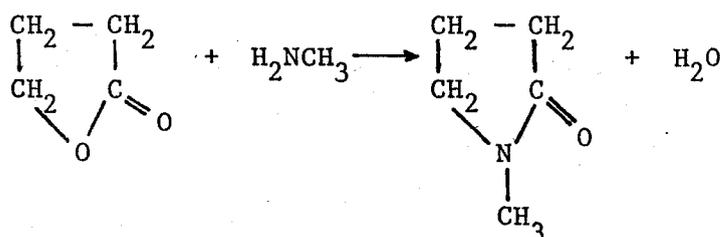
Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle décrite par FISCHER (1):
Lente distillation du produit FLUKA sous pression atmosphérique sur une colonne (100 cm de hauteur, 2,5 cm de diamètre) garnie de spirales de verre. La partie distillant à 101°C est recueillie. Ce distillat contient encore environ 300 ppm d'eau.

- Elimination de l'eau par l'alumine séchée. Avant l'utilisation, le solvant est d'abord laissé pendant 2h. sur l'alumine. Il est ensuite "passé" sur une

colonne d'alumine avec un débit très lent. On obtient un solvant qui renferme moins de 10 ppm d'eau.

d) N- Méthyl- 2 pyrrolidone

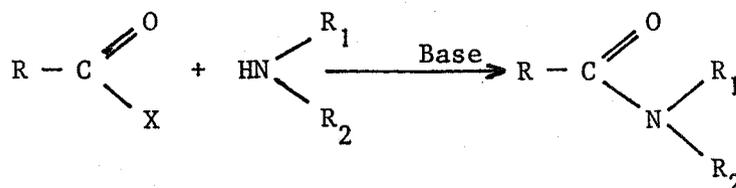
La N- méthyl- 2 pyrrolidone est obtenue industriellement par réaction de la méthylamine sur la γ - butyrolactone:



L'impureté essentielle du produit commercial PROLABO utilisé est l'eau. Le solvant est donc distillé sous pression réduite (0,1 mm Hg), on recueille la fraction passant entre 28 et 30°C. Le distillat est ensuite conservé sur de l'alumine. Avant son emploi, le solvant est encore passé sur une colonne d'alumine. Les expériences sont ainsi effectuées avec un solvant contenant moins de 10 ppm d'eau.

e) N- N Diméthylacétamide

La N- N diméthylacétamide, comme beaucoup d'autres amides, est préparée par la réaction du type "SCHOTTEN-BAUMANN":



X: le groupement partant est généralement Cl

Le produit commercial MERCK contient comme impureté l'eau (0,5%). Le solvant a été distillé sous pression réduite (15 mm Hg). La fraction qui passe entre 39 et 44°C a été recueillie et conservée sur alumine. Comme dans le cas de la N- méthyl-2 pyrrolidone, on procède à un passage sur colonne

d'alumine avant emploi. Les teneurs en eau obtenues sont inférieures à 10 ppm.

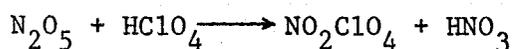
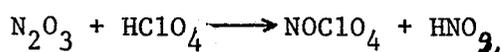
2) REACTIFS

Les produits solides purs ont été séchés sous pression réduite (10^{-1} mm Hg) sur P_2O_5 :

- Et_4NClO_4 (Carlo Erba) 8 jours à $60^\circ C$
- $LiClO_4$ (Fluka) 3 jours à $150^\circ C$
- $AgClO_4$ (Fluka) 8 jours à $60^\circ C$
- Et_4NNO_3 (Eastman-Kodak) 8 jours à $30^\circ C$
- NO_2BF_4 et $NOBF_4$ (MERCK) ont été utilisés directement sans purification.

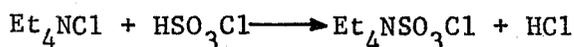
Les produits suivants ont été préparés au laboratoire:

- $NOC1O_4$ et NO_2ClO_4 ont été préparés par les méthodes déjà signalées par A. BOUGHRIET (4):

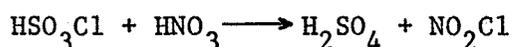


- N_2O_4 a été préparé par la méthode classique de l'action de l'oxygène sur l'oxyde azotique, ce dernier étant lui-même obtenu par addition d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium à une solution sulfurique de sulfate ferrique.

- Et_4NSO_3Cl a été préparé par la méthode utilisée au laboratoire

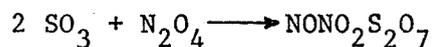


- NO_2Cl est préparé par la réaction



L'impureté principale $NOCl$ est éliminée par addition de N_2O_5 . NO_2Cl est ensuite séparé par distillation sous pression réduite.

- $\text{NONO}_2\text{S}_2\text{O}_7$: le produit a été préparé par réaction de SO_3 (obtenu par distillation de l'oléum RP) sur une solution de N_2O_4 dans le fréon 13. La réaction est menée à -10°C pour éviter la formation de polysulfates supérieurs



La réaction a été faite avec un excès de N_2O_4 .

La pureté du produit a été confirmée par les dosages du soufre, de l'azote par la méthode de Dewarda et par le dosage de l'acidité totale du produit hydrolysé. Le spectre I.R. du produit mis en suspension dans le nujol présente les fréquences caractéristiques de NO^+ (2300 cm^{-1}), NO_2^+ (2380 cm^{-1} et 3750 cm^{-1}), $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$ (610 cm^{-1} à 540 cm^{-1} ; 1090 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 730 cm^{-1}).

D'autres produits commerciaux ont été utilisés:

- SO_3 distillé à partir d'oléum sulfurique Prolabo
- NOCl : le produit commercial de la Société des Gaz Industriels de La Courneuve a été utilisé après passage sur une colonne de P_2O_5
- Li: le lithium nous a été aimablement fourni par la Société SAFT LECLANCHE.

E - APPAREILLAGE UTILISE

VOLTAMPEROMETRIE LINEAIRE ET CYCLIQUE

- Electrode tournante de platine ($\phi = 0,8 \text{ mm}$)
- Potentiostat P.R.T. 20 - 2X (TACUSSEL)
- Unité polarographique UAP 4 (TACUSSEL)
- Millivoltmètre ISIS 4000 (TACUSSEL)
- Table traçante TGM 164 (SEFRAM)

ELECTRODE TOURNANTE A DISQUE ET ANNEAU

- Electrode type EAD 10 K Pt/Pt (TACUSSEL)

- Amplificateur d'asservissement de vitesse type ASSERVITEX 10.000 (TACUSSEL)
- Bipotentiostat type BIPAD (TACUSSEL)
- Pilote SERVOVIT 2A (TACUSSEL)
- Table traçante type TGM (SEFRAM)
- Millivoltmètre ISIS 4000 (TACUSSEL)

COULOMETRIE

- Titrimètre à électrodes polarisées TITRISOL (TACUSSEL)
- Chronoampérostat CEAMD - 6 (TACUSSEL)
- Intégrateur IG5 - N (TACUSSEL)
- Potentiostat PRT 100 - 1X (TACUSSEL)

CONDUCTIMETRIE

- Conductimètre type CD 75 (TACUSSEL)
- Enregistreur type EPL 2 (TACUSSEL)

POTENTIOMETRIE A COURANT NUL

- Millivoltmètre type ISIS 20.000 (TACUSSEL)
- Microseringues GILMONT de 2 cm³.



Le comportement électrochimique de dérivés oxygénés et chlorooxygénés de l'azote et du soufre hexavalent a été étudié dans trois solvants aprotiques: le nitrométhane, le sulfolane et le carbonate de propylène.

Dans une première partie, les constantes de dissociation ionique des dérivés de l'azote (NOCl , NO_2Cl et N_2O_4) ont été déterminées, grâce à la réversibilité du système $\text{Cl}^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{AgCl} + e^-$. Sur la base de ces résultats et en s'aidant d'hypothèses "extrathermodynamiques" sur la solvatation des molécules NOCl et NO_2Cl , un classement des trois solvants suivant leur pouvoir solvatant vis à vis des espèces NO^+ et NO_2^+ a été obtenu: nitrométhane \ll carbonate de propylène \ll sulfolane. Ce classement permet de prévoir que les ions NO^+ et NO_2^+ apparaîtront plus oxydants dans le nitrométhane que dans les deux autres solvants, ce qui a été confirmé par l'étude voltampérométrique de ces systèmes sur électrode de platine. La réduction électrochimique des composés très oxydants tels que NO_2Cl et SO_3 a aussi été étudiée. Les schémas globaux ont été établis. Le rôle complexe de l'eau résiduelle dans la réduction de ces composés a été interprété.

L'étude de la dissociation de l'ion chlorosulfate (selon $\text{SO}_3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{SO}_3$) dans les solvants nitrométhane, sulfolane, carbonate de propylène, N-N diméthylacétamide et N-méthyl-2 pyrrolidone a permis d'atteindre le coefficient de transfert de SO_3 . Ces solvants ont été classés par ordre de basicité.

Enfin, la dernière partie montre que le pouvoir très oxydant (dans les solvants utilisés) des espèces étudiées peut être utilisé dans la réalisation de générateurs électriques. Les tensions obtenues sont très élevées (de 3,9 à 4,8V.) La pile $\text{SO}_3 - \text{Li}$ semble être la plus prometteuse.

MOTS CLES:

- AZOTE. OXYDE. SOLVATATION / GENERATEUR ELECTRIQUE
- GENERATEUR ELECTRIQUE / AZOTE. OXYDE. SOLVATATION
- ANHYDRIDE SULFURIQUE. SOLVATATION