N° d' ordre : 310

50376 1982 **89** 

## THESE

### présentée

à

l'université des sciences et techniques de Lille

pour obtenir

le grade de docteur ingénieur

(spectrochimie et méthodes d'analyses)

par

Lionel BERNARD

étude des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide

application à la réalisation de générateurs électrochimiques



soutenue le 27 septembre 1982 devant la commision d'examen

Messieurs	WALLART F.	Président
	BOIVIN J.C.	Examinateurs
	BRIDOUX M.	
	WARTEL M.	
	LE MEHAUTE A.	Invités
	LEPOUTRE G.	
Madame	BADOZ-LAMBLING	J.
Monsieur	LELIEUR J.P.	Rapporteur

#### INTRODUCTION

CHAPITRE 1	
ETUDE DES SOLUTIONS DILUEES DE SOUFRE DANS L'AMMO-	
NIAC LIQUIDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION VISIBL	E
ET SPECTROSCOPIE RAMAN.	
1. INTRODUCTION	3
3. PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELE	_
PROPOSE 4. ETUDE DES SOLUTIONS NON TRANSFORMEES	6 8
<ul> <li>4.1. Le spectre d'absorption visible</li> <li>4.2. Influence de la lumière blanche</li> <li>4.3. Influence de la température</li> <li>4.4. Le spectre Raman</li> <li>4.5. Discussion des résultats</li> </ul>	
5. ETUDE DES SOLUTIONS TRANSFORMEES	21
5.1. Le spectre d'absorption visible 5.2. Influence de la lumière blanche 5.3. Influence de la température 5.4. Le spectre Raman 5.5. Discussion des résultats	
6. LES AGENTS DE LA TRANSFORMATION	35
<ol> <li>LES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS LES AMINES PRIMAIRES</li> </ol>	38
<ul> <li>7.1. Le spectre d'absorption visible</li> <li>7.2. Influence de la lumière blanche</li> <li>7.3. Influence de la température</li> <li>7.4. Le spectre Raman</li> <li>7.5. Discussion des résultats</li> <li>7.6. Le spectre de résonance paramagnétique électronique</li> </ul>	
8. RECHERCHE DE LA FORME OXYDEE DE L'AMMONIAC	49
8.1. Méthode de dosage 8.2. Etalonnage 8.3. Résultats	
9. CONCLUSION	57
BIBLIOGRAPHIE	60

#### CHAPITRE II

LE DIAGRAMME DES PHASES DU SYSTEME SOUFRE AMMONIAC	
1. INTRODUCTION 2. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	62 62
<ul> <li>2.1. Principe de l'analyse thermique différentielle</li> <li>2.2. Analyse des courbes d'A.T.D. 0 &lt; x &lt; 0.22</li> <li>2.3. Analyse des courbes d'A.T.D. pour des fractions molaires supérieures à 0.22</li> <li>2.4. Le diagramme des phases obtenu par A.T.D. comparaison avec celui de Ruff et Hecht</li> </ul>	
3. MESURE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'AMMONIAC	69
<ul> <li>3.1. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à température constante en fonction de la concentration</li> <li>3.2. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à concentration constante en fonction de la température</li> <li>3.3. Solubilité du soufre dans l'ammoniac</li> </ul>	
liquide en fonction de la temperature	73
4. LE DIAGRAMME DES PHASES 5. CALCULS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES 6. CONCLUSION	78 79
BIBLIOGRAPHIE	82

CHAPITRE III
ETUDE DE LA MASSE SPECIFIQUE DES SOLUTIONS DE
SOUFRE DANS L'AMMONIAC LIQUIDE
1. INTRODUCTION842. METHODE EXPERIMENTALE84
2.1. Calibration de la cellule 2.2. Préparation des cellules 2.3. Description de l'appareillage 2.4. Dépouillement des expériences
3. RESULTATS 89
<ul> <li>3.1. Etude des variations de volume de la solution en fonction de la température</li> <li>3.2. Etude de la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide</li> <li>3. Etude de la variation de volume résultant de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide</li> </ul>
4. DISCUSSION DES RESULTATS 95 5. CONCLUSION 103
BIBLIOGRAPHIE 108
CHAPITRE IV

#### CH/

1

ETUDE DES GENERATEURS ALCALIN - SOUFRE EN MILII	EU
AMMUNIAL 1. INTRODUCTION 2. PRINCIPE DU GENERATEUR 3. ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIELLE: DES GENERATEURS ALCALIN - SOUFRE EN MILIEU AMMONIAC 4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX	110 115 s 119 121
5. RESULTATS EXPERIMENTAUX 5.1. Cellules en Pyrex : Générateurs K-KI-N S-NHa	H <sub>3</sub> //
<ul> <li>5.2. Cellules en polvéthylène : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub></li> <li>5.3. Cellules en polvéthylène : Générateurs</li> </ul>	
K-KI-NH <sub>3</sub> ∥ S-NH <sub>3</sub> Courbes de Tafel 5.4. Cellules en polyéthylène : Générateurs Li-NH <sub>3</sub> ∥ S-NH <sub>3</sub>	
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
BIBLIOGRAPHIE	148

#### CHAPITRE V

ETUDE DES GENERATEURS POTASSIUM - COMPOSE D'	INTER-
CALATION EN MILIEU AMMONIAC LIQUIDE	
1. INTRODUCTION	150
2. PRINCIPE DU GENERATEUR	151
<ol> <li>ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIEL DU GENERATEUR</li> </ol>	LES 153
4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX	155
5. RESULTATS EXPERIMENTAUX	158
5.1. Générateurs K-KI-NH <sub>3</sub> /Ni PS <sub>3</sub> (S = 0.3 5.2. Générateurs K-KI-NH <sub>3</sub> /Ni PS <sub>3</sub> (S = 12.	(cm <sup>2</sup> ) 5 cm <sup>2</sup> )
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	160
BIBLIOGRAPHIE	166

#### CONCLUSION

#### ANNEXE EXPERIMENTALE

1LAL						
1.	PREPARATION DE	L'AMMONIAC B	ET D	DES	SOLUTIONS	168
2.	TECHNIQUES SPE	CTROSCOPIQUES	s			168

- 2.1. UV Visible 2.2. Raman 2.3. R.P.E.

- L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE
   PRESSION DE VAPEUR
   EXPERIENCES RELATIVES AUX GENERATEURS
   LES SOLUTIONS ALCALINS AMMONIAC LIQUIDE
   ORIGINE DES PRODUITS UTILISES

Ce travail a été effectué au laboratoire des surfaces et interfaces (LA 253 du CNRS ) sous la direction de Monsieur LELIEUR.Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Monsieur LEPOUTRE qui m'a accueilli dans le laboratoire qu'il dirigeait et qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.L'intérêt qu'il a manifesté pour mon étude et sa disponibilité m'ont été précieux.

Ma reconnaissance va à Monsieur WALLART qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Madame BADOZ-LAMBLING, directeur de recherches au CNRS, qui a accepté d'honorer de sa présence le jury de cette thèse et Messieurs BOIVIN, BRIDOUX et WARTEL, de l'UER de chimie de l'université des sciences et techniques de Lille (USTL), qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail.

Les laboratoires de Marcoussis (CGE) se sont particulièrement intéressés au développement de cette recherche dont ils ont par ailleurs largement permis la réalisation grâce à une aide financière.Qu'il me soit permis de les remercier en la personne de Monsieur LE MEHAUTE qui a constamment suivi le déroulement de cette étude.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur de BETTIGNIES du LASIR de sa fructueuse collaboration dans le cadre de l'étude par spectroscopie Raman des solutions de soufre.

Je remercie également Messieurs DEVOLDER et SOCHET de l'UER de chimie de l'USTL pour leur aide dans la réalisation des expériences de RPE.

Je remercie Monsieur CORSET pour les discussions fructueuses que nous avons eues au sujet de la spectroscopie des solutions de soufre.

Ces remerciements s'adressent également à tous mes camarades du laboratoire pour leur concours amical et spontané.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et en particulier Madame BIBLOT trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

J'ai effectué cette recherche en bénéficiant d'une bourse de Docteur-Ingénieur du CNRS.Je tiens à remercier la direction du secteur chimie de la confiance qu'elle m'a accordée à cette occasion.

## INTRODUCTION

.

L'objectif initial du travail présenté dans ce mémoire était la réalisation d'un générateur électrochimique du type sodium - soufre, utilisant l'ammoniac liquide comme solvant. Nous avons d'abord constaté que les travaux relatifs au système soufre - ammoniac étaient peu nombreux et controversés. Ceci explique que le présent travail comporte des aspects fondamentaux relatifs au système soufre - ammoniac, et des aspects plus appliqués relatifs à des générateurs électrochimiques. 1

L'étude des espèces présentes dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide a débuté par des travaux de spectroscopie d'absorption visible et de spectroscopie Raman. Pour ces expériences, les solutions étaient assez diluées pour ne pas être trop absorbantes. Ces travaux sont présentés dans le chapitre I.

L'utilisation de solutions de soufre dans l'ammoniac liquide comme cathode d'un générateur électrochimique rendait indispensable l'utilisation et une certaine connaissance des solutions concentrées. Dans ce but, nous avons entrepris des expériences d'analyse thermique différentielle et de mesure de la pression de vapeur d'ammoniac. Ces travaux nous ont permis, en particulier, d'améliorer la connaissance du diagramme des phases du système soufre - ammoniac. Ils sont présentés dans le chapitre II. Nous avons également effectué des mesures de la masse spécifique des solutions soufre - ammoniac, en fonction de la concentration et de la température. Ces expériences étaient nécessaires pour l'estimation des capacités potentielles du générateur envisagé. Ces mesures de masse spécifique sont reportées dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV sont exposés les travaux relatifs aux générateurs dont la cathode est constituée par une solution de soufre dans l'ammoniac liquide, et dont l'anode est constituée par une solution concentrée d'alcalin dans l'ammoniac liquide. L'anode de ce générateur était constituée, pour les premières réalisations par le système ternaire K-KI-NH<sub>3</sub>. Ce système ternaire a également été utilisé comme anode d'un générateur dont la cathode était constituée par le composé d'intercalation Ni PS<sub>3</sub>. Les travaux relatifs au générateur Ni PS<sub>3</sub> / K-KI-NH<sub>3</sub> sont présentés dans le chapitre V.

Ces travaux ont été effectués en collaboration et avec le soutien des laboratoires de Marcoussis, Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité.

#### CHAPITRE I

ETUDE DES SOLUTIONS DILUEES DE SOUFRE DANS L'AMMONIAC LIQUIDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION VISIBLE ET SPECTROSCOPIE RAMAN

- 1. INTRODUCTION
- 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
- 3. PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELE PROPOSE
- 4. ETUDE DES SOLUTIONS NON TRANSFORMEES
  - 4.1. Le spectre d'absorption visible
  - 4.2. Influence de la lumière blanche
  - 4.3. Influence de la température
  - 4.4. Le spectre Raman
  - 4.5. Discussion des résultats
- 5. ETUDE DES SOLUTIONS TRANSFORMEES
  - 5.1. Le spectre d'absorption visible
  - 5.2. Influence de la lumière blanche
  - 5.3. Influence de la température
  - 5.4. Le spectre Raman
  - 5.5. Discussion des résultats
- 6. LES AGENTS DE LA TRANSFORMATION

- 7. LES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS LES AMINES PRIMAIRES
  - 7.1. Le spectre d'absorption visible
  - 7.2. Influence de la lumière blanche
  - 7.3. Influence de la température
  - 7.4. Le spectre Raman
  - 7.5. Discussion des résultats
  - 7.6. Le spectre de résonance paramagnétique électronique
- 8. RECHERCHE DE LA FORME OXYDEE DE L'AMMONIAC
  - 8.1. Méthode de dosage
  - 8.2. Etalonnage
  - 8.3. Résultats
- 9. CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

#### 1. INTRODUCTION

Une étude de la bibliographie concernant le système soufre-ammoniac laisse apparaître un grand nombre de contradictions dans les hypothèses avancées par les différents auteurs. Nous présenterons cette bibliographie dans le paragraphe suivant. L'étude des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide par spectroscopie Raman et visible nous a permis d'effectuer un certain nombre d'observations expérimentales qui n'avaient pas encore été mentionnées. Nous avons observé que nous pouvons avoir deux types de solutions qui possèdent des propriétés différentes pour ce qui concerne, par exemple, l'effet de la température ou l'effet de l'éclairement en lumière blanche sur le spectre d'absorption visible. Ces observations nous ont permis de formuler de nouvelles hypothèses sur la nature des espèces présentes dans ces solutions et de mieux en comprendre les propriétés. L'ensemble du modèle que nous proposons sera présenté dans la section 3, les expériences qui justifient ce modèle étant présentées dans les sections suivantes.

#### 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide sont très colorées. Les solutions concentrées sont bleues foncées, pratiquement noires. La couleur des solutions diluées varie du bleu au vert. Nous discuterons ultérieurement les conditions d'obtention de ces couleurs. MOISSAN <sup>(1)</sup>, en 1901, a montré que le spectre des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide se composait de deux bandes situées dans le jaune-orangé et dans le bleu. Les études spectrophotométriques effectuées ensuite avaient pour but la détermination des espèces en solution. En 1905, Ruff et Geisel <sup>(2)</sup> proposaient l'équilibre :

$$10 S + 4 NH_3 = S_4 N_4 + 6 H_2 S_5$$

Ces auteurs ont montré que lorsque de l'iodure d'argent était ajouté à une solution de soufre dans l'ammoniac liquide, il y avait précipitation du sulfure d'argent. Le tétrasulfure d'azote  $S_4 N_4$  était obtenu par évaporation de l'ammoniac du filtrat. Ils ont également montré qu'une solution de tétrasulfure d'azote et d'hydrogène sulfuré dans l'ammoniac

liquide évoluait lentement et que du soufre était obtenu après évaporation du solvant. C'est seulement vers 1960 que d'autres études relatives au système soufre - ammoniac furent entreprises. Zipp <sup>(3)</sup>, puis Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> montrent que le spectre des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide se compose de trois bandes situées à 297 nm. 430 nm et 580 nm, qu'une solution de tétrasulfure d'azote dans l'ammoniac possède une bande à 360 nm et qu'une solution d'hydrogène sulfuré dans l'ammoniac absorbe dans l'ultra-violet à 270 nm. Zipp<sup>(3)</sup>, Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> arrivent donc à la conclusion que l'équilibre proposé par Ruff et Geisel (2) n'est certainement pas correct. Zipp (3) a cependant mentionné qu'une solution de tétrasulfure d'azote et d'hydrogène sulfuré dans l'ammoniac liquide, dont le spectre n'a pu être pris, a donné une couleur semblable à celle d'une solution de soufre dans l'ammoniac liquide. Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> mettent en évidence un effet de température sur le spectre d'absorption visible des solutions de soufre. Ils montrent en réalisant 2 spectres à -35°C et à -77°C, qu'en baissant la température, l'intensité de la bande située à 580 nm diminue, alors que celle des bandes situées à 430 nm et 297 nm augmente. Ils en concluent que deux espèces coexistent dans ces solutions et qu'elles sont en équilibre fonction de la température. Nelson et Lagowski montrent également que pour les polysulfures de métaux alcalins M<sub>2</sub> S<sub>x</sub> en solution dans l'ammoniac liquide où x est supérieur à 5.5, le spectre d'absorption visible se compose de bandes situées à 610 nm, 455 nm, 345 nm et 298 nm. Il existe également un effet de température entre la bande à 610 nm et les autres bandes. Quand la température décroît, l'intensité de la bande à 610 nm diminue alors que l'intensité des autres bandes augmente. Ils attribuent les bandes situées à 610 nm, 455 nm et 298 nm au soufre en excès. Nous verrons dans la suite du chapitre la signification du décalage entre ces bandes et celles des solutions de soufre.

En 1969, Lautenbach <sup>(5)</sup> reprend des expériences semblables à celles de Ruff et Geisel <sup>(2)</sup>. Il montre que le spectre d'absorption visible d'une solution de  $S_7$  NH dans l'ammoniac liquide est identique à celui d'une solution de soufre. Il se compose de trois bandes situées à 580 nm, 460 nm et 296 nm. Il mentionne que les solutions de soufre dans l'acétone aussi bien que les solutions de  $S_7$  NH dans l'acétone, quand on y ajoute de l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH) ont un maximum d'absorbance à 582 nm qui se déplace en une heure environ à 610 nm, avec apparition d'une bande d'intensité beaucoup plus faible à 425 nm.

Lautenbach montre également que suivant la quantité d'iodure d'argent ajoutée à une solution de soufre dans l'ammoniac, il est possible d'isoler  $S_7$  NH,  $S_{\mu}N_{\mu}$  ou d'autres cycloimides.

Kérouanton et Herlem <sup>(6)</sup> en se basant sur leurs propres résultats mais également sur les valeurs de l'abaissement cryoscopique obtenues par Ruff et Hecht <sup>(9)</sup> ont suggéré l'existence d'un équilibre entre deux espèces :  $S_2 NH_3$  et SNH<sub>3</sub>. Pour ces auteurs, l'espèce  $S_2 NH_3$  serait prépondérante à basse température et absorberait à 430 nm, tandis que l'espèce SNH<sub>3</sub> serait responsable de l'absorption à 580 nm.

> $S_2 NH_3 + NH_3 = 2 SNH_3$  $S_2 NH_3 + NH_3 = S_2 NH_2^- + NH_4^+$

Le second équilibre a pour but de rendre compte de la conductivité électrique de ces solutions. Nous verrons au chapitre II que les valeurs de l'abaissement cryoscopique obtenues par Ruff et Hecht <sup>(9)</sup> semblent entachées d'erreur, ce qui remet en cause les équilibres proposés par Kerouanton et Herlem.

Guiraud, Aubry et Gilot <sup>(7)</sup> en 1974, après une étude électrochimique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide proposent :

 $3 S + 2 NH_3 \longrightarrow N_2 + 3 H_2S$ 

Cette réaction ne rend pas compte qu'après l'évaporation du solvant d'une solution soufre - ammoniac, le soufre soit retrouvé.

Dans un article récent, basé sur des expériences de spectroscopie Raman, Chivers et Lau<sup>(8)</sup> concluent à l'existence d'espèces du type

$$S_4 N^-$$
,  $S_x^{2^-}$  et  $S_3^{-}$ 

Nous verrons que nos conclusions rejoignent en partie les leurs, mais nous montrerons que certaines observations basées sur la spectroscopie d'absorption leur ont échappé.

Cette étude bibliographique, résumée dans le tableau 1.1, montre que les propriétés des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide sont mal comprises et que les hypothèses émises par les différents auteurs sont incompatibles entre elles (tableau 1.1). Nous avons entrepris ces travaux pour déterminer plus précisément la nature des espèces présentes dans ces solutions.

# TABLEAU 1.1 : Résumé des travaux concernant la nature des espèces présentes dans les solutions S-NH<sub>3</sub>.

AUTEURS	ANNEE	REF.	Réactions et espèces proposées
MOISSAN	1901	1	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S, 2 NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>
RUFF, GEISEL	1905	2	$10 \text{ S} + 4\text{NH}_3 = \text{S}_4\text{N}_4 + \text{H}_2\text{S}_5$
ZIPP	1964	3	polysulfures probablement des composés S-N
NELSON, LAGOWSKI	1966	4	$xS+2y \text{ NH}_{3} \neq S_{x} (\text{NH}_{2})_{y}^{y} + y\text{NH}_{4}^{+}$ $xS+3y \text{ NH}_{3} \neq S_{x} (\text{NH})_{y}^{y} + 2y\text{NH}_{4}^{+}$
LAUTENBACH	1969	5	(8+x)S+3NH <sub>3</sub> €S <sub>7</sub> NH+(NH <sub>4</sub> ) S <sub>x+1</sub> 2 x+1
KEROUANTON, HERLEM THIEBAULT	1972	6	$S_2 NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons 2 SNH_3$ $S_2 NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons S_2 NH_2 + NH_4^+$
GUIRAUD, AUBRY, GILOT	1974	7	$3 + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2S$
CHIVERS, LAU	1982	8	$s_4 N^-$ , $s_x^{2-}$ , $s_3^{-}$

#### 3. PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELE PROPOSE

Pour faciliter la lecture des résultats de nos expériences, nous présenterons ici l'ensemble des conclusions de nos travaux de spectroscopie Raman et visible, c'est-à-dire le modèle que nous proposons pour les solutions diluées de soufre dans l'ammoniac liquide.

Lorsque nous avons entrepris des expériences de spectroscopie d'absorption visible, nous avons observé que le principal maximum d'absorption était parfois situé à 585 nm et parfois à 620 nm, pour des solutions apparemment préparées dans les mêmes conditions et avec les mêmes précautions. L'étude de ces observations nous a amené à considérer des solutions non transformées, dont les principaux maxima d'absorption sont situés à 450 nm et 585 nm, et des solutions transformées dont les maxima d'absorption sont situés à 420 nm et 620 nm. Nos travaux ont permis d'établir que certains agents sont responsables de la transformation irréversible de ces solutions.

Nous avons montré que l'effet de température sur le spectre d'absorption visible était très différent pour les deux types de solution. La température n'a pas d'effet sur le spectre d'absorption visible lorsque le principal maximum d'absorption est situé à 585 nm. L'effet réversible de température est très important lorsque le principal maximum d'absorption est situé à 620 nm, une solution bleue à la température ambiante devenant jaune à -77°C.

Nous avons mis en évidence un effet réversible de l'éclairement des solutions en lumière blanche. Une solution non transformée (maximum d'absorption à 585 nm) se décolore quand on l'éclaire en lumière blanche, tandis que l'absorbance d'une solution transformée (maximum d'absorption à 620 nm) décroît seulement d'un facteur 2 environ.

La spectroscopie Raman qui nous a permis d'identifier<sup>(10)</sup> les espèces présentes dans ces solutions, avant le travail de Chivers et Lau<sup>(8)</sup>, nous a montré que nous avions toujours dans un type de solution une petite fraction de l'autre. Nous verrons que les solutions non transformées sont décrites, pour l'essentiel, par l'équilibre suivant complètement déplacé vers la droite par l'excès d'ammoniac liquide :

$$\frac{13}{8} S_8 + 4 NH_3 = S_7 N^- + S_6^{2^-} + 3 NH_4^+$$

L'espèce  $S_4N^-$ , qui absorbe à 585 nm <sup>(15)</sup>, est à l'origine du principal maximum d'absorption. Cette espèce provient de la décomposition de l'anion  $S_7N^-$  qui absorbe à 450 nm et qui résulte de la dissociation de la cycloheptathiomide  $S_7$  NH <sup>(15)</sup>, suivant les équations :

$$S_7 NH + NH_3 - S_7 N^- + NH_4^+$$

7

$$10 S_7 N^- + 12 NH_3 = 13 S_4 N^- + 3 S_6^{2^-} + 9 NH_4^+$$

Les équilibres  $(NH_4)_2 S_6 = S_6^{2^-} + 2 NH_4^+$ 

s<sup>2-</sup> = 2 s<sub>3</sub>

interviennent également dans les solutions non transformées. Ils seront discutés dans les paragraphes ultérieurs.

Les solutions transformées peuvent être caractérisées par l'équilibre suivant qui est très déplacé vers la droite :

$$\frac{3}{4}$$
 S<sub>8</sub> + 4 NH<sub>3</sub>  $\xrightarrow{}$  S<sub>6</sub><sup>2</sup> + N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

L'anión  $S_6^{2^-}$ , qui absorbe à 420 nm est en équilibre avec le radical anion  $S_3^{\overline{5}}$  qui absorbe à 620 nm <sup>(20)</sup>. L'équilibre entre ces espèces  $(S_6^{2^-} \longrightarrow 2 S_3^{\overline{5}})$  dépend fortement de la température <sup>(27)</sup> et se trouve à l'origine du coefficient de température important des solutions transformées.

Nos travaux ont permis d'établir que certains agents sont responsables de la transformation irréversible de ces solutions. Il suffit, par exemple, que la distillation de l'ammoniac qui est toujours séché sur un métal alcalin, entraîne des traces de cet alcalin pour que la transformation mentionnée soit induite. Le même résultat est obtenu par des traces d'eau ou de méthylamine.

Le schéma réactionnel serait le suivant :

 $3 S_4 N^- + 8 NH_3 \implies 2 S_6^{2^-} + 5 N_2 H_4 + NH_4^+$ 

cette réaction ayant besoin de catalyseur pour s'effectuer.

Chivers et Lau <sup>(8)</sup> ont récemment mis en évidence  $S_4N^-$  et  $S_3^$ dans les solutions de soufre dans l'ammoniac mais ils n'ont pas décelé que des traces d'impureté pouvaient les faire évoluer en un temps plus ou moins long pour donner presque **exclusivement** les espèces  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^-$ . Par ailleurs, ils n'ont pas décelé l'effet dû à l'éclairement des solutions alors que cet effet a des conséquences très importantes sur le spectre Raman.

#### 4. ETUDE DES SOLUTIONS NON TRANSFORMEES

## 4.1. Le spectre d'absorption visible

Le spectre d'absorption visible, présenté sur la figure 1.1 se compose d'une bande importante située à 585 nm, d'une bande faible à 450 nm et d'un épaulement à 375 nm sur une bande UV située à 297 nm. Ces solutions, quand elles sont soigneusement préparées sont stables. Le spectre de certaines solutions n'a pas évolué en un an. Nous verrons que ceci nécessite, hormis les précautions habituelles de préparation, une distillation très lente de l'ammoniac afin de ne pas entrainer de métal alcalin.

#### 4.2. Influence de l'éclairement en lumière blanche

Nous avons remarqué au cours de cette étude que l'absorbance de ces solutions diminue fortement lorsqu'elles sont éclairées en lumière blanche. En quelques heures, les solutions perdent leur couleur bleue pour devenir légèrement jaunes.La figure 1.2 montre que si la solution après éclairement est conservée à l'obscurité, son absorbance retourne à sa valeur initiale. Le retour à la valeur initiale de l'absorbance est lent et se fait en une semaine environ. Après éclairement, le spectre se compose d'une bande à 420 nm et d'une petite bande résiduelle à 620 nm.



FIGURE 1.1:Spectre d'absorption visible et ultra violet d'une solution<br/>non transformée de soufre dans l'ammoniac liquide T = 25°C<br/>chemin optique = 0.5 cm<br/>concentration = 1.3  $10^{-3}$  mole  $1^{-1}$  ([NH3] / [S] = 28700)



FIGURE 1.2 : Influence de l'éclairement en lumière blanche sur le spectre d'absorption visible d'une solution non transformée de soufre dans l'ammoniac liquide T = 25°C chemin optique = 0.5 cm concentration = 1.8 10-3 mole l-1 ([NH<sub>3</sub>]/[S] = 20000) A= spectre initial B= spectre après 14 h d'éclairement C= spectre après 5 h d'obscurité D= spectre après 24 h d'obscurité E= spectre après 73 h d'obscurité

Cette dernière bande située à 620 nm est attribuée à la partie transformée de la solution que nous étudierons dans le prochain paragraphe. Cet effet de la lumière n'a pas été étudié en détail et nous n'en connaissons pas encore les mécanismes de façon sûre. Déjà en 1909,Wigand <sup>(11)</sup> observait que la lumière blanche réduisait la solubilité du soufre dans les solvants organiques et que le précipité ne se redissolvait que très lentement. Les études actuelles dans ce domaine<sup>(12, 13)</sup> laissent penser que la lumière a probablement pour effet de redéposer du photosoufre "insoluble" (S\_ en chaîne) qui aurait une bande d'absorption à 420 nm, bande que nous observons après éclairement de nos solutions. Ceci explique que le retour à l'état initial est lent car la vitesse de solubilisation du soufre est d'autant plus faible que la longueur des chaînes  $S_n$  est grande. Ces études <sup>(11-12-13)</sup> ont porté sur des solutions de soufre dans les solvants organiques dans lesquels le soufre en solution reste sous la forme de cycle S<sub>8</sub>. Pour les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, les espèces sont certainement différentes, mais nous remarquons des effets similaires : diminution de l'absorbance donc, en quelque sorte, diminution de solubilité et retour très lent à l'absorbance initiale. Des études complémentaires de cet effet de la lumière sont à faire afin d'en comprendre les mécanismes.

Cet effet de la lumière est important à connaître pour la réalisation de certaines expériences. En spectroscopie Raman, des flux lumineux intenses frappent l'échantillon. Les concentrations des espèces en solution varient donc et nous verrons plus loin que les raies Raman de l'espèce absorbant à 585 nm peuvent, dans certaines conditions, ne pas être observées sur le spectre Raman à cause de cet effet. Dans toutes les expériences de spectroscopie Raman que nous avons effectuées, nous avons observé une décoloration de la solution le long du trajet du faisceau laser.

#### 4.3. Influence de la température

La température n'a qu'une faible influence sur l'absorbance des solutions non transformées, bien que l'équilibre entre  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^-$  dépende fortement de la température <sup>(27)</sup>. Cette faible influence peut s'expliquer par la différence des coefficients d'extinction de  $S_3^-$  ( $\epsilon_{620} = 2346 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$  d'après nos calculs (§ 5.3)), et de  $S_4^{N^-}$  ( $\epsilon_{595} = 2.10^4 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$  dans HMPA <sup>(15)</sup>). La bande due à  $S_4^{N^-}$  masque cet effet de température.

Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> ont observé un effet de température sur le spectre d'absorption, alors qu'ils situent le maximum d'absorption à 580 nm. Compte-tenu de nos observations, nous pensons que c'est le positionnement de leur maximum d'absorption qui pourrait être entaché d'erreur.

#### 4.4. Le spectre Raman

Le spectre Raman, pour ce type de solution, comporte de nombreuses raies (figure 1.3). Les raies se situent à 400 cm<sup>-1</sup>, 440 cm<sup>-1</sup>, 535 cm<sup>-1</sup>, 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas d'une solution diluée, le flux de lumière reçu par l'échantillon est suffisant pour provoquer la décoloration de la solution ( $\S$  4.2) et nous voyons alors les raies situées à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> disparaître. La figure 1.4 montre la variation de l'intensité de la raie située à 707 cm<sup>-1</sup> en fonction du temps passé dans le faisceau laser, c'est-à-dire en fonction de l'éclairement. Les raies situées à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> varient de la même manière. Après cette série de spectres, la solution était en partie décolorée.Il est tout à fait possible pour une solution plus diluée de ne plus voir cette série de raies (580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup>). L'association des deux techniques : spectroscopie visible et Raman, nous permet donc d'attribuer les raies Raman situées à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> à l'espèce sensible à la lumière qui absorbe dans le visible à 585 nm.

## 4.5. Discussion des résultats

Une étude de la bibliographie nous a permis de trouver des systèmes ayant un comportement semblable à celui des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide.

Lautenbach<sup>(5)</sup> a montré que le spectre d'une solution de S<sub>7</sub>NH dans l'ammoniac liquide se composait de deux bandes dans le domaine visible situées à 580 nm et à 460 nm. Le spectre est pratiquement identique à celui des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide.

Mendelsohn et Jolly <sup>(14)</sup> montrent qu'en solution dans le tétrahydrofurane (THF), l'anion  $S_7N^-$  est stable à -78°C et qu'il a une couleur jaune. Au dessus de -40°C, cet anion  $S_7N^-$  se décompose en grande partie pour donner une espèce bleue.



SUS ULLE

FIGURE 1.3 : Spectre raman d'une solution non transformée de soufre dans l'ammoniac liquide  $T = 25^{\circ}C$  concentration = 1.5 10<sup>-2</sup> mole 1<sup>-1</sup> ([NH<sub>3</sub>] / [S] = 2500)  $\lambda$  exc = 488 nm





FIGURE 1.4 : Variation de l'intensité de la raie Raman à 707 cm<sup>-1</sup> pour une solution non transformée de soufre dans l'ammoniac liquide en fonction de la durée d'éclairement (• temps passé dans le faisceau laser) T = 25°C  $\lambda$  = 514.5 nm P = 300 mW concentration = 1.6 10<sup>-2</sup> mole 1<sup>-1</sup> ([NH<sub>3</sub>]/[S] = 2325) Chivers et Drummond <sup>(15)</sup> obtiennent le spectre d'une solution bleue de S<sub>7</sub>NH dans l'hexamethylphosphoramide (HMPA) à la température ambiante. Le spectre d'une telle solution se compose d'une bande intense à 595 nm. Ces auteurs montrent, en l'isolant et en la caractérisant, que cette espèce qui absorbe à 595 nm est l'anion S<sub>4</sub>N<sup>-</sup>. Ils donnent, en conclusion, le schéma réactionnel suivant :

$$S_7NH \longrightarrow S_7N^- + H^+$$
  
 $S_7N^- \longrightarrow S_4N^- + \frac{3}{8}S_8$ 

 $S_6(NH)_2$  en solution <sup>(15)</sup> dans le HMPA donne également cet anion  $S_4N^-$ . Dans ce même article, Chivers et Drummond <sup>(15)</sup> mentionnent le fait suivant : le HMPA quand il n'est pas très pur, contient des traces de diméthylamine et une solution de  $S_7NH$  dans le HMPA contenant des traces de dimethylamine possède une bande d'absorption à 595 nm. Mais cette bande, sur une période de 24 heures, est remplacée par une nouvelle bande d'absorption située à 620 nm. Nous avons donc un comportement des solutions de  $S_7NH$  dans le HMPA tout à fait analogue à celui des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide.

Dans un article plus récent, Bojes, Chivers, Drummond et Mc Lean  $^{(16)}$  mentionnent un phénomène semblable pour des solutions de  $S_L N_L$  dans le HMPA.

Le  $S_4N_4$  dans le HMPA, comme dans l'ammoniac liquide, absorbe à 360 nm. Lorsque le  $S_4N_4$  est mis en solution dans du HMPA impur, contenant des traces de diméthylamine, son spectre d'absorption visible évolue (figure 1.5 a-b) et une nouvelle bande apparait d'abord à 595 nm, cette bande passant ensuite à 620 nm.

Scherer et Volmershauser <sup>(17)</sup> ont montré que  $S_4N_4$  dans l'ammoniac était en équilibre avec le tétrasulfure pentanitride d'ammonium  $S_4N_5$   $NH_4^+$  qu'ils ont isolé et caractérisé par spectroscopie infra-rouge. Leur travail montre que  $S_4N_4$  dans l'ammoniac conduit à la présence d'anions  $S_4N_5$ .

Chivers, Laidlaw, Oakley et Trsic <sup>(18)</sup> ont ensuite montré par spectroscopie d'absorption visible que cet anion  $S_4N_5^-$  ( $\lambda \max = 293 \text{ nm}$ ) évolue (Figure 1.5 c-d) pour donner l'ion  $S_3N_3^-$  ( $\lambda \max = 365 \text{ nm}$ ), puis l'ion  $S_4N^-$  ( $\lambda \max = 582 \text{ nm}$ ).



FIGURE 1.5 :

A et B : spectre d'absorption visible et ultra violet d'une solution de  $S_4N_4$  (6 10<sup>-5</sup>M) dans HMPA (contenant de la diméthylamine) en fonction du temps (d'après référence 16)

en fonction du cemps (u apres reference 18)

- C : spectre UV visible en fonction du temps pour la transformation  $S_4N_5^- (\lambda_{max} = 293 \text{ nm}) \rightarrow S_3N_3^- (\lambda_{max} = 365 \text{ nm}) \rightarrow S_4N^- (\lambda_{max} = 582 \text{ nm})$ en partant d'une solution de PPN<sup>+</sup>S\_4N\_5<sup>-</sup> (5 10<sup>-2</sup>M) dans l'acétonitrile (d'après référence 18)
- D : spectre UV visible en fonction du temps pour la transformation  $S_3N_3^-$  ( $\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$ )  $\rightarrow S_4N^-$  ( $\lambda_{max} = 582 \text{ nm}$ ) en partant d'une solution de PPN<sup>+</sup>  $S_3N_3^-$  (5 10<sup>-2</sup>M) dans l'acétonitrile (d'après référence 18)



L'observation de cette évolution de  $S_4N_5^-$  a été effectuée dans l'acétonitrile. Ces observations doivent être rapprochées de celles de Zipp <sup>(3)</sup> et de Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> qui ont montré que le spectre d'absorption visible d'une solution de  $S_4N_4$  dans l'ammoniac évoluait pour donner une bande à 360 nm, qui était attribuée à l'espèce  $S_2N_2^$ provenant de la dissociation de  $S_4N_4$ . On peut maintenant considérer que les travaux de Chivers et al. <sup>(18)</sup> établissent que les solutions de  $S_4N_4$  dans l'ammoniac conduisent à la présence de  $S_4N_5^-$  qui évolue pour donner  $S_3N_3^-$ . Dans l'acétonitrile, Chivers <sup>(18)</sup> a établi que  $S_3N_3^-$  évoluait pour donner  $S_4N^-$ . Ceci n'a pas été établi pour l'ammoniac liquide, Zipp <sup>(3)</sup>, Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> n'ayant pas observé que la bande à 360 nm évoluait au profit d'une bande à 580 nm, mais il semble que ces auteurs ne pouvaient conserver ces solutions plusieurs jours pour en suivre l'évolution. En résumé, l'évolution de  $S_3N_3^-$  en  $S_4N^$ n'est pas établie dans l'ammoniac, mais elle semble vraisemblable, il est établi que la bande située à 375 nm sur nos spectres est due à  $S_3N_3^-$ .

17

Nous avons déjà grâce à cette étude bibliographique du comportement des imides dans différents solvants une meilleure compréhension des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Nous pouvons attribuer les bandes d'absorption aux espèces. La bande à 585 nm des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide correspond donc à l'espèce  $S_4N^-$  qui est en équilibre avec l'espèce  $S_7N^-$  absorbant à 450 nm. Le faible épaulement à 375 nm peut être attribué à l'espèce  $S_3N_3^-$  en équilibre avec  $S_4N_5^-$  absorbant à 297 nm. Ceci n'est pas surprenant puisqu'il est possible d'isoler du  $S_4N_4$  des solutions de soufre dans l'ammoniac par la méthode décrite par Ruff et Geisel <sup>(2)</sup> ou par Lautenbach <sup>(5)</sup>. Par ailleurs, il a été établi <sup>(19)</sup> que lors de la synthèse des imides cycliques de faibles quantités de  $S_4N_4$  étaient toujours obtenues en même temps que ces imides. Il n'est donc pas étonnant que dans les solutions de soufre dans l'ammoniac la présence de  $S_4N_4$  (par l'intermédiaire de  $S_4N_5^-$  et  $S_3N_3^-$ ) soit mise en évidence en même temps que la présence de  $S_7NH$ .

L'étude par spectroscopie Raman des solutions non transformées de soufre dans l'ammoniac liquide nous a permis de voir que ces espèces  $S_7N^-$ ,  $S_4N^-$ ,  $S_3N_3^-$  et  $S_4N_5^-$  mises en évidence par spectroscopie d'absorption visible n'étaient pas les seules présentes. Les raies Raman à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> (figure 1-3) peuvent être

attribuées grâce à l'effet de lumière à  $S_4^N$ . Ces raies disparaissent en effet (figure 1-4) lorsque la solution est éclairée, tout comme la bande d'absorption située à 585 nm (figure 1-2) dans le spectre visible. Cette attribution vient d'être confirmée dans le récent article de Chivers et Lau <sup>(8)</sup> bien qu'ils n'aient pas observé l'effet dû à l'éclairement. Les raies Raman situées à 400 cm<sup>-1</sup> et 440 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations S-S comme cela est bien établi <sup>(13)</sup>. Il reste cependant dans le spectre Raman des solutions non transformées une raie située à 535 cm<sup>-1</sup> à attribuer. Cette raie Raman à 535 cm<sup>-1</sup> est due au radical anion  $S_3^{-}$  (24) (25) dont nous parlerons plus en détail dans le paragraphe concernant les solutions transformées. Le radical anion S<sub>3</sub> possède, dans le visible, une bande d'absorption située à 620 nm (21) (22) (23). Lorsque nous éclairons une solution non transformée de soufre dans l'ammoniac, nous voyons la bande à 585 nm diminuer en intensité et se déplacer pour finalement laisser une bande d'intensité beaucoup plus faible à 620 nm (fig. 1.2). Ceci montre que dans ce type de solution nous avons bien le radical anion  $S_3^{\overline{3}}$  qui est beaucoup moins sensible à la lumière comme nous le verrons plus loin ( $\S$ 7).

En résumé nous proposons pour les solutions non transformées :

$$\frac{13}{8} S_8 + 4 NH_3 \iff S_7 N^- + S_6^2 + 3 NH_4^+$$

$$10 S_7 N^- + 12 NH_3 \iff 13 S_4 N^- + 3 S_6^2 + 9 NH_4^+$$

$$S_6^2 \iff 2 S_3^2$$

La mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide s'effectue avec formation de  $S_4N_4$ , de  $S_7NH$  ou d'autres cycloimides du type  $S_{8-x}(NH)_x$ . Le tétrasulfure d'azote  $S_4N_4$  qui donne  $S_4N_5$  dans l'ammoniac évolue pour donner les ions  $S_3N_3^-$  (17), responsables de l'absorption à 375 nm qui eux mêmes, ainsi que les cycloimides, évoluent pour donner les ions  $S_4N^-$  qui sont prédominants et qui absorbent à 585 nm. Le soufre dans ces espèces est sous forme oxydée. La forme réduite est l'espèce  $S_6^{2-}$  qui absorbe à 420 nm et qui se dissocie en  $S_3^-$  absorbant à 620 nm. Ces processus sont représentés sur le tableau 1-2. Sur la figure 1.6 nous pouvons voir un spectre obtenu lors de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide. Les bandes situées à 585 nm et à 620 nm dues respectivement à  $S_4N^-$  et à  $S_3^-$  sont apparentes sur cette figure. Ceci confirme bien que nous avons les deux espèces en présence dans les solutions non transformées dès la mise en solution. <u>Tableau 1.2</u> : Mécanismes réactionnels des solutions non transformées en relation avec leur spectre d'absorption visible.

$$\frac{13}{8}S_8 + 4 NH_3 \implies S_7N^- + S_6^{2^-} + 3 NH_4^+$$

$$10 S_7N^- + 12 NH_3 \implies 13 S_4N^- + 3 S_6^{2^-} + 9 NH_4^+$$

$$27 S_4N^- + 12 NH_3 \implies 10 S_3N_3^- + 13 S_6^{2^-} + 9 NH_4^+$$

$$46 S_3N_3^- + 9 NH_4^+ \implies 12 NH_3 + 27 S_4N_5^- + 5 S_6^{2^-}$$

$$S_6^{2^-} \implies 2 S_3^-$$

espèce	57 <sup>N<sup>-</sup></sup>	s <sub>4</sub> n <sup>-</sup>	s <sub>3</sub> N3 <sup>-</sup>	s <sub>4</sub> N5	s <sub>6</sub> <sup>2</sup>	s <del>.</del>
ત max (nm)	450	585	375	297	420	620



BU



## FIGURE 1.6 :

Spectre d'absorption visible et ultra violet d'une solution non transformée de soufre dans l'ammoniac liquide T = 25°C chemin optique = 0.5 cm concentration : en cours de mise en solution

## 5. ETUDE DES SOLUTIONS TRANSFORMEES

## 5.1. Le spectre d'absorption visible

Le spectre d'absorption visible des solutions transformées est caractérisé par une bande importante à 620 nm et par une bande d'intensité plus faible à 420 nm. Nous pouvons remarquer sur les figures 1.7 à 1.9 que la bande située à 620 nm possède une structure vibrationnelle. Cette structure sera très utile pour déterminer l'espèce qui est à l'origine de cette bande.

#### 5.2. Influence de l'éclairement en lumière blanche

Ces solutions sont également sensibles à la lumière comme le montre la figure 1.8. L'effet est moins important que pour les solutions non transformées (paragraphe 4.2) puisque l'absorbance ne diminue que d'un facteur deux environ. Lorsque, après éclairement, la solution est conservée à l'obscurité, le retour au spectre initial se fait plus rapidement que pour les solutions non transformées. Nous verrons plus loin que la transformation de la solution implique un équilibre entre l'espèce sensible à la lumière  $S_4N^-$  et l'espèce  $S_3^$ responsable de la bande d'absorption visible à 620 nm. L'éclairement de la solution fait diminuer la concentration de l'espèce sensible à la lumière  $S_4N^-$ . L'équilibre est donc déplacé et la concentration en  $S_3^-$  diminue également d'où la diminution d'intensité de la bande d'absorption visible à 620 nm.

#### 5.3. Influence de la température

La température a une forte influence sur les solutions transformées. La solution qui est bleue-verte à la température ordinaire devient jaune à -75°C. Nous retrouvons ici l'effet mentionné par Nelson et Lagowski <sup>(4)</sup> qui n'ont travaillé qu'à deux températures : -35°C et -77°C. La figure 1.9 montre l'évolution du spectre d'absorption visible en fonction de la température.

Nous pouvons remarquer qu'en baissant la température, la bande à 620 nm diminue en intensité et de ce fait nous voyons la bande située à 585 nm qui, à la température ambiante, est cachée par celle à 620 nm.Ceci montre bien qu'il reste du  $S_4N^-$ , responsable de la bande à 585 nm, et qui, comme nous l'avons vu précédemment, n'est pas sensible à la température.





## FIGURE 1.7 :

Spectre d'absorption visible d'une solution transformée de soufre dans l'ammoniac liquide  $T = 25^{\circ}C$  chemin optique = 0.8 cm concentration = 4.6 10<sup>-3</sup> mole 1<sup>-1</sup>





Influence de l'éclairement en lumière blanche sur le spectre d'absorption visible d'une solution transformée de soufre dans l'ammoniac liquide

T = 25°C chemin optique = 0.8 cm concentration = 4.6  $10^{-3}$  mole  $1^{-1}$ a) à l'obscurité

b) après 14 h d'éclairement





## FIGURE 1.9 :

Influence de la température sur le spectre d'absorption visible d'une solution transformée de soufre dans l'ammoniac liquide chemin optique = 0.8 cm concentration = 4.6  $10^{-3}$  mole  $1^{-1}$ a = 20.5°C b = 10°C c = 0.5°C d = -10°C e = -19°C f =-29°C g = -38°C h = -49°C i = -50.5°C j =-57.5°C k = -68.50°C l = -77°C La présence d'un point isobestique entre la bande à 620 nm et la bande à 420 nm montre que nous avons un équilibre entre deux espèces. Cet équilibre peut s'écrire :  $S_6^2 \longrightarrow 2 S_3^2$ . L'argumentation en faveur de cet équilibre sera faite dans le paragraphe 5.5.

A l'aide de cette série de spectres, il nous est possible de calculer la constante d'équilibre et les coefficients d'extinction à 420 nm et à 620 nm. Il faut pour cela faire quelques hypothèses. Premièrement, nous supposons que seule l'espèce  $S_3^{-}$  absorbe à 620 nm et que l'espèce  $S_6^{2-}$  est seule responsable de l'absorbance à 420 nm. Deuxièmement, nous supposons que tout le soufre est sous forme  $S_6^{2-}$  ou  $S_3^{-}$ .

Nous pouvons écrire suivant ces hypothèses :

25

$$S_{6}^{2^{-}} \iff 2 S_{3}^{-}$$

$$Co (1 - \alpha) 2 Co \alpha \qquad Co = \frac{1}{6} [S] = 7,72 10^{-4} \text{ mole } 1^{-1}$$

$$K = \frac{\left[S_{3}^{-}\right]^{2}}{\left[S_{6}^{2^{-}}\right]} = \frac{4C_{0}\alpha^{2}}{1 - \alpha}$$

$$A_{420} = \epsilon_{420} \cdot 1 \cdot Co (1 - \alpha) \qquad 1 = 0,7 \text{ cm}$$

$$A_{620} = \epsilon_{620} \cdot 1 \cdot 2 Co \alpha$$

$$A_{420} = \left(\epsilon_{420} - 1 - Co\right) - \left(\epsilon_{420} - 1 - Co - \alpha\right)$$

$$Co \alpha = \frac{A_{620}}{2 \epsilon_{620} - 1}$$

$$d'où \qquad A_{420} = \epsilon_{420} - 1 Co - \frac{\epsilon_{420}}{2 \epsilon_{620} - 1} A_{620}$$

Nous avons tracé l'absorbance à 420 nm  $(A_{420})$  en fonction de l'absorbance à 620 nm  $(A_{620})$  sur la figure 1.10. Nous obtenons une droite de pente  $\frac{\epsilon_{420}}{2\epsilon_{620}}$  et d'ordonnée à l'origine  $\epsilon_{420}$  l Co. Connaissant l et Co nous obtenons  $\epsilon_{420}$  :  $\epsilon_{420} = 1586$  mole<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup> d'où la valeur de  $\epsilon_{620}$  :  $\epsilon_{620} = 2346$  mole<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup>



26

81

FIGURE 1.10 :

$$A_{420} = \epsilon_{420} \ 1 \ c_0 - \frac{\epsilon_{420}}{2\epsilon_{620}} A_{620}$$

$$A_{420} = 0.857 - 0.338 A_{620}$$
coefficient de corrélation = 0.996

d'après figure 1.9

Avec ces résultats, nous pouvons calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  et la valeur de K à chaque température (Tableau 1.3).

Nous savons que K = K<sub>o</sub> exp 
$$\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$
  
d'où lnK = lnK<sub>o</sub> -  $\frac{\Delta H}{R}\frac{1}{T}$ 

Nous avons porté, sur la figure 1.11, lnK en fonction de 1/T, nous obtenons une droite d'ordonnée à l'origine ln Ko, d'où on obtient  $K_{298}=5.8 \ 10^{-3}$ , et de pente  $-\frac{\Delta H}{R}$  d'où l'on tire  $\Delta H = 7,9$  kcal/mole. Nous discuterons ces valeurs dans le paragraphe 5.5.

5.4. Le spectre Raman

Le spectre Raman d'une solution transformée est présenté sur la figure 1.12. Les raies se situent à 400 cm<sup>-1</sup>, 440 cm<sup>-1</sup> et 535 cm<sup>-1</sup>. Le spectre présenté sur la figure 1.12 a été enregistré à la vitesse de 50 cm<sup>-1</sup> par minute. L'utilisation d'un appareil permettant de balayer la zone 200 cm<sup>-1</sup> - 1200 cm<sup>-1</sup> en quelques secondes (cf Annexe 1) nous a permis de mettre en évidence d'autres raies (figure 1.13). Ces raies sont situées à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>,707cm<sup>1</sup>,900cm<sup>-1</sup> et sont dues à l'espèce S<sub>4</sub>N<sup>-</sup> décrite en détail dans les paragraphes précédents. La concentration de cette espèce est très faible et nous avons par conséquent un effet d'éclairement plus complet. Après un temps d'une minute environ, ces raies à 580 cm<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>,707cm<sup>1</sup>,900cm<sup>-1</sup> ne sont plus observables. Nous avons ici encore une preuve de l'existence de S<sub>4</sub>N<sup>-</sup> en petite quantité dans les solutions transformées.

Au cours de cette étude des solutions transformées par spectroscopie Raman, nous avons pu mettre en évidence un effet de résonance sur la raie située à 535 cm<sup>-1</sup>. Lorsque la longueur d'onde de l'excitatrice augmente (488 nm, 520,8 nm, 530 nm et 568,2 nm) l'intensité de la raie à 535 cm<sup>-1</sup> augmente. Les harmoniques de cette raie sont alors visibles. La quatrième harmonique (2140 cm<sup>-1</sup>) a été détectée par l'utilisation d'une excitatrice de longueur d'onde égale à 568,2 nm (figure 1.14).

In K	-5.41 -5.90 -6.29 -6.27 -7.60 -8.36 -9.27 -9.27 -10.28 -10.28 -11.35 -11.73
¥	$4.46 \ 10^{-3}$ $2.78 \ 10^{-3}$ $1.85 \ 10^{-3}$ $9.40 \ 10^{-4}$ $9.41 \ 10^{-5}$ $9.41 \ 10^{-5}$ $3.43 \ 10^{-5}$ $1.18 \ 10^{-5}$ $1.18 \ 10^{-5}$ $8.12 \ 10^{-6}$ $8.12 \ 10^{-6}$
ъ	0.68 0.60 0.53 0.42 0.33 0.16 0.12 0.12 0.10 0.09 0.05
-1-(K <sup>-1</sup> )	$\begin{array}{c} 3.41 \ 10^{-3} \\ 3.53 \ 10^{-3} \\ 3.66 \ 10^{-3} \\ 3.80 \ 10^{-3} \\ 3.94 \ 10^{-3} \\ 4.10 \ 10^{-3} \\ 4.46 \ 10^{-3} \\ 4.49 \ 10^{-3} \\ 4.89 \ 10^{-3} \\ 4.89 \ 10^{-3} \\ 5.10 \ 10^{-3} \end{array}$
Т(к)	293.5 283 283 283 284 264 294 224 224 224 224 224 224 224 224 22
A420	0.26 0.35 0.42 0.51 0.58 0.58 0.78 0.78 0.78 0.78 0.80 0.83
A620	1.72 1.51 1.51 1.34 1.06 0.82 0.82 0.82 0.41 0.24 0.24 0.24 0.24 0.16 0.16

÷

Tableau 1.3: Variation des absorbances à 620 nm et à 420 nm , du coefficient de dissociation  $\alpha$  et de la constante de l'équilibre  $S_6^2 \longleftrightarrow 2S_3^5$  avec la température.

\* La contribution à l'absorbance à 420 nm de la bande située dans l'ultra-violet a été prise en considération.

BUS



FIGURE 1.11 :



$$\ln K = \ln K_{0} - \frac{\Delta H}{R} = \frac{1}{T}$$

$$\ln K = 8.114 - 3996.3 = \frac{1}{T}$$

coefficient de corrélation = 0.986

.

d'après tableau 1.3



FIGURE 1.12 : Spectre Raman d'une solution transformée de soufre dans l'ammoniac liquide  $T = 25^{\circ}C$   $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$  S = raie du solvant

concentration = 1.1 10<sup>-2</sup> mole 1<sup>-1</sup> ([NH<sub>3</sub>] / [S] = 3500)


8US 1111



FIGURE 1.13 : Evolution du spectre Raman d'une solution transformée en fonction de la



ŵ

# 5.5. Discussion des résultats

3

Nous avons écrit, dans les paragraphes précédents, que nous pouvions attribuer les bandes d'absorption visibles situées à 420 nm et à 620 nm aux espèces  $S_6^2$  et  $S_3^2$  respectivement. En 1974, dans un article sur le radical anion  $S_3^2$ , Chivers <sup>(20)</sup> a signalé les nombreux systèmes où cette espèce est présente. L'espèce  $S_3^2$  est bleue et caractérisée par une bande d'absorption visible située entre 610 et 620 nm suivant les systèmes considérés <sup>(21-22-23)</sup>. Cette bande possède une structure vibrationnelle. L'espèce  $S_3^2$  possède une raie Raman à 535 cm<sup>-1</sup> (24-25) qui manifeste un effet de résonance <sup>(26)</sup>. Nous trouvons toutes ces caractéristiques du radical anion  $S_3^2$  dans les solutions transformées. Seel, Güttler, Simon, Wieckowski <sup>(27)</sup>mentionnent un effet de température entre  $S_3^2$  et  $S_6^2^-$  dans DMF et HMPA.

Ces auteurs montrent que lorsque la température diminue, la bande à 620 nm diminue en intensité alors que l'intensité de la bande à 460 nm augmente. Ils observent entre ces bandes un point isobestique situé à 504 nm, et ils suivent également au cours de cette même étude la décroissance du signal RPE avec la température.

Les valeurs du coefficient d'extinction de l'espèce  $S_3^{-}$  à 620 nm et les valeurs de la constante d'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^{-}$  trouvées dans la littérature sont reportées dans le tableau 1.4. Les valeurs que nous avons obtenues grâce à nos expériences sont assez proches de celles de la littérature, ce qui confirme encore nos hypothèses sur ces espèces.

Les solutions transformées peuvent être caractérisées par les équilibres :

 $\frac{3}{4}$   $\dot{s}_{8}$  + 4 NH<sub>3</sub>  $\implies$   $\dot{s}_{6}^{2^{-}}$  + N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

totalement déplacé vers la droite par excès d'ammoniac liquide

 $s_6^2 \rightleftharpoons 2 s_3^2$ 

Le schéma réactionnel de la transformation peut donc s'écrire :

 $3 S_4 N^{-} + 8 NH_3 \implies 2 S_6^{2^-} + 5 N_2 H_4 + NH_4^{+}$ 

Cette transformation sera décrite dans le paragraphe suivant.

référence	$\epsilon^{(S_3^{-})}$ (1 mole <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	к (298 к)	∆H (kcal/mole)	solvant
15	1400	1	1	HMPA
21	3800	1	/	DMA
23	4450	7.7 10 <sup>-3</sup>	/	DMS0
27	4850	7.9 10 <sup>-2</sup>	11.3	DMF
présent travail	2346	5.8 10 <sup>-3</sup>	7.9	NH <sub>3</sub>

34

<u>Tableau 1.4:</u> Comparaison des caractéristiques du radical anion  $S_3^{\overline{3}}$  et de l'équilibre  $S_6^{2\overline{-}} \rightleftharpoons 2S_3^{\overline{3}}$  avec les travaux de la littérature.

La transformation des solutions implique donc l'existence d'une forme oxydée de l'ammoniac, comme l'hydrazine. Nous montrerons dans un paragraphe ultérieur que nous avons mis en évidence la présence d'hydrazine dans les solutions transformées, alors que nous n'avons pu en déceler dans les solutions non transformées, ce qui correspond aux schémas réactionnels que nous proposons.

### 6: LES AGENTS DE LA TRANSFORMATION

Nous avons remarqué, grâce à la spectroscopie d'absorption visible, que nous pouvions avoir deux types de solutions; le principal maximum d'absorbance étant soit à 585 nm, soit à 620 nm. Nous avons aussi observé que cette transformation était irréversible et que le maximum d'absorbance passait de 585 nm à 620 nm. Comment cette transformation est-elle induite ?

Des solutions, préparées le même jour, et de même concentration pouvaient avoir leur maximum d'absorbance à 585 nm ou à 620 nm. L'effet du temps était donc à exclure, ainsi que l'effet de concentration. Nous nous sommes alors demandé si des agents extérieurs ne pouvaient pas être à l'origine de cette transformation.

Nos lignes à vide ne servent pas uniquement à travailler l'ammoniac. Nous utilisons aussi d'autres solvants comme la méthylamine ou le sulfure d'hydrogène..

Nous avons réalisé des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide dans lesquelles nous avons ajouté une très faible quantité de méthylamine. On obtient alors immédiatement le spectre des solutions transformées (bandes à 620 et à 420 nm).

Si nous réalisons une solution soufre - ammoniac en présence d'eau, la transformation de la solution a également lieu mais elle est, dans ce cas, très lente. La figure 1-15 montre des spectres réalisés au cours de la transformation. Cette figure montre également que le passage de la bande de 585 nm à 620 nm s'accompagne d'une diminution d'intensité de cette bande principale.

Nous avons également testé l'influence possible du mercure. Les manomètres, permettant la lecture de la pression dans la ligne à vide contiennent du mercure. Lorsque l'ammoniac gazeux, contenu dans la ligne est condensé à la température de l'azote liquide dans la cellule, nous



FIGURE 1.15 :

Evolution du spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans l'ammoniac liquide en présence d'eau

 $T = 25^{\circ}C \qquad \text{chemin optique} = 0.5 \text{ cm}$   $\text{concentration} = 5.3 \ 10^{-3} \text{ mole } 1^{-1} \qquad ([\text{NH}_3] \ / \ [\text{S}] = 7500)$ a) spectre initial (solution non transformée) b) t = 10 jours c) t = plusieurs mois (solution transformée)  $(\text{RU}_{\text{ULL}})$  voyons presque toujours un très fin film de mercure se déposer sur les parois de la cellule. Nous avons donc réalisé des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide dans lesquelles nous avons ajouté une goutte de mercure. Le mercure n'induit pas la transformation de la solution. Lorsque le mercure est ajouté à la solution nous voyons la bande à 585 nm diminuer sur elle même par formation de sulfure de mercure, c'est-à-dire par diminution de la concentration en soufre dans la solution. Ensuite si la solution est éclairée, nous voyons se former sur les parois du tube un dépôt vermillon de sulfure de mercure possédant une structure cristalline différente de celui initialement formé. Cette observation est importante dans la mesure où elle montre que l'absorbance des solutions S-NH<sub>3</sub>, préparées à la température de l'azote liquide, en présence de mercure (manomètre), peut ne pas être caractéristique de la concentration en soufre.

:7

Des solutions soufre - ammoniac contenant des traces d'alcalin ont été réalisées. L'ammoniac est toujours conservé soit sur sodium, soit sur potassium, afin d'enlever les traces d'eau qu'il pourrait contenir. Lors de la distillation de l'ammoniac, nous savons qu'il est possible d'entraîner une faible quantité d'alcalin par primage surtout si la distillation est faite rapidement. Dans une cellule contenant du soufre, de l'ammoniac a été distillé très rapidement à la température de -75°C. Cet ammoniac contenait certainement des traces d'alcalin décelables par la couleur bleue caractéristique des solutions alcalin - ammoniac très diluées. Après la mise en solution du soufre, le maximum d'absorbance se situait à 585 nm. Puis, dans l'intervalle d'une semaine, celui-ci est passé à 620 nm indiquant ainsi que la transformation avait eu lieu.

De tous les agents entraînant la transformation des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, les alcalins sont les plus gênants. Même si nous travaillons dans des conditions de propreté extrème, il est toujours possible d'entraîner cet alcalin par primage et d'obtenir ainsi des solutions transformées. Toutes ces substances initient une réaction qui peut s'écrire

 $3 S_4 N^- + 8 NH_3 = 2 S_6^2 + 5 N_2 H_4 + NH_4^+$ 

Ainsi l'espèce qui absorbe à 585 nm  $(S_4N^-)$  se transforme en  $S_6^{2^-}$  qui est elle-même en équilibre avec  $S_3^{\cdot}$  absorbant à 620 nm.

# 7. LES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS LES AMINES PRIMAIRES

Nous avons étudié des solutions de soufre dans quelques amines primaires car nous retrouvons dans le spectre d'absorption visible de ces solutions des bandes identiques à celles que nous avons observées pour les solutions transformées de soufre dans l'ammoniac liquide. Nous pensons que l'étude des solutions de soufre dans les amines primaires et celle des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide doivent être rapprochées.

Mac Coll et Windwer <sup>(28)</sup> montrent que le spectre d'une solution de soufre dans l'éthylènediamine se compose de bandes situées à 616 nm, 420 nm et d'autres bandes dans l'ultra-violet. Cette solution présente un effet de température et ils attribuent la bande à 616 nm à des radicaux du type  $S_x^2$ , x n'ayant pas été déterminé. Plus tard, Daly et Brown <sup>(2)</sup> par une étude Raman montrent que les espèces présentes dans les solutions de soufre dans les amines primaires et secondaires sont certainement  $S_x^2$  et des polysulfures.

# 7.1. Le spectre d'absorption visible

Les solutions diluées de soufre dans la méthylamine sont vertes et les maxima d'absorption (figure 1.16) sont situés à 617 nm et à 400 nm, cette dernière bande à 400 nm étant la plus importante.

Le principal maximum d'absorption (figure 1.17 et 1.18) pour les solutions de soufre dans la propylamine ou l'isopropylamine est situé à 412 nm et ces solutions sont jaunes; on observe pour ces spectres, une très faible bande d'absorption située à 620 nm.

Nous avons aussi étudié des solutions de soufre dans l'éthylènediamine. Le spectre des solutions de soufre dans ce solvant se compose de deux maxima situés à 400 nm et 617 nm, ces solutions sont vert émeraude (figure 1.19).



FIGURE 1.16 :

Spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans la méthylamine

 $T = 25^{\circ}C$  chemin optique = 0.5 cm concentration = 3.9  $10^{-3}$  mole  $1^{-1}$ 







Spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans la n - propylamine  $T = 25^{\circ}C$  chemin optique = 0.5 cm



FIGURE 1.18 :

Spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans l'isopropylamine  $T = 25^{\circ}C$  chemin optique = 0.5 cm

5US ULLE

\_<u>`</u>



42

FIGURE 1.19 :

Spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans l'éthylènediamine

T = 25°C chemin optique = 0.5 cm concentration = 5.6  $10^{-3}$  mole  $1^{-1}$ 

Tous ces spectres sont comparables à celui des solutions transformées de soufre dans l'ammoniac liquide : ils présentent une bande située entre 400 nm et 420 nm et une deuxième bande à 620 nm environ. Ceci nous permet de dire que les espèces présentes dans les solutions d'amines primaires sont donc  $S_6^2$  et  $S_3^2$ . La proportion du radical anion  $S_3^2$  présent dans ces solutions dépend de la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant. La dissociation de  $S_6^2^2$  en  $S_3^2$  sera en effet d'autant plus forte que la constante diélectrique « sera élevée. Nous avons pour l'ammoniac  $\epsilon = 17.82$  à 15°C <sup>(30)</sup>, pour l'éthylènediamine  $\epsilon$  = 16 à 18°C, pour la méthylamine  $\epsilon \simeq$  10 à 15°C et pour l'isopropylamine  $\epsilon = 5,31$  à 20°C <sup>(31)</sup>. La proportion de S<sub>3</sub> diminue donc considérablement quand nous passons de l'ammoniac (  $\epsilon$  = 17.82) à la propylamine (  $\epsilon$  = 5.31) (figure 1.7 et 1.16 à 1.19). L'intensité de la bande à 617 – 620 nm diminue donc alors que l'intensité de la bande située entre 400 nm et 420 nm augmente lorsque la constante diélectrique  $\epsilon$ diminue. Nous obtenons dans ces différents solvants, à la température ambiante, une gamme de couleurs s'étendant du bleu pour l'ammoniac ( $\epsilon = 17.82$ ) au jaune pour l'isopropylamine ( $\epsilon = 5.31$ ) en passant par le vert pour l'éthylènediamine ( $\epsilon = 16$ ) et pour la méthylamine ( e 🛥 10).

## 7.2. Influence de la lumière blanche

Les solutions de soufre dans les amines primaires sont très légèrement sensibles à la lumière. Après éclairement en lumière blanche, dans des conditions comparables à celles qui avaient été utilisées pour observer l'effet d'éclairement sur des solutions soufre - ammoniac transformées, nous pouvons constater une diminution de l'absorbance comprise entre 10 et 20 pour cent de sa valeur initiale. Cette influence de la lumière blanche sur les solutions de soufre dans l'ammoniac ou dans les amines devra faire l'objet d'une étude plus approfondie afin d'en comprendre les mécanismes qui sont mal compris à l'heure actuelle. S'il s'avèrait que les solutions de soufre dans les amines présentent systématiquement un effet d'éclairement en lumière blanche et s'il pouvait être montré que  $S_3^{-}$  est une espèce photosensible, ces observations devraient être prises en considération pour l'interprétation de l'effet d'éclairement dans les solutions soufre - ammoniac.

## 7.3. Influence de la température

Nous retrouvons dans ces solutions l'effet de température décrit en détail dans la section 5.3, caractéristique de l'équilibre entre  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^-$ . Nous présentons cette influence de la température pour une solution de soufre dans l'éthylènediamine sur la figure 1.20 et pour une solution de soufre dans la propylamine sur la figure 1.21. Au cours de ces expériences de spectroscopie d'absorption visible en fonction de la température nous avons remarqué que, lors de ces cyclages en température, il y avait une évolution des solutions de soufre dans l'éthylènediamine. Cet effet n'était pas totalement réversible et il est possible que le fait de chauffer la solution cause une certaine dégradation de la solution. Cette instabilité des solutions de soufre dans l'éthylènediamine a déjà été mentionnée dans la littérature <sup>(28)</sup>. D'autre part, la moindre trace d'air dans ces solutions cause une décoloration complète et très rapide de la solution.

# 7.4. Le spectre Raman

Une étude Raman des solutions de soufre dans les amines primaires et secondaires a déjà été effectuée par Daly et Brown <sup>(29)</sup>. Nous obtenons (figure 1.22) un spectre, pour les solutions de soufre dans la méthylamine, composé de raies situées à 400 cm<sup>-1</sup>, 440 cm<sup>-1</sup> et 535 cm<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec leurs résultats. La seule différence entre leur spectre et les nôtres est l'intensité de la raie à 400 cm<sup>-1</sup> qui est faible dans notre spectre. Sur le spectre de Daly et Brown (29) cette raie à 400 cm<sup>-1</sup> a une intensité à peu près égale à celle de la raie située à 440 cm<sup>-1</sup> mais ces auteurs ont réalisé leur spectre juste après la mise en solution tandis que pour nos expériences, les solutions soufre - méthylamine étaient réalisées depuis deux semaines environ. Daly et Brown <sup>(29)</sup> montrent que dans l'éthylènediamine cette raie à 400 cm<sup>-1</sup> est intense tout de suite après la mise en solution du soufre et que l'intensité de cette raie située à 400 cm<sup>-1</sup> diminue fortement dans les 24 heures qui suivent la mise en solution. Ces observations expliquent la différence entre nos spectres et ceux de Daly et Brown <sup>(29)</sup>. L'origine de cette diminution de l'intensité de la bande à 400 cm<sup>-1</sup> est actuellement inconnue.



FIGURE 1.20 :

901 LILL

Influence de visible d'une	la températur solution de	e sur le spectre d'absorpt soufre dans l'éthylènediar	tion mine
chemin optiqu	e = 0.5 cm	concentration = $5.6 \ 10^{-3}$	mole 1 <sup>-1</sup>
a = 78°C	b = 64°C	c = 55°C	
d = 45°C	e = 38°C	$f = 28^{\circ}C$	





Influence de la température sur le spectre d'absorption visible d'une solution de soufre dans l'isopropylamine chemin optique = 0.5 cm $a = 15^{\circ}\text{C}$   $b = 38^{\circ}\text{C}$   $c = 46^{\circ}\text{C}$   $d = 52^{\circ}\text{C}$   $e = 59^{\circ}\text{C}$ 



Spectre raman d'une solution de soufre dans la méthylamine  $T = 25^{\circ}C$   $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ concentration = 0.1 mole 1<sup>-1</sup> ([CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]/[S] = 341)

(BUS)

### 7.5. Discussion des résultats

Dans les amines primaires, le soufre donne l'espèce  $S_6^2$  qui est en équilibre avec le radical anion  $S_3^3$  suivant :

$$s_6^{2^-} \implies 2 s_3^{3}$$

Ces espèces sont obtenues dès la mise en solution du soufre dans les amines. Dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide ces espèces existent dès la mise en solution mais leur concentration augmente lors de la transformation de ces solutions, cette transformation étant amorcée par un catalyseur, comme nous l'avons décrit dans les paragraphes précédents. Il est en effet impossible d'obtenir dans les amines des espèces du type  $S_7N^7$ ,  $S_4N^7$ ,  $S_3N_3^7$  ou  $S_4N_5^7$  à cause du caractère fortement covalent de la liaison N - R (R =  $CH_3$ , etc...). Rappelons en particulier que l'espèce  $S_{\mu}N^{-}$  est à l'origine de la position à 585 nm du principal maximum d'absorption pour les solutions non transformées. Dans les solutions transformées, le principal maximum d'absorption est situé à 620 nm, à cause de l'augmentation de la concentration en  $S_3^{*}$  , mais ces solutions contiennent encore l'espèce  $S_{\mu}N^{-}$  en faible quantité. Signalons que les spectroscopies visible et Raman dans les solutions de soufre dans les amines n'indiquent pas la présence d'espèces autres que  $S_{6}^{2}$  et  $S_{3}^{-}$ .

# 7.6. Le spectre de résonance paramagnétique électronique

Nous avons vu que les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, et dans des amines primaires, contiennent le radical anion  $S_3$ . Il est donc naturel de vérifier sa présence par résonance paramagnétique électronique RPE, cette technique pouvant éventuellement déterminer la concentration de cette espèce.

La recherche d'un signal RPE dans les solutions de soufre dans l'ammoniac a déjà été effectuée par Kerouanton, Herlem et Thiebault <sup>(6)</sup> d'une part, et par Lautenbach d'autre part <sup>(5)</sup>. Ces auteurs n'ont pas observé de signal RPE. Par contre, la présence de radicaux dans des solutions de soufre dans différentes amines a déjà été décelée par RPE <sup>(32)</sup>, une raie simple étant obtenue à la température ambiante pour une valeur de g égale à 2.030.

Nous avons effectué quelques expériences préliminaires de RPE sur des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, et dans quelques amines primaires (voir annexe expérimentale). Ces expériences semblent indiquer la présence d'un signal faible et large (  $\sim$  240 G) dans les solutions soufre - ammoniac. Lorsque ces expériences ont été effectuées, il n'a pas été possible d'obtenir une ligne de base rectiligne en l'absence d'échantillon dans la cavité RPE. Ceci est dû en partie à la nécessité d'effectuer un balayage important du champ magnétique (~ 1000 G). Nous présentons donc à la fois les signaux obtenus avec et sans échantillon dans la cavité. Sur la figure 1.23, nous présentons des spectres obtenus pour une solution transformée (ce qui avait été vérifié par spectroscopie d'absorption visible) et pour une solution non transformée. Ces courbes montrent, à notre avis, la présence d'un signal RPE pour une solution transformée et pour une solution non transformée. Ce signal a une largeur de l'ordre de 240 G. Sur la figure 1.24, nous présentons les signaux obtenus pour une solution de soufre dans l'éthylènediamine ( $\sim$  80 G), la méthylamine ( $\sim$  150 G), et l'isopropylamine (  $\sim$  50 G). Signalons que l'existence d'un signal RPE d'une largeur de 75 G a déjà été mentionnée pour une solution de soufre dans l'éthylènediamine <sup>(32)</sup>. Les résultats que nous présentons semblent bien indiquer la présence d'un signal. Les résultats sont préliminaires et devront être confirmés. Il serait très utile de pouvoir déterminer par cette méthode la concentration de l'espèce  $S_3^{\overline{2}}$  , et ses variations avec la température, la concentration et lors de la transformation des solutions soufre - ammoniac.

#### 8. RECHERCHE DE LA FORME OXYDEE DE L'AMMONIAC

Nous avons signalé dans les paragraphes précédents que nous pouvions observer dans certaines conditions une transformation des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Cette transformation peut s'écrire :

 $3 S_4 N^{-} + 8 NH_3 = 2 S_6^{2^{-}} + 5 N_2 H_4 + NH_4^{+}$ 

La formation de  $S_6^{2^-}$ , qui est une forme réduite du soufre, s'accompagne donc de la formation d'hydrazine ( $N_2H_4$ ) qui est une forme oxydée de l'ammoniac. Il était donc important de vérifier la présence d'hydrazine dans les solutions après transformation. La spectroscopie Raman ne peut pas apporter d'information sur ces espèces car leurs raies sont à la même position que les raies du solvant qui les masquent donc.





FIGURE 1.23 : EXPERIENCES RPE (T = 25°C)

- 1 : a) avec échantillon dans la cavité solution non transformée de soufre dans l'ammoniac c =  $6.5 \ 10^{-2}$  mole  $1^{-1}$  diamètre = 4 mm
  - b) sans échantillon dans la cavité
- 2 : a) avec échantillon dans la cavité solution transformée de soufre dans l'ammoniac c =  $1.2 \ 10^{-2}$  mole  $1^{-1}$  diamètre = 5 mm
  - b) sans échantillon dans la cavité







FIGURE 1.24 : EXPERIENCES RPE (T = 25°C)

1 : solution de soufre dans l'éthylènediamine

í	2	:	a)	avec	échantillon	dans	la	cavité	:	solution de soufre dans la méthylamine
			b)	sans	échantillon	dans	la	cavité		
	3	:	a)	avec	échantillon	dans	la	cavité	:	solution de soufre dans la propylamine
			b)	sans	échantillon	dans	la	cavité		

diamètre des échantillons = 4 mm

## 8.1. Méthode de dosage

L'hydrazine est dosée par le paradiméthylaminobenzaldéhyde en présence d'acide paratoluène sulfonique. Il se forme une azine <sup>(33)</sup> jaune qui absorbe dans le visible à 457 nm <sup>(34)</sup>.

52



## 8.2. Etalonnage

Le réactif est une solution 0.1 M en paradiméthylaminobenzaldéhyde et 1 M en acide paratoluène sulfonique. La calibration est réalisée avec des solutions de concentration en hydrazine comprise en 1.51  $10^{-7}$  mole  $1^{-1}$  et 1.51  $10^{-5}$  mole par litre. La méthode consiste à mettre 10 ml de réactif dans un jaugé de 50 ml, on y ajoute x ml de solution d'hydrazine et nous complétons à 50 ml avec de l'acide nitrique normal. La droite d'étalonnage est présentée sur la figure 1.25, nous trouvons un coefficient d'extinction égal à 59700 mole<sup>-1</sup> 1 cm<sup>-1</sup> ce qui est en accord avec celui donné dans la littérature  ${}^{(34)}$   $\epsilon = 6 10^4$ mole<sup>-1</sup> 1 cm<sup>-1</sup>.



= 1 cm

(AUS

Le même étalonnage a été effectué avec la méthylhydrazine et avec la NN' diméthylhydrazine, en vue de rechercher ces composés dans les solutions de soufre dans la méthylamine. La méthylhydrazine donne un coefficient d'extinction égal à 6920 mole<sup>-1</sup>1 cm<sup>-1</sup> (figure 1.26) et pour la diméthylhydrazine nous avons  $\epsilon = 6.2 \text{ mole}^{-1}1 \text{ cm}^{-1}$  (figure 1.27). Cette méthode ne peut pas être utilisée pour des solutions d'éthylène-diamine car ce solvant réagit avec le réactif à cause de sa propre structure.

8.3. Résultats

Les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide sont évaporées et le produit de l'évaporation est dissous dans une solution d'acide nitrigue. Après cette évaporation nous dosons l'hydrazine dans la solution de HNO3. Il a été nécessaire d'évaporer la solution car nous ne pouvions pas geler le tube, l'ouvrir et le plonger dans l'acide nitrique. En effet, dans ce cas, nous avons formation de soufre colloïdal par acidification d'une solution contenant des polysulfures (35). Tout dosage par une méthode spectroscopique est alors impossible, le soufre colloIdal passant à travers les filtres. Nous avons étudié quelques solutions S - NH<sub>2</sub> par la méthode que nous venons de décrire. Les conclusions auxquelles nous aboutissons par cette méthode sont cohérentes avec les hypothèses que nous avons avancées. En effet, nous n'avons pas décelé la présence d'hydrazine dans les solutions non transformées. Par contre, nous avons décelé de l'hydrazine dans les solutions transformées ce qui correspond aux schémas réactionnels donnés dans les paragraphes précédents. Il n'a pas été possible de déterminer quantitativement la teneur en hydrazine, car les caractéristiques des solutions S - NH3 transformées n'étaient pas connues.

Les quelques essais que nous avons effectués ont montré l'absence d'hydrazine dans les solutions non transformées, et la présence d'hydrazine dans les solutions transformées. Il sera utile d'effectuer ces expériences de manière quantitative pour des solutions transformées. Il sera aussi souhaitable d'effectuer ces expériences sur des solutions de soufre dans les amines, mais il est possible que la méthode présentée ici soit difficilement applicable à cause des faibles coefficients d'extinction des hydrazines substituées.



BUS



FIGURE 1.27 :





### 9. CONCLUSION

Cette étude des solutions diluées de soufre dans l'ammoniac liquide nous a permis d'effectuer un certain nombre d'observations expérimentales qui n'avaient pas encore été mentionnées dans la littérature. Nous avons mis en évidence deux types de solutions de soufre dans l'ammoniac liquide qui se comportent différemment sous l'influence de l'éclairement en lumière blanche ou sous l'influence de la température.

Le spectre UV-visible des solutions non transformées se compose de bandes situées à 585 nm, 450 nm, 375 nm et 297 nm qui ont été attribuées, d'après les travaux de la littérature, respectivement aux espèces  $S_4N^-$ ,  $S_7N^-$ ,  $S_3N_3^-$  et  $S_4N_5^-$ . Sur le spectre Raman de ces solutions non transformées, nous retrouvons les raies de l'espèce  $S_4N^-$  qui est à l'origine du principal maximum d'absorption sur le spectre visible. Une raie située à 535 cm<sup>-1</sup> montre la présence dans les solutions non transformées du radical anion  $S_3^-$  qui est toujours en équilibre avec l'espèce  $S_6^{2-}$ . Toutes ces observations nons permettent de proposer un mécanisme réactionnel pour les solutions non transformées qui pourrait s'écrire :

$$13_{/8} S_{8} + 4 NH_{3} \implies S_{7}N^{-} + S_{6}^{2^{-}} + 3 NH_{4}^{+}$$

$$10 S_{7}N^{-} + 12 NH_{3} \implies 13 S_{4}N^{-} + 3 S_{6}^{2^{-}} + 9 NH_{4}^{+}$$

$$27 S_{4}N^{-} + 12 NH_{3} \implies 10 S_{3}N_{3}^{-} + 13 S_{6}^{2^{-}} + 9 NH_{4}^{+}$$

$$46 S_{3}N_{3}^{-} + 9 NH_{4}^{+} \implies 27 S_{4}N_{5}^{-} + 5 S_{6}^{2^{-}} + 12 NH_{3}$$

$$S_{6}^{2^{-}} \implies 2 S_{3}^{-}$$

Nous avons également montré que la présence dans ces solutions d'impuretés telles que la méthylamine, l'eau ou des traces de métaux alcalins induisait une transformation irréversible. Le mécanisme de la transformation peut s'écrire

$$3 S_4 N^- + 8 NH_3 \longrightarrow 2 S_6^2 + 5 N_2 H_4 + NH_4^+$$

Nous avons alors dans les solutions transformées de l'hydrazine qui a été mise en évidence par une méthode colorimétrique, et l'espèce  $S_6^2^-$  en équilibre avec le radical anion  $S_3^-$ .

Ces espèces,  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^{-}$  sont identifiées sur le spectre d'absorption visible par des bandes situées respectivement à 420 nm et à 620 nm et par spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman et la dépendance en température du spectre d'absorption visible nous ont également permis de montrer qu'il restait dans les solutions transformées une faible fraction de  $S_4^N$ . La transformation irréversible de  $S_4^N$  en  $S_6^2$  aboutirait donc à un équilibre très déplacé vers  $S_6^2$ . Les solutions transformées peuvent être décrites, pour l'essentiel, par l'équilibre :

$$3/_{4}S_{8} + 4NH_{3} \iff S_{6}^{2^{-}} + N_{2}H_{4} + 2NH_{4}^{+}$$

totalement déplacé vers la droite par l'excès d'ammoniac liquide,et par l'équilibre :

$$s_6^2 \rightarrow s_3^2$$

Nous avons mis également en évidence un effet de l'éclairement en lumière blanche. Les solutions non transformées sont très sensibles à la lumière alors que pour les solutions transformées cet effet est beaucoup moins important. Il serait utile de poursuivre les études sur l'influence de la lumière afin de mieux en saisir les mécanismes qui sont à l'heure actuelle très mal connus.

Si les solutions non transformées ne sont que peu affectées par des changements de température, nous avons par contre un effet de température très important sur les solutions transformées. Les solutions transformées qui sont bleues à la température ordinaire deviennent jaunes à basse température (-75°C). Cet effet est dû à la forte dépendance de l'équilibre entre  $S_6^2$  ( $\lambda_{max} = 420$  nm) et  $S_3^2$ ( $\lambda_{max} = 620$  nm) avec la température.

Nous trouvons cet effet de la température pour des solutions de soufre dans les amines primaires que nous avons également étudiées. Dans les amines primaires, il est impossible d'obtenir des espèces du type  $S_x N_y^-$  à cause du caractère purement covalent des liaisons N-R (R = CH<sub>3</sub>, etc..) et nous nous trouvons donc directement dans l'état

dit transformé pour les solutions de soufre dans l'ammoniac,c'està-dire que nous obtenons les espèces  $S_6^{2-}$  et  $S_3^{-}$ . La présence du radical anion  $S_3^{-}$  dans toutes ces solutions

La présence du radical anion  $S_3$  dans toutes ces solutions nous a conduit à commencer une étude par résonance paramagnétique électronique ( RPE ).Compte tenu des premiers résultats positifs obtenus,il faudra continuer cette étude.Nos études par spectroscopie Raman et visible nous ont permis de mieux comprendre ce système complexe que forment les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide et de proposer des mécanismes réactionnels.

#### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

MOISSAN H., C.R.Acad.Sci., 132, 510-18, 1901 1. RUFF 0., GEISEL E., Ber. Deut. Chem. Ges., 37, 1573-95, 1904 2. RUFF 0., GEISEL E., Ber. Deut. Chem. Ges., 38, 2659-67, 1905 ZIPP A.P., University of Pennsylvania, Ph.D. 1964 3. ZIPP A.P., ZIPP S.G., Sulphur Inst. J. 4, 1 - 4, 1968 ZIPP A.P., EVERS C.E., Inorg. Chem., 8, 1746-48, 1969 NELSON J.T., University of Texas, Ph.D. 1966 4. NELSON J.T., LAGOWSKI J.J., Inorg. Chem., 6, 862-65, 1967 NELSON J.T., LAGOWSKI J.J., Inorg. Chem., 6, 1292-93, 1967 LAUTENBACH D., Université de Berlin, Ph.D. 1969 .5. KEROUANTON A., Université de Paris VI, Thèse 3ème cycle, 1972 6. KEROUANTON A., HERLEM M., THIEBAULT A., Anal. Let., 6, 171-75, 1973 GUIRAUD R., Université de Toulouse, Thèse 3ème cycle, 1974 7. GUIRAUD R., AUBRY M., GILOT B., Bull. Soc. Chim. 3-4, 490-94, 1975 GUIRAUD R., AUBRY M., Bull. Soc. Chim., 5-6, 453-56, 1977 CHIVERS T., LAU C., Inorg. Chem., 21, 453-55, 1982 8. RUFF 0., HECHT L., Z. Anorg. Chem., 70, 50-69, 1911 9. 10. BERNARD L., Rapport d'activité CNRS, Janvier 1982 11. WIGAND A., Ann. Phys., 29, 1 - 38, 1909 WIGAND A., Ann. Phys., <u>29</u>, 1 - 20, 1911 12. NISHIJIMA C., KANAMARU N., KIMURA K., Bull. Chem. Soc. Japan, <u>49</u>, 1151-52,197*i* 13. NICKLESS G., Ed. "Inorganic Sulphur Chemistry", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 4, 1968 14. MENDELSOHN M.H., JOLLY W.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 95-99, 1973 15. CHIVERS T., DRUMMOND I., Inorg. Chem., 5, 1222-25, 1974 16. BOJES J., CHIVERS T., DRUMMOND I., Mc LEAN G., Inorg. Chem., 12, 3668-72,1978 17. SCHERER 0.J., WOLMERSHAUSER G., Angew. Chem. Internat. Edit., 14, 485-86, 1975 FLUES W., SCHERER O.J., WEISS J., WOLMERSHAUSER G., Angew. Chem. Internat.Edi 15, 379-83, 1976 SCHERER 0.J., WOLMERSHAUSER G., Ber. Deut. Chem. Ges., 110, 3241-44, 1977 18. CHIVERS T., LAIDLAW W.G. OAKLEY R.T., TRSIC M., J. Am. Chem. Soc. 192, 5773-81, 1980 19. VILLENA-BLANCO M., JOLLY W.L., Inorg. Synth., 9, 98-102, 1967 HEAL H.G., KANE J., Inorg. Synth., 11, 184-94, 1968 20. CHIVERS T., Nature, 252, 32-33, 1974 CHIVERS T., J. Mater. Sci., 12, 417-19, 1977

PARIS J., PLICHON V., Electrochim. Acta, 26, 1823-29, 1981 21. BADOZ-LAMBLING J., BONNATERRE R., CAUQUIS G., DELAMAR M., DEMANGE G., Electrochim. Acta, 21, 119-131, 1976 22. CLARK R.J.M., COBBOLD D.G., Inorg. Chem., 17, 3169-74, 1978 MARTIN R.P., DOUB W.H., ROBERTS J.L., SAWYER D.T., 23. Inorg. Chem., 12, 1921-25, 1973 CHIVERS T., DRUMMOND I., J.C.S. Dalton, 631-33, 1974 24. CLARK R.J.H., FRANKS M.L., Chem. Phys. Letters, 34, 69-72, 1975 25. HOLZER W., MURPHY W.F., BERNSTEIN H.J., J. Mol. Spectry, 32, 13-23, 1969 26. 27. SEEL F., GUTTLER H.J., SIMON G., WIECKOWSKI A., Pure & Appl. Chem., 49, 45-54, 1977 Mc COLL R., WINDWER S., J. Phys. Chem., 74, 1261-65, 1970 28. DALY F.P., BROWN C.W., J. Phys. Chem., 77, 1859-61, 1973 29. DALY F.P., BROWN C.W., J. Phys. Chem., 79, 350-54, 1975 DALY F.P., BROWN C.W., J. Phys. Chem., 80, 480-82, 1975 BILLAUD G., DEMORTIER A., J. Phys. Chem., 79, 3053-55, 1975 30. JANZ G.J., TOMKINS R.P.T., Nonaqueous Electrolytes Handbook(I) 31. Academic Press., 1972 HODGSON W.G., BUCKLER S.A., PETERS G., J. Am. Chem. Soc., 85, 543-46, 1963 32. FIESER L.F., FIESER M., Reagents for Organic Synthesis, John Wiley and Sons 33. 1, 274, 1967 Inc., WATT G.W., CHRISP J.D., Anal. Chem., 24, 2006-8, 1952 34. DELARU H., COHEN-ADAD R., J. Chim. Phys., 76, 465-70, 1979 DELARU H., SAID J., COHEN-ADAD R., J. Chim. Phys., 77, 277-82, 1980

35. PASCAL P., Nouveau traité de Chimie Minérale, XIII, XIV, Masson et Cie,1960

#### CHAPITRE II

#### LE DIAGRAMME DES PHASES DU SYSTEME SOUFRE AMMONIAC

### 1. INTRODUCTION

#### 2. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

- 2. 1. Principe de l'analyse thermique différentielle
- 2. 2. Analyse des courbes d'A.T.D.  $0 < x_2 < 0.22$
- Analyse des courbes d'A.T.D. pour des fractions molaires supérieures à 0.22
- 2. 4 Le diagramme des phases obtenu par A.T.D. comparaison avec celui de Ruff et Hecht

#### 3. MESURE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'AMMONIAC

- 3. 1. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à température constante en fonction de la concentration
- 3. 2. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à concentration constante en fonction de la température
- 3. 3. Solubilité du soufre dans l'ammoniac liquide en fonction de la température
- 4. LE DIAGRAMME DES PHASES
- 5. CALCULS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES
- 6. CONCLUSION

#### BIBLIOGRAPHIE

#### 1. INTRODUCTION

Nous avons entrepris l'étude du diagramme des phases du système soufre - ammoniac avec, pour principal objectif, la détermination du domaine d'existence des solutions liquides de soufre dans l'ammoniac, ceci étant important pour la réalisation des générateurs utilisant ces solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Ruff et Hecht <sup>(1)</sup> ont proposé, en 1911, un diagramme des phases du système soufre - ammoniac. Ces auteurs <sup>(1)</sup> ont utilisé une méthode visuelle. Cette méthode est peu précise dans le cas particulier du système soufre - ammoniac, car celui-ci donne lieu à des échantillons fortement colorés, quasiment opaques lorsque la concentration devient supérieure à une fraction molaire de 0.01, même pour des échantillons de faible épaisseur. Nous avons donc jugé nécessaire de reprendre cette étude. Nous avons utilisé deux méthodes qui sont décrites dans l'annexe expérimentale : l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) et la mesure de pression de vapeur de l'ammoniac. Nous verrons que nos résultats diffèrent de ceux de Ruff et Hecht <sup>(1)</sup> sur de nombreux points. La fin de ce chapitre sera consacrée aux grandeurs thermodynamiques obtenues à partir de la mesure de la pression de vapeur d'ammoniac.

### 2. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

2.1. Principe de l'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) est une méthode bien adaptée à l'étude des diagrammes des phases <sup>(2)</sup>. Elle consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et une référence lors de leur refroidissement ou de leur réchauffement. En l'absence de tout phénomène thermique, cette différence de température est nulle et le signal enregistré constitue la ligne de base. Un pic apparaît lorsqu'une différence de température existe entre l'échantillon et la référence. La référence doit être un matériau inerte ne présentant pas de phénomène thermique dans la zone de température étudiée. Le pic traduit alors le fait que l'échantillon est le siège d'un phénomène endothermique ou exothermique. Les échantillons utilisés dans nos expériences d'A.T.D. (cf annexe expérimentale) contiennent en moyenne 90 mg de matière. Nos expériences d'A.T.D. sont effectuées en réchauffant les échantillons depuis la température de l'azote liquide jusqu'à la température ambiante. 2.2. Analyse des courbes d'A.T.D.;  $0 < x_2 < 0.22$  :

Une courbe d'A.T.D., pour le système soufre - ammoniac, pour des fractions molaires inférieures à 0.22 a typiquement l'allure suivante, pour un réchauffement de l'échantillon (figure 2.1) :



Figure 2.1. : courbe type obtenue par ATD pour des fractions molaires inférieures à 0.22 .

Sur ce schéma, les différentes transformations sont repérées, dans l'ordre des températures croissantes par :

TSS	=	transition solide - solide
Tg	=	transition vitreuse (glass transition temperature)
С	=	cristallisation
Ε	=	eutectique
L	=	liquidus

Parmi les pics endothermiques, L se produit à température variable pour des échantillons de concentration différente alors que E est à température fixe. La surface de E est d'autant plus petite que la concentration est faible (figure 2.2.) tandis que la surface de L est d'autant plus forte que la concentration est faible. Ces observations nous permettent d'interpréter le pic E comme correspondant à la fusion de l'eutectique, tandis que L correspond au liquidus. La température de l'eutectique est prise, comme il est indiqué sur la figure 2.1, c'est-à-dire au début du pic dont la forme idéale est en pointillés sur cette figure. L'arrondi du départ est dû à la présence d'impuretés dans les solutions. Le pic L correspond à la mise en solution d'ammoniac dans une solution soufre ammoniac, c'est-à-dire au fait de suivre le liquidus puis de s'en écarter. La température du liquidus correspond donc, comme indiqué sur la figure 2.1, à la fin du pic L.



FIGURE 2.2: Evolution des signaux E (eutectique) et L (liquidus) obtenus par A.T.D avec la concentration. La surface de E augmente et la surface de L diminue quand la concentration augmente.



Les transformations Tg et C, qui sont observées à des températures inférieures à celle de l'eutectique, sont caractéristiques d'une transition vitreuse suivie d'une cristallisation  $\binom{(2)}{(3)}$ . Quelques observations expérimentales confirment le fait que nous avons bien une transition vitreuse suivie d'une cristallisation. Tout d'abord, lors du refroidissement aucun signal n'est jamais observé dans la gamme de température où nous trouvons Tg et C au réchauffement. Un refroidissement très lent ne permet pas de faire apparaître Tg et C lors du réchauffement suivant. Si le réchauffement est arrêté après le pic exothermique C mais avant le pic E et si nous refroidissons l'échantillon à la température de l'azote liquide, lors du réchauffement suivant, ni Tg, ni C ne sont observées. Ceci signifie que la cristallisation est pratiquement complète après un seul passage, c'est-à-dire après un bref recuit. Il faut d'ailleurs signaler que cette cristallisation C n'est pas très brutale, elle ne donne pas un pic important. Ceci est interprété <sup>(2-3)</sup> par le fait que cette cristallisation se ferait à partir de microcristaux alors qu'une cristallisation à partir d'un corps amorphe est très brutale (parfois explosive).

Pendant l'échauffement qui suit immédiatement Tg aucune chaleur latente n'intervient. Ce n'est pas un changement de phase; il y a une augmentation rapide de la chaleur spécifique qui se traduit en A.T.D. par un déplacement de la ligne de base (figure 2.1). C'est dans le sens des effets endothermiques que ce déplacement se produit car il s'agit d'une plus forte absorption de chaleur par l'échantillon. Nous définirons Tg comme étant la température à laquelle se produit ce déplacement (figure 2.1). Pendant cette transformation, le solide considéré perd alors sa rigidité mécanique et n'est plus qu'un liquide surfondu, d'abord très visqueux puis de plus en plus fluide. On observe alors une cristallisation qui se traduit par un pic exothermique. Il y a libération d'énergie car le cristal qui est un milieu ordonné a une énergie inférieure à celle du solide désordonné.

Kauzman<sup>(4)</sup> a tenté de situer Tg dans le cadre d'un modèle supposant le liquide formé d'un ensemble d'amas, "pseudo-cristallites", plus ou moins désorientés les uns par rapport aux autres. Bien qu'assez irréaliste (en particulier les pseudo - cristallites sont supposés cubiques)
le modèle conduit, par la considération de l'énergie de surface et de l'entropie de configuration à une température T  $\approx 0.65$  T<sub>F</sub> (T<sub>F</sub> = température de fusion ou de liquidus pour les polynaires <sup>(3)</sup>) où la difficulté à cristalliser ne provient plus que d'empêchements liés aux mouvements. Très grossièrement ceci revient à la condition Tg  $\geq$ 0.65 T<sub>F</sub> pour que la vitrification soit aisément observable. Dans le cas des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, nous avons Tg  $\approx 0.8$  T<sub>F</sub> et,en effet,la vitrification est aisément observable. Ceci signifie qu'en pratique il n'est pas nécessaire d'avoir recours à des méthodes de trempe sophistiquées pour obtenir la transition vitreuse.

Le faible signal endothermique TSS appelle quelques commentaires. Compte tenu de la température à laquelle il se produit, il semble seulement pouvoir correspondre à une transition solide - solide. Pour les températures inférieures à la température eutectique, l'échantillon résulte d'un mélange d'ammoniac solide et d'un composé correspondant(cfs2.3) à  $x_2 \simeq 0.25$ . L'ammoniac pur ne présente aucune transformation à la température où est observé le signal TSS. Le signal TSS peut donc provenir du composé dont l'existence est indiquée par les deux températures eutectiques situées à -86.5  $\pm$  0.2°C et -89.5  $\pm$  0.2°C. Il faut aussi mentionner que le solide obtenu à la température de l'azote liquide est fortement coloré quelque soit la concentration de la solution de départ. Cette observation montre aussi l'existence d'un composé puisqu'elle interdit que l'eutectique soit simplement constitué d'ammoniac et de soufre qui sont des solides blancs à -196°C.

Le tableau 2.1 regroupe les températures correspondant aux différentes transitions (L, E, C, Tg, TSS) pour toutes les concentrations de fraction molaire inférieure à 0.22.

# 2.3. Analyse des courbes d'A.T.D. pour des fractions molaires supérieures à 0.22

Nous verrons, dans la prochaine section, que la solubilité augmente lorsque la température diminue. La vitesse de mise en solution diminue quand la température décroît et il est très difficile de préparer des échantillons de fraction molaire supérieure à environ 0.2 par mélange direct du soufre et de l'ammoniac. Cette fraction molaire de 0.2

805

,

TABLEAU 2.1: températures auxquelles les différentes transitions sont observées en A.T.D dans la gamme de concentration  $0 < x_2 < 0.22$ 

solide-solide	Гg	cristallisation	eutectique	liquidus -	concentration
		<del></del>		77,74	νH <sup>3</sup>
		-104,5	-85,5	-78,0	).0251
			-85,1	-78,2	0.0407
	-117,4	-104,2	-86,1	-79,1	0.0810
-130,7	-116,6	-103,4	-86,9	-80,6	0.1196
	-116,4	-100,2	-86,6	-81,1	0.1310
-129,0	-117,1	-104,2	-86,2	-82,3	0.1485
-129,4	-117,2	-102,1	-86,6	-82,8	0.1610
			-86,7		0.2116
		-108,1	-86,6		0.2201

•

67

correspond à la concentration de saturation pour la température de 0°C. Pour réaliser des fractions molaires supérieures à 0.2, nous procédons par retrait d'ammoniac à basse température. Pour cela, nous préparons une solution de fraction molaire comprise entre 0.1 et 0.15 à la température ordinaire. La mise en solution étant effectuée, nous abaissons la température vers -60°C et nous enlevons environ la moitié de l'ammoniac introduit ce qui nous permet d'atteindre les fractions molaires supérieures à 0.2. Ces échantillons sont alors cyclés en température, pour leur étude par A.T.D. entre la température de l'azote liquide et une température légèrement supérieure à la température du liquidus. Deux échantillons de fraction molaire 0.27 et 0.276 ont ainsi été étudiés. Il apparaît que les courbes obtenues par A.T.D. se compliquent. Nous observons deux fois le couple transition vitreuse - cristallisation et un eutectique simple. Lorsque nous réchauffons l'échantillon à la température ambiante, du soufre se dépose puisque la solubilité diminue et nous retrouvons la courbe type décrite sur la figure 2.1. Cette méthode nous a permis de montrer que l'eutectique pour ces échantillons de fraction molaire d'environ 0.27 était situé 3°C plus bas que l'eutectique des échantillons dont la fraction molaire est inférieure à 0.22. La présence de ces deux eutectiques montre qu'il existe obligatoirement un composé à fusion congruente entre les fractions molaires 0.22 et 0.27. On peut remarquer que ce composé, si on lui donne l'expression S(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, comme l'avaient proposé Ruff et Hecht, correspondrait à une fraction molaire de 0.25. A l'heure actuelle, nous mettons au point un dispositif expérimental permettant de travailler avec des échantillons plus importants (2  $\text{cm}^3$ ), ceci pour avoir lors du retrait de l'ammoniac une meilleure précision et pour pouvoir "choisir" les concentrations auxquelles nous voulons aboutir. Le nombre restreint d'échantillons étudiés dans cette zone (2) de concentration ne nous permet pas de donner des conclusions certaines. Seule la présence de deux eutectiques et donc la présence d'un composé est indéniable. Il restera, par la suite, à détailler cette étude pour préciser plusieurs aspects : composition du composé, température de fusion de ce composé, composition du deuxième eutectique, présence éventuelle d'autres composés à plus forte concentration ...

58

# 2.4. Le diagramme des phases obtenu par A.T.D. : comparaison avec celui de Ruff et Hecht <sup>(1)</sup>

Nos résultats peuvent être regroupés dans un diagramme compositiontempérature, ce qui constitue le diagramme des phases (figure 2.3). Le premier eutectique est à la fraction molaire de 0.20 ± 0.01 et à la température de -86.5 <sup>±</sup> 0.2°C. La température du deuxième eutectique est de -89.5°C <sup>+</sup> 0.2°C, sa composition n'étant pas déterminée. Le diagramme des phases présenté sur la figure 2.3 est assez différent de celui proposé par Ruff et Hecht <sup>(1)</sup> en 1911. Ces auteurs <sup>(1)</sup> ont en effet trouvé l'eutectique à la fraction molaire de 0.10 et à la température de -80 °C. Ils indiquaient également la présence de deux composés qui étaient S(NH3) et S(NH3)3. Ces auteurs donnaient une limite de solubilité égale à la fraction molaire de 0.25, nous montrerons dans la section suivante que nous pouvons obtenir des concentrations de saturation plus importantes à basse température. La méthode employée par ces auteurs, qui était une méthode visuelle, ne leur a pas permis de mettre en évidence la transition vitreuse, la cristallisation et la transition solide - solide. L'analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence ces transformations dont l'interprétation nécessitera d'autres travaux.

#### 3. MESURE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'AMMONIAC

Les mesures de pression de vapeur d'ammoniac sont importantes car elles permettent d'établir certaines parties du diagramme desphases en complément de l'A.T.D. . Ces mesures donnent également accès à différentes grandeurs thermodynamiques. Nous avons mesuré la pression de vapeur de l'ammoniac de deux façons. La première consiste, à température constante, à suivre l'évolution de la pression de vapeur en fonction de la concentration en soufre dans la solution, tandis que dans la seconde méthode, à concentration constante, on fait varier la température et nous mesurons la différence des pressions de vapeur entre l'ammoniac pur et une solution soufre – ammoniac (cf annexe expérimentale). Ces deux méthodes sont nécessaires car la première méthode, dans le montage que nous avons utilisé, ne permet pas d'effectuer des mesures de pression de vapeur à une température supérieure à -30°C.



FIGURE 2.3: Diagramme des phases du système soufre-ammoniac.

L : liquidus E : eutectique C : cristallisation T : transition vitreuse g TSS : transition solide-solide La partie en pointillés n'est pas encore parfaitement établie. 70

## 3.1. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à température constante en fonction de la concentration

Les variations de la pression de vapeur avec la concentration à température constante sont présentées sur la figure 2.4. En solution liquide homogène, deux phases sont en présence : la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse. La variance de ce système est alors égale à 1 puisque la température est fixée. Nous observons alors que la pression diminue quand la concentration augmente. Si du soufre ou un composé se dépose, nous avons alors trois phases en présence et la variance du système est nulle, la pression de vapeur est constante lorsque la concentration augmente. La cassure de la courbe de la pression de vapeur permet de déterminer la valeur de la saturation à une température donnée. Sur la figure 2.4, on observe effectivement ces cassures et nous pouvons remarquer (figure 2.4 et tableau 2.2) que la concentration de saturation augmente quand la température décroît. Lorsque, à une certaine concentration, on retire une quantité connue d'ammoniac dans le but de réaliser une nouvelle concentration (annexe expérimentale) le temps pour obtenir la nouvelle pression de vapeur à l'équilibre est d'environ 30 minutes sur la première partie de la courbe (liquide homogène). Dès que la saturation est dépassée, ce temps d'équilibre devient égal à 2 jours environ vers -40°C pour atteindre même 3 semaines à -65°C. Ceci montre que la précipitation du soufre à partir d'une solution soufre - ammoniac est très lente. Connaissant la structure des espèces en solution et en supposant qu'il s'agisse des mêmes espèces pour les solutions concentrées (chapitre 1), il n'est pas surprenant que le passage de ces espèces au soufre soit très lent compte tenu des transformations nécessaires. La mise en évidence que le dépôt est du soufre (Sg) a été faite par spectroscopie Raman à la température ordinaire. Le fait que la pression de vapeur reste constante jusqu'à des fractions molaires de 0.9 indique également que le solide qui se dépose est du soufre. Il faut également noter que la mise en solution est lente même à la température ambiante.

## 3.2. Résultats expérimentaux : mesure de la pression de vapeur à concentration constante en fonction de la température

Le montage expérimental permettant la mesure de la pression de vapeur en fonction de la concentration à température constante ne permet pas de dépasser la température de -30°C (soit environ une atmosphère de

71





La pression devient constante quand la solution est saturée.



pression) car ce système comporte des robinets. Pour les mesures de pression de vapeur à concentration constante et température variable nous utilisons un montage différentiel. Le système est constitué d'un manomètre dont l'une des branches est raccordée à un ballon contenant une solution soufre - ammoniac, l'autre branche étant raccordée à un ballon contenant de l'ammoniac pur. Nous effectuons en fait la mesure de la différence de pression de vapeur entre l'ammoniac pur et une solution soufre - ammoniac en fonction de la température. Les courbes ainsi obtenues sont présentées sur la figure 2.5. Ici, la cassure dans la courbe de  $\Delta P$  en fonction de T, donne la température à laquelle une solution, d'une concentration donnée, devient saturée. Le tableau 2.3 regroupe ces valeurs.

## 3.3. Solubilité du soufre dans l'ammoniac liquide en fonction de la température

Les valeurs des tableaux 2.2 et 2.3 nous permettent de tracer la courbe des concentrations à laquelle une solution soufre - ammoniac est saturée en fonction de la température (figure 2.6). Nous remarquons, comme l'avaient déjà indiqué Ruff et Hecht <sup>(1)</sup>, que la solubilité augmente lorsque la température décroît. Nous avons atteint la valeur de 0.31 (en fraction molaire) à -65.4°C ce qui correspond à une solution environ 15 M en soufre. Nos valeurs sont plus élevées que celles de Ruff et Hecht <sup>(1)</sup> car ces auteurs procédaient par mélange direct des composés alors que dans notre cas, nous procédons par retrait d'ammoniac. Cette différence entre les résultats s'explique par le fait qu'à basse température le soufre ne se met en solution que très lentement.

Cette solubilité importante du soufre dans l'ammoniac liquide (15 M à -65.4°C) est un bon atout pour la réalisation de générateurs utilisant ces solutions. Ces résultats (A.T.D. et pressions de vapeur) nous donnent le diagramme desphases (figure 2.7).

#### 4. LE DIAGRAMME DESPHASES

Nous avons à l'heure actuelle une assez bonne connaissance du diagramme des phases pour le système soufre - ammoniac. La région des fortes concentrations et basses températures demande, pour être mieux



FIGURE 2.5: Pression de vapeur à concentration constante en fonction de la température.  $\Delta P = f (T) à différentes concentrations.$  $\Delta P = différence de pression entre l'ammoniac pur$ et une solution soufre-ammoniac. $A:x_2=0.0444 B:x_2=0.0983 C:x_2=0.1486$  $D:x_2=0.1623 E:x_2=0.1908 F:x_2=0.2093$  74

0.260
0.272
0.280
0.296
0.310

TABLEAU 2.2 : Résultats pression de vapeur température constante

<ul> <li>Température</li></ul>	Concentration
de saturation (°C)	(fraction molaire)
$-16.7 < T_{S} < -13.4$ $-2.9 < T_{S} < 0.8$ $T_{S} \simeq 8.5 *$ $T_{S} \simeq 21 *$ $T_{S} \simeq 52 *$ $T_{S} \simeq 97 *$	0.2093 0.1908 0.1623 0.1486 0.0983 0.0444

TABLEAU 2.3 : Résultats pression de vapeur concentration constante

(\*) valeurs obtenues par extrapolation

75



FIGURE 2.6: Valeur de la concentration de saturation suivant la température. La solubilité augmente quand la température diminue. Courbe obtenue à partir des résultats de pression de vapeur (figures 2.4 et 2.5 tableaux 2.2 et 2.3 )



FIGURE 2.7: Diagramme des phases du système soufre-ammoniac obtenu par A.T.D et par mesure des pressions de vapeur. La partie en pointillés n'est pas parfaitement établie.

connue, des expériences complémentaires et une étude systématique de cette zone. La région des solutions liquides homogènes est assez bien définie ce qui est important pour la réalisation des générateurs décrits dans le chapitre 4. Il apparaît donc que l'ammoniac liquide est un bon solvant pour le soufre puisque nous pouvons obtenir des solutions 7 fois molaire en soufre à la température ambiante et 15 fois molaire à -65°C.

## 5. CALCUL DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les mesures de pression de vapeur d'ammoniac ont été utilisées jusqu'à présent pour déterminer la courbe des concentrations de saturation des solutions soufre - ammoniac en fonction de la température (figure 2.6). Elles peuvent aussi être employées à la détermination de grandeurs thermodynamiques. L'activité a<sub>1</sub> du solvant est définie par la relation

$$a_1 = \frac{P}{P^\circ}$$

avec

P = pression de vapeur d'ammoniac d'une solution soufre - ammoniac P<sup>°</sup> = pression de vapeur de l'ammoniac pur à la même température Le coefficient d'activité du solvant s'écrit alors :

$$r_1 = \frac{P}{\frac{P^{\circ} x_1}{P^{\circ} x_1}}$$

où  $x_1$  est la fraction molaire du solvant.

Le coefficient d'activité  $\gamma_1$  est calculé à partir des mesures de pression de vapeur en fonction de la concentration à température constante par la relation :

$$r_1 = \frac{P}{P^{\circ} (1 - x_2)}$$

 $\gamma_1$  est calculé à partir des mesures de différence de pression de vapeur en fonction de la température à concentration constante par la relation :

$$r_1 = \frac{P^\circ - \Delta P}{P^\circ (1 - x_2)}$$

x<sub>2</sub> étant la fraction molaire en soufre.

Pour les calculs de  $Y_1$  à partir des mesures de différence de trait, pression de vapeur, il est nécessaire de corriger  $x_2$  de la fraction d'ammoniac présente dans la phase gazeuse. Les variations du coefficient d'activité  $\gamma_1$  en fonction de la fraction molaire en soufre  $x_2$  sont représentées sur la figure 2.8. Lors de ces expériences, la régulation de température n'était pas assez précise (<sup>±</sup> 0.1°C) pour pouvoir apprécier les variations de  $\gamma_1$  en fonction de la température. L'écart à l'idéalite ( $\gamma_1 \approx 1$ ) est toujours positif, c'est à dire que  $\gamma_1$  est toujours supérieur à l'unité. Ceci signifie que les molécules de solvant ne sont pas fortement liées au soluté.

Nous pouvons également calculer le  $\Delta H$  de vaporisation par l'équation de Clausius - Clapeyron :

$$\frac{d}{dT} \ln P = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

qui après intégration donne

$$\ln P = \frac{\Delta H_V}{R} \frac{1}{T} + C$$

en traçant le logarithme népérien de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température. Le nombre peu important de points ainsi que la précision de la régulation de température ne permettent pas d'obtenir de bonnes valeurs. Il semble néanmoins que la chaleur de vaporisation pour les solutions soufre - ammoniac (5770  $\pm$  50 cal/mole) soit peu différente de celle obtenue pour l'ammoniac pur (5840  $\pm$  30 cal/mole), ce qui confirme le fait que, dans ces solutions, les molécules d'ammoniac sont peu liées au soluté.

#### 6. CONCLUSION

Les résultats d'analyse thermique différentielle et les mesures de pression de vapeur nous ont permis d'obtenir le diagramme des phases du système soufre - ammoniac. Une transition vitreuse à -117°C suivie d'une cristallisation à -104°C ont été observées par A.T.D. La présence de deux températures eutectiques (-86.5  $\pm$  0.2°C et -89.5  $\pm$  0.2°C) montre l'existence d'un composé à fusion congruente dont la composition n'a pas encore été établie. Des expériences d'A.T.D. doivent être effectuées pour des solutions de fraction molaire supérieure à 0.22 afin de déterminer les caractéristiques de ce composé et afin d'obtenir la partie du diagramme



FIGURE 2.8: Variations du coefficient d'activité  $y_1$  en fonction de la concentration en soufre.



+ obtenu à partir des mesures des pressions de vapeur à concentration constante et température variable.
Les autres points sont obtenus à partir des mesures des pressions de vapeur à température constante et concentration variable.

- . T=-53.4°C
- T=-48.1°C
- \* T=-41.5°C

des phases qui manque encore (forte concentration - basse température). Cette partie du diagramme des phases est difficile à obtenir car, comme nous l'avons montré par les mesures de pression de vapeur d'ammoniac, si la solubilité du soufre augmente quand la température diminue, la cinétique de mise en solution est de plus en plus lente pour devenir pratiquement nulle à des températures inférieures à -60°C. Ces mesures de pression de vapeur permettent également d'avoir accès à certaines grandeurs thermodynamiques. Nous avons ainsi montré que le coefficient d'activité Y, est toujours supérieur à 1 ce qui signifierait que l'ammoniac est peu lié au soluté dans les solutions soufre - ammoniac. Ce résultat est confirmé par la valeur du  $\Delta H$  de vaporisation de l'ammoniac dans les solutions de soufre que nous trouvons peu différent de celui de l'ammoniac pur.Nous pouvons remarquer que le coefficient d'activité  $\gamma_1$  passe par un maximum pour une fraction molaire d'environ 0.20 (fig 2.8). Ceci correspond à un changement dans le type d'interaction solvantsoluté.Pour les concentrations inférieures à la fraction molaire de 0.20, les solutions sont du type électrolytique alors que pour des concentrations supérieures à la fraction molaire de 0.20,les solutions tendent à se comporter comme des sels fondus d'où le changement dans le type d'interaction.

Nous avons déterminé le domaine d'existence des solutions liquides de soufre dans l'ammoniac et nous avons montré que l'ammoniac est un bon solvant pour le soufre puisqu'il est possible d'obtenir des solutions 15 fois molaire en soufre à -65°C ce qui est essentiel pour la réalisation des générateurs décrits dans le chapitre IV.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- RUFF 0., HECHT L.
   Z. Anorg. Chem., <u>70</u>, 49, 1911
- 2. ROLLET A.P., BOUAZIZ R. L'analyse thermique, Tomes 1 et 2, Gauthier - Villars, 1972
- MAZIERES C. Les solides non cristallins, PUF, 1978
- KAUZMANN W.
   Chem. Rev., <u>43</u>, 219, 1948

## CHAPITRE III

### ETUDE DE LA MASSE SPECIFIQUE

#### DES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

### 1. INTRODUCTION

#### 2. METHODE EXPERIMENTALE

- 2. 1. Calibration de la cellule
- 2. 2. Préparation des cellules
- 2. 3. Description de l'appareillage
- 2. 4. Dépouillement des expériences

### 3. RESULTATS

- 3. 1. Etude des variations de volume de la solution en fonction de la température
- 3. 2. Etude de la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide
- 3. 3. Etude de la variation de volume résultant de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide

### 4. DISCUSSION DES RESULTATS

5. CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

#### 1. INTRODUCTION

Nous avons réalisé une étude de la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Il apparaît en effet que les données physico-chimiques concernant ces solutions sont inexistantes. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du dispositif expérimental. Ensuite les résultats seront présentés, nous permettant ainsi d'obtenir les variations de la masse spécifique avec la concentration et avec la température. Dans une dernière partie, nous discuterons ces résultats et nous montrerons que la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide s'effectue avec contraction de volume. Les valeurs de masse spécifique seront utilisées dans le chapitre IV pour calculer la puissance spécifique des générateurs utilisant ces solutions.

#### 2. METHODE EXPERIMENTALE

## 2. 1. Calibration de la cellule

Une méthode visuelle fut utilisée. La cellule a la forme d'un petit ballon surmonté d'une partie cylindrique (fig. 3.1). La calibration de la cellule consiste à déterminer le volume  $V_0$  sous un repère gravé dans le pyrex et le diamètre de la partie cylindrique. Une masse m connue de mercure est introduite dans cette cellule et nous mesurons au cathétomètre la hauteur h de mercure au dessus du trait de repère et la hauteur  $\delta$ h du ménisque.

Figure 3.1 : cellule pour détermination de la masse spécifique.



Ces mesures sont faites plusieurs fois. Le volume occupé par le mercure est déterminé simplement en mesurant la température puisque la densité du mercure est connue en fonction de la température <sup>(1)</sup>. Dans les calculs qui vont suivre, la forme du ménisque est assimilée à une calotte sphérique de volume  $\epsilon$ .

Le système d'équations est le suivant :  $m_{1} = (V_{0} + \frac{\pi d^{2}}{4}h_{1} + \epsilon_{1}) \rho_{T_{1}}^{Hg}$   $m_{2} = (V_{0} + \frac{\pi d^{2}}{4}h_{2} + \epsilon_{2}) \rho_{T_{2}}^{Hg}$ avec  $\epsilon = \frac{1}{6}\pi \delta h (\delta h^{2} + \frac{3}{4}d^{2})$ 

on détermine ainsi d et  $V_{\alpha}$ 

d	= \	<sup>m</sup> 2		 	- ε,	1 ~	é 2	1	4	
	V	ρ <sup>Hg</sup> <sup>7</sup> 2	<sup>4</sup> م 1	lg 1		1	2	]	π(h <sub>2</sub>	- h <sub>1</sub> )

$$V_{o} = \begin{bmatrix} \frac{m_{2}}{\rho H_{g}} - \frac{m_{1}}{\rho H_{g}} + \epsilon_{1} - \epsilon_{2} \\ \frac{h_{1}}{\rho T_{2}} + \frac{m_{1}}{\rho H_{g}} - \epsilon_{1} \end{bmatrix}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.1

volume (cm <sup>3</sup> )	diamètre (cm)
V <sub>o</sub> ± ΔV <sub>o</sub>	d <u>+</u> ∆d
4,1756 ± 0,0003	0,3150 ± 0,0005

Tableau 3.1 : caractéristiques de la cellule utilisée

## 2. 2. Préparation des cellules

La masse de soufre et la quantité d'ammoniac à introduire dans la cellule sont choisies pour que le ménisque de la solution se trouve dans la partie cylindrique de la cellule. Pour cela, nous supposons l'additivité des volumes :

$$V_{NH_3} + V_S = \frac{n_{NH_3} \times 17,031}{\rho_{NH_3}^T} + \frac{n_S \times 32,064}{\rho_S^T} = V_0 + \frac{TI d^2 h}{4}$$

et  $\frac{n_{S}}{n_{S}}$  = concentration désirée, exprimée en fraction molaire.  $n_{S}$  +  $n_{NH_{3}}$ 

Après ces estimations, une quantité de soufre préalablement pesée est introduite dans la cellule à laquelle nous avons soudé un rodage sphérique permettant de la connecter à la ligne à vide. Après obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mm Hg, l'ammoniac est condensé dans la cellule en quantité connue suivant la méthode décrite en annexe. La cellule est alors conservée à la température ambiante pour que la mise en solution puisse s'effectuer. Les mesures peuvent alors être effectuées.

Les différentes concentrations réalisées sont présentées dans le tableau 3.2

fraction molaire (x <sub>2</sub> )	m <sub>S</sub> (g)	n <sub>NH3</sub> (mole)
0,00554	0,03130	0,17546
0,00589	0,03196	0,16824
0,01525	0,08712	0,17547
0,0234	0,1326	0,17277
0,0364	0,2060	0,16987
0,0498	0,2889	0,17182
0,0693	0,3913	0,16356
0,0916	0,4995	0,15445
0,1169	0,6863	0,16176
0,1591	0,9537	0,15721

Tableau 3.2 : concentrations réalisées

## 2.3. Description de l'appareillage

Le montage expérimental comprend :

- un dewar contenant de l'alcool et possédant deux fenêtres transparentes diamétralement opposées dans lequel sera maintenue la cellule. Une lampe est placée derrière le dewar et permet d'éclairer la solution. Les visées sont effectuées à l'aide d'un cathétomètre.

- une régulation de température de l'alcool. La source chaude est une résistance chauffante, alimentée par une unité de régulation Tacussel dont le capteur de température est une résistance de platine de  $100\Omega$  à 0°C. La source froide est constituée par un pont thermique en cuivre dont l'une des branches plonge dans le dewar d'alcool, l'autre branche étant dans un dewar contenant de l'azote liquide.
- un agitateur qui permet d'homogénéiser la température du bain.
- un lecteur de température pour mesurer celle-ci.
- un cathétomètre de résolution égale à  $2/_{100}$  de mm.

## 2.4. Dépouillement des expériences

Les mesures consistent à déterminer la hauteur h de solution au dessus du trait de repère qui délimite le volume  $V_0$ , la hauteur  $\delta$ h du ménisque quand celui-ci est visible et la température à laquelle ces mesures sont effectuées (fig. 3.2). Nous pouvons alors calculer le volume V de la solution :

$$V = V_0 + \frac{\pi d^2 h}{4} - \epsilon$$

$$\epsilon = \frac{1}{6}\pi \quad \delta h \quad (\delta h^2 + \frac{3}{4}d^2)$$



Dans une deuxième étape, nous calculons la masse totale des constituants. Celle-ci est égale à la somme de la masse de soufre et de la masse d'ammoniac dans la phase liquide. En effet une partie de l'ammoniac introduit se trouve dans la phase gazeuse. La quantité d'ammoniac en phase gazeuse est obtenue par la relation :

$$n_{gaz} = \frac{P_{NH3}^{T} \times V_{gaz} \times 273.15}{760 \times 22400 \times T}$$

Figure 3.2:

avec P<sub>NH3</sub> = pression de vapeur de l'ammoniac à la température de l'expérience (mm Hg)

$$V_{gaz} \approx volume de la phase gazeuse (cm3)$$

T = température de l'expérience (K)

n total : connu lors de la réalisation de la cellule (tableau 3.2)

Nous obtenons alors la masse d'ammoniac dans la phase liquide  $m \frac{NH_3}{liquide} = (n_{total} - n_{gaz}) 17,031 (exprimée en g)$ 

Nous avons utilisé la pression de vapeur de l'ammoniac pur pour le calcul de l'ammoniac dans la phase gazeuse. En effet, à l'heure actuelle, nous n'avons pas encore assez de données sur les variations de la pression de vapeur d'ammoniac au dessus des solutions en fonction de la température et de la concentration pour pouvoir les utiliser dans nos calculs. Cette correction, si elle était effectuée, serait dans tous les cas négligeable devant les autres erreurs.

$$m_{S}$$
 : connu par la préparation de la solution. (Tableau 3.2)  
 $m = m \frac{NH_3}{liquide} + m_{S}$ 

Connaissant maintenant le volume occupé par la solution et sa masse, on détermine sa masse spécifique

$$\rho = \frac{m}{V}$$
 (exprimée en g/cm<sup>3</sup>)

Nous pouvons aussi exprimer ces résultats sous une forme différente : la variation de volume  $\Delta V$ . Ce terme exprime la variation de volume obtenu lors du mélange du soufre et de l'ammoniac pour une mole de soufre. La variation de volume  $\Delta V$  est déterminée par l'expression :

$$\Delta V = \frac{\frac{m_{NH_3}^{NH_3}}{\rho_{NH_3}(T)} - \frac{m_S}{\rho_S(T)}}{\frac{m_S}{M_S}}$$

avec 
$$\rho$$
 (T) =  $\frac{1 + 0,424805 \sqrt{406,15 - T} + 0,015938 (406,15 - T)}{4,2830 + 0,813055 \sqrt{406,15 - T} - 0,0082861 (406,15 - T)}$  (2)

$$M_c = 32,064 \text{ et } \rho_c = 2,04 \text{ g/cm}^3$$

Nous avons utilisé cette valeur constante de 2,04 g/cm<sup>3</sup> pour la masse spécifique du soufre car ses variations avec la température ne sont pas connues dans la gamme de température que nous avons étudiée. Cette valeur est une moyenne de celles trouvées dans la littérature <sup>(3)</sup>. Il est très difficile en effet d'obtenir du soufre  $\alpha S_8$  pur. Celui-ci contient plus ou moins de soufre  $\beta S_8$ , ce qui change légèrement la valeur de la masse spécifique. Nous verrons dans le paragraphe relatif à la discussion des résultats, que l'approximation faite en supposant constante la masse spécifique du soufre a peu d'incidence sur les valeurs de la variation de volume  $\Delta V$ .

#### 3. RESULTATS

3. 1. Etude des variations de la hauteur h en fonction de la température

Pour chaque cellule, on détermine au cathétomètre la position du trait de repère qui délimite le volume V<sub>o</sub> et les hauteurs correspondant à la base et au sommet du ménisque. Ces mesures sont effectuées en fonction de la température. Ces valeurs servent dans de nombreux calculs (masse spécifique, expansion de volume) et des précautions doivent être prises afin de limiter les erreurs.

La régulation de la température du bain doit être réglée le mieux possible pour éviter des oscillations de la température, ceci impliquerait une mise en équilibre très longue.

La solution est agitée régulièrement pour être homogénéisée et il faut à ce moment là veiller à ce que toute la matière redescende dans le bulbe sans y enfermer des bulles de gaz. La lecture des différentes hauteurs doit être la plus précise possible. Pour cela les lectures sont faites plusieurs fois.

Il n'a pas toujours été possible d'observer le ménisque. Les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide sont en effet très colorées. La hauteur du ménisque a pu être mesurée pour les solutions les plus diluées, c'est-à-dire pour la fraction molaire de 0,00554 et la fraction molaire 0.01525L'utilisation d'un filtre rouge entre la source de lumière et la cellule nous a permis, dans la dernière expérience, de déterminer cette hauteur pour la solution de fraction molaire égale à 0,1591. Pour les expériences où la hauteur du ménisque n'a pas été mesurable, nous avons effectué les calculs en adoptant une hauteur de ménisque égale à 0.1 cm. Cette valeur correspondant à l'ordre de grandeur de la hauteur du ménisque lorsque celle-ci a pu être mesurée. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure 3.3, les variations de la hauteur h de liquide au dessus du trait de repère de la cellule pour l'une des concentrations étudiées. Dans le domaine des températures comprises entre -20°C et -60°C, on observe que cette hauteur h varie linéairement avec la température. Pour des températures supérieures à -20°C, un écart positif à la linéarité apparaît. Pour toutes les concentrations étudiées, nous obtenons des variations semblables de la hauteur h avec la température. Les valeurs expérimentales de h, et la connaissance des caractéristiques de la cellule utilisée, permettent de calculer la masse spécifique des solutions étudiées, suivant la procédure indiquée dans le paragraphe 2.4. Ces résultats vont maintenant être présentés.

3.2. Etude de la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide

Les valeurs de la masse spécifique des solutions, pour toutes les concentrations étudiées, sont regroupées dans les tableaux 3.3 à 3.12.



FIGURE 3.3: Variations de la hauteur h de solution au-dessus du trait de repère en fonction de la température.  $x_2 = 0.0234$ .



							3	;.	5	)																					3	.6	3										
۸V	-3.15	-3.86	-7.12	-6.21	-3.69	-9.28	-9.21	-9 <sup>-</sup> 27	61.6-	62'6	12.6-	-9.51	61.6-	-10.22	-10.92	-10.66	-10.63	-10.59	-11.00	-11.06	-11.10	Δ٧	-6.08	-6.77	-8.25	-6.77	00 <sup>.6-</sup>	-7.10	-9,16	-7.80	-9,13	-8,65	-9.39	-9.28	-10.18	-10.93	-10.39	-10.92	-11,54	-13,44	-11.89	-15.29	-14.53 -14.53
$\rho^{(6 \text{ cm}^{-3})}$	0,73/6	0.7351	0.7305	0.7263	0.7219	0.7189	0.7173	0.7147	0.7127	0.7101	6/0/ 0	0.7(52	0.7030	0.7011	0.6979	0.6927	0.6873	0.6823	0.6758	0.6693	0.6639	ρ(e αr <sup>-3</sup> )	0.7427	0.7372	0.7332	0,7317	0.7777	0.7760	0.7218	0.7203	0.7156	0.7150	0.7093	0.7092	0,7034	0.7036	0,6969	0.6909	0.6253	0.6818	0.6750	0.6/28	0,6623
۷ (ص۲)	4, 1695	4, 1952	4.2096	4.2343	4,2599	4.275	4.2368	4.3024	4:3144	4.3301	4.3439	4,3601	4.3741	4,3854	4,4059	4.4383	4.4698	4.5059	4,5489	4.5929	4.6301	۸ (می <sup>ع</sup> )	1041.4	4.1712	4, 1936	4.2021	4.2755	4.2352	4,2598	4.2684	4.2966	4, 3005	4,3348	4,3353	4.3709	4.3697	4,4117	1,0191	4,4258	4.5086	4.5774	1.5591 1.5160	4,6415
<b>δ</b> Η (cm)	0,118	0.128	0.125	0.120	0.111	0.115	0,106	0.109	0.103	0.104	0.101	0.104	0.085	0.095	0.039	0.096	0.081	0.112	0.095	0:090	0.104	δН (см)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100	0,100	0,100	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0,100	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	18
H(G4)	-0.030	0.301	0.425	0.802	1.128	1.355	1.472	1.673	1.225	2.026	2.203	2.413	2.585	2.754	2.948	3.413	3.813	4.235	4.831	5.395	5.876	H(cm)	-0,399	0.000	0.238	0.397	0.697	0.821	1.137	1.248	1.610	1.659	2.100	2.106	2.563	2.548	3.006	3.570	4,037	4.330	4.571	5.105 801.2	2.05 6.035
() <sub>0</sub> ) ]	-07.7	61.5 61.5	-60.0	-56.0	-52.2	1.51	-48.2	10.0	₹.S	-12.2	-0.5	5.2°	-36.5	8.4	-52.0	-23.0	-24.2	-20.0	-15.0	-10.1	<del>6</del> .1	(J°) T	-63.3	-58,3	0.3-	-53.6	40.2	5. 2. 2. 2.	11.2	-13.8	-53.3	0.95-	0.14-	-31.0	-3.1	-28.8	-24.2	-19.3	-14.8	-12.1	- 9 <b>'</b> 9	5.5	3.0

3.3

.

3.4

Δ (	-3.96 -2.34	-5.76	-6.18	10.6-	-5.12	-10.86	-10.50	-13.09	-14, 11	-17,25	-19.51	-15.75	-16.63	-18, 18	-16.23	-17.70	-15.92	-17,50	-16.68	ΔV	-15.42	-21.67	-16.67	-16.18	-11'11-	-15.01	-26.46	-18.93	-20.40	-17.14	-21.52	-22.45	-23.83	-21.65	-28.84	78 31
β(e cm-3)	0.6978 0.6943	0.6910	0.6890	0.6256	0.6543	0.6822	0.6794	0.6773	0.6762	0.6732	0.6707	0.6673	0.6651	0.6626	0.6598	0.6571	0.6539	0.6519	0.6460	ρ(e ch <sup>-3</sup> )	0.7237	06.7190	0.7128	0.7118	0.7107	0.7081	0.7034	0,7040	0.7010	0.6982	0.6958	0.6296	0.6813	0.6770	0.6713	0.6611
( (ch <sup>3</sup> )	4, 1508 4, 1720	4, 1909	4,2039	4.2182	4.2323	1512.1	4,2627	4,2758	4,2324	4.3016	4,3174	4.3360	4.3534	4.3697	4.332	4.4055	4.4268	4,4430	4.4810	۷ (ص <sup>ع</sup> )	4,1725	4, 1992	4.2362	4.2421	4.2487	4.2642	4.2324	4.2355	4.3072	4.3741	4.3394	4.3783	4,4316	4,4596	0/61.4	4.5666
δн (см)	0.048 0.052	0.049	0.054	0.070	0.09	0.064	0.062	0.055	0,053	0.061	0.058	0.065	0.060	0.077	0,053	0.073	0.063	0.065	0.086	Qн (см)	0.100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0.100	0.100	0,100	0.100	0,100	0,100	0,100	0,100	0.100	0.100
H(CM)	-0.294 0.019	0.272	0.391	0.584	0.764	0.930	1.150	1.315	1.4.04	1.549	1.850	2.093	2.313	2.537	2.755	2.909	3.257	3.465	3,906	(ш)н	0.017	0.360	0.874	0.910	0.935	1.194	1.556	1.506	1.745	1.962	2.159	2.658	3.342	3.701	4.181	5.074
(J°) T	41.9 -39.0	-36,0	-34.2	-32.0	-30.1	-28.2	-26.0	-24.1	ເ ຊາ	-20.5	-13.6	-16.4	-14.3	-12.2	-10.3	-8.2	0.0 9	Ţ	<b>1</b> .0	(0.) 1	-62.1	-57.3	-52.7	-51.7	-51.2	-47.5	₹.7	-5.0	42.9	<u>+0.1</u>	-37.9	-32.8	-26.3	-23.2	-18.4	-10.6

TABLEAUX 3.3 à 3.6:

						3	3.7	IC	)																				3	3.	11									
٨٢	-3.90	90' <del>1</del>	4.2	スデ	93' <del>1</del>	н.7	-5.03	-5.18	-5.3	-5.65	-5.85	-6.02	-6.33	-6.47	-6.66	-1.05	-1.37	-7.65	-7.86	ΔV	-1.97	-1.89	-2.15	-2.28	-2.44	-2.53	-2.8	-2.76	-2.97	-3.05	-3.29	-3.37	-3.69	-3.87	-3,98	-3.9	4.27	33. T	-5.10	2.7
ρ(e on <sup>-3</sup> )	0,7607	0.7569	0.7530	0.7493	0.7u55	0,7420	0.7320	0.7346	0.7310	0677.0	0.7263	0.7238	0.7213	981/10	0.7160	0.7134	0.7112	0.7055	0.7054	$\rho(_{6} \text{ cm}^{-3})$	0.87%	0, 2265	0.8232	0.2212	0.8179	0.8158	0.8133	0.8104	0.8068	0.8045	0.8014	0767.0	0.7958	0.7932	0'.7910	0.7885	0,7841	16/1.0	0.7750	0.7701
۷ (مځ)	4,1138	4,1341	4. 1551	4, 1754	4, 1964	4.2159	4.2385	4.25%0	4.2783	4, 7900	4.3055	4.3704	4, 3352	4.3507	4, 3663	4.3819	4, 3952	4.4115	4,4248	V (03)	4, 1529	4, 1634	4, 1801	4, 1899	4.2070	4.2179	4.2304	4.2456	4. <i>X</i> M7	4.2768	4.2931	4.3168	4.3231	4.3372	4.3493	4.3629	4.3870	4.4120	4.4385	4,4661
(w) H <b>?</b>	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100	(w) HS	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	0, 100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100
H(cm)	-0, /40	-0.450	-0.210	0.050	0.320	0.570	0.250	1.110	1.370	1.520	1.720	1.910	2,100	2,300	2.500	2.700	2.270	3.030	3.250	H(CM)	- 0.235	- 0,100	- 0.115	0.240	0,460	0.600	6.760	0.955	1.200	1.355	1.565	1.863	1.950	2.130	2.235	2.460	2.770	3.090	3.430	3.785
(Jo) I	_23.3	_20.2	-17.1	_14.3	.11.3	3.4	- 5.1	. 2.5	0.1	2.0	4.1	6.1	8.2	10.1	12.1	14.3	h.2	18.3	19,9	(3,) 1	-60.1	-58.2	-55.2	-53.3	-50.2	-15.2		43.4	-40.0	-38.0	-35.0	-31.6	-25.8	-27.4	-25.5	-23.8	-19.8	-16.0	-12.1	- 8.0

								3	7	,												3	.8	3												3	. 9	9								
21	-2.88	-2.49	-2.42	-3.07	-3.75	-3.51	69.8-	11	59 17	50 ST	5 71	9.38	-6.73	-1.26	-1.82	-8.4	۸V	0.35	-1.71	-2.05	-1.8 2	101-7-		677	57.5-	5.56	-7.21	Δ٧	-2.30	-2.58	F9.2-	(/'7-	-3.08	-3.15	-3.42	-3.73	10.1	₹. Ŧ	5 S	4,62	= 2 7 7	-6.22	¥.9	-7.08	-6.7 2	ዓ ና
p(1; 1, 1, 3)	0,7494	0.////9	0.240	0.7350	0.740	0.7%7	0 711	0.7154	0 7118	0.107	0 7019	0.6956	0.6806	0.6830	0.6763	0.6697	ρ(ε αι <sup>-3</sup> )	0.7625	0./631	0.7570	0.7526	00//0	0.171.0	0.720	1917.0	0.7072	0.6987	ρ(e ch <sup>-3</sup> )	0.7733	0.7/18	0.7630	61/9/10	0.7596	0.7567	0:52.0	0.7507	0.7471	0.7433	0.735	(I):	11/2/10	0.7136	0.7138	0.7079	0,7046	ciu/.0
( (روم <sup>1</sup> ) V	4, 13,5	4, 1600	4, 1355	4.2161	17.15	0110	10200	1 2051	1232 1	1000 P	1,0151	1 11511	10201-11	4,5363	4,5811	4.623	V (at <sup>3</sup> )	4.1836	4.2130	4.2472	4.2777	071C.P	1117.1	6//C.H	1002.4	9748	4.6000	۸ (می <sup>ع</sup> )	4,1077	4, 1210	4.1350	4, 15/6	4, 1816	4, 1976	4.2125	4.2306	4.2511	4,2725	4.300	4, 375 H	1000.4	4, 178	1/147.14	4,4837	4,5043	HCX:1
Sh (con)	() H ()	0.100	0 100	0 151	0.1.0			0,00	0,100	0,100	010	0100	0100	0,100	0,100	0,100	<b>β</b> Η (cm)	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.10	0.10	0.100	0.100	(M) HQ	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0,100	0,100	0.100	001.0	0,100
H(C1)	-0.7.0	-6, 145	0 1.6		0.50	040 1	1 615	1 0/5	222 6	002 6	021.2	00.0	021 7	4,655	5.260	5,835	H(cm)	0.100	6.535	6.975	1.290	218.1 001 C	181.2	(CJ.Z	216,2 2,635	10/11	5.503	H(CM)	-0.814	-0, Urti	-0.451	627 <b>0</b> -	000'0-	0.339	0.530	0.752	1.0%	1.300	1,655	1.55 5 5	2,300	2,615	3.540	4.010	4.275	4.5.5
T (*L)		1.1.	8		0		1.01-	('9 <b>(</b> -	2.02	5112- 2112	0.05	5.51- 3.14-		5	0.0	5.1	()~) 1	-02.4	6.1 <sub>0</sub> -	-56.7	-52.7	-46.2	- ; ;	-16.5 2.05	6.60- 6.50-	-13.8	- 6.3	0,1	-53.5	-51.0	-43.6	-46.1	1.0F	-35,8	-30.3	-33.4	-30.1	-7/.1	-23.0	C'61-	-1.2 2.61	2'61	- 2.5	2.2	4.8	7.3

TABLEAUX 3.7 à 3.11:

T (℃)	H(cm)	δH (cm)	V (cm <sup>3</sup> )	$\rho(G \text{ cm}^{-3})$	Δ٧
-61.3	-0,189	0,122	4,1552	0.8738	-1.85
-57,5	0.064	0.122	4,1749	0.8697	-1.98
-53.0	0,376	0.122	4,1992	0.8646	-2.09
-49.1	0.625	0.122	4,2186	0.8606	-2.29
-45.0	0.880	0.120	4.2386	0.8565	-2.52
-41.4	1,143	0,134	4.2582	0.8526	-2.66
-37.0	1,457	0.138	4.2824	0.8477	-2.86
-32.1	1.793	0.130	4.3091	0.8424	-3.11
-28.1	2.075	0.125	4.3314	0.8381	-3.34
-24.2	2,297	0.105	4.3499	0.8345	-3,68
-29.0	1,990	0.140	4,3238	0.8396	-3.38
-25.2	2.273	0.133	4,3463	0.8352	-3.56
-22.1	2,483	0,122	4.3634	0.8319	-3,76
-18.1	2.758	0.115	4.3853	0.8277	-4.06
-14.2	3,044	0.111	4.4078	0,8234	-4,34
-10.2	3,350	0.100	4,4322	0.8188	-4.60
- 6.2	3.670	0,109	4.4567	0.8143	-4.92
- 2.2	4,006	0,113	4.4826	0.8095	-5,18
1.7	4.347	0.114	4.5091	0,8047	-5,46
5.7	4.686	0,123	4.5350	0.8000	-5.81
10.1	5.078	0.137	4.5646	0,7948	-6.21

3.12

TABLEAU 3.12:

variations de la hauteur h de solution au dessus du trait de repère, de la hauteur  $\delta h$  du ménisque, du volume V de solution, de la masse spécifique  $\rho$ , et de la variation de volume  $\Delta V$  en fonction de la température. tableau 3.3 :  $x_2 = 0.00554$ tableau 3.4 :  $x_2^2 = 0.00589$ tableau 3.5 :  $x_2^2 = 0.01525$ tableau 3.6 :  $x_2^2 = 0.0234$ tableau 3.7 :  $x_2^2 = 0.0364$ tableau 3.8 :  $x_2 = 0.0498$ tableau 3.9 :  $x_2^2 = 0.0693$ tableau 3.10:  $x_2^2 = 0.0916$ tableau 3.11:  $x_2^2 = 0.1169$ tableau 3.12:  $x_2^2 = 0.1591$ (  $\Delta V$  est exprimé en cm<sup>3</sup> par mole de soufre)



Les variations de la masse spécifique des solutions sont représentées, en fonction de la température et en fonction de la concentration sur les figures 3.4 et 3.5. On observe évidemment qu'à concentration constante la masse spécifique diminue lorsque la température augmente. A température constante, la masse spécifique augmente avec la concentration.

On s'aperçoit sur la courbe présentant les variations de la masse spécifique  $\rho$  en fonction de la fraction molaire  $x_2$ , que dans la gamme des concentrations étudiées ( $x_2 \simeq 0.15$ )  $\rho$  varie linéairement avec  $x_2$ avec une pente égale à 1. Ceci permet de représenter la masse spécifique des solutions, à mieux que 0.005 g cm<sup>-3</sup> près, par la relation empirique :

 $\rho(T) = \rho(T) + x_2$   $\rho(T) = \rho(T) + x_2$  $\rho(T) =$ 

3.3. Etude de la variation de volume AV résultant de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide

Les variations de volume  $\Delta V$  résultant de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide sont obtenues par la méthode indiquée dans le paragraphe 2.4. Les valeurs obtenues pour les différentes concentrations étudiées sont portées sur les tableaux 3.3 à 3.12. On remarque que les valeurs obtenues pour  $\Delta V$  sont toujours négatives. Cela signifie que lors de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide, il y a contraction de volume. Cette contraction de volume devient plus importante lorsque la température augmente à concentration constante ou lorsque la concentration diminue à température constante. Ces variations sont mises en évidence sur les courbes 3.6 et 3.7. Nous discuterons ces variations dans le paragraphe suivant

#### 4. DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons vu, dans le premier chapitre, par des études spectroscopiques relatives aux solutions diluées, que nous pouvions avoir deux types de solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Les solutions non transformées font intervenir l'équilibre entre  $S_7 N^-$  et  $S_4 N^-$ . Dans les solutions transformées, il y a équilibre entre  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^-$ . Dans chaque cas, les espèces font intervenir un nombre d'atomes de soufre inférieur à huit,



<u>FIGURE 3.4</u>: Variations de la masse spécifique des solutions soufre-ammoniac en fonction de la température.  $a:x_2=0.1591$   $b:x_2=0.1169$   $c:x_2=0.0916$  $d:x_2=0.0693$   $e:x_2=0.0498$   $f:x_2=0.0364$  $g:x_2=0.0234$   $h:x_2=0.01525$   $i:x_2=0.00589$  $j:x_2=0.00554$ 

96



FIGURE 3.5: Variations de la masse spécifique des solutions soufre-ammoniac en fonction de la concentration.









FIGURE 3.7: Evolution de la variation de volume avec la concentration en soufre à -20°C.

le soufre étant à l'état naturel sous forme de cycle S<sub>8</sub>. On peut penser que la contraction de volume, résultant de la mise en solution, est due à cette diminution du nombre d'atomes de soufre dans les espèces, car il est bien établi <sup>(3)</sup> que la liaison S-S est d'autant plus courte que les chaînes ou les cycles  $S_n$  sont plus courts. A faible concentration, la dissociation favorisera les espèces  $S_4 \ N$  ou  $S_3$ , ce qui, dans le cadre de l'hypothèse qui vient d'être formulée, conduira à une contraction plus importante. La concentration de ces espèces  $(S_4 N^{-} \text{ ou } S_{\overline{3}})$  augmentera avec la température et la contraction de volume augmentera également avec la température. Les résultats expérimentaux obtenus pour  $\Delta V$  correspondent bien à ces variations. L'interprétation qualitative de AV est donc satisfaisante. Il faut rappeler que les mesures de masse spécifique ont été effectuées sur des solutions de concentration supérieure à celles étudiées par spectroscopie. La solution la plus concentrée étudiée par spectroscopie Raman a une fraction molaire égale à 0.02. Elle a un spectre Raman caractéristique des solutions diluées non transformées. Cette fraction molaire de 0.02 correspond aux solutions les plus diluées étudiées dans ce chapitre. L'interprétation qualitative des variations de  $\Delta V$  pouvant s'effectuer à partir des équilibres établis pour les solutions diluées, on peut supposer que les solutions concentrées contiennent les mêmes espèces que les solutions diluées. D'autres travaux seront nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Il faut rappeler que les calculs de  $\Delta V$  ont été effectués en prenant la masse spécifique  $\rho_{\rm S}$  du soufre égale à 2.04 g cm<sup>-3</sup>, et indépendante de la température. Si les variations de  $\rho_{\rm S}$  en fonction de la température étaient connues, on serait amené à utiliser aux basses températures des valeurs supérieures à celle qui est utilisée à la température ambiante, ce qui donnerait à  $\Delta V$  une valeur algébrique plus élevée. Il est toutefois facile de vérifier que des valeurs de  $\rho_{\rm S}$  assez différentes de 2.04 g cm<sup>-3</sup> n'entrainent que d'assez faibles variations de  $\Delta V$ . La contribution du terme dû au soufre à la valeur de  $\Delta V$  est égale à  $-M_{\rm S}/\rho_{\rm S}$  où  $M_{\rm S}$  est égale à la masse atomique du soufre. On calcule immédiatement que les valeurs de  $\Delta V$  calculées avec 2.04 g cm<sup>-3</sup> et avec 2.10 g cm<sup>-3</sup> diffèrent de 0.45 cm<sup>3</sup> par mole. Par conséquent, les incertitudes vraisemblables de  $\rho_{\rm S}$  ne peuvent pas remettre en cause les résultats obtenus pour  $\Delta V$ . Nous avons vu que la masse spécifique des solutions était bien décrite par la relation empirique :

$$\rho = \rho NH_{3} + X_{2}$$

On peut chercher à rendre apparente la différence entre cette expression et la masse spécifique des solutions idéales correspondantes. Soit :

 $x_1$  et  $x_2$  les fractions molaires du solvant et du soluté respectivement

 $V_{\rm M}$  le volume molaire du mélange

M la masse molaire du mélange

 $V_1$  et  $V_2$  les volumes molaires de l'ammoniac et du soufre respectivement

 $\overline{V_1}$  et  $\overline{V_2}$  les volumes partiels molaires de l'ammoniac et du soufre respectivement

a = 17.031 la masse molaire de l'ammoniac; b = 32.064 la masse atomique du soufre.

Nous avons les expressions :

$$M = V_M \rho = a x_1 + b x_2$$

$$V_{M} = \overline{V}_{1} \times_{1} + \overline{V}_{2} \times_{2}$$

Si les solutions étaient idéales, on aurait :

$$V_{M} = V_{1} x_{1} + V_{2} x_{2} = \frac{a}{\rho_{NH_{3}}} x_{1} + \frac{b}{\rho_{S}} x_{2} = \frac{a}{\rho_{NH_{3}}} + \left(\frac{b}{\rho_{S}} - \frac{a}{\rho_{NH_{3}}}\right) x_{2}$$

L'expression de la masse spécifique des solutions idéales serait donc :

$$\rho = \frac{M}{V_{M}} = \frac{\frac{ax_{1} + bx_{2}}{\frac{a}{\rho_{NH_{3}}} + \left(\frac{b}{\rho_{S}} - \frac{a}{\rho_{NH_{3}}}\right)x_{2}}$$

Cette expression peut se transformer pour se mettre sous la forme:

$$\rho = \frac{a + (b - a) x_2}{\frac{a}{\rho_{NH_3}} \left[ \frac{1}{\rho_{NH_3}} + \left( \frac{\rho_{NH_3}}{\rho_{S}} - 1 \right) x_2 \right]}{\frac{1}{\rho_{NH_3}} \left[ \frac{1}{\rho_{S}} + \left( \frac{\rho_{NH_3}}{\rho_{S}} - 1 \right) x_2 \right]} = \frac{1 + \left( \frac{\rho_{NH_3}}{\rho_{S}} - 1 \right) x_2}{1 + \left( \frac{\rho_{NH_3}}{\rho_{S}} - 1 \right) x_2}$$
Il est clair que le dénominateur a une valeur proche de  $(1 - 0.35 x_2)$ ; sa valeur la plus élevée pour la solution la plus concentrée étudiée  $(x_2 = 0.17)$  est donc égale à (1 - 0.06). On effectue donc un développement limité au premier ordre du dénominateur, et la masse spécifique de la solution idéale a donc l'expression

$$\rho \simeq \left[ \rho_{\text{NH}_{3}} + \rho_{\text{NH}_{3}} \frac{b - a}{a} + x_{2} \right] \left[ 1 - \left( \frac{\rho_{\text{NH}_{3}}}{\rho_{\text{S}}} \frac{b}{a} - 1 \right) x_{2} + 0(x_{2}^{2}) \right]$$

c'est-à-dire:

$$\rho \simeq \rho_{\rm NH_3} + \rho_{\rm NH_3} \frac{b}{a} \left(1 - \frac{\rho_{\rm NH}}{\rho_{\rm S}}\right) x_2 + O(x_2^2)$$

Pour T = -50°C,  $\rho_{NH_3} = 0.7$  et  $\rho_S = 2.04$ , on a :  $\rho = \rho_{NH_3} + 0.86 \times 2$ alors que la loi empirique qui décrit les résultats expérimentaux est  $\rho = \rho_{NH_3} + \chi_2$ . La masse spécifique des solutions augmente donc avec la concentration plus rapidement que pour le mélange idéal correspondant. La loi empirique qui décrit la masse spécifique des solutions peut aussi être utilisée pour déterminer analytiquement les volumes molaires  $\overline{V_1}$  et  $\overline{V_2}$ . On a, par définition :

$$V_{M}(x_{2}) = \frac{M}{\rho} = \frac{a x_{1} + b x_{2}}{\rho NH_{3} + x_{2}} = \overline{V}_{1} x_{1} + \overline{V}_{2} x_{2}$$

La dérivée de cette expression par rapport à x<sub>2</sub> s'écrit :

$$\frac{dV_{M}}{dx_{2}} = \overline{V}_{2} - \overline{V}_{1} = \frac{(b - a)\rho_{NH_{3}} - a}{(\rho_{NH_{3}} + x_{2})^{2}}$$

Ces deux relations constituent donc un système de 2 équations à 2 inconnues  $\overline{V_1}$  et  $\overline{V_2}$ , facile à résoudre. On obtient :

$$\overline{V}_{1}(x_{2}) = \frac{(b-a)x_{2}^{2} + 2ax_{2} + a\rho_{NH_{3}}}{(\rho_{NH_{3}} + x_{2})^{2}}$$
$$\overline{V}_{2}(x_{2}) = \frac{(b-a)x_{2}^{2} + 2ax_{2} + b\rho_{NH_{3}} - a}{(\rho_{NH_{3}} + x_{2})^{2}}$$

A partir de la masse spécifique  $\rho$  des solutions, on peut donc déterminer facilement  $V_M$ ,  $\overline{V_1}$  et  $\overline{V_2}$ :

$$V_{M}(x_{2}) = \frac{a + (b - a) x_{2}}{p}$$

$$\overline{V_{1}}(x_{2}) = \frac{(b - a) x_{2}^{2} + a x_{2} + a p}{p^{2}}$$

$$\overline{V_{2}}(x_{2}) = \frac{(b - a) x_{2}^{2} + 2 a x_{2} + b p_{NH_{3}} - a}{p^{2}}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.13 et sur les figures 3.8 et 3.9. Il apparaît clairement, sur ces figures, que le volume partiel molaire du soufre diminue fortement quand la concentration diminue, ce qui explique les variations de  $\Delta V$  avec la concentration (figure 3.7). Ceci montre également que la contraction de volume qui a lieu lors de la mise en solution du soufre dans l'ammoniac peut être attribuée au soufre comme nous l'avons montré qualitativement dans les paragraphes précédents.

### 5. CONCLUSION

Nous avons mesuré la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide en fonction de la température et de la concentration, pour des solutions de fraction molaire comprise entre 0.005 et 0.16. Les variations de la masse spécifique peuvent être décrites simplement par la relation empirique :

$$p(T) = p_{NH_3}(T) + x_2$$

où  $\rho(T)$  et  $\rho_{NH_3}$  (T) sont exprimées en g cm<sup>-3</sup>. Contrairement aux solutions d'alcalin dans l'ammoniac liquide, on observe une contraction de volume résultant de la mise en solution. Cette contraction augmente quand la température augmente ou quand la concentration diminue.

	T = +20"	e PNIL	≂ 0.4109 g.em <sup>-3</sup>	<sup>1</sup> V <sub>1</sub> ≈ 27.	91 cm <sup>J</sup> mote <sup>-1</sup>
	×2	V <sub>H</sub>	V1	¥2	4
	0.01	27.70	27.90	7.48	0.620
	0.02	27.50	27.89	8.12	0.630
	0.03	27.30	27.88	8.71	0.640
	0.04	27.12	27.86	9.28	0.650
، سے	0.05	26.93	27.83	9.81	0.660
A	0.06	26.76	27.80	10.32	0.670
12	0.07	26.58	27.77	10.79	0.680
	0.08	26.42	27.73	11.24	0.690
ic i	0.09	26.25	27.70	11.67	0.700
υ	0,10	26.10	27.65	12.08	0.710
	0.11	25.94	27.61	12.46	0.720
l.	0.12	25.79	27.56	12.83	0.730
	0.13	25.65	27.51	13.17	0.740
e <	0.14	25.51	27.46	13.50	0.750
t ar	0.15	25.37	27.41	13.81	0.760
a	0.16	25.23	27.35	14.11	0.770
/e lt	0.17	25.10	27.30	14.39	0.780
C io	0.18	24.98	27.24	14.66	0.790
ns 1a	0.19	24.85	27.18	14.91	0.800
at 0	0.20	24.73	27.12	15.16	0.810
tes	t = 0°C	"NH <sub>1</sub> "	= 0.6386 g cm <sup>-3</sup>	V <sub>1</sub> = 26.0	67 cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
ě, < o	*2	V <sub>H</sub>	₹,	v <sub>2</sub>	ρ
at	0.01	26.49	26.67	9.00	0.649
UT Me	0.02	26.32	26.66	9.53	0.659
ess	0.03	26.15	26.65	10.02	0.669
• <b>3</b>	0.04	25.98	26.63	10.49	0.679
01	0.05	25.83	26.61	10.94	0.689
a.	0.06	25.67	26.58	11.36	0.699
r	0.07	25.52	25.56	11.76	0.709
S	0.08	25.37	26.53	12,13	0.719
۵	0.09	25.23	26.49	12.49	0.729
< Comparison of the second sec	0.10	25.09	26.46	12.83	0.739
ö	0.11	24.96	26.42	13.16	0.749
цц.	0.12	24.83	26.38	13.46	0.759
ىم	0.13	24.70	26.34	13.76	0.769
ç	0.14	24.58	26.29	14.03	0.779
2	0.15	24.46	26.25	14.30	0.789
ce	0.16	24.34	26.20	14.55	0.799
nt l	0.17	24.22	26.16	14.79	0.809
H	0.18	24.11	26.11	15.02	0.819
ation					

	I = -20°C	Pilli = 0.6	650 g cm <sup>−3</sup> V	1 = 25.61 cm <sup>3</sup>	mole <sup>-1</sup> V <sub>2</sub> =	15.72 cm <sup>3</sup> male <sup>-1</sup>
	×2	v <sub>H</sub>	, v	⊽ <sub>2</sub>	٩	
	0.01	25.45	25.61	10.17	0.675	
	0.02	25.30	25.60	10.61	0.685	
	0.03	25.15	25.59	11.03	0.695	
	0.04	25.01	25.58	11.42	0.705	
	0.05	24.87	25.56	11.80	0.715	
	0.06	24.74	25.54	12.16	0.725	
	0.07	24.60	25.51	12.49	0.735	
	0.08	24.47	25.49	12.82	0.745	
	0.09	24.35	25.46	13.12	0.755	
	0.10	24.23	25.43	13.41	0.765	
	0.11	24.11	25.40	13.69	0.775	
	0.12	23.99	25.36	13.95	0.785	
	0.13	23.88	25.33	14.20	0.795	
	0.14	23.77	25.29	14.44	0.805	
	0.15	23.66	25.25	14.66	0.815	
	0.16	23.56	25.21	14.88	0.825	
	0.17	23.46	25.17	15.08	0.835	
	0.18	23.36	25.13	15.28	0.845	
	T = -40°C	PNH = 0.6	i900 g cm <sup>−3</sup> V	1 = 24.68 cm <sup>3</sup>	mole <sup>-1</sup> $V_2 =$	15.72 cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
i	×2	V <sub>H</sub>	٧ <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	ρ	
	0.01	24.55	24.68	11.09	0.700	
	0.02	24.41	24.68	11.47	0.710	
	0.03	24.28	24.67	11.82	0.720	
	0.04	24.15	24.65	12.16	0.730	
	0.05	24.03	24.64	12.46	0.740	
	0.06	23.91	24.62	12.78	0.750	
	0.07	23.79	24.60	13.07	0.760	
	0.08	23.68	24.58	13.35	0.770	
	0.09	23.57	24.56	13.61	0.780	
	0.10	23.46	24.53	13.86	0.790	
	0.11	23.36	24.50	14.10	0.800	
	0.12	23.25	24.47	14.32	0.810	
	0.13	23.15	24.44	14.54	0.820	
	0.14	23.06	24.41	14.74	0.830	

22.96

22.87

22.78 .

22.69

0.15

0.16

0.17

0.18

24.38

24.34

24.31

23.27

14.94

15.12

15.30

15.47

0.840

0.850

0.860

0.870

.

V2 - 15.72 cm<sup>3</sup> mote<sup>-1</sup>

.

,

 $V_2 = 15.72 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ 

TABLEAU 3.13: Variations et avec la température.



FIGURE 3.8: Variations des volumes molaires avec la concentration.  $V_1$ :volume molaire de l'ammoniac pur  $V_2$ :volume molaire du soufre pur  $\overline{V}_1$ :volume partiel molaire de l'ammoniac  $\overline{V}_2^{}\!:\!volume$  partiel molaire du soufre  $V_{\rm m}$ :volume molaire de la solution

911 Liti





Ces variations s'interprètent qualitativement bien avec le fait que la liaison S - S est d'autant plus courte que la chaîne ou le cycle  $S_n^{(4)}$ dans lequel elle intervient est plus court. Les variations de  $\Delta V$  correspondent alors bien avec les résultats présentés dans le chapitre I, pour les espèces présentes dans les solutions. Ceci conduit à penser que les solutions concentrées contiennent les mêmes espèces que les solutions diluées, ce qu'il faudra vérifier par d'autres travaux.

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- Handbook of chemistry and physics C R C Press, 59 <sup>th</sup> Edition
- JANDER G., SPANDAU H., ADDISON C.C.
   Anorganische und allgemeine Chemie in flussigem Ammoniak Interscience Publishers - 1966
- 3. PASCAL P.

Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome XIII Masson Editeur - 1960

MEYER B. Elemental Sulfur Interscience Publishers - 1965

MEYER B. Sulfur, energy and environment Elsevier - 1977

4. MEYER B. , Chemical Reviews , <u>3</u> ,367-388,1976.

### CHAPITRE IV

#### ETUDE DES GENERATEURS ALCALIN - SOUFRE

### EN MILIEU AMMONIAC

1. INTRODUCTION

2. PRINCIPE DU GENERATEUR

3. ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIELLES DES GENERATEURS ALCALIN - SOUFRE EN MILIEU AMMONIAC

4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 5.1. Cellules en Pyrex : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>
- 5.2. Cellules en polyéthylène : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>
- 5.3. Cellules en polyéthylène : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> ∥ S-NH<sub>3</sub> Courbes de Tafel
- 5.4. Cellules en polyéthylène : Générateurs Li-NH<sub>3</sub> ∦ S-NH<sub>3</sub>

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

### 1. INTRODUCTION

Depuis des années,on cherche à mettre au point,dans les laboratoires,des systèmes susceptibles d'apporter des solutions à l'utilisation, la plus rationnelle possible, de nos ressources énergétiques. Différents systèmes de stockage chimique de l'énergie ont été conçus ( piles primaires et accumulateurs secondaires ) pour répondre aux divers besoins que posent en particulier le stockage de l'énergie électrique, qu'elle soit d'origine thermique, hydraulique ou photovoltaïque. Ces systèmes doivent couvrir une grande gamme d'énergie ( du milliwatt-heure au mégawatt-heure ) et de puissance ( du mégawatt à la fraction de milliwatt ).

Les piles et les accumulateurs classiques ne peuvent pas toujours satisfaire les performances exigées par les applications, bien souvent à cause de leur poids, de leur encombrement et de leur rendement médiocre.Il est donc nécessaire de trouver d'autres systèmes, c'est-à-dire développer des électrodes et des électrolytes nouveaux.L'évolution des recherches est très lente et il ne faut en général pas moins de dix ans pour qu'un système nouveau puisse voir s'ouvrir des débouchés industriels éventuels.

Depuis dix ans, de grands projets sont en cours aux Etats Unis, au Royaume Uni, en France, en Allemagne et au Japon pour développer le générateur sodium-soufre.L'élément principal de ce générateur est l'électrolyte solide : l'alumine  $\beta$  (Na<sub>2</sub>0, 11 Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>).Sa conductivité ionique est élevée à 300 - 350°C <sup>(1)</sup> et l'absence de conductivité électronique évite une décharge des générateurs par court-circuit interne. Les matériaux actifs, le sodium et le soufre, sont liquides à la température de fonctionnement (300 - 350°C) et l'électrolyte solide sert de séparateur.Les problèmes d'interfaces ( électrode-électrolyte ) qui limitent bien souvent les densités de courant sont ainsi simplifiés puisque les électrodes sont liquides.

Les réactions sont:

à l'électrode négative	Na	<b>===</b> Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
à l'électrode positive	nS + 2 e	$\rightleftharpoons$ s <sub>n</sub> <sup>2-</sup>
soit globalement	2 Na + nS	

Les générateurs sodium-soufre sont généralement constitués d'un tube central en alumine  $\beta$  contenant le sodium liquide (figure 4.1) Ce tube est entouré d'une couche de feutre de graphite chargé en soufre liquide ou en polysulfures.Le container,qui est métallique,agit également comme collecteur de courant.La corrosion du collecteur de courant de l'électrode positive est un problème sérieux spécialement pour les générateurs utilisés dans les véhicules.Les chercheurs anglais ont développé le générateur sodium-soufre en adoptant une configuration différente, dans laquelle le soufre est contenu dans le tube en alumine  $\beta$ le sodium étant à l'extérieur <sup>(2)</sup>.Cette configuration améliore la durée de vie mais réduit les performances du générateur.

Le mécanisme de réaction à l'électrode de soufre est assez complexe <sup>(3)</sup>.On est obligé d'y ajouter un matériau conducteur (feutre de graphite) car le soufre liquide déposé en charge sur l'alumine ß est isolant ( $\sigma = 79 \ 10^{-12} \ \alpha^{-1} \ cm^{-1}$  à 360°C) <sup>(4)</sup>.Le polysulfure de sodium formé au début de la décharge (Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) n'est pas soluble dans le soufre, ainsi l'électrode de soufre se compose de deux phases durant 60% de la décharge.Passé ce stade de décharge,il n'y a plus qu'une phase liquide (figure 4.2) .Pour rester en phase liquide sur une profondeur maximale,il est nécessaire d'opérer au dessus de 285°C.Pour ces raisons, le générateur sodium-soufre fonctionne entre 300 et 350°C.

Les principales questions techniques posées par ce générateur sont:

-la durée de vie de l'alumine  $\beta$  (problème majeur actuel)

- -la corrosion des collecteurs de courant(les solutions sont bien avancées)
- -la sécurité de tels générateurs

111

-la température élevée nécessaire pour le bon fonctionnement du générateur

Parallèlement, s'est développé le générateur lithium-soufre puis les générateurs LiAl-FeS<sub>2</sub><sup>(2)</sup> (figure 4.3).Dans ce dernier cas,l'électrolyte est l'eutectique LiCl-KCl dont le point de fusion est de 352°C.Ce générateur fonctionne au dessus de 400°C.Les réactions sont:

à l'électrode négative Li  $\longrightarrow$  Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> à l'électrode positive 4 Li<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup> + FeS<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  2Li<sub>2</sub>S + Fe soit globalement 4 Li + FeS<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  2Li<sub>2</sub>S + Fe Le générateur pose un certain nombre de problèmes que nous ne développerons pas ici.Les performances de ces générateurs <sup>(1)</sup> sont portées dans le tableau 4.1.



Le générateur sodium  $^{\prime}$  /  $_{\beta}$  Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> / soufre (4)



FIGURE 4.2 : Le diagramme de phase sodium - soufre d'après référence 1











	f.e.m. (V)	(*)	T (°C)	capacit (Ah	é spécifique /kg)
High-temperature batteries					
Li-LiCl-KCl-FeS2	2.1, 1.6	1342	400-450		
Li–LiCl-KCl-FeS	1.6	842	400-450	_	
Li-Al-LiCl-KCl-FeS2	1.8, 1.3	650	400-450	80-100	140-160
Li-AHLiCl-KCHFeS	1.3	447	400-450		
L'4Si-LiCl-KCl-FeS2	2.05-1.26	944	400-450		
Li4Si-LiCl-KCl-FeS	1.55-1.26	637	400450		
$Na-\beta-Al_2O_3-S$	2.08-1.75	763	300-400	8090	100
$Na-\beta-Al_2O_3-S$	2.08-1.75	521	300-400		_
$Na-\beta-Al_2O_3-Na_2S_{5,2}$	2.08-1.75	308	300-400	_	_
Na-B-Al2O3-NaAICl4-M2Cl	2.7-3:2	792-1034	210		_
Li-Al-LiCl-KCl-C-TeCl	N.A.	N.A.	400		
Li-LiCl-KCl-LiF-Cl <sub>2</sub>	3.6	2275	450	150	200
Li-AI-LiCl-KCl-C-TeCl <sub>4</sub> Li-LiCl-KCl-LiF-Cl <sub>2</sub>	N.A. 3.6	N.A. 2275	400 450	150	200

(\*)capacité spécifique théorique (Ah/kg)



<u>TABLEAU 4.1</u> : Performances des générateurs Na/S et Li/S et variation de la f.e.m. du générateur Na/S en fonction de la composition de l'électrode positive.

Depuis peu, des générateurs dérivés du sodium - soufre, et fonctionnant à plus basse température (100 - 150°C), sont apparus <sup>(5)</sup> (6). A ces températures le sodium est encore liquide. Le séparateur demeure l'alumine  $\beta$  mais le soufre ou les polysulfures de sodium sont en solution dans des solvants organiques inertes vis à vis de ces espèces et stables à ces températures.

Notre but était, en commençant cette étude, de réaliser un générateur également dérivé du système sodium - soufre, mais fonctionnant à la température ambiante et même en dessous. Ce générateur est composé d'électrodes liquides qui sont une solution d'alcalin dans l'ammoniac liquide <sup>(7)</sup> et une solution de soufre dans l'ammoniac liquide. Le séparateur, ne pouvant plus être l'alumine  $\beta$  qui ne conduit pratiquement plus les ions à ces températures, a été remplacé par une membrane cationique. Au cours de cette étude qui sera décrite en détail dans ce chapitre, nous avons montré la faisabilité d'un tel générateur ce qui nous a permis de déposer un brevet d'invention <sup>(8)</sup>.

L'idée d'une électrode liquide contenant un métal alcalin dans une amine avait été soumise à MM. G. Lepoutre et J.P. Lelieur, en 1978, par les laboratoires de Marcoussis (C<sup>ie</sup>générale d'électricité). MM. Lepoutre et Lelieur ont proposé en 1979 d'étendre le projet à une autre électrode liquide contenant une solution de soufre et à travailler, pour l'ensemble, dans l'ammoniac liquide. Le projet a été développé en collaboration constante entre notre laboratoire et la division électrochimie des laboratoires de Marcoussis et avec une aide financière de ceux-ci.

### 2. PRINCIPE DU GENERATEUR

5

Notre objectif est de réaliser un générateur dont les deux électrodes sont constituées par des solutions faisant intervenir l'ammoniac liquide, ces solutions étant séparées par une membrane cationique. Au début de cette étude, nous pensions que la membrane cationique serait détruite ou endommagée par le contact avec les solutions d'alcalin dans l'ammoniac liquide, puisqu'il est bien connu que ces solutions sont extrêmement réductrices <sup>(7)</sup>. Pour protéger la membrane, les premiers essais ont été effectués en réalisant, dans le compartiment négatif (l'anode), une séparation de phases liquide - liquide. On utilise pour cela une propriété du diagramme des phases <sup>(9)</sup> du système ternaire K-KI-NH<sub>3</sub> qui, dans une certaine gamme de température et de concentration (cf annexe expérimentale), présente une séparation de phases liquide - liquide entre une solution presque saturée en potassium ( $x_2 = 0.15$ ) qui est moins dense ( $\rho = 0.63$  g cm<sup>-3</sup>) et qui surnage et une solution saturée en KI, plus dense ( $x_2 = 0.1585$ ;  $\rho = 1.456$  g cm<sup>-3</sup> à -35°C). La teneur en potassium de cette phase saline est très faible ( $x_2 \simeq 3.10^{-3}$ ). Cette phase riche en KI est au contact de la membrane, et assure donc sa protection contre la solution réductrice. Pour les premiers essais, la configuration adoptée pour le générateur est indiquée schématiquement sur la figure 4.4, le compartiment positif étant constitué par une solution concentrée de soufre dans l'ammoniac liquide. Deux électrodes, en tungstène par exemple, assurent la collection du courant dans chaque compartiment.

Il est évident que l'utilisation du système ternaire K-KI-NH<sub>3</sub> pour former le compartiment négatif comporte certains inconvénients. L'utilisation du potassium est moins intéressante que celle du lithium car elle conduit à des capacités spécifiques moins élevées pour le générateur. Nous avons recherché pour les systèmes Li-Li X-NH<sub>3</sub>, où Li X est un sel de lithium, une séparation de phases semblable à celle qui est observée dans K-KI-NH<sub>3</sub>. Nous avons trouvé que cette démixtion existe <sup>(10)</sup> dans le système Li-Li SCN-NH<sub>3</sub>, mais que ce système n'est pas stable. La séparation de phases entre une solution riche en lithium, et une solution riche en thiocyanate de lithium évolue, en quelques jours, même à basse température, pour donner du cyanure de lithium et du sulfure de lithium. La formation de Li CN et Li<sub>2</sub>S a été mise en évidence par spectroscopie Raman <sup>(11)</sup>. Les recherches de démixtion sur les autres systèmes Li-Li X - NH<sub>3</sub> ont été négatives.

Pendant le développement de ce travail, il nous a semblé que les membranes à support polyéthylène ne paraissaient pas être attaquées par les solutions d'alcalin dans l'ammoniac. Cette impression s'est confirmée en laissant séjourner une membrane à support polyéthylène dans une solution concentrée d'alcalin dans l'ammoniac liquide. Nous avons alors entrepris de réaliser le générateur envisagé en constituant le compartiment négatif avec seulement une solution saturée de lithium dans l'ammoniac.





- 1 : solution de potassium dans l'ammoniac
- 2 : solution de soufre dans l'ammoniac
- 3 : solution d'iodure de potassium dans l'ammoniac
- 4 : membrane cationique
- 5 et 6 : collecteur de courant en tungstène

117

Mentionnons ici qu'une solution saturée de lithium dans l'ammoniac liquide a une concentration <sup>(12)</sup> qui correspond à un rapport molaire  $[NH_3]$  = 4, c'est à dire à une fraction molaire  $x_2 \simeq 0.20$ . Cette concentration est pratiquement indépendante de la température. Cette concentration est très voisine de la concentration eutectique, et la solution saturée <sup>(12)</sup> lithium - ammoniac est liquide pour des températures supérieures à -185°C. Signalons aussi que la solution saturée lithium ammoniac est peu dense, puisqu'elle a une masse spécifique égale à 0.52 g cm<sup>-3</sup> à la température ambiante <sup>(13)</sup>. Rappelons enfin qu'un composé existe entre le lithium et l'ammoniac, Li  $(NH_3)_4$ , mais pour des températures inférieures à la température eutectique, et il faut mentionner que le diagramme de phases du système Li - NH<sub>3</sub> n'est pas définitivement clarifié dans la région voisine de l'eutectique <sup>(14)</sup>.

Nous verrons dans la section suivante, consacrée à la réalisation des générateurs, que des difficultés pratiques ont été rencontrées lors que le compartiment négatif est constitué seulement par la solution saturée Li - NH<sub>3</sub>, ces difficultés étant relatives à l'obtention de l'étanchéité entre les compartiments.

Pour les réactions mises en jeu dans ce générateur, le compartiment négatif étant constitué par le système K-KI-NH<sub>3</sub> ou par la solution saturée Li - NH<sub>3</sub>, nous avons, à l'anode, si A est le métal alcalin en solution :

$$A = A^{+} + e^{-}$$

Le cation A<sup>+</sup> traverse la membrane cationique, et forme un polysulfure dans le compartiment cathodique :

$$n S + 2 e^{-} + 2 A^{+} \xrightarrow{} A_{2} S_{n} \xrightarrow{} 2 A^{+} + S_{n}^{2}$$

La réaction globale s'écrit alors :

$$n S + 2 A \rightleftharpoons A_2 S_n \rightleftharpoons 2 A^+ + S_n^2$$

Ces réactions sont réversibles et ce générateur est potentiellement rechargeable. Nous verrons dans la section relative aux résultats expérimentaux que sa tension en circuit ouvert est de l'ordre de 2.4 Volts.

# 3. ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIELLES DES GENERATEURS

### ALCALIN - SOUFRE EN MILIEU AMMONIAC

Connaissant la composition des solutions utilisées pour la réalisation des générateurs, et les réactions mises en jeu, nous pouvons estimer leur capacité et leur énergie massique, et les comparer à d'autres générateurs. La solution saturée de lithium constituant l'électrode négative a un rapport molaire  $[NH_3] / [Li] = 4$ , soit une masse molaire de 75.06 (4 x 17.03 + 6.94). Une mole de métal alcalin correspond à une capacité de 26.81 Ah, ce qui donne 357.18 Ah/kg pour une solution Li-NH, saturée. Les mêmes calculs peuvent être faits pour des solutions Li-NH3 ou K-NH, de concentration différente, puis pour l'électrode positive constituée par une solution de soufre dans l'ammoniac liquide. Tous ces calculs sont présentés dans les tableaux 42 et 43. Le tableau 4.2 présente en particulier le calcul de la capacité de l'électrode négative dans le cas où la solution est saturée, et dans le cas où le métal est en large excès  $[NH_3]_{=}$  = 1). Ce dernier cas est à envisager car il pourrait éventuellement convenir pour la réalisation de l'électrode négative. Le tableau 4.3 présente le calcul de la capacité de l'électrode positive, pour différentes concentrations en soufre et pour différents stades de décharge  $(S_{2}^{2}, S_{4}^{2}, \text{ etc..})$  de cette électrode. Il est en effet important d'envisager ces différents stades de décharge car nous ignorons encore, à l'heure actuelle, la profondeur de décharge à laquelle ce générateur pourra être amené.

Connaissant les capacités de chaque électrode pour différents cas, il nous est maintenant possible d'effectuer les estimations de capacité pour le générateur complet. Le principe qui gouverne ce calcul consiste à donner des capacités identiques à chaque électrode. Nous savons, par exemple, d'après le tableau 4.2, que l'électrode négative constituée par une solution Li-NH<sub>3</sub> saturée a une capacité de 357.18 Ah/kg , alors qu'une électrode positive, de composition  $[NH_3]/[S]$ égale à 2, a une capacité de 810.7 Ah/kg si elle peut être amenée à S<sup>2-</sup>. Le générateur complet aura une capacité de 357.18 Ah s'il est constitué par 1 kg de solution Li-NH<sub>3</sub> saturée, et par 0.44 kg de la solution de soufre mentionnée. Il aura donc une capacité de 357.18 Ah pour 1.44 kg de matières actives, c'est à dire une capacité spécifique sur matières actives de 247.9 Ah/kg.

Composition de	masse	capacité spécifique
la solution	molaire	(Ah / kg)
$\begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} Li \end{bmatrix} = 1 * \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} K \end{bmatrix} = 1 * \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} Li \end{bmatrix} = 4 * * \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} Li \end{bmatrix} = 4 * * \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / \begin{bmatrix} K \end{bmatrix} = 5 * * * \end{bmatrix}$	23.97 56.13 75.06 124.26	1118.3 477.6 357.1 215.7

TABLEAU 4.2 : Capacité spécifique de l'électrode négative

\* solution sursaturée - alcalin en large excès

\*\* solution saturée

Composition de la solution	capacité spéc de d	ifique suiva décharge	nt état	( Ah/kg )
	s <sub>6</sub> <sup>2</sup>	s <sub>4</sub> <sup>2</sup>	s <sub>2</sub> <sup>2</sup>	s <sup>2</sup>
[S]/[NH <sub>3</sub> ]= 1 M = 49.10	182.0	273.0	545.9	1091.9
[S]/[NH <sub>3</sub> ]= 2 M = 66.13	135.1	202.7	405.3	810.7
[S]/[NH <sub>3</sub> ]= 4 M = 100.19	89.2	133.8	267.5	535.1
[S]/[NH <sub>3</sub> ] = 6 M = 134.25	66.6	99.8	199.7	399.3

<u>TABLEAU 4.3</u> : Capacité spécifique de l'électrode positive en fonction de la composition et de l'état de décharge.

BN

Si nous supposons que le générateur est utilisé dans des conditions où sa f.e.m. est égale à 2 volts, on en déduit qu'il a alors une puissance de 495.8 Wh/kg. Ces calculs effectués pour différents cas sont portés sur le tableau 4.4.

Nous pouvons maintenant comparer notre système avec des générateurs existants ou en cours de développement. Les caractéristiques de ces générateurs sont portés dans le tableau 4.5. Nous avons pour calculer l'énergie spécifique réelle de nos générateurs utilisé un facteur d'application industrielle égal à 4. Les générateurs formés par une solution de lithium dans l'ammoniac liquide en présence d'un excès de lithium ( $[NH_3]$  / [Li] = 1) et par une solution sursaturée de soufre dans l'ammoniac liquide ( $[NH_3]$  / [S] = 1) apparaissent comme des générateurs présentant le plus haut intérêt pratique. Dans pratiquement tous les cas envisagés dans le tableau 4.5, l'énergie spécifique de nos générateurs est supérieure à 100 Wh/kg, ce qui les place parmi les meilleurs accumulateurs actuels, ceci montrant clairement que cette étude doit être faite et poursuivie.

#### 4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX

La principale difficulté est de réaliser une cellule contenant la membrane cationique qui sépare les compartiments de manière étanche. Cette cellule doit tenir le vide. Elle doit aussi tenir une pression de plusieurs atmosphères car le soufre ne se met assez rapidement en solution qu'en remontant à une température de 0°C pour laquelle la pression de vapeur est de l'ordre de 3 atm. Cette cellule doit également pouvoir supporter des températures assez basses au niveau de la membrane. La première solution retenue est la suivante : la membrane est immobilisée entre deux bouchons percés en caoutchouc siliconé dans une branche cylindrique d'une cellule réalisée entièrement en verre pyrex, et présentée sur la figure 4.5 . L'électrode négative de ce générateur est constituée de la séparation de phases existant dans le système K-KI-NH<sub>3</sub>, l'électrode positive est une solution de soufre dans l'ammoniac liquide. Nous commençons par introduire une masse connue de soufre dans le ballon 1A, et une masse connue d'iodure de potassium dans le ballon 1B (figure 4.5).

	s(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	62.9	58.4	50.9	91.6	78.0	82.5	68.2	169.4	128.1	140.8	103.7	294.2	188.5	217.5	140.1
IVE	s(NH <sub>3</sub> )4	82.6 71 v	75.2	63.1	119.5	97.3	104.5	82.6	215.9	152.9	171.5	119.4	361.9	214.2	252.3	153.7
DE L' ELECTRODE POSIT	s(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120.5	105.3	83.1	171.6	. 129.3	142.3	104.5	297.5	189.8	219.2	140.8	470.0	247.9	300.5	170.4
COMPOSITION	(EHN)S .	156.5	131.8	98.7	219.4	154.7	173.7	120.5	366.8	215.9	254.7	154.6	552.5	269.1	332.2	180.1
		(HN) []	LL(NH <sub>3</sub> )4 K(NH <sub>3</sub> )	K(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	L1 (NH <sub>3</sub> )	L1(NH <sub>3</sub> )4	K(NH <sub>3</sub> )	K(ħĦ <sub>3</sub> )5	(HN) FI	L1 (NH_).	K(NH-)	K(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	L1 (NH <sup>3</sup> )	L1 (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	K(NH <sub>3</sub> )	k(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
		ç	2 <sup>6</sup> -			-2-	4°				5 <sup>2-</sup>			~ <b>2</b> -	n	
									BGE	АНЭ	DE	. DE	TAT3			

pour différentes compositions d'électrodes et pour différents états de décharge. TABLEAU 4.4 : Capacité spécifique en Ah/kg des générateurs alcalin - soufre en milieu ammoniac

122

BUS

TABLEAU 4.5 : Comparaison des caractéristiques des générateurs alcalin - soufre en milieu ammoniac et des caractéristiques des générateurs existants ou en cours de développement BUS

système	f.e.m. en circuit ouvert (V)	énergle spécifique théorique (Wh / kg)	énergle spécifique réelle (Wh / kg)	température de fonctlonnement (°C)
Pb-H <sub>2</sub> S0 <sub>4</sub> -Pb0 <sub>2</sub>	2.1	175	00 à 10	-35 à 70
Fe-KOH-N100H	1.8	267	50	-40 è 04-
Zn-KOH-N100H	1.7	373	75	-40 à 65
Fe-KOH-alr	· 1.2	720	90	25 à 60
L1-L1C104-T152	2.2	064	120	0 à 70
LINI-LICI-KCI-FeS	1.3	<b>9</b> 2 <b>9</b>	50 à 90	400 à 450
LI <sub>A</sub> SI-LICI-KCI-FeS <sub>2</sub>	1.8 à 1.3	446	120	400 à 450
Na-A 1203-2	2	758	85 à 140	300 à 400
$L1(MH_3)//S(MH_3)$	. 2.4	1105	276	-80 à 50 ·
L1(NH3)//S(NH3)	p.2	508	147	-80 à 50
L1(NH3) + / S(NH3)	2.4	538	135	-80 à 50
L1(NH3)& /S(NH3)6	2.4	377	th6	-80 à 50
L1(NH3)4 / S(NH3)4	2.4	128	107	-80 à 50
	•			

3

Le potassium qui est contenu dans un tube est placé dans la branche latérale 4. La distillation du potassium vers le ballon 1B se fait sous vide secondaire. Après cette distillation, nous otons par scellement sous vide cette branche latérale 4. Après un pompage de quelques heures sous vide secondaire (10<sup>-5</sup> Torr) nous condensons l'ammoniac en quantité connue (cf annexe expérimentale) dans la cellule. Les robinets 7 et 8 étant ouverts, nous commençons par condenser l'ammoniac dans le ballon 1A. Le robinet 7 est ensuite fermé, ce qui permet d'introduire alors l'ammoniac dans le ballon 18. Les ballons étant gelés à la température de l'azote liquide, nous introduisons dans toute la cellule une pression de gaz neutre (Hélium) pour éviter la distillation entre les compartiments. Les robinets 7 et 8 sont alors bloqués pour pouvoir supporter une pression de plusieurs atmosphères; le robinet 7 en position ouverte et le robinet 8 en position fermée. Les ballons sont alors placés durant plusieurs jours à une température voisine de 0°C pour permettre au soufre de se mettre en solution. Les ballons et la branche dans laquelle est maintenue la membrane sont portés ensuite à une température comprise entre -30°C et -40°C. Nous pouvons alors basculer les solutions sur la membrane. Les électrodes 5 et 6 plongeant dans les liquides, le générateur est alors constitué.

Les cellules ainsi réalisées présentaient plusieurs insuffisances. L'étanchéité n'était pas réalisée de façon systématique entre les compartiments au niveau de la membrane cationique, en particulier lorsque la cellule subissait des variations de température assez importantes. Par ailleurs, la partie utile des membranes était très faible (0.07 cm<sup>2</sup>), et la position des électrodes collectrices de courant, par rapport à cette membrane, n'était pas satisfaisante. Ces cellules ne permettaient pas le passage d'un courant assez important pour pouvoir étudier la décharge profonde du générateur ainsi réalisé, puis sa recharge. Cependant lors de chaque essai, nous avons enregistré une force électromotrice en circuit ouvert comprise entre 2.25 et 2.35 volts à une température de l'ordre de -40°C. Ces observations, et d'autres résultats présentés dans la section suivante, nous ont encouragé à réaliser des cellules plus élaborées.





Nous avons donc entrepris la réalisation de cellules permettant d'utiliser des membranes de surface plus importante :  $3 \text{ cm}^2$  au lieu de 0.07 cm<sup>2</sup> et permettant d'obtenir l'étanchéité entre les compartiments, ces cellules devant être réutilisables. Il faut également tenir compte de ce que ces cellules doivent être utilisées à des températures de l'ordre de -50°C et que la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide est lente. Ceci nous a conduit à réaliser une cellule comprenant deux parties :

- une partie en verre pyrex dans laquelle s'effectuent comme précédemment la préparation et la mise en solution des constituants
- une partie en polyéthylène HD 1000 (figure 4.6) qui constitue véritablement le générateur. Elle contient les deux compartiments du générateur, séparés par la membrane cationique.

Après la préparation des solutions dans la partie pyrex, cellesci sont basculées dans les compartiments du générateur. Il s'est avéré que l'usage du polyéthylène convenait parfaitement et était pratique (tenue au froid, pas de corrosion, excellente stabilité des solutions en présence de ce matériau). Les joints utilisés dans ces cellules sont des joints toriques en silicone Z 600 fournis par la Société Impervia. Ces joints sont satisfaisants jusqu'à des températures de l'ordre de -50°C et ne peuvent pas être utilisés à des températures inférieures. Ils résistent bien aux solutions de soufre et aux solutions d'iodure de potassium dans l'ammoniac liquide, mais ils ne résistent pas aux solutions de métaux alcalins qui les détruisent très rapidement. Notons que des joints toriques en silicone existent dans une variété qui peut supporter des températures de l'ordre de -100°C. Les essais réalisés avec ce type de cellule nous ont permis d'y apporter quelques améliorations. Tout d'abord nous avons placé les collecteurs de courant dans la partie en polyéthylène (figure 4.7), face à la membrane et à proximité de celle-ci. Ceci permet d'améliorer les lignes de courant et d'augmenter la surface des collecteurs puisqu'au lieu d'utiliser des fils de tungstène de 1 mm de diamètre, nous avons pu utiliser des disques dorés de 16 mm de diamètre. La suppression des fils de tungstène de la partie en verre rend également celle-ci moins fragile. Nous voyons sur la figure 4.7 que la plupart des joints en silicone ont été remplacés par des joints en polyéthylène inat-. taquables par les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.



RUS .

FIGURE 4.6 : Coupe de la cellule en polyéthylène permettant de réaliser le générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub>



FIGURE 4.7: Coupe de la cellule en polyéthylène permettant de réaliser le générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> ou Li-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub>. Les deux électrodes côté S-NH<sub>3</sub> permettent l'obtention des coubes de Tafel.

BUS

On sait que le téflon est attaqué par les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide et, l'utilisation d'une membrane cationique à support téflon impose donc l'utilisation de la séparation de phases <sup>(9)</sup> du système K-KI-NH<sub>3</sub>, la membrane étant alors séparée de phase K-NH<sub>3</sub> par une solution KI-NH<sub>3</sub>. Sachant que le polyéthylène a un comportement satisfaisant en présence des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, nous avons placé des morceaux de membrane cationique à support polyéthylène dans ces solutions et il s'est avéré que ces membranes n'étaient pas, apparemment, attaquées par ces solutions très réductrices. C'est après ces expériences que nous avons réalisé dans les cellules décrites sur la figure 4.7 des générateurs constitués d'un côté d'une solution de soufre dans l'ammoniac liquide, et de l'autre côté d'une solution de lithium dans l'ammoniac liquide directement en contact avec la membrane cationique à support polyéthylène. Les résultats expérimentaux obtenus pour les différentes configurations du générateur vont maintenant être décrites dans la section suivante.

### 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous présentons dans cette section les résultats expérimentaux, dans l'ordre où ils ont été obtenus, pour les différents types de cellules présentées dans la section précédente.

# 5.1. Cellules en Pyrex : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>.

Lors des premiers essais, la cellule était entièrement réalisée en verre Pyrex et la membrane cationique, qui avait une surface de  $0.07 \text{ cm}^2$ , était maintenue entre deux bouchons perçés en caoutchouc siliconé (figure 4.5). La figure 4.8 montre les variations de la force électromotrice avec l'intensité du courant de charge et de décharge pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>; la membrane cationique étant, pour cet essai, greffée sur support téflon. Ces caractéristiques de charge et de décharge ont été réalisées à plusieurs températures. Nous pouvons constater sur cette figure 4.8, que pour de faibles surtensions  $\eta$ , c'est à dire pour de faibles courants de charge ou de décharge, la courbe a une allure exponentielle. Ensuite, pour des courants plus importants, la courbe devient linéaire.



FIGURE 4.8 :

Courbes I = f ( $\eta$ ) pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en Pyrex - membrane téflon 0.07 cm<sup>2</sup>) a = -2.5°C b = -18°C c = -26°C d = -32°C e = -39°C

(membrane Permion P1010)

Si les solutions sont bien agitées ou si les courants sont suffisamment faibles pour considérer que la concentration à la surface de l'électrode est égale à la concentration au coeur de la solution, nous pouvons écrire l'équation de Butler-Volmer <sup>(15)</sup>:

$$i = i_{o} \left( \exp \frac{-\alpha n F n}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha) n F n}{RT} \right)$$
(I)

avec:  $\alpha$  = coefficient de transfert n = surtension  $i_0$  = courant d'échange  $F/RT = 38.92 V^{-1}$  pour T=298K Cette équation de Butler-Volmer n'est valable que pour un demi-système. Pour de faibles valeurs de x =  $\frac{nFn}{RT}$ , c'est-à-dire pour des valeurs de n suffisamment faibles, les exponentielles peuvent être développées au premier ordre, et l'équation (I) peut s'écrire:

$$i = i_{0} \left( \frac{-nFn}{RT} \right)$$
(II)

Ceci montre que près du potentiel d'équilibre, nous avons une relation linéaire entre i et n.Le rapport -n/i a la dimension d'une résistance appelée résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ :

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_{o}}$$
(III)

Pour de grandes valeurs de n ( positives ou négatives ) l'un des termes de l'équation (I) devient négligeable.Pour de fortes surtensions négatives, exp  $\frac{-\alpha nFn}{RT}$  est très supérieur à exp  $\frac{(1-\alpha)nFn}{RT}$  et l'équation (I) devient:

$$n = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_{0} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_{0}} (IV)$$

Pour de fortes surtensions positives nous avons:

$$n = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{-i}{i_0}$$

Ces équations décrivent la loi de Tafel dont nous verrons l'utilité plus loin.

Pour un générateur complet donc comportant deux systèmes, nous avons:  $E = E_{th} - |n_c| - |n_a| - Ri$  en décharge  $E = E_{th} + |n_c| + |n_a| - Ri$  en charge

131

avec  $n_c$  et  $n_a$  les surtensions cathodiques et anodiques et R la résistance interne du générateur.L'allure des courbes courant-tension pour un générateur complet dépend des variations avec le courant des surtensions cathodiques et anodiques décrites par la loi de Butler-Volmer précédemment mentionnée. Au voisinage de E<sub>th</sub>, c'est-à-dire pour de faibles courants nous avons (fig:4.8) une allure exponentielle due à la surtension de transfert de charge (équation I ).Pour des surtensions plus importantes, le terme résistif Ri devient le terme prédominant, les variations de n avec i sont alors linéaires (fig:4.8).La partie linéaire permet donc le calcul de la résistance interne du générateur que nous obtenons égale à 450Ω à -39°C;cette résistance diminue lorsque la température augmente pour atteindre 3150 à -2.5°C.Ceci peut s'expliquer par une diminution de la résistance de la membrane et par une diminution de la résistivité des solutions constituant le générateur quand la température augmente. Il est toutefois vraisemblable que la résistance de la membrane contribue de façon prépondérante à la résistance interne et à sa variation avec la température.Ces résistances sont élevées et limitent les performances de ces générateurs.Pour le générateur sur lequel ont été effectuées les expériences présentées sur la figure 4.8, le courant de court-circuit est de l'ordre de 4 à 5 mA.Nous avons vu précédemment que pour de faibles courants, nous avons  $|n| = |E - E_{th}| \approx |n_c| + |n_a|$  puisque le terme Ri est négligeable.Or nous pouvons supposer raisonnablement que  $n_a \approx 0$  pour de faibles valeurs du courant car les solutions concentrées d'alcalin dans l'ammoniac liquide se comportent comme des métaux.Nous avons alors n≈n et d'après l'équation IV  $n/i = n_c/i = RT/nFi_o$ .Pour l'expérience mentionnée la résistance de transfert de charge R  $_{\rm ct}$  a une valeur de l'ordre de 5000  $\! \Omega$ pour une température de l'ordre de -30°C d'où un courant d'échange de 4 µA.

La figure 4.9 représente une caractéristique de charge et de décharge pour un générateur du même type. Cette fois la membrane est à support polyéthylène et le fil de tungstène de 1 mm de diamètre qui sert de collecteur du côté de la solution soufre - ammoniac a été remplacé par un disque de platine de 1 cm de diamètre. L'augmentation de surface du collecteur se traduit sur ces courbes par une zone exponentielle beaucoup moins étendue ce qui est en accord avec les implications théoriques contenues dans l'équation (I) puisque i<sub>o</sub> est proportionnel à la surface. Au cours de ces essais, nous avons également constaté que lorsque le générateur était en charge ou en décharge à courant constant, la f.e.m. était stable sur une durée de plusieurs jours. Ceci n'est pas très surprenant parce que la capacité des générateurs était importante (de l'ordre



FIGURE 4.9 : Courbe I = f ( $\eta$ ) pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en Pyrex - membrane polyéthylène 0.07 cm<sup>2</sup>, -30°C) Le collecteur de courant dans le compartiment S-NH<sub>3</sub> est un disque de Pt de 1 cm de diamètre. (membrane Permion P2291) de 1 Ah) par rapport à la charge traversant le générateur pendant cette durée. Cette observation implique également que la membrane n'est pas détériorée par le passage du courant. Il faut aussi signaler que pour ces générateurs, la f.e.m. est stable sur une durée de plusieurs semaines. Ceci semble indiquer que l'autodécharge de ces générateurs est faible, mais il faudrait connaître la courbe exprimant la f.e.m. en fonction de l'état de décharge pour tirer une conclusion définitive.

Ces premiers essais nous ont montré que le terme limitatif était la résistance interne du générateur et que nous avions intérêt à utiliser des collecteurs de courant de grande surface pour le compartiment positif.

Nous avons ensuite (toujours dans des cellules entièrement en verre Pvrex)réalisé un générateur sans la phase KI c'est à dire avec uniquement une solution de potassium comme électrode négative, celle-ci étant directement en contact avec la membrane cationique à support polyéthylène. Cette cellule comportait quatre collecteurs de courant en tungstène, deux d'entre eux étant à la position habituelle (figure 4.5), les deux autres faisant face à la membrane cationique. La figure 4.10 montre les caractéristiques de charge et de décharge obtenues avec ce générateur. Nous pouvons constater que la caractéristique s'améliore quand nous utilisons les collecteurs de courant situés en face de la membrane; ceci est dû au fait que les lignes de courant définissent un tube de courant de géométrie plus favorable, et au fait que la résistance de solution diminue puisque ces collecteurs sont plus proches de la membrane que les autres. Nous avons malheureusement constaté sur ce générateur que les bouchons en caoutchouc siliconé qui maintiennent en place la membrane cationique étaient très rapidement détruits par la solution de potassium dans l'ammoniac liquide. Nous avions alors un mélange complet des deux compartiments.

Ces essais nous ont conduits à réaliser d'autres cellules qui sont partiellement en polyéthylène et qui ont été décrites en détail dans la section précédente (figure 4.6).

5.2. Cellules en polyéthylène : Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>// S-NH<sub>3</sub>.

Pour ces cellules (figure 4.6) la géométrie est équivalente aux cellules tout en Pyrex (figure 4.5), seule la surface de la membrane devient plus importante; elle passe de 0.07 cm<sup>2</sup> à 3 cm<sup>2</sup>. Nous avons éga-

### FIGURE 4.10 :

Courbe I = f ( $\eta$ ) pour un générateur K-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en Pyrex - membrane polyéthylène 0.07 cm<sup>2</sup>, -30°C) a : collecteurs de courant éloignés de la membrane b : collecteurs de courant proches et en face de la membrane

(membrane Permion P2291)

lement réalisé ces cellules en polyéthylène pour obtenir une meilleure étanchéité entre les compartiments. En effet, avec les cellules en Pyrex un bon nombre d'essais n'ont pu être suivis assez longtemps par manque d'étanchéité entre les compartiments et à cause des incidents résultant de la fragilité des cellules. Nous avons augmenté la surface de la membrane dans le but d'obtenir des courants plus importants permettant de décharger le générateur plus rapidement. L'utilisation d'une cellule ayant une partie en verre et une autre partie en polyéthylène ne permet plus d'effectuer la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide à O°C car à cette température, la partie en verre est éjectée de la partie en polyéthylène sous l'effet de la pression (3 atmosphères). Pour cette raison, la mise en solution s'effectue à -30°C, température à laquelle la pression est de l'ordre de une atmosphère. Plusieurs essais ont ainsi été réalisés mais il était impossible de faire débiter du courant à ces était générateurs. En court circuit, le courant de quelques microampères alors que la f.e.m. en circuit ouvert était de 2.4 volts (mesurée avec un voltmètre Tacussel - Ariès d'impédance 10<sup>12</sup> ohms). Nous avons alors constaté que les caractéristiques s'amélioraient avec le temps (figure 4.11). Sur un autre essai, de bonnes caractéristiques ont été immédiatement obtenues mais le bloc de polyéthylène et les ballons contenant les solutions avaient été laissés à basse température plus d'une semaine alors que pour les essais précédents, ils séjournaient à cette température durant un ou deux jours. Il semble donc que pour ces essais la membrane cationique devait être conditionnée. La mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide se faisait pour les cellules tout en Pyrex à 0°C soit sous une pression d'ammoniac de 3 atmosphères. Dans ces cellules en polyéthylène, la pression lors de la mise en solution n'est que de une atmosphère, la membrane cationique est alors beaucoup moins impréqnée d'ammoniac et il est impossible de faire débiter du courant; la membrane ne pouvant être imprégnée convenablement que si le contact avec l'ammoniac gazeux ou avec les solutions est prolongé.

Si nous comparons la figure 4.11 avec les figures précédentes, nous remarquons qu'elles sont semblables. Or, il faut savoir que la surface de la membrane est passée de 0.07 cm<sup>2</sup> (figures 4.7 à 4.9) à 3 cm<sup>2</sup> (figure 4.11) sans que cela n'ait une influence importante sur les caractéristiques



# FIGURE 4.11 :

Courbe I = f ( $\eta$ ) pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en polyéthylène - membrane polyéthylène 3 cm<sup>2</sup>, -30°C) évolution en fonction du temps (a puis b puis c) (membrane Permion P2291)



37
de charge ou de décharge. Nous pouvons penser que cette augmentation de surface ne s'accompagne pas, avec cette géométrie, d'une augmentation de section du tube de courant qui reste pratiquement identique, que la cellule soit tout en pyrex ou en polyéthylène.

5.3. Cellules en polyéthylène; Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub>;

# Courbes de Tafel.

Dans le troisième type de cellule (figure 4.7), les passages d'électrodes sont dans la partie en polyéthylène, ce qui permet de placer les électrodes de part et d'autre de la membrane. Un fil de tungstène remonte dans la phase bronze de potassium dans l'ammoniac liquide, alors que du côté de la solution de soufre dans l'ammoniac liquide, nous avons deux électrodes : l'une est un disque doré de 16 mm de diamètre et joue le rôle d'électrode de travail, l'autre est un fil doré de 3 mm de diamètre et est utilisée comme électrode de référence.

Nous obtenons (fig.4.11 bis) des caractéristiques meilleures, la résistance interne est de l'ordre de 225  $\Omega$  ce qui permet de faire débiter environ 10 mA en court circuit.

L'intérêt d'utiliser deux électrodes dans le compartiment soufre ammoniac est de pouvoir obtenir les courbes de Tafel :

> (IV)  $\ln |\mathbf{i}| = -\frac{\alpha nF}{RT} |\eta| + \ln \mathbf{i}_0$ (V)  $\ln |\mathbf{i}| = -\frac{(1-\alpha) nF}{RT} |\eta| + \ln \mathbf{i}_0$

En traçant les variations de ln | i | en fonction de la surtension  $|\eta|$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, nous pouvons calculer : i<sub>o</sub>, par l'ordonnée à l'origine qui est ln i<sub>o</sub>,n, donné par la somme des pentes qui est  $-\frac{nF}{RT}$  et nous avons aussi, connaissant n, la valeur de  $\alpha$  par l'une ou l'autre des pentes des courbes indiquées. Nous avons porté sur la figure 4.12 les variations du courant i de charge ou de décharge en fonction de la surtension  $\eta$  entre les deux électrodes du compartiment soufre - ammoniac. Les courbes de Tafel se rapportant à la figure 4.12 sont portées sur la figure 4.13 où nous avons ln |1|



# FIGURE 4.11 bis:

Courbe  $I=f(\eta)$  pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en polyéthylène-membrane polyéthylène 3 cm<sup>2</sup>,-30°C) (membrane Permion P2291)

cycles de charge et de décharge réalisés à différentes profondeurs de courant par un galvanostat couplé à un générateur de signaux GSATP (Tacussel)



FIGURE 4.12 : Courbe I = f ( $\eta$ ) pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en polyéthylène - membrane polyéthylène 3 cm<sup>2</sup>, -30°C)  $\eta$  = surtension entre les 2 collecteurs de courant côté S-NH<sub>3</sub>. (membrane Permion P2291)





FIGURE 4.13 :

d'après figure 4.12 courbes de Tafel ln |i| = f ( $|\eta|$ ) en fonction de  $\eta$ . La valeur du courant d'échange i<sub>o</sub> ainsi obtenue est de l'ordre de 20  $\mu$ A. La surface du collecteur de courant étant d'environ 7 cm<sup>2</sup>, nous obtenons une densité de courant d'échange de 2.9  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> ce qui est en accord avec les expériences précédentes où nous avions un courant d'échange de 4  $\mu$ A pour un collecteur de courant de 1.4 cm<sup>2</sup> (§ 5.1).

Nous déduisons également, des courbes de Tafel, la valeur de n qui est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le compartiment soufre - ammoniac; nous trouvons ce nombre n égal à 1.0  $\pm$  0.1 . Connaissant cette valeur de n nous en déduisons la valeur de  $\alpha$  qui est égale à 0.50  $\pm$  0.05 . Ces courbes de Tafel ont été obtenues à différents stades de la décharge et donnent les mêmes résultats. Nous n'avons pas encore pu réaliser une décharge supérieure au dixième de la capacité totale du générateur pour des raisons qui n'apparaissent pas clairement. Les réactions mises en jeu au cours de la décharge du générateur ne sont donc pas connues et seule la valeur de n nous indique qu'il y échange d'un seul électron. Bard <sup>(15)</sup>indique que la valeur de  $\alpha$  est généralement comprise entre 0.3 et 0.7 et qu'elle est habituellement prise égale à 0.5 en l'absence d'une mesure expérimentale. La valeur trouvée dans le cas présent est donc l'indication d'une situation fréquente.

Nous pouvons considérer qu'un bon générateur doit être capable de débiter 1 A/cm<sup>2</sup> pour une surtension de 0.05 V. La loi de Tafel donne alors une valeur de i<sub>o</sub> égale à 0.4 A/cm<sup>2</sup>, valeur qui est à peu près celle obtenue dans le cas d'une pile Leclanché du type R-20 <sup>(2)</sup>. Si un système ne présente pas une densité de courant d'échange suffisamment forte, ce qui est notre cas ( $i_o = 3 \ 10^{-6} \ A/cm^2$ ), la surface de l'électrode doit être augmentée

Nous avons donc une cellule avec laquelle nous pouvons réaliser des expériences permettant d'atteindre les paramètres fondamentaux qui caractérisent les générateurs que nous étudions. Ce sont des expériences de ce genre qui nous guideront pour améliorer ces générateurs.

5.4. Cellules en polyéthylène; Générateurs Li-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>.

Nous avons pu remarquer, par quelques expériences, que les membranes en polyéthylène ne semblaient pas être attaquées par les solutions d'alcalin dans l'ammoniac liquide. Nous avons alors entrepris la réalisation de générateurs Li-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>. Ces générateurs ont potentiellement des performances meilleures que ceux précédemment étudiés (tableaux 4.2 et 4.4). L'absence de phase saline conduit à obtenir, pour les mêmes cellules en polyéthylène, une configuration plus favorable. Après des essais négatifs dus à un manque d'étanchéité entre les compartiments par destruction des joints en silicone, nous avons réalisé par l'utilisation de joints en polyéthylène les améliorations nécessaires pour supprimer ces problèmes (figure 4.7).

13

La f.e.m. en circuit ouvert pour les générateurs Li-NH3 // S-NH3 est de 2.3 volts à la température de -30°C. La membrane utilisée au cours de ces essais est une membrane cationique forte à support polyéthylène différente de celle utilisée pour les générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>. Les caractéristiques de charge et de décharge d'un générateur Li-NH3 // S-NH3 sont présentées sur la figure 4.14. La résistance interne du générateur est de 20 ohms ce qui permet de faire débiter des courants plus importants pour de faibles surtensions (d'autres essais ont donné des résistances internes de l'ordre de 40 ohms). C'est, semble t-il, l'amélioration de la configuration et l'utilisation d'une nouvelle membrane probablement mieux adaptée aux milieux utilisés qui nous ont permis d'obtenir ces résultats. Au cours de ces essais, nous avons remarqué que lorsque nous faisions débiter des courants assez importants (~ 50 mA) au générateur, il y avait une dégradation assez rapide (4 jours) des caractéristiques. Nous avons alors réalisé un générateur Li-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>, et nous l'avons conservé en circuit ouvert. Après deux semaines en circuit ouvert, les caractéristiques effectuées étaient identiques aux caractéristiques des autres générateurs ce qui montre que nous n'avions pas une attaque chimique de la membrane qui a donc résisté plus de deux semaines au cours de cet essai. Le passage de courants assez importants semble donc être à l'origine de la dégradation de la membrane. Ces études, très récentes, devront être poursuivies afin de préciser ces observations. Les courbes de Tafel réalisées sur ces générateurs donnent des résultats identiques à ceux obtenus pour les générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> c'est à dire n  $\approx 1$ ,  $\alpha = 0.5$  et i  $\approx 3 \mu A/cm^2$ .



FIGURE 4.14 :

Courbe I = f ( $\eta$ ) pour un générateur Li-NH<sub>3</sub>//S-NH<sub>3</sub> (cellule en polyéthylène - membrane polyéthylène 3 cm<sup>2</sup>) T = -30°C. (membrane Permion P5010 HD)



### 6. CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Nous avons donc pu, dans le cadre de cette étude, constituer des générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>, puis des générateurs Li-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub>. Les générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> //S-NH<sub>3</sub> peuvent être conservés longtemps et faire l'objet d'expériences de longue durée. Nous n'avons pas encore obtenu avec ces générateurs de bonnes ca<sup>r</sup>actéristiques courant tension, puisque le courant de court-circuit n'est que de 5 mA environ. Ceci provient d'une résistance interne trop importante qui trouve son origine dans la résistance de membrane et dans la configuration peu favorable liée à la présence de la phase saline.

Les générateurs Li-NH<sub>3</sub>  $/\!/S-NH_3$  que nous avons pu constituer après avoir surmonté des difficultés expérimentales liées aux propriétés très réductrices des solutions alcalin - ammoniac ont permis d'obtenir des caractéristiques courant - tension beaucoup plus intéressantes. Plusieurs générateurs de ce genre ont été réalisés avec une résistance interne de 20 à 40  $\Omega$ . Ceci semble lié à la fois à l'utilisation d'une nouvelle membrane cationique et à l'obtention d'une configuration plus favorable due à l'absence de phase saline. Les expériences les plus récentes semblent indiquer que la membrane cationique n'est pas attaquée par la solution Li-NH<sub>3</sub>, mais elle semble être détériorée par le passage de courants importants.

Avec ces générateurs, nous avons pu tracer des courbes de Tafel; elles permettent d'obtenir des paramètres fondamentaux caractérisant la réaction d'oxydo-réduction qui intervient à la cathode. La densité de courant d'échange déterminée par cette méthode rend nécessaire la réalisation d'un meilleur collecteur de courant dans l'électrode positive, de manière à transformer celle-ci en véritable électrode volumique.

Les résultats semblent dépendre, dans une certaine mesure, des membranes utilisées. Il faut rappeler que les membranes utilisées dans ce travail étaient réalisées pour travailler en milieu aqueux. Il serait souhaitable de pouvoir obtenir des membranes adaptées au fonctionnement dans l'ammoniac liquide, en présence de solutions alcalin ammoniac, à basse température. Ces aspects semblent importants car la résistance de membrane est pour l'instant la contribution principale à la résistance interne. Une certaine faisabilité de ces générateurs a été montrée mais d'autres travaux sont nécessaires pour pouvoir les caractériser plus complètement et apprécier leur intérêt. Il sera nécessaire, en particulier, de pouvoir obtenir des décharges profondes, en suivant l'évolution de la f.e.m., et d'examiner les possibilités de recharge et de cyclage après de telles décharges. D'autres études fondamentales relatives à la compréhension du compartiment positif seront également utiles. Le compartiment positif est constitué par des solutions S-NH<sub>3</sub> concentrées. On ne connait pas actuellement leur conductivité électrique, ni la nature des espèces chimiques dans ces solutions. La présence des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans les solutions concentrées et leur rôle dans le fonctionnement du générateur devront être examinées. Mentionnons enfin que la stabilité thermodynamique des solutions concentrées Li-NH<sub>3</sub> n'est pas établie <sup>(16)</sup>; on sait cependant conserver longtemps ces solutions.

#### **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4**

- 1. HAGENMULLER P., VAN GOOL W., Solid Electrolytes, Academic Press, 1978
- BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., YEAGER E., WHITE R.E., Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press, 1981
- MURPHY D.W., BROADHEAD J., STEELE B.C.H., Materials for Advanced Batteries, Plenum Press, 1980
- 4. MEYER B., Elemental Sulfur, Interscience publishers, 1965
- 5. WEDDIGEN G., Brevets DE 28 31 191 A1 (1980) et DE 28 31 163 A1 (1980)
- ABRAHAM K.M., RAUH R.D., BRUMMER S.B, Proc. Electrochem.Soc.,<u>6</u>,985-97,1977
   ABRAHAM K.M., RAUH R.D., BRUMMER S.B. Electrochim. Acta, <u>23</u>, 501-7, 1978
- 7. THOMPSON J.C., Electrons in Liquid Ammonia, Clarendon Press, 1976
- 8. BERNARD L., LELIEUR J.P., LE MEHAUTE A., BF 80 25 855, 1980 BERNARD L., LELIEUR J.P., LE MEHAUTE A., 1er certificat d'addition,BF8121 548,. 1981
- CUBICCIOTTI D.D., J. Phys. Chem., <u>53</u>, 1302-8, 1949
   DAMAY P., Thèse 3ème cycle, Lille 1968
   DAMAY P., Thèse doctorat d'Etat, Paris VI, 1972
- 10. DEPRIESTER A. LELIEUR J.P., LEPOUTRE G., rapport de convention de

recherche, 1979

- 11. BERNARD L., DEA, Lille 1980
- MAMMANO N., COULTER L.V., J. Chem. Phys., <u>47</u>, 1564, 1967
   MAMMANO N., COULTER L.V., J. Chem. Phys., <u>50</u>, 393, 1969
- LO RE, Z. Anorg. Allg. Chem., <u>344</u>, 230, 1966
   DEMORTIER A., LOBRY P., LEPOUTRE G., J. Chim. Phys., <u>68</u>, 498, 1971
   LOBRY P., Thèse, Lille 1969
- 14. CHIEUX P., SIENKO, DE BACKER M., J. Phys. Chem., 79, 2996, 1975
- 15. BARD A.J., FAULKNER L.R., Electrochemical Methods, John Wiley and sons, 1980
- MILES M.H., HARRIS W.S., J. Electrochem. Soc., <u>121</u>, 459-63, 1974
   LEPOUTRE G., DEMORTIER A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., <u>75</u>, 647, 1971

#### CHAPITRE V

ETUDE DES GENERATEURS POTASSIUM - COMPOSE D'INTERCALATION EN MILIEU AMMONIAC LIQUIDE

1. INTRODUCTION

- 2. PRINCIPE DU GENERATEUR
- 3. ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIELLES DU GENERATEUR
- 4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1. Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>/Ni PS<sub>3</sub> (S = 0.3 cm<sup>2</sup>) 5.2. Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>/Ni PS<sub>3</sub> (S = 12.5 cm<sup>2</sup>)

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

#### 1. INTRODUCTION

Les travaux sur les générateurs électrolyte organique - lithium ont beaucoup progressé depuis 1960. Ces générateurs utilisent le lithium comme électrode négative, l'électrode positive étant constitué par un électrolyte organique comme le carbonate de propylène par exemple. Beaucoup d'électrodes positives ont été utilisées; citons les bromures, fluorures ou chlorures de métaux, le dioxyde de soufre, les oxydes de métaux, etc... Ceci a abouti au développement commercial de générateurs primaires (non rechargeables) ayant une importante énergie spécifique <sup>(1)</sup> (tableau 5.1).

désignation	électrodes		électrolyte	fem
	cathode	anode	,	(V)
Panasonic high energy (JAPAN)	(CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub>	Li	PC + LICl 0 <sub>4</sub>	2.80
Lithium (G.T.E)	SOC12	Li	SOC1 <sub>2</sub> + LiC1 - AlC1 <sub>3</sub>	3.60
Lithium (MALLORY)	50C1 <sub>2</sub>	Li	Acetonitrile+LiClO <sub>4</sub> PC + LiCl O <sub>4</sub>	2.95
Lithium (SAFT)	Cu0	Li	PC + LiCl 0 <sub>4</sub>	2.35
	Mn0 <sub>2</sub>	Li	PC + DME + LiClO <sub>4</sub>	3.00
PC = carbonate de propylène DME = diméthoxyéthane				

TABLEAU 5.1 : Générateurs primaires commerciaux en milieu non aqueux

Un certain nombre de problèmes ont freiné le développement des générateurs secondaires (rechargeables) électrolyte organique lithium. Le cyclage sur les générateurs où la positive est constituée par des fluorures de métaux est impossible, ceci étant dû à la faible solubilité ( $\simeq 10^{-5}$ M) du fluorure de lithium dans les solvants organiques <sup>(1)</sup>. Dans le cas des chlorures de métaux, beaucoup d'entre eux forment des complexes et entraînent une autodécharge rapide du générateur <sup>(1)</sup>. Quelques succès ont été obtenus avec des générateurs lithium bromures utilisant des séparateurs poreux et ultra-fins de polyéthylène mais d'autres problèmes subsistent.

Depuis quelques années, la découverte du fait que certains chalcogénures de métaux de transition sont électrochimiquement actifs vis à vis de sels de lithium en solution dans des solvants organiques a entraîné un regain d'intérêt pour les générateurs rechargeables électrolyte organique - lithium. La plupart des travaux ont été effectués avec des électrodes positives telles que  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$  et Nb Se<sub>3</sub>. Ces composés peuvent intercaler, pendant la décharge, les ions lithium qui se meuvent dans le réseau et le matériau s'expanse. Les composés Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>TiS<sub>3</sub> et Li<sub>x</sub>NbSe<sub>3</sub> sont ainsi formés. La réversibilité de ces électrodes a été démontrée. Des problèmes subsistent comme la décomposition des solvants organiques. Une revue des générateurs primaires et secondaires au lithium a été présentée par Scrosati <sup>(8)</sup>.

Les laboratoires de Marcoussis ont proposé, en 1979, d'utiliser un alcalin en solution dans l'ammoniac liquide comme électrode négative d'un générateur dont l'électrode positive serait constituée par un composé d'intercalation. La nécessité de séparer le composé d'intercalation de la solution concentrée d'alcalin dans l'ammoniac liquide nous a conduit à utiliser le système ternaire K-KI-NH<sub>3</sub> <sup>(3)</sup>, déjà utilisé dans les générateurs présentés au chapitre IV.

#### 2. PRINCIPE DU GENERATEUR

51

Ce générateur utilise comme solvant l'ammoniac liquide ce qui lui permet de fonctionner dans une gamme de température assez large (-80°C, +50°C). Nous avons à l'électrode négative, la réaction :

 $A \implies A^+ + e^-$ 

et à l'électrode positive :

 $xA^+ + xe^- + MX_2 \implies A_xMX_2$ 

soit globalement :

 $xA + MX_2 \longrightarrow A_xMX_2$ 

Toutes ces réactions sont réversibles, le générateur est donc potentiellement rechargeable.

La figure 5.1 représente le schéma de principe d'un tel générateur.



FIGURE 5.1 : Schéma de principe du générateur étudié dans ce chapitre

L'électrode négative est une solution d'alcalin dans l'ammoniac. Cette solution, légère, surnage au-dessus d'une solution d'un sel du même métal alcalin dans l'ammoniac liquide qui a une masse spécifique plus élevée que la solution d'alcalin. L'électrode positive est constituée par un composé d'intercalation qui ne doit pas être soluble dans ce solvant. Les recherches effectuées dans le but de trouver des séparations de phases dans les systèmes A-AX-NH<sub>3</sub> ont été négatives <sup>(2)</sup> (chapitre 4 section 2) sauf pour le système K-KI-NH<sub>3</sub> connu par ailleurs <sup>(3)</sup>. Le composé d'intercalation que nous avons utilisé est NiPS<sub>3</sub><sup>(4)</sup>. NiPS<sub>3</sub> a fait l'objet de plusieurs études ayant pour but de déterminer ses propriétés structurales, et son utilisation comme matériau de cathode. NiPS<sub>3</sub> et plus généralement les phases MP X<sub>3</sub> où X est le soufre ou le sélénium, et M un cation métallique bivalent tel que V<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, ont été caractérisées <sup>(4)</sup> vers 1970. On a alors montré que leur structure était de type lamellaire. Le Méhauté et al. <sup>(4)</sup> ont mis en évidence la formation de composés intercalaires alcalins à partir de ces phases, et ils ont donc montré l'utilisation possible de ces phases comme cathodes dans des générateurs électrochimiques ayant d'ores et déjà assurés plus de cent cycles à 70 % de profondeur de décharge à C/5 dans les solvants organiques.Ces auteurs ont montré qu'il était possible d'insérer au moins 3.5 moles de Li par mole de NiPS<sub>3</sub>.Le générateur que nous avons étudié sera donc symbolisé par K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub>.Nous verrons dans la suite de ce chapitre que nous avons montré la faisabilité d'un tel générateur et un brevet d'invention a été déposé<sup>(5)</sup>.

## 3. ESTIMATION DES CARACTERISTIQUES POTENTIELLES DU GENERATEUR

Le tableau 5.2 donne la capacité spécifique de l'électrode négative celle-ci étant constituée par une solution saturée de lithium ( $[NH_3] / [Li] = 4$ ) ou par une solution saturée de potassium ( $[NH_3] / [K] = 5$ ).

composition de	masse	c <b>apacité spécifique</b>
la solution	molaire	(Ah / kg)
[NH <sub>3</sub> ] / [Li] = 4	75.06	357.1
[NH <sub>3</sub> ] / [K] = 5	124.26	215.7

TABLEAU 5.2 : Capacité spécifique de l'électrode négative

Les calculs permettant d'obtenir l'énergie spécifique ont été décrits en détail dans la section 3 du chapitre 4. Le tableau 5.3 regroupe les valeurs de la capacité spécifique de l'électrode positive constituée par Ni PS<sub>3</sub> ou par d'autres composés d'intercalation <sup>(6)</sup>.

;3

composé	x	capacité spécifique (An / kg)
NiPS <sub>3</sub>	1 (A <sub>x</sub> NiPS <sub>3</sub> )	144.2
NiPS <sub>3</sub>	2	288.4
<sup>WO</sup> 3	1	120
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	150
TiS <sub>2</sub>	1	240
NbSe <sub>2</sub>	1	110

TABLEAU 5.3 : Capacité spécifique de l'électrode positive

Les calculs peuvent ensuite être effectués sur le générateur complet ce qui donne les valeurs regroupées dans le tableau 5.4.

négative	positive	×	capacité spécifique (Ah/kg)
$\begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / [Li] = 4 \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / [Li] = 4 \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / [K] = 5 \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / [K] = 5 \\ \begin{bmatrix} NH_{3} \end{bmatrix} / [K] = 5 \end{bmatrix}$	NiPS <sub>3</sub>	1	102.7
	NiPS <sub>3</sub>	2	159.6
	NiPS <sub>3</sub>	1	86.4
	NiPS <sub>3</sub>	2	123.4

TABLEAU 5.4 :Capacité spécifique des générateurs alcalin -composé d'intercalation

Il s'agit là d'estimations théoriques semblables à celles qui ont été faites dans la section 3 du chapitre IV. Ces estimations ne tiennent compte que des matières actives et ne prennent pas en considération l'existence éventuelle d'une phase saline, ni les matériaux de structure de la cellule. Bien qu'ayant des caractéristiques beaucoup moins intéressantes que les générateurs décrits dans le précédent chapitre, cette étude valait la peine d'être entreprise. Ces générateurs ont en effet des énergies du même ordre de grandeur que les générateurs du même type mais fonctionnant dans d'autres solvants. L'utilisation de l'ammoniac liquide, dans notre cas, permet de faire fonctionner le générateur dans une gamme étendue de température. Les essais concernant ce type de générateurs ont été effectués, pour la plus grande partie, à -30°C. Des essais ont parfois été effectués jusque -40°C pour les températures inférieures, et jusque la température ambiante pour les températures supérieures. On peut penser que ce générateur, utilisant la séparation de phases K-KI-NH<sub>3</sub>, pourrait fonctionner jusque -80°C, en prenant des précautions pour résoudre les problèmes d'étanchéité de la cellule à ces températures. Ce générateur pourrait également fonctionner pour des températures supérieures à l'ambiante. Les problèmes posés seraient alors liés à la pression dans la cellule et aussi à la stabilité des solutions. On peut cependant penser que ces difficultés ne seraient pas trop importantes pour des températures de l'ordre de 40°C à 50°C.

#### 4. REALISATION DE GENERATEURS EXPERIMENTAUX

Les cellules contenant le générateur sont beaucoup plus simples que celles étudiées dans le précédent chapitre. Ici encore, nous avons une partie en Pyrex dans laquelle nous réalisons la séparation de phases  $K-KI-NH_3$ . L'autre partie est réalisée en polyéthylène HD 1000 (figure 5.2). Cette partie se compose d'un cylindre creux ayant un bouchon à chaque extrémité. L'un des bouchons permet de maintenir la partie en Pyrex dans la partie en polyéthylène. L'autre bouchon permet de maintenir en place la pastille de NiPS<sub>3</sub> et d'appliquer contre cette pastille son collecteur de courant.

Après condensation de l'ammoniac dans la partie en Pyrex, contenant le potassium et l'iodure de potassium, la cellule est scellée sous vide. Ensuite cette cellule est maintenue quelques heures à -30°C afin que le potassium et l'iodure de potassium passent en solution et que la séparation de phases apparaisse; les solutions sont alors basculée dans la partie en polyéthylène : le générateur est constitué.

55









<u>FIGURE 5.3</u>: Générateur K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub> (S = 12.5 cm<sup>2</sup>)



57

Pour les premiers essais, la surface utile de la pastille de NiPS<sub>3</sub> était de 0.3 cm<sup>2</sup>. Afin d'obtenir des courants plus importants, une autre cellule a été réalisée (figure 5.3), la surface de la pastille de NiPS<sub>3</sub> étant dans ce cas égale à 12.5 cm<sup>2</sup>.

#### 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

# 5.1. Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> / NiPS<sub>3</sub> (S = $0.3 \text{ cm}^2$ )

Lors des premiers essais, de petites particules de NiPS<sub>3</sub> remontaient vers la solution de potassium dans l'ammoniac liquide, entraînant une décomposition assez rapide de cette solution. Nous avons alors, dans les essais suivants, placé un séparateur entre le composé d'intercalation et les solutions; ce séparateur étant par exemple un feutre de polyéthylène. Son rôle est de maintenir en place la pastille de NiPS<sub>3</sub> et d'éviter ainsi la décomposition de la solution de potassium.

Pour ces générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> / NiPS<sub>3</sub>, la tension en circuit ouvert est de l'ordre de 2.2 volts à -30°C. Lors des premiers essais, nous avons également remarqué une décroissance de ce potentiel avec le temps (100 mV/24 h), le générateur étant laissé en circuit ouvert. Ceci est probablement dû à la concentration en potassium dans la solution d'iodure de potassium. En effet, si cette solution n'est pas saturée en iodure de potassium, la teneur en potassium n'est plus négligeable <sup>(3)</sup> et nous avons alors, en quelque sorte, un court circuit interne qui provoque une autodécharge du générateur. Ce problème a été résolu en introduisant un excès d'iodure de potassium dans la partie en polyéthylène. Après basculement des solutions, la phase KI-NH<sub>3</sub> se sature en iodure de potassium et la stabilité de la f.e.m. en circuit ouvert est nettement améliorée dans ces conditions. Cette légère autodécharge est inévitable puisque la teneur minimale en potassium dans la phase KI-NH<sub>3</sub> n'est pas nulle (x<sub>2</sub>  $\approx$  3 10<sup>-3</sup> à -35°C) <sup>(3)</sup>.

Nous allons décrire maintenant les variations des caractéristiques des générateurs K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub> avec la température. Il faut d'abord mentionner que ces caractéristiques ne sont pas significatives car cette étude a été effectuée sur un générateur dont les caractéristiques s'étaient dégradées; par contre l'influence de la température est significative.



FIGURE 5.4: Evolution des caractéristiques de charge et de décharge pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub> (S=0.3cm<sup>2</sup>) avec la température. a:-32°C b:-20°C c:-10°C d: 0°C e:+20°C



105

Nous montrerons dans la section 5.2 des caractéristiques significatives de ces générateurs. Nous voyons donc sur la figure 5.4 que la température a une influence importante sur les courbes courant - tension de ces générateurs puisque nous avons à la température ambiante une surtension dix fois plus faible que la surtension à -32°C pour un même courant. Les composés d'intercalation font en effet intervenir une diffusion dans un solide qui dépend de la température, cette diffusion étant d'autant plus lente que la température décroît.

5.2. Générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> / NiPS<sub>3</sub> (S =  $12.5 \text{ cm}^2$ )

Les caractéristiques de ces générateurs sont représentées sur la figure 5.5 . Nous voyons que l'augmentation de surface (12.5  $\mathrm{cm}^2$  au lieu de 0.3  $\text{cm}^2$ ) se traduit par des courants plus importants pour de faibles surtensions. Nous pouvons déduire, de la figure 5.5, la résistance interne du générateur qui est inférieure à 10 ohms. La tension en circuit ouvert pour ces générateurs est de 2.45 volts à -30°C. Nous avons également suivi à cette température les variations de la force électromotrice en circuit ouvert en fonction du taux de décharge. Pour cela, nous faisons débiter au générateur un certain courant. Ensuite nous arrêtons cette décharge et nous notons la f.e.m. en circuit ouvert lorsque celle-ci s'est stabilisée. Nous avons porté sur la figure 5.6, la f.e.m. en circuit ouvert en fonction de x, x étant le taux d'intercalation du potassium dans NiPS3 (K\_NiPS3). Cette figure montre que la tension du générateur décroît fortement avec la teneur en potassium dans NiPS<sub>3</sub> puisque pour x = 0, nous avons E = 2.45 V et pour x = 1 nous avons  $E \le 1V$ . Nous discuterons ces valeurs dans la section suivante.

#### 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons réalisé des générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> / NiPS<sub>3</sub> dont la tension en circuit ouvert, pour un taux d'intercalation nul, est de 2.45 V à -30°C. La résistance interne de ces générateurs est inférieure à 10 ohms ce qui permet de faire débiter des courants assez importants pour de faibles surtensions. Ces générateurs semblent donc intéressants mais la figure 5.6 nous montre que la f.e.m. en circuit ouvert diminue rapidement avec le taux de potassium dans le composé d'intercalation NiPS<sub>3</sub>. Ceci pose évidemment la





FIGURE 5.5: Caractéristiques de charge et de décharge pour un générateur K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub> (S=12.5cm<sup>2</sup>) T = - 32°C



FIGURE 5.6: Evolution de la force électromotrice en circuit ouvert avec le taux d'intercalation de potassium dans NiPS<sub>3</sub>. Générateur K-KI-NH<sub>3</sub>/NiPS<sub>3</sub> ( $S = 12.5 \text{ cm}^2$ ) T = -32°C



question de l'intérêt de ce générateur. Un bon générateur doit en effet posséder une f.e.m. assez stable au cours de sa décharge. Ceci n'empêche pas une étude théorique du générateur puisque nous avons pu intercaler du potassium, pour la première fois, dans le composé d'intercalation NiPS<sub>3</sub>. Il existe maintenant une grande quantité de composés lamellaires capables d'accepter dans leur structure des ions alcalins et cette étude pourra être reprise avec d'autres composés d'intercalation. L'expérience acquise dans ce travail rend possible l'étude d'autres composés d'intercalation. Ce travail a été effectué en utilisant le système ternaire K-KI-NH3 comme électrode négative. On peut également envisager de séparer l'électrode positive (c'est-à-dire le composé d'intercalation) de l'électrode négative par une membrane cationique, comme cela a été effectué pour les générateurs étudiés dans le chapitre IV. L'électrode négative pourrait alors être constituée par une solution d'un alcalin dans l'ammoniac liquide. Ceci permettrait l'étude expérimentale de l'intercalation d'un alcalin autre que le potassium dans un composé lamellaire.

On doit également se poser la question de savoir si, dans nos expériences, de l'ammoniac n'a pas été intercalé dans NiPS<sub>3</sub> en même temps que le potassium. L'insertion d'ammoniac et de pyridine a été mise en évidence dans TaS<sub>2</sub><sup>(7)</sup> et il est indispensable d'examiner si le même mécanisme se produit dans NiPS<sub>3</sub>.

#### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- BOCKRIS J. O'M, CONWAY B.E., YEAGER E., WHITE R.E., Comprehensive treatise of electrochemistry, Plenum Press, 1981
- DEPRIESTER A., LELIEUR J.P., LEPOUTRE G. Rapport de Convention de Recherche, 1979
- CUBICCIOTTI D.D., J. Phys. Chem., <u>53</u>, 1302-8, 1949
   DAMAY P., Thèse 3ème cycle, Lille, 1968
   DAMAY P., Thèse doctorat d'Etat, Paris VI, 1972
- 4. LE MEHAUTE A., OUVRARD G., BREG R., ROUXEL J.
  Mat. Res. Bull., <u>12</u>, 1191-97, 1977
  KLINGEN W., EULENBERGER G., HAHN H., Naturwiss., <u>57</u>, 88, 1970
  BREC R., OUVRARD G., LOUISY A., ROUXEL J., Ann. Chim. Fr., <u>5</u>, 499-512,1980
- 5. BERNARD L., LELIEUR J.P., LE MEHAUTE A., BF 80 25 855, 1980
- 6. ARMAND M., Thèse, Grenoble, 1978
- 7. SCHOLLHORN R., ZAGEFKA H.D., Angew. Chem., 89, 193-4, 1977
- 8. SCROSATI B., Electrochim. Acta, 11, 1559-67, 1981

CONCLUSION

.

.

,

L'étude des solutions diluées de soufre dans l'ammoniac liquide nous a permis d'effectuer des observations qui n'avaient pas encore été mentionnées dans la littérature. Nous avons mis en évidence deux types de solutions de soufre dans l'ammoniac liquide. Elles se comportent différemment sous l'influence de l'éclairement en lumière blanche ou sous l'influence de la température. La spectroscopie Raman et la spectroscopie visible nous ont permis de déterminer, par comparaison avec la littérature, les espèces présentes dans ces solutions. Dans les solutions non transformées, l'espèce principale est  $S_4^{N}$ , et en quantité moindre,  $S_6^{2}$  et  $S_3^{2}$ . L'espèce  $S_{\mu}$  N<sup>-</sup>, qui est responsable du principal maximum d'absorbance, est très sensible à la lumière. Des traces d'impuretés comme la méthylamine ou les métaux alcalins font évoluer irréversiblement ces solutions. Les solutions, après transformation, contiennent principalement  $S_6^{2^-}$  et Si qui sont en équilibre, ainsi que de l'hydrazine. L'équilibre entre  $S_6^{2^-}$  et  $S_3^{-}$  dépend fortement de la température; il est à l'origine du changement de couleur de ces solutions avec la température. Nous avons montré que le soufre se trouve également sous la forme des espèces  $S_{2}^{2^{-}}$  et  $S_{3}^{-}$  dans les amines primaires.

L'étude des solutions concentrées de soufre dans l'ammoniac liquide par analyse thermique différentielle et par mesure de la pression de vapeur d'ammoniac nous a permis d'obtenir une partie assez importante du diagramme des phases du système soufre - ammoniac. Nous avons confirmé que la solubilité du soufre dans l'ammoniac liquide augmente lorsque la température décroît. Nous avons montré qu'il était ainsi possible d'obtenir vers -65°C des solutions environ 15 fois molaire en soufre. Nos expériences d'ATD montrent l'existence d'un composé dont les caractéristiques ne sont toutefois pas connues. Les mesures de pression de vapeur d'ammoniac nous ont également permis de calculer des grandeurs thermodynamiques relatives à ces solutions.

Nous avons mesuré la masse spécifique des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide en fonction de la température et de la concentration. Nous avons montré que la mise en solution du soufre dans l'ammoniac liquide s'accompagne d'une contraction de volume. Une analyse qualitative de ces observations suggère que les espèces présentes dans les solutions concentrées peuvent être les mêmes que dans les solutions diluées. Nous avons étudié la réalisation d'un générateur alcalin soufre en milieu ammoniæcles deux électrodes étant séparées par une membrane cationique. Nous avons d'abord réalisé des générateurs K-KI-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>, puis après avoir constaté que les membranes cationiques n'étaient pas détruites par les solutions concentrées d'alcalin dans l'ammoniac liquide, et après avoir surmonté des difficultés expérimentales, nous avons pu réaliser des générateurs Li-NH<sub>3</sub> // S-NH<sub>3</sub>. Les expériences réalisées montrent que les performances sont limitées par la résistance interne du générateur qui provient surtout de la contribution de la membrane. La possibilité de décharger profondément ce générateur et de le cycler devra être établie. Il sera nécessaire d'étudier la réalisation de l'électrode positive pour que celle-ci fonctionne en électrode volumique. Ces travaux permettront de mieux cerner les possibilités réelles de ce générateur.

Durant ce travail nous avons aussi réalisé un générateur  $K-KI-NH_3/Ni$  PS<sub>3</sub>. Si les caractéristiques potentielles de ce générateur ne semblent pas très remarquables, ces travaux montrent la possibilité d'intercaler un alcalin dans divers matériaux pouvant constituer des cathodes de générateurs électrochimiques.

#### ANNEXE EXPERIMENTALE

1. PREPARATION DE L'AMMONIAC ET DES SOLUTIONS

.

2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

2.1. UV - Visible

2.2. Raman

2.3. R.P.E.

3. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

4. PRESSION DE VAPEUR

.

5. EXPERIENCES RELATIVES AUX GENERATEURS

6. LES SOLUTIONS ALCALINS - AMMONIAC LIQUIDE

7. ORIGINE DES PRODUITS UTILISES

#### 1. PREPARATION DE L'AMMONIAC ET DES SOLUTIONS

L'ammoniac (ou les amines) est conservé à -77°C en présence d'alcalin, sodium ou potassium, afin d'enlever les dernières traces d'eau. Avant d'utiliser l'ammoniac, nous le gelons à la température de l'azote liquide ce qui permet d'enlever par pompage les traces d'hydrogène formées. L'ammoniac est ensuite dégelé et évaporé dans une ligne à vide de volume connu. La pression est lue sur un manomètre à mercure et connaissant la température de la pièce nous pouvons savoir exactement le nombre de moles contenues dans la ligne (loi des gaz parfaits). Après ce calcul, nous condensons l'ammoniac dans la cellule par condensation à la température de l'azote liquide ou à -77°C. La cellule, si elle ne possède pas de robinet, est séparée de la ligne à vide par scellement sous vide.

#### 2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

#### 2.1. UV - Visible

Les cellules sont en verre Pyrex ou en quartz et ont une forme cylindrique de diamètre compris entre 4 mm et 10 mm. La largeur de la fenêtre est de 2 mm, ce qui permet l'utilisation de cellules cylindriques. Nous pouvons ainsi obtenir le spectre de solutions dont la concentration varie de 0 à 0.04 mole  $1^{-1}$ .

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckman UV - 5240 à double faisceau.

Lors des études en fonction de la température un cryostat Oxford Instruments DN 704 (basse température) et un porte échantillon chauffant Beckman (haute température) ont été utilisés.

L'éclairement des solutions en lumière blanche est réalisé avec un projecteur de diapositive (lampe 250 W).

#### 2.2. Raman

Les spectres Raman ont été réalisés sur le spectromètre Ramanord du L.A.S.I.R. (Université de Lille 1 - 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex).

Les cellules sont les mêmes que pour la spectroscopie UV - Visible mais la gamme de concentration étudiée varie de 0.04 à 0.7 mole  $1^{-1}$ . Les spectres ont été obtenus à la température ambiante avec des échantillons fixes. Le temps nécessaire pour obtenir un spectre de 200 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  peut varier de une seconde à une heure.

### 2.3. R.P.E.

Les spectres R.P.E. ont été obtenus sur un spectromètre Varian E 109 bande X à la température ambiante (Université des Sciences et Techniques de Lille, UER de Chimie, 59650 Villeneuve d'Ascq).

Les cellules sont en quartz et ont un diamètre de 4 ou 5 mm.

#### 3. L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'appareillage est constitué d'un bloc de cuivre ou de laiton cylindrique contenant deux logements identiques disposés symétriquement. Chaque logement est prévu pour recevoir une cellule contenant l'échantillon ou la référence, et les thermocouples qui permettent de mesurer la température de l'échantillon à étudier, et la différence de température entre l'échantillon et la référence. Le chauffage du bloc de cuivre est assuré par une résistance en "thermocoax", de quarante ohms environ, enroulée autour du bloc, et alimentée en courant continu. Les thermocouples utilisés sont des thermocouples chromel - alumel ou cuivre-constantan, et sont reliés à un enregistreur double voie Sefram-Nanorac possédant une voie galvanométrique pour l'enregistrement de la différence de température, et une voie potentiométrique pour l'enregistrement de la température. Pour effectuer une expérience, on descend progressivement le bloc dans un dewar contenant de l'azote liquide. Le bloc prend la température de l'azote liquide. On descend ensuite légèrement le dewar pour que le bloc ne trempe plus dans l'azote liquide. On alimente alors la résistance thermocoax par un courant électrique variable. On peut explorer, au réchauffement, le domaine de température compris entre -196°C et +20°C. L'utilisation d'un four placé autour du bloc, à la place du dewar, permet d'effectuer des mesures à des températures supérieures à la température ambiante.

Les cellules sont réalisées à partir de tube en verre pyrex de 5 mm de diamètre extérieur. La hauteur de la cellule, après scellement est de 40 mm environ. La hauteur de la solution est de 20 mm, ce qui correspond à 90 mg environ de solution. On réalise à la base de ces cellules un puits très fin, en pyrex, destiné à recevoir les extrémités des thermocouples. Le diamètre de ce puits est de 2 mm, sa hauteur de 15 mm environ. Cette cellule doit évidemment être étanche au vide, nécessaire à la préparation des échantillons. Elle doit aussi tenir la pression d'une dizaine d'atmosphères qui existe lorsque les échantillons sont à la température ambiante. La cellule de référence utilisée pour ces études est une cellule identique aux autres contenant de la poudre d'aluminium.

#### 4. PRESSION DE VAPEUR

Les mesures de pression de vapeur d'ammoniac à température constante sont réalisées dans une ligne à vide portative dont tous les volumes sont connus. La cellule contenant la solution qui est agitée est placée à température constante dans la cuve d'un Ultra-Cryostat Lauda DW80. Les quantités d'ammoniac gazeux dans la ligne à vide ou enlevé dans le but de réaliser une nouvelle concentration sont calculées par la loi des gaz parfaits (P,V et T étant connus). Rappelons ici qu'après la saturation le temps nécessaire pour atteindre la pression d'équilibre pour une nouvelle concentration est très long (2 jours à -30°C, 3 semaines à -65°C)

Les mesures de pression de vapeur d'ammoniac à concentration constante sont obtenues par mesure sur un manomètre d'une différence de pression. L'une des branches de ce manomètre est reliée à une cellule contenant une solution soufre - ammoniac, l'autre branche étant reliée à une cellule d'ammoniac pur.

Les deux ballons contenant ces solutions sont placés dans un bain d'alcool dont la température est régulée par une régulation Tacussel.

Toutes les mesures de pression sont réalisées avec un cathétomètre. La précision de la lecture est de  $\pm 0.002$  cm.

#### 5. EXPERIENCES RELATIVES AUX GENERATEURS

Les cryostats utilisés sont des Lauda DW50, DW80 et des Huber HS40.

Les cycles de charge et de décharge des générateurs sont réalisés grâce à des galvanostats Tacussel PRT10, Amel 551 et EGG (Princeton Applied Research) 363 commandé par un générateur de signaux Tacussel GSATP. Les cellules sont réalisées en polyéthylène HD 1000 et comporte des joints en silicone (basses températures) Z 600 de la Société Impervia. Les collecteurs de courant sont en tungstène ou en kovar doré. Les membranes cationiques sont des membranes à support téflon ou à support polyéthylène fourniespar la CGE. Il s'agit de membranes Permion P1010, P2291 et P5010 HD.

Le composé d'intercalation utilisé est du NiPS<sub>3</sub> en poudre mélangé avec du graphite et du noir d'acétylène et il nous a été fourni par la CGE.

#### 6. LES SOLUTIONS ALCALINS - AMMONIAC LIQUIDE

171

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide peuvent être divisées en deux classes : les solutions diluées où la fraction molaire  $x_2$  du métal est inférieure à 0.01 et les solutions concentrées où la fraction molaire est supérieure à 0.10. On définit également une région de concentration intermédiaire (0.01 <  $x_2 < 0.10$ ).

Les propriétés des solutions diluées qui sont bleues ressemblent aux propriétés générales des électrolytes dans un solvant dissociant. Les électrons y sont solvatés et localisés et se comportent comme des anions. Nous avons alors

 $A + NH_3 \longrightarrow A^+ + e^- + NH_3$ 

tout comme nous avons par exemple

NaCl +  $NH_3 \rightarrow Na^+ + Cl^- + NH_3$ 

Les propriétés des solutions concentrées ressemblent à celles des métaux liquides. Les électrons sont délocalisés, par exemple, la conductivité est du même ordre de grandeur que celle du mercure. Ces solutions ont une couleur bronze.

La région de concentration intermédiaire est une région de transition entre les deux types de solution. Les propriétés thermodynamiques changent progressivement depuis les solutions diluées à caractère électrolytique jusqu'aux solutions concentrées à caractère métallique. Une revue complète des propriétés des solutions alcalin ammoniac a été effectuée par Thompson J.C. dans Electrons in Liquid Ammonia (Clarendon Press - 1976).

# 7. ORIGINE DES PRODUITS UTILISES

ammoniac	Air Liquide	distillation		
méthylamine	Matheson	séchage sur alcalin		
éthylènediamine	Merck	distillation		
propylamine	Merck			
soufre	Fluka			
soufre	Prolabo			
iodure de potassium	Fluka			
lithium	fourni par la CGE			
potassium	Prolabo	distillation		
chlorhydrate d'hydrazine	Prolabo			
méthylhydrazine	Merck			
diméthylhydrazine dihydrochloride Aldrich				
4 dimethylaminobenzaldéhyde Merck				
acide paratoluénesulfonique	e Labosi			
N1PS3	fourni par la CGE	mélangé avec graphite et noir d'acétvlène		



#### **RESUME** :

and the second

Les <u>solutions</u> de <u>soufre</u> dans l'<u>ammoniac</u> liquide sont étudiées par <u>spectrométrie visible</u> et par <u>spectrométrie Raman</u>.Ces techniques sont utilisées pour déterminer les espèces présentes en solution.

Le diagramme des phases du système soufre-ammoniac est étudié par analyse thermique différentielle et par mesure de la pression de vapeur d'ammoniac.

La masse volumique des solutions concentrées de soufre dans l'ammoniac liquide est étudiée en fonction de la température et de la concentration.

Les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide sont utilisées pour étudier la réalisation d'un <u>générateur électrochimique</u> <u>métal alcalin-soufre en milieu ammoniac</u>.

14 5