

N° d'ordre: 443

50376
1989
191

50376
1989
191

THESE

p. 191

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir

le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en spectrochimie

par



Christophe JEHOULET

Ingénieur HEI

ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

soutenue le Jeudi 7 Décembre 1989, devant la commission d'examen:

Président:	M. BRIDOUX
Rapporteurs:	M. HERLEM A. DEMORTIER
Examineurs:	M. WARTEL V. PLICHON J.P. LELIEUR

A mes parents,

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces (C.N.R.S. D0253) dans l'équipe de Chimie-Physique. Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leur accueil amical et leur disponibilité.

Qu'il me soit permis de remercier plus particulièrement Monsieur LELIEUR pour m'avoir accueilli et initié à la recherche. Il a toujours suivi ce travail avec la plus grande attention. Ses conseils, ses encouragements ainsi que nos fréquentes discussions m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur DEMORTIER qui m'a initié aux techniques électrochimiques. Nos discussions m'ont permis d'avancer plus aisément dans la réalisation de ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Je tiens à associer à ces remerciements Monsieur LEPOUTRE, Professeur Emérite à la Faculté Libre des Sciences de Lille, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur BRIDOUX, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, pour avoir accepté la présidence de la commission d'examen.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur WARTEL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, ainsi que Messieurs HERLEM et PLICHON, Directeurs de recherche au C.N.R.S. qui ont accepté de juger ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur VITTU, Directeur de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles, ainsi que tout le personnel de l'école pour leur accueil.

Ce travail a été réalisé grâce à une bourse de la Fondation Norbert SEGARD et à une allocation du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (M.R.E.S.). Je tiens à les remercier de la confiance qu'ils m'ont accordée.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce document.

S O M M A I R E

ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Présentation des solutions étudiées et des techniques utilisées.	
I.1 Introduction	9
I.2 Principaux résultats antérieurs	9
I.3 Voltampérométrie cyclique	13
I.4 Impédance électrochimique	26
Bibliographie du chapitre I	38
CHAPITRE II : Simulation de courbes de voltampérométrie cyclique	
II.1 Introduction	43
II.2 Réaction redox : système à résoudre	43
II.3 Méthode de simulation pour une réaction redox réversible	45
II.4 Application à la voltampérométrie cyclique	49
II.5 Résultats pour un système redox réversible	56
II.6 Résultats pour un système irréversible ou quasi-réversible	65
II.7 Influence de réactions chimiques en solution.	69
II.8 Conclusion	79
Bibliographie du chapitre II	80
CHAPITRE III : Solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide	
III.1 Introduction	85
III.2 Etudes spectroscopiques des solutions	85
III.3 Méthodes expérimentales	89
III.4 Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique	92
III.5 Résultats des mesures d'impédance électrochimique	101

III.6	Discussion de la réaction de transfert de charge	105
III.7	Détermination de la concentration des espèces électroactives	109
III.8	Détermination des paramètres de transfert de charge	117
III.9	Influence des réactions chimiques en solution	120
III.10	Conclusion	129
	Bibliographie du chapitre III	130

CHAPITRE IV : Solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide

IV.1	Introduction	135
IV.2	Etudes spectroscopiques des solutions	135
IV.3	Méthodes expérimentales	138
IV.4	Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique	139
IV.5	Résultats des mesures d'impédance électrochimique	147
IV.6	Réaction de transfert de charge	154
IV.7	Calcul de la concentration des espèces électroactives	157
IV.8	Détermination des paramètres du transfert de charge	162
IV.9	Etude de la réaction chimique couplée	165
IV.10	Conclusion	168
	Bibliographie du chapitre IV	169

CHAPITRE V : Solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine

V.1	Introduction	173
V.2	Résultats de spectroscopie	173
V.3	Préparation des solutions	174
V.4	Résultats de voltampérométrie cyclique	175
V.5	Résultats des mesures d'impédance électrochimique	182
V.6	Réaction de transfert de charge	183
V.7	Calcul de la concentration des espèces électroactives	185
V.8	Paramètres de la réaction de transfert de charge	187
V.9	Influence de réactions chimiques en solution	189
V.10	Conclusion	191
	Bibliographie du chapitre V	192

CHAPITRE VI : Solutions d'hexasulfure de lithium et de soufre dans l'ammoniac liquide

VI.1	Introduction	197
VI.2	Etudes spectroscopiques des solutions	197
VI.3	Préparation des solutions	198

VI.4 Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique	199
VI.5 Résultats des mesures d'impédance électrochimique	205
VI.6 Discussion	210
VI.7 Conclusion	216
Bibliographie du chapitre VI	217

CONCLUSION GENERALE	219
---------------------	-----

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude des propriétés électrochimiques des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide au voisinage du potentiel d'équilibre. Nous nous sommes particulièrement attaché à identifier les espèces électroactives dans ces solutions, et à étudier le mécanisme de transfert de charge. Ce travail apporte ainsi une contribution à l'étude de l'électrode à soufre en milieu non aqueux. Cette étude est rendue difficile par la présence simultanée en solution d'espèces chimiques faisant intervenir différents degrés d'oxydation du soufre. En effet, le soufre se dismute lors de sa solubilisation dans l'ammoniac liquide. Les polysulfures dans l'ammoniac liquide sont également dismutés. Des progrès ont été effectués récemment [1] dans l'identification, par des méthodes spectroscopiques, des espèces chimiques présentes dans les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Cette identification était nécessaire avant d'entreprendre une étude électrochimique de ces solutions. Nous avons observé au cours de ce travail que l'explication du mécanisme de transfert de charge en solution de soufre était facilitée par l'étude du comportement électrochimique des solutions de polysulfures et plus spécialement des solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium dans l'ammoniac liquide. Nous consacrons donc à ces solutions une grande partie de cette étude.

Les travaux de spectroscopie qui ont précédé notre étude électrochimique ont porté sur l'identification des différentes espèces présentes en solution par spectroscopie RAMAN et spectrophotométrie UV-Visible [1]. Les résultats de ces travaux constituent un progrès significatif dans la connaissance des espèces présentes à l'équilibre. On y montre la place importante du radical anion S_3^- et de son dimère S_6^{2-} dans les différentes solutions. Ces travaux ont également mis en évidence les effets de la température, de la concentration et de l'acidité du milieu. Ils offrent une base de compréhension cohérente des mécanismes en solution.

Du point de vue électrochimique, des études ont été menées sur la réduction électrochimique du soufre en milieu non aqueux (DMSO, DMF, DMA) [2-6] mais peu d'études se sont intéressées au comportement électrochimique du soufre dans l'ammoniac liquide [7-9]. A l'époque où elles ont été effectuées, ces études ne pouvaient pas se baser sur une connaissance suffisante des espèces en solution pour permettre une bonne compréhension du mécanisme électrochimique. Les tentatives d'utilisation de ces solutions comme cathode de générateur [10] ont conduit à des difficultés, mais elles ont montré l'intérêt de procéder à une étude fondamentale approfondie de ces solutions.

Le problème auquel nous sommes confronté dans cette étude est

assez particulier. Généralement dans les travaux d'électrochimie, les concentrations des espèces électroactives sont connues. Or, dans notre cas, la dismutation des polysulfures et le manque de renseignements sur les constantes d'équilibre de ces dismutations ne permettent pas de connaître a priori les concentrations des espèces. La particularité du solvant ammoniac (point de fusion : $-77,7^{\circ}\text{C}$; point d'ébullition $-33,35^{\circ}\text{C}$) fait qu'il est assez difficile d'utiliser une technique comme l'électrode tournante qui permettrait une approche relativement facile des concentrations des espèces électroactives. Nos conditions expérimentales diffèrent donc quelque peu de celles utilisées généralement.

De plus, dans nos conditions expérimentales, nous ne pouvons pas utiliser facilement une électrode de référence. Nous avons donc opté pour des techniques qui se prêtaient mieux à nos conditions expérimentales : la spectroscopie d'impédance électrochimique sur électrode stationnaire et la voltampérométrie cyclique au voisinage du potentiel d'équilibre couplée à l'utilisation de la technique de convolution. Cette étude a été facilitée par l'utilisation d'un matériel très récent (analyseur de réponse en fréquence SOLARTRON 1250, interface électrochimique SOLARTRON 1286, potentiostat EGG 273). L'utilisation de ces deux techniques expérimentales s'est révélée très intéressante pour l'étude du couplage de la réaction de transfert de charge et de réactions chimiques en solution. Nos expériences ont montré que les deux espèces électroactives d'un même couple redox sont présentes à l'équilibre en solution. Cette situation n'avait pas encore fait l'objet d'une étude théorique dans le cas de la voltampérométrie cyclique. Nous avons donc développé un travail de simulation de voltampérométrie cyclique capable de décrire la situation que nous avons rencontrée.

Dans ce travail, nous montrons le rôle clef du radical S_3^- dans les solutions de soufre et de polysulfure dans l'ammoniac autour du potentiel d'équilibre. Nous avons caractérisé le mécanisme de transfert dans les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium. Les effets de la température, de la concentration et de l'acidité ont été étudiés. Autour du potentiel d'équilibre, la réaction de transfert de charge est monoélectronique. Elle fait intervenir S_3^- et S_3^{2-} . Les concentrations des espèces ont été déterminées ainsi que les paramètres de transfert de charge. Nous avons montré que la réaction électrochimique est influencée par une ou plusieurs réactions chimiques en solution. Ces réactions ont été identifiées comme les réactions de dismutation des différents polysulfures. Le modèle que nous proposons permet d'interpréter la grande variété des résultats expérimentaux obtenus.

Il est clair que certains aspects du problème n'ont pas été résolus et qu'il reste des points où un approfondissement est nécessaire. Nous reviendrons sur ces points dans la conclusion.

Nous présenterons tout d'abord les principaux résultats de spectroscopie et d'électrochimie obtenus sur ces solutions dans des travaux antérieurs ainsi que les bases théoriques des techniques utilisées (Chapitre I). Le chapitre II abordera la technique de simulation de voltampérométrie cyclique appliquée au cas où les deux espèces d'un couple redox sont présentes à l'équilibre. Nous présenterons dans les chapitres suivants les résultats obtenus pour les différents types de solution : solutions de tétrasulfure de lithium (chapitre III), solutions de tétrasulfure d'ammonium (chapitre IV). Le chapitre V présentera les résultats obtenus dans un solvant moins dissociant la méthylamine. Enfin, nous aborderons les solutions de soufre et d'hexasulfure dans l'ammoniac liquide.

1. P. DUBOIS, Thèse, Université de Lille, (1987).
2. (a) R.P. MARTIN, W.H. DOUB Jr, J.L. ROBERTS et D.T. SAWYER, *Inorg. Chem.*, (1973), 12, 1921.
(b) M.V. MERRITT et D.T. SAWYER, *Inorg. Chem.*, (1970), 2, 211.
3. J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR et G. DEMANGE, *Electrochim. Acta*, (1976), 21, 119.
4. R. BONNATERRE et G. CAUQUIS, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1972), 293.
5. M. DELAMAR, *J. Electroanal. Chem.*, (1975), 63, 339.
6. (a) J. PARIS et V. PLICHON, *Electrochim. Acta*, (1981), 26, 1823.
(b) J. PARIS, Thèse, Université de Tours, (1984).
7. J.E. PENNINGTON, Ph. D. Thesis, University of Texas, (1972).
8. R. GUIRAUD, Thèse, Université de Toulouse, (1974).
9. A. KEROUANTON, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI, (1972).
10. L. BERNARD, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE, F. T'KINT DE ROODENBEKE et A. LE MEHAUTE, *J. Phys. Chem.*, (1984), 88, 3833.

CHAPITRE I.

PRESENTATION DES SOLUTIONS ETUDIEES ET DES TECHNIQUES UTILISEES

- I.1. Introduction.
- I.2. Principaux résultats antérieurs.
- I.3. Voltampérométrie cyclique.
- I.4. Impédance électrochimique.

I.1. INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des travaux antérieurs de spectroscopie et d'électrochimie relatifs aux solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide (I.2). Nous présenterons ensuite les deux techniques électrochimiques utilisées dans notre travail : la voltampérométrie cyclique (I.3) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (I.4). Pour ces deux techniques, nous donnerons les principaux résultats théoriques connus pour différents mécanismes tels que la réaction redox réversible ou quasi-réversible, et le mécanisme CE.

I.2. PRINCIPAUX RESULTATS ANTERIEURS

I.2.1. Etudes spectroscopiques des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide

Nous présentons ici brièvement les principaux résultats obtenus par spectrophotométrie UV-visible, par spectroscopie RAMAN [1-6] ou par RPE [7] pour les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Le principal résultat de ces études est la mise en évidence de la présence du radical anion S_3^- dans toutes les solutions étudiées [3-5]. Ce radical avait déjà été identifié dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide [1-2]. Il possède une bande d'absorption caractéristique à 610 nm et une bande RAMAN à 535 cm^{-1} . On a montré que S_3^- est toujours en équilibre avec son dimère S_6^{2-} suivant la réaction :



S_6^{2-} est identifié par une bande d'absorption située à environ 450 nm et par ses bandes RAMAN à 400 et 440 cm^{-1} . DUBOIS a étudié quantitativement l'équilibre I.1. Cette étude est surtout possible dans les solutions d'hexasulfure de lithium ($Li_2S_6-NH_3$) car la dismutation de S_6^{2-} est négligeable dans ces solutions. L'équilibre I.1 dépend fortement de la température. La constante d'équilibre à la température ambiante est égale à $4 \cdot 10^{-3}$. L'énergie d'activation de l'équilibre est de $47,2 \pm 0,2\text{ kJ.mol}^{-1}$. A 200 K, tous les S_3^- sont dimérisés.

Une étude plus récente de RPE [7] a montré que S_3^- est la seule espèce radicalaire dans les solutions de soufre et de polysulfures. De plus, on observe que la concentration de S_3^- passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente. Nous reviendrons sur ce profil caractéristique dans la suite de ce travail.

Les travaux de spectroscopie ont également identifié d'autres espèces plus oxydées ou plus réduites que S_3^- et S_6^{2-} . Toutefois, il faut préciser que S_6^{2-} a été identifié comme le polysulfure le moins réduit dans l'ammoniac liquide [4]. D'autre part, les résultats de spectroscopie ont montré que seule la concentration de ces deux espèces varie avec la température [3-5].

Dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide, on met aussi en évidence des espèces plus oxydées que S_6^{2-} . L'espèce la plus facilement identifiable est S_4N^- car elle est présente en assez grande proportion. On la caractérise par des bandes RAMAN à 570,590 et 710 cm^{-1} et une bande d'absorption à 580 nm [3]. DUBOIS a montré que S_3N^- , espèce plus oxydée que S_4N^- , existe à l'équilibre [3]. Il a également montré que, à l'équilibre, une forte concentration de soufre reste au degré d'oxydation zéro. Ce "soufre ammoniaté" absorbe dans l'UV et ne se trouve pas sous la forme du S_8 cyclique [6].

Les espèces plus réduites que S_6^{2-} sont, à l'exception de HS^- , des polysulfures de type S_n^{2-} et ont donc été étudiées dans les solutions de polysulfures de lithium ou d'ammonium dans l'ammoniac liquide [4,5]. On identifie notamment S_4^{2-} par ses bandes RAMAN à 430 et 188 cm^{-1} . Il est dismuté puisque nous observons la présence du radical S_3^- dans les solutions $Li_2S_4-NH_3$ et $(NH_4)_2S_4-NH_3$. La dismutation de S_4^{2-} peut, en première approximation, s'écrire sous la forme :



L'écriture de cet équilibre suppose que le polysulfure S_5^{2-} est totalement dismuté. Il n'a, en effet, pas été identifié par spectroscopie [4]. La mise en évidence par spectroscopie des polysulfures S_n^{2-} avec $n < 4$ est plus difficile. Ces polysulfures sont peu solubles et absorbent à des longueurs d'ondes peu différentes comprises entre 300 et 400 nm [4,5]. D'autre part, leur mise en évidence par spectroscopie RAMAN nécessiterait l'utilisation d'excitatrices de longueur d'onde de l'ordre de 300 à 400 nm ce qui n'a pas pu être réalisé jusqu'à présent.

L'étude des solutions de polysulfures d'ammonium [5] met en évidence une dismutation plus forte des polysulfures en milieu acide. Ceci est notamment mis en évidence par la concentration plus importante de S_3^- en milieu acide. Cet effet est expliqué par un déplacement des équilibres dû à l'acidité. La forme la plus réduite du soufre est sous la forme S^{2-} en milieu lithium alors qu'elle est sous la forme HS^- en milieu ammonium. On peut traduire l'influence de l'acidité par la réaction :



Cet équilibre, fortement déplacé vers HS^- , explique le déplacement des équilibres de dismutation précédents.

I.2.2. Etudes électrochimiques des solutions de soufre et de polysulfures

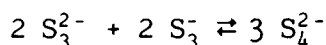
Les études électrochimiques dans ce domaine se sont toujours intéressées aux solutions de soufre. Les techniques utilisées sont généralement l'électrolyse à potentiel contrôlé et, moins souvent, la voltampérométrie cyclique. Les solvants utilisés sont l'ammoniac liquide [8,10], le DMSO, le DMF [11-14] ou le DMA [15].

a. Etudes dans le DMSO, le DMF ou le DMA [11-15]

Il faut d'abord mentionner que, dans ces solvants, le soufre passe en solution sous forme S_8 sans réaction redox sur le solvant. Ces études montrent que la réduction électrochimique du soufre dans ces solvants se déroule en deux étapes : la première faisant intervenir S_8 et S_8^{2-} , la seconde faisant intervenir S_6^{2-} et/ou S_3^- . L'intérêt de ces travaux pour notre étude réside dans la grande similitude du comportement électrochimique des polysulfures S_n^{2-} avec $n < 6$. On retrouve en effet des réactions observées dans l'ammoniac liquide du type [12,15] :



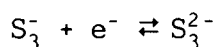
ou



Le comportement électrochimique de S_6^{2-} et/ou de S_3^- dans ces solvants est assez semblable à ce que nous décrirons dans notre travail. On y trouve en effet des réactions du type [12,15] :



ou



Ce type de mécanisme sera également observé dans notre travail.

b. Etudes dans l'ammoniac liquide [8-10]

Ces études ont été entreprises à une époque où les espèces présentes dans les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide étaient mal connues. On n'avait pas alors identifié les espèces que nous

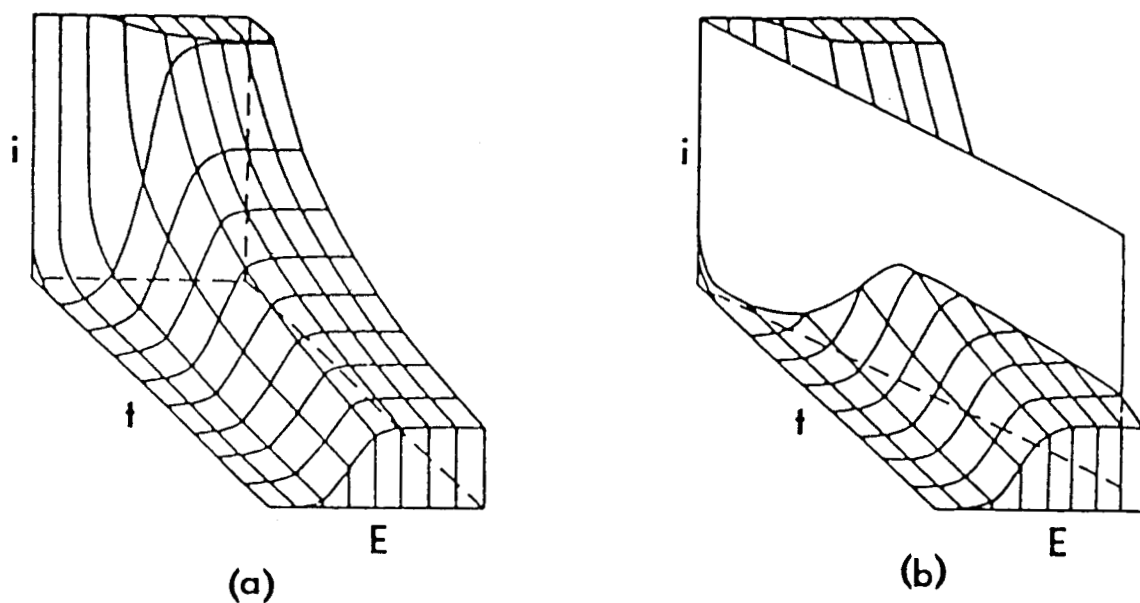


Fig. I.1.

(a) Représentation d'une portion de surface i - t - E pour une réaction redox réversible. L'unité de l'axe de potentiel est de $60/n$ mV.
 (b) Balayage linéaire de potentiel à travers cette surface. D'après [19].

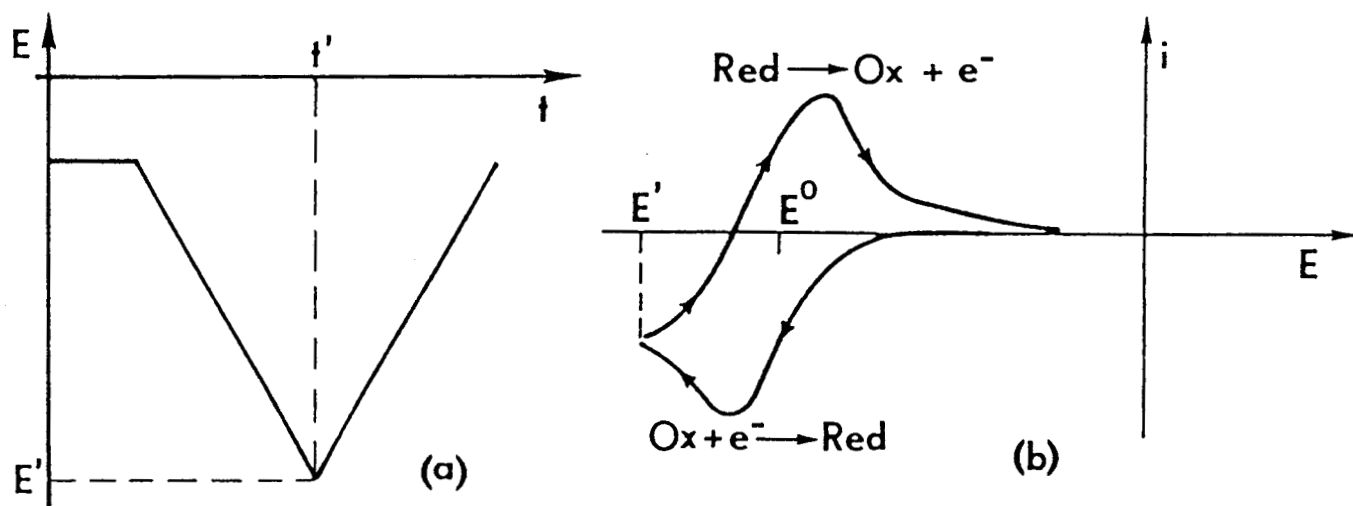


Fig. I.2.

(a) Balayage cyclique de potentiel. (b) Voltammogramme obtenu. D'après [19].

connaissions : S_3^- , S_6^{2-} ou S_4N^- . Pour cette raison, les différents travaux d'électrochimie sur ces solutions apportent peu de résultats intéressants. La seule étude sur les polysulfures dans l'ammoniac liquide [8] est basée sur des résultats de spectroscopie qui n'incorporent pas la présence du radical S_3^- . L'explication du comportement électrochimique du système est donc faussée. Par ailleurs, il faut mentionner que ces travaux ont été effectués à température constante (-40°C). Nous présentons donc la première étude électrochimique dans l'ammoniac liquide tenant compte de l'influence de la température qui, nous le verrons, est essentielle.

I.3. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique bien connue. Elle présente un grand intérêt pour l'analyse électrochimique de nouveaux systèmes. Les bases théoriques de cette technique ont été établies pour de nombreux schémas réactionnels faisant intervenir une ou plusieurs réactions électrochimiques (rapide ou lente) ainsi que des réactions chimiques en solution [16-19]. Le but de ce paragraphe est de rappeler les principaux résultats que peut apporter cette technique et d'indiquer la façon dont ils sont utilisés dans la pratique afin de permettre une meilleure compréhension des chapitres suivants.

I.3.1. Principe

La voltampérométrie présente le gros avantage de fournir en une seule expérience de nombreuses informations sur le système étudié. En effet, l'analyse du comportement électrochimique d'un système peut être réalisée en enregistrant à différents potentiels une série de courbes $i-t$ définissant une surface tridimensionnelle $i-E-t$. Comme le montre la figure I.1 [19], il faut un grand nombre de courbes $i-t$ à des potentiels très rapprochés pour définir de façon satisfaisante cette surface. La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier le potentiel linéairement avec le temps selon le cycle décrit sur la figure I.2 et à enregistrer le courant pendant cette variation. On a ainsi accès, en une seule expérience, aux trois paramètres i , t et E . Les courbes obtenues pour ce type de balayage ont une allure caractéristique (Fig. I.2). Soit la réaction électrochimique :



Nous noterons E° le potentiel standard associé à ce couple. Les cas étudiés dans la littérature supposent toujours que la

concentration de l'espèce réduite en solution est négligeable ($C_{\text{Red}}^* \approx 0$). Nous étudierons dans le chapitre II l'influence de la présence à l'équilibre des deux espèces électroactives sur les différents paramètres des voltammogrammes. Dans le cas où C_{Red}^* est négligeable, on choisit un potentiel initial E_i plus positif que E^* de façon à ce qu'il ne se produise aucune réaction à l'électrode. On applique alors le balayage de potentiel suivant :

$$\begin{aligned} E &= E_i - vt & 0 < t \leq t' \\ E &= E_i - v(2t' - t) & t > t' \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

où E est le potentiel de l'électrode, v la vitesse de balayage et t' le temps associé au potentiel d'inversion. Les signes du courant et du potentiel suivent les règles de la convention IUPAC.

On observe d'abord un courant résiduel. Lorsque le potentiel se rapproche de E^* , la vitesse de réduction de l'espèce oxydée augmente, ce qui a pour effet d'augmenter le courant cathodique. Lorsque la vitesse de disparition de l'espèce oxydée devient trop grande, sa concentration à la surface de l'électrode s'annule et les espèces oxydées doivent diffuser vers la surface de l'électrode. A ce moment, le courant est réduit à un courant de diffusion qui décroît avec le temps en $1/\sqrt{\pi Dt}$ (pour un phénomène de diffusion plane semi-infinie). On observe donc la décroissance du courant cathodique avec le temps, donc avec le potentiel, jusqu'au temps t' associé au potentiel E' . A cet instant, comme l'indiquent les profils de concentration au voisinage de l'électrode (Fig. I.3), la concentration de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode est nulle, alors que celle de l'espèce réduite est importante. Lorsque le sens de balayage est inversé ($t > t'$), on se retrouve dans des conditions similaires aux conditions de départ ; le même phénomène va se produire, mais cette fois, du côté anodique.

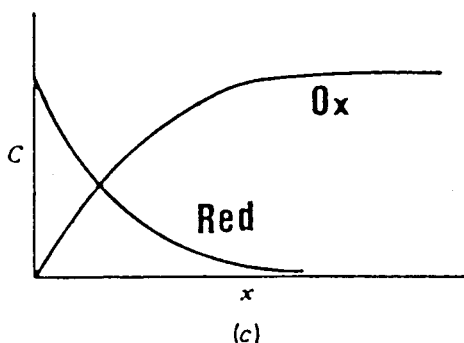


Fig. I.3.

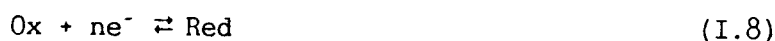
Profil de concentration des espèces oxydée et réduite lorsque $E < E_p$.
D'après [19].

Nous allons étudier maintenant ces phénomènes de façon quantitative et étudier les variations des paramètres des voltammogrammes pour différents types de mécanismes.

I.3.2. Mécanisme redox

a. Transfert infiniment rapide (système réversible)

Soit la réaction :



Nous nous intéressons uniquement ici au cas de la diffusion plane semi-infinie. Le calcul de la valeur du courant à l'instant t passe par la détermination de la concentration de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode ($x = 0$) et à l'instant t : $C_{Red}(0, t)$ et $C_{Ox}(0, t)$. Ces deux grandeurs sont obtenues par la résolution des équations de diffusion avec les conditions aux limites appropriées :

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2} \quad (I.9)$$

$$\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x, t)}{\partial x^2} \quad (I.10)$$

où D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion des espèces électroactives.

$$\text{à } t = 0 \quad C_{Ox}(x, 0) = C_{Ox}^* \quad ; \quad C_{Red}(x, 0) = 0 \quad (I.11)$$

$$\text{à } t > 0 ; x \rightarrow \infty \quad C_{Ox}(x, t) \rightarrow C_{Ox}^* \quad ; \quad C_{Red}(x, t) \rightarrow 0 \quad (I.12)$$

où C_{Ox}^* et C_{Red}^* représente la concentration de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite en solution.

$$D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (I.13)$$

$$D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-i(t)}{nFA} \quad (I.14)$$

Pour un transfert infiniment rapide, les concentrations à la surface de l'électrode vérifient la loi de Nernst :

$$\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^*) \right) \quad (I.15)$$

La résolution mathématique de ce problème est donnée par NICHOLSON et SHAIN [16]. En introduisant la variation du potentiel avec le temps donnée par l'équation I.7, on obtient :

$$C_{O_x}(0, t) = C_{O_x}^* + \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_{O_x}}} \int_0^t \frac{i(\tau) d\tau}{\sqrt{t - \tau}} \quad (I.16)$$

$$C_{Red}(0, t) = \frac{-1}{nFA\sqrt{\pi D_{Red}}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau \quad (I.17)$$

où A représente la surface de l'électrode de travail.

La combinaison de ces deux équations et de l'équation I.15 permet de déterminer l'expression du courant. On obtient :

$$i(t) = nFA C_0^* (\pi D_0 a)^{\frac{1}{2}} \chi(at) \quad (I.18)$$

avec
$$a = \frac{nF}{RT} v$$

La fonction $\chi(at)$ est une fonction du temps définie par une intégrale [16] dont les valeurs en fonction du potentiel ont été calculées numériquement et sont données par NICHOLSON et SHAIN [16].

Au balayage aller, le courant de pic, i_p , est donné par la formule :

$$i_p = (0,4463) nFA C_{O_x}^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D_{O_x}^{\frac{1}{2}} \quad (I.19)$$

On remarque que le courant de pic est directement proportionnel à la concentration de l'espèce présente en solution. D'autre part, le courant de pic varie linéairement avec $v^{\frac{1}{2}}$. NICHOLSON et SHAIN suggèrent de tracer la grandeur $i_p / v^{\frac{1}{2}}$ afin de diagnostiquer le comportement électrochimique du système. Le potentiel de pic E_p est indépendant de la vitesse de balayage pour un transfert infiniment rapide. Sa position est donnée par :

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} - 1,109 \left(\frac{RT}{nF}\right) \quad (I.20)$$

ou, en introduisant l'expression du potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}^{\frac{1}{2}}}{D_{O_x}^{\frac{1}{2}}}\right) - 1,109 \left(\frac{RT}{nF}\right)$$

Au balayage retour, la position du pic est, elle aussi, indépendante de la vitesse de balayage. La séparation de pic, ΔE_p , est donnée par :

$$\Delta E_p = \frac{58}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{ C} \quad (\text{I.21})$$

b. Systèmes quasi-réversibles et irréversibles

La détermination de la fonction $i(t)$ pour des systèmes quasi-réversibles et irréversibles suit le même principe que pour un système réversible. Pour des systèmes quasi-réversibles, on observe une variation plus importante de l'allure des voltammogrammes avec la vitesse de balayage. Les bases théoriques ont été établies par MATSUDA et AYABE [20] (pour le balayage aller uniquement : voltampérométrie à balayage linéaire) et par NICHOLSON [21] (pour le balayage cyclique). La figure I.4 [20] montre l'influence des paramètres Λ (ou Ψ) et α

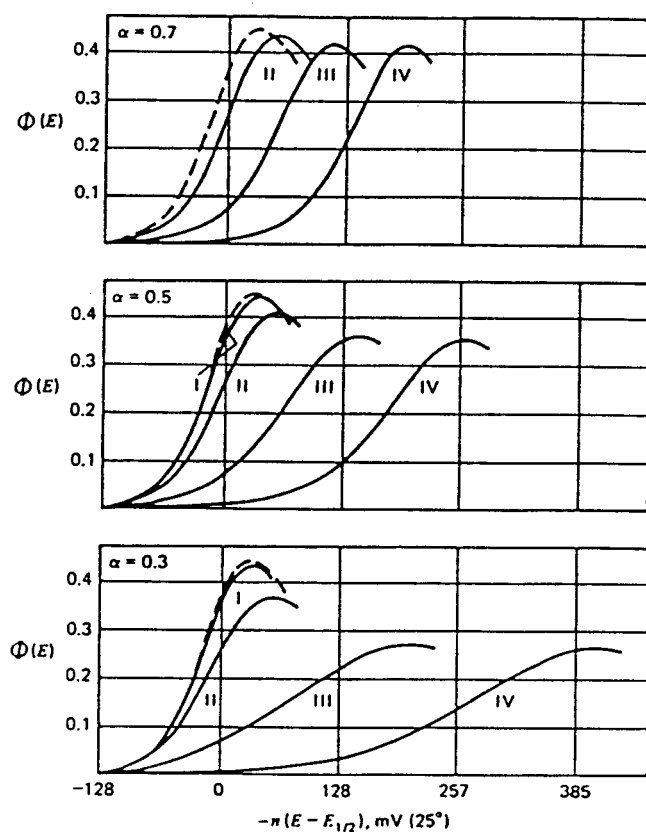


Fig. I.4.

Variation du courant normalisé $\Phi(E)$ dans le cas transfert quasi-réversible pour différentes valeurs de α (0,7 ; 0,5 ; 0,3) et différentes valeurs de Λ . (I) $\Lambda = 10$; (II) $\Lambda = 1$; (III) $\Lambda = 0,1$; (IV) $\Lambda = 10^{-2}$. La courbe pointillée est obtenue pour une réaction redox réversible. D'après [19].

(coefficient de transfert) sur l'allure du courant normalisé Φ au balayage aller ; Λ est défini par :

$$\Lambda = \frac{k^*}{D^{1/2} (nF/RT)^{1/2} v^{1/2}} \quad (\text{I.22})$$

où k^* représente la constante de vitesse standard de la réaction électrochimique. Le courant normalisé Φ est défini par :

$$\Phi(E) = \frac{i}{nFA C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2} \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2}} \quad (\text{I.23})$$

On observe un déplacement des pics vers des potentiels plus élevés lorsque la vitesse de balayage croît. L'étude quantitative de ces voltammogrammes nécessite l'emploi d'une série d'abaques donnant $i_p / i_{p(\text{rev})}$ et E_p pour différentes valeurs de Λ [20]. Pour le balayage retour, NICHOLSON [21] montre l'influence des paramètres α et Ψ ($\Psi = \frac{\Lambda}{\sqrt{\pi}}$) sur la position et l'intensité du pic (Fig. I.5). La séparation de pic varie avec le paramètre Ψ ; les variations sont données par NICHOLSON [21].

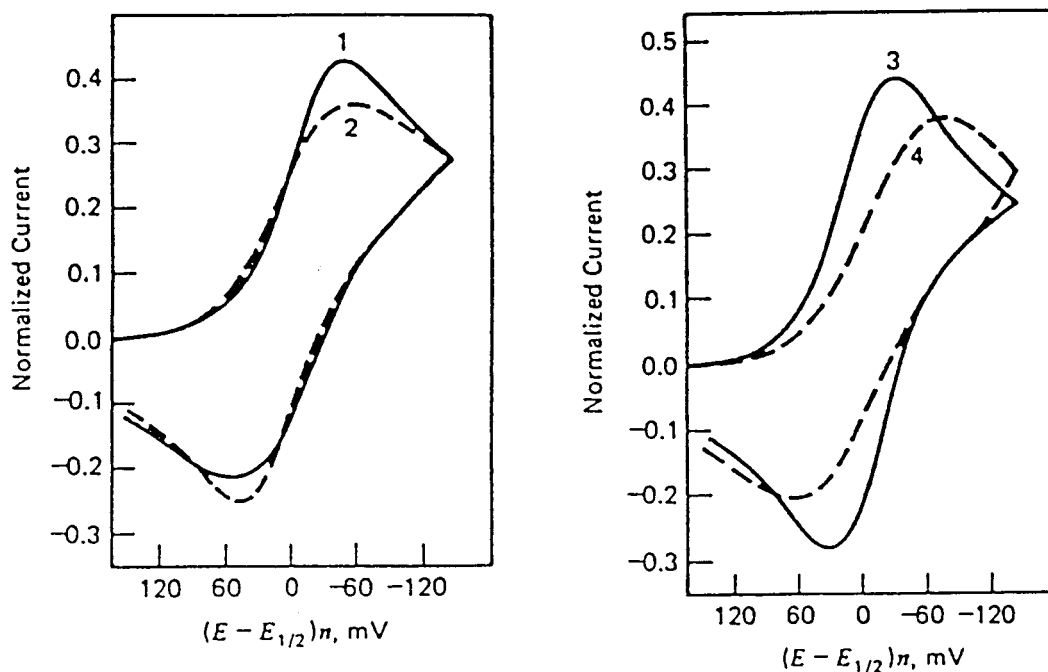


Fig. I.5.

Voltammogrammes simulés montrant les effets des variations de Ψ et α .
 (1) $\Psi = 0,5$; $\alpha = 0,7$. (2) $\Psi = 0,5$; $\alpha = 0,3$. (3) $\Psi = 7$; $\alpha = 0,5$.
 (4) $\Psi = 0,25$; $\alpha = 0,5$. D'après [19].

I.3.3. Mécanisme CE

Le mécanisme classiquement appelé CE correspond au couplage d'une réaction chimique antécédente (C) avec une réaction électrochimique (E). Il est décrit par le mécanisme suivant :



On définit pour ce mécanisme les paramètres :

$$K = \frac{k_f}{k_b} \text{ et } k = k_f + k_b.$$

Comme pour le cas du système redox réversible, la détermination de la fonction $i(t)$ nécessite la détermination des concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Ceci passe par la définition des conditions aux limites. Dans l'hypothèse d'un transfert infiniment rapide et pour une diffusion plane semi-infinie, on a une légère modification des équations de diffusion :

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} - k_f C_Y + k_b C_{O_x} \quad (I.25)$$

$$\frac{\partial C_{O_x}}{\partial t} = D_{O_x} \frac{\partial^2 C_{O_x}}{\partial x^2} + k_f C_Y - k_b C_{O_x} \quad (I.26)$$

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2} \quad (I.27)$$

Les conditions aux limites sont données par :

$$t = 0 \quad C_{O_x}(x,0) = C_{O_x}^* = K C_Y^* ; C_Y(x,0) = C_Y^* ; C_{Red}(x,0) = 0 \quad (I.28)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty \quad C_{O_x}(x,t) \rightarrow C_{O_x}^* ; C_Y(x,t) \rightarrow C_Y^* ; C_{Red}(x,t) \rightarrow 0 \quad (I.29)$$

$$t > 0, x = 0 \quad D_{O_x} \left(\frac{\partial C_{O_x}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (I.30)$$

$$\left(\frac{\partial C_Y(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (I.31)$$

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-i(t)}{nFA D_{Ox}} \quad (I.32)$$

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \exp\left(\frac{nF}{RT} (E - E^*)\right) \quad (I.33)$$

Le traitement mathématique de ce problème a été effectué par SAVEANT et VIANELLO [17,22] pour la voltampérométrie à balayage linéaire et par NICHOLSON et SHAIN pour la voltampérométrie cyclique [16]. Nous n'entrerons pas ici dans les détails de la résolution de ce problème. Nous aborderons seulement l'allure des voltammogrammes et leur variation caractéristique avec les paramètres de l'expérience.

La figure I.6 montre les variations du paramètre $\sqrt{\pi} \chi(at) / K\lambda^{1/2}$ en fonction du potentiel pour différentes valeurs de λ et de K . λ représente le paramètre cinétique $\frac{RT}{nF} \frac{k}{v}$. On observe sur cette figure que, pour des valeurs de λ faibles, le paramètre $\sqrt{\pi} \chi(at) / K\lambda^{1/2}$ tend vers une autre valeur limite égale à 1, ce qui signifie que le courant normalisé tend vers un palier d'intensité $K\lambda^{1/2}$. En fonction de grandeurs expérimentales, le courant limite s'exprime par :

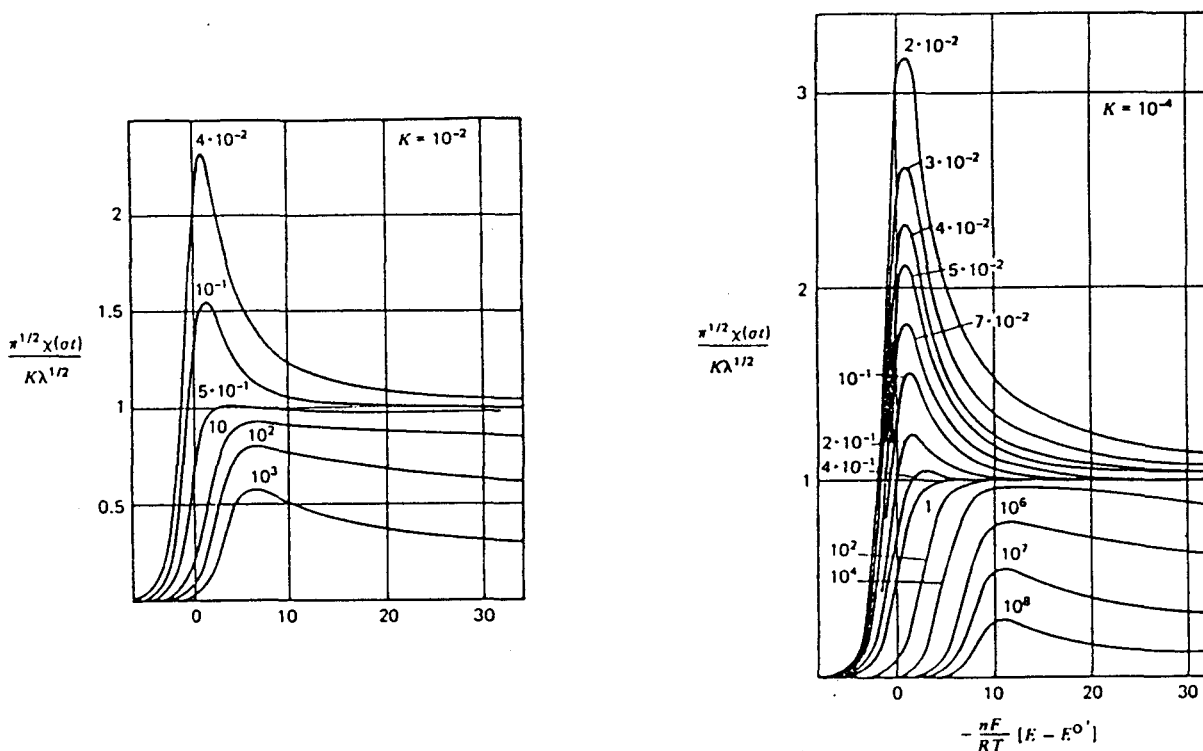


Fig. I.6.

Courbes de courant (tracées sous la forme $\sqrt{\pi} \chi(at) / (K\lambda^{1/2})$ en fonction du potentiel pour différentes valeurs de K et de λ . D'après [19].

$$i_{lim} = nFA D^{1/2} C^* K k^{1/2} \quad (I.34)$$

où

$$C^* = C_{Ox}^* + C_{Red}^* + C_Y^*$$

La figure I.7 montre le voltammogramme obtenu pour un cycle complet dans le cas d'un mécanisme CE et dans le cas d'un mécanisme EC (influence d'une réaction chimique suivant la réaction électrochimique) [16]. On y voit la forte variation des positions et des intensités des pics avec le paramètre $K\lambda^{1/2}$. On remarque notamment dans le cas du mécanisme EC, que lorsque le paramètre $K\lambda^{1/2}$ décroît, le pic retour est de mieux en mieux défini.

I.3.4. Technique de convolution

a. Principe

La technique de convolution consiste en un traitement mathématique du signal $i(t)$ obtenu par voltampérométrie cyclique, de façon à obtenir des courbes ayant l'allure que l'on pourrait obtenir

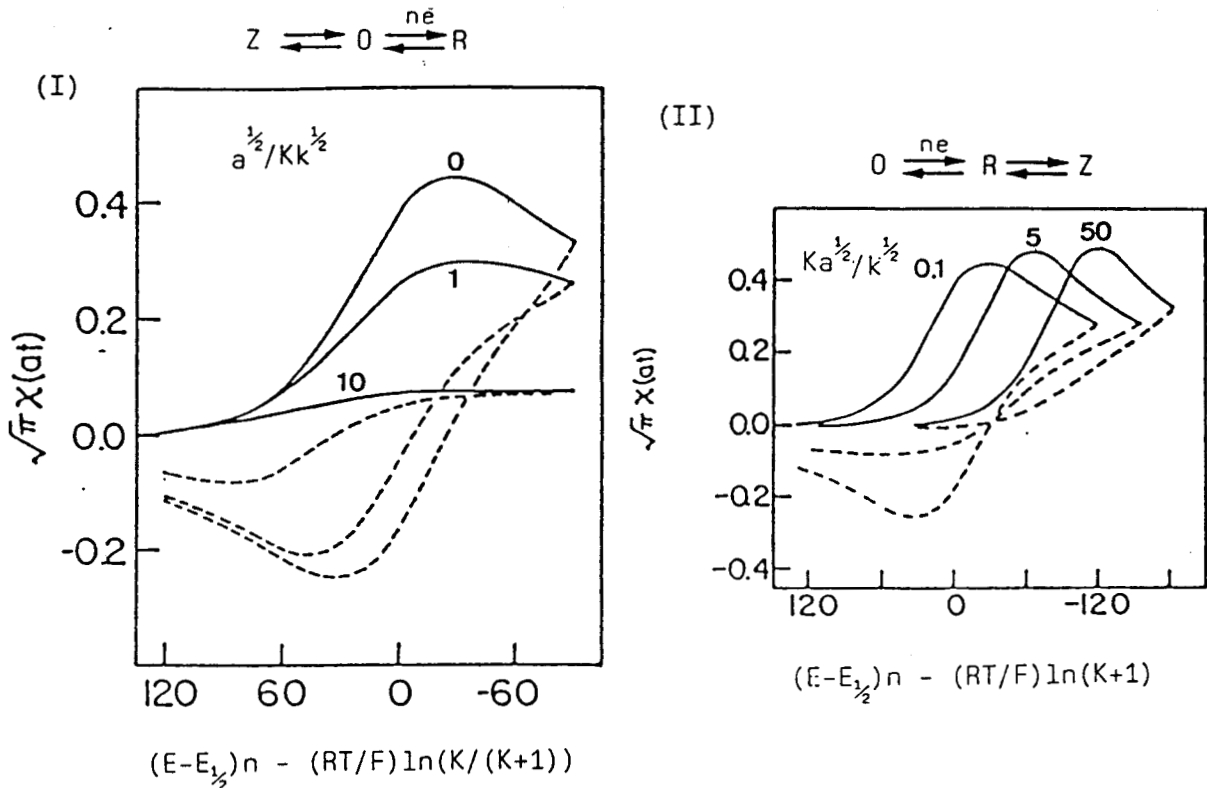


Fig. I.7.

Voltammogrammes simulés dans le cas d'un mécanisme CE (I) ou EC (II). D'après [16].

sur électrode tournante et qui présentent l'intérêt de permettre une étude quantitative plus élaborée. En effet, tous les points des courbes de convolution $I = f(E)$ sont utilisables car leurs équations analytiques sont connues, alors que l'utilisation quantitative des courbes de voltampérométrie cyclique se limite à quelques paramètres particuliers ($i_p, E_p, \Delta E_p$). Le courant convolué $I(t)$ est défini par l'intégrale [19,23] :

$$I(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (\text{I.35})$$

Cette intégrale n'admet pas de solution analytique. Les valeurs de $I(t)$ sont donc calculées par un traitement numérique de cette intégrale. La technique de l'intégration numérique passe par le découpage du temps de balayage en N intervalles égaux de durée Δt définie par $\frac{t_f}{N}$ où t_f représente le temps nécessaire pour décrire totalement la rampe de potentiel (on part des courbes de voltampérométrie à balayage linéaire). L'algorithme de calcul de $I(t)$ est alors donné par [19] :

$$I(t) = I(k\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^k \frac{i(j\Delta t - \frac{1}{2}\Delta t) \Delta t^{1/2}}{\sqrt{k-j+\frac{1}{2}}} \quad (\text{I.36})$$

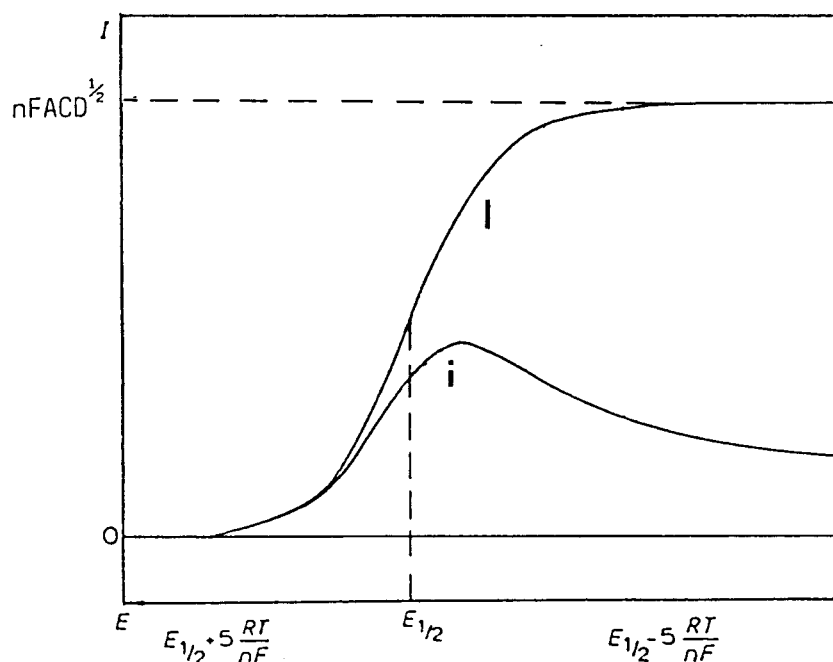


Fig. I.8.

Tracé du courant et du courant convolué normalisé pour une réaction redox réversible. D'après [23].

b. Mécanisme redox

Pour un mécanisme redox simple tel qu'on l'a défini au paragraphe (I.3.2), on montre que l'allure de la courbe $I = f(E)$ est très proche des courbes obtenues sur électrode tournante. Sur la figure I.8 [23], on voit que le courant convolué tend vers une valeur limite I_1 définie par [23] :

$$|I_1| = nFA C_{0x}^* D_{0x}^{1/2} \quad (I.37)$$

La détermination du courant convolué permet donc d'obtenir le terme $C_{0x}^* D_{0x}^{1/2}$ et la concentration C_{0x}^* si le coefficient de diffusion de l'espèce est connu.

Pour un transfert réversible, l'équation de la courbe est donnée par :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{I_1 - I(t)}{I(t)} \right|$$

ou

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{0x}^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{I_1 - I(t)}{I(t)} \right| \quad (I.38)$$

Le tracé de $\ln \left| \frac{I_1 - I(t)}{I(t)} \right|$ en fonction de E permet donc de déterminer le nombre d'électrons transférés.

Pour un transfert quasi-réversible, l'équation de la courbe est modifiée pour faire intervenir les paramètres relatifs à la cinétique de transfert de charge : le coefficient de transfert α et la constante de vitesse standard k° [23] :

$$E = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{k^\circ}{D_{0x}^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left| \frac{I_1 - I(t) \left(1 + \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right) \right)}{i(t)} \right| \quad (I.39)$$

L'ajustement des points expérimentaux à cette courbe permet alors la détermination des paramètres α et k° . Pour des transferts irréversibles, le terme $\exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right)$ est négligeable et l'expression précédente est simplifiée. IMBEAUX et SAVEANT [23] font remarquer que lorsque la vitesse de transfert augmente, le numérateur du second terme de l'équation I.39 devient de plus en plus petit, ce qui diminue la précision de la détermination de α et k° .

c. Mécanisme CE

Pour un mécanisme CE tel qu'il a été défini au paragraphe I.3.3., on observe des courbes $I = f(E)$ très caractéristiques (Fig. I.9). Pour des surtensions élevées, on observe une croissance linéaire du courant convolué avec la surtension. Quantitativement, cette variation est beaucoup plus difficile à utiliser que le palier cinétique observé sur les voltammogrammes bruts. L'équation de cette courbe fait en effet intervenir à la fois le courant mesuré $i(t)$ et le courant convolué $I(t)$. Par contre, on visualise beaucoup plus facilement par cette technique l'influence de réactions chimiques en phase homogène sur la réaction de transfert de charge. Lorsque cette influence est peu importante, l'incidence sur les voltammogrammes est faible (petite diminution des courants de pic, faible déplacement des pics), alors que cette influence est directement visualisée sur les courbes courant convolué-surtension. Dans ce travail, nous utiliserons plutôt ce deuxième point afin de mettre en évidence l'intervention de réactions chimiques en phase homogène.

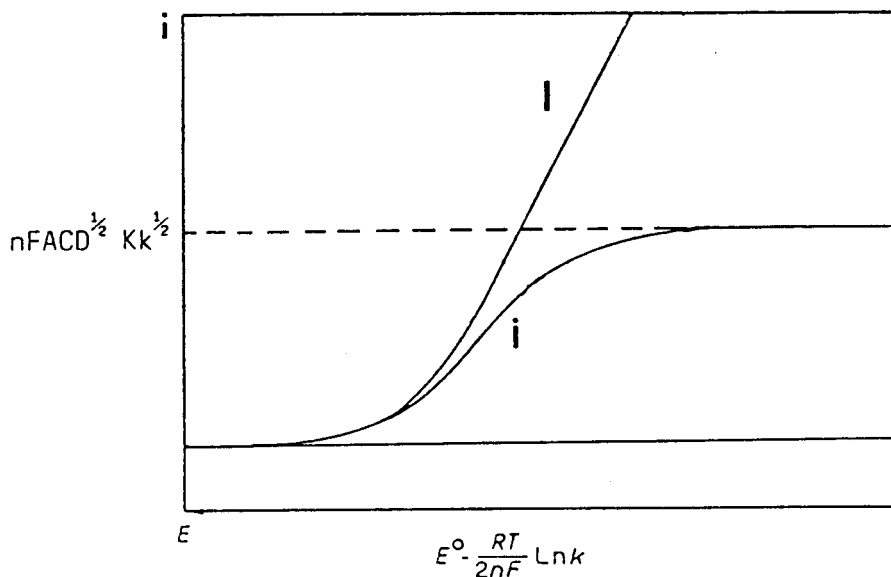


Fig. I.9.

Tracé du courant et du courant convolué normalisés pour un mécanisme CE du premier ordre. D'après [23].

I.3.5. Conditions expérimentales

Nous avons travaillé avec des cellules en polyéthylène à trois électrodes. L'électrode de travail utilisée est un disque d'or ou de platine, stationnaire, de faible diamètre (2 ou 5 mm) dont la surface latérale est protégée par du téflon. Ce sont en fait des embouts d'électrode tournante TACUSSEL adaptés à nos cellules. La contre-électrode est un disque d'or de grand diamètre. Enfin, l'électrode de pseudo-référence est une tige d'or de 3 mm de diamètre placée près de l'électrode de travail.

Nos conditions expérimentales permettent difficilement l'utilisation d'une électrode de référence classique. Différentes électrodes de référence utilisant les couples Pb / Pb^{2+} ou Ag / Ag^+ en milieu chlorure ou nitrate [8,9,24] ont été proposées pour le solvant ammoniac. L'adaptation de ces électrodes à nos conditions expérimentales aurait été délicate. Nous avons donc choisi d'utiliser une pseudo-référence pour faciliter la réalisation des expériences. Le potentiel d'équilibre de la solution étant bien défini, il a été choisi comme référence.

A l'équilibre, la surtension entre l'électrode de travail et l'électrode de pseudo-référence est nulle ($\eta = E - E_{eq} = 0$). Il est certain que l'utilisation d'une électrode de référence apporterait des informations intéressantes sur la position des pics dans les différentes solutions étudiées et faciliterait la comparaison des résultats en vue d'une interprétation générale. Nous avons cependant préféré étudier de façon détaillée les problèmes de mécanisme de transfert de charge dans différentes solutions.

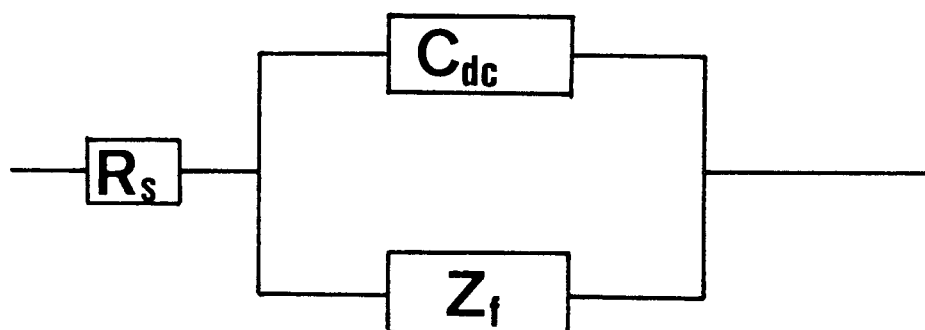
Les courbes de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées à l'aide de potentiostats PAR 173 et EGG 273. L'utilisation de ce dernier est très intéressante car elle permet le transfert des données sur ordinateur en vue de traitements numériques telle que la convolution. Le programme de pilotage du potentiostat a été mis au point au laboratoire. Les balayages de potentiel sont effectués à partir du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire de la surtension nulle, vers des surtensions anodiques ou cathodiques. Les mesures présentées dans ce travail sont généralement enregistrées pour des surtensions comprises entre - 500 et + 500 mV autour du potentiel d'équilibre. Les vitesses de balayage utilisées sont généralement comprises entre 10 et 500 $mV.s^{-1}$. La compensation de la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (compensation de chute ohmique [19]) a été appliquée quand cela était nécessaire.

I.4. IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES

I.4.1. Principe

La technique de la mesure d'impédance électrochimique consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable aux bornes d'une cellule électrochimique. La tension sinusoïdale est appliquée seule lorsque les mesures sont effectuées au potentiel d'équilibre de la solution. On travaille alors sur une cellule à deux électrodes. La tension sinusoïdale est surimposée à une tension continue lorsqu'on effectue les mesures à potentiel imposé. Dans ce cas, on utilise une cellule à trois électrodes. Nous reviendrons plus loin sur la mise en oeuvre pratique de cette technique.

La cellule électrochimique est généralement associée à un schéma électrique équivalent donné ci-dessous. Il est composé de résistance pure, de capacité et d'impédance complexe :



Le terme R_s caractérise la résistance de solution, le terme C_{dc} la capacité de double couche et Z_f l'impédance faradique. C'est cette impédance qui caractérise la réaction électrochimique à l'électrode ; elle est généralement décomposée en une résistance pure R_{CT} (résistance de transfert de charge) et une impédance complexe que nous noterons Z_D qui caractérise les phénomènes liés à la diffusion. Nous allons étudier l'impédance faradique Z_f pour différents mécanismes et montrer l'influence de paramètres tels que le potentiel ou la fréquence du signal sinusoïdal perturbateur.

I.4.2. Mécanisme Redox

Dans ce paragraphe, nous rappellerons seulement les résultats publiés dans la littérature [25-28] pour un système redox. La méthode de calcul sera détaillée au paragraphe suivant où nous l'avons appliquée au cas EC lorsque les deux espèces électroactives sont présentes à l'équilibre. Nous donnerons d'abord les résultats obtenus par la technique des impédances à potentiel imposé. Ces résultats seront ensuite particularisés au cas de mesures effectuées au potentiel d'équilibre.

Soit la réaction :



Le calcul de l'impédance faradique du système nécessite la détermination de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode $C_{\text{Ox}}(0,t)$ et $C_{\text{Red}}(0,t)$. Ces deux grandeurs sont obtenues par la résolution des équations de diffusion dans l'hypothèse d'une diffusion plane semi-infinie. Ces équations ainsi que les conditions aux limites ont déjà été données au paragraphe (I.3). Pour un mécanisme redox, l'impédance faradique est donnée par :

$$\begin{aligned} Z_F &= R_{\text{CT}} + Z_w \\ Z_F &= R_{\text{CT}} + \sigma \omega^{-1/2} - j\omega^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{I.41})$$

Le terme Z_w désigne l'impédance de diffusion qui est généralement appelée impédance de Warburg. R_{CT} et σ sont donnés par :

$$R_{\text{CT}} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^* F(t)} \quad (\text{I.42})$$

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_{\text{Ox}} + \sigma_{\text{Red}} &= \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2 D_{\text{Ox}}}} \frac{e^{-\alpha\varphi}}{F(t)} \\ &+ \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2 D_{\text{Red}}}} \cdot \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{F(t)} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

$$\text{avec } F(t) = (C_{\text{Ox}}^* + C_{\text{Red}}^*) \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{1 + e^\varphi} \quad (\text{I.44})$$

$$\text{et } \varphi = \frac{nF}{RT} (E - E^*) \quad (\text{I.45})$$

$$\text{ou encore } \varphi = \frac{nF}{RT} \eta + \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}^* D_{\text{Ox}}^{1/2}}{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2}} \right) \quad (\text{I.46})$$

a. Impédance au potentiel d'équilibre ($\eta = 0$)

Au potentiel d'équilibre, les expressions I.42 et I.43 peuvent être simplifiées pour donner :

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^* C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha}} \quad (I.47)$$

et
$$\sigma = \sigma_{Ox} + \sigma_{Red} = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}} \right) \quad (I.48)$$

Pour un transfert de charge infiniment rapide, k^* tend vers l'infini et la résistance de transfert de charge est nulle. L'impédance faradique n'est pas directement accessible à la mesure expérimentale. L'impédance de cellule (qui est effectivement mesurée) contient la contribution de la résistance de solution R_s et de la capacité de double couche C_{dc} . Pour un mécanisme redox, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de cellule Z_T sont données par :

$$\text{Re}(Z_T) = R_s + \frac{R_{CT} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_{dc} \sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{CT} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (I.49)$$

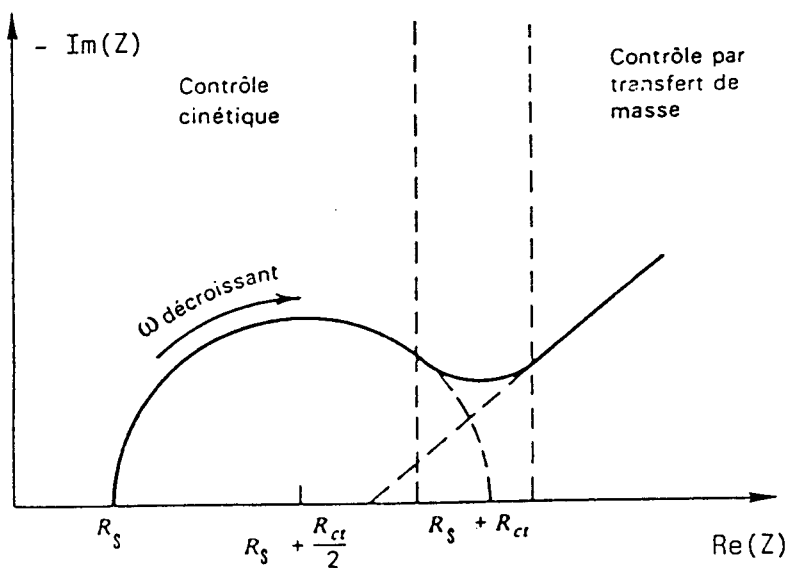


Fig. I.10.

Diagramme d'impédance pour un système électrochimique. Régions de transfert de charge et de transfert de masse à haute et basse fréquence respectivement. D'après [28].

$$- \operatorname{Im}(Z_T) = \frac{\omega C_{dc} (R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{1/2} (\omega^{1/2} C_{dc} \sigma + 1)}{(C_{dc} \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (\text{I.50})$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist est donnée sur la figure I.10. Ce diagramme d'impédance comporte deux parties : un demi-cercle à haute fréquence appelé cercle de transfert de charge et une droite à 45° à basse fréquence appelée droite de Warburg. Il est possible d'étudier quantitativement ces deux parties de diagramme.

A haute fréquence : le terme Z_w devient négligeable et les équations I.49 et I.50 sont simplifiées :

$$\operatorname{Re}(Z) = R_S + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{CT}^2} \quad (\text{I.51})$$

$$- \operatorname{Im}(Z) = \frac{\omega C_{dc} R_{CT}^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{CT}^2} \quad (\text{I.52})$$

ce qui donne un demi-cercle dans le plan de Nyquist. Le rayon de ce cercle est égal à $R_{CT} / 2$; sa mesure permet ainsi de déterminer la résistance de transfert de charge.

A basse fréquence : le terme capacitif devient négligeable et les équations I.49 et I.50 se réduisent à :

$$\operatorname{Re}(Z) = R_S + R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (\text{I.53})$$

$$- \operatorname{Im}(Z) = \sigma \omega^{-1/2} + 2 \sigma^2 C_{dc} \quad (\text{I.54})$$

ce qui donne une droite dans le plan de Nyquist. On utilise généralement les représentations $\operatorname{Re}(Z) = f(\omega^{-1/2})$ ou $\operatorname{Im}(Z) = f(\omega^{-1/2})$ pour déterminer le terme σ .

Lorsque la capacité de double couche est trop importante, la transition entre les deux parties du diagramme n'est plus suffisamment marquée pour permettre une étude satisfaisante notamment de la partie semi-circulaire.

b. Impédance à potentiel imposé

Lorsque le potentiel est différent du potentiel d'équilibre,

l'allure générale des diagrammes d'impédance est conservée. Toutefois, on remarque des variations de R_{CT} et de σ avec la surtension (eqs. I.42 et I.43). La dérivée des équations I.42 et I.43 par rapport à η montre que ces deux grandeurs passent par un minimum. Les expressions analytiques de ces minima sont données par :

$$\eta_{\min}(R_{CT}) = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}}{C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right] \quad (I.55)$$

$$\eta_{\min}(\sigma) = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}}{C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2}} \right] \quad (I.56)$$

L'utilisation conjointe de ces deux formules permet de déterminer la valeur de α . Il est évident que la première formule n'est valable que pour un transfert quasi-réversible (pour un transfert réversible, α n'intervient pas).

I.4.3. Mécanisme EC

Nous allons exposer ici la méthode de calcul de l'impédance faradique d'un mécanisme EC. Cette méthode est exposée dans la littérature mais n'avait pas été appliquée au cas qui nous intéresse (l'espèce oxydée et l'espèce réduite présentes à l'équilibre). Cette méthode peut également être utilisée pour obtenir les résultats donnés au paragraphe précédent. Enfin, les expressions analytiques des parties réelle et imaginaire de l'impédance faradique pourront être directement transposées au cas du mécanisme CE dont la théorie est bien connue [29-31].

Nous nous intéressons au modèle suivant :



On définit pour ce mécanisme les mêmes constantes K et k que pour le mécanisme CE (I.3.3) :

$$K = \frac{k_f}{k_b} \text{ et } k = k_f + k_b.$$

Les équations de diffusion pour un phénomène de diffusion plane

semi-infinie sont les suivantes :

$$\frac{\partial C_{0x}}{\partial t} = D_{0x} \frac{\partial^2 C_{0x}}{\partial x^2} \quad (I.58)$$

$$\frac{\partial C_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}}{\partial x^2} - k_b C_{Red} + k_f C_X \quad (I.59)$$

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 C_X}{\partial x^2} + k_b C_{Red} - k_f C_X \quad (I.60)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$t = 0 ; x \geq 0 \quad C_{0x} = C_{0x}^* ; C_{Red} = C_{Red}^* ; C_X = C_X^* = C_{Red}^* / K \quad (I.61)$$

$$t > 0 ; x \rightarrow \infty \quad C_{0x} \rightarrow C_{0x}^* ; C_{Red} \rightarrow C_{Red}^* ; C_X \rightarrow C_X^* \quad (I.62)$$

$$t > 0 ; x = 0 \quad D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (I.63)$$

$$D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{0x} \left(\frac{\partial C_{0x}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (I.64)$$

$$D_X \left(\frac{\partial C_X}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (I.65)$$

Ce problème est résolu en utilisant deux variables intermédiaires :

$$X = C_{Red} + C_X \quad (I.66)$$

et
$$Y = C_{Red} - K C_X \quad (I.67)$$

La transformée de Laplace des équations de diffusion et des conditions aux limites ramenées aux variables C_{0x} , X et Y (avec l'hypothèse $D = D_{0x} = D_{Red} = D_X$) permet de déterminer la transformée de Laplace des concentrations à la surface de l'électrode :

$$\bar{X}(x=0) = \frac{-i}{nFA s^{1/2} D^{1/2}} + \frac{X^*}{s} \quad (I.68)$$

$$\bar{Y}(x=0) = \frac{-i}{nFA D^{1/2} (s+k)^{1/2}} \quad (I.69)$$

$$\overline{C_{0x}} (x = 0) = \frac{\overline{i}}{nFA D^{1/2} s^{1/2}} + \frac{C_{0x}^*}{s} \quad (\text{I.70})$$

La combinaison des équations I.68 et I.69 avec la transformée de Laplace des équations I.66 -I.67 donne après utilisation de la transformée inverse :

$$C_{0x} (x = 0) = C_{0x}^* + \frac{1}{nFA D^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{\sqrt{\pi u}} du \quad (\text{I.71})$$

$$C_{Red} (x = 0) = C_{Red}^* - \frac{K}{(K+1)nFA D^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{\sqrt{\pi u}} du - \frac{1}{(K+1) nFA D^{1/2}} \int_0^t \frac{e^{-ku} i(t-u)}{\sqrt{\pi u}} du \quad (\text{I.72})$$

Ces expressions sont introduites dans l'expression analytique du courant :

$$i(t) = -nFA k^{\circ} C_{0x}(x=0) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} (E(t) - E^{\circ})\right) + nFA k^{\circ} C_{Red} (x=0) \cdot \exp\left[\left(1 - \alpha\right) \frac{nF}{RT} (E(t) - E^{\circ})\right] \quad (\text{I.73})$$

La tension $E(t)$ est donnée par :

$$E(t) = E_{dc} + \Delta E \sin \omega t \quad (\text{I.74})$$

L'expression de $E(t)$ est utilisée dans l'équation I.73. On introduit la valeur $\Psi(t)$ représentant le courant normalisé et on la développe en série [18] :

$$\Psi(t) = \frac{i(t)}{nFAD^{1/2}} = \sum_{p=0}^{\infty} \Psi_p(t) \left(\frac{nF \Delta E}{RT}\right)^p \quad (\text{I.75})$$

Le terme $\exp\left(\frac{\Delta E nF}{RT} \sin \omega t\right)$ est aussi développé en série ; on obtient alors :

$$\begin{aligned}
\Psi_p(t) = \frac{k^\circ}{D^{\frac{1}{2}}} & \left\{ - C_{0x}^* e^{-\alpha\varphi} (-\alpha)^p \frac{\sin(\omega t)^p}{p!} \right. \\
& - \sum_{r=0}^p (-\alpha)^r \frac{\sin(\omega t)^r}{r!} e^{-\alpha\varphi} \int_0^t \frac{\Psi_{(p-r)}(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \\
& + C_{Red}^* e^{(1-\alpha)\varphi} (1-\alpha)^r \frac{(\sin \omega t)^r}{r!} \int_0^t \frac{\Psi_{(p-r)}(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \\
& - \sum_{r=0}^p \frac{K}{K+1} e^{(1-\alpha)\varphi} (1-\alpha)^r \frac{(\sin \omega t)^r}{r!} \int_0^t \frac{\Psi_{(p-r)}(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \\
& \left. - \sum_{r=0}^p \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{K+1} (1-\alpha)^r \frac{(\sin \omega t)^r}{r!} \int_0^t \frac{e^{-ku} \Psi_{(p-r)}(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \right\}
\end{aligned} \tag{I.76}$$

$$\text{avec} \quad \varphi = \frac{nF}{RT} (E_{dc} - E^\circ) \tag{I.77}$$

Si ΔE est suffisamment petit, on peut réduire l'étude au premier harmonique [18]. Celle-ci est obtenue pour $p = 1$:

$$\begin{aligned}
\Psi_1(t) = \frac{k^\circ}{D^{\frac{1}{2}}} & \{ F(t) \sin \omega t \\
& - \left(e^{-\alpha\varphi} + \frac{K}{K+1} e^{(1-\alpha)\varphi} \right) \int_0^t \frac{\Psi_1(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \\
& - \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{K+1} \int_0^t \frac{\Psi_1(t-u)}{\sqrt{\mu u}} e^{-ku} du \}
\end{aligned} \tag{I.78}$$

$$\begin{aligned}
\text{avec } F(t) = & \left(C_{0x}^* \alpha e^{-\alpha\varphi} + C_{Red}^* (1-\alpha) e^{(1-\alpha)\varphi} \right) \\
& + \left(\alpha e^{-\alpha\varphi} - \frac{K}{K+1} (1-\alpha) e^{(1-\alpha)\varphi} \right) \int_0^t \frac{\Psi_0(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du \\
& - \frac{(1-\alpha)}{K+1} e^{(1-\alpha)\varphi} \int_0^t \frac{\Psi_0(t-u)}{\sqrt{\mu u}} du
\end{aligned} \tag{I.79}$$

L'équation I.78 est résolue en introduisant la forme de $\Psi_1(t)$:

$$\Psi_1(t) = a \sin \omega t + b \cos \omega t \quad (\text{I.80})$$

En utilisant l'approximation de l'état stationnaire et des formules trigonométriques classiques, on obtient :

$$\Psi_1(t) = \frac{F(t)}{\sqrt{V^2 + U^2}} \sin \left(\omega t + \cot^{-1} \left(\frac{V}{U} \right) \right) \quad (\text{I.81})$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } V = & \frac{D^{\frac{1}{2}}}{k^{\circ}} + \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \left(e^{-\alpha\varphi} + \frac{K}{K+1} e^{(1-\alpha)\varphi} \right) \\ & + \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{K+1} \left[\frac{1}{2(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k}{2(\omega^2 + k^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{I.82})$$

$$\begin{aligned} \text{et : } U = & \left(e^{-\alpha\varphi} + \frac{K}{K+1} e^{(1-\alpha)\varphi} \right) \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \\ & + \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{K+1} \left(\frac{1}{2(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{k}{2(\omega^2 + k^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{I.83})$$

L'expression du premier harmonique du courant est déduite de l'équation I.75 et peut être écrite [18] :

$$i(\omega t) = \frac{n^2 F^2 A D^{\frac{1}{2}}}{RT} \Delta E \Psi_1(t) \quad (\text{I.84})$$

On en déduit les expressions des parties réelle et imaginaire de l'impédance [18] :

$$\text{Re}(Z) = \frac{RT}{n^2 F^2 A D^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{V}{F(t)} \quad (\text{I.85})$$

$$- \text{Im}(Z) = \frac{RT}{n^2 F^2 A D^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{U}{F(t)} \quad (\text{I.86})$$

Ces expressions peuvent se mettre sous la forme classique :

$$\text{Re}(Z) = R_{CT} + \left(\sigma_{0x} + \sigma_{\text{Red}} \frac{K}{K+1} \right) \omega^{-\frac{1}{2}} + \frac{\sigma_{\text{Red}}}{K+1} \left[\frac{(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} + k}{\omega^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.87})$$

$$- \text{Im}(Z) = \left(\sigma_{0x} + \sigma_{\text{Red}} \frac{K}{K+1} \right) \omega^{-\frac{1}{2}} + \frac{\sigma_{\text{Red}}}{K+1} \left[\frac{(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} - k}{\omega^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.88})$$

Les expressions analytiques des parties réelle et imaginaire pour un mécanisme CE sont obtenues en remplaçant σ_{0x} par σ_{Red} (et inversement) dans les deux équations précédentes.

Le terme $F(t)$ est déterminé en utilisant les équations I.76 et I.79 pour un transfert moyennement rapide contrôlé par la diffusion. On obtient :

$$F(t) = \left(C_{Red}^* + C_{0x}^* \frac{K}{K+1} \right) \frac{e^{(1-\alpha)\varphi}}{1 + \frac{K}{K+1} e^\varphi} \quad (I.89)$$

a. Mesure au potentiel d'équilibre

L'expression de $F(t)$ est simplifiée et on retrouve pour R_{CT} , σ_{0x} et σ_{Red} les expressions données par les équations I.47 et I.48. L'allure des diagrammes d'impédance liés au modèle EC (ou CE) est caractéristique comme le montre la figure I.11. Si le paramètre cinétique k est petit, les équations I.87 et I.88 se ramènent au

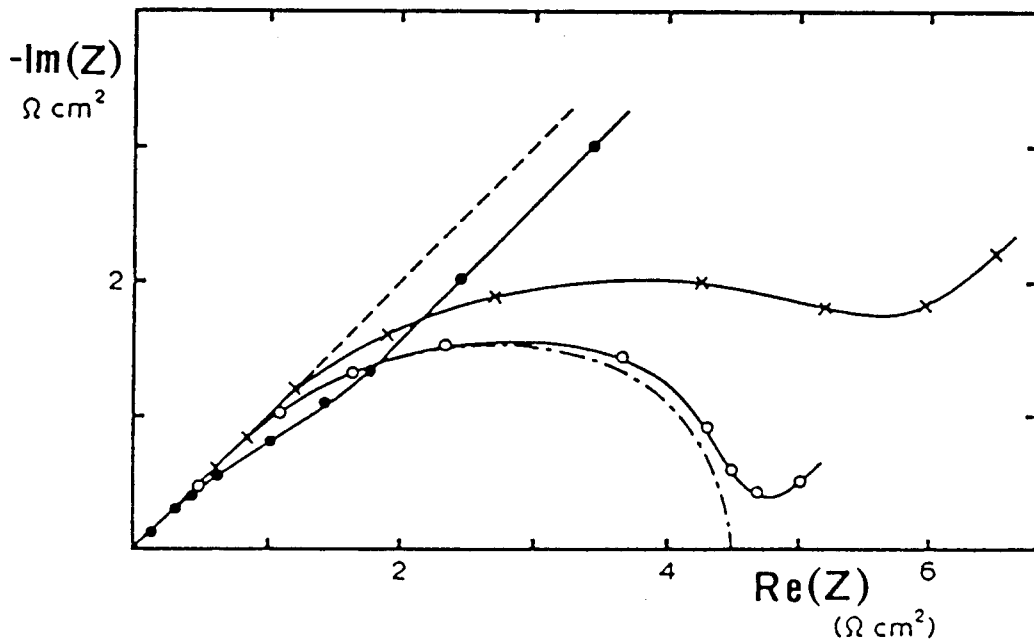


Fig. I.11.

Diagramme d'impédance de l'impédance de transfert de masse, Z_D , pour un mécanisme CE, $k = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. (---) contrôle total par la diffusion. (-.-.-) contrôle total par la réaction chimique ($\sigma_{0x} / (K + 1) = 100$). (—) cas intermédiaires : (●) $K = 1$, $\sigma_{Red} = \sigma_{0x} / (K + 1) = 10$; (x) $K = 10^{-1}$, $\sigma_{Red} = \sigma_{0x} K / (K + 1) = 10$; (○) $K = 10^{-2}$; $\sigma_{Red} = \sigma_{0x} K / (K + 1) = 1$ [25].

modèle redox. L'étude quantitative de ces diagrammes peut être menée à partir de la pulsation du maximum du diagramme (ω^{Max}) et de la partie imaginaire du maximum ($- \text{Im}^{\text{Max}}$). En effet, on montre que la dérivée de la formule I.88 par rapport à la pulsation ω permet d'obtenir des relations entre ω^{Max} et k :

$$\omega^{\text{Max}} = k\sqrt{3} \quad (\text{I.90})$$

Cette valeur reportée dans l'équation I.88 donne l'expression de la partie imaginaire du maximum :

$$- 2 \text{Im}^{\text{Max}} \sqrt{k} = \frac{\sigma_{\text{Red}}}{K + 1} \quad (\text{I.91})$$

b. Mesure à potentiel imposé

Lorsque le potentiel diffère du potentiel d'équilibre, l'allure générale des diagrammes est conservée. On observe, bien entendu, des variations caractéristiques avec la surtension. En effet, le terme R_{CT} et le terme $\sigma' \left(\sigma_{0x} + \sigma_{\text{Red}} \frac{K}{K+1} \right)$ passent par un minimum en fonction de la surtension. Les expressions analytiques de ces minima sont données par :

$$\eta_{\text{min}}(R_{\text{CT}}) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{\frac{1}{2}}}{C_{0x}^* D_{0x}^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{K+1}{K} \right) \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \right] \quad (\text{I.92})$$

$$\eta_{\text{min}}(\sigma') = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{\frac{1}{2}}}{C_{0x}^* D_{0x}^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{K+1}{K} \right] \quad (\text{I.93})$$

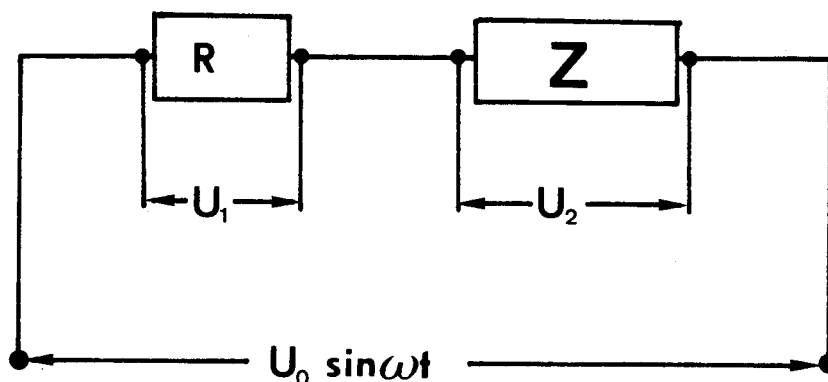
L'utilisation conjointe de ces deux expressions permet de déterminer α .

La partie imaginaire du maximum du profil CE ne présente pas de maximum par rapport à la surtension.

I.4.4. Conditions expérimentales

Nous avons effectué les mesures d'impédance présentées dans ce travail avec un analyseur de réponse en fréquence SOLARTRON (modèles 1170 et 1250). D'un point de vue pratique, l'impédance est mesurée en utilisant le montage représenté sur le schéma ci-dessous.

La tension perturbatrice $U_0 \cdot \sin \omega t$, délivrée par l'analyseur de réponse en fréquence, est appliquée sur un circuit série comportant l'impédance inconnue de la cellule Z et une résistance pure R (appelée résistance "extérieure") de valeur connue.



L'analyseur de réponse en fréquence mesure les tensions U_1 et U_2 , calcule le rapport U_2 / U_1 et donne le rapport Z / R . Il est important que la résistance extérieure soit une résistance pure afin de ne pas ajouter de composante imaginaire autre que celle de Z . La valeur de la tension perturbatrice est adaptée en fonction de R et de Z mesurée afin de ne jamais dépasser 10 mV aux bornes de la cellule. Sur cet intervalle de potentiel, on peut encore considérer que la caractéristique courant-tension est linéaire. Les fréquences du signal perturbateur sont généralement comprises entre $10^{4,8}$ et 10^{-2} Hz.

Les mesures au potentiel d'équilibre ont été effectuées sur deux types de cellules : les cellules à 3 électrodes déjà décrites au paragraphe I.3 et des cellules à 2 électrodes stationnaires (disques de platine parallèles).

Afin de minimiser la contribution des câbles dans l'impédance globale, nous avons utilisé un montage de type 4 fils pour la mesure des tensions U_1 et U_2 . Les mesures à potentiel imposé ont été effectuées sur les cellules à trois électrodes. La tension de l'électrode de travail a alors été appliquée en utilisant l'interface électrochimique SOLARTRON modèle 1286.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.

1. T. CHIVERS et C. LAU, *Inorg. Chem.*, (1982), 21, 453.
2. L. BERNARD, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, *Nouv. J. Chim.*, (1985), 9, 199.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, *Inorg. Chem.*, (1987), 26, 1897.
4. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, *Inorg. Chem.*, (1988), 27, 73.
5. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, *Inorg. Chem.*, (1988), 27, 1883.
6. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, *Inorg. Chem.*, (1988), 27, 3032.
7. V. PINON, E. LEVILLAIN et J.P. LELIEUR, résultats non publiés.
8. J.E. PENNINGTON, Ph. D. Thesis, University of Texas, (1972).
9. R. GUIRAUD, Thèse, Université de Toulouse, (1974).
10. A. KEROUANTON, Thèse, Université de Paris VI, (1972).
11. (a) R.P. MARTIN, W.H. DOUB, Jr, J.L. ROBERTS et D.T. SAWYER, *Inorg. Chem.*, (1973), 12, 1921.
(b) M.V. MERRITT et D.T. SAWYER, *Inorg. chem.*, (1970), 2, 211.
12. J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR et G. DEMANGE, *Electrochim. Acta*, (1976), 21, 119.
13. R. BONNATERRE et G. CAUQUIS, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1972), 293.
14. M. DELAMAR, *J. Electroanal. Chem*, (1975), 63, 339.
15. (a) J. PARIS et V. PLICHON, *Electrochim. Acta*, (1981), 26, 1823.
(b) J. PARIS, Thèse, Université de Tours, (1984).
16. R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, (1964), 36, 706.

17. J.M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electrochim. Acta*, (1963), 8, 905.
18. D.D. MAC DONALD, dans "Transient techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New-York, (1977).
19. A.J. BARD et L.R. FAULKNER, dans "Electrochimie : Principes, Méthodes et applications", Masson, Paris, (1983), 6.
20. H. MATSUDA et Y. AYABE, *Z. Elektrochem.*, (1955), 59, 494.
21. R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.*, (1965), 37, 1351.
22. J.M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electrochim. Acta*, (1967), 12, 629.
23. J.C. IMBEAUX et J.M. SAVEANT, *J. Electroanal. chem.*, (1973), 44, 169.
24. R. GUIRAUD et M. COMTAT, *Bull. Soc. Chim.*, (1974), 12, 2745.
25. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New-York, vol. 4, (1970).
26. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, dans "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", E. YEAGER, J.O.M. BOCKRIS, B.E. CONWAY et S. SARANGAPANI eds., Plenum Press, New-York, (1984).
27. D.E. SMITH, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New York, vol. 1, (1966).
28. A.J. BARD et L.R. FAULKNER, dans "Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris, (1983), 9.
29. D.E. SMITH, *Anal. Chem.*, (1964), 36, 962.
30. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, (1970), 26, 237.
31. H. GERISCHER, *Z. Physik. Chem.*, (1951), 198, 286.

CHAPITRE II.

SIMULATION DE COURBES DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

II.1. Introduction.

II.2. Réaction redox : système à résoudre.

II.3. Méthode de simulation pour une réaction redox réversible.

II.4. Application à la voltampérométrie cyclique.

II.5. Résultats pour un système redox réversible.

II.6. Résultats pour un système irréversible ou quasi-réversible.

II.7. Influence de réactions chimiques en solution.

II.8. Conclusion.

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but d'étendre les résultats connus de voltampérométrie cyclique [2-4] à des solutions contenant à l'équilibre à la fois l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un couple rédox. Ces résultats font l'objet d'une publication qui est reprise ici en détail [1]. Les méthodes de calcul que nous allons exposer ici ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [5,6] mais elles ont toujours été appliquées à des solutions ne contenant à l'équilibre qu'une espèce électroactive. Or, dans de nombreux systèmes, il peut arriver que, par suite de réactions de dismutation, les deux espèces électroactives soient présentes à l'équilibre en solution. C'est précisément le cas des solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Les résultats présentés dans ce chapitre vont donc nous permettre d'aborder l'étude quantitative des différents systèmes avec une base théorique adaptée.

Nous présenterons dans un premier temps le problème posé pour une réaction redox réversible (II.2) et la méthode de simulation utilisée pour le résoudre (II.3). Nous appliquerons cette méthode au cas particulier de la voltampérométrie cyclique en insistant sur les problèmes liés au choix des paramètres de calcul (II.4). Nous exposerons ensuite les résultats obtenus pour une réaction redox réversible (II.5) irréversible et quasi-réversible (II.6). Enfin, nous étudierons l'influence de réactions chimiques en phase homogène sur le mécanisme de transfert de charge. Nous exposerons la méthode de calcul utilisée et les différents résultats obtenus (II.7).

II.2. REACTION REDOX REVERSIBLE : SYSTEME A RESOUDRE

Nous allons tout d'abord appliquer la méthode de simulation à un système redox réversible :



Nous noterons E° , le potentiel standard associé à ce couple.

Le problème posé est la détermination du courant associé à ce système électrochimique. On sait que la variation du courant avec le temps est donnée par la relation de Butler-Volmer [7] :

$$i(t) = nFA (k_a C_{\text{Red}}(0,t) - k_c C_{\text{Ox}}(0,t)) \quad (\text{II.2})$$

Les constantes de vitesse hétérogènes k_a et k_c dépendent du potentiel.

Cette variation est donnée par les équations suivantes [7] :

$$k_c = k^\circ \exp \left(- \alpha \frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right) \quad (\text{II.3})$$

$$k_a = k^\circ \exp \left((1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right) \quad (\text{II.4})$$

La connaissance du courant traversant l'électrode passe par le calcul de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode : $C_{Ox}(0,t)$ et $C_{Red}(0,t)$. Dans le cas d'une diffusion plane semi-infinie, les concentrations $C_i(x,t)$ peuvent être calculées par la résolution des lois de Fick avec des conditions aux limites appropriées à notre système. Le système d'équations à résoudre est le suivant [2,7] :

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.6})$$

Les conditions aux limites sont données par :

$$t = 0 \quad C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^* ; C_{Red}(x,0) = C_{Red}^* \quad (\text{II.7})$$

$$t > 0 ; x \rightarrow \infty \quad C_{Ox}(x,t) \rightarrow C_{Ox}^* ; C_{Red}(x,t) \rightarrow C_{Red}^* \quad (\text{II.8})$$

$$t > 0 ; x = 0 \quad D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{II.9})$$

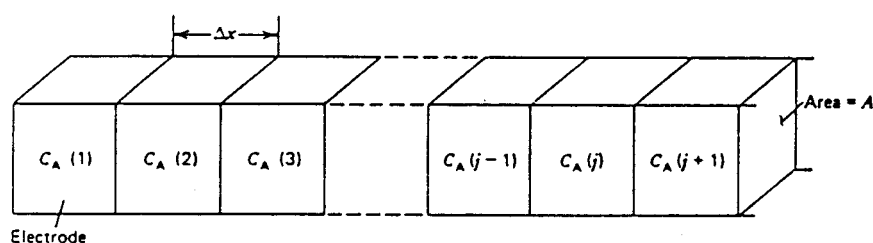
$$D_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (\text{II.10})$$

Les conditions aux limites données par les équations II.7 et II.8 sont les seules modifications par rapport au cas habituellement étudié ($C_{Red}^* \simeq 0$). Ce système peut être résolu par différentes méthodes. Dans notre cas, nous nous intéressons aux valeurs numériques de $C_{Red}(0,t)$ et $C_{Ox}(0,t)$. Il n'est donc pas utile d'entreprendre une résolution mathématique de ce système qui nous aurait conduit aux intégrales de convolution bien connues (chap. I). De toute façon, le problème posé n'a pas de solution analytique. Nous avons donc traité les équations différentielles données ci-dessus dans l'approximation des différences finies. L'application de cette méthode au problème posé est détaillé ci-dessous.

II.3. METHODE DE SIMULATION

II.3.1. Présentation de la méthode

Le cas du système redox réversible est résolu dans l'approximation des différences finies. L'application de la méthode des différences finies à la résolution des lois de Fick a été introduite par FELDBERG [5,6]. Cette méthode consiste à considérer la solution comme un ensemble de volumes discrets dont un des côtés est parallèle à la surface de l'électrode. Le modèle est généralement construit comme indiqué sur la figure ci-dessous [7] :



On considérera que la concentration des espèces est constante dans chaque élément et varie d'un élément à l'autre. Cette évolution ne se fait que dans la direction normale à l'électrode dans le cas d'une diffusion plane semi-infinie. La surface de l'électrode est généralement placée au centre du premier élément et les autres éléments j représentent un volume de solution placé à une distance $x = (j - 1) \Delta x$ de l'électrode. La solution est donc décrite par un modèle discret qui reproduit ses propriétés. Plus la valeur de l'incrément Δx sera faible, plus le modèle sera proche des propriétés réelles de la solution.

Le temps est aussi découpé en intervalles discrets de durée Δt . On traduira en relations algébriques les changements dus à la diffusion survenus dans l'intervalle de temps Δt . Les relations seront appliquées aux concentrations initiales pour obtenir les concentrations à $t = \Delta t, 2\Delta t, \dots$. La concentration des espèces au temps $t + \Delta t$ (i.e. $(k + 1)\Delta t$) sera obtenue à partir des valeurs au temps t .

Ce modèle permet donc de connaître par des calculs relativement simples la concentration des espèces pour toutes valeurs de x ou de t .

II.3.2. Application au système redox simple

Les relations algébriques appliquées pour calculer la concentration des espèces sont introduites à partir du terme de flux $J(x,t)$ de la façon suivante [7] :

$$\text{par définition, } J(x,t) = - D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{ou encore } J(x,t) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} - D \frac{[C(x + \Delta x, t) - C(x, t)]}{\Delta x} \quad (\text{II.12})$$

Δx étant choisi suffisamment petit, on obtient :

$$J(x,t) = \frac{- D}{\Delta x} [C(x + \Delta x, t) - C(x, t)] \quad (\text{II.13})$$

ou encore

$$J(x,t) = \frac{- D}{\Delta x} \left[C\left(x + \frac{\Delta x}{2}, t\right) - C\left(x - \frac{\Delta x}{2}, t\right) \right] \quad (\text{II.14})$$

D'autre part, d'après la deuxième loi de Fick :

$$\frac{- \partial C(x,t)}{\partial t} = - D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.15})$$

en passant aux différences finies, on obtient :

$$\frac{- C(x, t + \Delta t) + C(x, t)}{\Delta t} = \frac{J(x + \Delta x/2, t) - J(x - \Delta x/2, t)}{\Delta x} \quad (\text{II.16})$$

et on aboutit à :

$$C(x, t + \Delta t) = C(x, t) + D \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)] \quad (\text{II.17})$$

On pose : $D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} = \partial$: coefficient de diffusion réduit

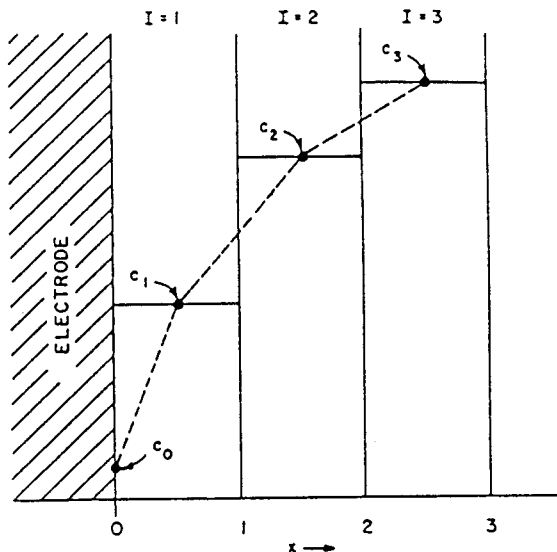
$$\gamma = \frac{C}{C^*} : \text{concentration réduite.}$$

Dans notre cas, on prendra $C^* = C_{Ox}^* + C_{Red}^*$

La concentration réduite à $x = i\Delta x$ et $t = (j + 1) \Delta t$ est alors donnée par :

$$\gamma(i, j + 1) = \gamma(i, j) + \partial[\gamma(i + 1, j) - 2\gamma(i, j) + \gamma(i - 1, j)] \quad (\text{II.18})$$

Le courant dans le système est conditionné par les grandeurs à la surface de l'électrode. FELDBERG a proposé le découpage suivant au voisinage de l'électrode [5] :



On a vu que le courant est lié aux concentrations des espèces électroactives (eqs. II.9 - II.10).

En introduisant le découpage précédent, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{i(j)}{nFAC^*} &= D_{\text{Red}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Red}}(1, j) - \gamma_{\text{Red}}(0, j)}{\frac{\Delta x}{2}} \\ &= -D_{\text{Ox}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ox}}(1, j) - \gamma_{\text{Ox}}(0, j)}{\frac{\Delta x}{2}} \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

On introduit le paramètre ∂ dans l'équation II.19 et on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{i(j)}{nFAC^*} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} &= 2 \partial_{\text{Red}} (\gamma_{\text{Red}}(1, j) - \gamma_{\text{Red}}(0, j)) \\ &= -2 \partial_{\text{Ox}} (\gamma_{\text{Ox}}(1, j) - \gamma_{\text{Ox}}(0, j)) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

On introduit alors un terme de "flux normalisé" f défini par :

$$f(j) = \frac{i(j)}{nFAC^*} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (\text{II.21})$$

On pose également pour la suite des calculs :

$$\kappa_a = k_a \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad \text{et} \quad \kappa_c = k_c \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (\text{II.22})$$

on a alors :

$$f(j) = \kappa_a \gamma_{\text{Red}}(0,j) - \kappa_c \gamma_{0x}(0,j) \quad (\text{II.23})$$

La combinaison des équations II.20 et II.23 permet d'exprimer $f(j)$ en fonction des concentrations normalisées γ_{0x} et γ_{Red} prises au milieu de l'élément de volume 1. On obtient :

$$f(j) = \frac{\kappa_a \gamma_{\text{Red}}(1,j) - \kappa_c \gamma_{0x}(1,j)}{1 + \frac{\kappa_a}{2\partial_{\text{Red}}} + \frac{\kappa_c}{2\partial_{0x}}} \quad (\text{II.24})$$

Les concentrations γ_{Red} et γ_{0x} prises au milieu de l'élément de volume 1 au temps $t = (j + 1)\Delta t$ sont données par les relations :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Red}}(1, j + 1) &= \gamma_{\text{Red}}(1, j) \\ &+ \partial_{\text{Red}} [\gamma_{\text{Red}}(2, j) - \gamma_{\text{Red}}(1, j)] - f(j) \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

$$\begin{aligned} \gamma_{0x}(1, j + 1) &= \gamma_{0x}(1, j) \\ &+ \partial_{0x} [\gamma_{0x}(2, j) - \gamma_{0x}(1, j)] + f(j) \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Pour les éléments situés à une distance $x = i\Delta n$ avec $i \geq 2$ on applique la formule donnée par l'équation II.18.

Pour un transfert infiniment rapide, le terme k° est très grand devant 1. Par conséquent, les termes $\kappa_a/2\partial_{\text{Red}}$ et/ou $\kappa_c/2\partial_{0x}$ sont grands devant 1 (voir eqs. II.3 , II.4 et II.22). On obtient donc pour $f(j)$ une formule simplifiée dans laquelle les termes κ° et α ont disparu. C'est ce qui est attendu pour un système infiniment rapide.

Ceci nous permet donc de construire un algorithme de calcul permettant de déterminer les grandeurs $\gamma_{0x}(x,t)$ et $\gamma_{\text{Red}}(x,t)$. Nous allons maintenant appliquer ces résultats au cas particulier de la voltampérométrie cyclique.

II.4. APPLICATION A LA VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

II.4.1. Introduction des paramètres normalisés

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer au système étudié un profil de potentiel donné par (Chap. I) :

$$\begin{aligned} E(t) &= E_i + vt \quad \text{pour } 0 < t \leq t' & (II.27) \\ &= E_i + v(2t' - t) \quad \text{pour } t > t' \end{aligned}$$

Lorsque l'espèce oxydée et l'espèce réduite du couple redox sont présentes à l'équilibre en solution, le potentiel initial doit être pris égal au potentiel d'équilibre de façon à vérifier la condition aux limites donnée par l'équation II.7.

On introduit généralement des paramètres normalisés de façon à décrire le maximum de situations expérimentales avec le minimum de calculs [2].

a. Potentiel et vitesse de balayage

Le potentiel normalisé est défini par :

$$P = \frac{nF}{RT} E \quad (II.28)$$

La vitesse de balayage par :

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (II.29)$$

Le potentiel initial normalisé est donné par :

$$P_i = P_{eq} = P^\circ + \ln \frac{\gamma_{Ox}^*}{\gamma_{Red}^*} \quad (II.30)$$

Dans notre cas, le potentiel standard du couple P° est choisi égal à 0. Le temps et l'intervalle de temps sont définis par :

$$t = j \Delta t = j \frac{t_F}{N} \quad (II.31)$$

où N représente le nombre d'intervalles de temps et t_F la durée totale du balayage.

L'incrément de potentiel ΔP est défini à partir de Δt par la formule :

$$\Delta P = a \cdot \Delta t \quad (\text{II.32})$$

Les courbes expérimentales que nous présentons ci-dessous sont exprimées en fonction de la surtension. La surtension normalisée η_{norm} sera donc utilisée dans nos calculs et sera définie par :

$$\eta_{\text{norm}} = P - P_{\text{eq}} = j \cdot \Delta P \quad (\text{II.33})$$

Dans ces conditions, le balayage pourra être exprimé sous forme normalisée par la relation :

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{eq}} + j \cdot \Delta P \quad \text{pour } 0 < t \leq t' \\ P &= P_{\text{eq}} + P' - j \cdot \Delta P \quad \text{pour } t > t' \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

où P' est le potentiel d'inversion normalisé associé au temps t' .

b. Courant et vitesse de transfert électronique

Le courant normalisé est défini par :

$$\Phi = \frac{i(t)}{n F A a^{1/2} (C_{\text{Ox}}^* D_{\text{Ox}}^{1/2} + C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2})} \quad (\text{II.35})$$

ou encore :

$$\Phi = \frac{f(j)}{(\partial_{\text{Red}} \cdot \Delta P)^{1/2}} \quad (\text{II.36})$$

Nous utiliserons dans les résultats le courant convolué. Sa méthode de calcul a déjà été présentée (Chap. I). Nous définirons simplement ici le courant convolué normalisé $I\Phi$ par la formule :

$$I\Phi(j) = \frac{I(t)}{nFA (C_{\text{Ox}}^* D_{\text{Ox}}^{1/2} + C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2})} \quad (\text{II.37})$$

La vitesse de transfert électronique sera caractérisée par le paramètre Ψ [4]:

$$\Psi = \frac{k^\circ \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{0x}} \right)^{\alpha/2}}{(\pi \cdot D_{\text{Red}} \cdot a)^{1/2}} \quad (\text{II.38})$$

En posant $\kappa^\circ = k^\circ \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x}$

$$\text{on arrivera à : } \Psi = \frac{\kappa^\circ \left(\frac{\partial_{\text{Red}}}{\partial_{0x}} \right)^{\alpha/2}}{(\pi \cdot \partial_{\text{Red}} \cdot \Delta p)^{1/2}} \quad (\text{II.39})$$

Les constantes de vitesse hétérogènes seront données par :

$$\begin{aligned} \kappa_a &= \kappa^\circ \exp((1 - \alpha)(P - P^\circ)) \\ \kappa_c &= \kappa^\circ \exp(-\alpha(P - P^\circ)) \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

On prendra pour les calculs $P^\circ = 0$ ($E^\circ = 0$).

c. Concentration

Pour un système réversible, les propriétés de transfert de masse sont uniquement dues à la diffusion. Les propriétés électrochimiques du système sont donc fonction à la fois des concentrations des espèces et de leur coefficient de diffusion. Nous avons donc introduit un nouveau paramètre normalisé, noté θ , défini par :

$$\theta = \frac{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2}}{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2} + C_{0x}^* D_{0x}^{1/2}} = \frac{\gamma_{\text{Red}}^* \partial_{\text{Red}}^{1/2}}{\gamma_{\text{Red}}^* \partial_{\text{Red}}^{1/2} + \gamma_{0x}^* \partial_{0x}^{1/2}} \quad (\text{II.41})$$

II.4.2. Problèmes liés au calcul

Les calculs sont réalisés de façon à couvrir le maximum de situations expérimentales, donc pour différentes valeurs de Ψ , α , θ . Le choix d'une valeur de θ permet de définir différents jeux de valeurs pour γ_{Red}^* , γ_{0x}^* , ∂_{Red} et ∂_{0x} . L'algorithme de calcul est donné sur la figure II.1. Les coefficients de diffusion normalisés ∂_{0x} et ∂_{Red} doivent être pris inférieurs à 0,45 [6]. Dans le cas contraire les calculs n'aboutissent pas. Deux paramètres essentiels doivent être choisis judicieusement pour mener à bien les calculs : l'intervalle de

Choix des paramètres : $\psi, \alpha, \delta_{\text{Red}}, \delta_{\text{Ox}}, N, \Delta p \theta$

$\text{imax} = \text{eq. II.45}$

Initialisation (dans le cas où seule l'espèce réduite est présente en solution)

```
DO XXX i=1,imax
    y_Red(i) = 0
    y_Ox(i) = 1-0
XXX Continue
```

Calcul des concentrations

$P = P_{\text{ini}}$

```
DO YYY j=1,N
```

$P = P + j \cdot \Delta P$

$\left. \begin{array}{l} k_a = \\ k_c = \end{array} \right\} \text{eq. II.40}$

$f = \text{eq. II.24}$

$\phi(j) = \text{eq. II.36}$

$\left. \begin{array}{l} y'_{\text{Red}}(1) = \\ y'_{\text{Ox}}(1) = \end{array} \right\} \text{II.25 et II.26}$

Calcul de la diffusion

$\text{imax} = 3 + \text{int}(4,3 \cdot j^{1/2})$

```
DO ZZZ k=1,imax
    y'_{Red}(k) =
    y'_{Ox}(k) = } eq. II.18
ZZZ CONTINUE
```

Réinitialisation pour le calcul au temps suivant

```
DO XYZ k=1, imax
    y_{Red}(k) = y'_{Red}(k)
    y_{Ox}(k) = y'_{Ox}(k)
XYZ CONTINUE
YYY CONTINUE
```

Fig. II.1.

Algorithme de calcul du courant par la méthode des différences finies pour un transfert redox simple.

potentiel ΔP et le nombre d'éléments de volume i_{max} .

a. Intervalle de potentiel ΔP

Dans les méthodes de simulation digitale, des erreurs relativement importantes sur les profils de concentration, et donc sur le courant, peuvent être observées dans les premiers pas de calcul. Cet effet sera accentué si un courant traverse le système dès le début de l'expérience. En effet, en voltampérométrie classique, une seule des deux espèces électroactives est présente en solution. Le potentiel initial est pris relativement éloigné de E° par exemple vers les potentiels négatifs si seule l'espèce réduite est présente en solution. Lorsque débute le balayage en potentiel, le courant évolue lentement et donc le profil des concentrations est lentement modifié. Les erreurs se produisant pour les premiers pas ont donc relativement peu d'importance. Par contre, lorsque les deux espèces électroactives sont présentes en solution, la moindre déviation du potentiel d'équilibre fait varier le courant de façon importante. Il est donc nécessaire de vérifier l'absence d'autres effets qui pourraient venir s'ajouter aux erreurs initiales.

Nous avons comparé les courbes normalisées courant-surtension pour un transfert infiniment rapide obtenues pour différentes valeurs de ΔP à celle obtenue pour $\Delta P = 0,0001$, considérée comme la solution exacte. Comme le montre la figure II.2, l'erreur relative sur le courant pour les faibles valeurs de surtension normalisée peut être relativement importante. Pour un incrément de potentiel ΔP égal à 0,01, cette erreur est de l'ordre de 20 % à $\eta_{norm} = 0,01$. On remarque toutefois que cette erreur converge rapidement vers zéro : elle est inférieure à 0,4 % pour $\eta_{norm} = 0,1$ quand ΔP est inférieur à 0,01. L'erreur initiale n'a donc pas d'effet cumulatif. Nous avons vérifié que ces erreurs sont quasiment indépendantes de θ . La figure II.2 montre donc qu'une bonne précision aux faibles valeurs de surtension nécessite une valeur de ΔP inférieure à 0,01.

Nous allons montrer maintenant que cette imprécision pour les très faibles valeurs de surtension n'a pas d'influence sur les paramètres caractéristiques des voltammogrammes. Ceci est vérifié sur le tableau ci-dessous :

	ΔP	Φ_a	$\eta_{\text{norm},a}$	$\eta_{\text{norm},a/2}$
$\theta = 0,10$	0,01	0,59465	0,9506	0,0946
	0,005	0,59465	0,9505	0,0950
	0,002	0,59465	0,9504	0,0949
	0,001	0,59465	0,9503	0,0949
$\theta = 0,40$	0,01	0,218691	1,3665	0,1721
	0,005	0,218690	1,3663	0,1721
	0,002	0,218690	1,3663	0,1720
	0,001	0,218690	1,3662	0,1720

Tableau II.1

Influence de la valeur de ΔP sur les paramètres caractéristiques des voltammogrammes.

On montre que le courant de pic Φ_a , les surtensions de pic $\eta_{\text{norm},a}$ et de demi-pic $\eta_{\text{norm},a/2}$ sont indépendants de ΔP même pour les plus petites valeurs de θ pour lesquelles le pic anodique est très proche du potentiel d'équilibre. Nous rappelons qu'une différence de 0,001 sur les potentiels normalisés correspond à $0,0261/n$ mV à 25°C , c'est-à-dire à une valeur bien plus faible que la précision sur la mesure expérimentale du potentiel.

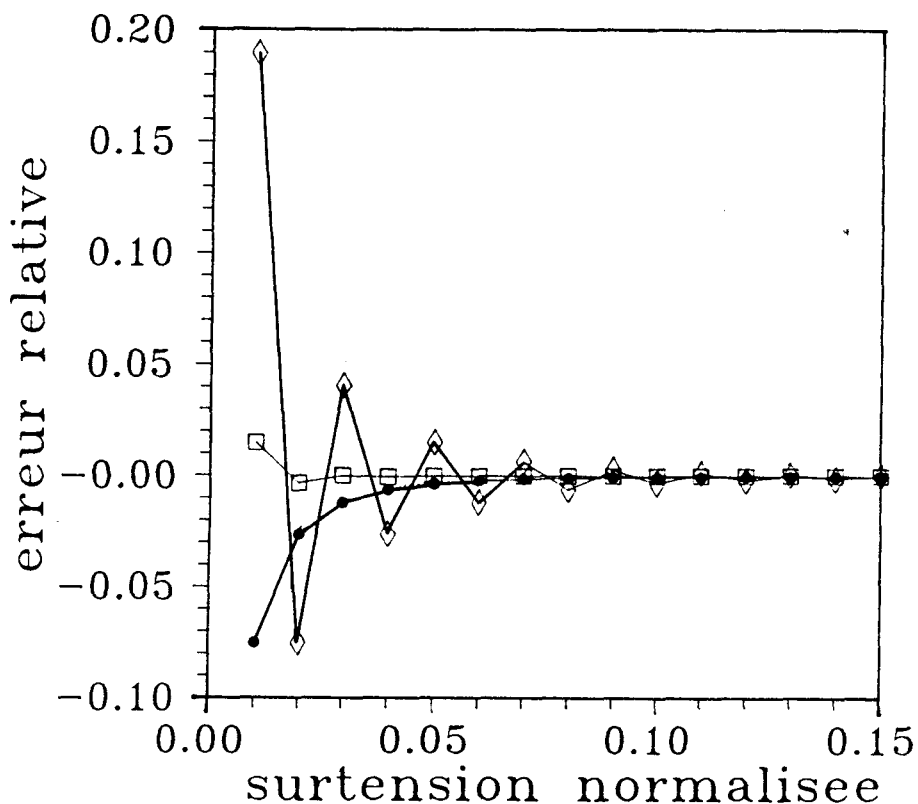


Fig. II.2.

Erreur relative sur le courant normalisé pour de faibles valeurs de surtension pour différentes valeurs de pas de potentiel ΔP .
 (◇) $\Delta P = 0,01$; (●) $\Delta P = 0,005$; (□) $\Delta P = 0,002$.

Tous les résultats des calculs présentés ici ont été obtenus pour $\Delta P \leq 0,01$. Il faut également préciser que les erreurs initiales sur le courant n'ont pas d'influence notable sur le courant convolué.

b. Nombre d'éléments de volume i_{\max}

Dans le cas de la diffusion semi-infinie, la solution n'est pas perturbée loin de l'électrode ce qui est traduit par la condition aux limites donnée par l'équation II.8. L'épaisseur de la couche de diffusion est toujours inférieure à $6(Dt)^{1/2}$ [8].

En effet, le profil de concentration des espèces électroactives se modifie progressivement pour atteindre un profil limite donné par :

$$C_i(x,t) = C_i^* \cdot \operatorname{erf}(Z) \quad (\text{II.42})$$

$$C_i(x,t) = C_i^* \cdot \operatorname{erfc}(Z)$$

où
$$Z = \frac{x}{2 D^{1/2} t^{1/2}}$$

La limite de la couche de diffusion est atteinte pour une valeur de Z telle que $\operatorname{erf}(Z) \simeq 1$ (ou $\operatorname{erfc}(Z) \simeq 0$). Ceci est pratiquement vérifié pour $Z = 3$. On obtient donc :

$$x \leq 6(Dt)^{1/2} \quad (\text{II.43})$$

Le nombre d'éléments de volume sera donné par :

$$i_{\max} = \frac{x_{\max}}{\Delta x} \simeq 6(\partial \cdot N)^{1/2} \quad (\text{II.44})$$

Etant donné que ∂ doit être inférieur à 0,5, on peut retenir pour i_{\max} la valeur suivante :

$$i_{\max} = 3 + \operatorname{int}(4,3 \cdot \sqrt{N}) \quad (\text{II.45})$$

Afin de gagner du temps de calcul, on peut calculer pour chaque itération, le nombre d'éléments de volume qu'il faut considérer pour établir le profil de concentration. En effet, pour les premières itérations, l'épaisseur de la couche de diffusion est faible, il est donc inutile de calculer les concentrations pour une valeur de i_{\max} correspondant à N . On appliquera donc la formule II.45 en remplaçant N par j .

c. Test de la méthode

Le tableau suivant donne les résultats de courant de pic, de

potentiel de pic et de temps de calcul pour un balayage de potentiel linéaire allant de $P = -16$ à $P = +4$ dans le cas d'une solution ne contenant que l'espèce réduite. Pour un transfert infiniment rapide, la solution exacte du problème est [3] :

$$\Phi_p = 0,44629$$

(II.46)

$$P_p = 1,1090$$

ΔP	N	i_{max}	Φ_p	P_p	Temps de calcul (s)
0,050	400	89	0,446304	1,110263	8,18
0,040	500	99	0,446301	1,110012	11,81
0,020	1 000	138	0,446296	1,109493	31,14
0,010	2 000	195	0,446295	1,109224	86,40
0,008	2 500	218	0,446295	1,102170	120,12
0,005	4 000	274	0,446295	1,109087	240,91

Tableau II.2

Test de la méthode de calcul pour une solution ne contenant que l'espèce réduite.

Pour un pas ΔP inférieur à 0,01, on retrouve la valeur exacte pour le courant de pic. Nous verrons qu'il est possible de gagner du temps de calcul en utilisant la méthode des intervalles inégaux. Cette méthode sera surtout utilisée dans le cas de mécanisme CE.

Les paramètres ayant été ainsi choisis, nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour les différents cas de réactions redox.

II.5. RESULTATS POUR UN SYSTEME REDOX REVERSIBLE

II.5.1. Allure générale des voltammogrammes

Pour des réactions de transfert électronique infiniment rapide, les courbes normalisées courant-surtension sont indépendantes de Ψ (c'est-à-dire de k^*) et de α . Les seuls paramètres qui influent sur l'allure des voltammogrammes sont γ_{Ox}^* , γ_{Red}^* , ∂_{Red} et ∂_{Ox} . Nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour un sens de balayage initial anodique. Les résultats que l'on obtiendrait pour un sens de balayage cathodique sont aisément déductibles des précédents.

La présence à l'équilibre des deux espèces électroactives du

couple redox est caractérisée par une influence du sens de balayage initial sur l'allure des voltammogrammes comme le montre la figure II.3. Lorsqu'on démarre le balayage de potentiel à partir du potentiel d'équilibre, on observe une croissance du courant plus ou moins importante due à l'oxydation de l'espèce réduite. La modification de la concentration des espèces à la surface de l'électrode amène un changement des profils de concentration dans le temps. Ceci est expliqué par la diffusion des espèces dans la solution et par la variation de potentiel à l'électrode. Le courant anodique passe par un maximum quand le gradient de concentration à la surface de l'électrode est maximal puis décroît. Quand la surtension anodique est suffisamment importante, la concentration de l'espèce réduite à l'électrode tend vers zéro et l'espèce oxydée s'accumule dans la couche de diffusion. Le courant décroît alors suivant la loi de Cottrell ($i_d(t) = f(1/\sqrt{t})$). Lors du balayage retour, la réduction de l'espèce oxydée accumulée dans la couche de diffusion fait apparaître un important pic cathodique.

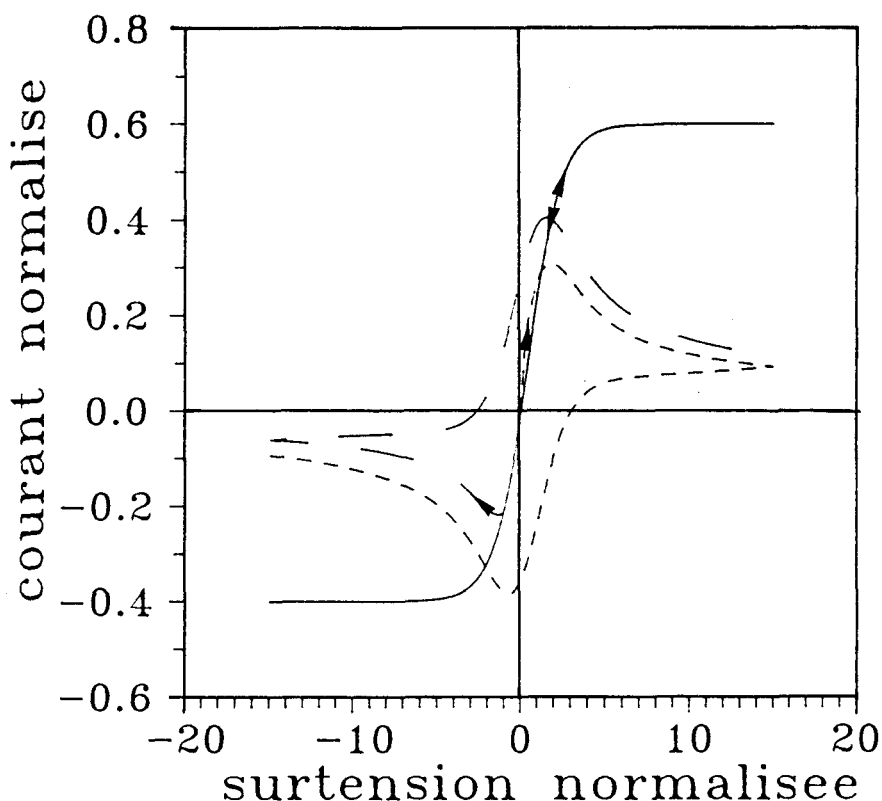


Fig. II.3.

Courant normalisé en fonction de la surtension ($\Psi \rightarrow \infty$ et $\theta = 0,6$).
 (-----) direction de balayage initial anodique ; (- - -) direction de balayage initial cathodique ; (———) courant convolué (balayages anodiques et cathodiques).

La figure II.4 montre la variation du courant normalisé en fonction du temps pour trois types de balayage :

1. de $P = 0 \rightarrow P = +15$ et maintien.
2. de $P = 0 \rightarrow P = +15 \rightarrow P = -15$ et maintien.
3. de $P = 0 \rightarrow P = +15 \rightarrow P = -15 \rightarrow P = +15$ et maintien.

En utilisant ce courant comme ligne de base, les courbes courant-temps obtenues sont identiques en allure et en intensité aux courbes obtenues dans le cas où une seule espèce électroactive est présente en solution (voltampérométrie classique).

Du fait de la normalisation par le terme $(C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2} + C_{Red}^* D_{Red}^{1/2})$, les courants Φ_2 et Φ_3 sont indépendants de γ_{Red}^* , ∂_{Ox} et ∂_{Red} . Ces courants sont égaux à 0,44629 c'est-à-dire la valeur du courant normalisé obtenu classiquement pour la voltampérométrie à balayage linéaire [2,3]. Dans le cas de balayages répétitifs, on obtiendra donc un voltammogramme stationnaire indépendant du sens initial de balayage. Toutefois, il faut noter que cette méthode ne permet pas d'accéder aux valeurs des concentrations C_{Ox}^* et C_{Red}^* mais seulement au terme $C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2} + C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}$. Nous allons voir maintenant les différentes possibilités de détermination des concentrations des espèces électroactives.

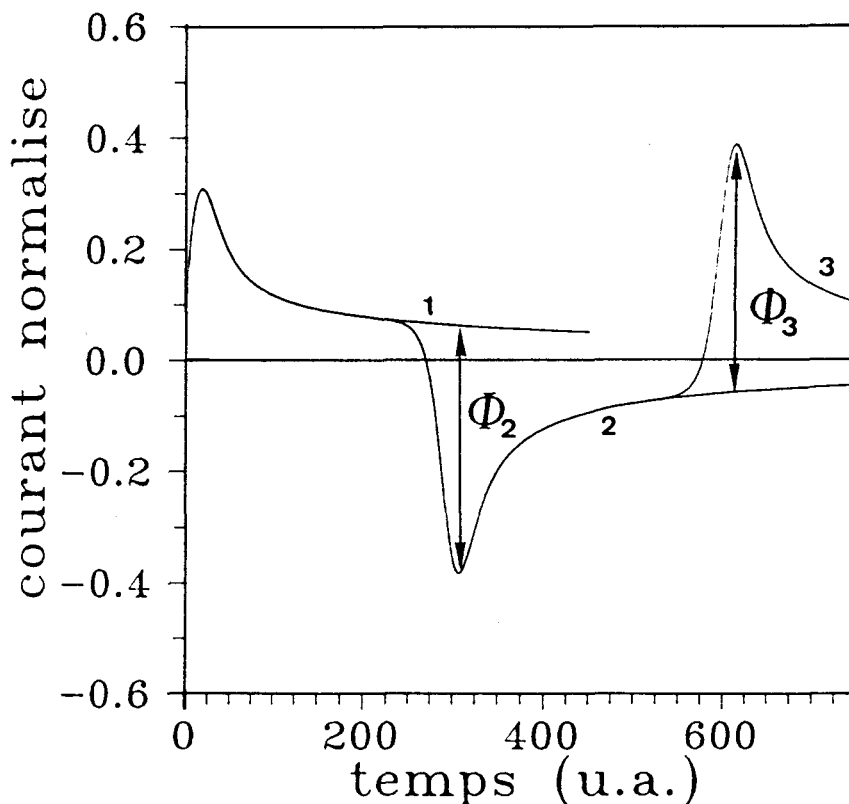


Fig. II.4.

Courant normalisé en fonction du temps pour une réaction de transfert de charge réversible. Les cycles de potentiel sont les suivants : (1) $P = 0 \rightarrow +15$ et maintenu ; (2) $P = 0 \rightarrow +15 \rightarrow -15$ et maintenu ; (3) $P = 0 \rightarrow +15 \rightarrow -15 \rightarrow +15$.

II.5.2. Variation des courants de pic

Le courant de pic anodique Φ_a obtenu pour un sens de balayage initial anodique est compris entre deux limites. Si l'espèce réduite est absente de la solution (c'est-à-dire $\theta = 0$), aucun courant d'oxydation ne sera observé sur les voltammogrammes. Si, au contraire, la solution ne contient que l'espèce réduite, c'est-à-dire $\theta = 1$, la valeur du courant de pic anodique observé sera de 0,44629 [2,3]. Entre ces deux limites, le courant de pic Φ_a sera une fonction continue de θ comme le montre la figure II.5. Cette figure illustre également les variations du courant de pic cathodique Φ_c obtenu pour un sens de balayage initial cathodique.

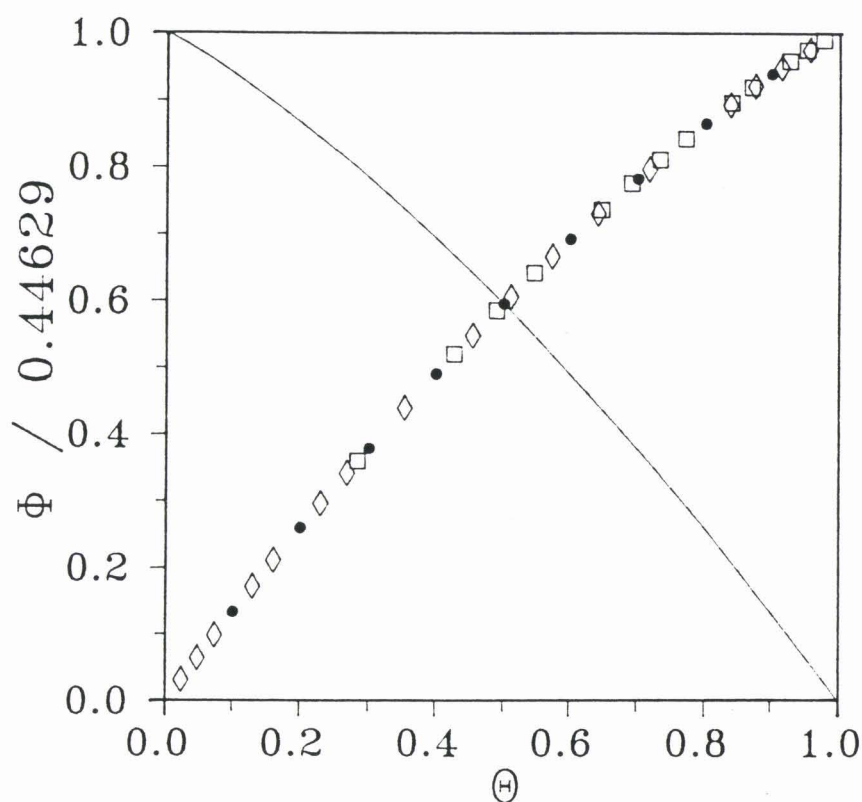


Fig. II.5.

Variation des courants de pic en fonction de θ pour une réaction de transfert de charge réversible. (1) : courant de pic anodique Φ_a ; (2) : courant de pic cathodique Φ_c . (\diamond) $D_{Red} / D_{Ox} = 0,2$; (\bullet) $D_{Red} / D_{Ox} = 1$; (\square) $D_{Red} / D_{Ox} = 5$.

Tableau II.3

Paramètres de pic pour un transfert réversible

θ	Φ_a	η_a norm.	$\eta_{a/2}$ norm.	$\eta_{a/2} - \eta_a$ norm.	$P_{a/2} - P_{1/2}$	$P_a - P_{1/2}$	$P'_c - P_{1/2}$	$P_a - P'_c$
0.05	0.03013	0.900	0.087	-0.813	3.032	3.845	-	-
0.10	0.05947	0.950	0.095	-0.856	2.292	3.148	-1.111	4.259
0.15	0.08800	1.005	0.104	-0.901	1.838	2.740	-1.112	3.852
0.20	0.11574	1.065	0.112	-0.953	1.499	2.451	-1.113	3.564
0.25	0.14268	1.130	0.124	-1.006	1.223	2.229	-1.114	3.342
0.30	0.16882	1.202	0.137	-1.064	0.985	2.049	-1.115	3.163
0.35	0.19416	1.280	0.153	-1.127	0.772	1.899	-1.116	3.015
0.40	0.21869	1.366	0.172	-1.194	0.578	1.772	-1.117	2.888
0.45	0.24242	1.462	0.195	-1.266	0.396	1.663	-1.118	2.780
0.50	0.26536	1.568	0.224	-1.343	0.224	1.568	-1.119	2.686
0.55	0.28749	1.686	0.261	-1.425	0.060	1.485	-1.120	2.605
0.60	0.30881	1.818	0.307	-1.511	-0.098	1.413	-1.121	2.534
0.65	0.32933	1.969	0.367	-1.601	-0.252	1.350	-1.122	2.472
0.70	0.34902	2.142	0.447	-1.695	-0.400	1.295	-1.123	2.418
0.75	0.36787	2.346	0.556	-1.791	-0.543	1.248	-1.125	2.372
0.80	0.38584	2.594	0.707	-1.886	-0.679	1.207	-1.126	2.333
0.85	0.40288	2.908	0.929	-1.979	-0.806	1.173	-1.128	2.301
0.90	0.41888	3.342	1.276	-2.066	-0.921	1.145	-1.130	2.275
0.95	0.43364	4.068	1.924	-2.143	-1.020	1.123	-	-
1.00	0.44629	-	-	-2.218	-1.109	1.109	-1.109	2.218

Cette figure démontre que la détermination des concentrations par les courants de pic ne peut se faire avec les formules de voltampérométrie cyclique classique (eq. I.19). En effet, la différence entre les valeurs exactes des concentrations des espèces en solution et les valeurs calculées par l'équation I.19 est donnée sur la figure II.5 par l'écart entre la courbe $\Phi_a = f(\theta)$ (ou $\Phi_c = f(\theta)$) et la diagonale. On voit ici que plus le rapport des concentrations C_{Red}^* / C_{Ox}^* sera proche de 1, plus l'erreur amenée par l'utilisation de l'équation I.19 sera importante.

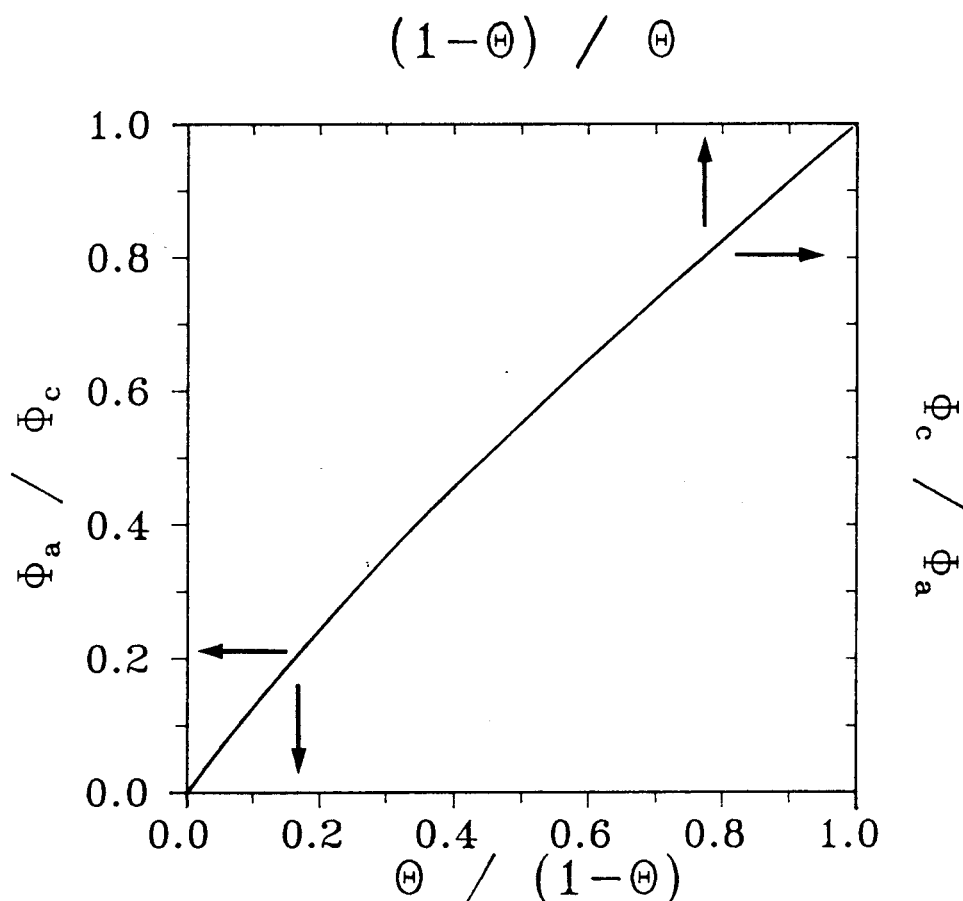


Fig. II.6.

Variation du rapport des courants de pic avec θ . Φ_a / Φ_c en fonction de $\theta / (1 - \theta)$: axe de gauche et axe du bas. Φ_c / Φ_a en fonction de $(1 - \theta) / \theta$: axe de droite et axe du haut.

Nous allons voir maintenant qu'il est cependant possible de déterminer la concentration des espèces électroactives à partir des voltammogrammes. Comme nous l'avons souligné précédemment, le courant maximum correspond à la surface de l'électrode. Cette situation est obtenue quand deux effets opposés sont en équilibre : la variation dans le temps des concentrations à la surface de l'électrode et l'extension de la couche de diffusion dans la solution qui dépend de

D_{0x} et D_{Red} . En conséquence, les variations des courants de pic Φ_a et Φ_c avec θ ne sont pas linéaires et les courants de pic ne sont pas directement proportionnels à la concentration de l'espèce oxydée et à la concentration de l'espèce réduite. La figure II.6 construite d'après le tableau II.3 montre que le rapport des courants de pic nous permet de calculer θ et donc le rapport $C_{Red}^* D_{Red}^{1/2} / C_{0x}^* D_{0x}^{1/2}$. Nous avons vu précédemment que la somme $C_{0x}^* D_{0x}^{1/2} + C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}$ peut être obtenue à partir des courbes courant-temps pour des balayages répétitifs (Fig. II.4). La combinaison de ces deux valeurs permet donc de déterminer les termes $C_{0x}^* D_{0x}^{1/2}$ et $C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}$. Il est donc ainsi possible de déterminer les concentrations des espèces électroactives à partir des voltammogrammes expérimentaux. Il existe une autre méthode, plus simple, pour obtenir les concentrations des espèces électroactives comme nous allons le voir maintenant.

II.5.3. Courants convolués

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le principal avantage de la convolution en voltampérométrie cyclique est de transformer des courbes courant-tension relativement complexes en de simples courbes présentant la même allure que des courbes courant-tension obtenues sur électrode tournante. Comme le montre la figure II.3, la même courbe est obtenue pour les balayages aller et retour, pour des sens initiaux de balayage anodique ou cathodique ou pour différentes vitesses de balayage. Etant donné la convention de signe prise pour le courant (le courant anodique est compté positivement) et la définition du courant convolué $I\Phi$, les valeurs limites pour le courant convolué sont données sous forme normalisée par les formules :

$$I\Phi_a = \frac{\gamma_{Red}^* \partial_{Red}^{1/2}}{\gamma_{0x}^* \partial_{0x}^{1/2} + \gamma_{Red}^* \partial_{Red}^{1/2}} = \theta \quad (II.47)$$

$$I\Phi_c = \frac{\gamma_{0x}^* \partial_{0x}^{1/2}}{\gamma_{0x}^* \partial_{0x}^{1/2} + \gamma_{Red}^* \partial_{Red}^{1/2}} = \theta - 1$$

ou encore sous forme non normalisée :

$$\begin{aligned} I_{1a} &= nFA C_{Red}^* D_{Red}^{1/2} \\ I_{1c} &= -nFA C_{0x}^* D_{0x}^{1/2} \end{aligned} \quad (II.48)$$

L'équation de la vague de courant est donnée par :

$$P = P_{1/2} + \ln \left[\frac{I\Phi - I\Phi_c}{I\Phi_a - I\Phi} \right] \quad (II.49)$$

$$\text{avec } P_{1/2} = P^* + \ln \left(\frac{\partial_{\text{Red}}}{\partial_{0x}} \right)^{1/2} = P_{\text{eq}} + \ln \left(\frac{I\Phi_a}{-I\Phi_c} \right) \quad (\text{II.50})$$

ou encore :

$$E - E_{\text{eq}} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{1/2}}{C_{0x}^* D_{0x}^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{I - I_{lc}}{I_{la} - I} \right] \quad (\text{II.51})$$

En utilisant les courants convolués, il est donc possible de déterminer directement les concentrations des espèces électroactives à partir des courants limites. Ceci requiert simplement la connaissance de la surface de l'électrode et des coefficients de diffusion des espèces.

II.5.4. Potentiel de pic et séparation de pics

Lorsque la direction initiale du balayage est anodique, un pic de courant est observé à une surtension $\eta_{\text{norm},a}$ pour le balayage aller et $\eta'_{\text{norm},c}$ pour le balayage retour ($\eta_{\text{norm},c}$ et $\eta'_{\text{norm},a}$ quand la direction initiale du balayage est cathodique). Les positions des pics, la séparation de pics et leur variation avec θ sont mises en évidence sur la figure II.7. Sur cette figure, on trace la grandeur $P - P_{1/2}$ en fonction de θ ; ainsi, toutes les données obtenues pour différentes valeurs de γ_{Red}^* , ∂_{0x} et ∂_{Red} se placent sur la même courbe.

La valeur limite observée pour $\theta = 1$ (c'est-à-dire pour une solution ne contenant que l'espèce réduite) est la valeur obtenue classiquement dans la théorie de la voltampérométrie cyclique [2] :

$$P_a - P_{1/2} = - (P'_c - P_{1/2}) = 1,109 \left(\text{i.e. } \frac{28,5}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{ C} \right) \quad (\text{II.52})$$

La valeur de $P'_c - P_{1/2}$ est indépendante de θ , puisque le pic retour correspond à la réduction de l'espèce oxydée à la concentration $C_{0x}^* + C_{\text{Red}}^*$. Quand θ décroît de 1 à 0, $P_a - P_{1/2}$ croît de 1,109 jusqu'à l'infini. Ce type de variation est, en effet, attendu puisque P_a est toujours plus positif que le potentiel d'équilibre P_{eq} et ce dernier devient de plus en plus positif quand θ décroît. Les variations de $P_c - P_{1/2}$ et $P'_a - P_{1/2}$ sont aisément déduites de la figure II.7 par symétrie par rapport au point ($\theta = 0,5$; $P - P_{1/2} = 0$).

Il faut signaler ici que les valeurs de $P'_c - P_{1/2}$ données dans le tableau II.3 ont été déduites du minimum des courbes

courant-surtension obtenues pour la même valeur de potentiel d'inversion ($P = 15$). Ces valeurs sont moins précises que celles obtenues pour des valeurs plus élevées de potentiel d'inversion ou lorsque le courant de réduction est corrigé de la ligne de base (Fig. II.4). Toutefois, une différence de 0,02 sur le courant normalisé (environ $0,6/n$ mV à 25°C) est inférieure à l'erreur faite sur la détermination expérimentale du courant de pic.

Les pics de courant des voltammogrammes sont souvent assez larges même pour des transferts électroniques rapides. La détermination expérimentale du potentiel de pic n'est donc pas très précise. Nous avons donc également utilisé dans la figure II.7 le potentiel de demi-pic souvent plus aisé à déterminer. Les valeurs de $\eta_{\text{norm.},a/2}$ et de $P_{a/2} - P_{1/2}$ sont données dans le tableau II.3 et sur la figure II.7.

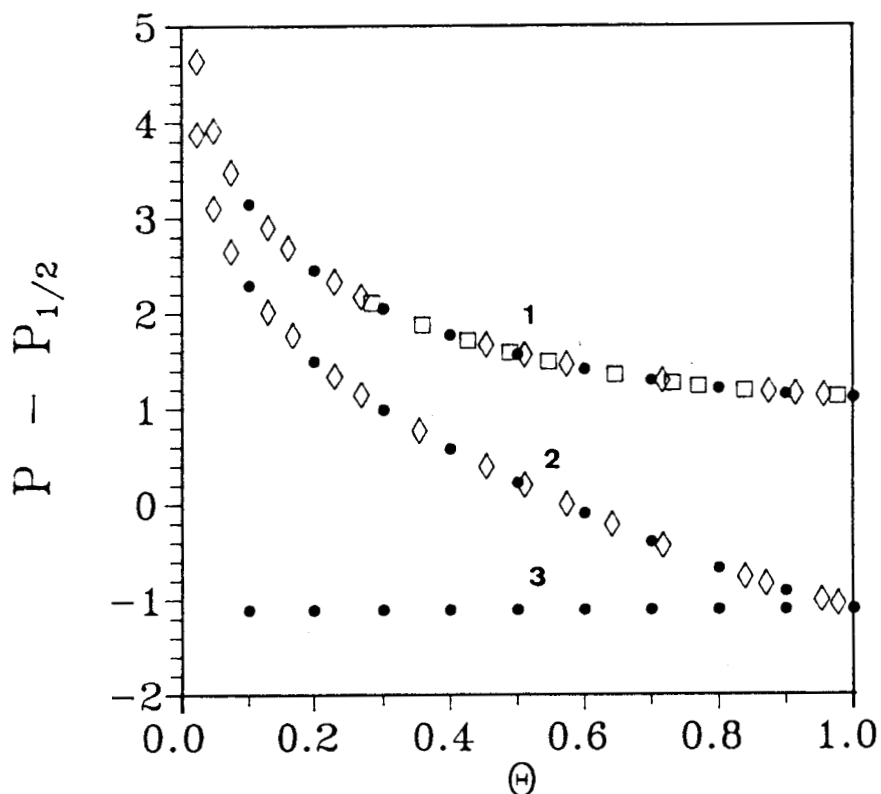


Fig. II.7.

Variation du potentiel de pic avec θ . (1) $P_a - P_{1/2}$; (2) $P_{a/2} - P_{1/2}$; (3) $P'_c - P_{1/2}$. (\diamond) $D_{\text{Red}} / D_{\text{Ox}} = 0,2$; (\bullet) $D_{\text{Red}} / D_{\text{Ox}} = 1$; (\square) $D_{\text{Red}} / D_{\text{Ox}} = 5$.

Les séparations de pics $P_a - P'_c$ et $P_c - P'_a$ mesurées pour des directions initiales de balayage anodique et cathodique sont différentes et supérieures à 2,218. Si la valeur du nombre d'électrons échangés dans la réaction de transfert de charge n est connue, la détermination expérimentale des potentiels de pic nous donne la valeur de θ . Si n n'est pas connu, il peut être facilement déterminé par la différence $P'_a - P'_c$ qui est indépendante de θ et égale à $2,218 \left(\frac{57}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{ C} \right)$. Malgré la relative imprécision de la mesure expérimentale des potentiels de pic, la distinction entre un mécanisme de transfert à un, deux ou trois électrons est possible tant que la cinétique de transfert est rapide. La valeur de n peut également être obtenue par l'analyse des courbes courant convolué-surtension : l'utilisation de l'équation II.51 nous donne la valeur de n si les valeurs de I_{1a} et I_{1c} sont connues avec précision.

On voit donc qu'il est possible de déterminer les concentrations des espèces électroactives et le nombre d'électrons échangés n dans le cas d'un transfert réversible. Nous allons voir maintenant que ceci est plus délicat si le transfert n'est pas réversible.

II.6. RESULTATS POUR UN SYSTEME IRREVERSIBLE OU QUASI-REVERSIBLE

La figure II.8 illustre les modifications des voltammogrammes avec le paramètre cinétique Ψ dans le cas particulier $\theta = 0,3$ et $\alpha = 0,5$. Pour une réaction de transfert de charge très lente (irréversible), seul le terme d'oxydation (ou de réduction) dans l'équation II.2 doit être considéré. Ainsi, lorsque la direction initiale de balayage est anodique, le courant ne dépend que de la concentration de l'espèce réduite et les résultats coïncident avec ceux obtenus par NICHOLSON [2]. On obtient, pour une direction initiale de balayage anodique, en utilisant les paramètres normalisés :

$$\Phi_a = 0,4598 (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \theta \quad (\text{II.53})$$

$$P_{a/2} - P_a = - 1,857 / (1 - \alpha) \quad (\text{II.54})$$

$$P_a - P_{1/2} = 0,207 - \ln(\Psi) + \ln(\sqrt{1 - \alpha}) - 0,5(1 - \alpha) \ln \left(\frac{\partial_{\text{Red}}}{\partial_{\text{Ox}}} \right) \quad (\text{II.55})$$

Quand le paramètre Ψ décroît de l'infini à zéro, les voltammogrammes passent de la situation de transfert réversible (les paramètres de pic ne dépendent que de θ) à la situation de transfert

irréversible (les paramètres de pic sont fonction de Ψ , α , ∂_{Red} et ∂_{Ox}). La représentation des résultats requiert dans ce cas un ensemble de courbes de travail pour chaque valeur de θ . La figure II.9 montre un exemple de ces courbes obtenues pour $\theta = 0,3$. La figure II.10 présente les variations du rapport Φ_a / Φ_r en fonction de Ψ et de θ où Φ_r représente le courant de pic anodique normalisé obtenu pour un transfert réversible.

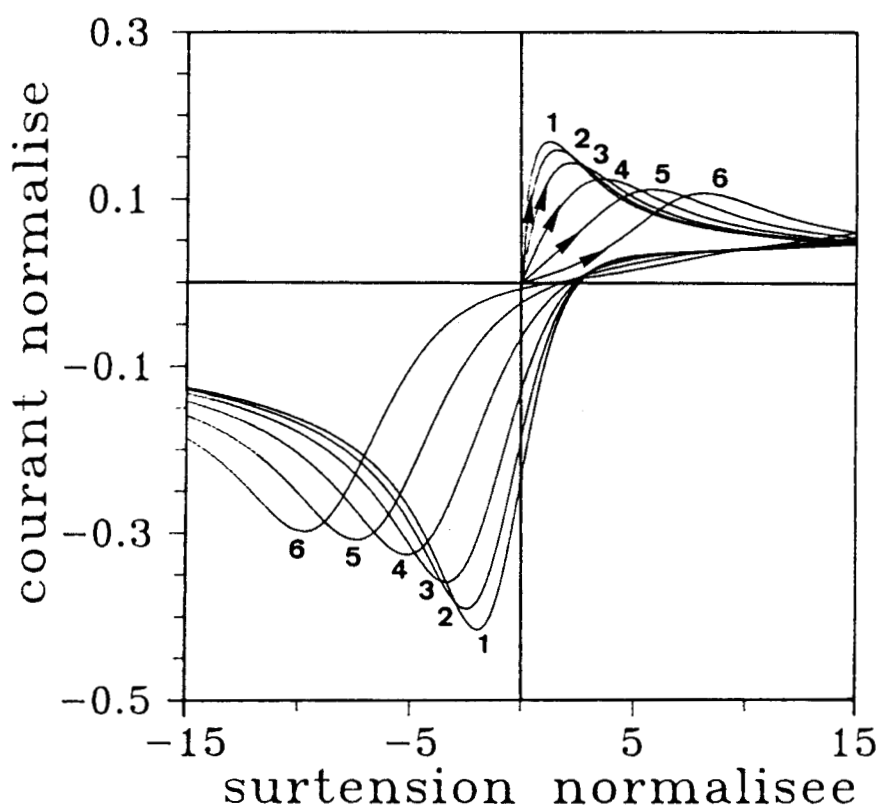


Fig. II.8.

Courant normalisé en fonction de la surtension normalisée pour différentes valeurs de $\log \Psi$. $\theta = 0,3$; $\alpha = 0,5$; $D_{Ox} = D_{Red}$; direction initiale de balayage anodique. (1) $\log \Psi = \infty$; (2) $\log \Psi = 0$; (3) $\log \Psi = -0,5$; (4) $\log \Psi = -1$; (5) $\log \Psi = -1,5$; (6) $\log \Psi = -2$.

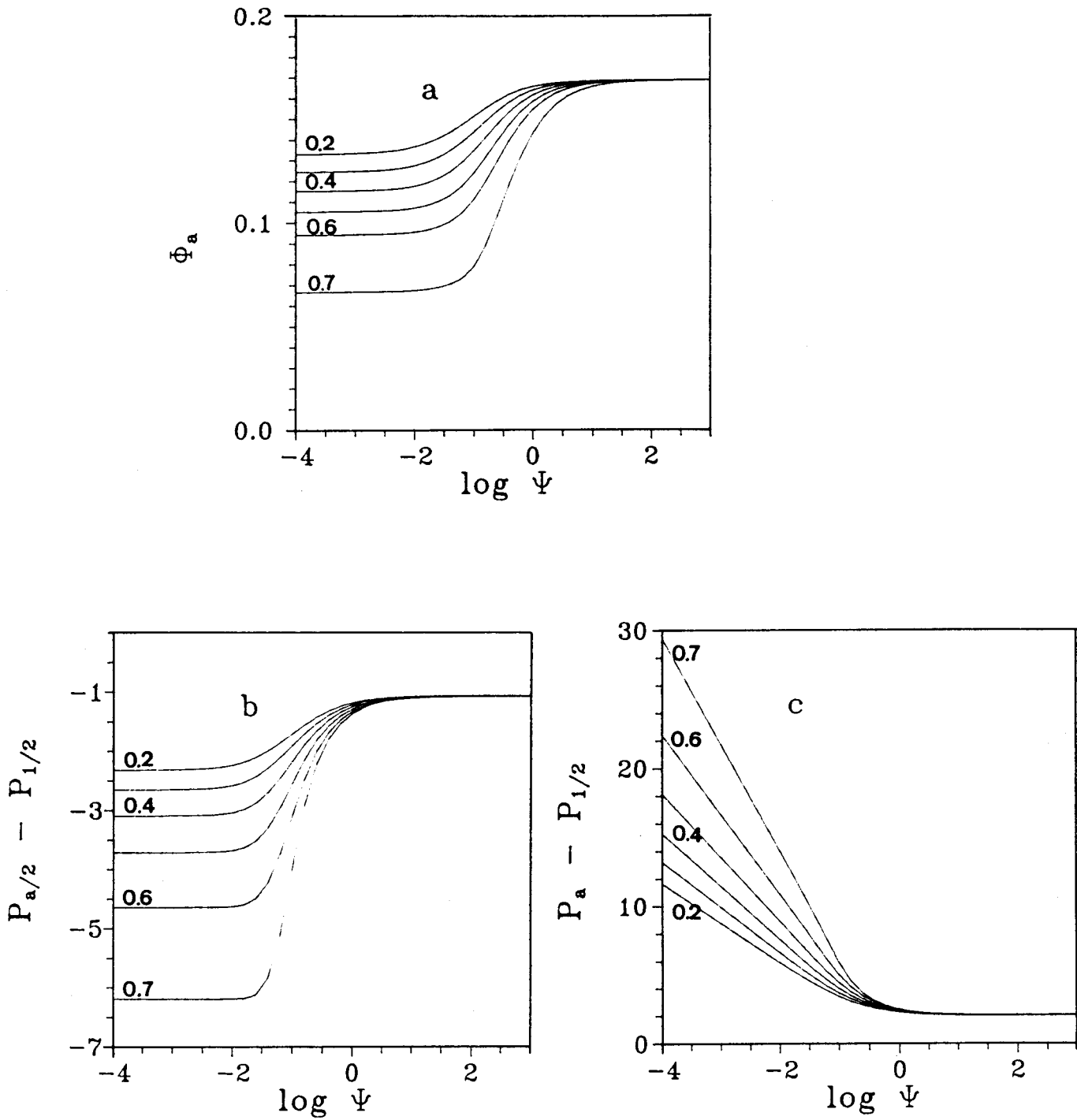


Fig. II.9.

Variation des paramètres de pic en fonction de $\log \Psi$ pour différentes valeurs de α ; $\theta = 0,3$; $D_{Ox} = D_{Red}$. (a) courant de pic anodique Φ_a ; (b) $P_{a/2} - P_{1/2}$; (c) $P_a - P_{1/2}$. Les valeurs de α sont données sur les courbes.

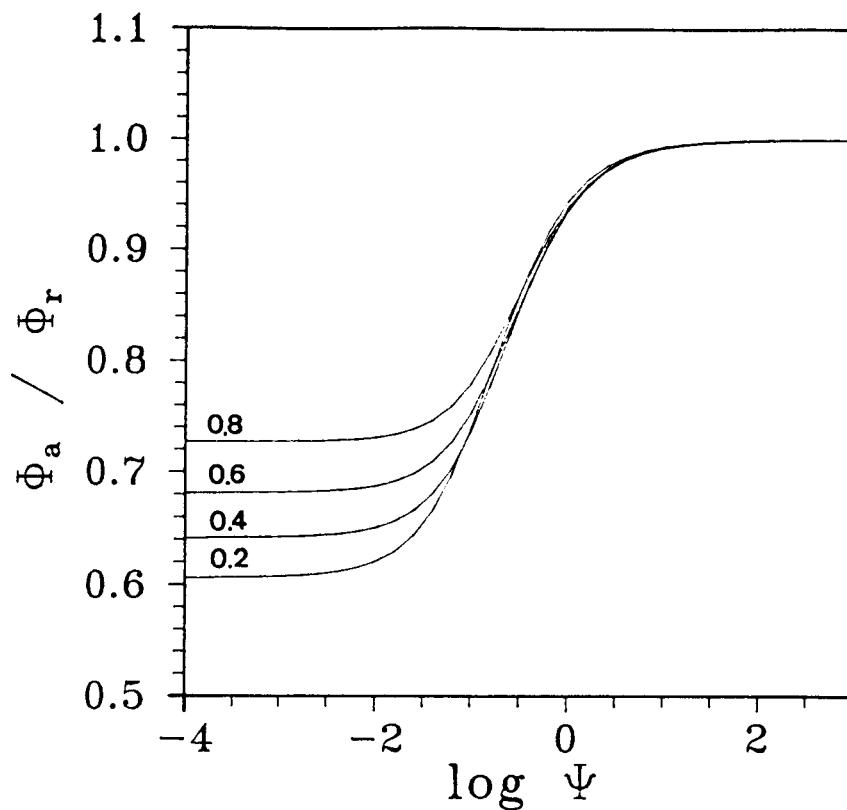


Fig. II.10.

Variations du courant de pic anodique avec $\log \Psi$ pour différentes valeurs de θ . $\alpha = 0,5$. Φ_r : courant de pic anodique pour un transfert réversible. Les valeurs de θ sont données sur les courbes.

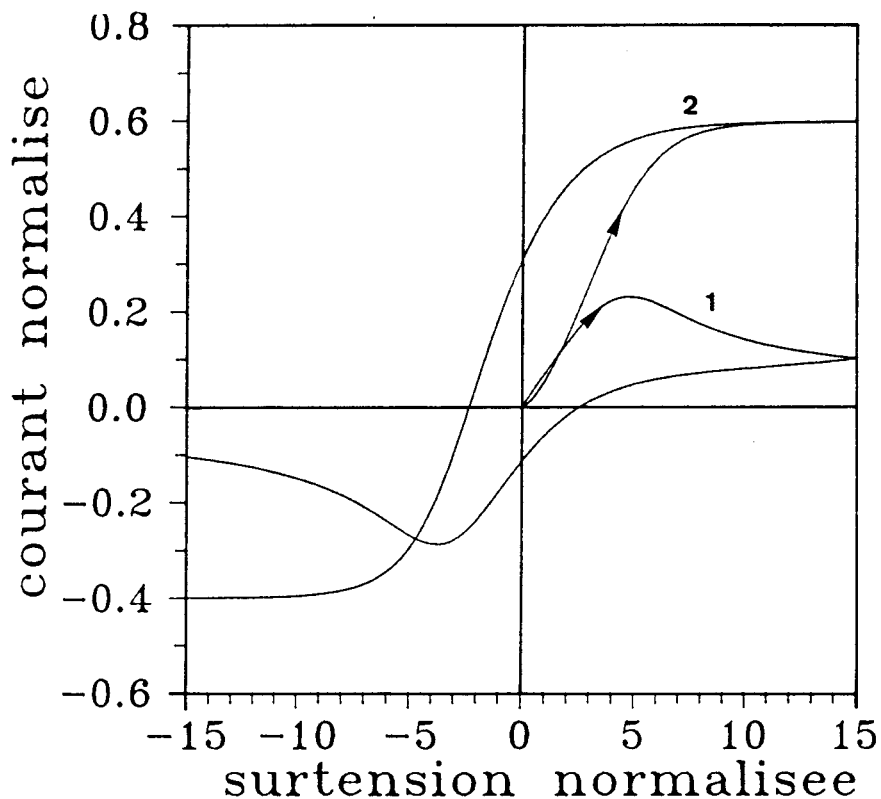


Fig. II.11.

Courant normalisé (1) et courant convolué (2) en fonction de la surtension pour un transfert quasi-réversible. $\alpha = 0,5$; $\Psi = 0,1$; $\theta = 0,6$.

Pour un transfert électronique quasi-réversible, la détermination des paramètres expérimentaux θ , k° et α à partir des voltammogrammes est assez difficile. Toutefois, l'utilisation des courbes courant convolué-surtension permet une détermination plus simple de ces paramètres [9,10]. Pour des surtensions anodiques (ou cathodiques) importantes, le courant convolué normalisé atteint la valeur limite θ (ou $(1 - \theta)$) (Fig. II.11). La connaissance de ces valeurs et du courant convolué $I(t)$ permet d'accéder aux concentrations des espèces à la surface de l'électrode :

$$\begin{aligned} C_{\text{Red}}(0,t) &= \frac{I_{1a} - I(t)}{nFA D_{\text{Red}}^{1/2}} \\ C_{\text{Ox}}(0,t) &= - \frac{I_{1c} - I(t)}{nFA D_{\text{Ox}}^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{II.56})$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (II.2), on obtient l'expression suivante :

$$\frac{i(t)}{(I_{1a} - I(t)) - (I_{1c} - I(t)) \cdot \exp(\eta - \eta_{1/2})} = \frac{k_a(\eta)}{D_{\text{Red}}^{1/2}} = Z \quad (\text{II.57})$$

$$\text{avec } \eta_{1/2} = \ln \left(\frac{I_{1a}}{-I_{1c}} \right) \quad (\text{II.58})$$

$$k_a(\eta) = k^\circ \cdot \exp \left[(1 - \alpha) \cdot \left(\eta(t) + \ln \left(\frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \right) \right) \right] \quad (\text{II.59})$$

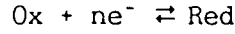
Le terme de gauche de l'équation (II.57) ne contient que des grandeurs expérimentales. La pente de la représentation $\ln(Z) = f(\eta)$ permet ainsi de calculer le coefficient de transfert α . Si les concentrations des espèces électroactives et leur coefficient de diffusion sont connus, l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse standard k° . Par contre, si ces valeurs ne sont pas connues, le paramètre θ (que l'on peut calculer avec I_{1a} et I_{1c}), α et les courbes de travail données par la figure II.9 permettront d'estimer la valeur du paramètre cinétique Ψ .

II.7. INFLUENCE DE REACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION

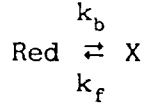
Jusqu'à présent, nous n'avons envisagé que le cas d'espèces électroactives stables en solution. Dans de nombreuses situations, le transfert d'électrons peut être accompagné par une réaction chimique en phase homogène mettant en jeu les espèces oxydées et/ou réduites [7]. Dans ce qui suit, nous ne parlerons que du système $E_r C_{\text{eq}}$, c'est-à-dire le cas d'un transfert électronique réversible suivi d'une réaction chimique équilibrée.

II.7.1. Système à résoudre

Soit le mécanisme suivant :



(II.60)



avec
$$K = \frac{[\text{Red}]}{[\text{X}]} = \frac{k_f}{k_b} \quad \text{et} \quad k = k_f + k_b$$

Pour les calculs, on choisira des coefficients de diffusion égaux pour les espèces Ox, Red et X.

Les équations de diffusion sont modifiées pour tenir compte de la réaction chimique, on obtient alors le système donné par les équations I.58-I.60 et les conditions aux limites associées (eqs I.61-I.65).

II.7.2. Méthode de simulation : intervalles inégaux

a. Résolution par la méthode classique

La résolution du problème posé par les équations (I.58-I.65) se fait de la même façon que précédemment. Comme pour la résolution d'équations différentielles classiques, on opère en deux temps. Dans un premier temps, on calcule les concentrations modifiées par le phénomène de diffusion (voir II.3). Dans un deuxième temps, on corrige ces concentrations d'une valeur ΔC_i (ou $\Delta \gamma_i$ si on utilise les grandeurs normalisées) due à la perturbation de la réaction chimique sur les espèces X et Red. En utilisant les grandeurs normalisées, on obtient :

$$\gamma_{\text{Ox}}(i, j+1) = \gamma_{\text{Ox},d}(i, j+1) \quad (\text{II.61})$$

$$\gamma_{\text{Red}}(i, j+1) = \gamma_{\text{Red},d}(i, j+1) + \Delta \gamma_{\text{Red}}(i, j) \quad (\text{II.62})$$

$$\gamma_{\text{X}}(i, j+1) = \gamma_{\text{X},d}(i, j+1) + \Delta \gamma_{\text{X}}(i, j) \quad (\text{II.63})$$

où $\gamma_{\text{Ox},d}$, $\gamma_{\text{Red},d}$ et $\gamma_{\text{X},d}$ sont les expressions obtenues pour une réaction de transfert électronique non perturbée par des phénomènes chimiques en phase homogène.

Le terme correctif, ΔC_i , lié à la perturbation de la réaction chimique dans un élément de volume pendant un intervalle de temps Δt est déterminé par la solution analytique de l'équation de vitesse :

$$\frac{-dC_{Red}}{dt} = \frac{dC_x}{dt} = k_b C_{Red} - k_f C_x \quad (II.64)$$

On obtient alors [13] :

$$\Delta C_{Red} = -\Delta C_x = \frac{KC_x - C_{Red}}{K + 1} (1 - \exp(-k\Delta t)) \quad (II.65)$$

Dans le cas où le terme $k\Delta t$ est faible, on obtient l'approximation suivante :

$$\Delta C_{Red} = -\Delta C_x = \frac{KC_x - C_{Red}}{K + 1} k \cdot \Delta t \quad (II.66)$$

ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\Delta C_{Red} = -\Delta C_x = k_f \Delta t C_x - k_b \Delta t C_{Red} \quad (II.67)$$

ou en terme de concentration normalisée :

$$\begin{aligned} \Delta \gamma_{Red} (i,j) &= -\Delta \gamma_x (i,j) \\ &= k_f \Delta t \gamma_x (i,j) - k_b \Delta t \gamma_{Red} (i,j) \end{aligned} \quad (II.68)$$

En remplaçant dans les équations II.62 et II.63, on obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_{Red} (i,j+1) &= \gamma_{Red,d} (i,j+1) \\ &\quad - k_b \Delta t \gamma_{Red} (i,j) + k_f \Delta t \gamma_x (i,j) \end{aligned} \quad (II.69)$$

$$\begin{aligned} \gamma_x (i,j+1) &= \gamma_{x,d} (i,j+1) \\ &\quad + k_b \Delta t \gamma_{Red} (i,j) - k_f \Delta t \gamma_x (i,j) \end{aligned} \quad (II.70)$$

ce qui est la traduction directe des équations du système (eqs. I.59-I.60). Ceci montre la simplicité d'adaptation aux différents cas de figure.

Toutefois, cette méthode présente des inconvénients. Pour que l'approximation faite (eq. II.66) soit valable, il faut que la perturbation cinétique soit faible, c'est-à-dire :

$$k\Delta t < 0.1$$

Pour simuler une situation correspondant à une forte valeur de k , il faudra prendre des valeurs de Δt très petites, ce qui implique d'augmenter le nombre d'itérations et la valeur de i_{max} de manière considérable. Ceci signifie que le temps de calcul sera augmenté dans une proportion trop importante. Ce problème sera résolu en faisant appel à une nouvelle répartition des éléments de volume.

b. Intervalles inégaux

b.1. *Présentation*

Dans le cas de la diffusion semi-infinie, nous savons que le profil de concentration à un temps donné sera du type $\text{erf}(x)$, c'est-à-dire que les variations de concentrations seront importantes près de l'électrode (c'est-à-dire aux faibles de i) et faibles loin de l'électrode. Pour tenir compte de ce profil, JOSLIN et PLETCHER [12] ont proposé de découper l'espace en intervalles inégaux avec un pas variant en fonction de la distance à l'électrode.

Cette méthode présente deux avantages : d'une part, le gradient de concentration est mieux défini au voisinage de l'électrode, le flux et le courant gagnent donc en précision ; d'autre part, le nombre d'intervalles diminue ce qui conduit à une diminution du temps de calcul pour un nombre d'itérations N donné. Toutefois, il faut noter que la fonction choisie pour le calcul des intervalles ne pourra jamais reproduire exactement la variation du profil de concentration. La précision du calcul dépendra donc du choix de cette fonction.

b.2. *Présentation de la méthode*

Nous allons présenter brièvement la méthode proposée par FELDBERG [14]. Cette méthode s'applique à la résolution des équations de diffusion. En ce qui concerne l'influence de l'équilibre chimique, on procédera de la même façon que pour les intervalles égaux. Etant donné le temps gagné dans les calculs, on pourra faire les calculs de ΔC_i directement à partir de l'équation II.65.

FELDBERG base sa méthode sur une variation exponentielle de l'élément de volume :

$$\Delta x_i = \Delta x \cdot \exp[\beta(i - 1)] \quad (\text{II.71})$$

avec β compris entre 0 et 0,5. Le cas $\beta = 0$ correspond au cas présenté précédemment. La valeur 0,5 est déterminée empiriquement. Une valeur supérieure conduit à des écarts trop importants entre propriété réelle et propriété calculée.

La largeur des éléments de volume constitue une progression géométrique de premier terme Δx et de raison $\exp(\beta)$. L'élément de volume i commence à :

$$x_i = \Delta x \cdot \frac{\exp(\beta(i - 1)) - 1}{\exp(\beta) - 1} \quad (\text{II.72})$$

et finit à :

$$\bar{x}_i'' = \Delta x \cdot \frac{\exp(\beta i) - 1}{\exp(\beta) - 1} \quad (\text{II.73})$$

La concentration doit être prise au point milieu défini par :

$$\bar{x}_i = \Delta x \cdot \frac{\exp(\beta(i - \frac{1}{2})) - 1}{\exp(\beta) - 1} \quad (\text{II.74})$$

Dans ces conditions, la seconde loi de Fick s'écrit (avec $i \geq 2$) :

$$\gamma(i, j+1) = \gamma(i, j) \quad (\text{II.75})$$

$$+ D \cdot \frac{\Delta t}{\Delta x_i} \left[\frac{\gamma(i+1, j) - \gamma(i, j)}{\bar{x}_{i+1} - \bar{x}_i} - \frac{\gamma(i, j) - \gamma(i-1, j)}{\bar{x}_i - \bar{x}_{i-1}} \right] \pm \Delta \gamma$$

où $\Delta \gamma$ est une quantité définie par l'équation II.65 (bien entendu $\Delta \gamma_{0x} = 0$). On pose :

$$\partial_i'' = \partial \cdot \frac{1}{\exp(2\beta(i - 3/4))} \text{ pour } i \geq 1 \quad (\text{II.76})$$

$$\text{et } \partial_i' = \partial \cdot \frac{1}{\exp(2\beta(i - 5/4))} \text{ pour } i \geq 2 \quad (\text{II.77})$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \gamma(i, j+1) &= \gamma(i, j) \\ &+ \partial_i'' (\gamma(i+1, j) - \gamma(i, j)) - \partial_i' (\gamma(i, j) - \gamma(i-1, j)) + \Delta \gamma \end{aligned} \quad (\text{II.78})$$

Le flux à la surface de l'électrode s'exprime par :

$$\begin{aligned} \frac{i(t)}{nFAC} &= D_{\text{Red}} \frac{\gamma_{\text{Red}}(1, j) - \gamma_{\text{Red}}(0, j)}{\bar{x}_1} \\ &= - D_{0x} \frac{\gamma_{0x}(1, j) - \gamma_{0x}(0, j)}{\bar{x}_1} \end{aligned} \quad (\text{II.79})$$

ou encore :

$$\begin{aligned} f(j) &= \partial_{1, \text{Red}}' (\gamma_{\text{Red}}(1, j) - \gamma_{\text{Red}}(0, j)) \\ &= - \partial_{1, 0x}' (\gamma_{0x}(1, j) - \gamma_{0x}(0, j)) \\ \text{avec } \partial_1' &= \partial \cdot \frac{\exp(\beta) - 1}{\exp(\beta/2) - 1} \end{aligned} \quad (\text{II.80})$$

La variation des concentrations dans le premier élément de volume est donnée par :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Red}}(1, j+1) = & \gamma_{\text{Red}}(1, j) \\ & + \partial''_{1, \text{Red}} (\gamma_{\text{Red}}(2, j) - \gamma_{\text{Red}}(1, j)) + \Delta\gamma_{\text{Red}} - f(j) \end{aligned} \quad (\text{II.81})$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Ox}}(1, j+1) = & \gamma_{\text{Ox}}(1, j) \\ & + \partial''_{1, \text{Ox}} (\gamma_{\text{Ox}}(2, j) - \gamma_{\text{Ox}}(1, j)) + f(j) \end{aligned}$$

Le flux est également défini à partir des concentrations dans le premier élément de volume (eq. II.23). De plus, on a :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Red}}(0, j) = & \delta_{\text{Red}}(1, j) - \frac{f(j)}{\partial'_{1, \text{Red}}} \\ \gamma_{\text{Ox}}(0, j) = & \gamma_{\text{Ox}}(1, j) + \frac{f(j)}{\partial'_{1, \text{Ox}}} \end{aligned} \quad (\text{II.82})$$

ce qui donne :

$$f(j) = \frac{\kappa_a \gamma_{\text{Red}}(1, j) - \kappa_c \gamma_{\text{Ox}}(1, j)}{1 + \frac{\kappa_a}{\partial'_{1, \text{Red}}} + \frac{\kappa_c}{\partial'_{1, \text{Ox}}}} \quad (\text{II.83})$$

lorsque β tend vers 0, $\partial'_{1, \text{Red}}$ et $\partial'_{1, \text{Ox}}$ tendent vers ∂ et on retrouve l'équation II.24 obtenue pour des intervalles de volume égaux.

b.3. Problèmes liés au calcul et test de la méthode

Le nombre d'éléments de volume à considérer par cette méthode tient compte de la même limite pour la couche de diffusion (eq. II.43). i_{max} est donné dans le cas présent par la formule :

$$i_{\text{max}} = 2 + \frac{1}{\beta} \ln(6(\exp(\beta) - 1)\sqrt{N \cdot \partial} + 1) \quad (\text{II.85})$$

Quelques valeurs de i_{max} obtenues pour différentes valeurs de N et de β sont données dans le tableau ci-dessous. Elles ont été calculées en prenant $\partial = 0,45$.

i_{max}	$\beta = 0$	0,002	0,01	0,05	0,1	0,2
$N = 1\ 000$	138	115	84	42	28	18
$N = 2\ 000$	195	155	105	48	31	20
$N = 4\ 000$	274	207	128	54	35	22

Tableau II.4

Nombre d'éléments de volume à considérer pour différentes valeurs de N et de β .

La figure II.12 donne l'algorithme de calcul pour la méthode des intervalles inégaux. 75

```

Entrée des paramètres :  $C_{Ox}^*$ ,  $C_{Red}^*$ ,  $K$ ,  $k$ 
 $\phi$ ,  $a$ ,  $\delta_{Red}$ ,  $\delta_{Ox}$ ,  $N$ ,  $\Delta p$ ,  $\beta$ 

 $i_{max} = \text{eq. II.45}$ 
Calcul de  $\delta'$  et  $\delta''$ 

 $\delta'(1) = \left. \begin{array}{l} \delta'(1) = \\ \delta''(1) = \end{array} \right\} \text{eqs. II.80 et II.76}$ 

DO XXX i=2,imax
 $\delta'(i) = \left. \begin{array}{l} \delta'(i) = \\ \delta''(i) = \end{array} \right\} \text{eqs. II.76 et II.77}$ 
XXX CONTINUE

Initialisation des concentrations

DO YYY i=1,imax
 $y_{Red}(i) = y_{Red}^*$ 
 $y_{Ox}(i) = y_{Ox}^*$ 
 $y_X(i) = y_{Red}^*/K$ 
YYY CONTINUE

P = Pini
DO ZZZ k=1,N
P = P +  $\Delta P$ 
 $k_a = \left. \begin{array}{l} k_a = \\ k = \end{array} \right\} \text{eq. II.40}$ 
f = eq. II.83
 $\phi(k) = \text{eq. II.36}$ 
 $y'_{Red}(1) = \left. \begin{array}{l} y'_{Red}(1) = \\ y'_{Ox}(1) = \\ y'_X(1) = \end{array} \right\} \text{eq. II.81}$ 

Calcul de la diffusion
imax = eq. II.85
DO XYZ j=2,imax
 $y'_{Red}(j) = \left. \begin{array}{l} y'_{Red}(j) = \\ y'_{Ox}(j) = \\ y'_X(j) = \end{array} \right\} \text{eq. II.78}$ 
XYZ CONTINUE

Perturbation chimique et réinitialisation pour le calcul au temps suivant
DO XXY j=1,imax
 $\Delta V = \text{eq. II.65}$ 
 $y_{Red}(j) = y'_{Red}(j) + \Delta C$ 
 $y_X(j) = y'_X(j) - \Delta C$ 
 $y_{Ox}(j) = y'_{Ox}(j)$ 
XXY CONTINUE
ZZZ CONTINUE

```

Fig. II.12.

Algorithme de calcul du courant par la méthode des différences finies à intervalles inégaux pour un transfert redox influencé par une réaction chimique en phase homogène .

Cette méthode a été testée sur le cas rédox simple comme pour la méthode à intervalles égaux. Nous donnons dans le tableau II.5 les résultats des calculs pour différentes valeurs de β . Ces résultats des calculs pour la méthode utilisant les intervalles égaux ont été donnés dans le tableau II.2. On observe que les valeurs de courant et de potentiel de pic sont retrouvées avec un gain appréciable sur le temps

Tableau II.5

Test de la méthode de calcul avec intervalles inégaux $\beta = 0,002$

ΔP	N	i_{max}	Φ_p	P_p	Temps de calcul(s)
0,050	400	76	0,446305	1,110235	8,85
0,040	500	84	0,446301	1,109990	12,14
0,020	1 000	115	0,446296	1,109482	32,68
0,010	2 000	155	0,446295	1,109218	87,94
0,008	2 500	171	0,446295	1,109165	120,78
0,004	4 000	207	0,446295	1,109085	235,14

 $\beta = 0,01$

ΔP	N	i_{max}	Φ_p	P_p	Temps de calcul(s)
0,050	400	61	0,446305	1,110127	7,52
0,040	500	66	0,446302	1,109903	10,16
0,020	1 000	84	0,446297	1,109438	25,76
0,010	2 000	105	0,446295	1,109197	64,82
0,008	2 500	112	0,446295	1,109148	86,94
0,005	4 000	128	0,446295	1,109074	160,49

 $\beta = 0,2$

ΔP	N	i_{max}	Φ_p	P_p	Temps de calcul(s)
0,050	400	16	0,446321	1,107695	2,80
0,040	500	17	0,446312	1,107955	3,57
0,020	1 000	18	0,446300	1,108461	7,74
0,010	2 000	20	0,446297	1,108707	16,75
0,008	2 500	21	0,446296	1,108756	21,42
0,005	4 000	22	0,446295	1,108826	36,08

de calcul.

Cette méthode est donc bien adaptée à notre problème. Elle permettra de gagner du temps dans les calculs pour un N donné ou d'augmenter le nombre d'itérations N pour permettre d'étudier des constantes de vitesse plus grandes.

c. Paramètres normalisés

Nous définissons pour le mécanisme EC deux grandeurs normalisées.

Le paramètre cinétique λ est donné par :

$$\lambda = \frac{RT}{nF} \frac{k}{v} \quad (\text{II.86})$$

Dans nos simulations, nous serons limités par la valeur de λ . Pour un pas ΔP égal à 0,01, on ne pourra étudier que les systèmes avec λ inférieur à 20.

Le courant normalisé Φ_λ est défini par :

$$\Phi_\lambda = \frac{i(t)}{nFA D^{1/2} C^* K \sqrt{k}} \quad (\text{II.87})$$

avec $C^* = C_{Ox}^* + C_{Red}^* + C_x^*$

II.7.3. Résultats

La figure II.13 montre quelques voltammogrammes obtenus pour différentes valeurs de λ , pour $C = 1$, $C_{Ox}^* = 5 \cdot 10^{-5}$ et $K = 10^{-4}$. Lorsque la direction du balayage initial est anodique, le profil du courant d'oxydation varie avec les valeurs prise par λ . Quand λ croît, on passe du régime de la diffusion pure (pic de courant) au régime de la cinétique pure caractérisée par un courant indépendant de la vitesse de balayage :

$$\begin{aligned} \Phi_\lambda &\rightarrow 1 \\ i &\rightarrow nFA D^{1/2} C^* K (k)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{II.88})$$

Lorsque la direction du balayage initial est cathodique, le courant anodique présente les mêmes variations que ci-dessus. Aucun effet n'est observé sur le courant de pic cathodique. Si la concentration de l'espèce oxydée tend vers zéro, les voltammogrammes

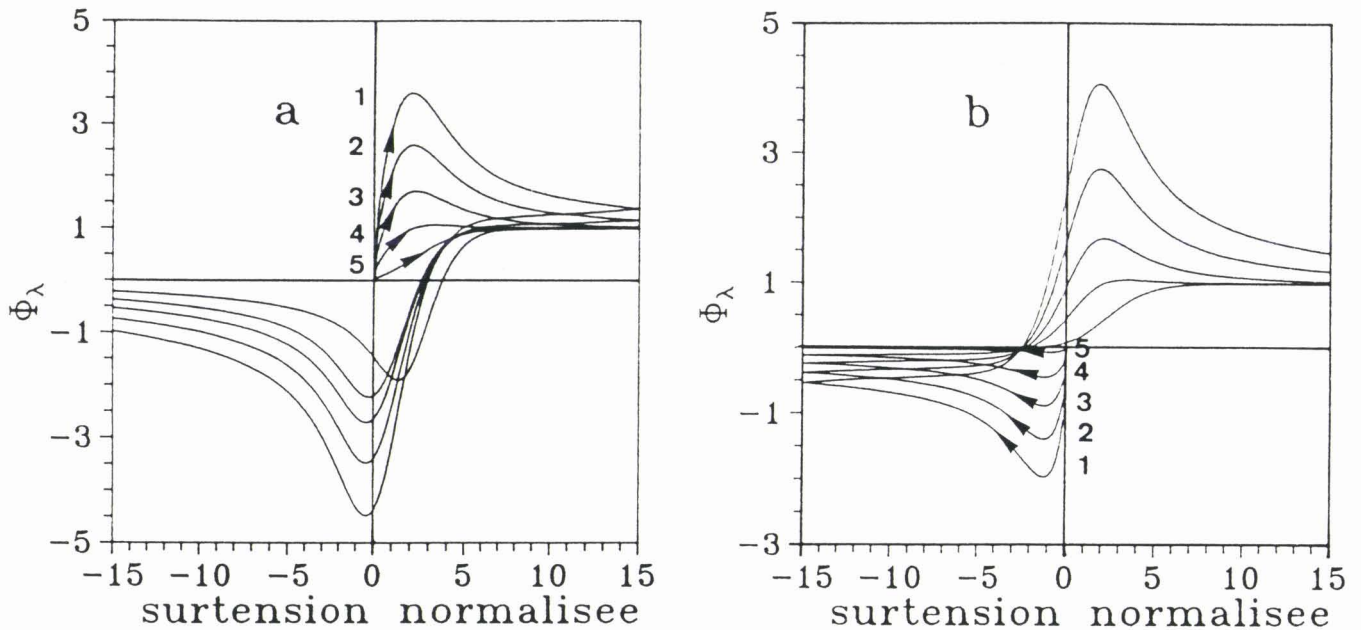


Fig. II.13.

Courant normalisé Φ_λ en fonction de la surtension normalisée pour différentes valeurs de λ . (a) sens de balayage initial anodique ; (b) sens de balayage initial cathodique. (1) $\lambda = 0,002$; (2) $\lambda = 0,04$; (3) $\lambda = 0,1$; (4) $\lambda = 0,4$; (5) $\lambda = 20$.

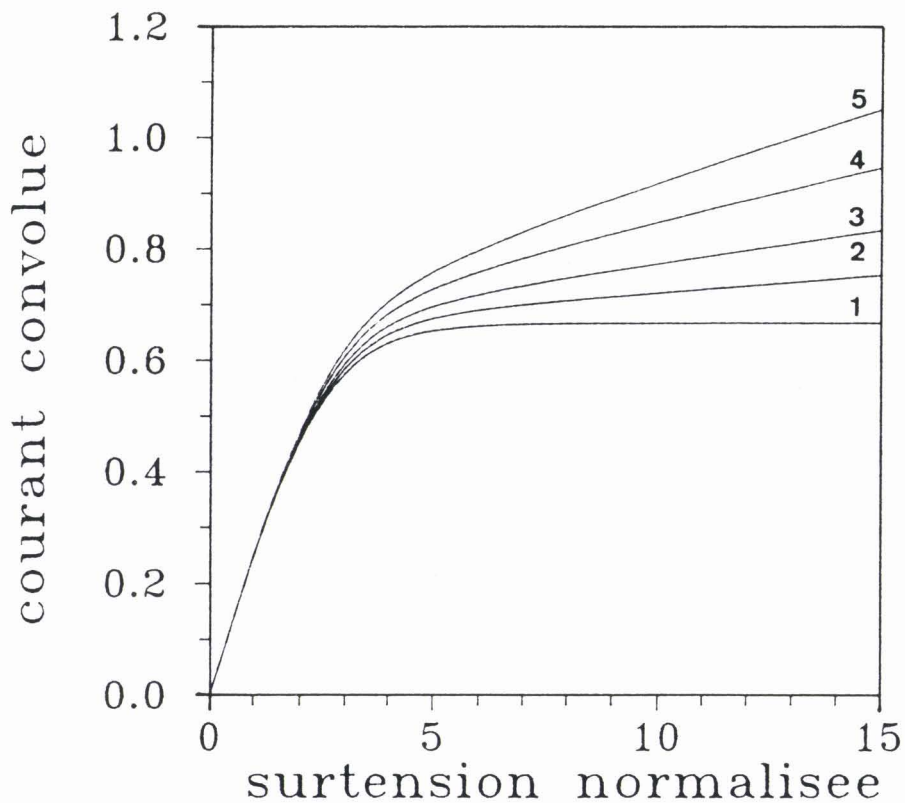


Fig. II.14.

Courant convolué en fonction de la surtension pour de faibles valeurs du paramètre cinétique λ . $C = 1$; $C_{0x}^* = 5 \cdot 10^{-5}$; $K = 10^{-4}$. (1) $\lambda = 0$; (2) $\lambda = 0,02$; (3) $\lambda = 0,04$; (4) $\lambda = 0,07$; (5) $\lambda = 0,1$.

tendront vers ceux obtenus par SAVEANT et VIANELLO [11] dans le cas d'une solution ne contenant que l'espèce réduite en équilibre avec une autre espèce.

Pour de faibles valeurs du paramètre cinétique (réactions chimiques lentes et/ou fortes vitesses de balayage) l'influence de l'équilibre chimique sera difficilement perceptible sur les voltammogrammes expérimentaux. Ceci sera mis plus sûrement en évidence par l'utilisation des courants convolués. En effet, comme le montre la figure II.14, le courant convolué croît linéairement avec la surtension pour des surtensions importantes. La pente de cette droite croît avec λ . Ceci a déjà été mis en évidence pour des solutions ne contenant qu'une des deux espèces électroactives [9]. La méthode employée ici ne permet pas d'étudier des réactions chimiques à cinétique très rapide. Toutefois, cela se révèle suffisant pour les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide.

Ces quelques exemples illustrent les différentes caractérisations de l'influence d'une réaction chimique sur les voltammogrammes expérimentaux. L'étude complète du cas EC nécessiterait de nombreuses autres courbes mais ce n'est pas le but recherché ici. Nous présentons simplement pour l'instant une synthèse des résultats de simulation pour ce cas de figure. Ces résultats seront ensuite appliqués au cas particulier des solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide (Chap. IV) et des voltammogrammes seront simulés à partir des données expérimentales.

II.8. CONCLUSION

Jusqu'à présent, les travaux de simulation étaient restreints aux solutions contenant à l'équilibre uniquement une des deux espèces électroactives. Dans ce chapitre, nous montrons qu'il est possible d'utiliser la voltampérométrie cyclique avec d'autres conditions initiales (les deux espèces électroactives sont présentes à l'équilibre) en s'appuyant sur des bases théoriques. Nous montrons qu'il est possible de déduire rapidement des voltammogrammes expérimentaux des renseignements sur le nombre d'électrons échangés, sur la cinétique de la réaction de transfert électronique. Nous montrons également qu'il est possible d'utiliser les courants convolués et qu'ils nous permettent de déterminer la concentration des espèces électroactives et les paramètres de transfert k^* et α . Enfin, il est possible de simuler la perturbation cinétique liée au couplage d'une réaction chimique en phase homogène avec la réaction de transfert de charge. Cette méthode de simulation sera appliquée dans les chapitres suivants et permettra de mieux exploiter les résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.

1. (a) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, J. Electroanal. Chem., soumis pour publication.
(b) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, Meeting de l'Electrochemical Society, Los Angeles, Mai 1989.
2. R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., (1964), 36, 706.
3. K.B. OLDHAM, J. Electroanal. Chem., (1979), 105, 373.
4. R.S. NICHOLSON, Anal. Chem., (1965), 37, 1351.
5. S.W. FELDBERG, dans "Electrochemistry, Calculations, Simulations and instrumentation", J.S. MATTSON, H.B. MARK et H.C. MAC DONALD eds., M. DEKKER, New-York, vol. 2, (1972).
6. S.W. FELDBERG, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New-York, vol. 3, (1969).
7. A.J. BARD et L.R. FAULKNER, "Electrochimie. Principes, méthodes et applications", Masson, Paris, (1983).
8. R.N. ADAMS, "Electrochemistry at solid electrodes", M. DEKKER, New-York, (1969).
9. J.C. IMBEAUX et J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., (1973), 44, 169.
10. J.M. SAVEANT et D. TESSIER, J. Electroanal. Chem., (1975), 65, 57.
11. J.M. SAVEANT et E. VIANELLO, Electrochim. Acta, (1963), 8, 905.
12. T. JOSLIN et D. PLECHER, J. Electroanal. Chem., (1974), 49, 171.
13. D.K. GOSSER et P.H. RIEGER, Anal. Chem., (1988), 60, 1159.
14. S.W. FELDBERG, J. Electroanal. Chem., (1984), 127, 1.

CHÂPITRE III.

SOLUTIONS DE TETRASULFURE DE LITHIUM DANS

L'AMMONIAC LIQUIDE

III.1. Introduction

III.2. Etudes spectroscopiques des solutions

III.3. Méthodes expérimentales

III.4. Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique.

III.5. Résultats des mesures d'impédance électrochimique.

III.6. Discussion de la réaction de transfert de charge.

III.7. Détermination de la concentration des espèces électroactives.

III.8. Détermination des paramètres de transfert de charge.

III.9. Influence des réactions chimiques en solution.

III.10. Conclusion.

III.1. INTRODUCTION

Nous avons étudié les solutions de tétrasulfure en milieu neutre dans l'ammoniac liquide ($\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$) par deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats de ces travaux font l'objet d'une publication [1] et sont exposés en détail dans ce chapitre. Par la simplicité du modèle qui leur est associé, ces solutions constituent une première étape dans la compréhension du comportement électrochimique des solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Nous leur consacrons donc ce premier chapitre expérimental.

Les résultats des études spectroscopiques [2] ont montré que le polysulfure S_4^{2-} est dismuté. Cette dismutation se traduit par la présence en solution de polysulfures ayant des degrés d'oxydation différents tels S_4^{2-} , S_3^- (en équilibre avec son dimère S_6^{2-}) et S_3^{2-} . Ces espèces chimiques permettent d'expliquer le comportement électrochimique des solutions. Les études spectroscopiques ont montré que le polysulfure S_4^{2-} est l'espèce majoritaire en solution. Les principaux aspects de ces études spectroscopiques ainsi que des résultats plus récents de résonance paramagnétique électronique (RPE) [3] vont d'abord être présentés (III.2.). Nous montrerons que les expériences de voltampérométrie cyclique (III.4.) et d'impédance électrochimique (III.5.) sont interprétées par une réaction de transfert de charge à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} (III.6.). Nous aborderons ensuite le calcul des concentrations des espèces électroactives (III.7.) et des paramètres de la réaction de transfert de charge (III.8). Enfin, l'influence de réactions chimiques en solution sur le mécanisme de transfert de charge sera discutée (III.9.).

III.2. ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES SOLUTIONS

Nous avons exposé dans le chapitre I les résultats généraux des études spectroscopiques des solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Nous n'insisterons ici que sur les points spécifiques aux solutions de tétrasulfure en milieu neutre.

III.2.1. Résultats de spectrophotométrie UV - visible et de spectroscopie RAMAN

L'étude de ces solutions effectuée par DUBOIS [2] a révélé la présence en solution du radical S_3^- et de son dimère S_6^{2-} . Ces espèces proviennent de la dismutation du polysulfure S_4^{2-} . Elles ont été

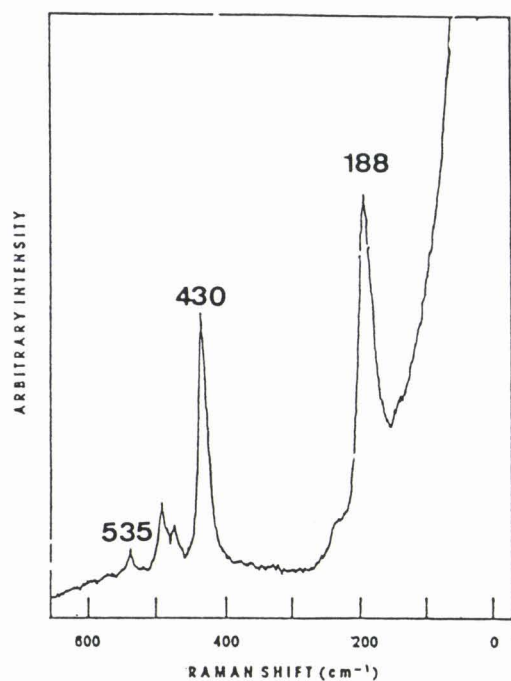


Fig. III.1.

Spectre RAMAN d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (1,5 M ; 293 K) enregistré avec la raie excitatrice à 647,1 nm.

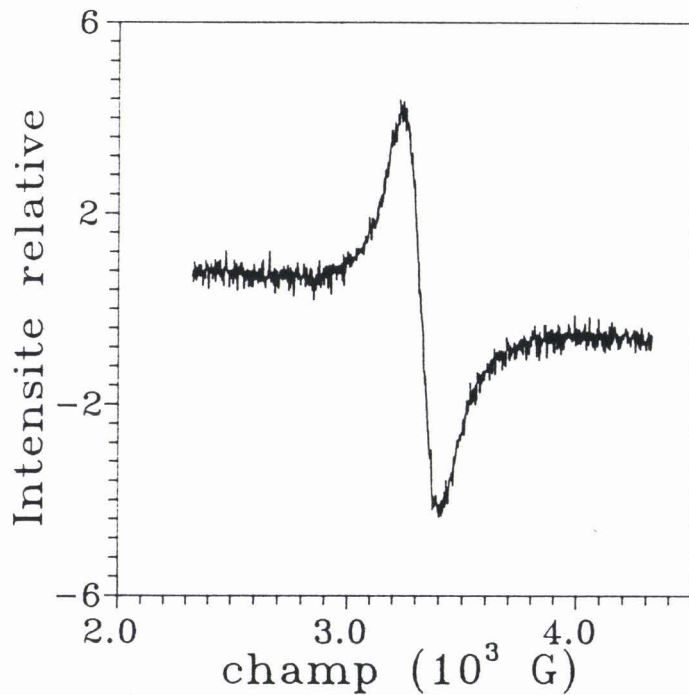
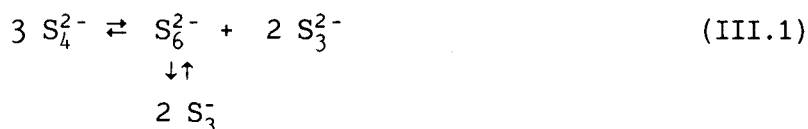


Fig. III.2.

Spectre RPE d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,036 M ; 290 K).

identifiées sans ambiguïté par leur spectre RAMAN. Les raies RAMAN situées à 535 cm^{-1} d'une part, à 430 et à 188 cm^{-1} d'autre part sont très caractéristiques de S_3^- et de S_4^{2-} (Fig. III.1). L'importance de la dismutation de S_4^{2-} est abordée : DUBOIS montre que la concentration de S_3^- en solution est faible ce qui indique que le polysulfure S_4^{2-} est peu dismuté. Toutefois, il est important de signaler ici que les constantes des équilibres de dismutation ne sont pas connues. On ne connaît donc pas la concentration des différents polysulfures en solution. Seule la concentration du radical S_3^- peut être déterminée par spectrophotométrie UV-visible, mais dans une gamme de concentrations trop faibles pour permettre des études d'électrochimie.

La question de l'équation de dismutation de S_4^{2-} n'a pas été résolue. En effet, DUBOIS n'a pas identifié le polysulfure S_5^{2-} dans les solutions de composition Li_2S_5 et suppose qu'il est fortement ou totalement dismuté. Nous utiliserons cette seconde hypothèse et nous écrirons la dismutation de S_4^{2-} sous la forme :



Cette équation pose le problème de l'existence du polysulfure S_3^{2-} qui n'a pas été mis en évidence par des techniques spectroscopiques. D'une part, en spectrophotométrie UV-visible, les polysulfures absorbent généralement vers 400 nm , la bande de S_3^{2-} serait donc masquée par d'autres bandes de polysulfures [2]. D'autre part, la mise en évidence par spectroscopie RAMAN de S_3^{2-} nécessiterait l'usage d'excitatrices de longueur d'onde inférieure à 400 nm ce que nous n'avons pas pu réaliser jusqu'à présent. Nous utiliserons cette équation de dismutation de S_4^{2-} comme hypothèse de ce travail et nous montrerons que l'espèce S_3^{2-} existe dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ en concentration assez faible.

III.2.2. Résultats de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Une étude plus récente a caractérisé qualitativement et quantitativement par RPE le radical S_3^- [3]. DUBOIS avait admis l'existence d'une seule espèce radicalaire en solution. L'étude RPE visait donc à confirmer cette hypothèse. Les spectres obtenus caractérisent de façon non ambiguë la présence du radical S_3^- (Fig. III.2). Aucune autre espèce radicalaire n'a été détectée dans les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. La RPE permet de déterminer la concentration du radical S_3^- dans les solutions

$\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ avec une incertitude de l'ordre de 18 % [4].

Les résultats expérimentaux montrent que la concentration du radical varie de façon inattendue avec la concentration de la solution (Fig. III.3). En effet, la concentration du radical passe par un maximum quand la concentration analytique de la solution augmente puis décroît et tend vers zéro pour des solutions très concentrées. Ceci n'est pas prédit par les théories électrolytiques classiques basées sur les forces d'interaction électrostatiques et fera l'objet d'une discussion qualitative (III.7). Enfin, on a vu précédemment (Chap. I) que la concentration de S_3^- augmente avec la température : ceci provient du déplacement de l'équilibre de dissociation :



Cette variation a été également observée par RPE. L'énergie d'activation de l'équilibre a été déterminée.

Ce travail de spectroscopie permet une meilleure compréhension des mécanismes chimiques en solution. L'identification préalable des espèces chimiques présentes en solution était indispensable pour l'étude électrochimique de ce système.

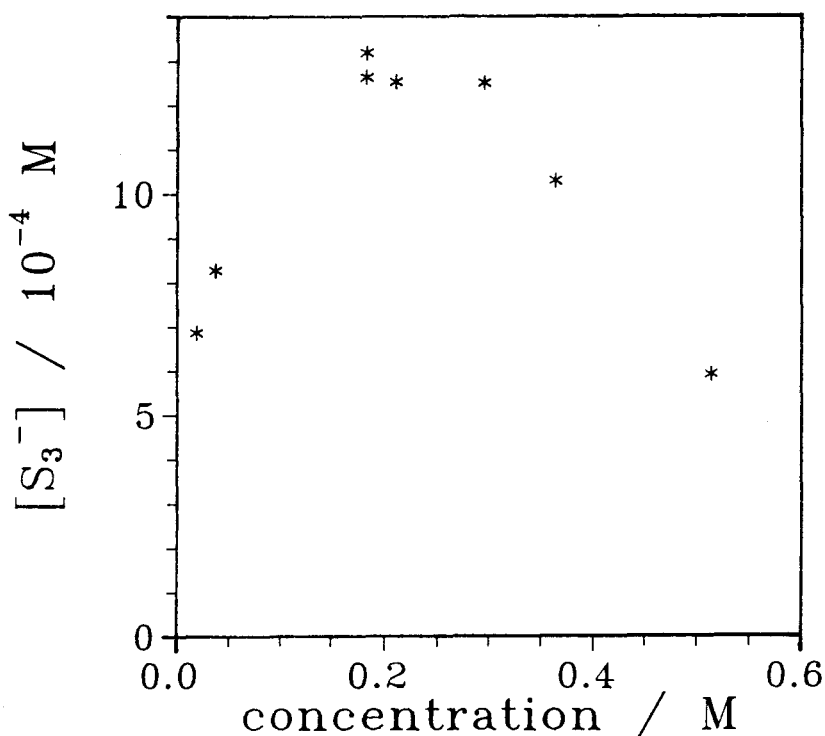


Fig. III.3.

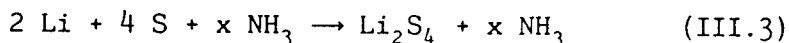
Représentation de la concentration de S_3^- déterminée par RPE (290 K).

III.3. METHODES EXPERIMENTALES

III.3.1. Préparation des solutions

a) Equation de préparation

La préparation des solutions de polysulfures de lithium a déjà été évoquée brièvement [1,2] ; nous la présentons ici en détail. Les solutions de tétrasulfure de lithium sont obtenues par réduction du soufre par le lithium suivant la réaction :



La concentration de ces solutions est caractérisée par le rapport molaire x . A 20° C, la molarité peut être approximée par le rapport $36/x$. Nous utiliserons l'échelle des molarités dans ce chapitre. Les solutions de tétrasulfure de lithium peuvent être relativement concentrées (jusqu'à 2M). Toutefois, il apparaît que, pour des solutions concentrées (au-dessus de 1M), l'étude à basse température (- 30° C) est rendue impossible par un début de précipitation.

Il faut souligner que l'équation de préparation III.3 ne rend pas compte de la dismutation de S_4^{2-} mentionnée au paragraphe précédent et n'est indicatrice que de la composition globale des solutions. L'absence d'informations sur les constantes des équilibres de dismutation ne permet pas de connaître les concentrations des différents polysulfures.

L'équation III.3 ne mentionne pas non plus la dissociation ionique. En effet, l'ammoniac est un solvant de constante diélectrique intermédiaire ($\epsilon = 22$ à - 33° C [7]), donc peu dissociant. En toute rigueur, il faudrait considérer l'association des espèces en paires d'ions. Dans cette étude, nous écrirons pour des raisons de simplicité que la dissociation ionique est totale.

b) Préparation des solutions

Le lithium (Fluka ; 99 %) et le soufre (Fluka ; 99,999 %) sont pesés en boîte à gants, sous atmosphère d'argon, épurée pour éliminer toute trace d'eau, d'oxygène et d'azote. La pesée permet de choisir une composition globale de solution correspondant à Li_2S_4 . Il faut noter que la précision de la pesée (± 0.1 mg) permet d'avoir une erreur sur la composition inférieure à 0,25 % ($\text{Li}_2\text{S}_4 \pm 0,01$). La verrerie est soigneusement préparée [6] puis est introduite plusieurs heures avant la pesée dans la boîte à gants. Ceci permet d'éviter toute nitruration ou oxydation partielle du lithium qui modifierait la composition globale de la solution.

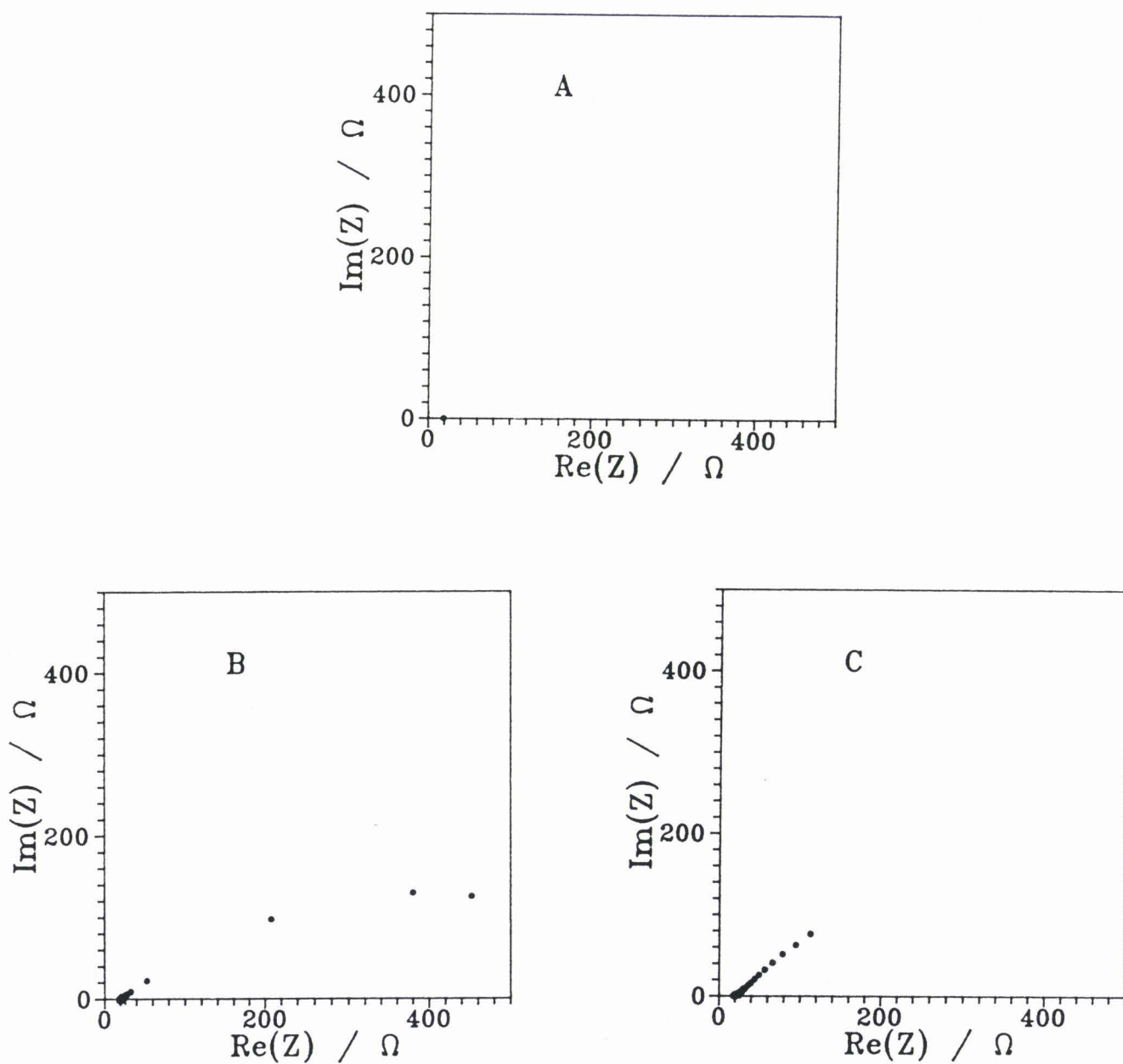


Fig. III.4.

Evolution dans le temps des diagrammes d'impédance d'une solution Li_2S_4 (0,34 M ; 248 K) . (A) $t = 0$; (B) $t = 2,75$ h ; (C) $t = 6,2$ h ; (Electrode de platine de $3,534$ cm^2).

III.3.2. Etude des étapes de la réaction de réduction du soufre par le lithium

Pour certaines solutions, nous avons pu suivre l'évolution de la réaction du lithium sur le soufre. Cette étude qualitative montre les différentes étapes de la réaction. Les étapes de la réaction ont été suivies par la méthode des impédances électrochimiques avec des cellules de pyrex à deux électrodes stationnaires de platine (disques parallèles). La figure III.4 montre l'évolution des diagrammes d'impédance pour une solution relativement concentrée (0,34 M). La solution a été placée à -25°C de façon à ralentir la réaction du lithium sur le soufre. La première mesure d'impédance donne un point sur l'axe réel dans la représentation de Nyquist ; ceci est caractéristique d'une résistance pure (Chap. I) donc d'un mécanisme de transfert électronique très rapide. Ceci est généralement observé pour les solutions de métaux dans l'ammoniac. On en déduit donc, comme la couleur bleue de la solution le laissait prévoir, que le lithium se solubilise immédiatement dans l'ammoniac avant de réagir sur le soufre.

Comme le montre la figure III.4, les premiers diagrammes obtenus sont mal définis. Les informations sur les étapes de la réaction ne peuvent être déduites que de la coloration caractéristique de la solution. En effet, le lithium réagit d'abord sur le soufre pour former le polysulfure Li_2S . Ce polysulfure réagit ensuite sur le soufre restant pour former Li_2S_2 (jaune orangé) puis Li_2S_3 (orange foncé) et enfin Li_2S_4 . Cette dernière étape semble être atteinte après 4 à 5 h comme le montre le diagramme d'impédance caractéristique de ces solutions (voir III.5) : Il faudra encore plusieurs jours pour que les différents paramètres du diagramme n'évoluent plus. Par précaution, les solutions ont donc été gardées à 0°C le temps nécessaire à la mise en équilibre de la solution, c'est-à-dire au moins quatre jours.

La cellule est ensuite transférée sur une ligne à vide où elle est pompée pendant plusieurs heures jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr. L'ammoniac séché sur potassium est condensé à la température de l'azote liquide sur le lithium et le soufre. La quantité d'ammoniac gazeux nécessaire est déterminée par volumétrie. La cellule pyrex contenant la solution gelée est ensuite scellée. Dans un premier temps, la cellule est placée à basse température.

On observe que le lithium se solubilise très rapidement pour donner une solution de couleur bleue caractéristique des solutions métal-ammoniac ; assez rapidement cette solution commence à réduire le soufre. Cette étape de solubilisation du lithium est réalisée à basse température de façon à minimiser la décomposition de la solution lithium-ammoniac [6]. Lorsque la réaction de réduction s'est amorcée, on place les solutions à 0°C pendant plusieurs jours de façon à atteindre l'état d'équilibre.

III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

III.4.1. Solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$

a) Allure générale des voltammogrammes

Il faut d'abord mentionner que l'on observe l'existence d'un potentiel d'équilibre bien défini. Ceci est la conséquence de la présence en solution d'espèces oxydées et réduites provenant de la dismutation de S_4^{2-} . Les résultats que nous présentons ici concernent des surtensions comprises entre - 300 et + 300 mV. Les résultats obtenus à ces surtensions permettent de comprendre le comportement électrochimique des solutions au voisinage du potentiel d'équilibre.

La figure III.5 présente des voltammogrammes obtenus pour une solution moyennement concentrée (0,36 M). Leur allure caractéristique suggère un mécanisme de transfert de charge simple [8,9]. On observe que l'allure de ces voltammogrammes dépend du sens initial de balayage (Fig. III.5.A et B). Lorsqu'on débute le balayage vers les surtensions anodiques, on observe un pic d'oxydation dû à la présence de l'espèce réduite à l'équilibre en solution ; lorsqu'on débute le balayage vers les surtensions cathodiques, on observe un pic de réduction dû à la présence de l'espèce oxydée à l'équilibre en solution. Ceci montre (Chap. II) que la solution contient à l'équilibre l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un même couple redox. Cet effet est vérifié pour

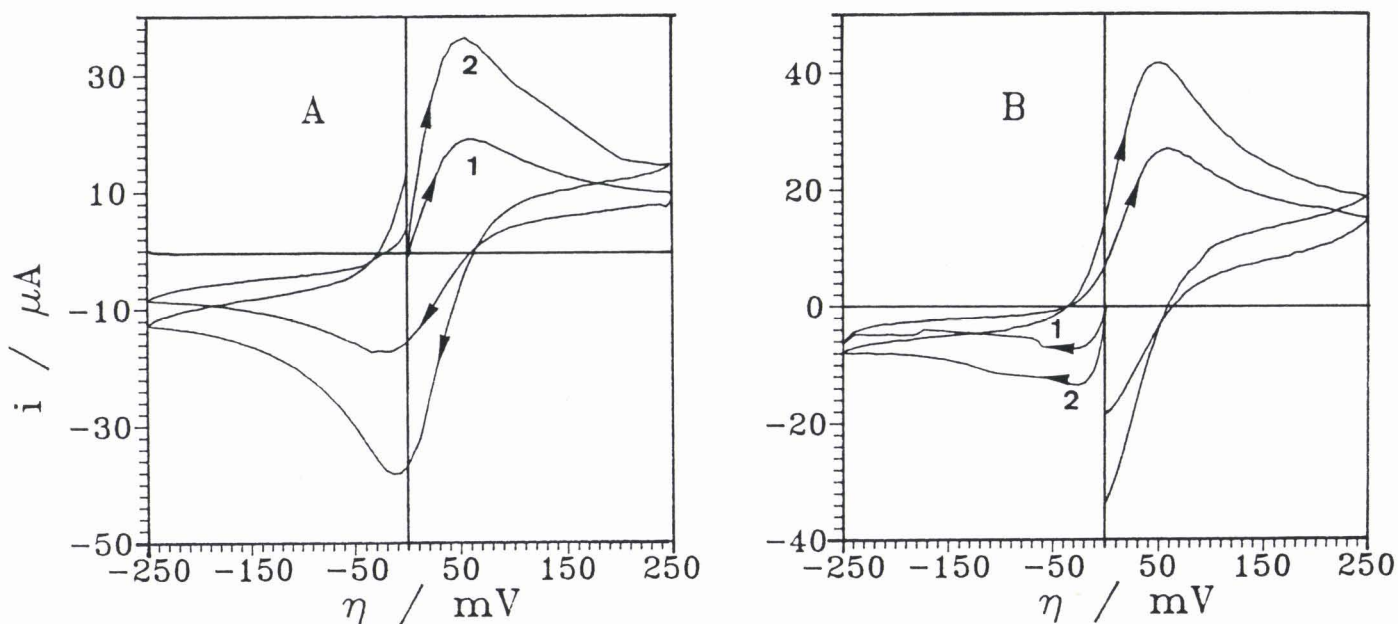


Fig. III.5.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,36 M) à différentes températures : (1) 242 K ; (2) 257 K. A : première polarisation dans le sens anodique. B : première polarisation dans le sens cathodique (vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

des solutions plus concentrées (Fig. III.6) et pour des solutions plus diluées (Fig. III.7). On observe également sur ces voltammogrammes la présence d'un palier cinétique anodique pour les solutions diluées (Fig. III.7) et d'un palier cathodique pour les solutions concentrées (Fig. III.6). L'observation de ces paliers suggère (Chap. II) que le mécanisme de transfert de charge est influencé par une ou plusieurs réactions chimiques en phase homogène. Une réaction chimique serait associée à l'espèce oxydée (palier cathodique) et une autre à l'espèce réduite (palier anodique). Nous verrons que ces résultats sont confirmés par d'autres expériences.

L'écartement de pic déduit des voltammogrammes est généralement compris entre 60 et 110 mV. Cette valeur suggère un transfert électronique relativement rapide. L'écartement de pic dépend de paramètres tels que la concentration, la température ou la vitesse de balayage comme on peut le constater sur les différents voltammogrammes (Figs. III.5 - III.7).

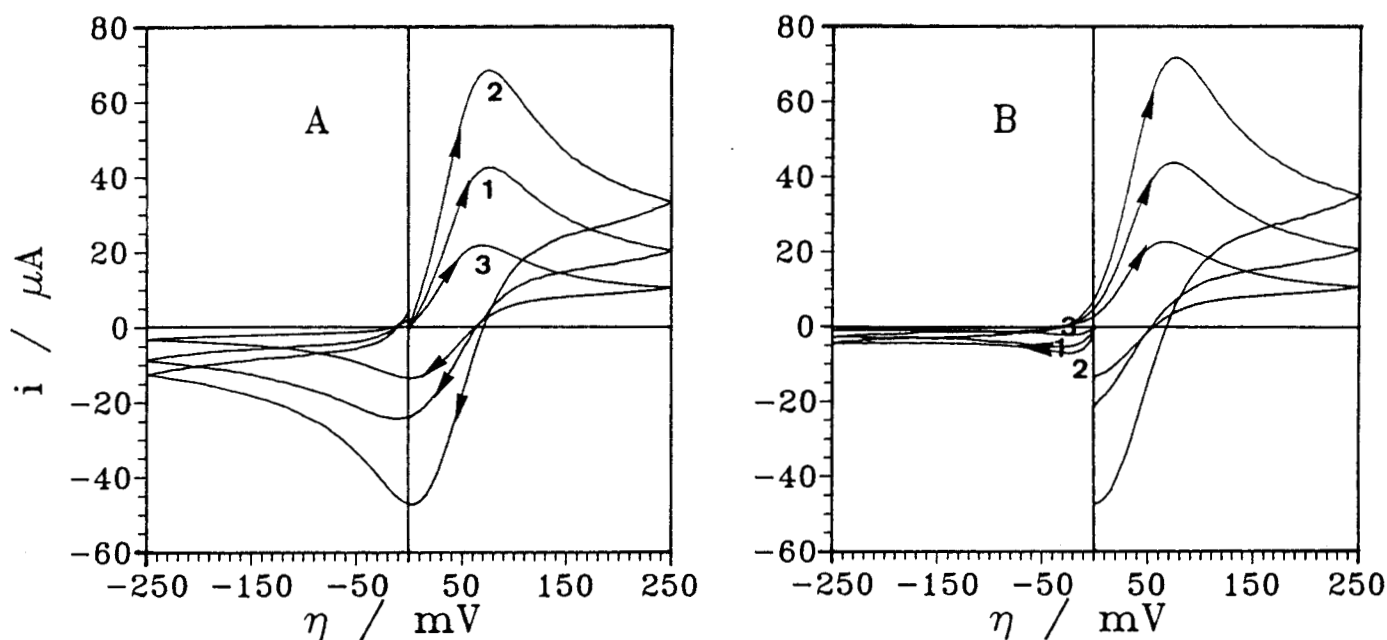


Fig. III.6.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M) à différentes températures et différentes vitesses de balayage. (1) 242 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (2) 257 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (3) 242 K ; $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A : première polarisation dans le sens anodique. B : première polarisation dans le sens cathodique (électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

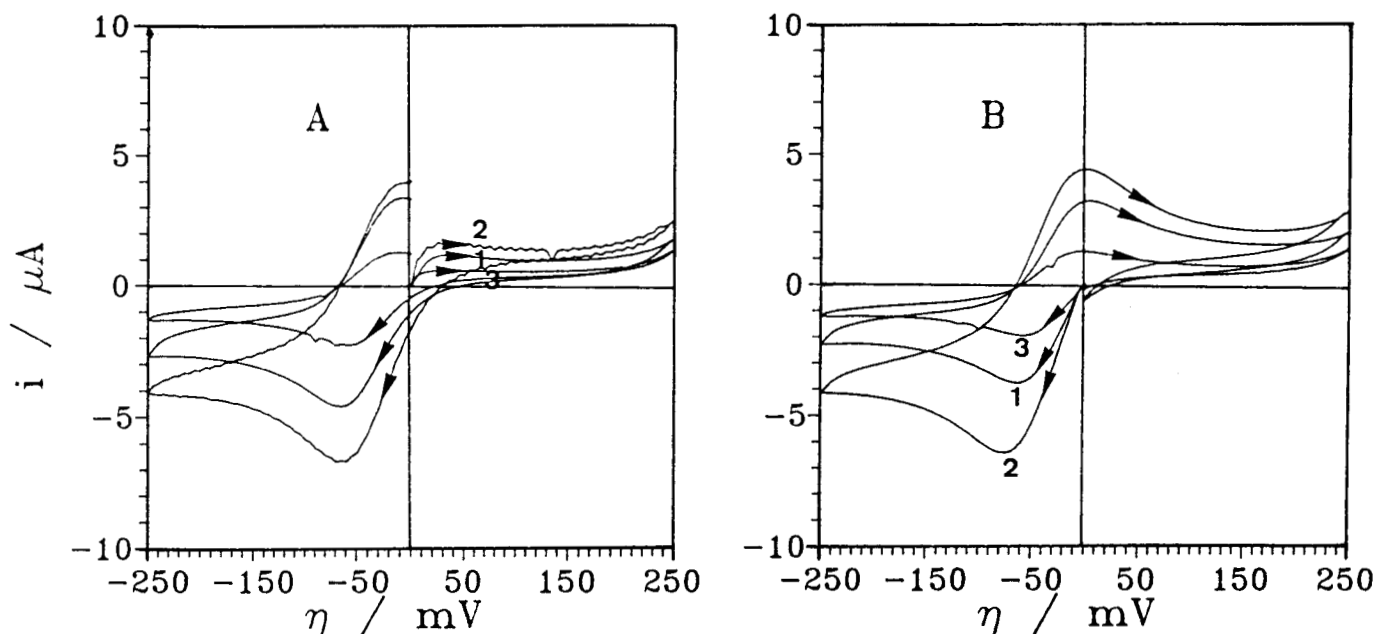


Fig. III.7.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,036 M) à différentes températures et différentes vitesses de balayage. (1) 250 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (2) 264 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (3) 250 K ; $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A : première polarisation dans le sens anodique ; B : première polarisation dans le sens cathodique (électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

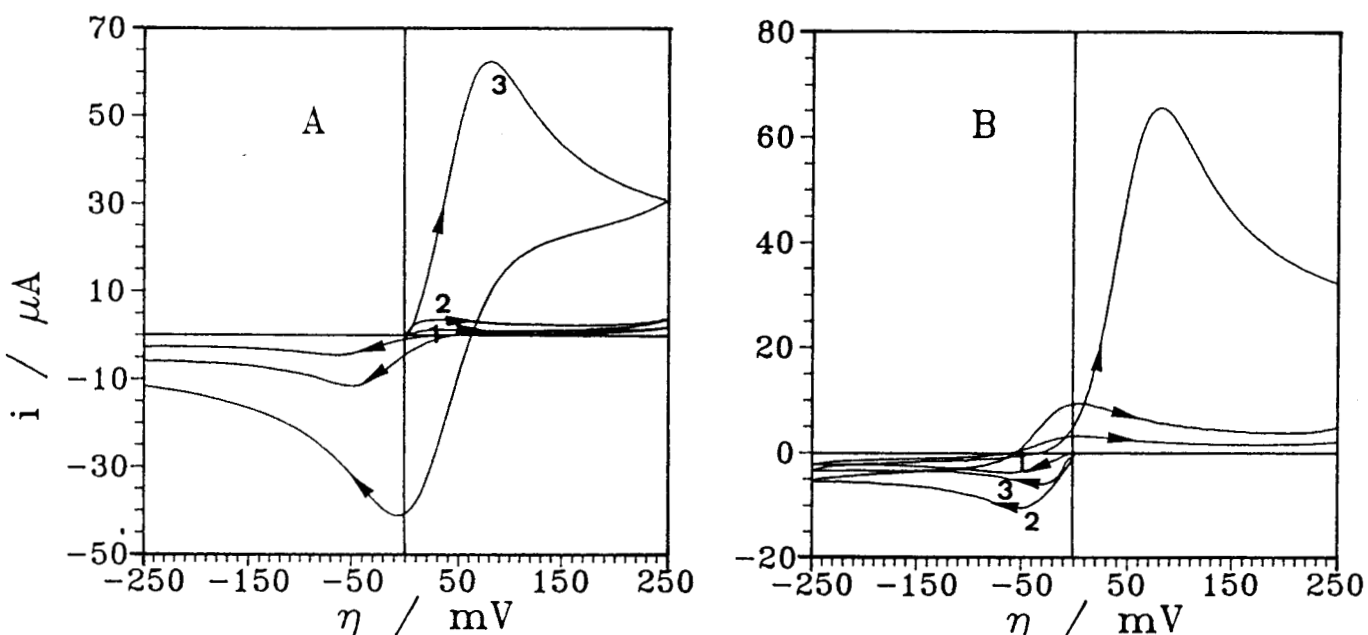


Fig. III.8.

Voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (253 K) de différentes concentrations. (1) 0,036 M ; (2) 0,12 M ; (3) 0,72 M. A : première polarisation dans le sens anodique. B : première polarisation dans le sens cathodique (vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

b) Influence des paramètres expérimentaux (T,C,v)

b.1. *Influence de la température*

On remarque sur les figures III.5 à III.7 l'augmentation importante des courants de pic anodique et cathodique avec la température. Etant donné que les courants de pic dépendent de la concentration des espèces électroactives (Chap. I et II), on en déduit que la concentration de l'espèce oxydée et celle de l'espèce réduite augmentent avec la température.

b.2. *Influence de la concentration*

La concentration est également un paramètre important pour le système. On a déjà pu voir la modification des intensités de pic pour la gamme des concentrations présentées (Figs. III.5 à III.7). Nous avons repris ces données sur la figure III.8. On observe que le courant de pic cathodique garde toujours le même ordre de grandeur

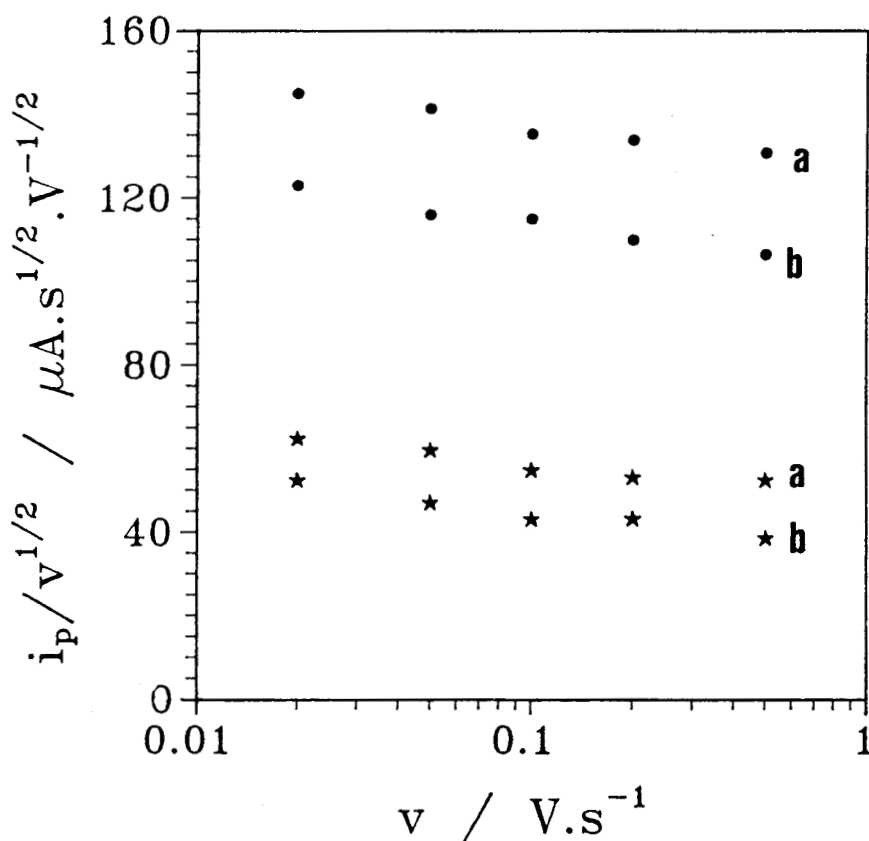


Fig. III.9.

Représentation de $i_p/v^{1/2}$ en fonction de v pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,34 M) à différentes températures : (a) 264 K ; (b) 259 K. (★) courant de pic cathodique. (●) courant de pic anodique (Electrode d'or de 0,0314 cm²).

alors que le courant de pic anodique varie de façon très importante avec la concentration. Il apparaît nettement que le courant de pic anodique (donc C_{Red}^*) croît de façon monotone avec la concentration de la solution (Fig. III.8.A). Par contre, la variation du courant de pic cathodique est inattendue. En effet, le courant de pic cathodique passe par un maximum quand la concentration de la solution croît (Fig. III.8.B). Ce maximum est situé à 0,2 M environ. Cette variation a été observée par RPE comme nous l'avons vu au paragraphe III.2. Elle signifie que la concentration de l'espèce oxydée passe elle aussi par un maximum ; nous reviendrons sur ce point au paragraphe III.7.

b.3. Influence de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes ont également été obtenus pour différentes vitesses de balayage (v). On observe une décroissance du courant de pic quand la vitesse de balayage augmente. Nous avons montré dans les chapitres I et II que, pour un mécanisme redox, le courant est proportionnel à $v^{1/2}$.

Il est possible de mettre en évidence certains aspects du mécanisme de transfert électronique en traçant les quantités $i_{pc} / v^{1/2}$ et $i_{pa} / v^{1/2}$ en fonction de v . En effet, d'après l'équation I.19 pour un transfert infiniment rapide sans complication chimique, ces grandeurs doivent être indépendantes de la vitesse de balayage. La figure III.9 montre que ceci n'est pas vérifié et que ces deux grandeurs décroissent quand la vitesse de balayage augmente. Nous verrons dans les paragraphes suivants que cet effet peut être expliqué : (1) par une cinétique de transfert de charge moyennement rapide [8,9] ou (2) par l'influence de réactions chimiques en phase homogène sur la réaction de transfert électronique [8].

c) Convolution des voltammogrammes expérimentaux

L'utilisation de la voltampérométrie cyclique peut être avantageusement complétée par l'emploi de la convolution. En effet, il a été montré précédemment (Chaps. I et II) que, pour une réaction du transfert de charge simple, le courant convolué tend vers une valeur limite (eq. I.37) [10] :

$$I_1 = nFA C_i^* D_i^{1/2}$$

Par contre, l'influence d'une réaction chimique en phase homogène se traduit par la croissance linéaire du courant convolué en fonction de la surtension [10]. Ces résultats sont toujours valables pour un mélange d'espèces oxydées et réduites [9].

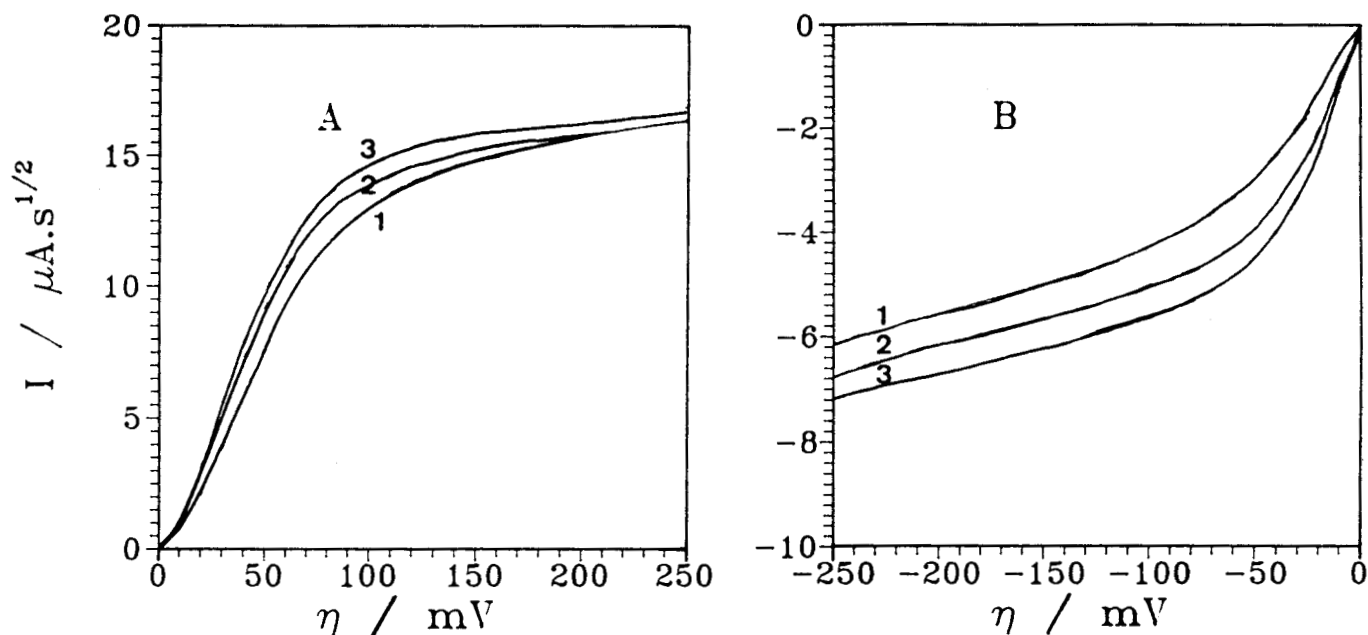


Fig. III.10.

Solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,145 M ; 236 K) . Représentation du courant convolué en fonction de la surtension pour différentes vitesses de balayage. (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

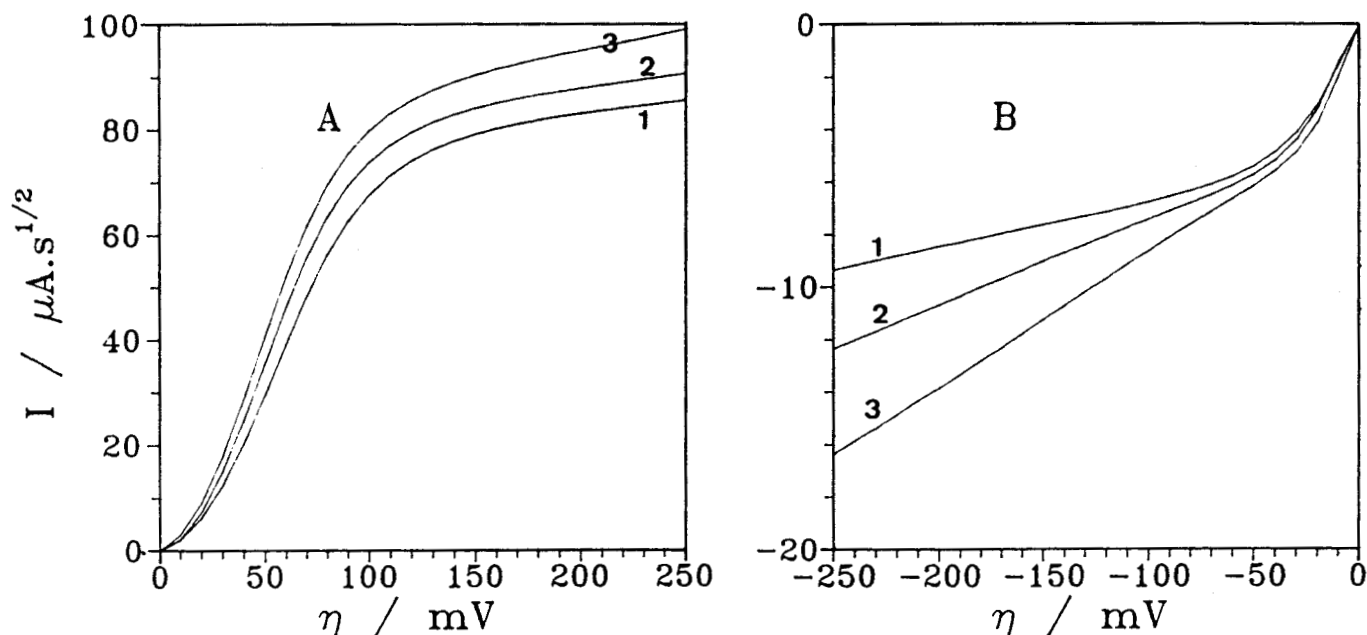


Fig. III.11.

Solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M ; 263 K) . Représentation du courant convolué en fonction de la surtension pour différentes vitesses de balayage : (1) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

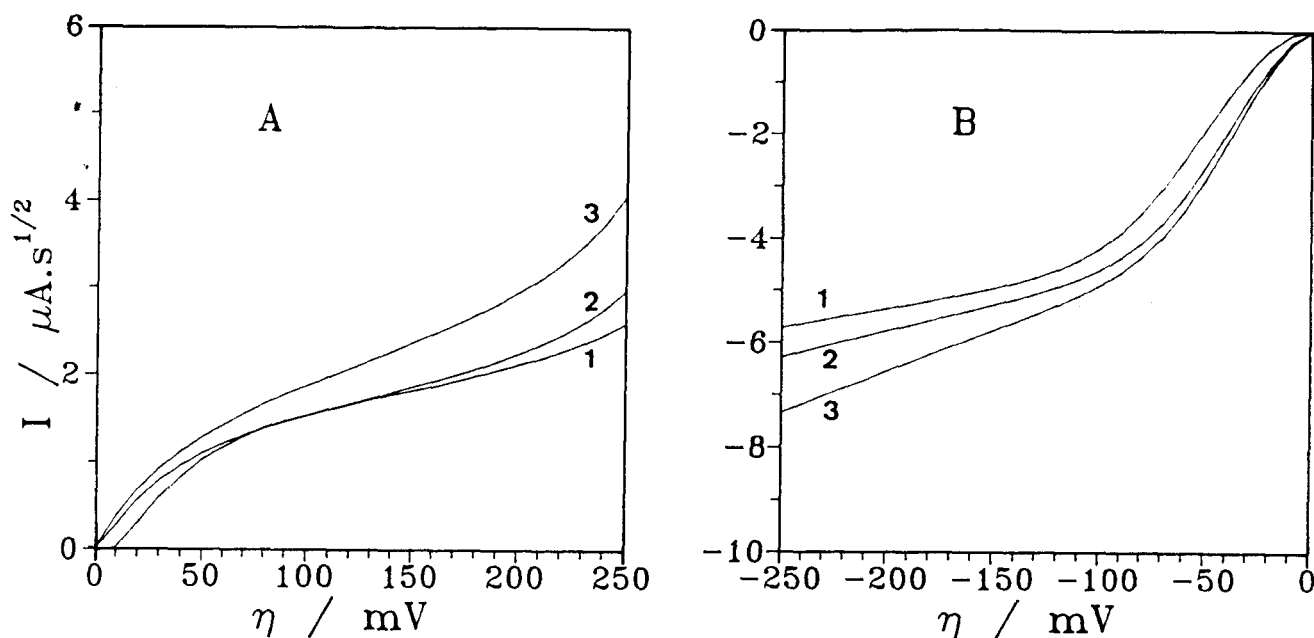


Fig. III.12.

Solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,036 M ; 258 K) . Représentation du courant convolué en fonction de la surtension à différentes vitesses de balayage : (1) 200 mV.s^{-1} ; (2) 50 mV.s^{-1} ; (3) 20 mV.s^{-1} . A : sens de balayage initial anodique ; B : sens de balayage initial cathodique. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

Les voltammogrammes convolués sont illustrés par les figures III.10 à III.12. Comme pour les voltammogrammes expérimentaux, on remarque que l'allure des courbes dépend du sens de balayage et de la concentration. Pour des solutions relativement concentrées (Figs. III.10 - III.11), le courant convolué tend vers une limite quand la vitesse de balayage est supérieure à 100 mV.s^{-1} . On remarque expérimentalement que ce courant limite dépend légèrement de la vitesse de balayage : ceci est expliqué par le fait que la compensation de chute ohmique n'est pas parfaite [10]. L'observation de ce courant montre que nous sommes en présence d'une simple réaction de transfert de charge. Quand la vitesse de balayage est inférieure à 100 mV.s^{-1} , le courant croît linéairement avec la surtension ce qui montre l'influence d'une réaction chimique en solution. Cette observation est faite pour les deux sens de balayage.

Pour les solutions diluées (Fig. III.12) le courant convolué croît linéairement avec η quelque soit le sens ou la vitesse de balayage. L'influence de la réaction chimique est donc constante dans ces solutions. La nature des différentes réactions chimiques impliquées dans le mécanisme de transfert fera l'objet d'une

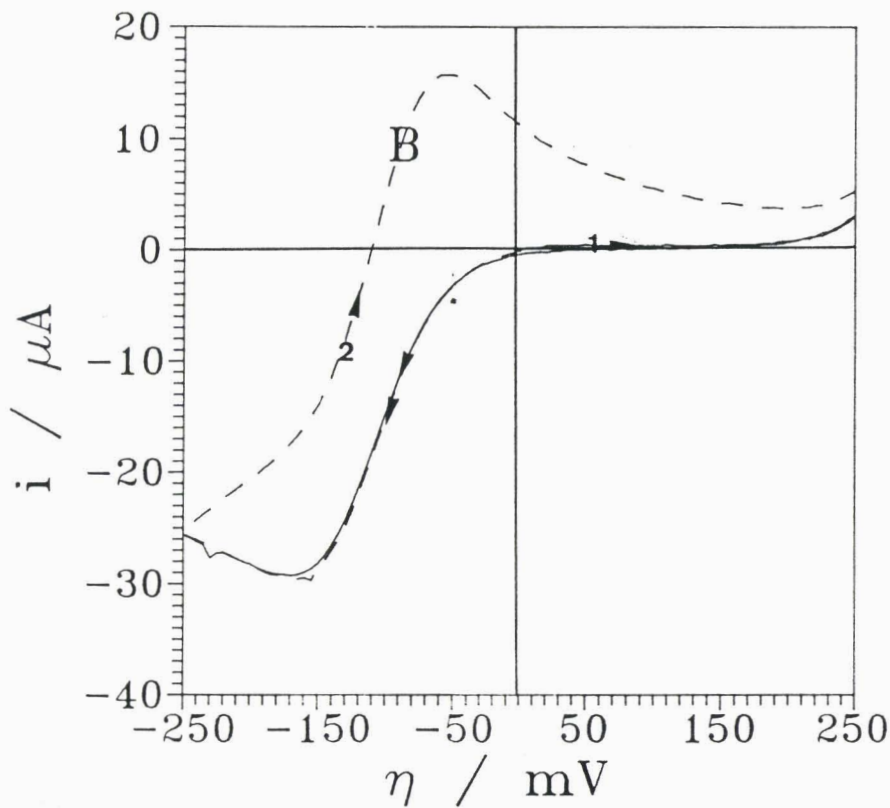
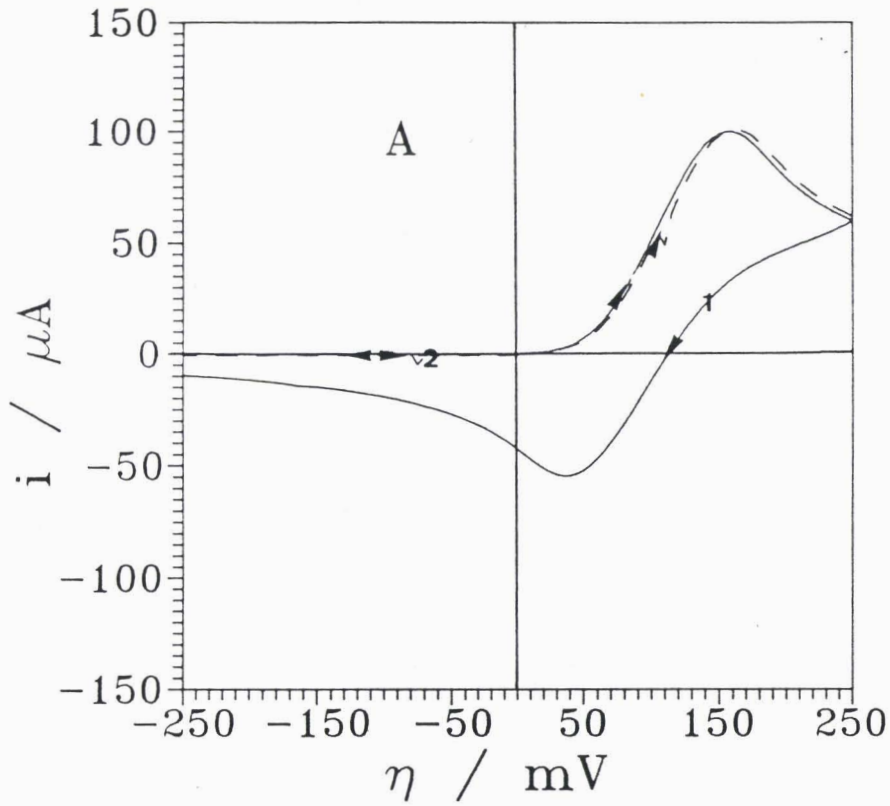


Fig. III.13.

Voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (0,12 M) avec $n \neq 4$.
 A : $n = 3,5$; B : $n = 4,5$. (1) sens de balayage initial anodique.
 (2) sens de balayage initial cathodique (248 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;
 électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

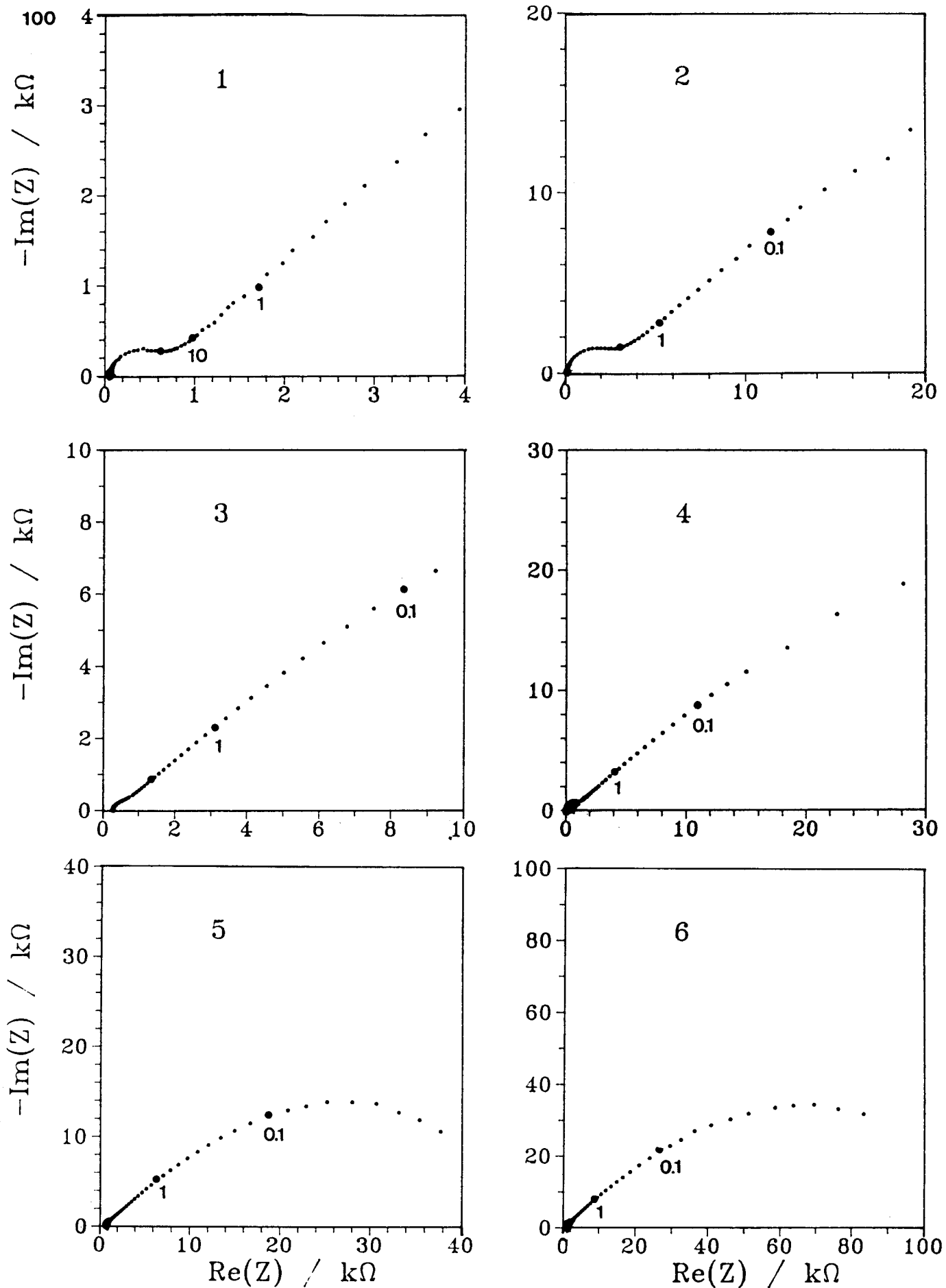


Fig. III.14.

Diagrammes d'impédances de solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ à différentes concentrations et températures. (1) 0,72 M ; 257 K. (2) 0,72 M ; 243 K. (3) 0,12 M ; 258 K. (4) 0,12 M ; 245 K. (5) 0,036 M ; 258 K. (6) 0,036 M ; 242 K. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

discussion détaillée (III.9). Toutefois, pour des vitesses de balayage élevées (autour de 500 mV.s^{-1}), on peut considérer en première approximation que le système peut être assimilé à une simple réaction de transfert de charge.

III.4.2. Solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (avec n proche de 4)

Nous exposons ici brièvement les résultats obtenus pour des solutions de composition proche de Li_2S_4 comme $\text{Li}_2\text{S}_{3,5}$ ou $\text{Li}_2\text{S}_{4,5}$. Le but de ces expériences est d'observer la modification des voltammogrammes (notamment les courants de pic) pour une solution légèrement plus réduite, ou plus oxydée. Ces résultats sont exposés sur la figure III.13. Les modifications des voltammogrammes sont importantes.

Pour les solutions de composition $\text{Li}_2\text{S}_{3,5}$, on observe un pic anodique de très forte intensité alors que le pic cathodique est pratiquement inexistant. Cette proportion est totalement inversée pour des solutions de composition $\text{Li}_2\text{S}_{4,5}$. On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes : lorsque la solution est légèrement plus réduite que Li_2S_4 ($n < 4$) la concentration de l'espèce réduite est plus importante, l'espèce oxydée a presque disparu ; en revanche lorsque $n > 4$, l'espèce oxydée est majoritaire et l'espèce réduite n'existe qu'en concentration négligeable.

Les résultats de ces expériences expliquent la grande difficulté à obtenir des résultats cohérents en fonction de la concentration pour les solutions de composition Li_2S_4 . Un écart de $\pm 0,5$ sur n modifie fortement les concentrations des espèces électroactives. Cet effet est surtout manifeste sur l'allure des voltammogrammes.

III.5. RESULTATS DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

III.5.1. Mesures au potentiel d'équilibre

a) Modification des diagrammes avec la concentration

Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel d'équilibre ont une allure caractéristique. On observe tout d'abord une modification de ces diagrammes avec la concentration de la solution (Fig. III.14). Pour les solutions concentrées ($\approx 1 \text{ M}$), l'allure est proche de ce qui est observé généralement pour des systèmes redox simples : un cercle de transfert de charge à haute fréquence suivi

d'une droite de Warburg aux basses fréquences (Fig. III.14). En solution moyennement concentrée ($\approx 0,1$ M), le cercle est moins bien défini et se trouve partiellement masqué par la droite de Warburg (Fig. III.14). Enfin pour des solutions diluées ($\approx 0,01$ M) le diagramme présente un maximum dans la partie basse fréquence. Son allure est assimilable à un profil de type CE (Chap. I). L'influence de la concentration sur les diagrammes d'impédance est directement comparable aux effets observés sur les voltammogrammes.

Il faut signaler que, pour toutes les solutions étudiées, on observe que le cercle de transfert de charge est centré sous l'axe réel. L'angle entre l'axe réel et l'axe contenant le centre du cercle est compris entre 5 et 7° . On observe également que la droite de Warburg ne présente jamais un angle de 45° avec l'axe réel. L'angle mesuré est toujours proche de 42° . L'observation de ce phénomène n'est pas inhabituelle. Il est généralement associé à un paramètre appelé CPE (constant phase element) [11,12]. Ce paramètre est directement relié à la rugosité de l'électrode qui peut être décrite par le modèle fractal [11].

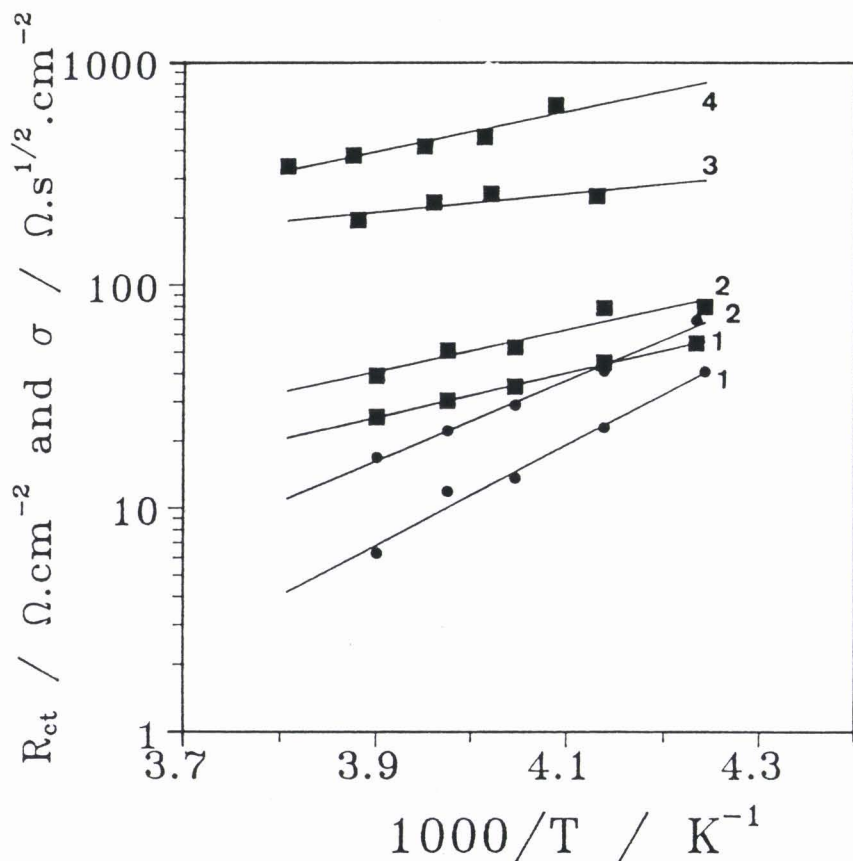


Fig. III.15.

Représentation de la résistance de transfert de charge R_{CT} (●) et du coefficient de Warburg σ (■) en fonction de $1/T$ pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ de différentes concentrations. (1) 0,36 M ; (2) 0,18 M ; (3) 0,072 M ; (4) 0,036 M. (Electrode d'or de $0,0314$ cm^2).

b) Influence de la température

La figure III.14 illustre la forte variation avec la température des diagrammes d'impédance. En solution concentrée et moyennement concentrée, la transition entre le cercle de transfert de charge et la droite de Warburg est mieux définie à température élevée. Les différentes grandeurs caractéristiques des diagrammes d'impédance dépendent de la température. La résistance de transfert de charge R_{CT} croît exponentiellement avec $1/T$ (Fig. III.15). Ceci est également observé en solution diluée pour le maximum de la partie basse fréquence. Le paramètre de transfert de masse σ , déduit de la pente des représentations $-\text{Im}(Z) = f(\omega^{-1/2})$, croît également avec la température (Fig. III.15). Les valeurs de σ ont été calculées directement à partir des diagrammes d'impédance expérimentaux. Comme nous l'avons vu au chapitre I, σ doit être déterminé à partir de l'impédance faradique. Le calcul de σ à partir de l'impédance expérimentale est valable dans le cas présent car la capacité de double-couche influe très peu sur la partie basse fréquence des diagrammes.

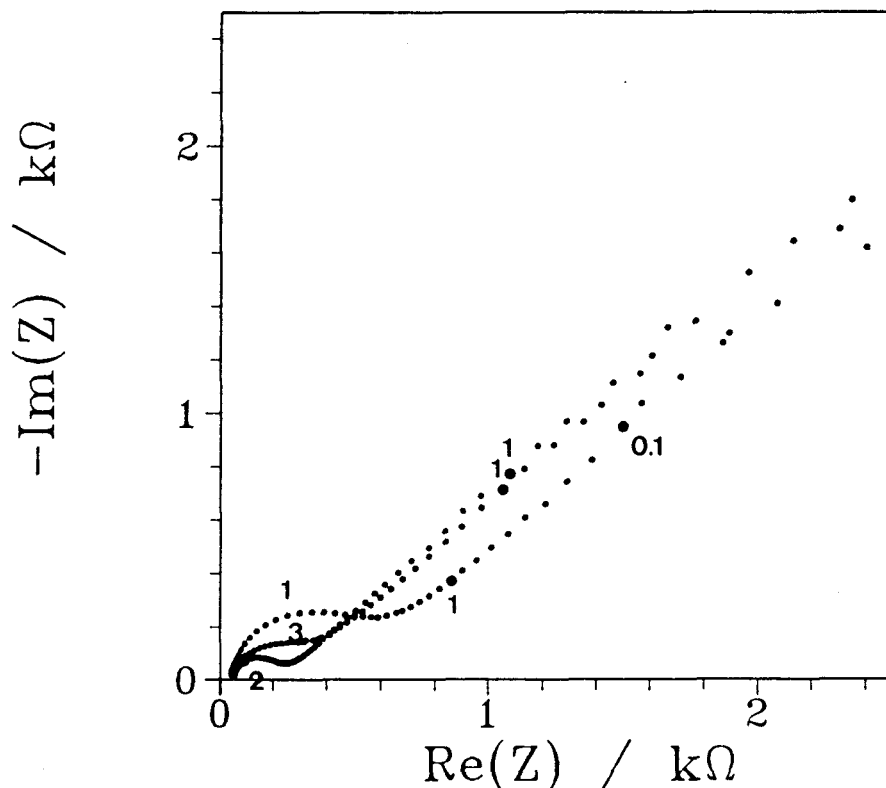


Fig. III.16.

Influence de la surtension sur le diagramme d'impédance d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M ; 256 K). (1) $\eta = 0\text{ V}$; (2) $\eta = 0,04\text{ V}$; (3) $\eta = 0,08\text{ V}$. (Electrode d'or de $0,0314\text{ cm}^2$).

Nous avons remarqué que, au cours de la mise en équilibre des solutions, σ varie dans le temps avant d'atteindre une valeur d'équilibre. Ce phénomène est surtout observé quand la température est inférieure à -30°C . Il est qualitativement expliqué par la modification avec la température des constantes de vitesse des équilibres de dismutation.

III.5.2. Mesures à potentiel imposé

L'impédance des solutions a également été mesurée à potentiel contrôlé. En solution concentrée, des modifications importantes ont été observées sur les diagrammes d'impédance (Fig. III.16). L'amplitude du cercle de transfert de charge passe par un minimum tandis qu'un déplacement en fréquence est observé sur la droite de Warburg. Ces observations sont illustrées sur la figure III.17 par le tracé de R_{ct} et σ en fonction de la surtension. Pour les solutions diluées, on observe une croissance continue de la partie imaginaire à basse fréquence du diagramme avec la surtension. Ces variations, pour des solutions concentrées comme pour des solutions diluées, correspondent aux variations attendues pour des mécanismes de type redox ou de type CE (Chap. I).

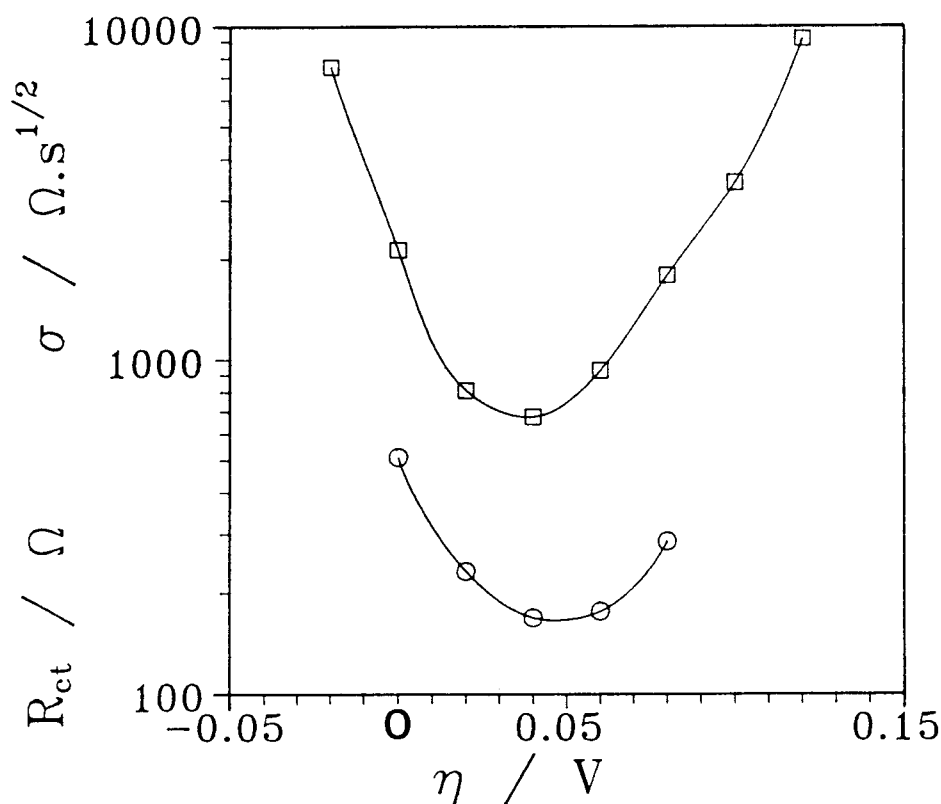


Fig. III.17.

Variation de R_{ct} (O) et de σ (\square) avec la surtension pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M ; 256 K). (Electrode d'or).

III.6. DISCUSSION DE LA REACTION DE TRANSFERT DE CHARGE

III.6.1. Détermination du nombre d'électrons transférés

L'existence d'un potentiel d'équilibre bien défini, l'allure des courbes intensité-potentiel, l'influence de la direction initiale de balayage indiquent la présence en solution de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite d'un même couple redox. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que pour un tel système, l'écartement des pics est fonction du nombre d'électrons échangés dans la réaction redox et du paramètre caractéristique de la solution θ . Nous avons également montré que ce paramètre pouvait être obtenu, sans recours à aucune hypothèse, à partir des courants convolués limites I_{1a} et I_{1c} .

L'écartement de pic déterminé expérimentalement est compris entre 60 et 110 mV. La figure III.18 compare cet écartement de pic expérimental aux valeurs données par la simulation numérique pour un transfert de charge infiniment rapide à un ou deux électrons. Cette figure montre que la courbe expérimentale est proche du cas $n = 1$. Les différences observées peuvent être attribuées à une cinétique de transfert de charge modérément rapide ou à l'influence d'une réaction chimique en phase homogène. Des simulations prenant en compte la vitesse de transfert déterminée expérimentalement sont exposées plus loin (III.8). Elles confirment les conclusions données ici.

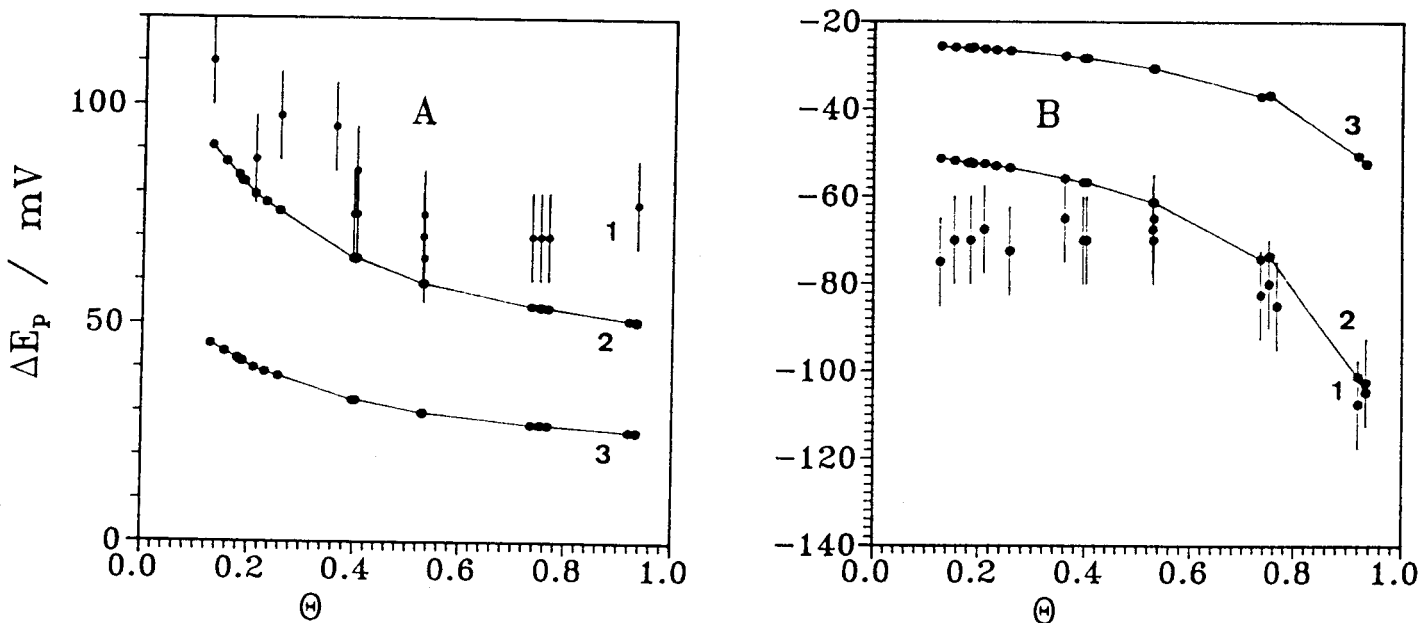


Fig. III.18.

Tracé de la séparation de pic (ΔE_p) expérimentale et calculée en fonction de θ à 263 K pour un transfert infiniment rapide. (1) ΔE_p expérimental ; (2) ΔE_p calculé pour $n = 1$; (3) ΔE_p calculé pour $n = 2$. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

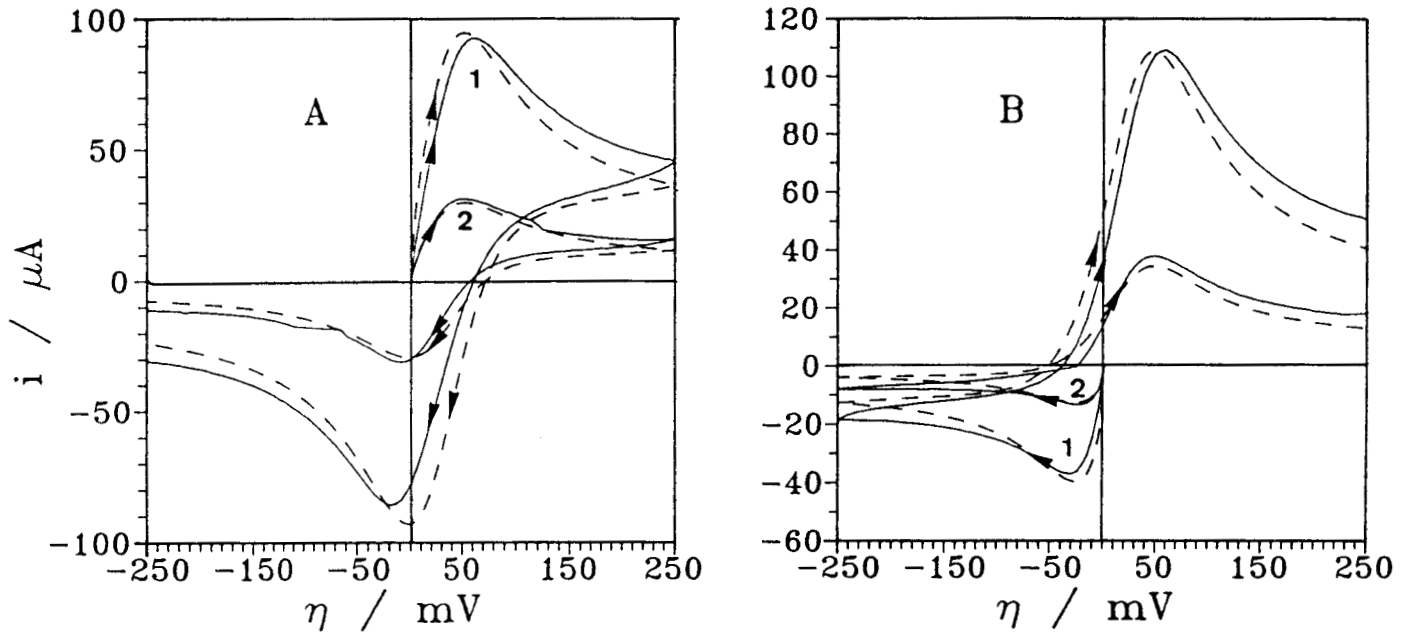


Fig. III.19.

Comparaison de voltammogrammes expérimentaux (—) et simulés (---) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 263 K) à différentes vitesses de balayage : (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Transfert infiniment rapide. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

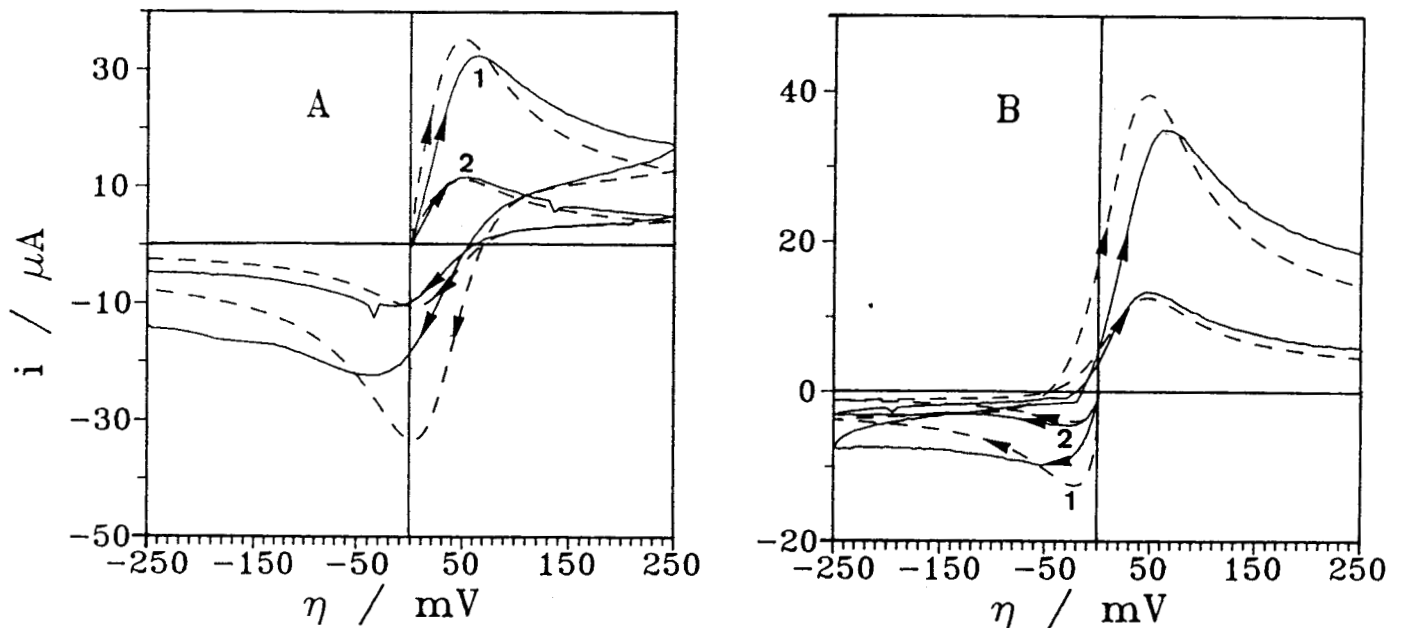


Fig. III.20.

Comparaison de voltammogrammes expérimentaux (—) et simulés (---) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 238 K) à différentes vitesses de balayage : (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Transfert infiniment rapide. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

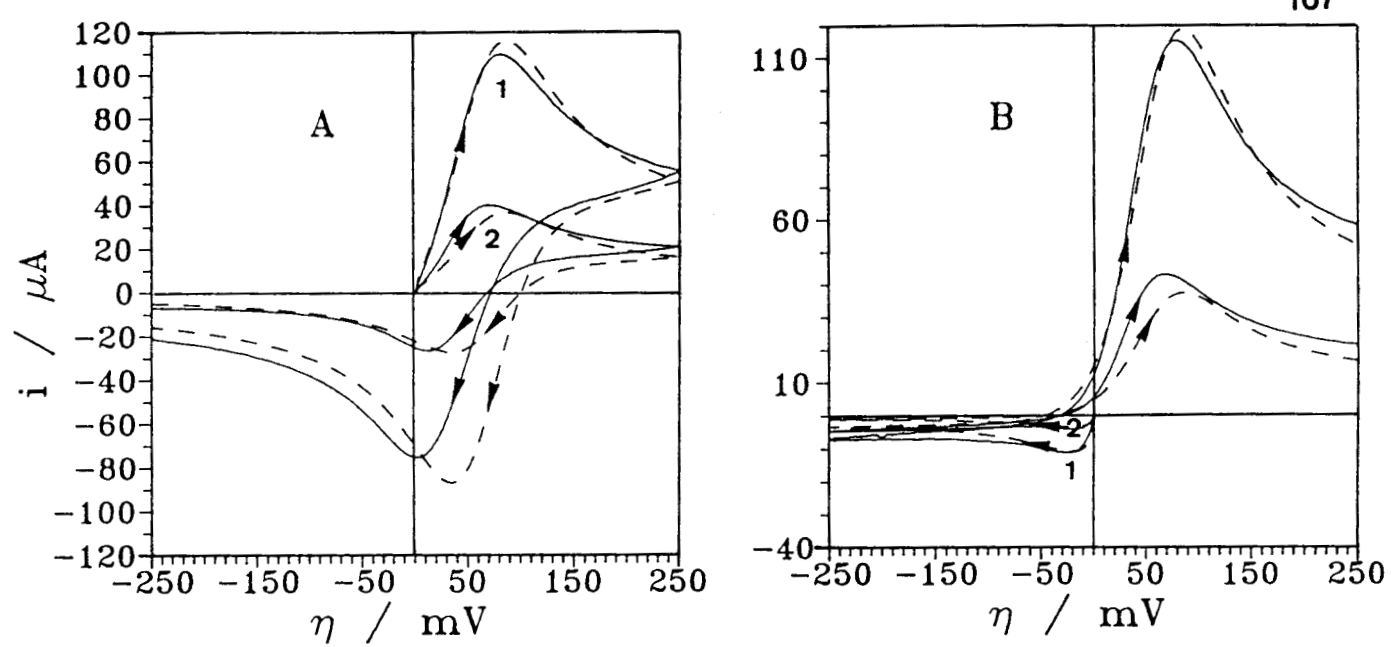


Fig. III.21.

Comparaison de voltammogrammes expérimentaux (—) et simulés (---) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M ; 263 K) à différentes vitesses de balayage : (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Transfert infiniment rapide. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

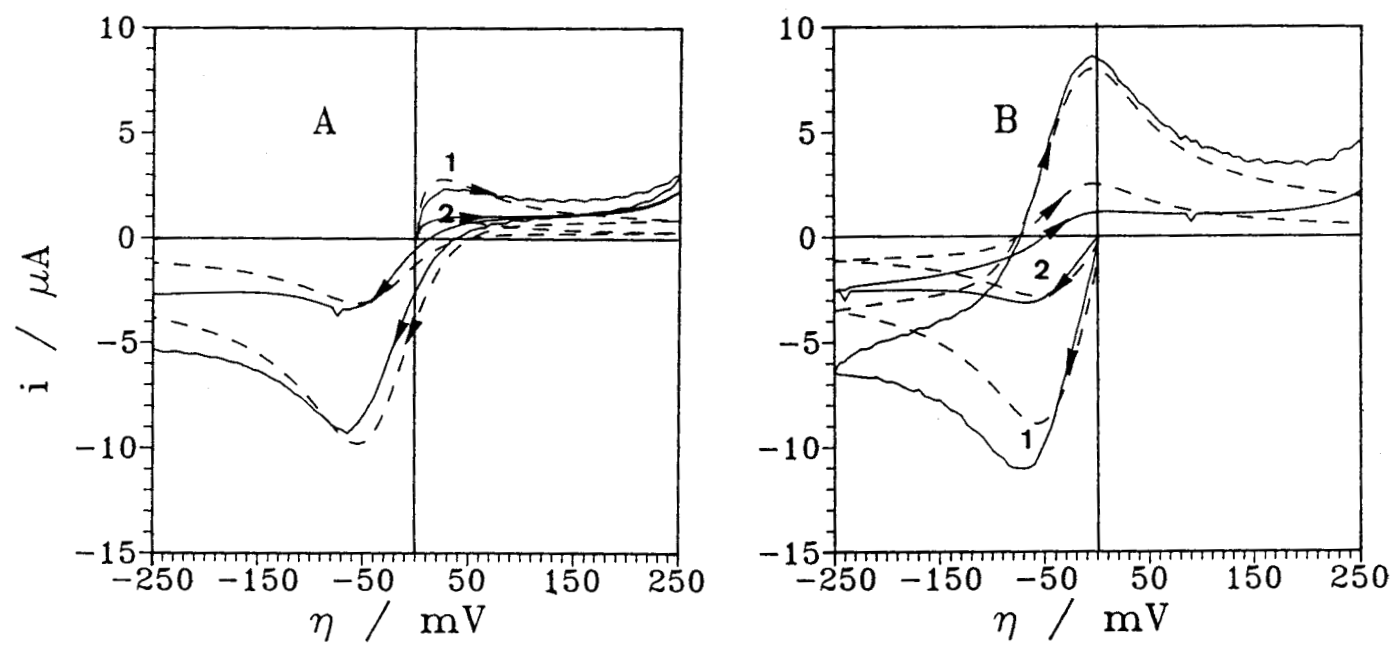


Fig. III.22.

Comparaison de voltammogrammes expérimentaux (—) et simulés (---) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,036 M ; 263 K) à différentes vitesses de balayage : (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Transfert infiniment rapide. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

Les voltammogrammes simulés dans l'hypothèse $n=1$ sont comparés aux voltammogrammes expérimentaux sur les figures III.19 à III.22 pour différentes concentrations, différentes températures et vitesses de balayage. Les simulations reproduisent l'allure générale des voltammogrammes expérimentaux. L'effet du sens de balayage initial est retrouvé. Toutefois, de légers écarts subsistent entre grandeurs théoriques et expérimentales. Les écartements de pic sont différents : les raisons de cet écart sont données plus haut. L'intensité des pics n'est pas exactement reproduite. La différence peut être également expliquée par une cinétique de transfert de charge modérément rapide ou l'influence de réactions chimiques en solution (chap. II).

Les différences minimales observées entre les voltammogrammes expérimentaux et calculés nous amènent donc à conclure à une réaction de transfert de charge à un électron. Nous verrons plus loin (III.7) que l'exploitation quantitative des diagrammes d'impédance amène également à conclure à un transfert monoélectronique.

III.6.2. Nature des espèces électroactives

Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la température sur les paramètres σ , R_{CT} , i_{pa} et i_{pc} . Les études spectroscopiques des solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide ont établi que l'équilibre entre S_6^{2-} et S_3^- dépend de la température (Chap. I). De plus, les résultats spectroscopiques spécifiques aux solutions $Li_2S_4-NH_3$ (III.2) ont montré que la concentration de S_3^- augmente avec la température. Or, on a vu que les courants de pic présentent le même type de variation. Il a été également montré que le courant de pic cathodique passe par un maximum avec la concentration (III.4). Ceci a été observé par RPE pour la concentration de S_3^- . On peut donc conclure que S_3^- est l'espèce oxydée du couple redox. Le paragraphe précédent a conclu que la réaction de transfert de charge est monoélectronique. La réaction électrochimique est donc :



Les expériences de voltampérométrie cyclique sur les solutions $Li_2S_{3,5}-NH_3$ et $Li_2S_{4,5}-NH_3$ confirment cette conclusion. Comme le montre la figure III.23, lorsque n est supérieur à 4, le courant de pic anodique est très faible et le courant de pic cathodique important. L'effet inverse est observé quand n est inférieur à 4. Ceci est conforme aux variations attendues d'après l'équation III.4 et les résultats de spectroscopie [2]. En effet, plus n est petit, plus la concentration de S_3^- est faible. Ces observations confirment également l'hypothèse de la dismutation de S_4^{2-} suivant l'équation III.1.

Les paragraphes suivants constituent une étude quantitative des solutions $Li_2S_4-NH_3$ à partir des résultats expérimentaux suivant le modèle donné par l'équation III.4.

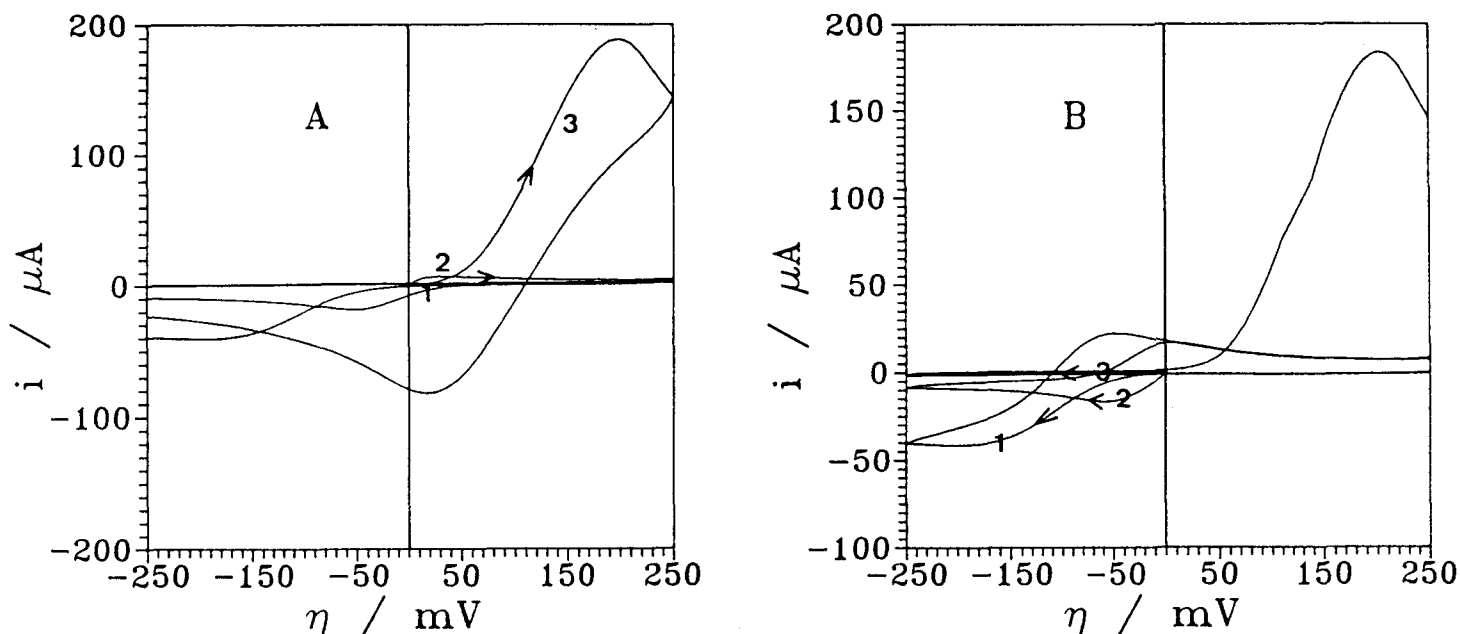


Fig. III.23.

Comparaison de voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (0,12 M ; 248 K). (1) $n = 4,5$; (2) $n = 4$; (3) $n = 3,5$. A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique. ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

III.7. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES ESPECES ELECTROACTIVES

III.7.1. Calcul de la concentration des espèces

Il existe deux méthodes pour calculer la concentration des espèces électroactives. La première consiste à utiliser les courants de pic obtenus par la voltampérométrie cyclique. Cette méthode ne donne qu'une valeur approchée des concentrations. Nous avons en effet montré au chapitre précédent, que pour une solution contenant à la fois l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un couple rédox, les courants de pic ne sont pas directement proportionnels aux concentrations. Il est toutefois possible de calculer ces concentrations en utilisant les résultats du chapitre précédent (Figs. II.4 - II.6) mais dans l'approximation d'un transfert infiniment rapide ce qui n'est pas le cas pour le système étudié.

La seconde méthode consiste à utiliser les courants convolués déterminés expérimentalement d'après nos voltammogrammes. Il a été démontré au chapitre précédent que la formule donnant le courant limite de diffusion est toujours applicable dans notre cas :

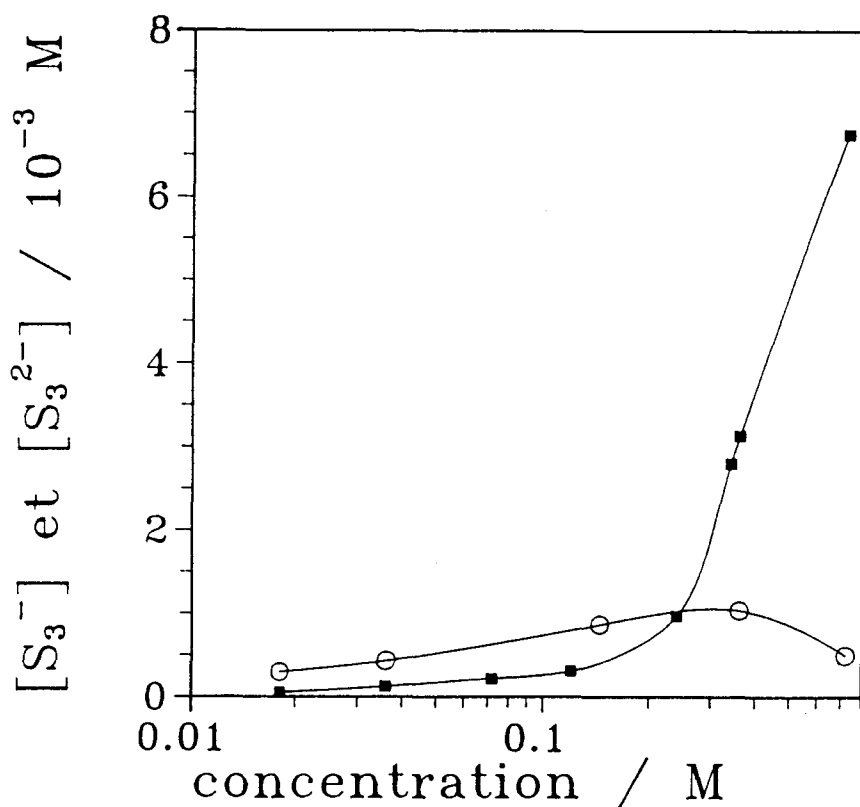


Fig. III.24.

Tracé de la concentration calculée de S_3^- (O) et de S_3^{2-} (■) en fonction de la concentration de la solution à 253 K.

$$|I_1| = nF A C_1^* D_1^{1/2} \quad (\text{III.5.})$$

Nous n'avons pas pu pour l'instant déterminer les coefficients de diffusion des espèces électroactives. En effet, les méthodes classiques nécessitent la connaissance des concentrations des espèces électroactives ce qui est justement la question posée dans notre cas. Nous avons donc choisi pour la suite des calculs une valeur standard : $D_{Ox} = D_{Red} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est confirmé par des expériences d'électrochimie sur des molécules organiques en solution dans l'ammoniac liquide dans la gamme de température que nous étudions [21-23]. De plus, nous avons supposé que les coefficients de diffusion sont indépendants de la température. En effet, les valeurs données dans la littérature pour la variation des coefficients de diffusion avec la température sont de l'ordre de $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [22] soit une énergie d'activation de l'ordre de $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $D^{1/2}$. Nous considérerons que cette variation est faible par rapport aux variations avec la température des constantes d'équilibre. Il est certain qu'il faudra par la suite mettre en oeuvre une méthode de mesure des coefficients de diffusion. Ceci nous permettra d'obtenir la concentration des espèces électroactives sans aucune hypothèse.

Nous avons vu précédemment (III.4) que, pour les vitesses de balayage élevées, un palier apparaît sur la représentation $I = f(\eta)$. Dans le cas des solutions diluées (Fig. III.12), la partie linéaire est soustraite de la courbe expérimentale pour faire apparaître le palier de diffusion. La détermination des courants limites et l'utilisation de l'équation III.5 permettent de calculer la concentration des deux espèces électroactives.

Les concentrations ainsi déterminées représentent au plus 1 % de la concentration analytique de la solution (Fig. III.24). Ce résultat montre que les espèces non-électroactives telles Li^+ ou S_4^{2-} , largement majoritaires, peuvent jouer le rôle d'électrolyte support dans les solutions.

III.7.2. Variation des concentrations des espèces avec la concentration analytique et avec la température

La concentration des espèces électroactives a été obtenue en faisant une hypothèse sur les coefficients de diffusion. Il est cependant vraisemblable que la variation de ces concentrations avec les paramètres expérimentaux sera peu affectée par la mesure expérimentale des coefficients de diffusion.

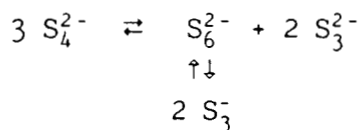
a.1) Variation avec la concentration analytique

Les variations de la concentration des espèces électroactives avec la concentration analytique sont illustrées par la figure III.24. On observe que la concentration de S_3^{2-} croît de façon monotone alors que la concentration de S_3^- passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente. Nous rappelons que ce maximum a déjà été observé par RPE [3] (Fig. III.3). Pour les deux techniques, la concentration analytique associée à ce maximum est de l'ordre de 0,2 à 0,3 M.

L'existence de ce maximum peut être expliquée, qualitativement, par la compétition entre les forces de répulsion coulombiennes et les forces d'interaction magnétique dues aux spins des radicaux S_3^- . En solution diluée, la distance moyenne entre deux radicaux est grande et la probabilité d'appariement de deux radicaux est donc faible. Quand la concentration augmente, la distance moyenne entre deux S_3^- décroît et la probabilité d'appariement augmente. En conséquence, la concentration de S_3^- en solution concentrée est plus faible que la valeur prévue par les théories électrolytiques classiques basées sur les forces d'interaction électrostatique. On peut penser que, pour des solutions concentrées, la plupart des radicaux seront appariés et que la concentration de S_3^- sera négligeable. Ces différents arguments permettent d'expliquer qualitativement l'existence de ce maximum.

a.2) Dismutation de S_3^{2-}

Nous avons supposé dans le paragraphe III.2. que la dismutation de S_4^{2-} s'écrit (eq. III.1.) :



Nous savons, par les résultats de spectroscopie que cette dismutation est une approximation. En effet, d'une part cette équation suppose que S_5^{2-} est totalement dismuté. D'autre part, elle ne rend pas compte de la dismutation de S_3^{2-} [2,5] mise en évidence par l'observation du radical S_3 dans les solutions $Li_2S_3-NH_3$. La figure III.24 suggère elle aussi cette dismutation. En effet, si on se réfère à l'équation donnée ci-dessus, le rapport $[S_3^{2-}] / [S_3]$ devrait être grand devant 1 pour les solutions concentrées (S_6^{2-} est peu dissocié) et devrait tendre vers 1 pour les solutions infiniment diluées (S_6^{2-} totalement dissocié). La figure III.24 montre que ce rapport est de proche de 0,3 pour une solution 0,01 M. On pourrait penser que cette valeur 0,3 résulte de la différence des coefficients de diffusion de

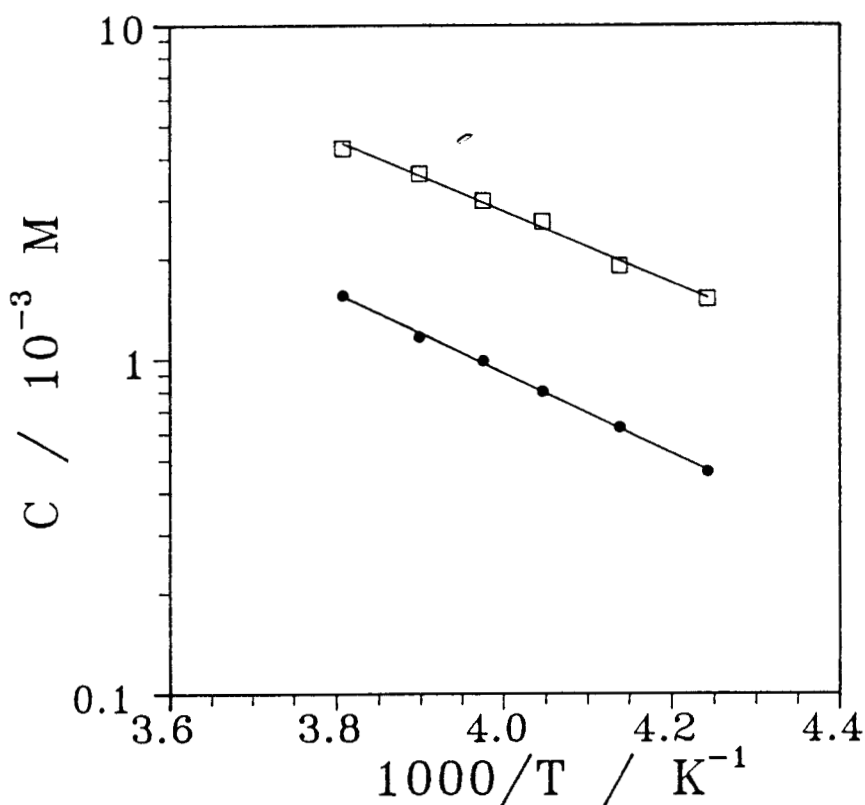


Fig. III.25.

Tracé de la concentration calculée de S_3 (●) et de S_3^{2-} (□) en fonction de $1/T$ pour une solution $Li_2S_4-NH_3$ (0,36 M).

S_3^- et S_3^{2-} . Cela impliquerait une différence d'un facteur 10 entre les deux coefficients de diffusion. On imagine mal un tel écart pour deux espèces si peu différentes. C'est donc que la concentration de S_3^{2-} est inférieure à ce qui est prévu par l'équation III.1. Ceci confirme donc la dismutation de S_3^- . L'équation associée à cette dismutation peut être écrite :



Le polysulfure S_2^{2-} pouvant être dismuté :



L'influence de ces réactions sur le mécanisme au transfert de charge est mise en évidence par la voltampérométrie cyclique et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ceci sera discuté par la suite (III.9).

b) Influence de la température

La concentration de S_3^- et celle de S_3^{2-} ont été déterminées à différentes températures. La figure III.25 montre que la concentration de chaque espèce augmente exponentiellement avec la température. Le calcul des concentrations a été mené dans l'hypothèse de coefficients de diffusion indépendants de la température ; la variation des concentrations dans l'intervalle de température étudié est trop importante pour être attribuée aux coefficients de diffusion. Le coefficient de température de S_3^- (défini par la pente de la représentation $\ln[S_3^-] = f(1/T)$) est égal à $24 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, celui de S_3^{2-} est égal à $20 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les incertitudes viennent des résultats obtenus pour les différentes solutions étudiées.

Le coefficient de température de S_3^{2-} peut s'expliquer par la dépendance avec la température des équilibres de dismutation : dismutation de S_4^{2-} (eq. III.1) mais aussi dismutation de S_3^{2-} (eqs. III.6 et III.7). Il n'est pas possible pour l'instant de différencier la contribution des différents équilibres de dismutation.

Le coefficient de température de S_3^- résulte de la dépendance avec la température de différents équilibres : l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} et l'équilibre de dismutation de S_4^{2-} . L'influence du premier équilibre a été montrée par les résultats de spectrophotométrie [2] et de RPE [3]. L'influence du second équilibre est démontrée par la variation de la concentration de S_3^{2-} avec la température (eq. III.1).

Nous présenterons dans le paragraphe (III.9) une étude plus détaillée des déplacements des différents équilibres avec la température.

III.7.3. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques

Nous allons montrer ici la cohérence des résultats obtenus par la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous comparerons ensuite la concentration de S_3 obtenue par électrochimie à celle obtenue par RPE.

La cohérence des deux techniques électrochimiques employées est démontrée par l'intermédiaire du paramètre σ . En effet, pour un système redox simple, dans le cas d'une diffusion semi-infinie, le coefficient σ est donné par la formule [13,14] :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}} \right) \quad (III.8)$$

Nous négligerons pour l'instant l'influence de réactions chimiques en solution. En effet, nous verrons par la suite qu'elles interviennent à basse fréquence (III.9.2). Nous pouvons donc simplifier les équations analytiques des parties réelle et imaginaire du modèle CE (eqs. I.87 - I.88) en supposant $\omega \gg k$. Nous retrouverons alors l'expression classique de σ donnée par l'équation III.8. Il est possible de faire apparaître dans cette équation les courants convolués limites. Il suffit d'utiliser l'équation III.5 :

$$|I_{1i}| = nFA C_i^* D_i^{1/2}$$

On obtient alors

$$\sigma = \frac{RT}{nF\sqrt{2}} \left(\frac{1}{|I_{1a}|} + \frac{1}{|I_{1c}|} \right) \quad (III.9)$$

Cette expression montre que, pour retrouver σ à partir des résultats expérimentaux de voltampérométrie (courants limites convolués), il suffit de connaître le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox. Le tableau suivant compare les valeurs expérimentales de σ obtenues par les mesures d'impédance et les valeurs calculées (eq. III.9) pour différentes concentrations et températures sur la base d'un transfert monoélectronique.

Concentration (M)	T (K)	σ exp. $\Omega.s^{1/2}$	σ calc $\Omega.s^{1/2}$
0,72 M	263,1	1 540	1 960
	253,1	2 700	2 700
	243,1	5 540	3 500
0,036 M	262,6	10 830	12 330
	258,0	12 130	13 970
	253,1	13 330	14 740

Tableau III.1

Comparaison des valeurs de σ expérimentales et des valeurs calculées d'après l'équation III.9.

Pour un transfert à 2 électrons, les valeurs calculées auraient été deux fois trop faibles. L'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est de l'ordre de 10 %, ce qui confirme la cohérence des résultats. De plus, ce faible écart confirme l'hypothèse $n = 1$ et les conclusions du paragraphe (III.6.1).

Il est également possible de comparer les coefficients de température obtenus par les deux techniques électrochimiques. Le coefficient de température de σ obtenu expérimentalement pour différentes solutions est donné dans le tableau ci-dessous :

Concentration (M)	Coefficient de température de σ (kJ.mol ⁻¹)
0,72	21,2
0,36	17,7
0,24	17,3
0,128	22,3
0,031	19,1
0,018	16,5
valeur moyenne 19 ± 2	

Tableau III.2

Coefficient de température de σ pour différentes solutions $Li_2S_4-NH_3$

Les valeurs obtenues correspondent bien aux variations attendues d'après l'équation III.8 et les coefficients de température de S_3^- et de S_3^{2-} .

Il est enfin possible de comparer la concentration de S_3^- obtenue par les courants convolués et celle obtenue par RPE. Les résultats obtenus par les deux techniques (à 253 K) sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Concentration analytique (M)	(1) [S_3^-] obtenu par RPE (10^{-3} M)	(2) [S_3^-] obtenu par convolution (10^{-3} M)	(2) / (1)
0,36	0,1064	1,045	9,82
0,24	0,129	0,873	6,76
0,128	0,12	0,539	4,49
0,018	0,0709	0,301	4,24

Tableau III.3

Comparaison de la concentration de S_3^- obtenue par RPE et de celle obtenue par électrochimie.

La comparaison de la concentration de S_3^- obtenue par les deux techniques laisse apparaître des différences. Celles-ci peuvent s'expliquer qualitativement par deux facteurs.

Le calcul de la concentration du radical S_3^- a été effectué dans l'hypothèse d'un coefficient de diffusion égal à 10^{-5} $cm^2 \cdot s^{-1}$. Nous avons vu que cet ordre de grandeur a été trouvé pour d'autres molécules en solution dans l'ammoniac liquide [21-23]. L'écart observé est probablement imputable en partie à l'hypothèse faite sur les coefficients de diffusion.

D'autre part, la concentration obtenue en électrochimie a été calculée d'après des lois établies pour des solutions idéales. Or les résultats de RPE ont montré que le comportement des solutions s'écarte rapidement d'un modèle idéal. Il faudrait donc prendre en compte pour l'exploitation des résultats expérimentaux cet écart au modèle théorique en se basant sur des lois utilisant la notion d'activité. La RPE mesure la concentration de spin, donc la concentration réelle de S_3^- en solution alors que l'électrochimie permettrait d'obtenir l'activité de cette espèce. Nous pensons que cela doit expliquer également en partie l'écart observé entre les deux grandeurs donné dans le tableau III.3.

Cependant, une mesure expérimentale du coefficient de diffusion est un préalable à la discussion de l'origine des différences obtenues pour la concentration de S_3^- .

III.8. CALCUL DES PARAMETRES DE TRANSFERT DE CHARGE

III.8.1. Coefficient de transfert de charge α

Les mesures d'impédance à potentiel imposé permettent d'étudier certains paramètres du transfert de charge. Il a été mentionné précédemment que la représentation de R_{CT} et de σ en fonction de la surtension présente un minimum (III.5). Pour les solutions concentrées, l'allure générale des diagrammes d'impédance est celle d'un système redox simple. L'étude théorique des impédances à potentiel imposé montre que pour un système redox simple quasi-réversible, la résistance de transfert de charge, R_{CT} , et le paramètre σ passent par un minimum (chap. I). Les formules donnant le minimum de R_{CT} et de σ sont les suivantes [15,16] :

$$\eta_{\min}(R_{CT}) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Red}^*}{C_{Ox}^*} \sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}} \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (III.10)$$

$$\eta_{\min}(\sigma) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Red}^*}{C_{Ox}^*} \sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}} \right) \quad (III.11)$$

La combinaison de ces deux équations est utilisée pour le calcul de α :

$$\eta_{\min}(R_{CT}) - \eta_{\min}(\sigma) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad (III.12)$$

On obtient pour α une valeur de $0,40 \pm 0,05$. L'incertitude vient non seulement des différentes solutions étudiées mais aussi de la difficulté à apprécier la valeur de la surtension au minimum des courbes considérées.

III.8.2. Constante de vitesse standard k^0

La détermination de la valeur de α permet d'accéder à la valeur de la constante de vitesse standard k^0 . Ce paramètre est déduit de la résistance de transfert de charge R_{CT} , mesurée expérimentalement, par la formule [13] :

$$k^0 = \frac{RT}{n^2 F^2 A R_{CT} C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha}} \quad (III.13)$$

La détermination de k^0 ne peut être faite que pour les

solutions concentrées où la mesure de la résistance de transfert de charge est possible. Les valeurs de k° obtenues pour différentes concentrations de solution et différentes températures sont données dans le tableau ci-dessous :

Concentration analytique (M)	k° (10^{-2} cm.s $^{-1}$)		
	263 K	253 K	243 K
0,72	3,2	1,5	0,6
0,34	2,8	1,9	1,3
0,36	2,7	1,7	1
0,24	4,3	2,7	1,7

Tableau III.4

Valeurs de k° déterminées pour différentes concentrations de solutions et différentes températures.

La valeur moyenne de k° à 263 K est de $3,3 \cdot 10^{-2}$ cm.s $^{-1}$. L'extrapolation des valeurs expérimentales à la température ambiante donne une valeur de $0,2 \pm 0,1$ cm.s $^{-1}$ ce qui indique une vitesse de transfert de charge relativement rapide. Les différents résultats expérimentaux suggéraient un résultat de cet ordre (III.6.). Le tableau ci-dessus montre que la constante de vitesse k° varie fortement avec la température : l'énergie d'activation moyenne E_a est égale à 26 ± 1 kJ.mol $^{-1}$. L'ordre de grandeur de cette énergie apparaît raisonnable pour une réaction électrochimique faisant intervenir une espèce radicalaire [17].

III.8.3. Simulation de voltammogrammes pour un transfert quasi-réversible

Nous avons montré précédemment (III.6.1.) que les voltammogrammes simulés pour un transfert infiniment rapide reproduisent l'allure générale des voltammogrammes expérimentaux. Deux points posent encore problème : l'écartement de pic expérimental est supérieur aux valeurs simulées, le courant de pic calculé est supérieur aux valeurs expérimentales. Ceci avait été, en partie, attribué à la vitesse du transfert de charge. La mesure de la

résistance de transfert de charge R_{CT} , des courants convolués I_{1a} et I_{1c} , ainsi que la détermination du coefficient de transfert α permettent de calculer la valeur du paramètre de vitesse de transfert électronique Ψ défini au chapitre II (eq. II.38). Le calcul de Ψ à partir des grandeurs expérimentales est effectué grâce à la formule suivante :

$$\Psi = \left(\frac{RT}{nF}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{R_{CT} (\pi v)^{1/2} |I_{1a}|^{(1-\alpha)} |I_{1c}|^{\alpha}}$$

Il faut noter que ce calcul ne fait nullement intervenir l'hypothèse faite sur les coefficients de diffusion. La valeur de Ψ ainsi déterminée est alors utilisée dans les calculs de simulation. Les résultats des différents calculs nous permettent de montrer que nous sommes bien en présence d'une cinétique de transfert de charge modérément rapide comme le suggéraient les résultats exposés sur les figures III.19 à III.22. La figure III.26 montre en effet que l'écart entre valeurs simulées et valeurs expérimentales s'est réduit. Il reste toutefois de très légères différences qui peuvent être attribuées à l'influence de réactions chimiques en solution. Nous

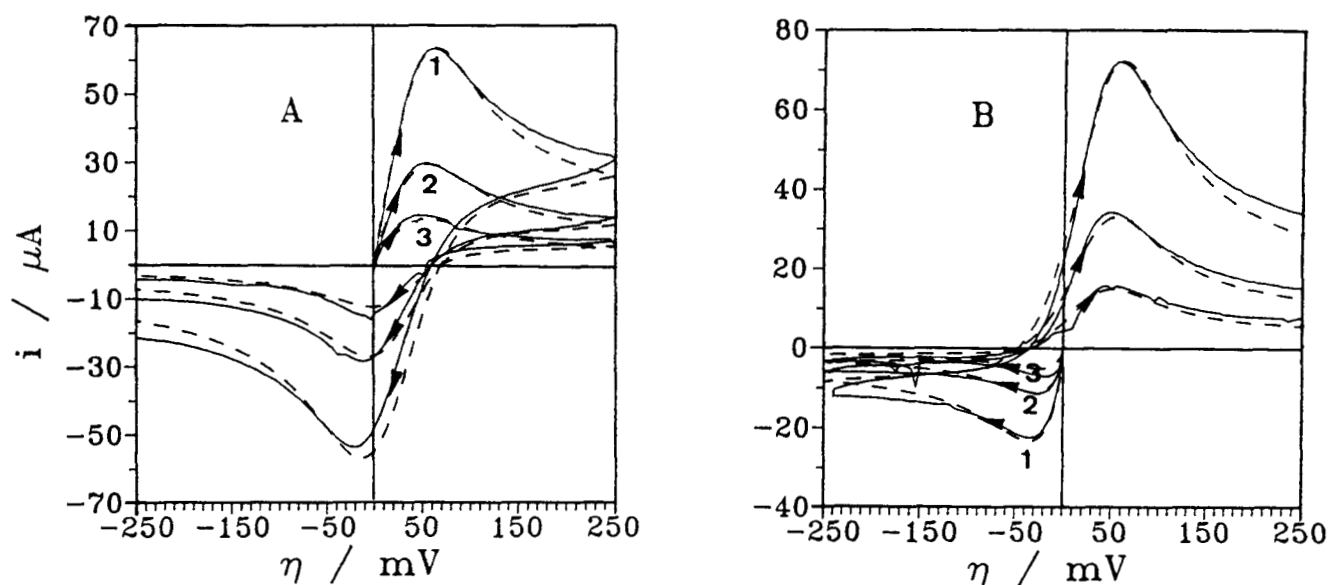


Fig. III.26.

Comparaison des voltammogrammes expérimentaux (—) et simulés (---) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 252 K) à différentes vitesses de balayage : (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Transfert quasi-réversible ($\Psi = 0,52 / v^{1/2}$; $k^* = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$). A : sens de balayage initial anodique. B : sens de balayage initial cathodique.

confirmons donc que le mécanisme de transfert de charge peut être expliqué en première approximation par une réaction de transfert de charge modérément rapide à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} . La simulation des voltammogrammes n'a pas pu être faite pour les solutions diluées car la valeur de k^0 n'a pas été déterminée expérimentalement pour ces solutions. On peut penser que les écarts entre courbe expérimentale et courbe simulée seront plus importants du fait de l'influence des réactions chimiques comme le montrera le paragraphe suivant.

L'influence de réactions chimiques en solution sur le mécanisme de transfert de charge, négligée en première approximation, est maintenant étudiée de façon détaillée.

III.9. INFLUENCE DE REACTIONS CHIMIQUES SUR LE MECANISME DE TRANSFERT DE CHARGE

III.9.1. Mise en évidence du couplage CE par les résultats de la convolution

Nous avons déjà mentionné (III.4) l'apport de la technique de convolution dans la mise en évidence du couplage de réactions chimiques en solution avec la réaction de transfert de charge. En effet, on observe en solution concentrée (Fig. III.11) et en solution diluée (Fig. III.12) une croissance linéaire du courant convolué avec la surtension. Il a été montré que cette variation est caractéristique du couplage de type CE (ou EC) [10]. Ces figures montrent que, pour un balayage cathodique, le profil linéaire est toujours observé. Ceci signifie que l'espèce oxydée S_3^- est associée à une réaction chimique. L'influence de cette réaction est toujours observée car la concentration de S_3^- est toujours faible. Lors des balayages anodiques, le profil linéaire n'est observé qu'en solution diluée (Fig. III.12). L'espèce réduite est, elle aussi, associée à une réaction chimique en solution. Cette réaction n'intervient, de façon importante, qu'en solution diluée car en solution concentrée, la quantité de S_3^{2-} est suffisante pour répondre aux besoins de la réaction électrochimique. Nous montrons dans le paragraphe suivant que ces observations sont confirmées par les résultats des mesures d'impédance.

III.9.2. Mise en évidence du couplage par les mesures d'impédance

a) Calcul de l'impédance faradique

L'analyse quantitative de l'impédance requiert la détermination de l'impédance faradique (Z_F). En effet, seule l'impédance faradique caractérise les phénomènes chimiques et électrochimiques liés au transfert de charge. Le calcul de l'impédance

faradique est rendu possible par la détermination de la capacité de double couche (C_{dc}). Celle-ci peut être déterminée par l'intermédiaire de l'admittance. En effet, les parties réelle et imaginaire de l'admittance globale (Y_T) de la cellule sont données par les formules suivantes [14] :

$$\operatorname{Re}(Y_T) = \operatorname{Re}(Y_F) \quad (\text{III.14})$$

$$\operatorname{Im}(Y_T) = \operatorname{Im}(Y_F) + C_{dc} \omega \quad (\text{III.15})$$

où Y_T et Y_F représentent respectivement l'admittance globale et l'admittance faradique. L'admittance globale de la cellule est calculée à partir des valeurs expérimentales de l'impédance globale (Z_T) après soustraction de la contribution de la résistance de solution (R_S) suivant les formules :

$$\operatorname{Re}(Y_T) = \frac{\operatorname{Re}(Z_T) - R_S}{(\operatorname{Re}(Z_T) - R_S)^2 + \operatorname{Im}(Z_T)^2} \quad (\text{III.16})$$

$$\operatorname{Im}(Y_T) = \frac{-\operatorname{Im}(Z_T)}{(\operatorname{Re}(Z_T) - R_S)^2 + \operatorname{Im}(Z_T)^2} \quad (\text{III.17})$$

D'après l'équation III.15, la capacité de double couche peut être déterminée par le calcul de la pente de la représentation $\operatorname{Im}(Y_T) = f(\omega)$. Ceci est possible à condition que le terme $\operatorname{Im}(Y_F)$ soit indépendant de ω . Ceci est normalement vérifié à haute fréquence. Expérimentalement, on observe que $\operatorname{Im}(Y_F)$ est constant entre $10^{3.3}$ et 10^2 Hz. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

log f	4	3,5	3	2,5	2,1
$\operatorname{Im}(Y_T) (\Omega^{-1})$	23,37	1,165	0,41	0,197	0,141
$\operatorname{Im}(Y_F) (\Omega^{-1})$	2,0169	0,172	0,096	0,097	0,097
$C_{dc} \omega (\Omega^{-1})$	3,1397	0,993	0,249	0,1	0,0395
C_{dc}	50 (soit $31 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)				

Tableau III.5

Test de la méthode de détermination de C_{dc} .

Les résultats obtenus aux fréquences supérieures à $10^{3.3}$ Hz ont une incertitude plus importante. Celle-ci est liée à la contribution inductive des fils de connexion et à la précision de la

détermination de la résistance de solution (le dénominateur tend vers 0 dans l'équation III.17). Les valeurs de capacité de double couche trouvées pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ varient entre 10 et $30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui est une valeur raisonnable dans l'ammoniac liquide [18]. La détermination de C_{dc} permet le calcul de l'impédance faradique suivant les expressions [14] :

$$\text{Re}(Z_F) = \frac{\text{Re}(Z_T) - R_S}{(1 + C_{dc} \omega \text{Im}(Z_T))^2 + (C_{dc} \omega (\text{Re}(Z_T) - R_S))^2} \quad (\text{III.18})$$

$$\text{Im}(Z_F) = \frac{\text{Im}(Z_T)(1 + C_{dc} \omega \text{Im}(Z_T)) + (\text{Re}(Z_T) - R_S)^2 C_{dc} \omega}{(1 + C_{dc} \omega \text{Im}(Z_T))^2 + (C_{dc} \omega (\text{Re}(Z_T) - R_S))^2} \quad (\text{III.19})$$

La représentation de Nyquist de l'impédance faradique d'une solution concentrée est illustrée par la figure III.27. On observe sur cette figure un épaulement à haute fréquence caractéristique du couplage d'une réaction chimique avec la réaction de transfert de charge [20]. Or, pour les solutions concentrées, c'est l'espèce oxydée S_3^- qui est couplée à une réaction chimique. L'épaulement est donc lié à cette réaction.

b) Profil CE des diagrammes d'impédance

On a observé sur les diagrammes d'impédance des solutions diluées un profil caractéristique d'un mécanisme de type CE (Fig. III.14). Or, ce profil n'est observé qu'en solution diluée ce qui signifie qu'il est lié à l'espèce réduite S_3^{2-} comme le suggèrent les résultats de convolution exposés au paragraphe (III.9.1). Nous allons montrer qu'il est possible de calculer la concentration de l'espèce réduite S_3^{2-} à partir des paramètres de ce profil CE. Ceci prouvera que la réaction chimique est bien couplée à S_3^{2-} . Le modèle général suivant est utilisé :



avec $K = \frac{k_f}{k_b}$ et $k = k_f + k_b$.

Les parties réelle et imaginaire de l'impédance faradique associée à ce modèle du premier ordre sont données par [15,19] :

$$\operatorname{Re}(Z_F) = R_{CT} + \omega^{-\frac{1}{2}} \left[\sigma_{Ox} + \frac{K}{K+1} \sigma_{Red} \right] + \frac{\sigma_{Red}}{K+1} \left[\frac{(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} + k}{\omega^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.21})$$

$$\operatorname{Im}(Z_F) = \left[\sigma_{Ox} + \frac{K}{K+1} \sigma_{Red} \right] \omega^{-\frac{1}{2}} + \frac{\sigma_{Red}}{K+1} \left[\frac{(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} - k}{\omega^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

$$\text{avec } \sigma_i = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2D_i} C_i^*} \quad (\text{III.23})$$

On montre par calcul de la dérivée du terme $\left[\frac{(\omega^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} - k}{\omega^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}}$ que la partie imaginaire du maximum du profil CE ($\operatorname{Im}^{\text{Max}}$) et la pulsation au maximum (ω^{Max}) sont données par les formules :

$$\omega^{\text{Max}} = k\sqrt{3} \quad (\text{III.24})$$

$$- 2 \operatorname{Im}^{\text{Max}} \sqrt{k} = \frac{\sigma_{Red}}{K+1} \quad (\text{III.25})$$

Ces formules nous permettent de calculer la concentration de l'espèce réduite S_3^{2-} avec l'hypothèse $D_{Red} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On supposera pour le calcul que la constante K est faible devant 1. Le tableau ci-dessous montre que la concentration calculée par cette méthode est compatible avec la concentration calculée par les courants convolués :

T (K)	$\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ 0,036 M			$\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ 0,018 M		
		262,6	258	249,6	252,1	242,1
C_{Red}^* (10^{-4} M) Calcul par les courants convolués	1,72	1,52	1,11	0,384	0,307	0,283
C_{Red}^* (10^{-4} M) Calcul par les impédances	1,66	1,39	1,29	0,495	0,366	0,267

Tableau III.6

Comparaison de la concentration de S_3^{2-} calculée à partir des courants convolués et de celle calculée à partir des diagrammes d'impédance.

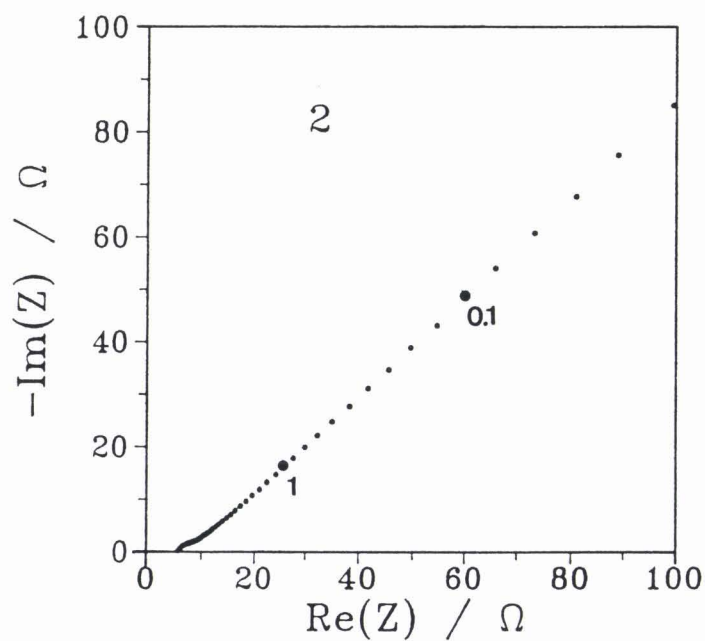
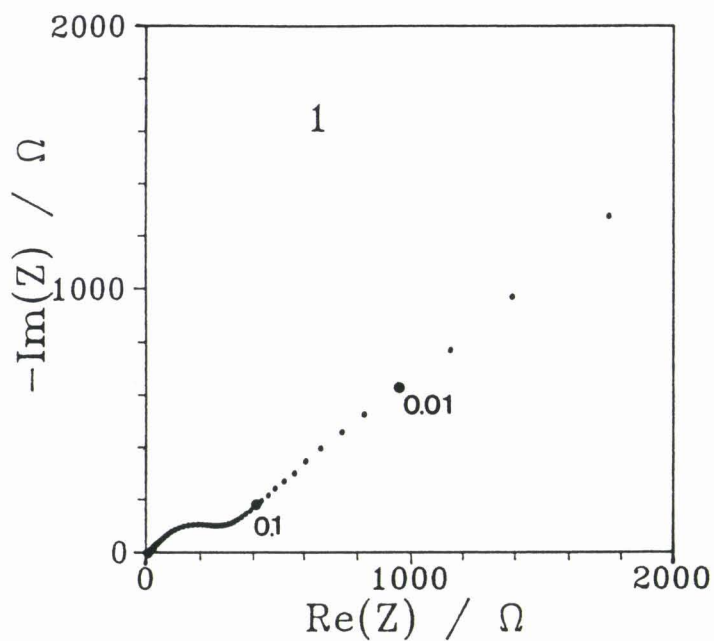


Fig. III.27.

Diagrammes d'impédance faradique d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,72 M) à différentes températures : (1) 220 K ; (2) 249 K . (Electrode de platine : $1,57 \text{ cm}^2$).

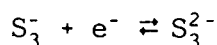
On vérifie donc ainsi que le profil CE à basse fréquence est associé à l'espèce réduite S_3^{2-} .

III.9.3. Nature des réactions chimiques couplées

Nous avons vu dans les deux paragraphes précédents que deux réactions chimiques sont couplées à la réaction de transfert de charge.

a) Réaction couplée à S_3^-

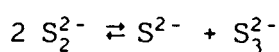
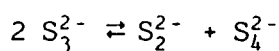
La réaction chimique en solution couplée à l'espèce oxydée S_3^- intervient à toutes les concentrations. Or, nous savons par différentes techniques spectroscopiques que le radical S_3^- est toujours en équilibre avec son dimère S_6^{2-} . Il est donc naturel de penser que la réaction chimique antécédente est la réaction de dissociation. On écrira ce mécanisme sous la forme :



Il est impossible d'étudier plus quantitativement cet équilibre dans les solutions $Li_2S_4-NH_3$. En effet, l'étude par la méthode des impédances est rendue impossible par le manque de résolution du profil CE obtenu à haute fréquence (épaulement). La seule information que l'on puisse déduire des diagrammes d'impédance faradique concerne la cinétique de l'équilibre de dissociation. En effet, on peut déduire du diagramme d'impédance que le paramètre k associé à l'équilibre de dissociation est de l'ordre de 100 s^{-1} à -20° C et dépend de la température (Fig. III.27).

b) Réaction couplée à S_3^{2-}

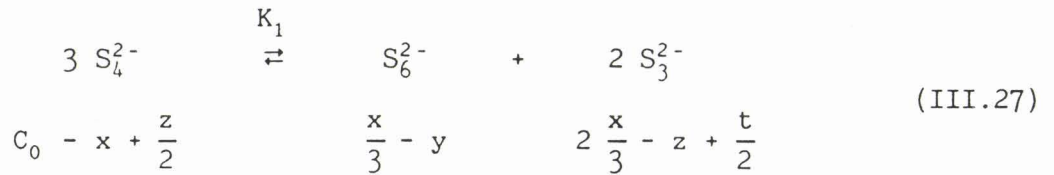
Nous avons vu que la réaction chimique couplée à l'espèce réduite S_3^{2-} intervient uniquement en solution diluée. Ceci est logique puisqu'en solution concentrée la concentration de S_3^{2-} est relativement importante. Or, il a été montré (III.7.2.) en considérant les solutions diluées que le polysulfure S_3^{2-} est dismuté. L'équation de dismutation de ce polysulfure a été proposée (eqs. III.6 et III.7) :



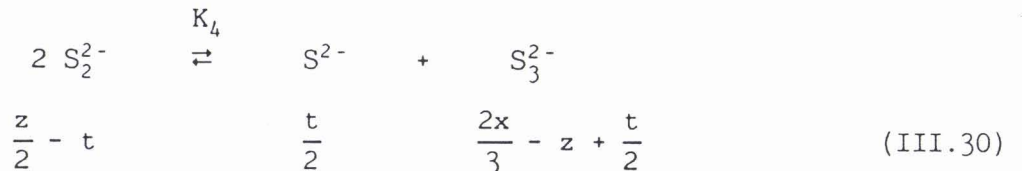
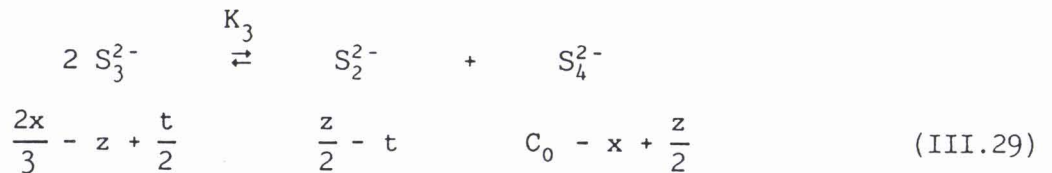
Il est certain que ces réactions interviennent peu au point de vue cinétique. D'après les diagrammes d'impédances (Fig. III.14), le paramètre k est de l'ordre de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Toutefois, il est nécessaire de faire intervenir ces équilibres pour expliquer la valeur de la concentration des espèces électroactives à l'équilibre.

III.9.4. Etude quantitative des équilibres en solution

Nous allons étudier dans ce paragraphe la constante de dismutation de S_4^{2-} et son énergie d'activation. Nous allons tenter d'expliquer les coefficients de température obtenus pour S_3^{2-} et S_3^- . Les calculs présentés ici seront conduits dans l'hypothèse de solutions idéales. Nous faisons l'hypothèse que les phénomènes expérimentaux sont décrits par les équilibres suivants :



C_0 serait la concentration de S_4^{2-} si cette espèce n'était pas dismutée.



Les constantes des différents équilibres sont données par :

$$K_1 = \frac{\left(\frac{x}{3} - y\right) \left(\frac{2x}{3} + \frac{t}{2} - z\right)^2}{\left(C_0 - x + \frac{z}{2}\right)^3} \quad (\text{III.31})$$

$$K_2 = \frac{4 y^2}{\left(\frac{x}{3} - y\right)} \quad (\text{III.32})$$

$$K_3 = \frac{\left(\frac{z}{2} - t\right) \left(\frac{z}{2} + C_0 - x\right)}{\left(\frac{2x}{3} - z + \frac{t}{2}\right)^2} \quad (\text{III.33})$$

$$K_4 = \frac{\left(\frac{t}{2}\right) \left(\frac{2x}{3} - z + \frac{t}{2}\right)}{\left(\frac{z}{2} - t\right)^2} \quad (\text{III.34})$$

On peut supposer d'après l'ordre de grandeur des concentrations obtenues expérimentalement que les constantes d'équilibre sont faibles. Nous faisons l'hypothèse que S_4^{2-} , S_3^{2-} et S_2^{2-} sont peu dismutés. On peut dès lors faire les hypothèses suivantes :

$$\frac{2x}{3} \gg z - \frac{t}{2} \quad (\text{III.35})$$

$$C_0 \gg x - \frac{z}{2} \quad (\text{III.36})$$

$$\frac{z}{2} \gg t \quad (\text{III.37})$$

Les approximations permettent de simplifier les expressions des constantes d'équilibre. Toutefois, le système ne peut être facilement résolu qu'en supposant que la dissociation de S_6^{2-} est peu importante. Ceci a déjà été démontré par spectrophotométrie et par RPE dans les solutions $Li_2S_6-NH_3$ lorsque la concentration de S_6^{2-} à 200 K (quand tous les S_3^- sont associés) est supérieure à $5 \cdot 10^{-2}$ M. Nous verrons si cette hypothèse est vraisemblable dans le cas présent. On pose donc :

$$\frac{x}{3} \gg z \quad (\text{III.38})$$

On peut alors déterminer l'expression de x :

$$x = 3 C_0 \left(\frac{K_1}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{III.39})$$

La détermination de la concentration de S_3^{2-} montre que cette relation n'est valable que pour les solutions concentrées. Il faut donc remettre en cause l'hypothèse formulée par l'équation III.38. Ceci nous amène à résoudre un système plus complexe :

$$K_1 = \frac{\left(\frac{x}{3} - y\right) \left(\frac{2x}{3}\right)^2}{C_0^3} \quad (\text{III.40})$$

$$K_2 = \frac{4 y^2}{\frac{x}{3} - y} \quad (\text{III.41})$$

L'expression de y en fonction de x et K_2 est obtenue à partir de l'équation III.41 et introduite dans l'équation III.40. On peut alors faire apparaître la concentration de S_3^{2-} ($[S_3^{2-}] = 2x/3$). On obtient l'équation suivante :

$$\frac{[S_3^{2-}]^3}{2 K_1} + \frac{3 K_2}{16 K_1} [S_3^{2-}]^2 \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8 [S_3^{2-}]}{K_2}} \right) - C_0^3 = 0. \quad (\text{III.42})$$

Cette équation permet de déterminer numériquement la constante d'équilibre K_1 en utilisant les valeurs expérimentales de $[S_3^{2-}]$ obtenues pour les différentes solutions étudiées. On utilise aussi la valeur de K_2 obtenue par spectrophotométrie et la concentration analytique C_0 des solutions. Ceci nous permet de déterminer la valeur de K_1 et son énergie d'activation. On obtient :

$$K_1 = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ à } 263 \text{ K}$$

et une valeur de $1,3 \cdot 10^{-5}$ à l'ambiante. L'énergie d'activation de l'équilibre de dismutation de S_4^{2-} est égale $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On remarque que si on reprend l'équation III.39, valable en solution concentrée, en utilisant le coefficient de température de S_3^{2-} obtenu par l'expérience, on retrouve pour K_1 une énergie d'activation de $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est cohérent avec la valeur précédente.

Le coefficient de température de S_3^- est obtenu à partir de la combinaison des équations III.31 et III.32. En effet, on obtient :

$$K_1 K_2 = \frac{[S_3^{2-}]^2 [S_3^-]^2}{C_0^3} \quad (\text{III.43})$$

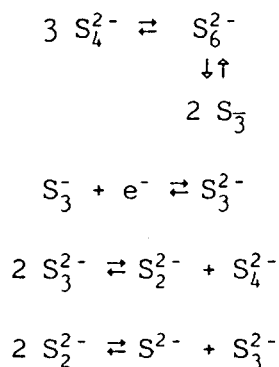
D'après cette équation, le coefficient de température de S_3^- devrait être de $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Expérimentalement, on obtient une valeur de $24 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Compte-tenu des incertitudes, ces valeurs sont assez proches. Par contre, il est impossible de décrire avec ce modèle la variation de la concentration de S_3^- avec la concentration de la solution, car comme nous l'avons vu, cette variation ne suit pas les lois classiques des équilibres.

Ce travail constitue la première approche quantitative dans l'étude de la dismutation de S_4^{2-} . La valeur de la constante d'équilibre à l'ambiante et son coefficient de température ont été déterminés. On montre que la variation avec la température des concentrations des espèces électroactives S_3^- et S_3^{2-} est expliquée par le coefficient de température obtenu pour la dismutation de S_4^{2-} .

III.10. CONCLUSION

L'étude électrochimique des solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide montre l'intérêt de l'analyse théorique faite au chapitre précédent. Les résultats expérimentaux sont interprétés par une réaction de transfert de charge à un électron entre deux espèces électroactives présentes à l'équilibre en solution : S_3^- et S_3^{2-} . La dismutation de S_4^{2-} démontrée précédemment par des techniques spectroscopiques est confirmée. Les paramètres associés au transfert de charge k^0 et α sont déterminés. Il est montré que le transfert de charge est modérément rapide et que sa vitesse dépend de la température. Les concentrations des espèces électroactives sont calculées par l'utilisation des courants convolués. La concentration de S_3^- passe par un maximum quand la concentration analytique augmente ce qui est observé également en RPE. L'existence du polysulfure S_3^{2-} est démontrée. On observe qu'il est dismuté. Les réactions chimiques en solution influencent la réaction de transfert de charge. Enfin les voltammogrammes simulés grâce aux informations déduites des expériences reproduisent les voltammogrammes expérimentaux de façon très satisfaisante.

Les résultats exposés dans ce chapitre permettent de comprendre le mécanisme de transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre. Celui-ci est décrit par les équilibres suivants :



Ces résultats vont permettre d'expliquer les résultats obtenus pour d'autres solutions de polysulfures qui font l'objet des chapitres suivants.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. (a) C. JEHOULET, A. DEMORTIER et J.P. LELIEUR, J. Electroanal. Chem., soumis pour publication.

(b) C. JEHOULET, A. DEMORTIER et J.P. LELIEUR, 3ème forum sur les impédances électrochimiques, C. GABRIELLI ed., Montrouge, France, (1988).

(c) C. JEHOULET, A. DEMORTIER et J.P. LELIEUR, Meeting de l'Electrochemical Society, Los Angeles, Mai 1989.
2. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, Inorg. Chem, (1988), 27, 73.
3. V. PINON, E. LEVILLAIN et J.P. LELIEUR, résultats non publiés.
4. V. PINON, E. LEVILLAIN et J.P. LELIEUR, Anal. Chem., soumis pour publication.
5. P. DUBOIS, Thèse n° 184, Université de Lille, (1987).
6. A. DEMORTIER, P. CHIEUX et G. LEPOUTRE, Bull. Soc. Chim. (France), (1971), 10, 3421.
7. G. BILLAUT et A. DEMORTIER, J. Phys. Chem., (1975), 79, 3053.
8. R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., (1964), 36, 706.
9. (a) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, J. Electroanal. Chem., soumis pour publication.

(b) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, Meeting de l'Electrochemical Society, Los Angeles, Mai 1989.
10. J.C. IMBEAUX et J.M. SAVEANT, J. Electroanal. Chem., (1973), 44, 169.
11. W.H. MULDER et J.H. SLUYTERS, Electrochim. Acta, (1988), 33, 303.
12. J.C. WANG, Electrochim. Acta (1988), 33, 707.
13. A.J. BARD et L.R. FAULKNER, dans "Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications", Masson, Paris, (1983), 9.

14. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New-York, Vol. 4, (1970), 1.
15. D.E. SMITH, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New-York, vol. 1, (1966), 1.
16. D.D. MAC DONALD dans "Transient techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New-York, (1977).
17. H. KOJIMA et A.J. BARD, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 6317.
18. R. PAYNE, dans "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", P. DELAHAY et C.W. TOBIAS eds., Interscience, New-York, vol. 7, (1968), 1.
19. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, J. Electroanal. Chem., (1969), 23, 457.
20. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, dans "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", E. YEAGER, J.O.M. BOCKRIS, B.E. CONWAY, S. SARANGAPANI eds., Plenum Press, New-York, (1984).
21. W.H. SMITH et A.J. BARD, J. Am. Chem. Soc., (1975), 97, 5203.
22. R.M. CROOKS et A.J. BARD, J. Phys. chem., (1987), 91, 1274.
23. R.M. CROOKS et A.J. BARD, J. Electroanal. chem., (1988), 240, 253.

CHAPITRE IV.

SOLUTIONS DE TETRASULFURE D'AMMONIUM DANS

L'AMMONIAC LIQUIDE

- IV.1. Introduction
- IV.2. Etudes spectroscopiques des solutions
- IV.3. Méthodes expérimentales
- IV.4. Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique.
- IV.5. Résultats des mesures d'impédance électrochimique.
- IV.6. Réaction de transfert de charge.
- IV.7. Calcul de la concentration des espèces électroactives.
- IV.8. Détermination des paramètres de transfert de charge.
- IV.9. Etude de la réaction chimique couplée.
- IV.10. Conclusion.

IV.1. INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre III que les résultats observés pour les solutions de tétrasulfure de lithium s'expliquent par un mécanisme relativement simple de transfert de charge à un électron. La compréhension des phénomènes observés pour ces solutions nous permet d'étendre le champ des expériences à d'autres solutions. Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus pour des solutions de tétrasulfure en milieu acide : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Ces résultats ont été obtenus par les techniques électrochimiques déjà présentées (voltampérométrie cyclique, impédance électrochimique). Cette étude fait l'objet de deux publications qui sont reprises ici en détail [1,2].

Le but de ce travail est d'observer l'influence de l'acidité du milieu sur les propriétés électrochimiques des solutions. La spectroscopie montre que la dismutation des polysulfures est plus importante dans ce milieu. Il était donc intéressant de caractériser ces effets par des méthodes électrochimiques. Nous montrerons dans ce chapitre que les résultats expérimentaux bien qu'ils soient différents s'interprètent par le même mécanisme général que dans les solutions de tétrasulfure de lithium : un transfert à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} couplé avec une ou plusieurs réactions chimiques en phase homogène. Nous montrerons que ce couplage est beaucoup plus important que pour les solutions de tétrasulfure en milieu neutre ($\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$).

Nous présenterons dans un premier temps les résultats antérieurs obtenus par des techniques spectroscopiques (IV.2). Après avoir rappelé la méthode de préparation des solutions (IV.3), nous exposerons les résultats de voltampérométrie cyclique (IV.4) et des mesures d'impédance électrochimique (IV.5). Nous montrerons que ces résultats s'expliquent comme dans le chapitre précédent par un transfert à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} (IV.6). Nous exposerons en détail le calcul de la concentration des espèces électroactives (IV.7) et la détermination des paramètres du transfert de charge (IV.8). Enfin, nous étudierons de façon détaillée la cinétique de la réaction chimique couplée au transfert de charge.

IV.2. ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES SOLUTIONS

IV.2.1. Résultats de spectrophotométrie UV-visible et de spectroscopie RAMAN

Nous rappelons brièvement ici les principaux résultats relatifs à ces solutions. Comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium, DUBOIS [3] a mis en évidence la dismutation du polysulfure

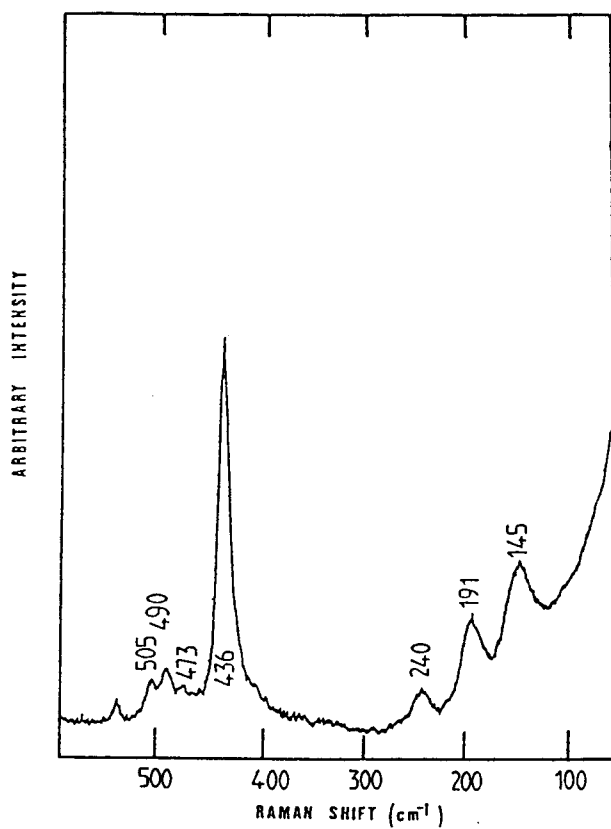


Fig. IV.1.

Spectre RAMAN d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (1 M, 200 K) enregistré avec l'excitatrice à 647,1 nm. (Spectre obtenu par rétrodiffusion).

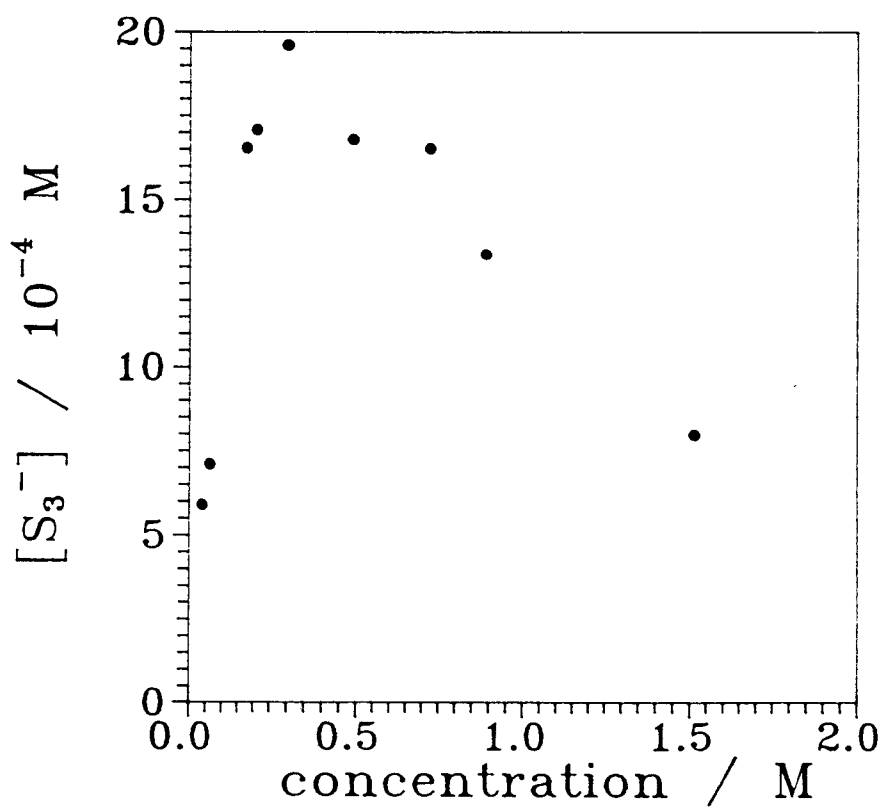


Fig. IV.2.

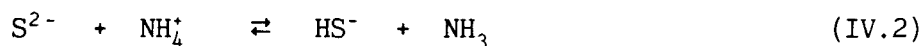
Représentation de la variation de la concentration de S_3^- mesurée par RPE en fonction de la concentration de la solution à 290 K.

S_4^{2-} par l'observation en solution du radical S_3^- , en équilibre avec son dimère S_6^{2-} . Ces espèces ont été identifiées par leurs raies RAMAN caractéristiques, 535 cm^{-1} pour S_3^- , 437 cm^{-1} pour S_4^{2-} , 440 et 400 cm^{-1} pour S_6^{2-} (Fig. IV.1). Il faut signaler ici que DUBOIS a identifié par spectroscopie RAMAN l'existence du polysulfure S_6^{2-} ce qui n'avait pas pu être fait dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$.

Il a été observé par spectrophotométrie UV-visible [3] que le radical S_3^- se trouve en concentration plus importante en milieu acide $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ qu'en milieu neutre $(\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3)$ pour une même concentration analytique de la solution. Ceci a été interprété par une dismutation plus importante du polysulfure S_4^{2-} en milieu acide. Or, comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium, il est possible d'écrire l'équation suivante :



Cet équilibre, valable pour les deux types de solutions, ne peut expliquer la différence de concentration du radical S_3^- dans les deux milieux. DUBOIS a observé en milieu acide l'existence de l'hydrogénosulfure HS^- , identifié par sa bande RAMAN à 2750 cm^{-1} [3]. Ceci indique que l'espèce la plus réduite est différente dans les deux milieux : S^{2-} en milieu neutre (solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$), HS^- en milieu acide (solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$). La différence de concentration de S_3^- peut dès lors s'expliquer par l'équilibre :



Cet équilibre est fortement déplacé vers HS^- , ce qui indique une dismutation plus forte des polysulfures S_4^{2-} , S_3^{2-} et S_2^{2-} . Comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium et pour les mêmes raisons, le polysulfure S_3^{2-} n'a pas pu être identifié par des techniques spectroscopiques. Nous verrons que sa présence est montrée par les résultats d'électrochimie.

IV.2.2. Résultats de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Des études de résonance paramagnétique électronique ont été réalisées dans notre laboratoire sur les solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide. Le signal RPE observé indique qu'il n'y a qu'une seule espèce radicalaire dans ces solutions. Cette espèce est identifiée comme étant le radical anion S_3^- . Comme pour les

solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$, il est possible, grâce au couplage de la RPE et de la spectrophotométrie UV-visible, de déterminer la concentration de l'espèce radicalaire S_3^- . Ceci est fait par comparaison de la bande d'absorption à 610 nm et du signal RPE dans les solutions diluées [4]. Il est ainsi possible de déterminer la variation de la concentration de S_3^- avec la concentration de la solution. La figure IV.2 montre que la concentration de S_3^- passe aussi par un maximum quand la concentration de la solution augmente [5]. Toutefois, on observe que ce maximum est situé à une concentration plus importante : 0,4 M au lieu de 0,2 M pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. La comparaison des figures III.3 et IV.2 met en évidence l'augmentation de la concentration de S_3^- en milieu acide, ce qui confirme les conclusions de DUBOIS [3].

Ces différents résultats vont nous permettre d'expliquer les différences observées entre les résultats expérimentaux obtenus pour les solutions de tétrasulfure de lithium et pour celles de tétrasulfure d'ammonium.

IV.3. METHODES EXPERIMENTALES

IV.3.1. Réaction de préparation

Les solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide sont préparées in situ par réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène selon la réaction [1-3] :



La concentration des solutions est définie par le rapport molaire x . A 20° C, la concentration analytique (molarité) de la solution est évaluée par le rapport $36/x$. Nous utiliserons cette échelle de concentration dans ce chapitre. Il est possible de préparer des solutions très concentrées (jusqu'à 2M). Contrairement aux solutions de tétrasulfure de lithium, on n'observe pas alors de précipité à basse température.

Comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium, l'équation IV.3 ne rend pas compte de la dismutation du polysulfure S_4^{2-} et nous nous trouvons confronté au même problème que dans le chapitre précédent : nous ne connaissons pas la concentration des différentes espèces en solution car les valeurs des différentes constantes d'équilibre sont inconnues. Nous ferons également abstraction de la dissociation ionique partielle pour simplifier l'écriture du système.

IV.3.2. Préparation des solutions

La préparation des solutions de tétrasulfure d'ammonium suit le même principe que la préparation des solutions de tétrasulfure de lithium. Le soufre (Fluka ; 99,999 %) est pesé à l'air puis transféré dans une cellule. Celle-ci est placée sur une ligne à vide et pompée plusieurs heures jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr. La quantité de sulfure d'hydrogène gazeux (Air liquide ; 99,7 %) nécessaire pour obtenir une composition globale de solution correspondant à $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ est déterminée par volumétrie. Le sulfure d'hydrogène est ensuite condensé sur le soufre à la température de l'azote liquide. La précision de la mesure de pression de sulfure d'hydrogène ($\pm 0,04$ Torr) permet une bonne définition de la composition des solutions. On peut estimer que l'erreur sur la composition des solutions est inférieure à 0,25 % (i.e. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{4\pm 0,01}$). L'ammoniac séché sur potassium est alors ajouté de la même façon que pour les solutions de tétrasulfure de lithium. La suite des opérations est la même pour les deux types de solutions. Les cellules sont conservées plusieurs jours à 0° C pour permettre l'achèvement de la réaction de réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène.

Nous n'avons pas pu suivre la cinétique de réduction du soufre et sa solubilisation. Nous avons cependant remarqué qu'elle est beaucoup plus rapide que pour les polysulfures de lithium tout au moins en ce qui concerne la solubilisation apparente du soufre. D'autre part, on ne note pas la présence de précipité (de polysulfures de degré inférieur à 4) comme cela était le cas dans les solutions de tétrasulfure de lithium très concentrées.

Comme nous le verrons par la suite, la concentration des espèces électroactives est faible et il n'est donc pas utile d'ajouter un électrolyte support. Les ions majoritaires tels S_4^{2-} ou NH_4^+ jouent ce rôle et suppriment les phénomènes de migration.

IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

IV.4.1. Solutions de tétrasulfure d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$

a. Allure générale des voltammogrammes

Comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium, nous observons un potentiel d'équilibre bien défini. Ceci est expliqué par la présence en solution d'espèces oxydées et réduites provenant de la dismutation de S_4^{2-} . Ce potentiel d'équilibre est donc choisi comme

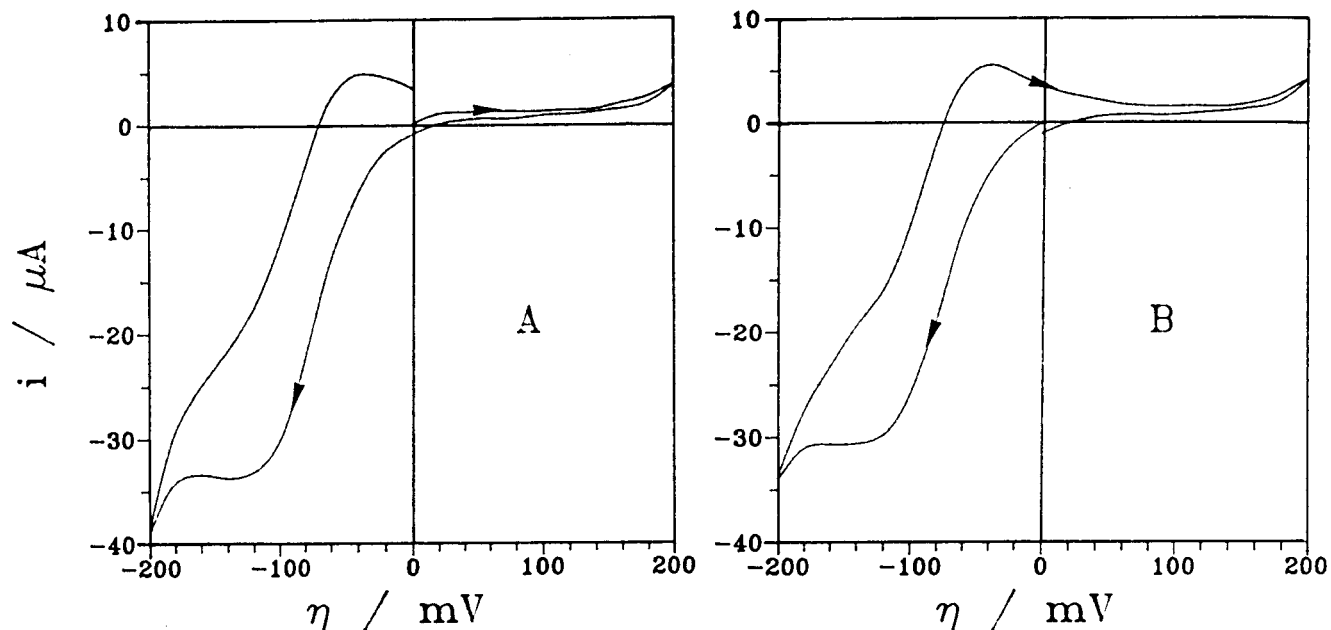


Fig. IV.3.

Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,12 M ; 253 K) . A : direction initiale de balayage anodique. B : direction initiale de balayage cathodique ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

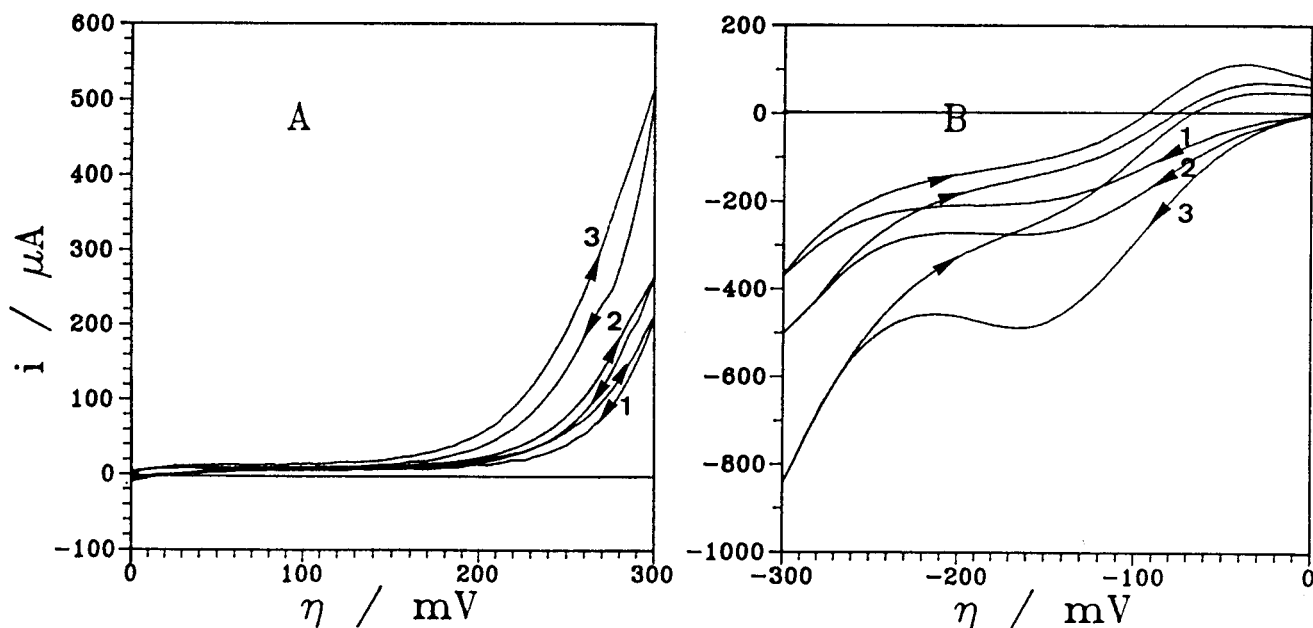


Fig. IV.4.

Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,45 M) à différentes températures. (1) 242,9 K ; (2) 252,7 K ; (3) 262,5 K. A : direction initiale de balayage anodique. B : direction initiale de balayage cathodique. ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

référence comme il est indiqué au chapitre I. Nous ne présenterons ici que les balayages obtenus pour des surtensions comprises entre -400 et +400 mV. Le balayage est en effet limité du côté cathodique par une forte montée de courant. Les résultats obtenus du côté anodique aux surtensions supérieures à 400 mV n'ont pas été interprétés. Nous nous attacherons ici à expliquer le mécanisme de transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre.

Les voltammogrammes caractéristiques des solutions de tétrasulfure d'ammonium sont illustrés par la figure IV.3. Ils sont très différents de ceux observés pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (Figs. III.5 - III.7). On observe tout d'abord sur la figure IV.3 l'influence du sens initial de balayage. Cet effet a également été observé sur les solutions de tétrasulfure de lithium (Chap. III) et montre la présence à l'équilibre des deux espèces électroactives du même couple redox (Chap. II). Toutefois, l'allure générale des voltammogrammes et l'intensité des courants observés suggèrent que les concentrations des espèces électroactives sont assez différentes de ce qui a été obtenu pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ au chapitre précédent. Nous verrons que, malgré ces différences, les observations expérimentales s'expliquent par le même mécanisme.

L'examen des figures IV.3.A et IV.3..B nous renseigne qualitativement sur le mécanisme de transfert de charge. Lorsque la direction initiale du balayage est cathodique (Fig. IV.3B), on observe un pic ou un épaulement. Ce pic ou cet épaulement caractérise la réduction de l'espèce oxydée présente à l'équilibre. En fait, l'observation du pic dépend fortement de la température (Fig. IV.4B), de la vitesse de balayage (Fig. IV.5) ou de la concentration (Fig. IV.7). Dans la plupart des cas, le pic est réduit à un épaulement sur un front de courant. Il est donc assez difficile dans ces conditions de déterminer les caractéristiques du pic cathodique telles que sa position ou son intensité. Nous verrons par la suite comment estimer la concentration de l'espèce oxydée associée à ce pic de réduction.

Lors du balayage retour, on observe un pic anodique qui montre la réversibilité de la réaction électrochimique. Toutefois, ce pic n'est observé que dans des conditions expérimentales particulières : pour des températures inférieures à environ 243 K (Fig. IV.4B) ou des vitesses de balayage supérieures à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig. IV.5). Dans d'autres conditions expérimentales, ce pic n'est pas observé et on observe alors un palier cinétique (Figs. IV.4B et IV.5).

Ceci est explicable qualitativement par la faible stabilité de l'espèce réduite. Lorsque cette espèce est produite par la réaction électrochimique, elle se réarrange assez rapidement pour retrouver sa concentration d'équilibre. Cet effet a été observé au chapitre II lors

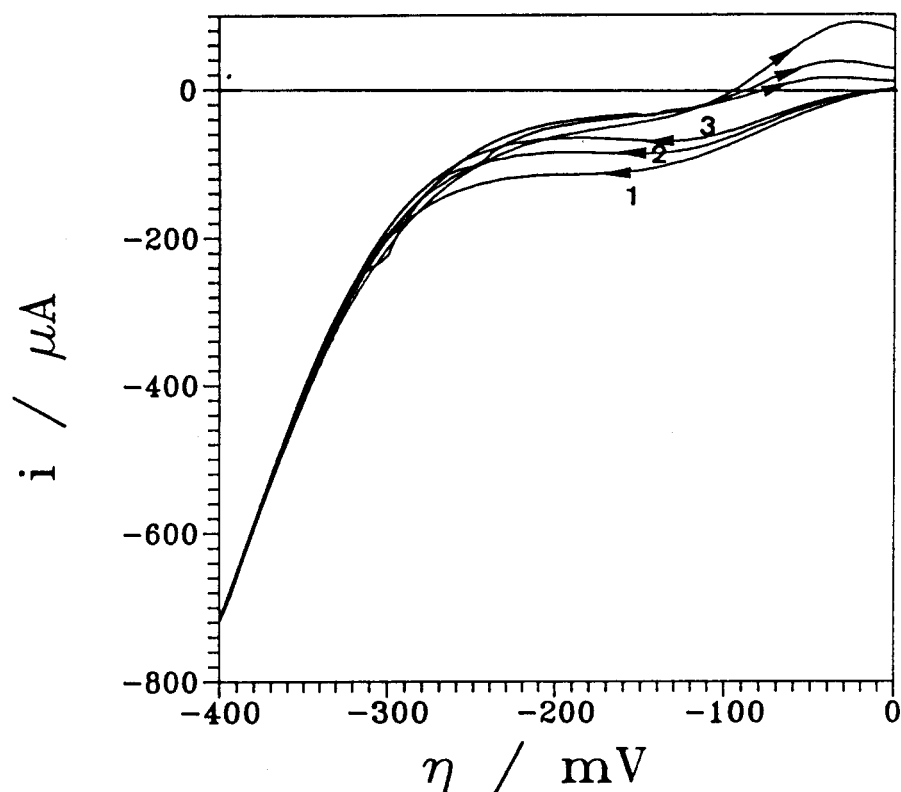


Fig. IV.5.

Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,24 M; 243 K) enregistrés à différentes vitesses de balayage. (1) 500 mV.s^{-1} ; (2) 100 mV.s^{-1} ; (3) 50 mV.s^{-1} . Direction initiale de balayage cathodique. (électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

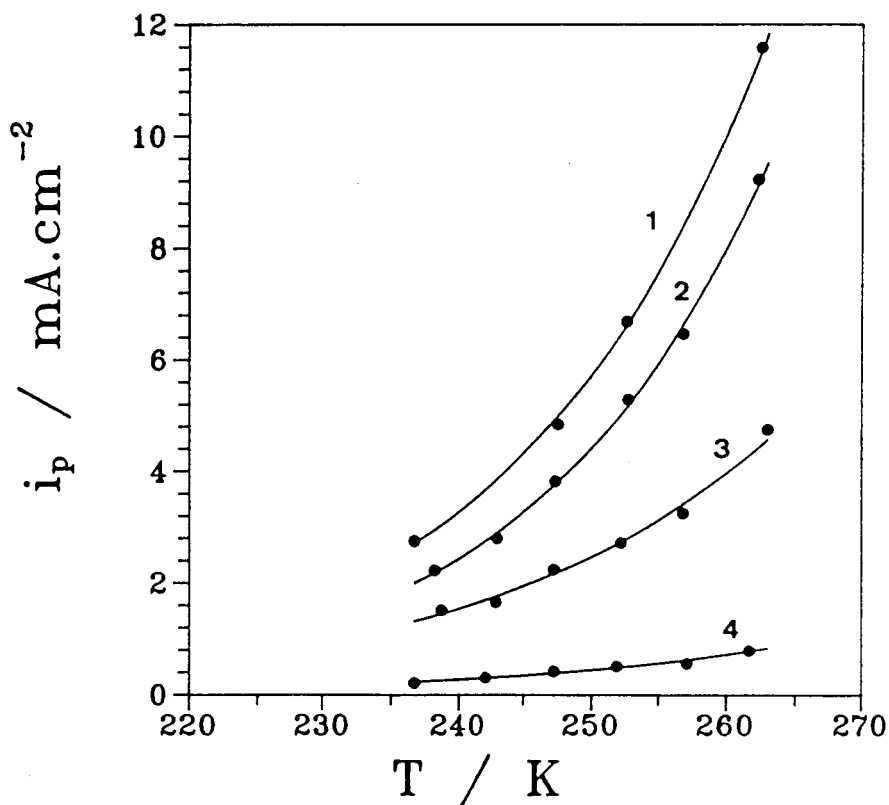
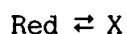


Fig. IV.6.

Représentation de i_{pc} en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations analytiques. (1) 0,454 M; (2) 0,24 M; (3) 0,18 M; (4) 0,036 M.

de l'étude du mécanisme EC (Fig. II.13.B). Cela indique que l'espèce réduite est associée à une réaction chimique en solution.

L'observation de la figure IV.3.A confirme ces conclusions. En effet, lorsqu'on débute le balayage dans le sens anodique, on observe immédiatement le palier cinétique. Ce palier est précédé d'un petit pic lorsque la vitesse de balayage est élevée. L'intensité du palier est indépendante de la vitesse du balayage v lorsque v est inférieure à 100 mV.s^{-1} . L'observation de ce plateau est directement liée aux observations précédentes. Elle est également en accord avec les voltammogrammes calculés pour un mécanisme EC présentés au chapitre II (Fig II.13.A). On peut donc conclure de ces observations que la réaction de transfert de charge est couplée à une réaction chimique en phase homogène. L'oxydation de l'espèce est limitée cinétiquement par cette réaction. Ceci est exprimé par le modèle suivant :



L'observation du palier anodique suggère en outre que la concentration de l'espèce réduite en solution est faible car on fait rapidement appel à l'équilibre chimique pour produire cette espèce.

b. Modifications des voltammogrammes avec les paramètres expérimentaux : T, C, v

b.1. *Séparation de pic*

Lorsque la direction initiale de balayage est cathodique, il est possible de déterminer la séparation de potentiel entre le pic aller et le pic retour. Elle est comprise entre -90 et -150 mV et dépend légèrement de la vitesse de balayage, de la température et de la concentration. Il est certain que la présence du front de courant derrière le pic de réduction a pour effet de déplacer ce pic vers des potentiels plus négatifs. L'écart réel entre les potentiels de pic est donc plus faible que celui mesuré sur les voltammogrammes. Pour cette raison, il sera difficile de tirer des informations de cette valeur.

b.2. *Variation du courant avec la température*

La figure IV.4 montre que l'intensité du palier cinétique et le courant de pic cathodique augmentent avec la température. Le courant de pic croît assez fortement avec la température comme le montre la figure IV.6. On met en évidence pour ce pic une croissance exponentielle en $1/T$ dont le coefficient de température (i.e. la pente

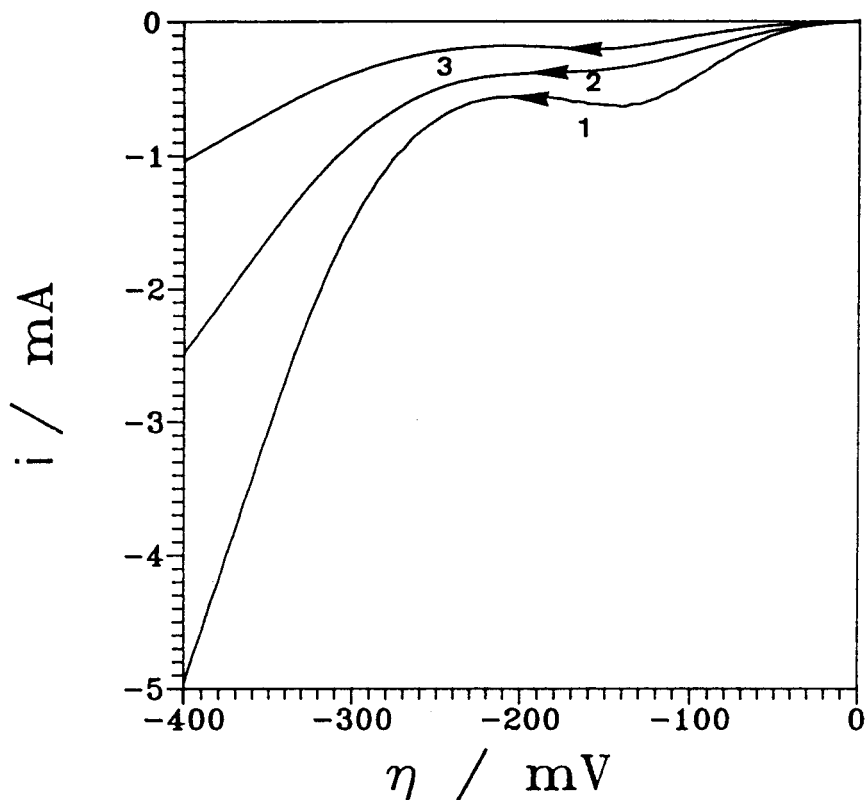


Fig. IV.7.

Voltammogrammes de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ à différentes concentrations (263 K). (1) 0,51 M ; (2) 0,36 M² ; (3) 0,18 M. Direction initiale de balayage cathodique ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

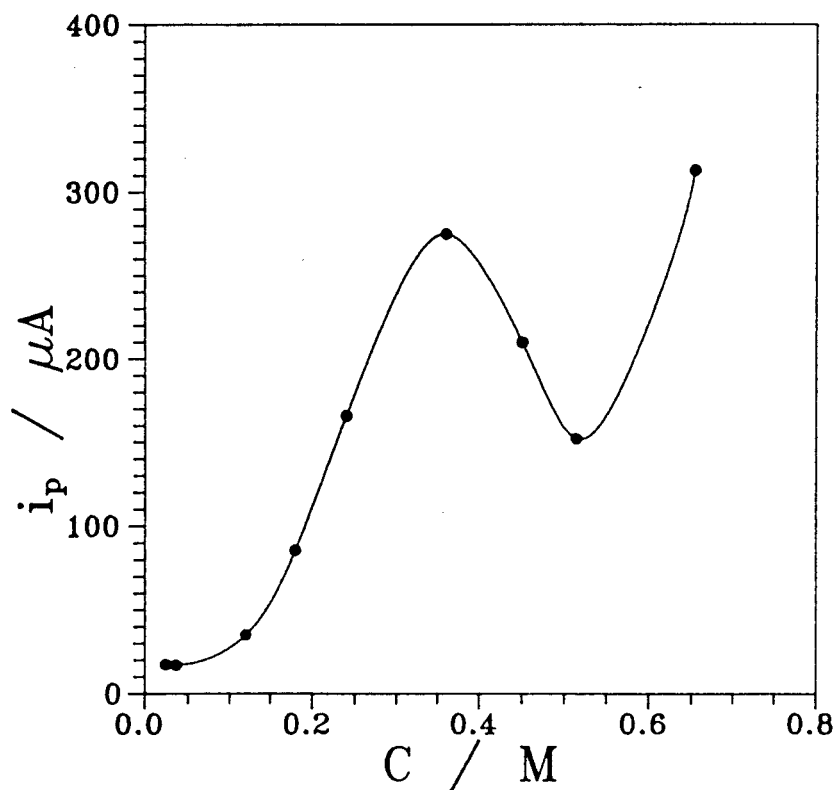


Fig. IV.8.

Représentation de la variation du courant de pic cathodique avec la concentration de la solution ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 253 K).

de la représentation $\ln(i_p) = f(1/T)$ est égal à $28 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le palier cinétique varie de la même façon avec la température ; son coefficient de température est égal à $33 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La variation du pic cathodique avec la température nous amène à conclure que la concentration de l'espèce oxydée dépend fortement de la température. Il est plus difficile de conclure en ce qui concerne le palier cinétique. En effet, nous avons vu précédemment (Chap. I) que l'intensité de ce palier dépend de plusieurs paramètres (dont les paramètres de l'équation chimique (eq. I.34)). Or, les observations relatives au pic retour lors des balayages cathodiques indiquent que les paramètres cinétiques de la réaction chimique varient avec la température. On ne peut donc pas tirer de conclusion quant à la variation de la concentration de l'espèce réduite avec la température. Nous verrons que ceci peut être déduit des mesures d'impédance électrochimique (IV.7).

b.3. *Variation du courant avec la concentration de la solution*

La figure IV.7 montre la variation de la partie cathodique des voltammogrammes avec la concentration. On observe sur cette figure que la variation du courant de pic cathodique avec la concentration de la solution n'est pas monotone. En effet, la figure IV.8 montre clairement que le courant de pic cathodique passe par un maximum quand la concentration analytique augmente. Ce maximum est obtenu pour une concentration analytique proche de 0,4 M. Ce résultat a déjà été observé pour les solutions de tétrasulfure de lithium (Chap. III). Il a également été obtenu par les mesures de RPE qui confirment sa position (Fig. IV.2). Ces observations nous permettront d'identifier la nature de l'espèce oxydée. L'intensité du palier anodique dépend également de la concentration mais de façon normale : le courant de palier croît avec la concentration analytique.

b.4. *Variation du courant avec la vitesse de balayage*

Comme le montre la figure IV.5, les voltammogrammes dépendent de la vitesse de balayage. L'observation du palier cinétique et l'influence de la vitesse de balayage sur l'observation du pic retour lors des balayages cathodiques sont la preuve de l'influence cinétique d'une réaction chimique en phase homogène.

Il est également possible de caractériser le comportement électrochimique des solutions en traçant la grandeur $i_{pc} / v^{1/2}$ en fonction de v [7]. En effet, nous avons vu au chapitre I que, pour un système redox réversible, le terme $i_{pc} / v^{1/2}$ est indépendant de la vitesse de balayage. Or, la figure IV.9 montre que ce n'est pas le cas

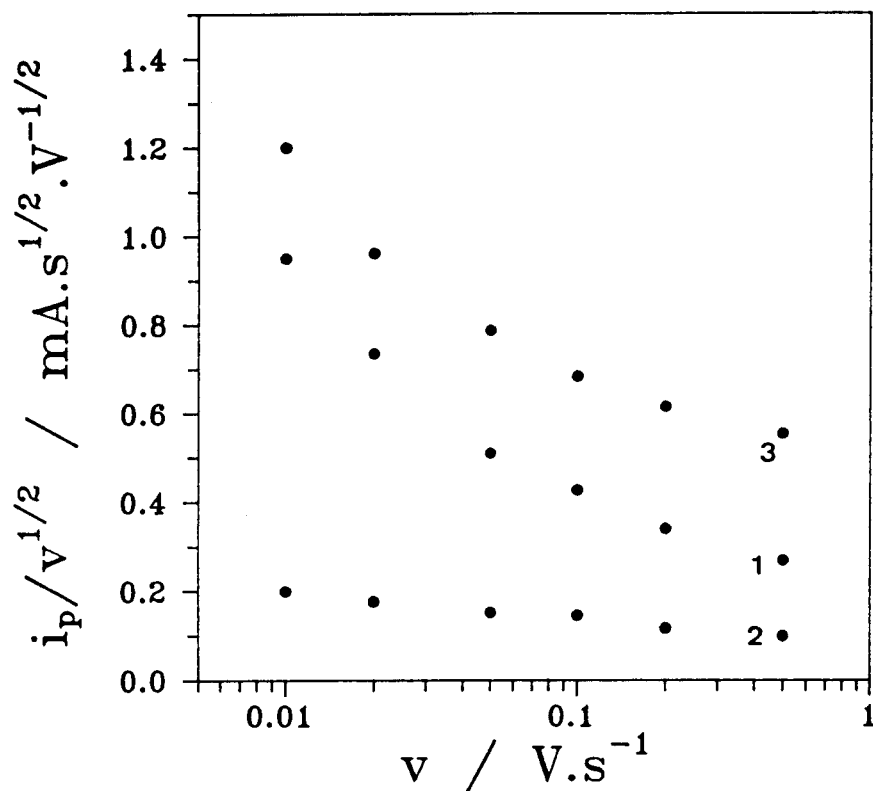


Fig. IV.9.

Représentation des variations de $i_{pc} / v^{1/2}$ avec v pour différentes concentrations. (1) 0,51 M ; (2) 0,18 M ; (3) 0,36 M. (253 K).

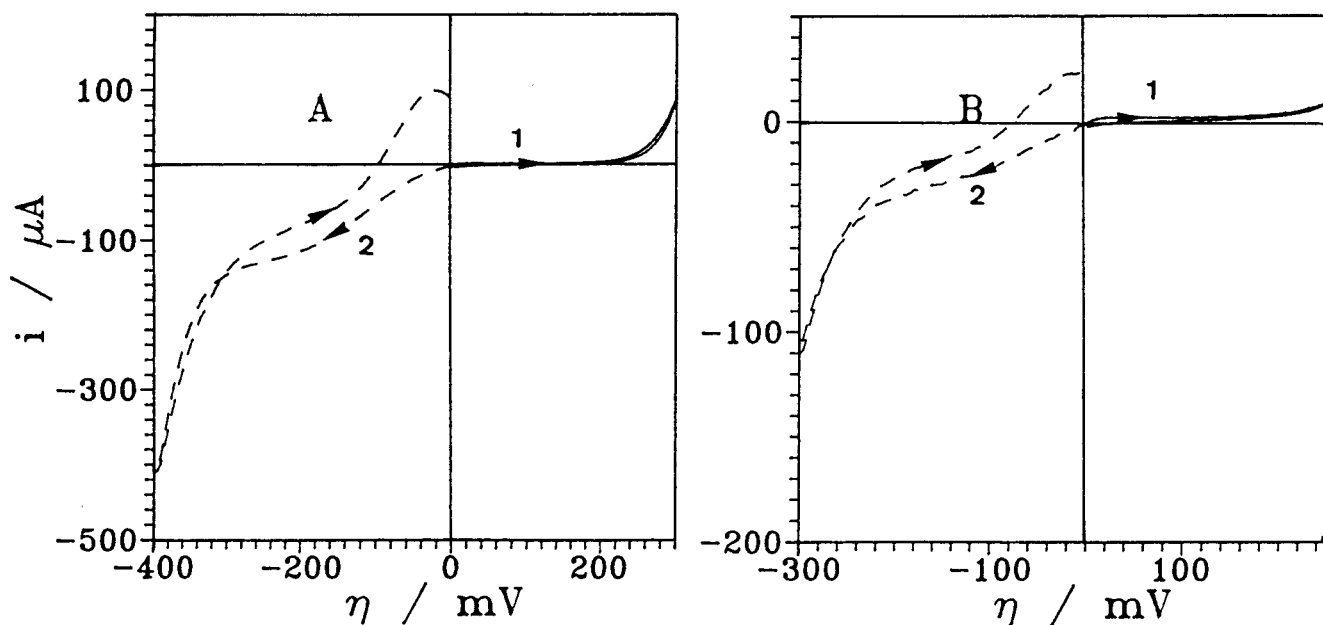


Fig. IV.10.

Voltammogrammes de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (0,36 M, 238 K) .
 A : $n = 4,5$; B : $n = 3,5$. (1) direction initiale de balayage anodique. (2) direction initiale de balayage cathodique.
 (500 mV.s^{-1} , électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

ici. Ceci traduit l'influence des réactions chimiques en solution mais aussi l'influence de la cinétique de transfert de charge comme nous le verrons par la suite (IV.9).

IV.4.2. Solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ avec $n \neq 4$

Nous présentons brièvement ici les résultats obtenus pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{3.5}\text{-NH}_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{4.5}\text{-NH}_3$. L'intérêt de l'étude de ces solutions est de montrer la modification des voltammogrammes, notamment l'intensité et la position des pics, pour une légère variation de composition de la solution. Les résultats permettent de mieux comprendre le mécanisme de transfert de charge et montrent la continuité des phénomènes observés pour les différentes solutions de polysulfures d'ammonium. La figure IV.10 montre les voltammogrammes obtenus pour des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{3.5}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{4.5}$. L'allure générale des voltammogrammes est la même que pour les solutions de tétrasulfure d'ammonium. On remarque toutefois que, pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{4.5}\text{-NH}_3$, l'épaule de réduction est plus importante que pour les solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{3.5}\text{-NH}_3$. Ceci suggère que la concentration de l'espèce oxydée est favorisée pour des solutions de composition $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ telles que n est supérieur à 4. Dans les deux cas, un palier cinétique de faible intensité est observé. Son intensité est d'autant plus faible que n est grand, ce qui nous amène à conclure que la concentration de l'espèce réduite décroît quand n augmente. Les différents paramètres des voltammogrammes varient avec la température comme cela a été observé dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium.

IV.5. RESULTATS DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

IV.5.1. Mesures au potentiel d'équilibre

a. Solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées pour deux matériaux d'électrode : l'or et le platine. Contrairement au cas des solutions de tétrasulfure de lithium, les résultats observés en milieu acide dépendent de la nature de l'électrode. L'allure générale des diagrammes d'impédance est toutefois la même pour les deux natures d'électrode comme le montrent les figures IV.11 et IV.12. Ces diagrammes dépendent de la concentration et de la température. Ils sont très différents de ceux obtenus pour les solutions de tétrasulfure de lithium (Fig. III.14). L'allure des diagrammes dans le cas présent est typique d'un mécanisme EC ou CE comme nous l'avons vu au chapitre I. Ceci confirme les conclusions des expériences de voltampérométrie cyclique (eq. IV.4).

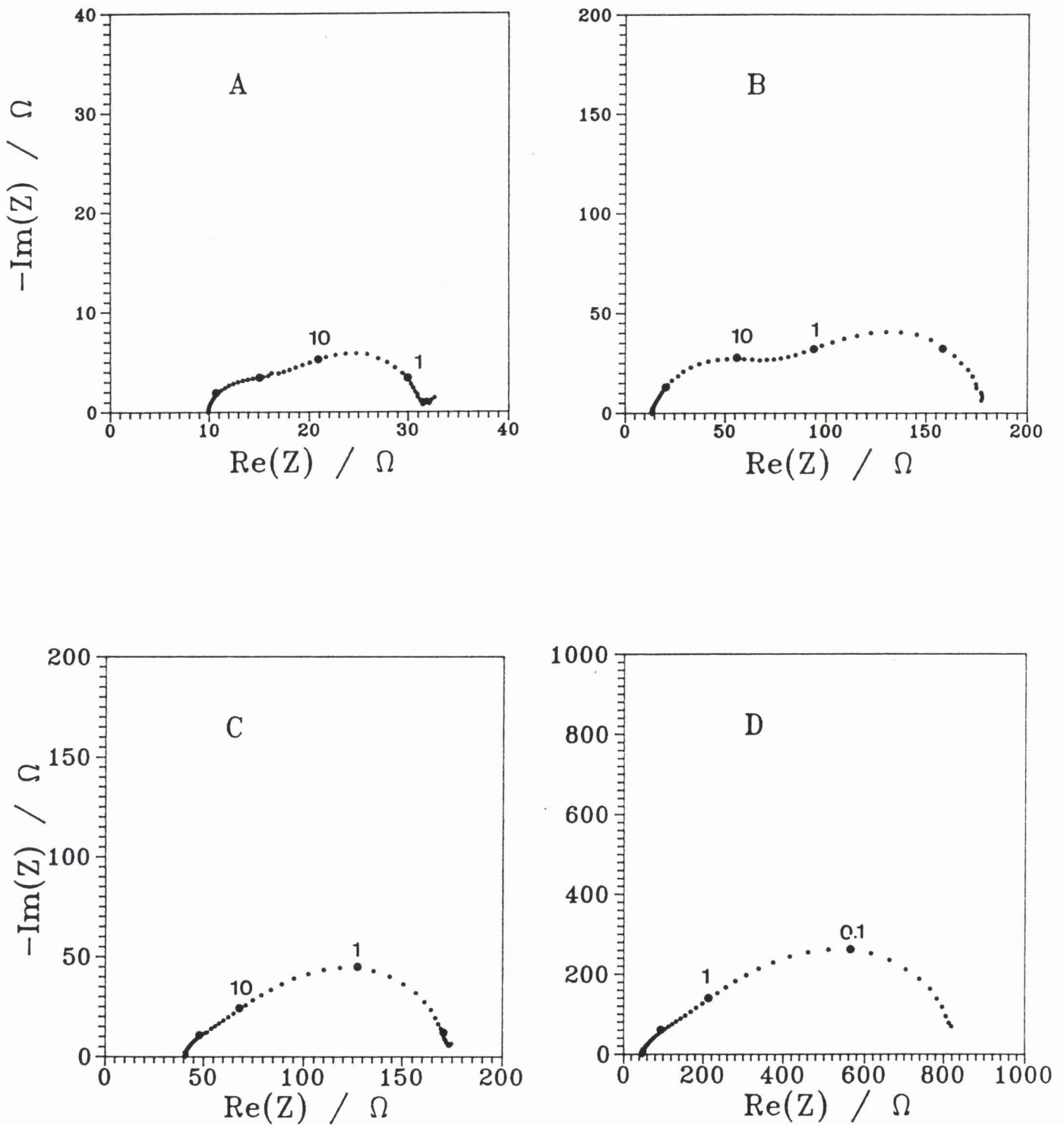


Fig. IV.11.

Représentation de Nyquist de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ à différentes températures et concentrations sur électrode de platine. (A) 0,51 M ; 263 K. (B) 0,51 M ; 238 K. (C) 0,128 M ; 263 K. (D) 0,128 M ; 263 K. (Surface de l'électrode : $3,53 \text{ cm}^2$).

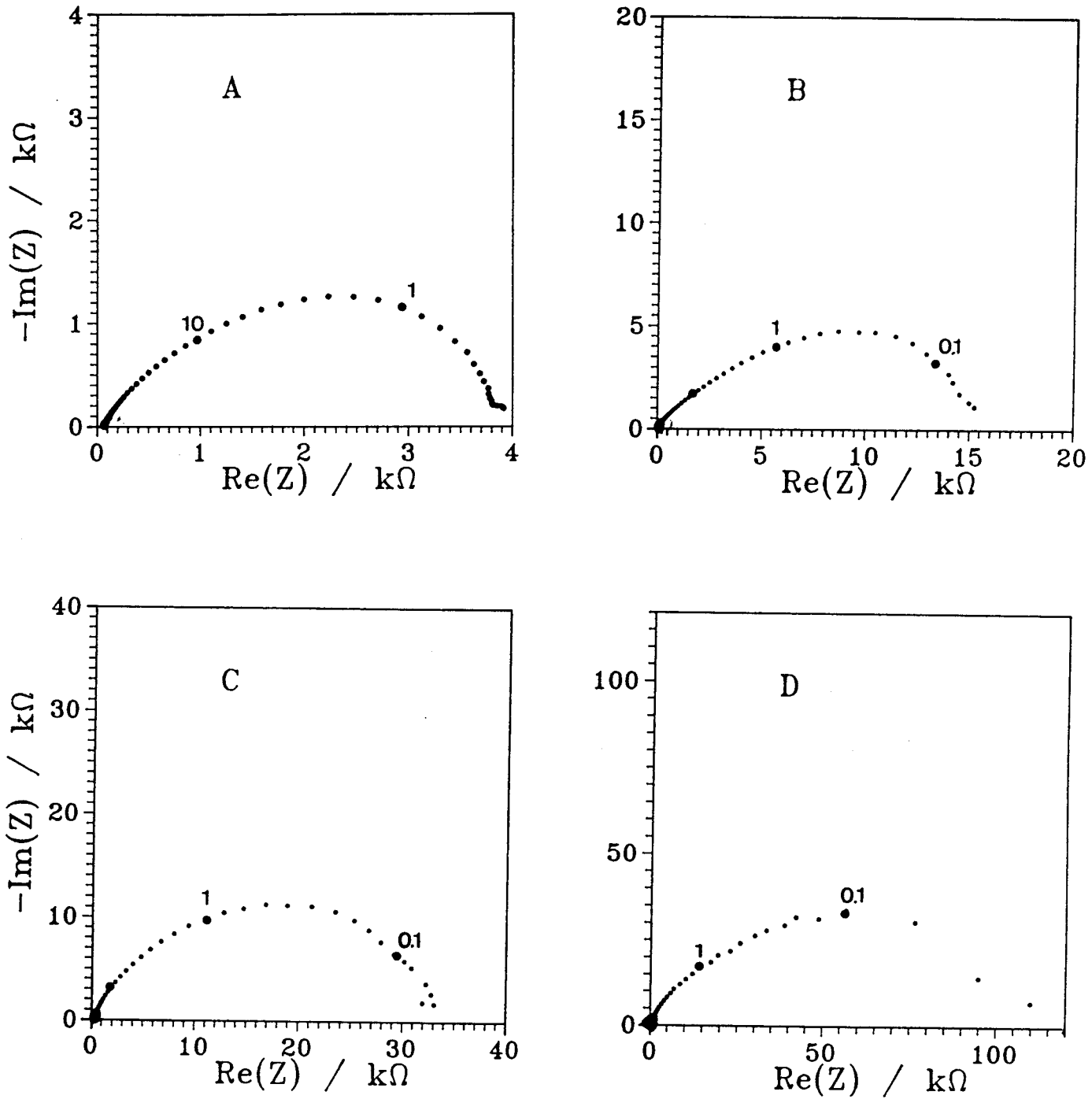


Fig. IV.12.

Représentation de Nyquist de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ à différentes températures et concentrations sur électrode d'or. (A) 0,51 M ; 257 K ; (B) 0,51 M ; 237 K ; (C) 0,072 M ; 257 K ; (D) 0,072 M ; 237 K. (Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$).

L'influence de la nature de l'électrode est surtout observée dans la partie haute fréquence du diagramme d'impédance. Sur les électrodes d'or (Fig. IV.12), le profil EC est toujours observé. Le cercle de transfert de charge a une amplitude relativement faible et est en partie confondu avec le profil CE dont le maximum est situé à basse fréquence. Au contraire, sur les électrodes de platine (Fig. IV.11), le cercle de transfert de charge est beaucoup plus important. Son amplitude est environ dix fois plus importante que sur électrode d'or. Son intensité relative croît lorsque la concentration augmente ou lorsque la température décroît. Pour des solutions très concentrées (2M), le profil CE est totalement masqué par le cercle situé à haute fréquence. L'influence de la nature de l'électrode est également observée sur les voltammogrammes (Fig. IV.22). Ces phénomènes sont interprétés qualitativement par une différence dans la constante de vitesse standard du transfert électronique pour les deux natures d'électrode. Le transfert de charge est environ dix fois plus lent sur électrode de platine. Il faut noter que ce phénomène n'a pas été observé pour les solutions de tétrasulfure en milieu neutre. Il pourrait donc être lié à la présence de l'ion ammonium en solution. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre (IV.8).

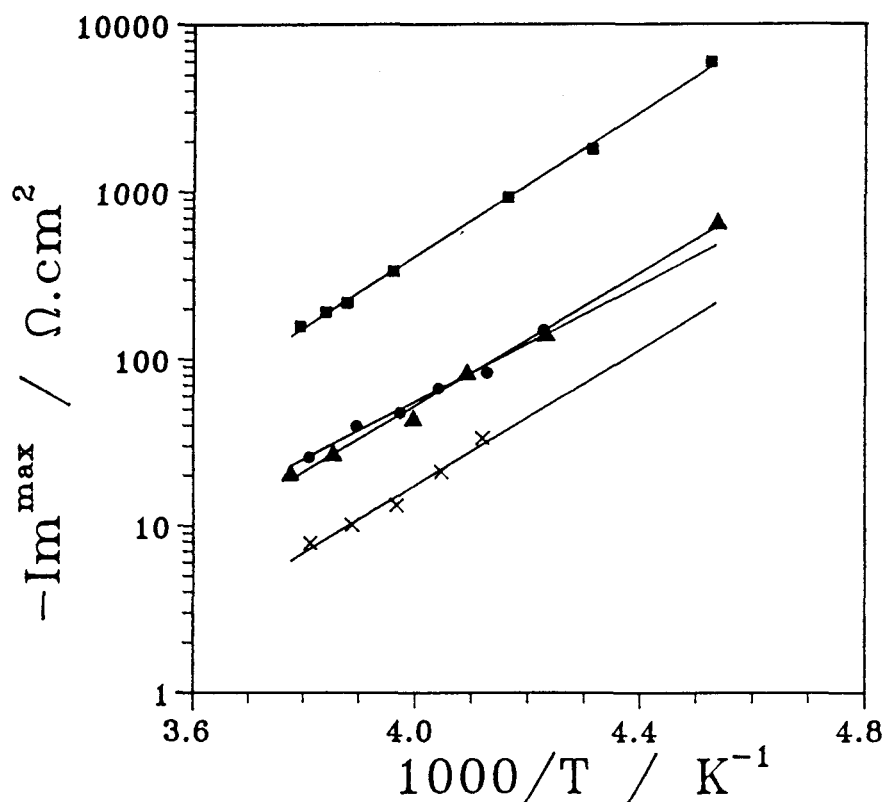


Fig. IV.13.

Tracé de Im^{Max} pour la partie basse fréquence en fonction de $1/T$ pour des électrodes d'or et de platine et différentes concentrations de solution. (●) 0,52 M ; Au (▲) 0,51 M ; Pt (×) 0,65 M ; Au (■) 0,128 M, Pt.

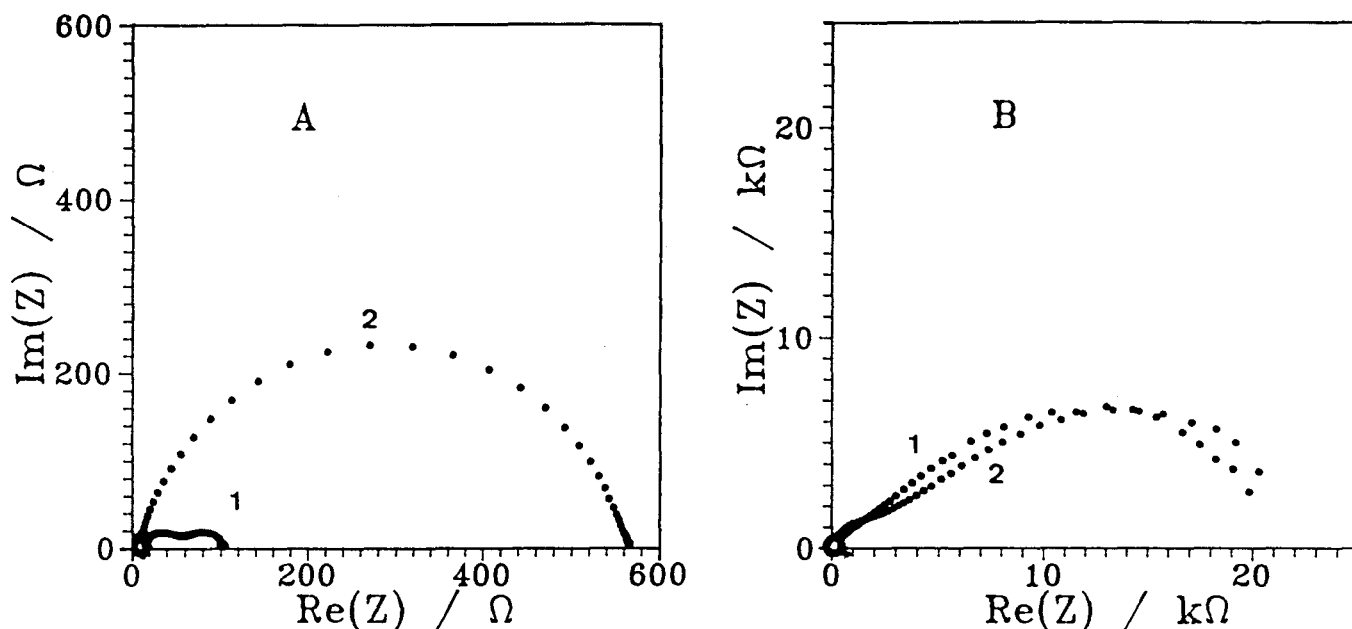


Fig. IV.14.

Représentation de Nyquist de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ à 238 K.
 (A) 0,72 M ; Pt ; (1) $n = 3$; (2) $n = 5$.
 (Surface de l'électrode : $3,53 \text{ cm}^2$). (B) 0,36 M ; Au ; (1) $n = 3,5$;
 (2) $n = 4,5$ (Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$).

IV.5.2. Mesures à potentiel imposé

L'influence du potentiel sur les diagrammes d'impédance a également été étudiée pour les deux natures d'électrode. Les effets observés sont identiques pour les électrodes d'or et de platine. La figure IV.15 illustre l'influence du potentiel sur le diagramme d'impédance d'une solution de tétrasulfure d'ammonium sur électrode d'or. Au potentiel d'équilibre, le cercle de transfert de charge est en grande partie masqué par le départ du profil EC ; il apparaît plus distinctement lorsque la surtension croît dans le sens des potentiels cathodiques. On observe également un effet de la surtension sur le profil EC. Il est caractérisé par un déplacement en fréquence sur la pseudo-droite de Warburg. La résistance de transfert de charge R_{CT} et le paramètre de diffusion σ' sont tracés en fonction de la surtension sur la figure IV.16. Nous rappelons que σ' est la pente de la représentation $-\text{Im}(Z) = f(\omega^{-1/2})$ (voir eqs. I.87-I.88). La figure IV.16 montre que, conformément à la théorie (voir I.4.3), les courbes $R_{CT} = f(\eta)$ et $\sigma' = f(\eta)$ passent par un minimum. La différence entre les deux minima est assez importante : de l'ordre de 20 mV. Cela suggère, comme nous le verrons au paragraphe IV.8, que la valeur de α est significativement différente de 0,5 [6]. On peut également déduire de la dissymétrie de ces courbes que la réaction électrochimique est couplée à une réaction chimique en solution [3].

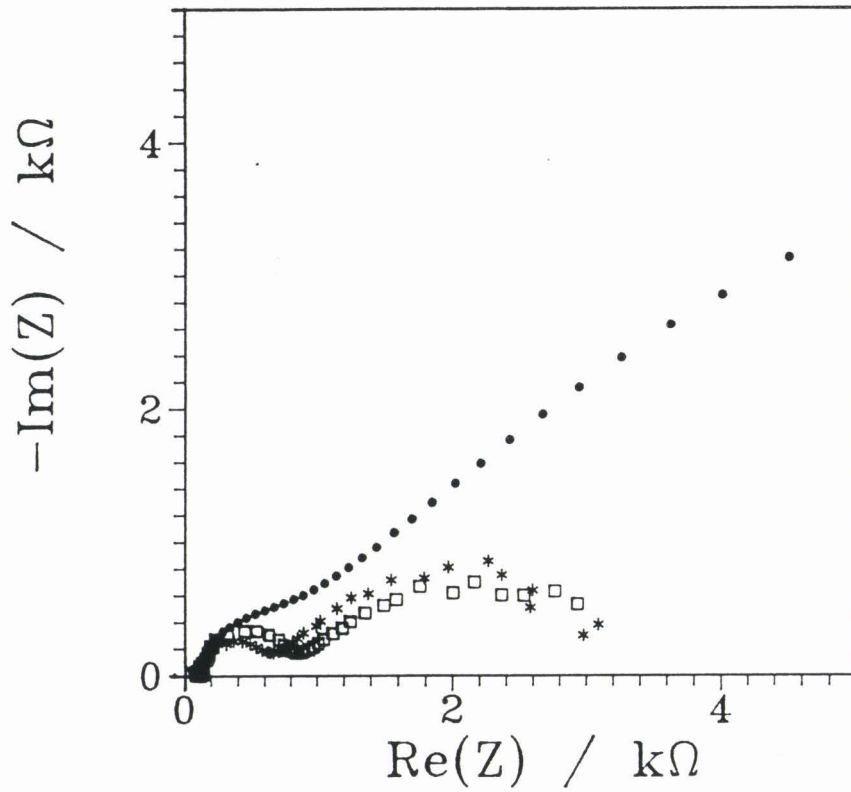


Fig. IV.15.

Influence de la surtension sur les diagrammes d'impédance d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 242 K) . (●) 0 mV ; (*) - 50 mV ; (□) - 80 mV. (Electrode d'or de 0,0314 cm²).

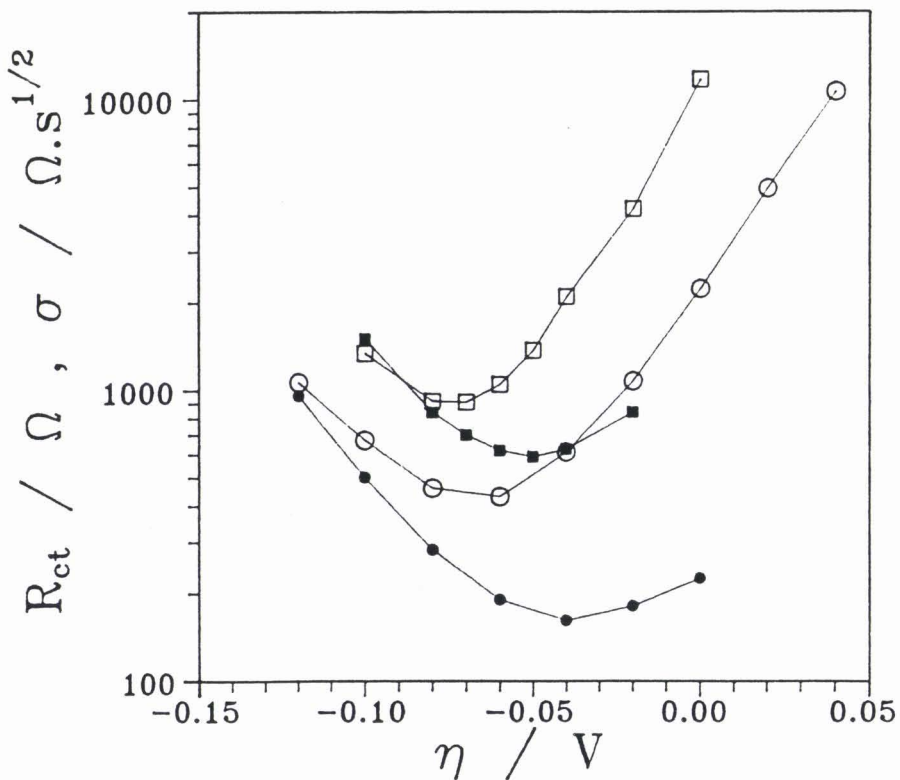


Fig. IV.16.

Tracé de R_{CT} (●, ■) et de σ' (○, □) en fonction de la surtension pour des solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ à différentes concentrations et températures. (○, ●) 0,24 M ; 238 K. (□, ■) 0,65 M ; 247 K.

Pour des électrodes d'or ou de platine, l'amplitude des diagrammes d'impédance dépend fortement de la température. Les maxima à haute et à basse fréquence qui dépendent respectivement de la résistance de transfert de charge et des paramètres de diffusion croissent exponentiellement avec l'inverse de la température (Fig. IV.13). Les coefficients de température sont les mêmes pour les deux natures d'électrode. On obtient un coefficient de température de $34 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le maximum à basse fréquence et un coefficient de température de $46 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le cercle de transfert de charge. Ces valeurs sont dues en partie à la variation des concentrations avec la température. D'autres influences peuvent intervenir comme nous le verrons plus loin (IV.8, IV.9).

Comme le montrent les figures IV.11 et IV.12, l'amplitude des diagrammes d'impédance diminue quand la concentration de la solution augmente. Mais l'impédance mesurée ne permet pas de dissocier facilement la contribution des différentes espèces électroactives. Toutefois, nous verrons plus loin qu'il est possible dans notre cas d'extraire des informations sur la concentration des espèces (IV.7).

b. Solutions $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_n\text{-NH}_3$ avec $n \neq 4$

Nous avons également obtenu des diagrammes d'impédance pour différentes compositions de solutions proches de 4 ($n = 3 ; 3,5 ; 4,5$ ou 5). Les résultats sont illustrés par la figure IV.14. Ils ont été obtenus pour les deux natures d'électrode (or et platine). Les résultats obtenus pour la solution de tétrasulfure d'ammonium sont confirmés. Sur électrode d'or, le profil EC est observé, le cercle de transfert de charge est masqué par le profil EC lorsque n est supérieur à 4 (Fig. IV.14B). L'ordre de grandeur de l'amplitude du diagramme est semblable à ce qui a été trouvé pour les solutions $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_4\text{-NH}_3$ à la même concentration. Sur électrode de platine, on observe un cercle de transfert de charge important lorsque n est inférieur à 4 (Fig. IV.14A). Par contre, lorsque n est de l'ordre de 5 ou supérieur à 5, on observe un profil semi-circulaire. Dans ce cas, il est impossible d'identifier la composante prédominante (cercle de transfert ou profil EC) car la capacité de double couche modifie fortement la partie haute fréquence du diagramme. Pour les solutions de polysulfures d'ammonium, il est impossible de supprimer la contribution de la capacité de double couche comme cela a été proposé pour les solutions de tétrasulfure de lithium (voir III.9). En effet, dans le cas présent la condition principale ($\text{Im}(Y_F) = \text{cte}$) n'est pas vérifiée. Lorsque n est supérieur à 5, l'étude de l'impédance électrochimique ne pourra pas apporter de renseignements sûrs si elle n'est pas couplée à une autre technique. Nous retrouvons ce problème au chapitre VI.

IV.6. REACTION DE TRANSFERT DE CHARGE

Nous avons établi dans le paragraphe IV.4 que les résultats de voltampérométrie cyclique montrent la présence en solution des deux espèces électroactives du même couple redox. Ceci résulte des différences observées selon le sens initial du balayage (Chap. II).

Dans le chapitre III, nous avons démontré que les résultats obtenus par les deux techniques utilisées étaient expliqués par une réaction de transfert de charge à un seul électron entre les espèces S_3^- et S_3^{2-} . Or la similitude entre les deux types de solution est grande. En effet, les résultats de spectroscopie ont montré, grâce à l'observation du radical S_3^- , que le polysulfure S_4^{2-} est dismuté dans les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium. On en déduit donc que des espèces semblables sont présentes dans ces solutions. On peut ainsi supposer que les mêmes espèces électroactives sont présentes puisqu'elles proviennent directement de la dismutation de S_4^{2-} comme le suggère l'équation IV.1. De nombreuses observations expérimentales viennent confirmer cette hypothèse. Tout d'abord, nous avons vu au paragraphe (IV.2) que l'équilibre entre S^{2-} et HS^- (eq. IV.2) est fortement déplacé vers HS^- . Ceci devrait induire une dismutation plus forte de S_3^{2-} en milieu acide. Cela est vérifié expérimentalement par l'observation du palier cinétique anodique. De plus, nous avons observé que l'espèce réduite est peu stable en solution comme le montrent les effets cinétiques observés sur le pic de réoxydation. Ceci confirme l'hypothèse d'une espèce réduite présente en faible concentration.

Les observations faites pour l'espèce oxydée suggèrent également la similitude de mécanisme entre les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium. En effet, nous avons observé que le pic de réduction augmente avec la température et passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente, ce qui a été également observé pour le radical S_3^- dans les solutions de tétrasulfure de lithium. Ces variations caractéristiques nous amènent à suggérer le mécanisme électrochimique suivant :



Il faut ajouter que les résultats des mesures de RPE montrent que S_3^- est le seul radical dans les solutions de polysulfures dans l'ammoniac liquide. Il présente en outre les mêmes variations avec la concentration que celles observées pour le pic cathodique. D'autre part, les voltammogrammes expérimentaux obtenus pour les solutions $(NH_4)_2 S_n$ avec n légèrement différent de 4 (Fig. IV.17) confirment l'hypothèse faite sur la réaction électrochimique. En effet, lorsque n est inférieur à 4, on observe une décroissance du pic cathodique ce

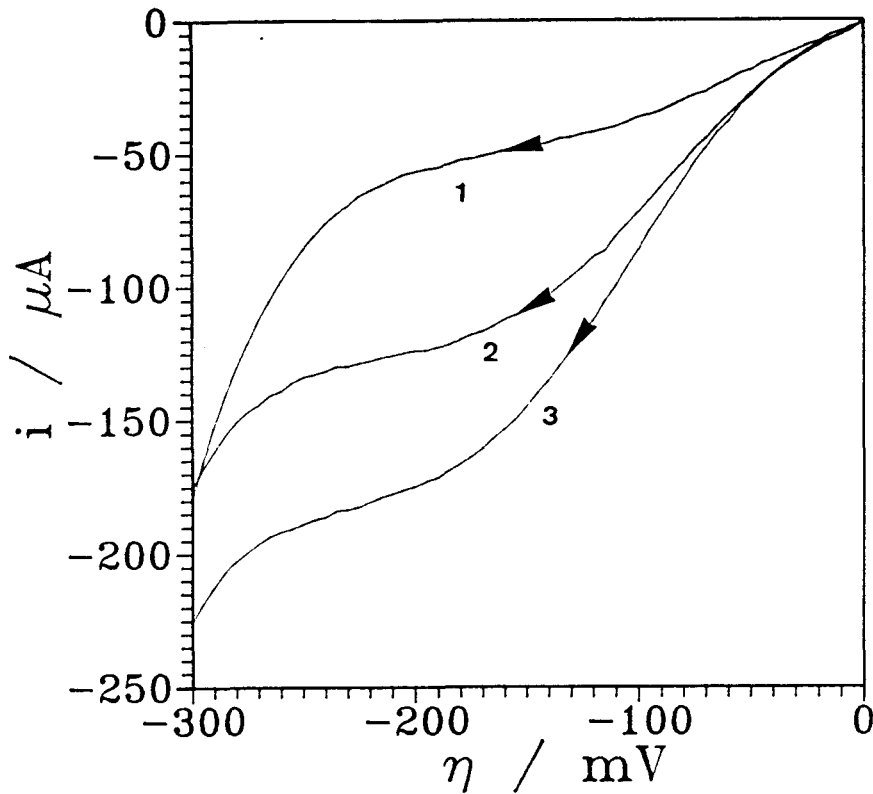
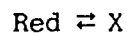
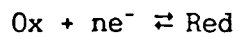


Fig. IV.17.

Voltammogrammes de solutions $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 243 K).
 (1) $n = 3,5$; (2) $n = 4$; (3) $n = 4,5$. Direction initiale de balayage cathodique. ($500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

qui est attendu d'après les résultats de spectroscopie [3].

Nous allons donc exploiter les résultats expérimentaux suivant le modèle donné par l'équation IV.4 :



où la réaction électrochimique est donnée par l'équation IV.5. Dans un premier temps, la réaction chimique sera supposée du premier ordre. Nous aborderons finalement la question des équations chimiques à considérer ainsi que l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre.

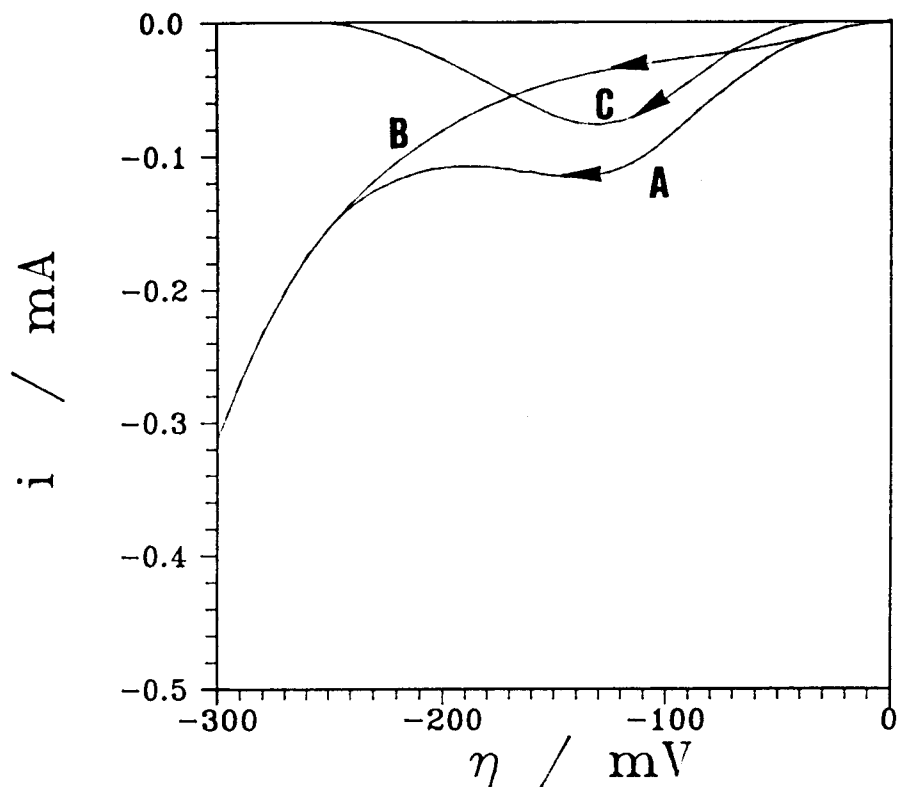


Fig. IV.18.

Différence entre le courant expérimental et la "ligne de base" pour une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ (0,18 M ; 252 K ; $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). (A) Courant expérimental. (B) "ligne de base". (C) Différence entre (A) et (B).

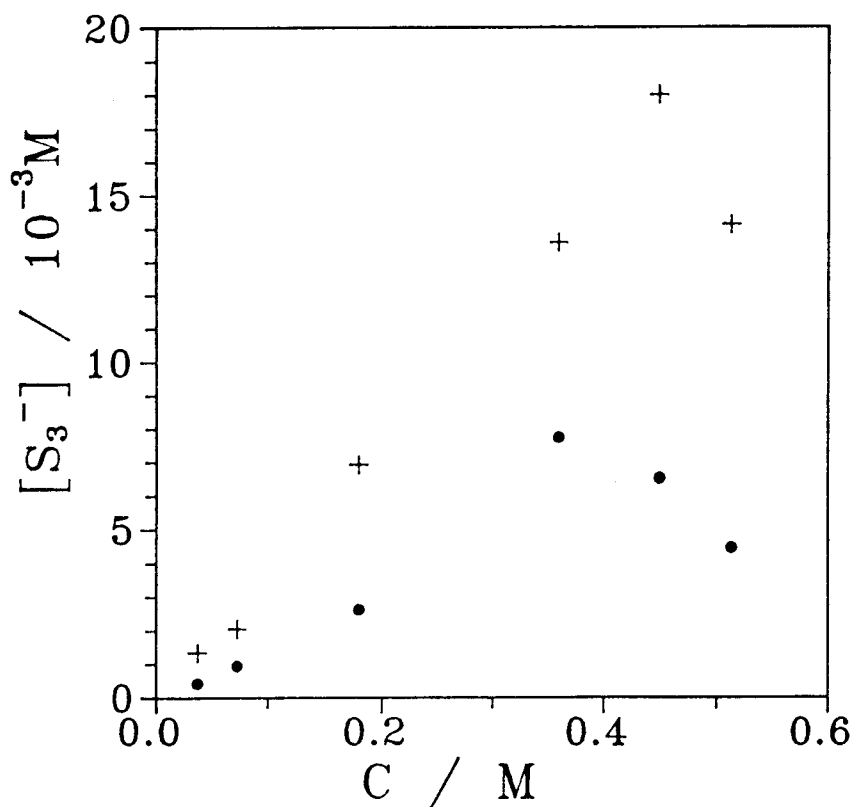


Fig. IV.19.

Tracé de $[\text{S}_3^-]$ en fonction de la concentration analytique (253 K). (+) concentration calculée à partir du courant convolué ; (•) concentration calculée après correction de la "ligne de base".

IV.7. CALCUL DE LA CONCENTRATION DES ESPECES ELECTROACTIVES

IV.7.1. Concentration de l'espèce oxydée : S_3^-

a. Calcul

Le calcul de la concentration des espèces électroactives est moins direct que pour les solutions de tétrasulfure de lithium. En effet, pour ces solutions, les voltammogrammes obtenus ont une allure classique et la technique de convolution donne de bons résultats. Dans le cas présent, le simple examen des voltammogrammes indique que la technique de convolution ne peut être appliquée rigoureusement. Le front de courant observé du côté cathodique empêche la visualisation du palier sur les courbes $I = f(\eta)$: on observe seulement un point d'inflexion. On peut cependant utiliser ce point d'inflexion pour évaluer le courant limite et calculer la concentration de S_3^- par la formule classique (eq. I.37)

$$|I_1| = nFA C_i^* D_i^{1/2} \quad (IV.6)$$

Dans ce calcul et dans ceux qui suivront, nous ferons la même hypothèse sur les coefficients de diffusion que celle présentée dans le chapitre précédent ($D_{Ox} = D_{Red} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure IV.19. Les concentrations obtenues sont très supérieures à celles observées pour la solution de tétrasulfure de lithium. Il est certain que l'incertitude sur l'estimation du courant limite influe sur la détermination de la concentration de S_3^- .

Nous avons donc cherché à vérifier les valeurs obtenues par une autre méthode de calcul. Nous avons vu sur les voltammogrammes expérimentaux que le pic de réduction est en grande partie masqué par une importante montée de courant (Figs. IV.3 - IV.4). Nous avons donc soustrait la contribution de ce front de courant pour déterminer l'intensité du pic de réduction. Pour cela, il faut déterminer la meilleure courbe possible qui reproduise la "ligne de base" (i.e. la montée de courant). Cela a été fait grâce à une fonction spline cubique. Le problème est de choisir les intervalles sur lesquels la fonction spline cubique va être ajustée à la "ligne de base". Les meilleurs résultats ont été obtenus en prenant un intervalle de faible amplitude au début du balayage (de 0 à 30 mV) et un intervalle important sur la montée de courant. Il s'agit de choisir les intervalles de calcul de façon à ce qu'ils ne contiennent pas la contribution du pic de réduction. On effectue ensuite la soustraction de cette "ligne de base" pour obtenir un pic de courant comme le montre la figure IV.18. La concentration de S_3^- est alors calculée à partir du courant de pic suivant la formule donnant la valeur du courant de pic pour un transfert de charge réversible (eq. I.19) :

$$i_p = 0,4463 nFA C_i^* \left(\frac{nF v D_i}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.7})$$

On obtient ainsi une autre estimation de la concentration du radical S_3^- (Fig. IV.19). Les valeurs ainsi obtenues sont inférieures d'un facteur 2 environ à celles déduites de l'estimation du palier du courant de convolution.

b. Variation avec la concentration et la température

La figure IV.19 illustre la variation de la concentration de S_3^- avec la concentration analytique. On observe sur cette figure que la concentration de l'espèce oxydée passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente. Cela avait déjà été observé pour le pic cathodique (Fig. IV.8). Le maximum de la courbe est obtenu pour une concentration de l'ordre de 0,4 M. Cette position du maximum a également été obtenue en RPE (Fig. IV.2).

Comme pour la solution de tétrasulfure de lithium, l'existence du maximum est expliquée par la compétition entre les forces de répulsion coulombiennes et les forces magnétiques d'appariement de spin entre les radicaux S_3^- . La comparaison de la figure IV.19 et de la figure III.24 montre que la concentration du radical est plus importante en milieu acide. On arrive à la même conclusion par la RPE (Figs. III.3 et IV.2). Ceci confirme la dismutation plus importante du polysulfure S_4^{2-} en milieu acide.

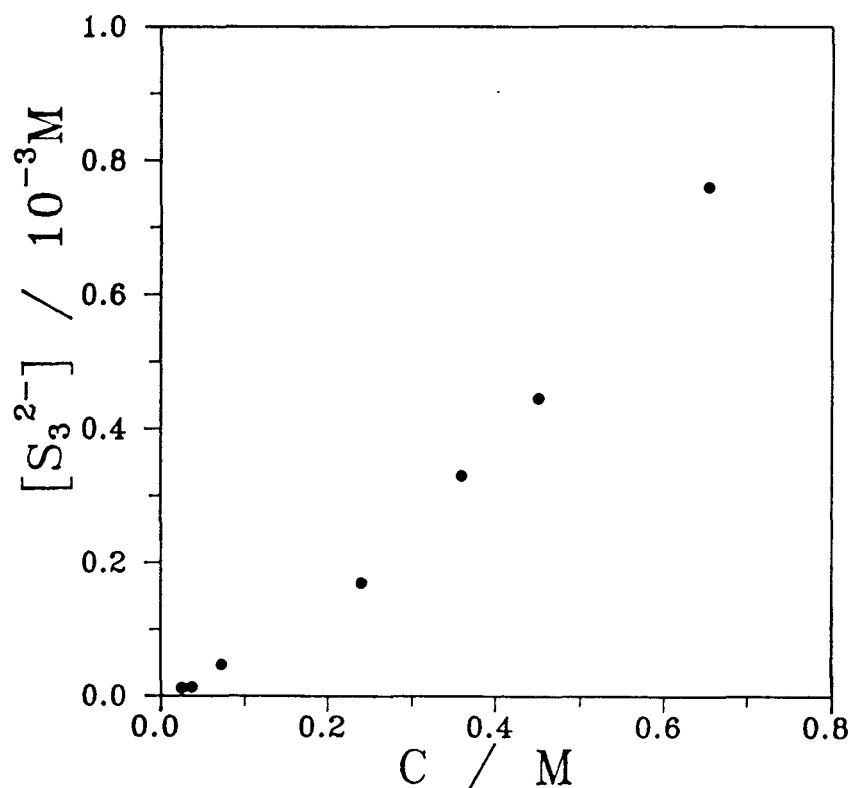


Fig. IV.20.

Tracé de $[S_3^{2-}]$ en fonction de la concentration analytique (253 K).

Les résultats expérimentaux montrent que la concentration du radical S_3^- dépend fortement de la température (Fig. IV.21). Ceci est mis directement en évidence par la variation avec la température du pic de réduction (paragraphe IV.1.B). Le coefficient de température de S_3^- (défini par la pente de la représentation $\ln[S_3^-] = f\left(\frac{1}{T}\right)$) est trouvé égal à $37 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est différente de la pente donnée pour le pic cathodique ($28 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ceci s'explique par la difficulté d'obtenir l'intensité du pic de réduction par soustraction de la "ligne de base". L'incertitude donnée en est la preuve. La pente obtenue est plus importante que celle obtenue pour les solutions de tétrasulfure de lithium ($24 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La valeur du coefficient de température est due en partie à l'énergie d'activation de l'équilibre de dissociation entre S_6^{2-} et S_3^- . En effet, les résultats de spectroscopie ont montré que, pour cet équilibre, le coefficient de température de S_3^- est de $23 \pm 0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La différence avec la valeur obtenue en électrochimie suggère donc que d'autres équilibres chimiques dépendent de la température, notamment l'équilibre de dismutation de S_4^{2-} (eq. IV.1). Ceci implique que la concentration de l'espèce réduite S_3^{2-} varie également avec la température, comme nous le verrons plus loin.

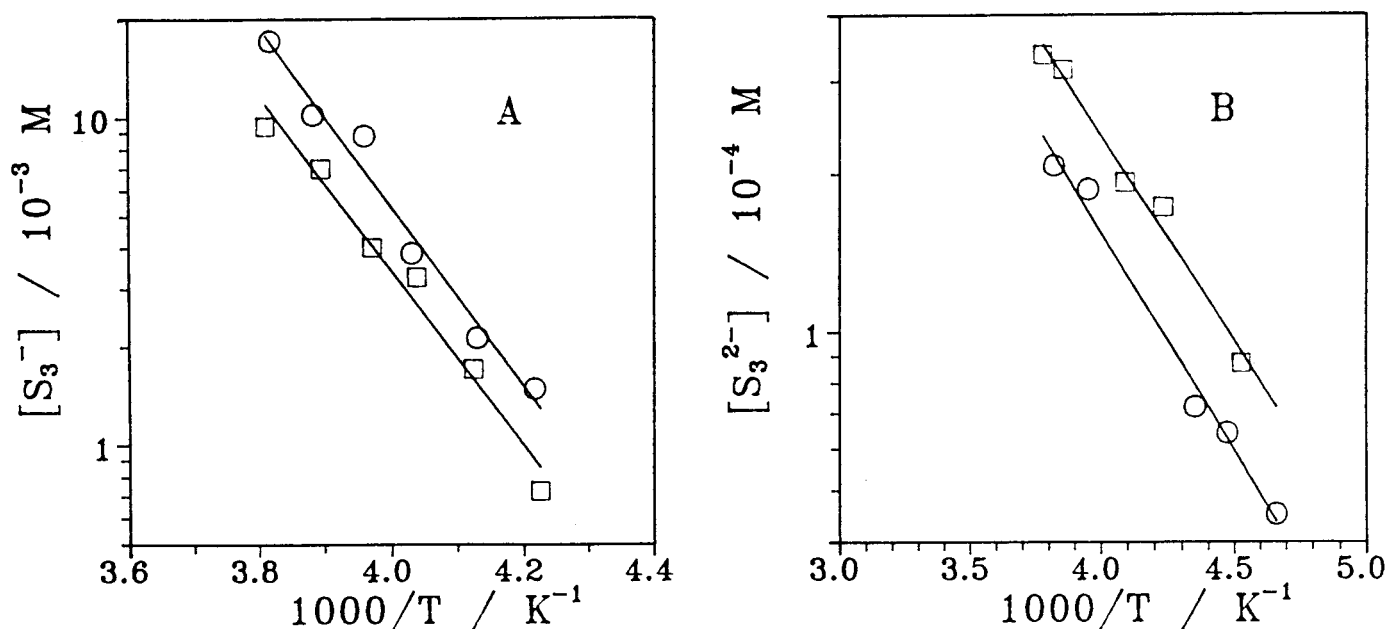


Fig. IV.21.

Tracé de $[S_3^-]$ (A) et de $[S_3^{2-}]$ (B) en fonction de $1/T$ à différentes concentrations. (O) 0,36 M ; (□) 0,51 M.

c. Incertitude sur la concentration de S_3^-

Nous avons mentionné et discuté au chapitre III l'écart existant entre les concentrations de S_3^- obtenues par électrochimie et par RPE. Cet écart est également observé pour les solutions de tétrasulfure d'ammonium comme le montre la comparaison des figures IV.2 et IV.19. Nous avons reporté les résultats obtenus par les deux techniques, à la température de 253 K dans le tableau ci-dessous.

Concentration de la solution (M)	(1) [S_3^-] d'après la RPE (10^{-4} M)	(2) [S_3^-] d'après Fig. IV.19 (10^{-3} M)	(2) / (1)
0,036	0,796	0,42	5,3
0,072	0,958	0,95	9,9
0,18	2,23	2,62	11,7
0,514	2,26	4,46	19,73

Tableau IV.1

Comparaison de la concentration de S_3^- obtenue par RPE et de la concentration obtenue par voltampérométrie cyclique.

La comparaison des résultats donnés dans ce tableau et des résultats donnés au chapitre précédent dans le tableau III.3 est relativement satisfaisante. Pour une même concentration de solution, on note un écart d'un facteur de l'ordre de 2 entre les deux types de solution. Un écart de cet ordre est satisfaisant compte-tenu des approximations faites pour le calcul de la concentration de S_3^- . Cet écart est dû non seulement à la méthode de soustraction de la "ligne de base" mais aussi à l'utilisation de l'équation IV.7 pour le calcul de la concentration de S_3^- . Nous verrons en effet par la suite que le transfert de charge n'est pas infiniment rapide. Il n'en reste pas moins que l'écart entre les mesures d'électrochimie et de RPE doit être expliqué, comme au chapitre précédent, par l'hypothèse faite sur les coefficients de diffusion et par l'intervention d'un terme d'activité dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

IV.7.2. Concentration de l'espèce réduite : S_3^{2-}

a. Calcul

Nous avons vu que les résultats des mesures d'impédance électrochimique (IV.5) montrent le couplage de la réaction de transfert de charge avec une réaction chimique en phase homogène. Ceci

est mis en évidence par le profil EC des diagrammes d'impédance (Figs. IV.11-IV.12). Les résultats de voltampérométrie cyclique nous conduisent à la même conclusion : le couplage est clairement mis en évidence par la présence du palier cinétique lors des balayages anodiques (Fig. IV.3) et par les effets cinétiques observés sur le pic de réoxydation lors des balayages cathodiques (Fig. IV.5). Nous avons déduit de ces résultats que la concentration de l'espèce réduite S_3^{2-} est assez faible et que S_3^{2-} se réarrange rapidement quand sa concentration diffère de sa valeur d'équilibre. Ceci est exprimé par le modèle du premier ordre suivant d'après les notations utilisées par SMITH [10] :



avec $K = \frac{k_f}{k_b}$ et $k = k_f + k_b$.

Pour ce modèle, les expressions analytiques des parties réelle et imaginaire de l'impédance sont données par les équations I.87 et I.88. Nous avons montré dans le chapitre précédent que les grandeurs expérimentales ω^{Max} (pulsation du maximum à basse fréquence) et Im^{Max} (partie imaginaire du maximum à basse fréquence) sont liées aux paramètres k , σ_{Red} et K par les équations III.24 et III.25 :

$$\omega_{Max} = k\sqrt{3} \quad (IV.9)$$

$$-2 Im^{Max} \sqrt{k} = \frac{\sigma_{Red}}{K + 1}$$

Dans le cas des solutions de tétrasulfure de lithium, il est vérifié que cette méthode permet de retrouver la concentration de l'espèce réduite S_3^{2-} (voir III.7).

Le calcul de la concentration de S_3^{2-} est donc effectué d'après l'équation IV.9 avec l'hypothèse $K \ll 1$. Ceci est suggéré par les résultats expérimentaux : S_3^{2-} n'existe qu'en faible concentration, il se réorganise lorsque sa concentration diffère de sa valeur d'équilibre. Nous utiliserons également l'hypothèse précédente pour les coefficients de diffusion.

b. Variation avec la concentration, avec la température

La concentration de S_3^{2-} est représentée sur la figure IV.20 en fonction de la concentration de la solution. La courbe obtenue suit une loi monotone qui est prévue par la variation de l'équilibre de dismutation de S_4^{2-} avec la concentration de la solution (eq. IV.1). La comparaison de la figure IV.20 avec la figure correspondante obtenue pour les solutions $Li_2S_4-NH_3$ (Fig. III.24) montre que la concentration de S_3^{2-} est environ dix fois plus faible dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium. Ceci est expliqué par la plus forte dismutation des polysulfures en milieu acide. La différence est expliquée par l'intervention de l'équilibre IV.2 qui déplace fortement les différents équilibres de dismutation dans le sens des espèces les plus réduites. On peut déduire de cette différence que l'équilibre chimique du modèle proposé est fortement déplacé vers l'espèce X. Ceci sera confirmé plus loin (voir IV.9).

On observe également que la concentration de l'espèce réduite augmente avec la température (Fig. IV.21). Le coefficient de température est trouvé égal à $16 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour les solutions de tétrasulfure de lithium. Elle montre que la dismutation de S_4^{2-} dépend de la température. La différence observée entre les deux milieux indique que l'équilibre exprimé par l'équation IV.2 varie avec la température. Nous montrerons en effet au paragraphe IV.9 que c'est le seul équilibre supplémentaire à considérer pour expliquer les différences entre les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium.

IV.8. DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA REACTION DE TRANSFERT DE CHARGE

a. Coefficient de transfert α

Les mesures d'impédance à potentiel contrôlé permettent la détermination du coefficient de transfert α . En effet, nous avons montré au chapitre I que les courbes $R_{CT} = f(\eta)$ et $\sigma' = f(\eta)$ dépendent de la surtension et qu'elles présentent un minimum. Nous avons démontré (Chap. I) que les expressions analytiques de ces minima pour une réaction de transfert de charge rapide influencée par une réaction chimique sont données par :

$$\eta_{\min}(R_{CT}) = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{Red}^* D_{Red}^{1/2}}{C_{Ox}^* D_{Ox}^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{K+1}{K} \right) \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \right] \quad (IV.10)$$

$$\eta_{\min}(\sigma') = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{\text{Red}}^* D_{\text{Red}}^{\frac{1}{2}}}{C_{\text{Ox}}^* D_{\text{Ox}}^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{K+1}{K} \right] \quad (\text{IV.11})$$

On peut alors obtenir la valeur de α par combinaison de ces deux équations :

$$\eta_{\min}(R_{\text{CT}}) - \eta_{\min}(\sigma') = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1-\alpha}{\alpha} \right] \quad (\text{IV.12})$$

Les valeurs des minima déterminées expérimentalement (Fig. IV.16) permettent de calculer α . Les valeurs de α ont été déterminées pour différentes concentrations de solution et différentes températures. Les valeurs sont données dans le tableau ci-dessous :

Concentration (M)	Température (K)	α
0,65	246,6	0,24
0,51	262,2	0,21
0,36	257,1	0,29
0,24	237,9	0,27
0,18	251	0,33

Tableau IV.2

Valeurs de α obtenues pour différentes concentrations et différentes

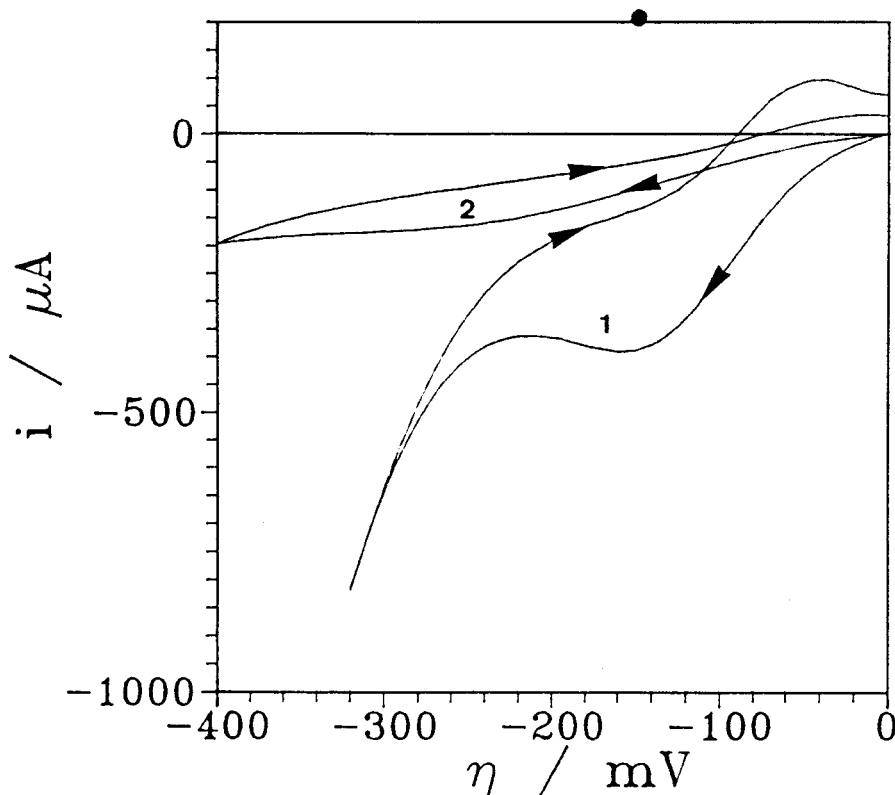


Fig. IV.22.

Voltammogrammes d'une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ 0,36 M ; 253 K, 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur différentes nature d'électrode. (1) électrode d'or de 0,0314 cm^2 ; (2) électrode de platine de 0,0314 cm^2 . Direction initiale de balayage cathodique.

Les valeurs ne dépendent pas de la température ou de la concentration. On obtient pour α une valeur moyenne de $0,27 \pm 0,04$.

b. Constante de vitesse standard k°

La détermination de α et de la concentration des espèces électroactives permet de calculer la constante de vitesse standard k° à partir de la résistance de transfert de charge par la formule classique donnée au chapitre précédent (eq. III.13). La résistance de transfert de charge R_{CT} a été obtenue sur deux natures d'électrodes : l'or et le platine. Les valeurs de k° obtenues pour ces deux natures d'électrode sont très différentes comme le montre le tableau ci-dessous :

Nature de l'électrode	Concentration de la solution (M)	Température (K)	k° (10^{-2}cm.s^{-1})
Au	0,654	242,7	1,8
		252,1	2,6
		262,3	3,4
	0,51	242,3	1,8
		251,7	2,0
		262,4	3,0
Pt	0,72	241,3	0,12
		254,9	0,18
		263,3	0,19
	0,51	236,3	0,114
		259,4	0,210

Tableau IV.3

Valeurs de k° obtenues sur électrode d'or et sur électrode de platine pour différentes concentrations et différentes températures.

La valeur moyenne de k° à 263 K est égale à $3 \cdot 10^{-2} \text{cm.s}^{-1}$ pour une électrode d'or et à $2 \cdot 10^{-3} \text{cm.s}^{-1}$ pour une électrode de platine, soit un écart d'un facteur de l'ordre de 10 entre les deux natures d'électrodes. Nous avons vu au paragraphe (IV.5.1) que cet écart est mis directement en évidence sur des diagrammes d'impédance (Figs. IV.11 et IV.12). La cinétique de transfert de charge est donc beaucoup moins rapide sur électrode de platine. Cela se traduit sur les voltammogrammes expérimentaux par un écartement de pic beaucoup plus important comme le montre la figure IV.22. La valeur de k° obtenue sur électrode d'or est comparable à celle obtenue pour les solutions de tétrasulfure de lithium (voir III.8). Cette valeur indique que la cinétique de transfert est modérément rapide. Le tableau montre également que la constante de vitesse standard k° varie avec la température. Le coefficient de température obtenu est égal à $15 \pm 3 \text{kJ.mol}^{-1}$. Il faut signaler que, dans les solutions de

tétrasulfure en milieu neutre, nous observons la même valeur de k' pour une électrode d'or et pour une électrode de platine. On peut donc supposer que la modification de la valeur de k' mesurée provient de la présence en solution de l'ion ammonium. En effet, l'influence de la présence de protons sur l'activité de l'électrode de platine a déjà été observée [11-12]. Elle peut être interprétée par un blocage partiel de la surface de l'électrode qui aboutirait à la mesure d'un k' apparent plus faible que la valeur effective [13].

IV.9. ETUDE DE LA REACTION CHIMIQUE COUPLEE

IV.9.1. Nature des réactions chimiques couplées

Dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium comme dans les solutions de tétrasulfure de lithium, S_3^{2-} est dismuté. On observe cependant que ce polysulfure est plus fortement dismuté en milieu acide. Ceci a été montré par l'ordre de grandeur de la concentration de S_3^{2-} dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium. Nous pouvons dans un premier temps reprendre le mécanisme proposé pour les solutions de tétrasulfure de lithium (eqs. III.6 et III.7) :



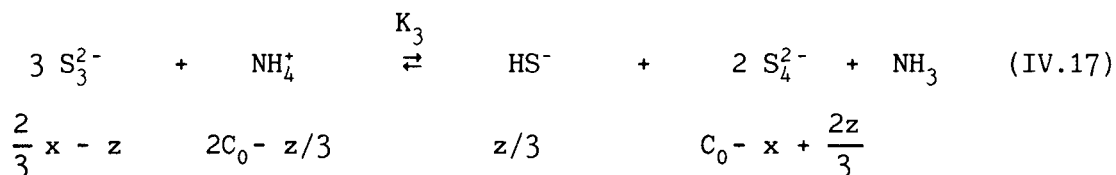
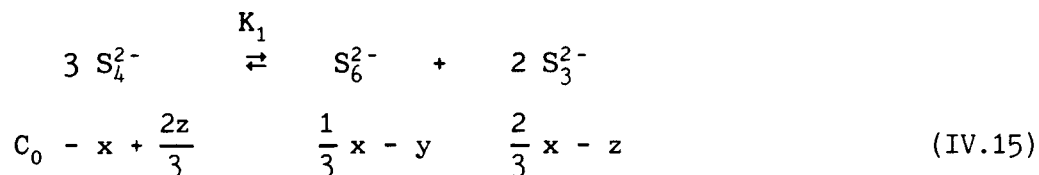
Ce mécanisme ne peut expliquer la différence d'un facteur 10 sur la concentration de S_3^{2-} . Il faut donc faire intervenir l'acidité de la solution par l'équilibre :



Cet équilibre est fortement déplacé vers HS^- comme l'ont montré les résultats de spectroscopie [3]. Le déplacement de cet équilibre a pour effet d'accentuer la dismutation des polysulfures notamment celle de S_3^{2-} et de S_2^{2-} .

IV.9.2. Etude quantitative des équilibres en solution

Nous faisons l'hypothèse que les polysulfures S_2^{2-} et S_5^{2-} sont totalement dismutés, et que l'équilibre IV.14 est totalement déplacé vers la droite. Cette hypothèse est vraisemblable d'après les résultats de spectroscopie. Elle permet une étude quantitative plus facile, mais elle repose sur l'hypothèse de solutions idéales. On travaille donc sur le mécanisme suivant :



On suppose que la constante K_1 est identique à celle trouvée pour les solutions de tétrasulfure de lithium (Chap. III). On utilise pour K_2 la valeur déterminée dans les solutions $Li_2S_6-NH_3$. Les expressions analytiques des différentes constantes d'équilibres sont données par :

$$K_1 = \frac{\left(\frac{x}{3} - y\right) \left(\frac{2}{3} x - z\right)^2}{\left(C_0 - x + \frac{2z}{3}\right)^3} \quad (IV.18)$$

$$K_2 = \frac{4 y^2}{\left(\frac{x}{3} - y\right)} \quad (IV.19)$$

$$K_3 = \frac{(z/3) \left(C_0 - x + \frac{2z}{3}\right)^2}{\left(\frac{2x}{3} - z\right)^3 (2 C_0 - z/3)} \quad (IV.20)$$

L'équation IV.19 nous permet d'exprimer la variable y en fonction de x :

$$y = -\frac{K_2}{8} + \frac{K_2}{8} \sqrt{1 + \frac{16x}{3 K_2}} \quad (IV.21)$$

On peut faire l'hypothèse que la concentration de S_4^{2-} est

proche de la concentration analytique de la solution C_0 . En effet, la concentration des espèces électroactives montre que ce polysulfure est peu dismuté. On peut également faire l'hypothèse que le polysulfure S_3^{2-} est presque totalement dismuté puisque sa concentration a diminué d'un facteur dix par rapport aux solutions de tétrasulfure de lithium. On peut donc poser :

$$\frac{2x}{3} \simeq z \ll C_0 \quad (\text{IV.22})$$

Avec ces hypothèses, l'expression de K_3 devient :

$$K_3 = \frac{x C_0}{9 \left(\frac{2x}{3} - z \right)^2} \quad (\text{IV.23})$$

Ceci permet d'exprimer x en fonction de la concentration de $S_3^{2-} = \left(\frac{2x}{3} - z \right)$:

$$x = \frac{9 K_3 [S_3^{2-}]^3}{C_0} \quad (\text{IV.24})$$

Cette expression ainsi que l'équation IV.21 sont combinées avec l'équation IV.18 pour donner :

$$K_1 C_0^3 = \frac{3 K_3}{C_0} [S_3^{2-}]^5 + \frac{K_2}{8} [S_3^{2-}]^2 \left(1 - \sqrt{1 + \frac{48 K_3 [S_3^{2-}]^3}{K_2 C_0}} \right) \quad (\text{IV.25})$$

On utilise les valeurs de K_1 et K_2 déjà connues et les valeurs expérimentales de $[S_3^{2-}]$ et de C_0 pour résoudre cette équation. On obtient ainsi la valeur de K_3 qui est égale à $3,15 \cdot 10^7$ à 263 K ($6,12 \cdot 10^6$ à l'ambiante). L'énergie d'activation de K_3 est égale à $-35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur de cette constante d'équilibre confirme l'hypothèse d'une forte dismutation de S_3^{2-} . On peut donc conclure que lorsque la température augmente, la concentration de S_3^{2-} augmente à cause du déplacement du dernier équilibre. La dismutation de S_3^{2-} régresse lorsque la température augmente. Ce coefficient de température ainsi que les coefficients de température des autres constantes d'équilibre permettent de retrouver les coefficients de température de S_3^{2-} et de S_3^- . En effet, en supposant que $\frac{x}{3} \gg y$, le rapport $\frac{K_1}{K_3}$ est directement proportionnel à $[S_3^-]^5$. Le coefficient de

température de S_3^- est donc obtenu par $\frac{E_{a1} - E_{a3}}{5}$ c'est-à-dire 18 kJ.mol^{-1} . La valeur expérimentale est de $16 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le produit $K_1 K_2$ est proportionnel à $[S_3^-]^2 [S_3^{2-}]^2$. En utilisant le coefficient de température expérimental de S_3^{2-} , on obtient pour S_3^- un coefficient de $34,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors que la valeur expérimentale est de $37 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le bon accord montre que les équilibres utilisés permettent de décrire de façon satisfaisante les observations expérimentales.

Ces calculs permettent donc d'expliquer les valeurs des concentrations des espèces électroactives à l'équilibre ainsi que leur variation avec la température. Ils constituent une première approche quantitative des équilibres de dismutation en milieu ammonium. Le déplacement important de l'équilibre de dismutation de S_3^{2-} confirmé par la valeur de la constante K_3 explique la plus forte dismutation des polysulfures observée dans les solutions $(NH_4)_2 S_n - NH_3$ par les techniques spectroscopiques.

IV.10. CONCLUSION

L'étude électrochimique des solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide montre que le radical S_3^- joue un rôle essentiel dans le mécanisme de transfert de charge. Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par la même réaction électrochimique que dans les solutions de tétrasulfure de lithium (chap. III) : une réaction de transfert de charge à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} . Les paramètres de transfert de charge sont déterminés. La cinétique de transfert de charge sur électrode d'or est comparable à celle observée pour les solutions de tétrasulfure de lithium.

Bien que la réaction de transfert de charge soit la même dans les deux milieux, l'allure des diagrammes d'impédance et des voltammogrammes est très différente. Nous montrons que cela est dû à une influence plus forte des réactions chimiques couplées en milieu ammonium. Cette réaction a été identifiée comme étant la réaction de réarrangement de S_3^{2-} . Son influence plus importante dans les solutions d'ammonium est expliquée par l'effet de l'acidité sur les réactions de dismutation des polysulfures dans ce milieu. Ceci est l'explication fondamentale des différences observées entre les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. C. JEHOULET, A. DEMORTIER et J.P. LELIEUR, C. R. Acad. Sci., Paris, (1989) 309, 1209.
2. C. JEHOULET, A. DEMORTIER et J.P. LELIEUR, J. Electroanal. Chem., soumis pour publication.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, Inorg. Chem., (1988), 27, 1883.
4. V. PINON, E. LEVILLAIN, J.P. LELIEUR, Anal. Chem., soumis pour publication.
5. V. PINON, E. LEVILLAIN et J.P. LELIEUR, résultats non publiés.
6. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, J. Electroanal. Chem., (1970), 26, 237.
7. R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., (1964), 36, 706.
8. (a) J.M. SAVEANT et E. VIANELLO, Electrochim. Acta, (1963), 8, 905.
(b) J.M. SAVEANT et E. VIANELLO, Electrochim. Acta, (1967), 12, 629.
9. (a) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, J. Electroanal. Chem, soumis pour publication.
(b) A. DEMORTIER et C. JEHOULET, Meeting de l'Electrochemical Society, Mai 1989.
10. D.E. SMITH, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD ed., M. DEKKER, New-York, vol.1, (1966), 1.
11. R.N. ADAMS, "Electrochemistry at solid electrodes", M. DEKKER, New-York, (1969).
12. A. DEMORTIER et A.J. BARD, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 3495.
13. C. AMATORE, J.M. SAVEANT et D. TESSIER, J. Electroanal. Chem., (1983), 147, 39.

CHAPITRE V.

SOLUTIONS DE TETRASULFURE DE LITHIUM DANS

LA METHYLAMINE

- V.1. Introduction.
- V.2. Résultats de spectroscopie.
- V.3. Préparation des solutions.
- V.4. Résultats de voltampérométrie cyclique.
- V.5. Résultats des mesures d'impédance électrochimique.
- V.6. Réaction de transfert de charge.
- V.7. Calcul de la concentration des espèces électroactives.
- V.8. Paramètres de la réaction de transfert de charge.
- V.9. Influence des réactions chimiques en solution.
- V.10. Conclusion.

V.1. INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de nos expériences d'électrochimie sur les solutions de tétrasulfure en milieu neutre dans la méthylamine ($\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$). Nous avons étendu notre étude à ces solutions pour observer l'influence de la modification de la nature du solvant sur les phénomènes en solution, notamment les réactions de dismutation. Les résultats des expériences de spectroscopie sur des solutions d'hexasulfure de lithium dans la méthylamine ont en effet montré que la dismutation des polysulfures est plus forte dans ce solvant que dans l'ammoniac [1]. Il était donc intéressant de vérifier cette observation par des techniques électrochimiques et de montrer la différence de couplage CE dans les deux solvants. Nous avons choisi les solutions de tétrasulfure de lithium car les résultats obtenus pour ces solutions dans l'ammoniac liquide sont explicables par un mécanisme redox peu influencé par des réactions chimiques en solution. Un couplage plus important sera donc plus facilement détecté.

Nous présenterons d'abord rapidement les résultats de spectrophotométrie UV-Visible et de RPE (V.2) ainsi que la préparation des solutions (V.3). Nous aborderons ensuite la partie expérimentale dans laquelle nous exposerons les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique (V.4) et d'impédance électrochimique (V.5). Nous montrerons que, comme pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$, les résultats s'interprètent par un mécanisme de transfert de charge à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} (V.6). La concentration des espèces électroactives sera calculée ; nous montrerons l'influence de la concentration de la solution et de la température sur la concentration des espèces électroactives (V.7). Nous aborderons le calcul des paramètres de transfert de charge k° et α (V.8) et discuterons de l'influence des réactions chimiques en solution sur le mécanisme du transfert de charge (V.9).

V.2. RESULTATS DE SPECTROSCOPIE

Les solutions d'hexasulfure de lithium dans la méthylamine ont fait l'objet d'expériences assez détaillées de spectrophotométrie, de spectroscopie RAMAN et de RPE.

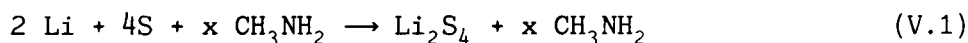
Les résultats de RPE montrent qu'il n'y a qu'une seule espèce radicalaire, S_3^- , dans ces solutions [1]. La concentration de ce radical passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente comme cela a été observé dans l'ammoniac liquide. Toutefois, on observe que ce maximum est obtenu pour une concentration de

solution plus élevée dans les solutions S - CH₃NH₂ et Li₂S₆-CH₃NH₂ que dans les solutions S - NH₃ et Li₂S₆-NH₃. Les résultats montrent que l'énergie d'activation de l'équilibre de dissociation de S₆²⁻ est sensiblement la même que dans l'ammoniac liquide. Enfin, les expériences de spectrophotométrie pour les solutions Li₂S₆-CH₃NH₂ montrent que S₆²⁻ est significativement dismuté contrairement à ce qui est observé dans l'ammoniac.

Les solutions de tétrasulfure de lithium ont été jusqu'à présent peu étudiées par les techniques mentionnées, mais les expériences réalisées [2] montrent, par l'intermédiaire de la mise en évidence de S₃⁻, que S₄²⁻ est dismuté dans la méthylamine. Les études effectuées sur ces solutions ne permettent pas encore de proposer des équations pour ces dismutations, ni a fortiori des constantes d'équilibre pour celles-ci.

V.3. PREPARATION DES SOLUTIONS

Comme pour les solutions Li₂S₄-NH₃, les solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine sont préparées par réduction in situ du soufre par le lithium suivant la réaction :



La préparation des solutions est identique à celle des solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac. La méthylamine est séchée sur du lithium. La quantité de méthylamine condensée est déterminée par volumétrie.

Les solutions sont caractérisées par le rapport molaire x. La concentration analytique de la solution, en terme de molarité, est évaluée par le rapport 22/x. L'équation V.1 ne rend évidemment pas compte de la dismutation du polysulfure S₄²⁻.

Comme pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac, nous ne tiendrons pas compte de l'influence du solvant sur la dissociation ionique même si la méthylamine est un solvant moins dissociant que l'ammoniac ($\epsilon = 11,4$ à -10°C [3]). Cette approximation simplifie l'écriture et n'empêche pas de caractériser le mécanisme de transfert de charge et d'évaluer les concentrations des espèces électroactives en solution.

Nous n'avons pas suivi en détail les différentes étapes de la solubilisation du soufre et de sa réduction par le lithium dans la méthylamine. Il semble toutefois que le processus général est très semblable à ce qui a été observé dans l'ammoniac. Il est apparemment

plus rapide, mais, par précaution, les solutions ont été conservées plusieurs jours à 0° C pour s'assurer que l'état d'équilibre était atteint avant de débiter les expériences d'électrochimie.

V.4. RESULTATS DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

V.4.1. Allure générale des voltammogrammes

Nous ne présentons ici que les résultats obtenus au voisinage du potentiel d'équilibre, pour des surtensions comprises entre - 300 et + 300 mV. Comme pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$, on observe un potentiel d'équilibre bien défini qui traduit la présence en solution d'espèces oxydées et réduites provenant de la dismutation de S_4^{2-} .

Les résultats de voltampérométrie cyclique obtenus sur ces solutions s'apparentent très fortement aux résultats exposés dans le chapitre III pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide. La figure V.1 présente un exemple de voltammogrammes enregistrés pour ces solutions. On remarque l'influence du sens initial de balayage sur l'allure des voltammogrammes. Ceci indique comme nous l'avons montré au chapitre II

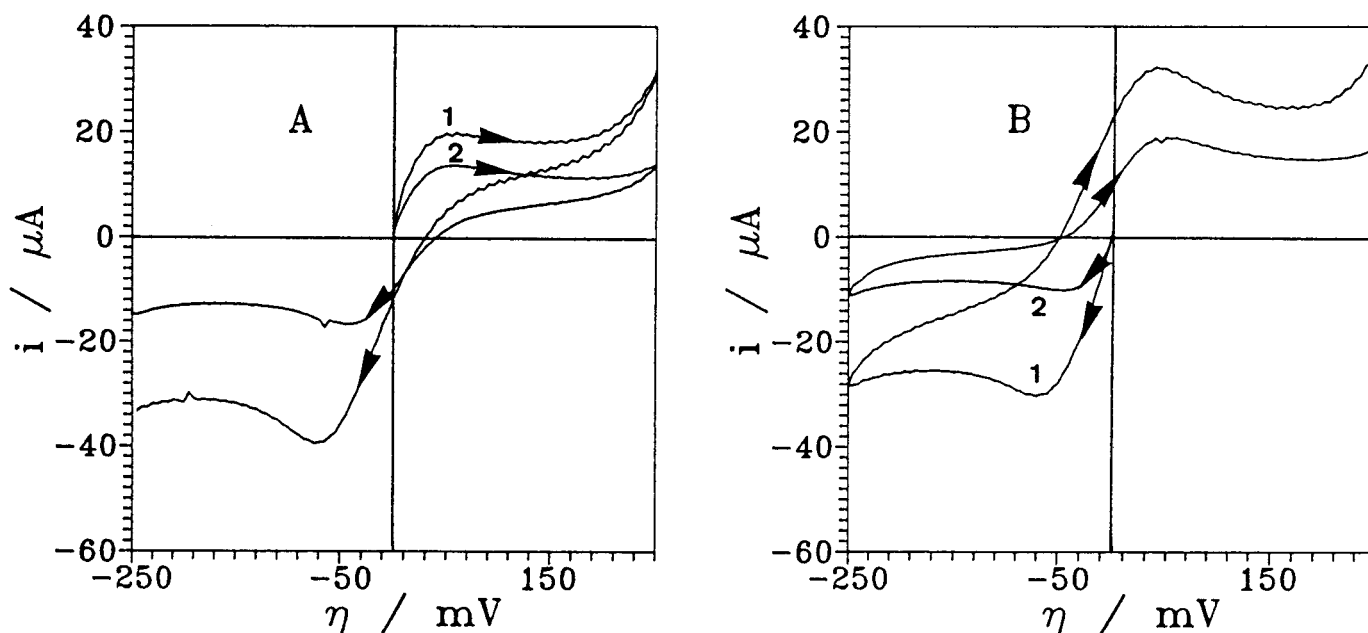


Fig. V.1.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,147 M) à différentes températures. (1) 263 K ; (2) 243 K. (A) sens initial de balayage anodique ; (B) sens initial de balayage cathodique. ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode d'or de $0,0707 \text{ cm}^2$).

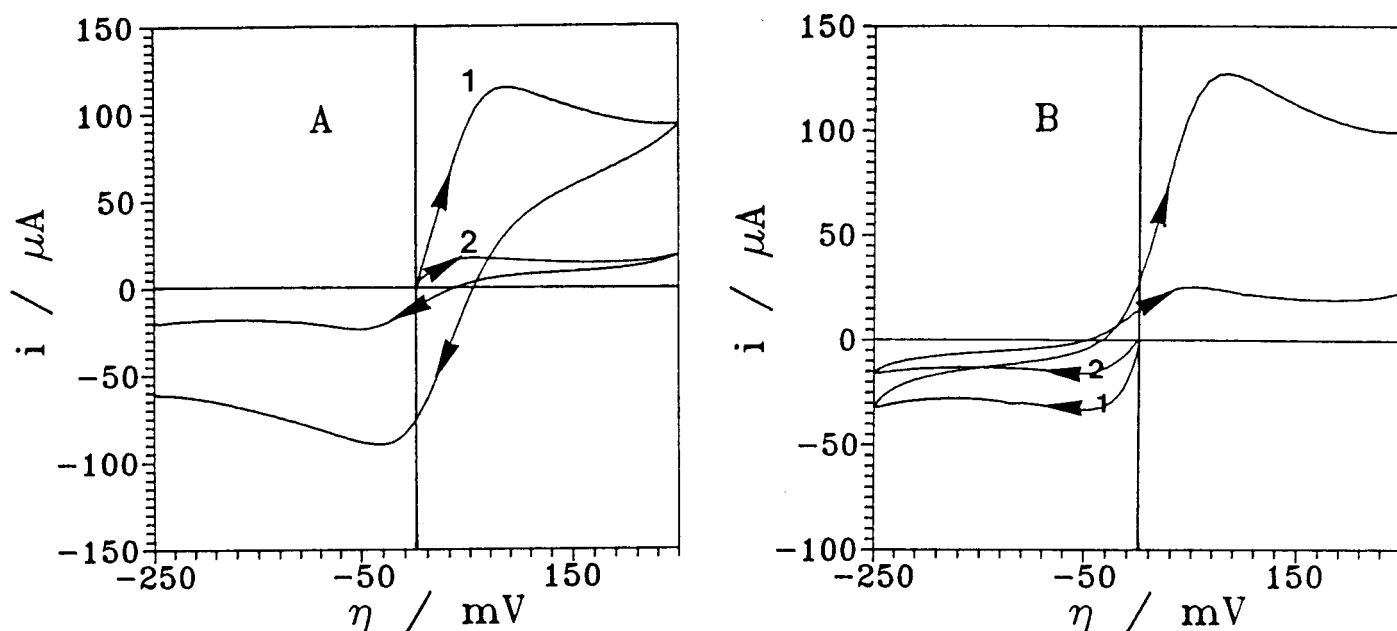


Fig. V.2.

Voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ à différentes concentrations. (1) 0,73 M ; (2) 0,147 M. (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique. (253 k ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode d'or de $0,0707 \text{ cm}^2$).

que l'espèce oxydée et l'espèce réduite du couple redox sont présentes à l'équilibre avec des concentrations différentes. Toutefois, on remarque sur la figure V.2 que les pics obtenus pour les différentes concentrations de solutions étudiées sont beaucoup moins bien définis que dans l'ammoniac liquide (Figs III.5 - III.8). L'allure de la courbe s'apparente à celle obtenue pour un système redox simple. Toutefois, on observe que dans la partie diffusionnelle du voltammogramme, le courant ne décroît pas aussi vite que ce qui est observé pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$. Cette différence va rendre l'étude des courants convolués plus difficile.

L'écartement de pic mesuré sur les voltammogrammes est plus important que la valeur obtenue dans l'ammoniac liquide. Il est compris entre 80 et 300 mV. On observe une influence de la température, de la concentration et de la vitesse de balayage sur ce paramètre comme le montrent les figures V.1 à V.3. Une gamme aussi vaste de valeurs peut être obtenue par la combinaison de deux phénomènes : une cinétique de transfert de charge non infiniment rapide (nous avons vu au chapitre III que c'est le cas pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$) et une limitation cinétique par des réactions chimiques. Nous avons en effet montré au chapitre II (Fig. II.13) que les pics sont d'autant plus séparés que la limitation cinétique par des réactions chimiques est importante.

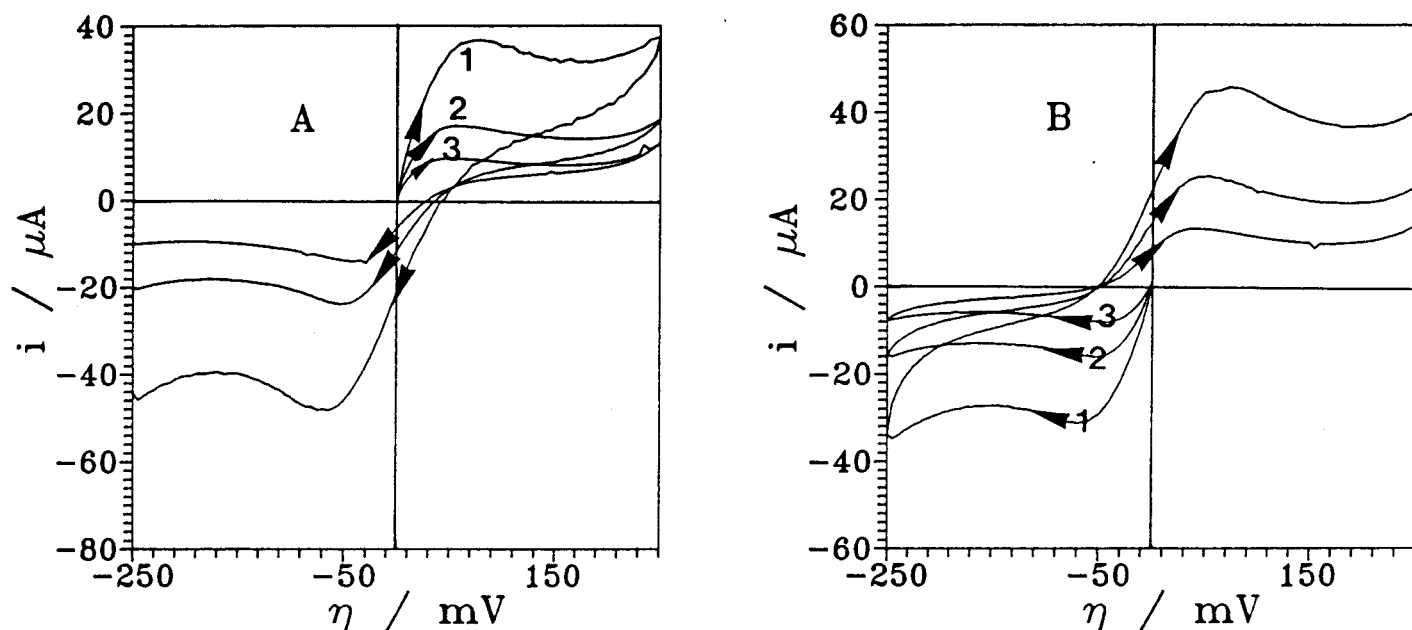


Fig. V.3.

Voltammogrammes de solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,147 M) à différentes vitesses de balayage. (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique.

V.4.2. Influence des paramètres expérimentaux (T, C, v)

a. Influence de la température

On remarque sur la figure V.1 l'influence de la température sur les courants de pic. Comme dans l'ammoniac, cette influence est importante et on observe une croissance exponentielle des courants de pic avec la température. Les coefficients de température des courants de pic sont respectivement égaux à $17 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $22 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour i_{pa} et i_{pc} .

b. Influence de la concentration

La concentration influe également sur l'intensité des voltammogrammes. La figure V.2 présente des voltammogrammes enregistrés à différentes concentrations. On observe pour le courant de pic anodique une croissance monotone avec la concentration de la solution (Fig. V.2.A). Le courant de pic cathodique passe par un maximum lorsque la concentration analytique augmente. Le maximum est situé à une concentration plus élevée que dans l'ammoniac liquide (0,4 M au lieu de 0.2 M).

c. Influence de la vitesse de balayage

Les voltammogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage. On observe une croissance des courants de pic anodique et cathodique avec v (Fig. V.3). Les pics sont mieux définis à des vitesses de balayage intermédiaires (autour de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). D'après l'équation I.19, le courant est proportionnel à $v^{1/2}$ pour un système redox. Le tracé de $i_p / v^{1/2}$ est donc un test du comportement électrochimique du système. La figure V.4 montre que cette grandeur n'est pas constante ce qui peut être attribué à l'influence de réactions chimiques en phase homogène ou à une cinétique de transfert de charge moyennement rapide.

V.4.3. Convolution des voltammogrammes expérimentaux

Nous avons déjà montré dans les chapitres précédents la grande utilité de la convolution pour le diagnostic de mécanismes électrochimiques. Les courbes courant convolué-surtension sont présentées sur la figure V.5. On observe que l'intensité des courants convolués dépend du sens de balayage initial. Ceci indique tout d'abord que les deux espèces électroactives du couple redox sont présentes en solution en concentrations différentes (Chap. II), ce qui a déjà été déduit des voltammogrammes. D'autre part, les deux espèces

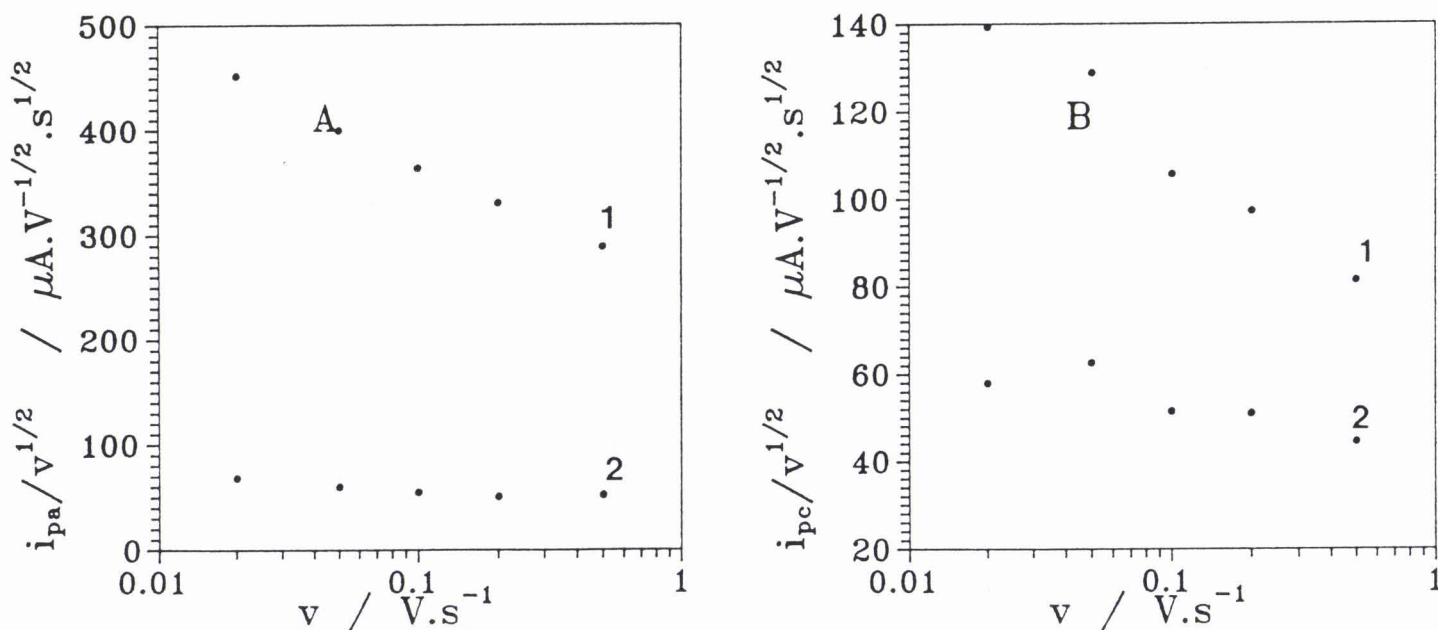


Fig. V.4.

Tracé de $i_{pa} / v^{1/2}$ (A) et $i_{pc} / v^{1/2}$ (B) en fonction de v à 253 K pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,147 M) à différentes concentrations. (1) 0,73 M ; (2) 0,147 M.

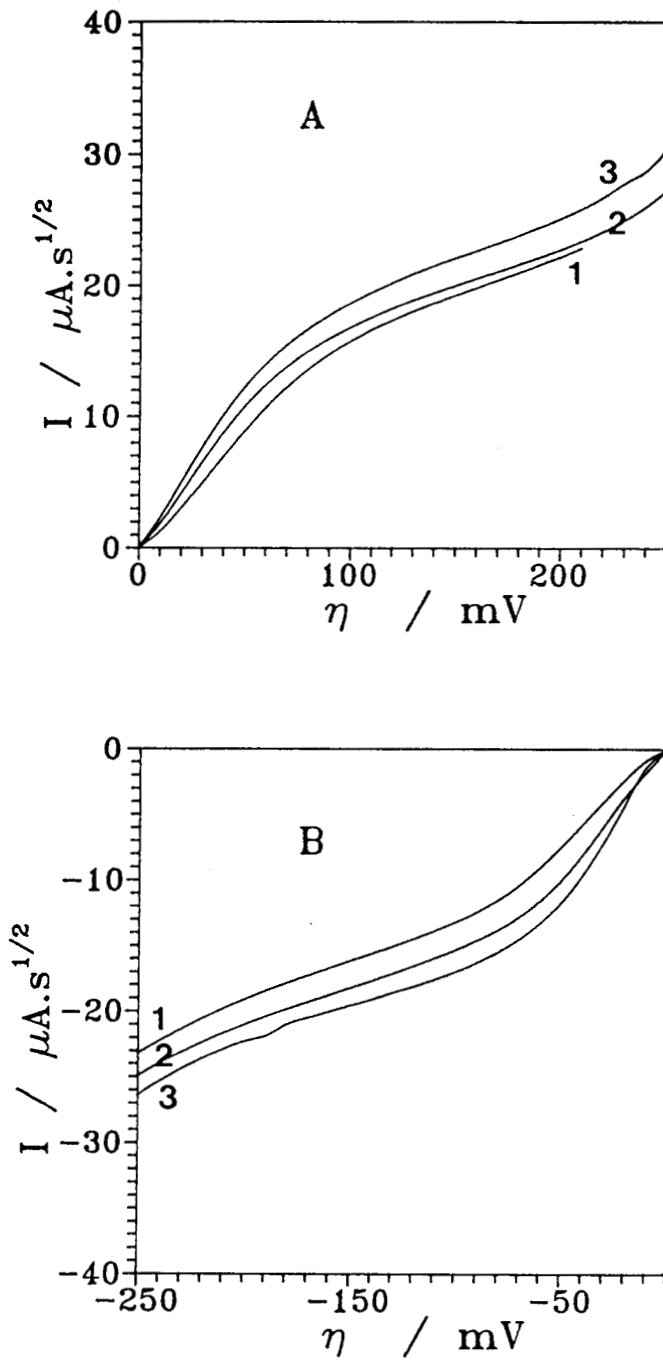


Fig. V.5.

Solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,147 M ; 253 K) . Représentation du courant convolué en fonction de la surtension pour différentes vitesses de balayage. (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique.

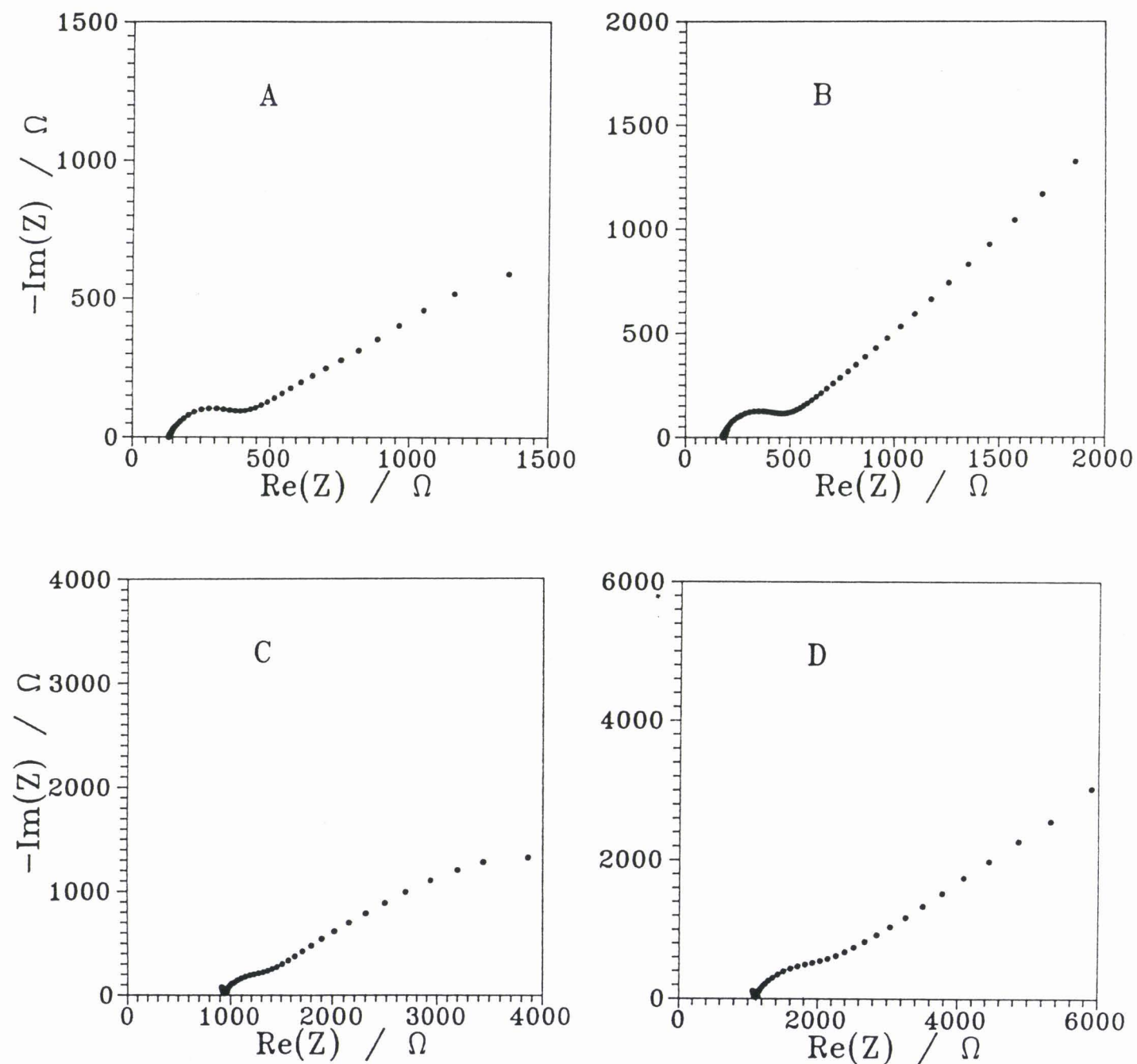


Fig. V.6.

Diagrammes d'impédances de solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ à différentes concentrations et différentes températures. (A) 0,73 M ; 263 K. (B) 0,73 M ; 243 K. (C) 0,147 M ; 263 K. (D) 0,147 M ; 243 K. (Electrode d'or de $0,0707 \text{ cm}^2$).

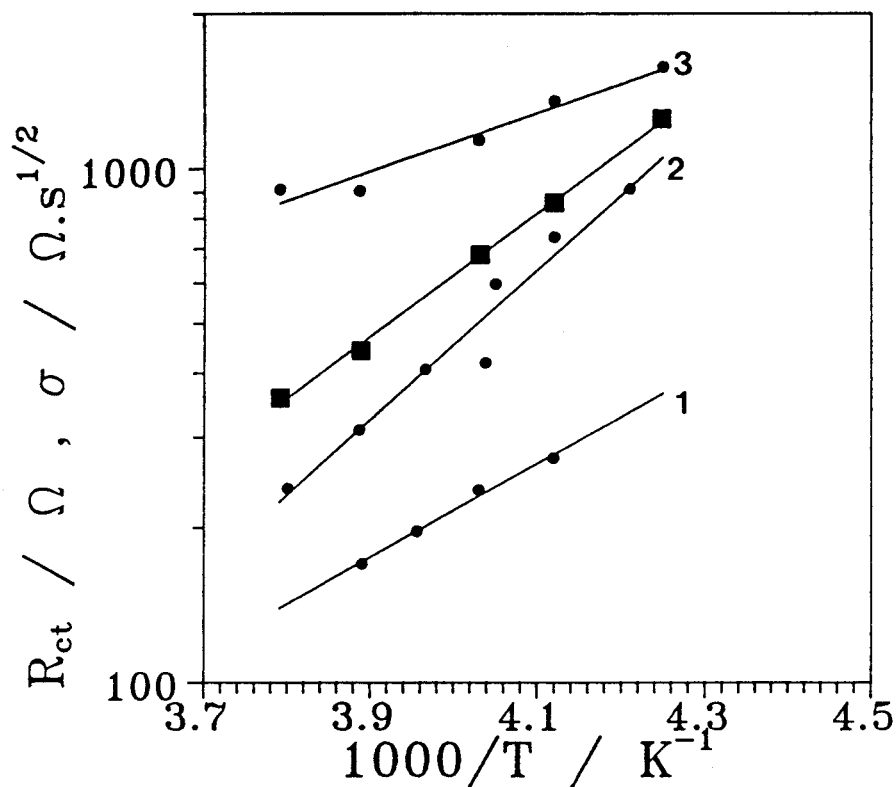


Fig. V.7.

Représentation en fonction de $1/T$ de la résistance de transfert de charge R_{CT} (■) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,147 M) et du paramètre σ (●) pour des solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (1) 0,73 M. (2) 0,44 M. (3) 0,147 M.

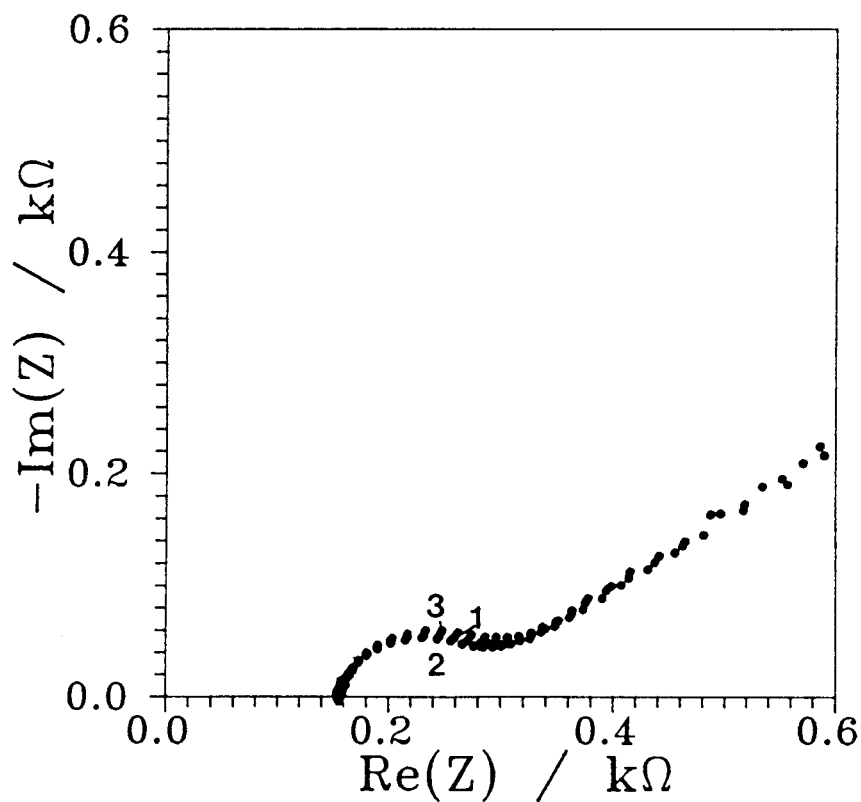


Fig. V.8.

Influence de la surtension sur le diagramme d'impédance d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,44 M ; 263 K). (1) $\eta = 0$; (2) $\eta = 0,01$; (3) $\eta = 0,03$. (Electrode d'or de $0,0707 \text{ cm}^2$).

électroactives interviennent dans des réactions chimiques en phase homogène comme le montrent les parties linéaires observées sur la figure V.5 (chap. I et II). Ces couplages sont observés pour toutes les concentrations étudiées. Ceci suggère que l'influence de réactions chimiques en phase homogène est plus forte dans ces solutions que dans celles de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide (III.9).

V.5. RESULTATS DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

V.5.1. Mesures au potentiel d'équilibre

L'allure des diagrammes d'impédance obtenus pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine (Fig. V.6) est assez similaire à celle des diagrammes enregistrés dans l'ammoniac liquide (Fig. III.14). On observe un cercle de transfert de charge à haute fréquence et une droite de Warburg à basse fréquence.

La concentration de la solution influe sur la transition entre le cercle de transfert de charge et la droite de Warburg. Lorsqu'elle diminue, le cercle est masqué par la partie haute fréquence de la droite (Fig. V.6). Enfin pour les solutions plus diluées, on observe un début de profil CE.

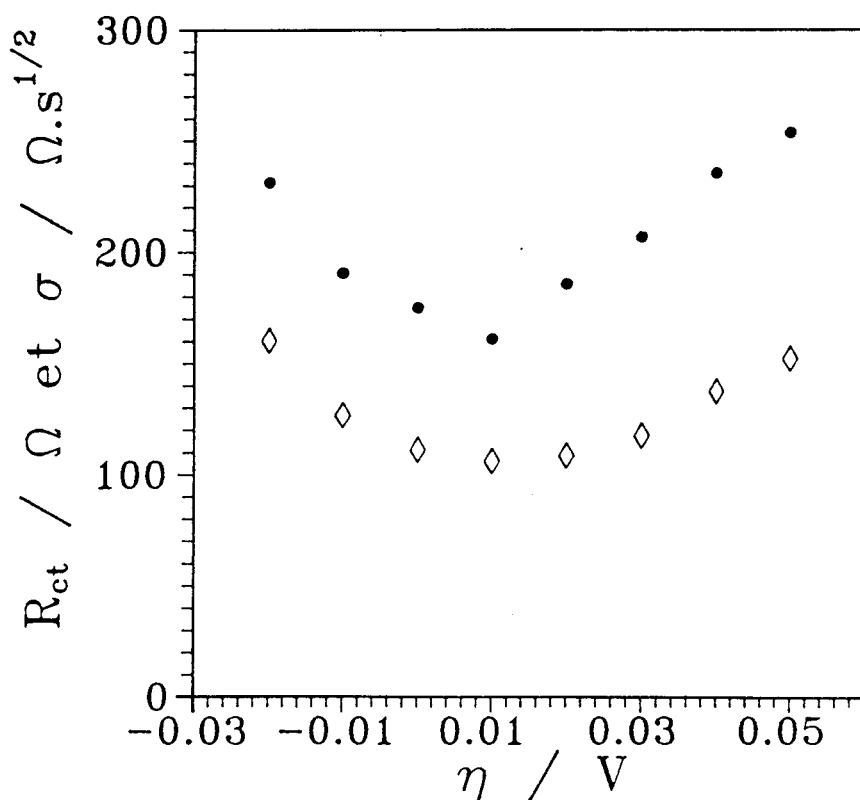


Fig. V.9.

Variation de R_{CT} (\diamond) et de σ (\bullet) avec la surtension pour une solution $Li_2S_4-CH_3NH_2$ (0,44 M) à 263 K.

La température influe également fortement sur les diagrammes d'impédance (Fig. V.6). Les valeurs de l'impédance augmentent lorsque la température diminue et la transition entre le cercle et la droite est de moins en moins marquée. L'influence de la température sur les paramètres de transfert de charge R_{CT} et σ est montrée sur la figure V.7.

V.5.2. Mesures à potentiel imposé

Les diagrammes d'impédance sont également modifiés lorsqu'on impose à l'électrode de travail un potentiel différent du potentiel d'équilibre (Fig. V.8). Cela se traduit par une variation de l'amplitude du cercle de transfert de charge et un déplacement en fréquence sur la droite de Warburg. Les paramètres R_{CT} et σ passent par un minimum en fonction de la surtension (Fig. V.9). Les valeurs très proches de ces minima suggèrent que la valeur du paramètre α doit être peu différente de 0,5.

V.6. REACTION DE TRANSFERT DE CHARGE

V.6.1. Nombre d'électrons transférés

Nous avons vu au paragraphe (V.4) que le sens initial du balayage a une influence sur l'allure des voltammogrammes. Ceci indique que l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un même couple redox sont présentes en solution. Nous avons donc utilisé la technique de simulation présentée au chapitre II afin de comparer voltammogrammes simulés et voltammogrammes expérimentaux. Les calculs de simulation ont été conduits dans l'hypothèse d'un transfert infiniment rapide à un électron. Nous rappelons que ces calculs ne nécessitent aucune autre hypothèse. Les voltammogrammes simulés sont comparés à la situation expérimentale par l'intermédiaire du paramètre θ ($I_{1a} / (I_{1a} + I_{1c})$) et de la somme des courants convolués limites : ces deux grandeurs sont directement issues de l'expérience.

Les résultats des calculs de simulation sont comparés aux voltammogrammes expérimentaux sur la figure V.10. On observe que l'allure générale des voltammogrammes est reproduite. Cependant, on observe deux types d'écart entre les courbes expérimentales et les courbes simulées : la séparation de pic simulée est plus faible que la valeur expérimentale et les courants de pics simulés ne reproduisent pas tout à fait les valeurs expérimentales. Nous pouvons toutefois exclure un transfert de charge à 2 électrons qui aurait donné des écarts beaucoup plus importants pour la séparation des pics et pour les courants de pic. Les différences observées peuvent être expliquées

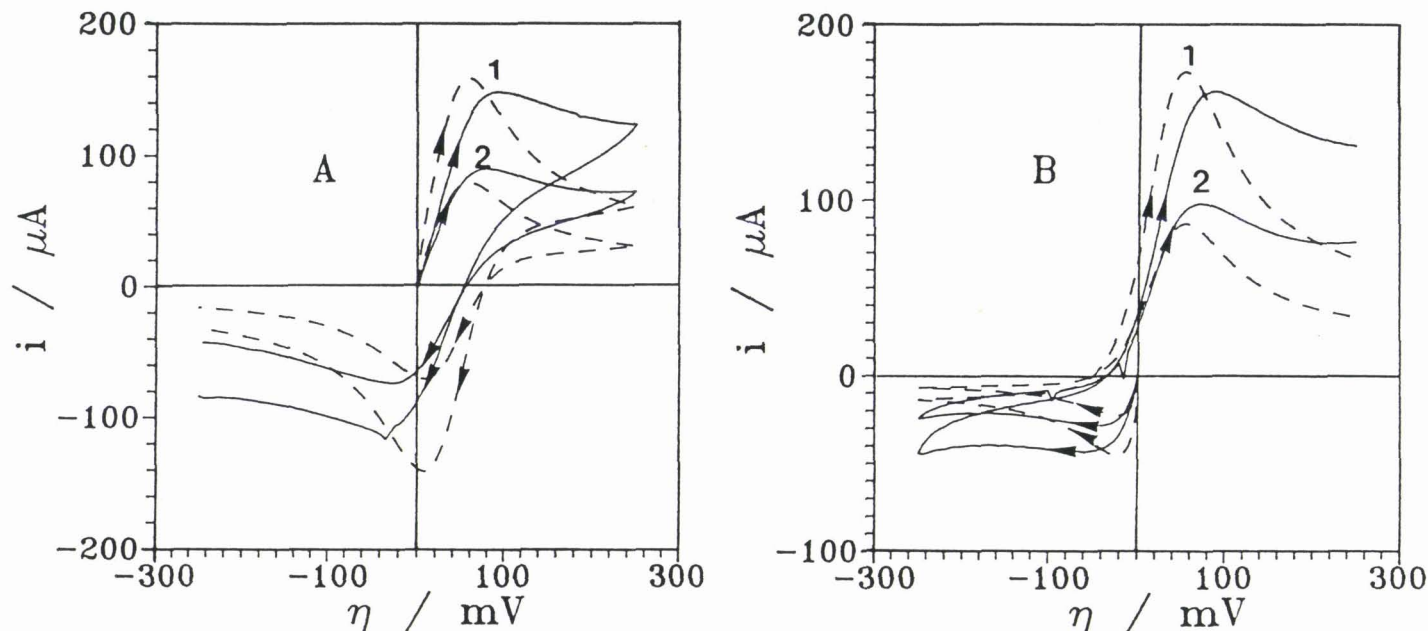


Fig. V.10.

Comparaison de voltammogrammes simulés (---) et de voltammogrammes expérimentaux (—) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,73 M ; 253 K). Calcul dans l'hypothèse d'un transfert infiniment rapide. (1) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique.

par une cinétique de transfert non infiniment rapide. Nous savons en effet que, dans les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac, le transfert n'est pas infiniment rapide. Nous verrons au paragraphe (V.8) que la valeur de k° obtenue pour les solutions étudiées dans ce chapitre explique effectivement ces différences.

V.6.2. Nature des espèces électroactives

L'ion S_4^{2-} a été identifié par spectroscopie RAMAN dans les solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine. Le radical S_3^- a été observé dans ces solutions par spectroscopie RAMAN, spectrophotométrie et RPE, ce qui prouve que S_4^{2-} est dismuté. Par analogie avec les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium dans l'ammoniac, il est vraisemblable que l'ion S_3^{2-} est présent à l'équilibre dans les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$.

On observe expérimentalement que le pic cathodique passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente comme cela a été observé pour les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium dans l'ammoniac. Il est donc logique d'identifier le

radical anion S_3^- comme étant l'espèce oxydée. Les calculs de simulation favorisant l'hypothèse d'un transfert à un électron, on peut donc écrire la même réaction électrochimique que dans l'ammoniac :



En utilisant cette équation, nous allons déterminer la concentration de ces espèces, puis les paramètres du transfert de charge. Nous montrerons qu'il est ainsi possible d'expliquer de façon cohérente les résultats expérimentaux obtenus.

V.7. CALCUL DE LA CONCENTRATION DES ESPECES ELECTROACTIVES

V.7.1. Détermination des concentrations

Notre solution contient à l'équilibre l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un couple redox. Nous avons montré au chapitre II que le calcul des concentrations devait plutôt passer par l'utilisation des courants convolués limites que par l'utilisation des courants de pic. Cette première méthode est en effet la plus précise ; elle a été utilisée pour les solutions Li_2S_4 dans l'ammoniac liquide où les courants limites étaient assez facilement déterminés. Nous avons indiqué au paragraphe (V.4.3) que, dans la méthylamine, les courbes courants convolués-surtension ne présentent pas un palier bien défini (Fig. V.5). L'intensité de celui-ci est donc estimée après soustraction de la partie linéaire des courbes.

V.7.2. Variations de la concentration des espèces électroactives avec la température et la concentration

Les concentrations obtenues par la méthode exposée au paragraphe précédent sont représentées sur la figure V.11 en fonction de la concentration de la solution. On observe que l'allure des deux courbes est similaire à ce qui a été obtenu dans l'ammoniac liquide. En effet, la concentration de S_3^{2-} croît avec la concentration de la solution alors que la concentration de S_3^- passe par un maximum. Ce maximum est obtenu pour une concentration de solution plus forte que dans l'ammoniac (0,4 M). Des variations comparables ont été observées par RPE pour les solutions de soufre [1]. La présence de ce maximum est interprétée par les mêmes phénomènes que dans l'ammoniac liquide. Son déplacement vers les concentrations plus importantes peut être expliqué par la plus faible constante diélectrique du solvant. En effet, les forces de répulsion coulombiennes entre les radicaux S_3^-

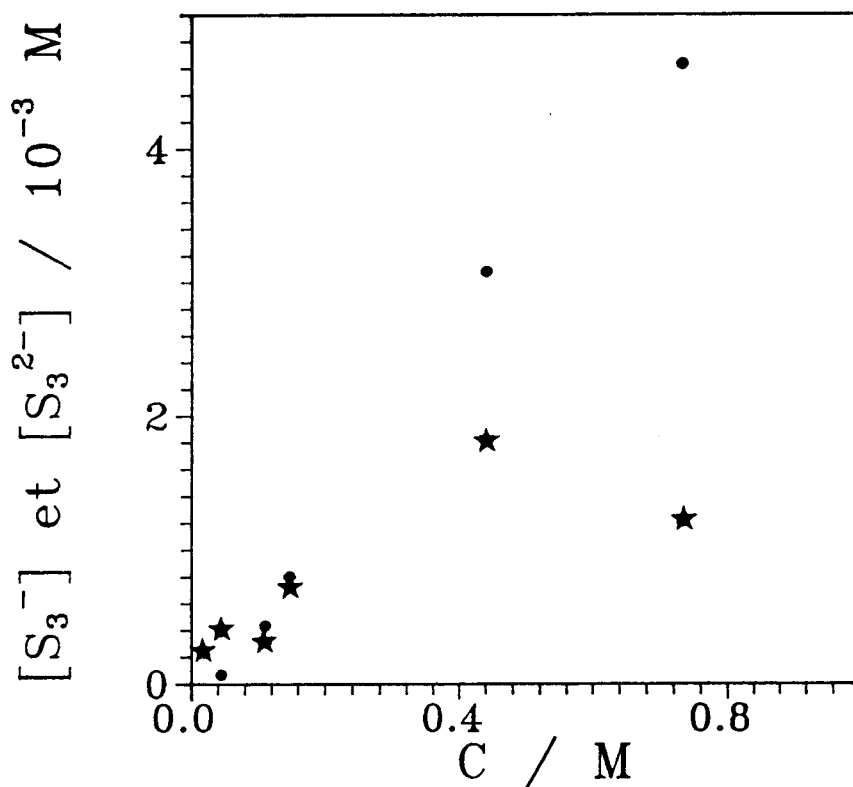


Fig. V.11.

Tracé de la concentration calculée de S_3^- (★) et de S_3^{2-} (●) en fonction de la concentration de la solution à 253 K.

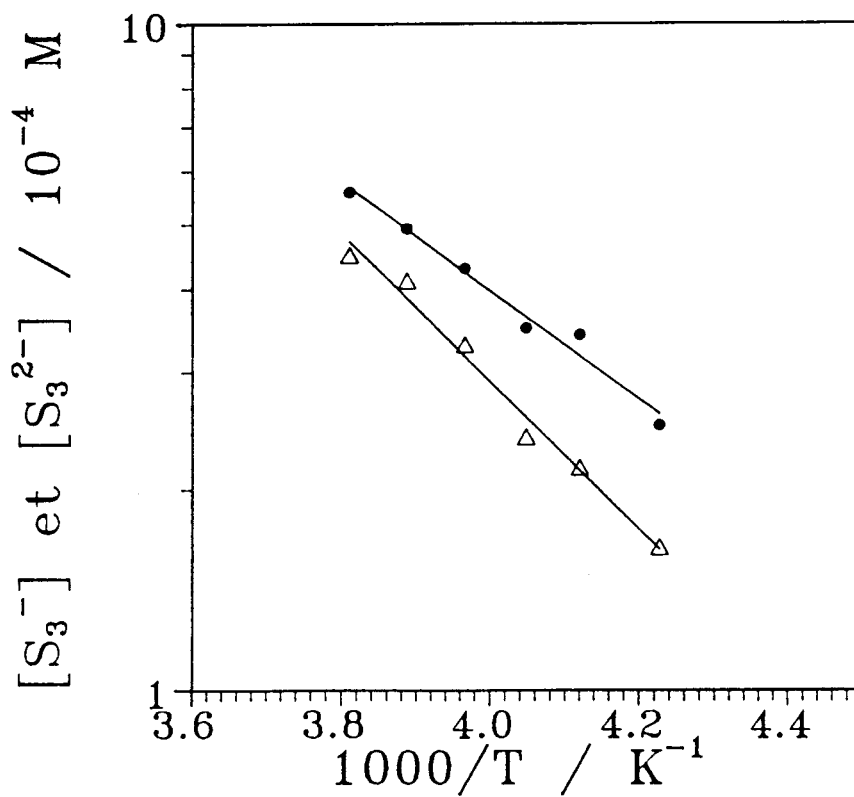


Fig. V.12.

Tracé de la concentration calculée de S_3^- (Δ) et de S_3^{2-} (●) en fonction de $1/T$ pour une solution $Li_2S_4-CH_3NH_2$ (0,11 M).

sont alors plus importantes et il faut que les radicaux soient plus proches pour que les forces magnétiques d'appariement deviennent prédominantes. La comparaison des courbes V.11 et III.24 montre que la concentration de S_3^{2-} est plus faible dans la méthylamine que dans l'ammoniac pour une même concentration de solution. Ceci doit être expliqué par la plus grande dismutation des polysulfures (dans notre cas S_4^{2-}) dans la méthylamine. Par contre, la concentration du radical S_3^- est assez semblable à celle obtenue dans l'ammoniac liquide. Ceci peut être expliqué qualitativement par une dismutation de S_6^{2-} combinée à une dissociation plus importante en S_3^- qui compense le premier effet.

Comme l'ont suggéré les variations des courants de pic avec la température, on observe une augmentation de la concentration des espèces électroactives avec la température. Ces variations sont représentées sur la figure V.12. Elles sont similaires à celles obtenues pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac (Fig. III.24). Les coefficients de température des espèces électroactives sont respectivement de $18 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et de $16 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour S_3^- et S_3^{2-} . Des variations du même ordre ont été obtenues dans l'ammoniac liquide. On peut les attribuer aux mêmes phénomènes : la dismutation de S_4^{2-} augmente avec la température ce qui explique le coefficient de température de S_3^{2-} ; la dissociation de S_6^{2-} est plus importante quand T augmente ce qui, combiné à l'effet précédent, explique qualitativement le coefficient de température de S_3^- .

V.8. PARAMETRES DE LA REACTION DE TRANSFERT DE CHARGE

V.8.1. Coefficient de transfert de charge α

La valeur de ce paramètre est obtenue à partir des mesures d'impédance à potentiel contrôlé. En effet, pour un système redox quasi-réversible on a vu précédemment que les paramètres R_{CT} et σ' déduits de l'expérience passent par un minimum en fonction de la surtension η (I.4.2). Les expressions analytiques de ces minima sont données par les équations I.55 et I.56. La valeur de α est alors déduite de la combinaison de ces deux équations comme le montre l'équation suivante :

$$\eta_{\min}(R_{CT}) - \eta_{\min}(\sigma') = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) \quad (V.3)$$

Expérimentalement, on obtient pour α une valeur de $0,5 \pm 0,05$. Cette valeur est assez proche de celle obtenue pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac.

V.8.2. Constante de vitesse standard k°

La valeur de k° est déduite de la mesure expérimentale de la résistance de transfert de charge. Son calcul fait intervenir les valeurs des concentrations des espèces électroactives ainsi que la valeur de α . On utilise pour cela la formule classique :

$$k^\circ = \frac{RT}{n^2 F^2 A R_{CT} C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha}} \quad (V.4)$$

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau ci-dessous :

Concentration analytique (M)	Température (K)	k° ($10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$)
0,73	263,1	5,5
	242,6	4,5
0,44	263,6	6,8
	242,8	3

Tableau V.1

Valeurs de k° pour différentes concentrations de solution et différentes températures.

Les valeurs données dans le tableau ci-dessus montrent que le transfert de charge n'est pas infiniment rapide. La valeur moyenne de k° à 263 K est de $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. La comparaison avec les valeurs obtenues dans l'ammoniac liquide (tableau III.4) montre que le transfert de charge est plus lent dans la méthylamine. Ceci explique les écarts de pic plus importants observés sur les voltammogrammes comme nous le verrons au paragraphe suivant. On observe également que la constante de vitesse standard k° augmente avec la température. Le nombre de points expérimentaux et le faible domaine de température ne permet pas une estimation de l'énergie d'activation de k° .

V.8.3. Simulation de voltammogrammes pour un transfert quasi-réversible

Nous avons repris les calculs de simulation exposés au

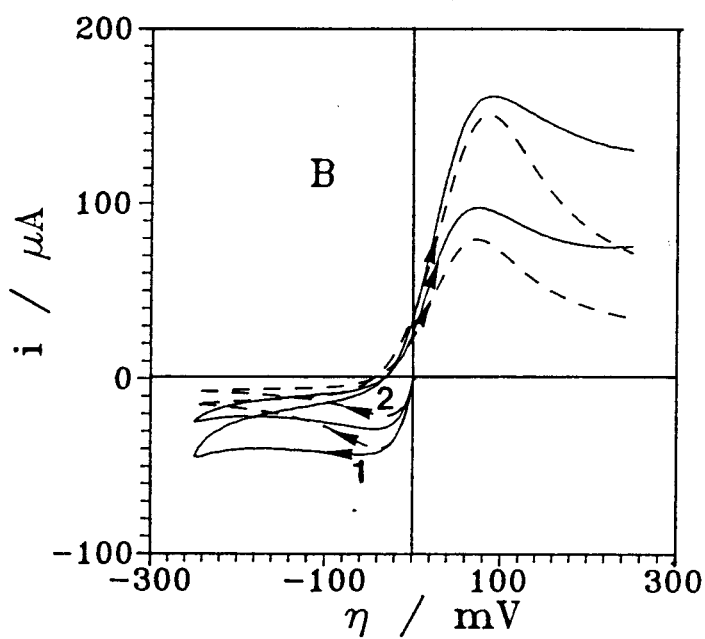
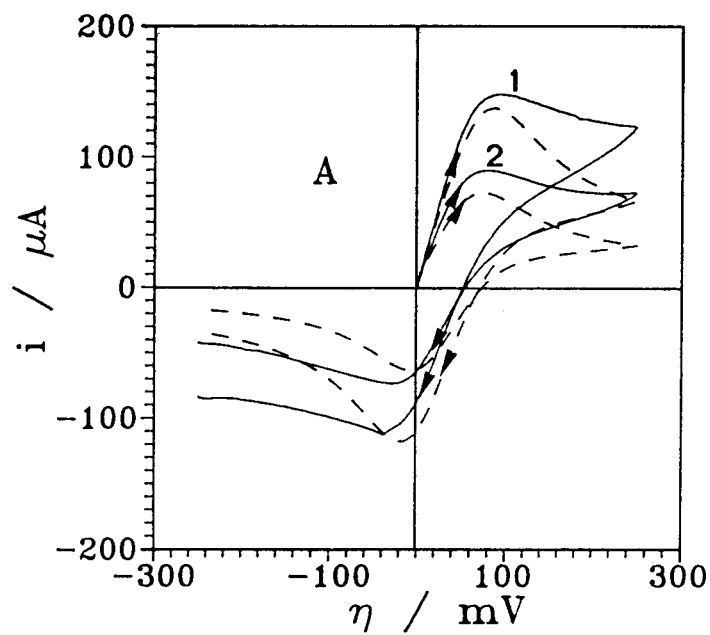


Fig. V.13.

Comparaison de voltammogrammes simulés (---) et expérimentaux (—) pour une solution $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ (0,73 M ; 253 K). Transfert quasi-réversible ($k_{\text{exp}}^\circ = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$). (1) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique.

paragraphe (V.6) en introduisant la valeur de Ψ déterminée expérimentalement suivant la méthode décrite au chapitre III (III.8.3). Les calculs ont été conduits dans l'hypothèse d'un transfert à un électron. Les résultats de ces simulations sont comparés aux voltammogrammes expérimentaux sur la figure V.13. On observe que les séparations de pics simulés sont plus proches des valeurs expérimentales que pour les simulations présentées au paragraphe (V.6) pour un transfert infiniment rapide. Il en va de même pour la comparaison des courants de pic. Ces figures montrent donc que nous sommes bien en présence d'un mécanisme de transfert à un électron moyennement rapide. Les écarts qui subsistent sont à attribuer au couplage de réactions chimiques en solution.

V.9. INFLUENCE DE REACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION

Les résultats des calculs de courants convolués présentés au paragraphe (V.4) ont montré que les deux espèces électroactives interviennent dans des réactions chimiques en solution. Par comparaison avec les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide, nous pouvons proposer des réactions chimiques assez semblables. Soit un mécanisme du type :



Les réactions proposées ici ne rendent pas compte de la dismutation plus importante de S_3^{2-} . Il faut donc considérer la réaction de dismutation de S_3^{2-} qui avait été négligée dans l'ammoniac liquide :



Ce mécanisme ne tient pas compte de la dismutation de S_6^{2-} qui a été observée pour les solutions $Li_2S_6-CH_3NH_2$ [1]. Il est clair que le manque d'expériences de spectroscopie sur ces solutions ne nous permet pas d'aller plus loin dans l'étude des réactions chimiques couplées. Il n'est pas possible ici d'entreprendre une étude quantitative de ces réactions chimiques telle qu'elle a été exposée au chapitre III. En effet, pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac, nous avons négligé la dismutation de S_3^{2-} qui apparaissait beaucoup moins fortement dans les résultats expérimentaux. Ceci nous a alors conduit à une résolution encore assez simple du système d'équations. Dans le cas présent, il est impossible d'estimer la dismutation de S_3^{2-} ou la concentration de S_2^{2-} qui nous auraient aidé à simplifier le système d'équations (eqs. III.31 à III.34).

V.10. CONCLUSION

Nous avons exposé dans ce chapitre les premiers résultats obtenus par des techniques électrochimiques sur les solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine. Nous montrons que l'allure générale des voltammogrammes et des diagrammes d'impédance est assez similaire à celle qui a été obtenue dans l'ammoniac liquide. Ces résultats sont interprétés par une réaction de transfert de charge à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} présents à l'équilibre en solution. Nous montrons que la cinétique de transfert de charge est plus lente que dans l'ammoniac ce qui explique en partie les différences observées sur les voltammogrammes. Les calculs de simulation qui tiennent compte de la cinétique de transfert conduisent à un bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux. Les concentrations des espèces électroactives ont été calculées. La concentration de S_3^{2-} augmente de façon monotone avec la concentration de la solution, tandis que celle de S_3^- passe par un maximum. Ces variations sont tout à fait analogues à ce qui a été obtenu pour les solutions de tétrasulfure de lithium et d'ammonium dans l'ammoniac liquide. Il est également prouvé que l'influence de réactions chimiques en phase homogène sur le transfert de charge est plus importante que dans l'ammoniac du fait de la plus grande dismutation des polysulfures dans la méthylamine. A ce titre, ces solutions constituent un exemple de couplage CE intermédiaire entre les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac apparentées à un système redox simple et les solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac qui sont un exemple type de mécanisme CE.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1. V. PINON, résultats non publiés.
2. P. DUBOIS, résultats non publiés.
3. Handbook of Chemistry and Physics, 53^e édition, (1972)..

CHAPITRE VI.

SOLUTIONS D'HEXASULFURE DE LITHIUM ET SOLUTIONS DE SOUFRE

DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

VI.1. Introduction.

VI.2. Etudes spectroscopiques des solutions.

VI.3. Préparation des solutions.

VI.4. Résultats expérimentaux de voltampérométrie cyclique.

VI.5. Résultats des mesures d'impédance électrochimique.

VI.6. Discussion.

VI.7. Conclusion

VI.1. INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus sur des solutions de soufre et d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide. Ces résultats ont été obtenus par les techniques électrochimiques utilisées dans les chapitres précédents : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous verrons dans ce chapitre que l'étude détaillée des solutions de tétrasulfure dans l'ammoniac présentée aux chapitres III et IV était nécessaire à la compréhension des phénomènes électrochimiques observés dans les solutions $S-NH_3$ et $Li_2S_6-NH_3$.

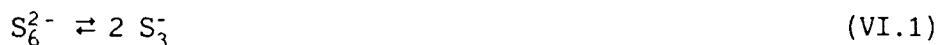
Les résultats présentés dans ce chapitre et leur interprétation vont mettre à nouveau en évidence le rôle du radical anion S_3^- dans le mécanisme de transfert de charge pour les solutions de soufre et d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide. Les résultats expérimentaux concernent surtout les solutions d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac. L'étude expérimentale des solutions de soufre a été, faute de temps, moins approfondie. Mais les expériences effectuées montrent que ces deux catégories de solutions présentent des caractéristiques électrochimiques très semblables. Nous ne pouvons présenter dans ce chapitre qu'une explication qualitative des phénomènes expérimentaux observés et nous mettrons en évidence les caractéristiques électrochimiques communes aux différentes solutions de polysulfures. Cependant, la complexité des phénomènes rencontrés nous a empêché de mener à bien l'étude quantitative de ce système. Les principaux points qui posent encore problème seront abordés à la fin de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous rappellerons les résultats obtenus par les techniques spectroscopiques ayant permis l'identification des espèces chimiques présentes dans ces solutions (VI.2). Nous exposerons brièvement leur préparation (VI.3). Nous détaillerons les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique (VI.4) et par impédance électrochimique (VI.5). Nous montrerons enfin que ces résultats s'expliquent par des réactions électrochimiques sur le radical S_3^- fortement influencées par la réaction de dissociation de S_6^{2-} en S_3^- (VI.6).

VI.2. ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES SOLUTIONS

Nous allons aborder essentiellement dans ce paragraphe les résultats obtenus sur les solutions d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac auxquelles l'essentiel de ce chapitre est consacré.

Les résultats de spectrophotométrie et de spectroscopie RAMAN [1] ont montré que les solutions d'hexasulfure de lithium étaient caractérisées par la seule présence du polysulfure S_6^{2-} en équilibre avec le radical S_3^- . DUBOIS a en effet montré que la dismutation de S_6^{2-} est négligeable en milieu neutre. Le nombre restreint d'espèces chimiques dans les solutions $Li_2S_6-NH_3$ a conduit à une étude spectroscopique quantitative plus facile que dans les autres solutions de polysulfure [1]. Paradoxalement, nous verrons que le comportement électrochimique de ces solutions est plus complexe que celui des solutions de tétrasulfure de lithium ou d'ammonium où le nombre d'espèces chimiques est plus élevé. Le nombre restreint d'espèces dans les solutions $Li_2S_6-NH_3$ a permis une étude quantitative de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} en S_3^- :



La spectrophotométrie UV-Visible [1] a en effet permis de déterminer la constante de cet équilibre (4.10^{-3} à $20^\circ C$). On a également montré que cet équilibre est fortement déplacé par la température ($E_a = 47,2 \pm 0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les mesures de RPE entreprises plus récemment [2] ont confirmé ces résultats pour les solutions diluées et ont également montré que la concentration de S_3^- s'écarte assez rapidement des variations attendues pour des solutions idéales et passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente. Ce maximum est observé pour une concentration de solution de l'ordre de 0,2 M. Ces phénomènes ont déjà été observés, dans les différentes solutions de tétrasulfure étudiées et nous ne reviendrons pas sur leur interprétation (Chap. III et IV).

Les études de RPE et de spectrophotométrie permettent de connaître la concentration des deux polysulfures en solution S_6^{2-} et S_3^- . On montre que, dans la gamme des concentrations assez élevées étudiées dans ce chapitre, S_6^{2-} est peu dissocié à $20^\circ C$ et que sa concentration est toujours proche de la concentration analytique de la solution.

Les solutions de soufre sont caractérisées par un nombre d'espèces plus important [3]. DUBOIS a en effet montré qu'à l'équilibre le soufre est partiellement dismuté en S_6^{2-} et S_4^{2-} . Il a également montré qu'une assez grande proportion de soufre reste au degré d'oxydation zéro, sous une forme différente de celle du soufre S_8 cyclique [4].

VI.3. PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions d'hexasulfure de lithium sont préparées par

réduction du soufre par le lithium suivant la réaction :



La concentration des solutions est caractérisée par le rapport molaire x . La concentration analytique des solutions (molarité) est évaluée par le rapport molaire $36/x$.

La réaction de préparation VI.2 ne doit pas faire oublier que S_6^{2-} est partiellement dissocié en S_3^- .

Les solutions de soufre sont réalisées par solubilisation d'une certaine quantité de soufre dans l'ammoniac. Elles sont caractérisées par le rapport molaire $x = (\text{NH}_3)/(\text{S})$. Leur molarité est donnée par le rapport $36/x$.

La concentration de la solution, déterminée par la préparation, ne permet pas, pour les solutions concentrées étudiées dans ce chapitre, de connaître la concentration des espèces présentes en solution.

Les solutions sont préparées par les méthodes déjà exposées au chapitre III. La mise en équilibre des solutions est lente. Elles ont été conservées plusieurs jours à 0°C pour atteindre l'état d'équilibre.

VI.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

VI.4.1. Solutions d'hexasulfure de lithium

a. Allure générale

Les solutions d'hexasulfure de lithium ont aussi un potentiel d'équilibre bien défini. Cependant, on constate que, après une expérience, ce potentiel d'équilibre n'est retrouvé qu'après un temps assez long. Ceci n'avait pas été observé pour les solutions de tétrasulfure de lithium ou d'ammonium. Ce phénomène peut être expliqué par une modification importante de la concentration de certaines espèces électroactives qui ne retrouvent leur concentration d'équilibre qu'après homogénéisation de la solution. Ceci suggère que la concentration d'une espèce électroactive en solution peut être très faible.

L'allure générale des voltammogrammes est illustrée par la figure VI.1. Elle est très différente de ce qui a été observé pour les solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide. On observe sur ces voltammogrammes deux parties distantes de près de

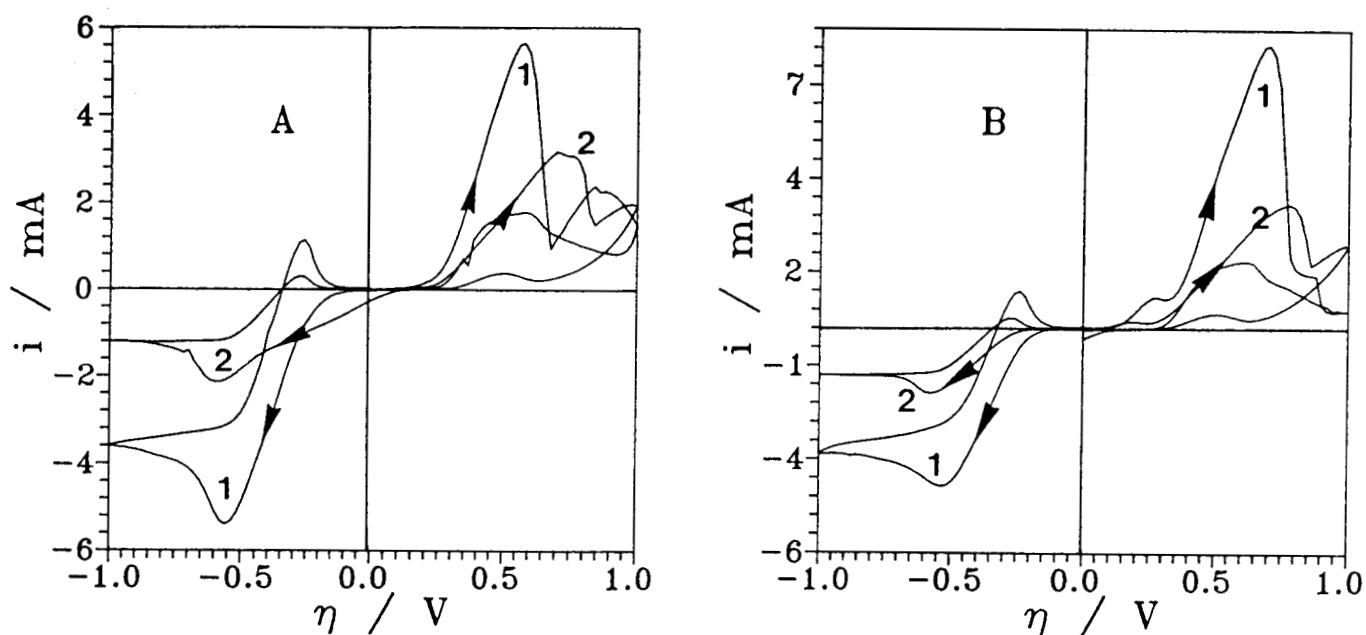


Fig. VI.1.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ à différentes concentrations. (1) 0,72 M ; (2) 0,18 M. (A) : sens initial de balayage anodique. (B) : sens initial de balayage cathodique. (253 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

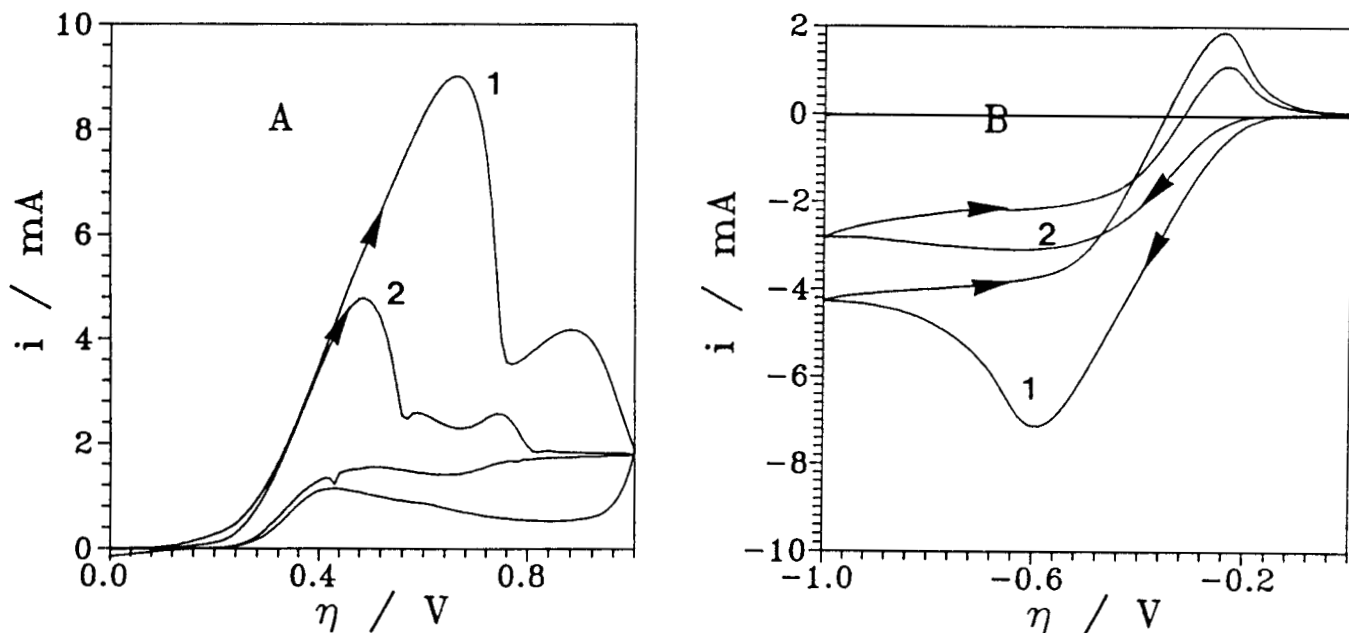


Fig. VI.2.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0,72 M) à différentes températures. (1) 263 K ; (2) 243 K. (A) : sens initial de balayage anodique. (B) : sens initial de balayage cathodique. ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

400mV sur l'échelle de potentiel.

La présence de ces deux phénomènes bien distincts indique l'observation probable de deux réactions électrochimiques. Ceci sera discuté au paragraphe (VI.6).

Lorsqu'on débute le balayage dans la direction cathodique, on observe une vague de réduction d'intensité importante (Figs. VI.1 - VI.3). Les courants mesurés sont de 10 à 100 fois plus importants que dans les solutions de tétrasulfure. Cette vague s'étend sur près de 400 mV. On observe que l'intensité du pic cathodique dépend de la température (Fig. VI.2) de la vitesse de balayage (Fig. VI.3) et de la concentration. Ces variations seront étudiées dans le paragraphe suivant. Lors du balayage retour, on observe la réaction inverse caractérisée par un faible pic anodique situé à environ -200 mV. L'observation de ce pic est fonction de paramètres tels que la température ou la vitesse de balayage (Figs. VI.2 - VI.3). Il est observé plus facilement aux faibles températures et aux fortes vitesses de balayage. Un phénomène analogue a déjà été observé dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium dans l'ammoniac liquide. Il s'expliquait par la réorganisation d'une espèce peu stable en solution. Nous verrons au paragraphe (VI.6) l'interprétation de la présente observation.

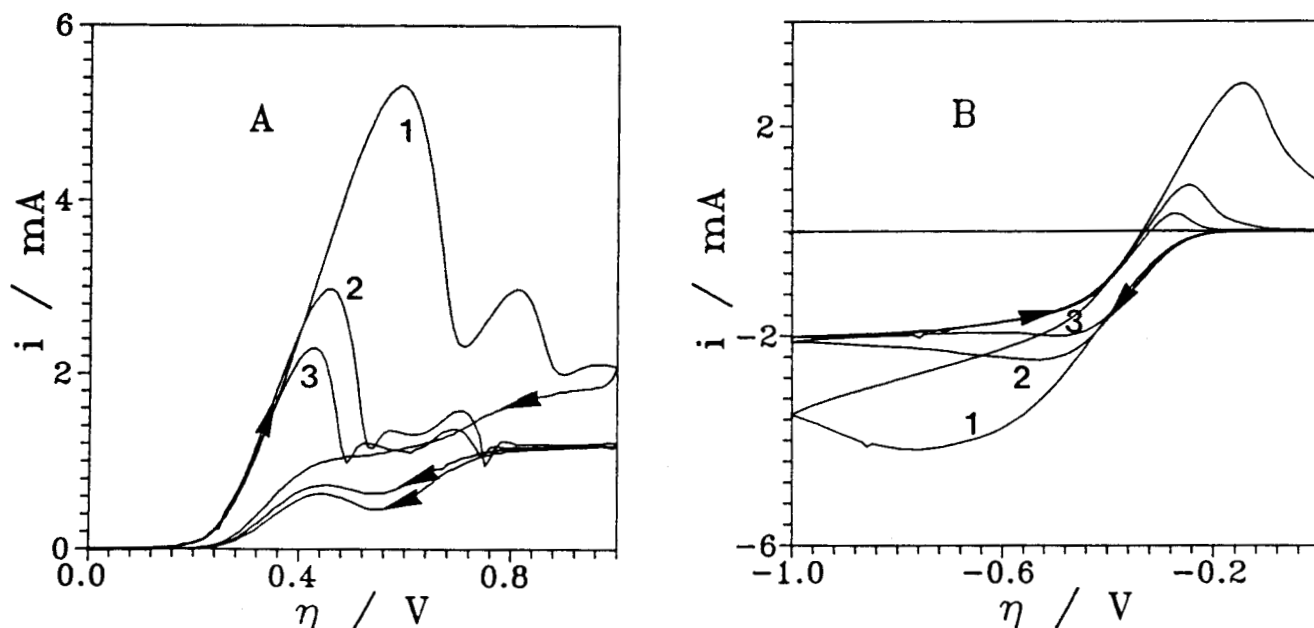


Fig. VI.3.

Voltammogrammes d'une solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0,36 M ; 238 K) à différentes vitesses de balayage. (1) $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (A) : sens initial de balayage anodique. (B) : sens initial de balayage cathodique. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

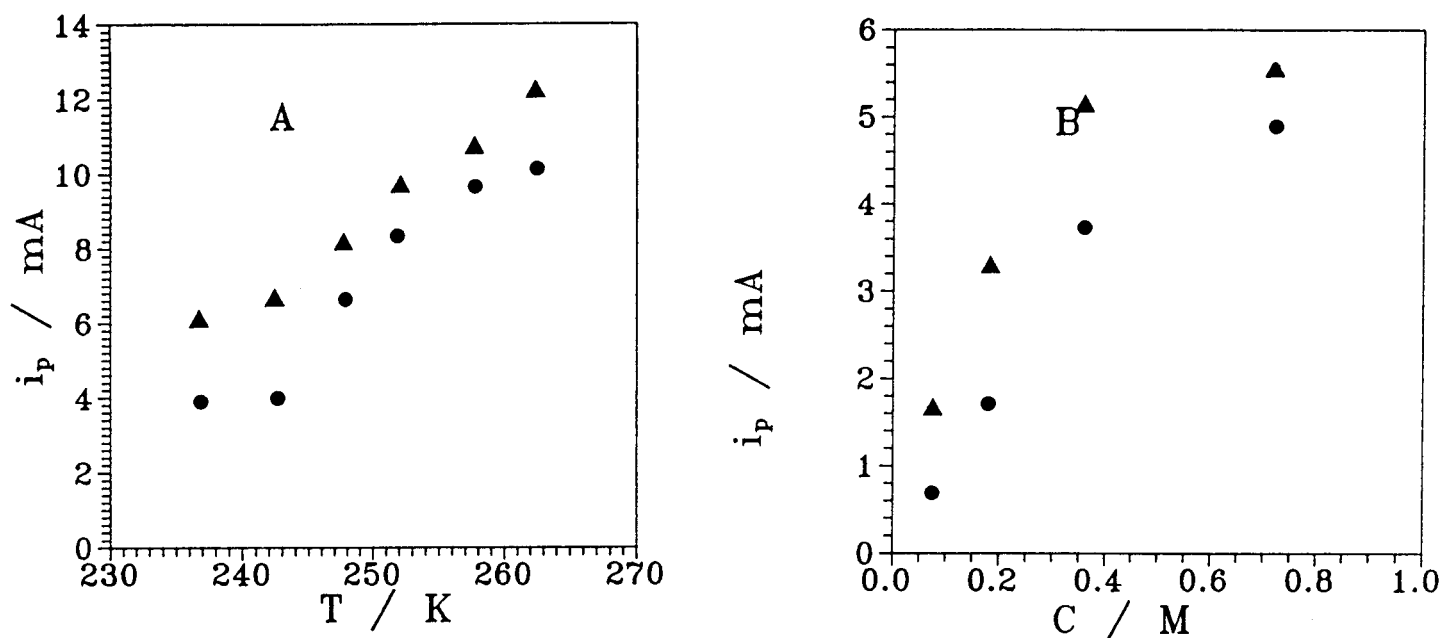


Fig. VI.4.

Variations des courants de pic anodique i_{pa} (▲) et cathodique i_{pc} (●) avec la température et la concentration. (A) Variation avec la température ; 0,72 M ; $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) Variation avec la concentration ; 253 K ; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

La séparation de pics dans la partie cathodique du diagramme est importante. Elle est généralement comprise entre 250 et 500 mV. Elle dépend fortement de la vitesse de balayage comme le montre la figure VI.3. Ce point sera discuté plus loin.

Lorsqu'on débute le balayage dans la direction anodique, on observe un pic de forme triangulaire. Sa position dépend fortement de la concentration et de la vitesse de balayage (Figs. VI.1, VI.3). Son intensité est du même ordre que celle du pic cathodique. On n'observe pas de pic lors du balayage retour. Si on continue le balayage vers les surtensions cathodiques, on obtient une vague de réduction de même intensité que celle décrite précédemment. Lorsque la direction initiale du balayage est cathodique, ce pic triangulaire anodique est précédé d'un prépic (Fig. VI.1). L'observation de ce prépic est fortement liée à la concentration (Fig. VI.1), à la température ou à la vitesse de balayage. Il est plus facilement observé à basse température, à vitesse de balayage élevé. La présence de ce prépic associée à l'observation du pic triangulaire doit être attribuée à l'adsorption forte du produit de la réaction électrochimique anodique [6]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe (VI.6).

b. Influence de la température, de la concentration, de la vitesse de balayage

Les courants de pic anodique et cathodique augmentent de façon monotone avec la concentration analytique de la solution (Fig. VI.4). On observe également sur cette figure que les courants de pic augmentent avec la température. On obtient pour les pic anodique et cathodique des coefficients de température de $18 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $13 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement. Ces valeurs sont plus faibles que celles observées pour les solutions de tétrasulfure de lithium ou d'ammonium mais elles représentent tout de même une variation significative avec la température.

Les courants de pic varient également de façon importante avec la vitesse de balayage. La variation des grandeurs $i_{pa} / v^{1/2}$ et $i_{pc} / v^{1/2}$ est représentée sur la figure VI.5.

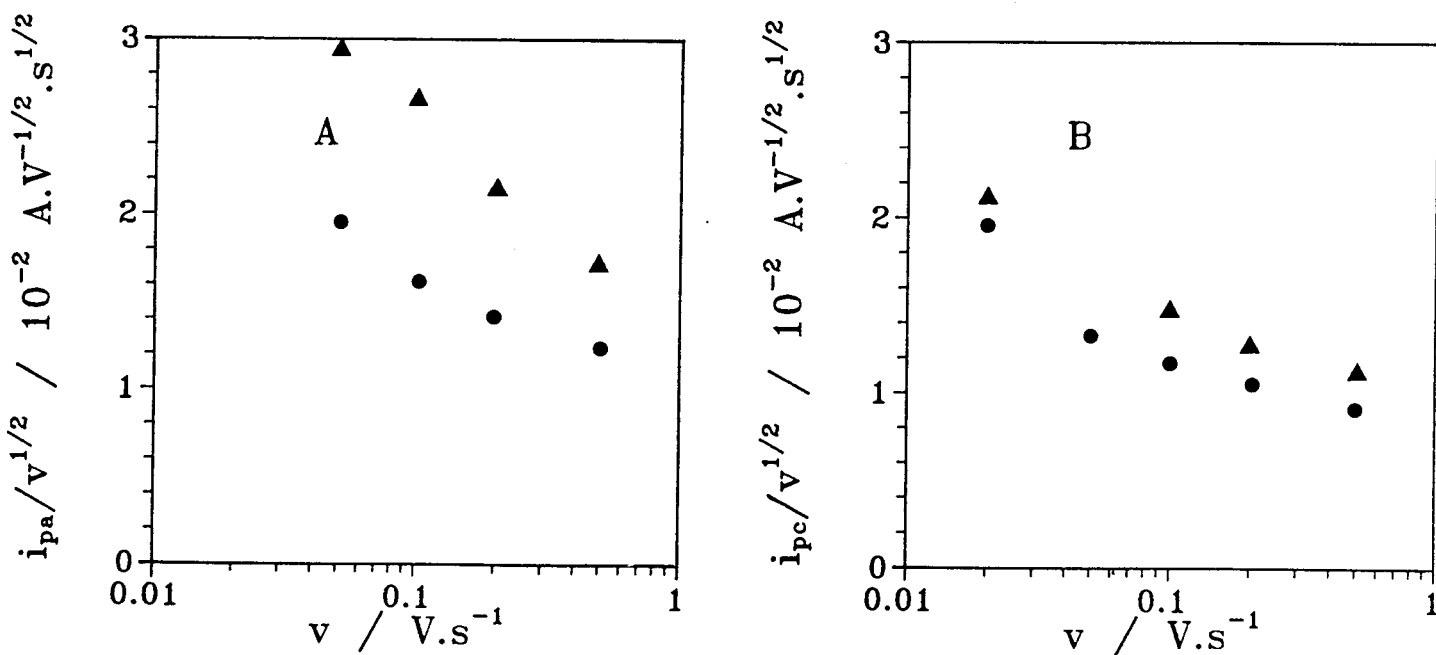


Fig. VI.5.

Variation des rapports $i_{pa} / v^{1/2}$ (courbe A) et $i_{pc} / v^{1/2}$ (courbe B) à différentes températures. (\blacktriangle) 263 K ; (\bullet) 253 K. (Solution 0,36 M).

VI.4.2. Solutions S-NH₃

Nous ne disposons pour l'instant que de très peu de mesures de voltampérométrie cyclique sur ces solutions. L'allure générale des voltammogrammes est assez proche de celle observée pour les solutions d'hexasulfure de lithium (Fig. VI.6). La figure VI.6 montre en effet la présence d'un pic anodique important et d'un pic cathodique assez fortement masqué par un front de courant. Ce dernier point est une différence notable par rapport aux solutions d'hexasulfure de lithium. Elle rend plus difficile l'étude de la vague cathodique. On n'observe pas non plus de pic de réoxydation lors du balayage cathodique retour. Cette différence sera discutée au paragraphe (VI.6). La présence du prépic caractéristique de l'adsorption du produit de la réaction électrochimique anodique est également observée. Lorsque le sens initial de balayage est anodique on observe la présence d'un pic supplémentaire aux surtensions cathodiques. Les variations des différentes grandeurs i_{pa} , i_{pc} avec la concentration, la température, la vitesse de balayage sont comparables à ce qui a été observé dans les solutions Li₂S₆-NH₃.

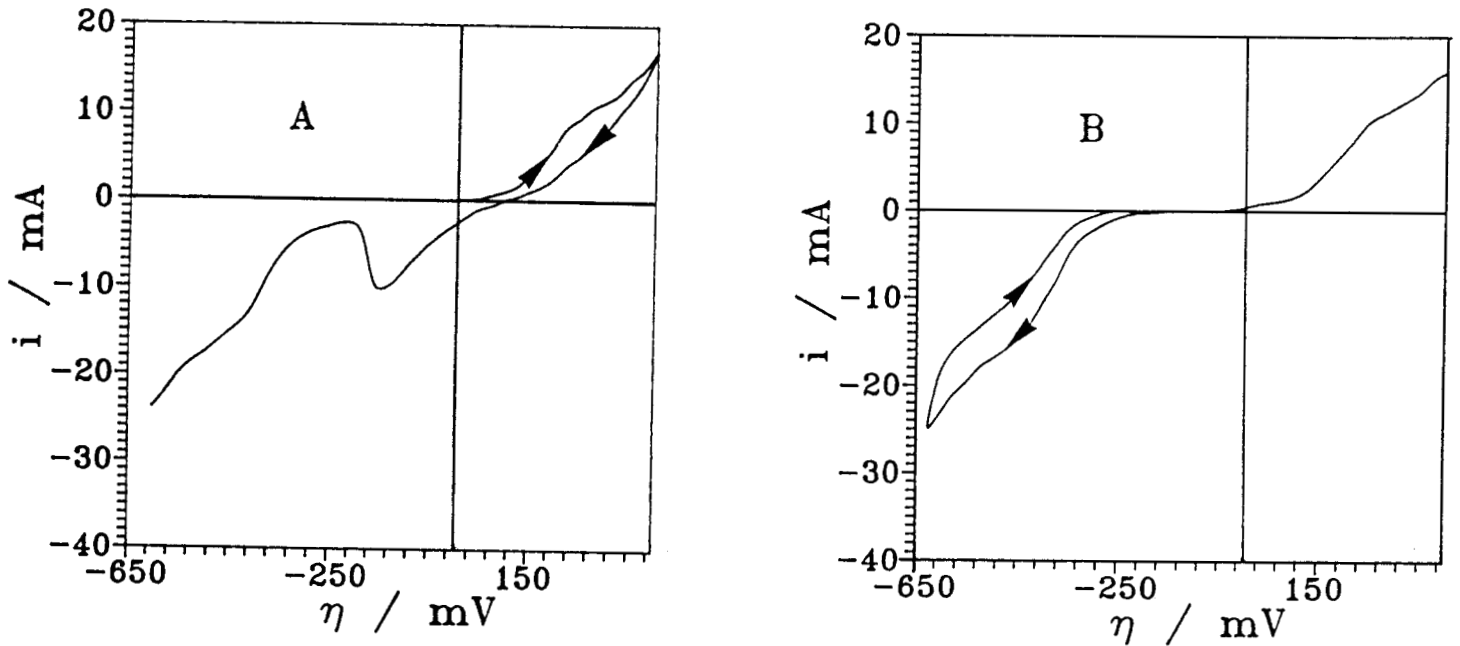


Fig. VI.6.

Voltammogrammes d'une solution S-NH₃ (0,72 M, 265 K). (A) sens initial de balayage anodique. (B) sens initial de balayage cathodique. (50 mV.s⁻¹, électrode d'or).

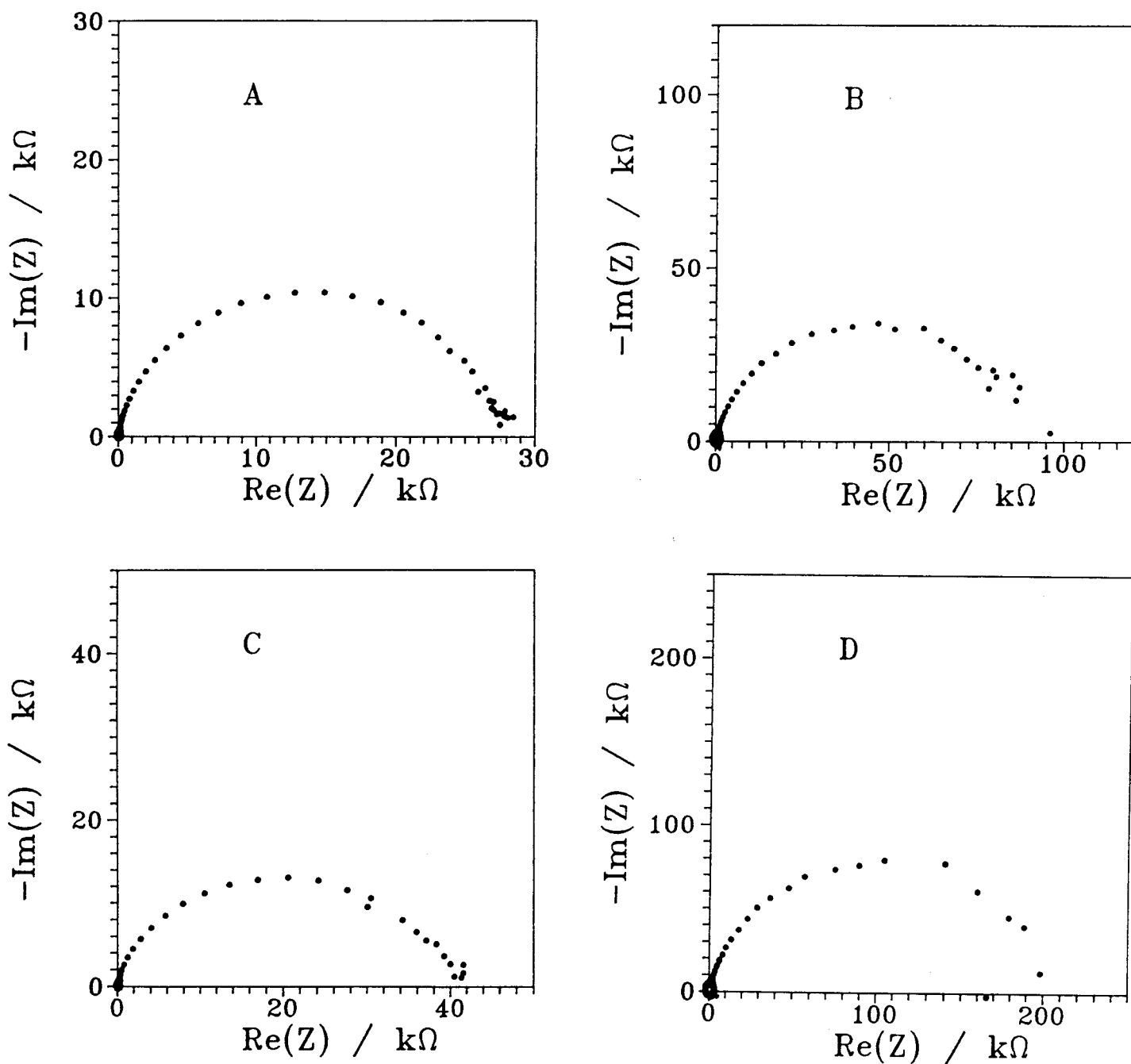
VI.5. RESULTATS DES MESURES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUEVI.5.1. Solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ 

Fig. VI.7.

Diagrammes d'impédance de solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ à différentes températures et différentes concentrations. (A) 0,72 M ; 257 K. (B) 0,072 M ; 1257 K. (C) 0,72 M ; 243 K. (D) 0,072 M ; 243 K. (Electrode d'or de $0,0314 \text{ cm}^2$).

a. Impédances au potentiel d'équilibre

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les solutions d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide sont très différents de ceux que nous avons présentés dans les chapitres précédents. La figure VI.7 montre des diagrammes d'impédance pratiquement semi-circulaires d'amplitude très importante. On observe sur cette figure que l'amplitude des diagrammes varie assez fortement avec la concentration et la température. L'amplitude décroît lorsque la concentration de la solution ou sa température augmente. On montre également sur la figure VI.8 que l'amplitude du diagramme estimée comme le double du maximum de la partie imaginaire augmente exponentiellement avec $1/T$. Le coefficient de température de cette variation est de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} .

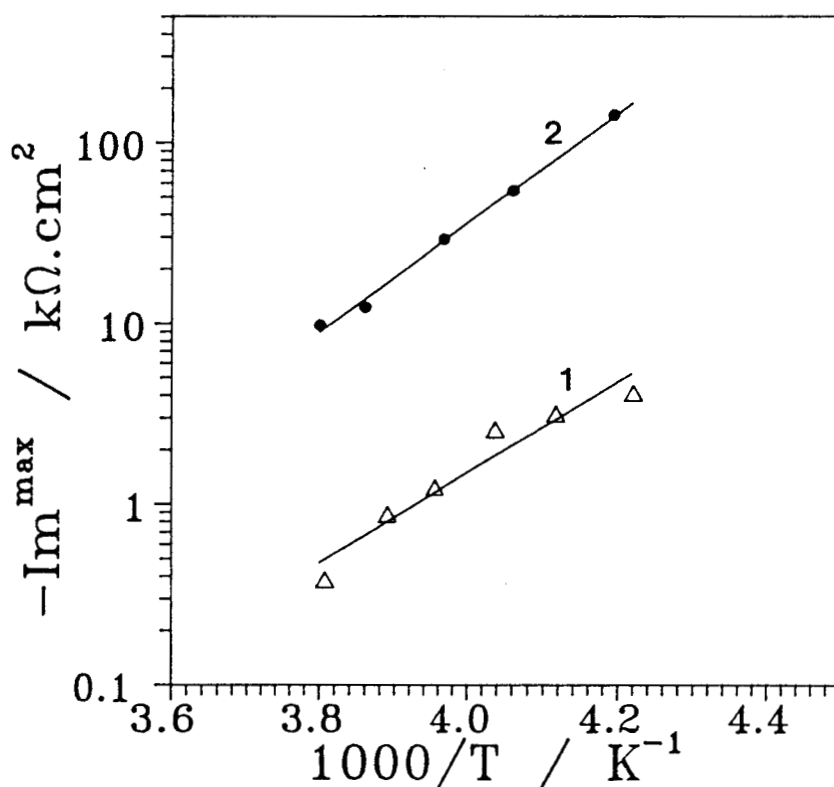


Fig. VI.8.

Variation du maximum des diagrammes Im^{Max} avec $1/T$ pour différentes concentrations. (1) 0,36 M; (2) 0,0147 M.

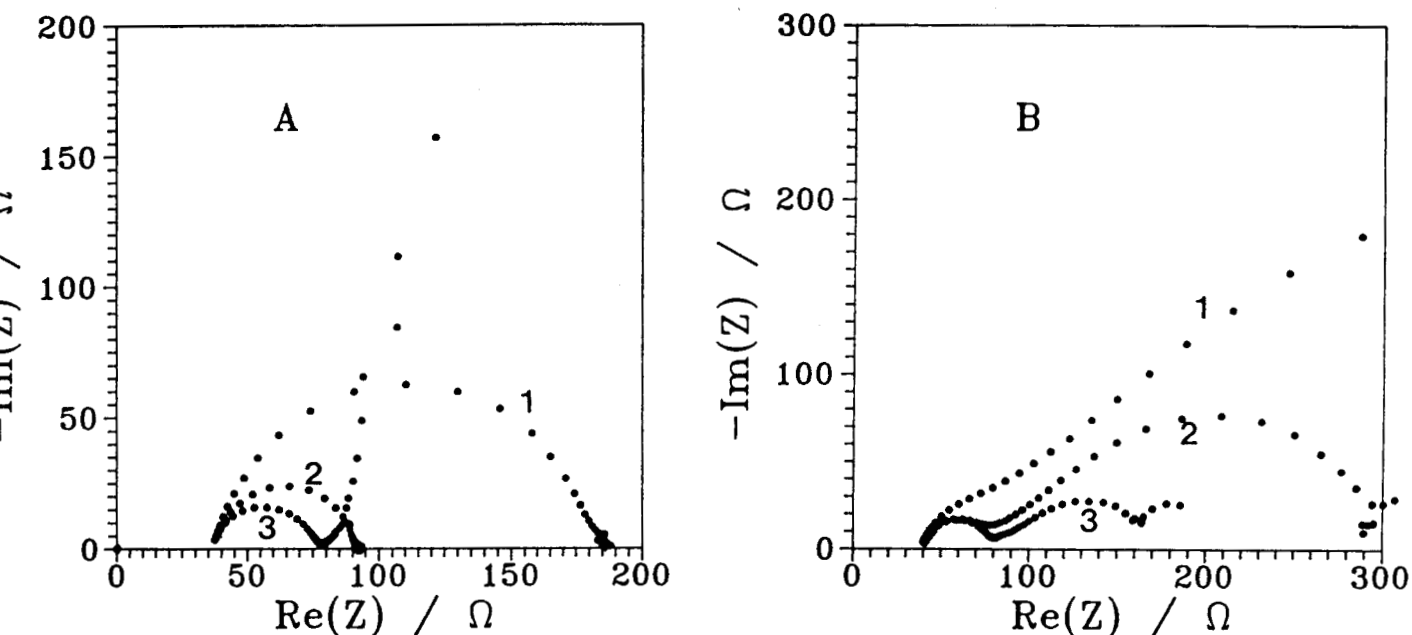


Fig. VI.9.

Diagrammes d'impédance de solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ (0,36 M) à potentiel imposé. (A) 247 K, surtension imposée anodique : (1) 0,26 V ; (2) 0,3 V ; (3) 0,4 V. (B) 237 K surtension imposée cathodique : (1) - 0,2 V ; (2) - 0,24 V ; (3) - 0,28 V.

b. Impédances à potentiel contrôlé

Nous avons effectué des mesures d'impédance pour des surtensions situées de part et d'autre du potentiel d'équilibre. Ces surtensions ont été choisies sur les vagues de réduction et d'oxydation observées sur les voltammogrammes. L'amplitude et l'allure des diagrammes d'impédance sont modifiées de façon considérable lorsqu'on impose une surtension (Fig. VI.9).

Lorsque la surtension imposée est cathodique (Fig. VI.9), on voit apparaître progressivement un profil CE précédé, à haute fréquence, par un demi-cercle transfert de charge dont l'amplitude passe par un minimum lorsque la surtension diminue (Fig. VI.10). Ces variations sont directement liées aux phénomènes observés sur la vague de réduction des voltammogrammes.

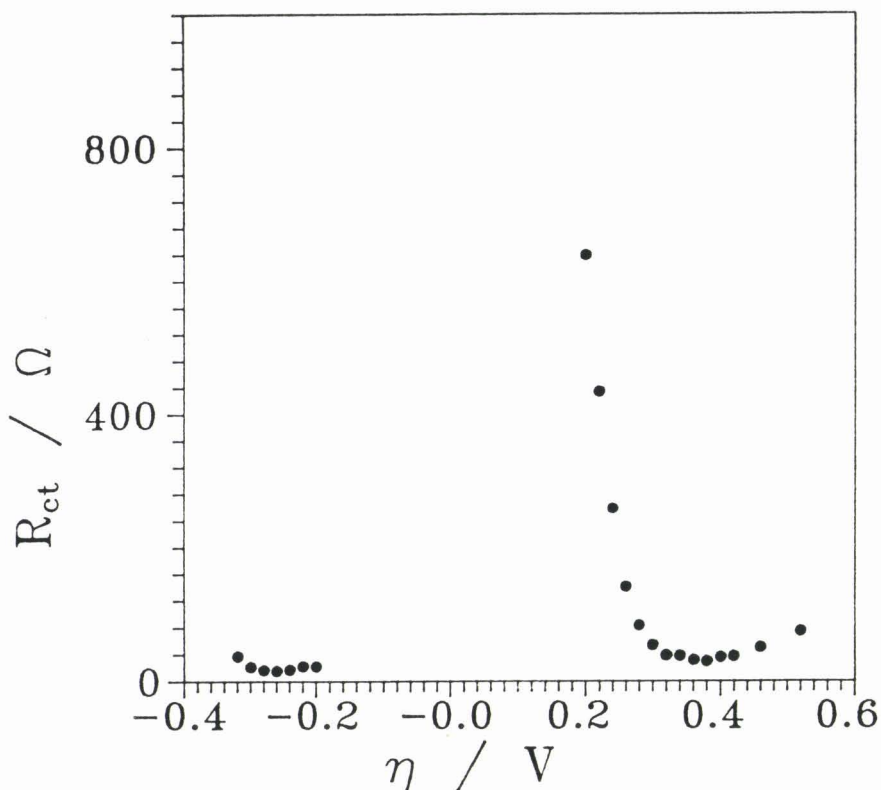


Fig. VI.10.

Variation de la résistance de transfert de charge avec la surtension. (Solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$; 0,36 M).

Lorsque la surtension imposée est anodique, on observe également une importante modification du diagramme (Fig. VI.9). Le cercle de transfert de charge passe par un minimum lorsque la surtension augmente (Fig VI.10). Lorsque la surtension associée au minimum est dépassée, on observe sur le diagramme d'impédance une branche verticale à basse fréquence. Cette branche caractéristique doit être associée à des phénomènes d'adsorption électrochimique [5]. Cette observation correspond sur les voltammogrammes à la présence d'un pic triangulaire associé à un prépic.

VI.5.2. Solutions S-NH₃

L'allure des diagrammes d'impédance des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide est également semi-circulaire comme le montre la figure VI.11. Le sens de variation avec la concentration et la température est semblable à celui observé par les solutions d'hexasulfure de lithium. Le coefficient de température de l'amplitude du diagramme est de $53 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il est donc un peu plus important que pour les solutions d'hexasulfure de lithium. Il faut remarquer que l'amplitude importante du diagramme d'impédance correspond à la pente de la courbe courant-tension au voisinage du potentiel d'équilibre.

Il est difficile de comparer quantitativement ces résultats à

ceux obtenus pour les solutions d'hexasulfure de lithium car nous ne connaissons pas la concentration de S_6^{2-} à l'équilibre dans les solutions $S-NH_3$ concentrées. Nous nous en tiendrons donc pour l'instant à l'aspect qualitatif de la nature du phénomène électrochimique associé.

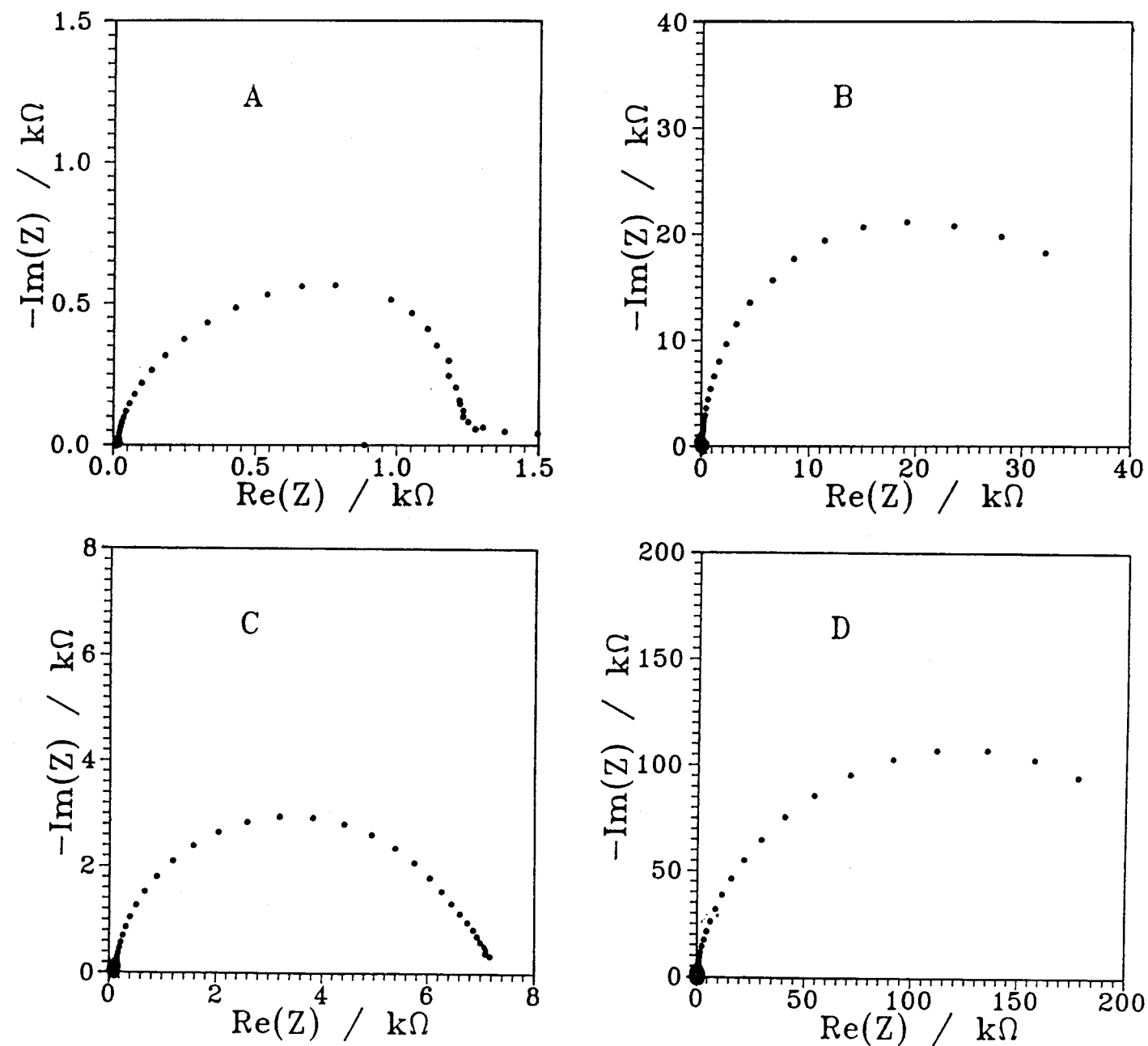


Fig. VI.11.

Diagrammes d'impédance de solutions $S-NH_3$ à différentes températures et concentrations. (A) 1,8 M; 260 K. (B) 1,8 M; 221 K. (C) 0,18 M; 259 K. (D) 0,18 M; 227 K. (Electrode de platine de 3,53 cm^2).

VI.6. DISCUSSION

VI.6.1. Solutions d'hexasulfure de lithium

a. Mécanisme de réaction

Nous avons vu au paragraphe (VI.4) que les voltammogrammes sont constitués de deux parties bien distinctes dans la gamme de potentiels étudiée. Il est clair que nous ne pouvons pas expliquer l'ensemble des phénomènes observés par le mécanisme proposé pour les solutions de tétrasulfure de lithium ou d'ammonium. Les deux parties distinctes des voltammogrammes suggèrent la participation de deux réactions électrochimiques dans le mécanisme de transfert de charge. Les résultats des mesures d'impédance à potentiel imposé pour des surtensions anodiques ou cathodiques nous permettent d'aboutir à la même conclusion.

Nous avons observé que les courants de pic anodique et cathodique présentent des variations similaires avec la température ou la concentration. De plus, les intensités des deux pics sont assez proches ce qui suggère que ces pics font intervenir la même espèce électroactive.

Dans cette hypothèse et en supposant que le nombre d'électrons échangés dans les deux réactions électrochimiques est identique, on peut suggérer un mécanisme du type :



associés respectivement aux potentiels standards E_1^0 et E_2^0 . Si la solution ne contient au départ que l'espèce X et si les potentiels standards sont suffisamment séparés, on observera autour du potentiel d'équilibre une plage de courant nul. Les voltammogrammes associés présenteront une vague de réduction associée à l'équation VI.3 et une vague d'oxydation associée à l'équation VI.4. Le potentiel d'équilibre de cette solution sera donné par :

$$E_{e,q} = \frac{1}{2} (E_1^0 + E_2^0) \quad (\text{VI.5})$$

Il sera donc situé à peu près à mi-distance du pic anodique et du pic cathodique puisque les potentiels standards sont peu éloignés des potentiels de pic (Fig. I.2).

Ce type de mécanisme rend donc bien compte de l'allure générale des voltammogrammes expérimentaux.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le transfert de charge fait toujours intervenir le radical S_3^- . Les résultats de spectroscopie RAMAN et de spectrophotométrie montrent que, dans les solutions d'hexasulfure de lithium, les seules espèces présentes sont S_3^- et S_6^{2-} . Dans notre cas, il est logique de supposer que l'espèce X est S_3^- .

Nous proposons donc pour le pic de réduction la réaction électrochimique observée dans les solutions de tétrasulfure de lithium ou d'ammonium :



La vague d'oxydation sera alors décrite par la réaction :



On sait que dans les solutions $Li_2S_6-NH_3$ les concentrations des espèces S_3^{2-} et S_3 sont négligeables comme on l'avait supposé pour les concentrations de Y et Z (VI.3 et VI.4). On peut ajouter que leur faible concentration est responsable de la lenteur du retour au potentiel d'équilibre puisque toute réaction électrochimique modifie assez fortement leur concentration.

Nous allons montrer maintenant que ce mécanisme permet d'expliquer, tout au moins qualitativement, les variations observées avec les différents paramètres expérimentaux. L'étude quantitative est difficilement possible dans notre cas. En effet, les écartements de pic observés expérimentalement sur le pic de réduction suggèrent une influence de la migration par manque d'électrolyte support. Ils sont en effet beaucoup trop importants pour être compatibles avec la valeur de k' obtenue pour le couple S_3^- / S_3^{2-} en milieu ammoniac. L'ajout d'un électrolyte support n'a pas pu être testé faute de temps car il faut trouver un sel compatible avec le milieu étudié ce qui nécessite des mesures de spectrophotométrie. Ce manque d'électrolyte support n'interdit pas l'exploitation qualitative des voltammogrammes mais il se manifeste par une diminution des courants de pic. Cette diminution sera d'autant moins importante que la vitesse de balayage sera faible.

b. Etude de la réaction de réduction

Nous avons montré au paragraphe précédent que la solution ne contient au départ qu'une espèce électroactive S_3^- . Dans ce cas, on peut utiliser la formule classique donnant le courant de pic pour un système redox réversible (eq. I.19) :

$$i_p = 0,4463 nFA C_1^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_1^{1/2}$$

Nous avons calculé la valeur de C_{0x}^* en reprenant les hypothèses déjà utilisées pour le calcul de la concentration d'une espèce électroactive ($n = 1$; $D_{0x} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans les solutions de tétrasulfure et en utilisant les valeurs du courant de pic obtenues aux faibles vitesses de balayage. Dans ce cas, on obtient pour C_{0x}^* une concentration de l'ordre de la concentration analytique de la solution (tableau VI.1). Ceci ne peut être expliqué que par l'influence d'une réaction chimique couplée faisant intervenir S_6^{2-} dont la concentration est proche de la concentration de la solution. Ceci est pris en compte par le mécanisme suivant :



Ce mécanisme a déjà été mis en évidence dans les solutions de tétrasulfure de lithium mais il n'intervenait pas de façon significative. Le fait d'observer un pic associé à la concentration analytique de la solution suggère que le paramètre cinétique k ($k = k_f + k_b$) de la réaction chimique est grand. Si k était infiniment grand, le mécanisme proposé se réduirait à un transfert simple à 2 électrons sur S_6^{2-} . Les valeurs de concentrations obtenues dans cette hypothèse sont données dans le tableau VI.1. Les calculs ont été effectués pour une vitesse de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Concentration de la solution (M)	Température (K)	C_i^* calculé avec $n=1$ (M)	C_i^* calculé avec $n=2$ (M)
0,36	253,0	0,46	0,16
	237,5	0,30	0,11
0,72	200,0	0,57	0,21
	236,7	0,34	0,12
0,18	252,1	0,22	0,077
	237,6	0,15	0,055

Tableau V.1.

Calcul de la concentration de l'espèce oxydée associée au pic de réduction dans l'hypothèse d'une réaction de transfert de charge simple à 1 électron sur S_3^- ou à 2 électrons sur S_6^{2-}

Les valeurs obtenues dans l'hypothèse d'un transfert sur S_6^{2-} ne correspondent pas à la valeur observée pour le courant de pic même en tenant compte des phénomènes de migration. De plus, cette hypothèse ne rend pas compte des variations observées avec la température. En effet, dans ce cas, les variations avec la température observées seraient à attribuer au coefficient de diffusion ce qui impliquerait des variations beaucoup trop importantes par rapport à celles habituellement observées ($E_a \simeq 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [7].

On conclut donc que le paramètre cinétique k n'est pas infiniment grand mais reste important. Nous l'avions estimé à 100 s^{-1} dans les solutions de tétrasulfure de lithium. Il est impossible de l'estimer à partir des résultats obtenus pour les solutions d'hexasulfure de lithium.

Dans le cas où le paramètre k est important, le courant de pic est fonction des paramètres de la réaction chimique K , k et de la concentration C^* ($C^* = [S_6^{2-}] + [S_3^-]$) [8]. Il est alors difficile d'étudier les variations avec la température du courant de pic même qualitativement. Il faut signaler que dans ce cas, il est tout à fait normal d'observer une croissance monotone du pic cathodique avec la concentration de la solution, puisque le pic cathodique correspond à une concentration très supérieure à la concentration de S_3^- en solution.

Nous allons nous intéresser maintenant à la réaction de réoxydation de S_3^{2-} formé lors du balayage aller. Cette réaction est associée à un pic dont l'observation dépend fortement de la température et de la vitesse de balayage. Cet effet a également été observé lors de l'étude des solutions de tétrasulfures d'ammonium dans l'ammoniac liquide. Il a été attribué au réarrangement du polysulfure S_3^{2-} en milieu acide. Ici, on peut l'interpréter comme le réarrangement de S_3^{2-} peu stable en milieu oxydé. On peut imaginer pour ce réarrangement plusieurs mécanismes tels que :



ou



Il nous est impossible pour l'instant de choisir entre ces différentes propositions. Cependant, on peut admettre que le polysulfure S_3^{2-} se réarrange pour donner à un moment S_4^{2-} et revenir ensuite à l'état d'équilibre.

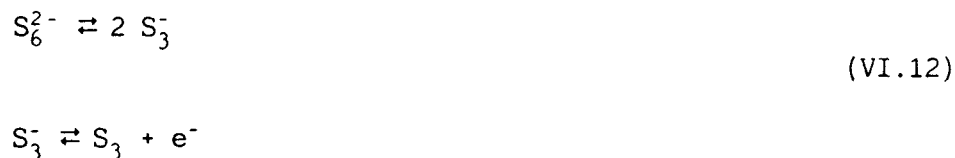
Les mesures d'impédances à potentiel imposé effectuées pour des surtensions cathodiques montrent également l'influence du mécanisme CE dont le profil caractéristique est visible sur les diagrammes (Fig. VI.9).

On peut donc résumer les réactions intervenant sur la vague cathodique par le mécanisme :



c. Etude de la réaction d'oxydation

Le courant de pic anodique est du même ordre que le courant de pic cathodique. Il présente les mêmes variations avec la température et la concentration. Le mécanisme proposé par les équations VI.6 et VI.7 associe la même espèce à ces deux pics. Il se présentera donc pour le pic anodique les mêmes problèmes que ceux rencontrés pour le pic cathodique : son intensité ne peut être expliquée que par le couplage de la réaction électrochimique avec la réaction de dissociation de S_6^{2-} :



On observe également sur les voltammogrammes la présence d'un prépic (Fig VI.1) . Celui-ci doit être associé à l'adsorption de l'espèce électroactive produite par la réaction électrochimique : S_3 . Ceci est confirmé par les mesures d'impédance à potentiel imposé puisque la branche verticale doit être associée au même type de phénomène.

Lors du balayage retour, nous n'observons pas de pic retour. On peut l'expliquer par deux hypothèses : soit la réaction électrochimique est irréversible, soit le produit de la réaction S_3 n'est pas stable et se réarrange très rapidement. La première hypothèse n'est pas compatible avec les résistances de transfert de charge obtenues par la mesure d'impédance à potentiel imposé (Fig. VI.9). D'autre part, si la réaction était irréversible, on ne comprendrait pas pourquoi on retrouve le pic cathodique inchangé au balayage retour (Fig. VI.1). Nous admettons donc que le produit de la réaction (S_3) n'est pas stable dans le milieu et se réarrange très rapidement.

d. Mesures d'impédance au potentiel d'équilibre

L'amplitude du diagramme d'impédance au potentiel d'équilibre est importante. Cela est directement lié à l'allure de la courbe courant-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre. Il semble toutefois que le demi-cercle obtenu au potentiel d'équilibre sur les diagrammes d'impédance ne doit pas être associé à la seule réaction de transfert de charge. En effet, si on suit l'évolution des diagrammes d'impédance obtenus en imposant une surtension cathodique, on remarque, lorsque la surtension η tend vers zéro, que le profil CE est de plus en plus marqué. Le demi-cercle observé au potentiel d'équilibre pourrait donc être interprété comme un cercle de transfert de charge apparent dont l'amplitude R_{CTA} est obtenue par simplification des équations du mécanisme CE (eqs. I.87 et I.88) [9] :

$$R_{CTA} = R_{CT} + \frac{\sigma_i}{K + 1} \left(\frac{2}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.13})$$

où σ_i est égal à σ_{0x} pour la réaction à surtension cathodique et à σ_{Red} pour la réaction à surtension anodique c'est-à-dire en fait proportionnel à $[S_3^-]^{-1} \cdot D^{-\frac{1}{2}}$. Ceci expliquerait les variations importantes des diagrammes d'impédance avec la température. Toutefois un rapide calcul de la résistance de la résistance de transfert de charge apparente avec les valeurs de concentrations de S_3^- déterminées par la RPE ne permet pas de retrouver la forte amplitude des diagrammes d'impédance obtenue expérimentalement (différence d'un facteur 100). Il est donc probable que les phénomènes de surface observés aux surtensions anodiques interviennent également pour expliquer cette amplitude importante. Il serait intéressant de regarder si ces phénomènes sont observés sur d'autres matériaux d'électrode et si la forte amplitude des diagrammes d'impédance est corrélée à l'observation de ces phénomènes.

VI.6.2. Solutions de soufre dans l'ammoniac

Les résultats expérimentaux observés permettent de proposer pour ces solutions le même mécanisme que pour les solutions $Li_2S_6-NH_3$.



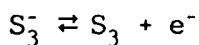
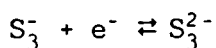
Les expériences effectuées apportent deux renseignements complémentaires.

Nous savons que les solutions de soufre dans l'ammoniac contiennent une grande concentration de NH_4^+ . L'étude des solutions de tétrasulfure d'ammonium a montré l'influence de l'acidité sur la cinétique de réarrangement de S_3^{2-} . Cela vient se combiner à l'influence du milieu oxydé observée en solution $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$. Ceci se traduit expérimentalement par la non-observation de la réoxydation de S_3^{2-} qui se réarrange donc beaucoup plus rapidement dans ces solutions.

D'autre part, on peut déduire de la position du potentiel d'équilibre que le soufre au degré d'oxydation zéro dont l'existence a été montrée par DUBOIS [4] n'est pas le soufre S_3 formé électrochimiquement. En effet, si tel était le cas, on aurait en solution une grande concentration d'espèce oxydée S_3 et une faible concentration d'espèce réduite S_3^- , la concentration du polysulfure S_3^{2-} étant négligeable. On se trouverait donc dans un cas de figure similaire au cas des solutions de tétrasulfure. Le potentiel d'équilibre serait alors imposé par le couple S_3/S_3^- et se trouverait donc déplacé vers les surtensions anodiques et plus précisément sur la vague d'oxydation de S_3^- ce qui n'est pas observé expérimentalement.

VI.7. CONCLUSION

Les premières mesures effectuées sur les solutions de soufre et d'hexasulfure de lithium dans l'ammoniac liquide permettent de proposer une explication qualitative du mécanisme de transfert de charge dans ces solutions. Nous montrons que ce mécanisme fait intervenir le radical S_3^- qui participe à deux réactions électrochimiques :



Ces réactions sont fortement influencées par l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} qui est assez rapide. Les espèces produites S_3^{2-} et S_3 ne sont pas stables dans ces solutions et se réarrangent.

L'étude de ces solutions montre le rôle essentiel du radical S_3^- dans le mécanisme de transfert de charge pour toutes les solutions de polysulfures. Cette étude devra bien entendu être complétée par une étude plus quantitative faisant intervenir un électrolyte support afin d'étudier plus précisément l'influence de l'équilibre de dissociation de S_6^{2-} et l'influence des réactions de réarrangement des espèces chimiques produites.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, Inorg. chem., (1988), 27, 73.
2. V. PINON, résultats non publiés.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, Inorg. chem., (1987), 26, 1897.
4. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR et G. LEPOUTRE, Inorg. Chem., (1988), 27, 3032.
5. D.D. MAC DONALD, dans "Transient techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New-York, (1977).
6. R.H. WOPSCHALL et I. SHAIN, Anal. Chem., (1967), 39, 1514.
7. R.M. CROOKS et A.J. BARD, J. Phys. Chem., (1987), 91, 1274.
8. R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. chem., (1964), 36, 706.
9. M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. BARD éd., M. DEKKER, New-York, vol. 4, (1970).

CONCLUSION

Nous avons effectué une étude électrochimique de solutions de polysulfures et de soufre dans l'ammoniac liquide. Nous avons étendu ce travail aux solutions de tétrasulfure de lithium dans la méthylamine afin d'observer l'influence de la nature du solvant. Ce travail fait intervenir deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures ont été effectuées sur électrode stationnaire. Nous avons limité les études de voltampérométrie cyclique à de faibles surtensions autour du potentiel d'équilibre. L'utilisation des deux techniques s'est révélé très utile dans l'étude de l'influence de réactions chimiques sur le mécanisme de transfert de charge.

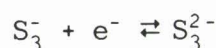
La très grande diversité apparente des résultats expérimentaux obtenus nous a obligé à considérer séparément les expériences relatives à des solutions de composition donnée. Il est ainsi apparu que les expériences effectuées pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ pouvaient faire l'objet d'une interprétation plus simple et donc d'une analyse très détaillée. Nous avons été conduit à analyser les résultats expérimentaux obtenus pour les solutions de tétrasulfure en milieu neutre ($\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$) et en milieu acide ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$). Nous avons alors pu interpréter, en partie par analogie, les résultats obtenus pour les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ et S-NH_3 . Pour ces solutions, les résultats expérimentaux étaient moins abondants et n'ont pu faire l'objet que d'une interprétation qualitative.

Les premières expériences de voltampérométrie cyclique effectuées ont montré une influence du sens initial de balayage. Ces expériences montraient la présence en solution des deux espèces d'un même couple redox, ce qui est à l'origine de l'existence d'un potentiel d'équilibre bien défini. Cette situation n'est pas celle qui est habituellement étudiée en voltampérométrie cyclique sur électrode stationnaire. Elle provient de la dismutation des polysulfures et elle est expérimentalement inévitable. L'analyse théorique de ce problème a été effectuée par une méthode de simulation, et a montré que la voltampérométrie cyclique permet, même dans la situation rencontrée, de déterminer certains paramètres d'une réaction électrochimique : nombre d'électrons transférés, distinction entre réaction réversible, quasi-réversible ou irréversible. Cette analyse théorique a aussi montré que l'utilisation des courants convolués permet la

détermination de la concentration des espèces électroactives si les coefficients de diffusion sont connus, du coefficient de transfert α et de la constante de vitesse standard k° pour des réactions de transfert quasi-réversibles et irréversibles. Nous avons montré que dans la situation considérée (présence à l'équilibre des deux formes d'un couple redox) la voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour analyser le mécanisme de transfert de charge même en présence de réactions chimiques couplées en phase homogène.

Le principal résultat de cette étude est la mise en évidence du rôle essentiel du radical anion S_3^- dans le mécanisme de transfert de charge. Cela a été vérifié dans toutes les solutions étudiées.

Dans les solutions de tétrasulfure dans l'ammoniac et dans la méthylamine, nous montrons que les expériences sont interprétées par une réaction de transfert de charge à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} :



Nous avons déterminé les concentrations des espèces électroactives S_3^- et S_3^{2-} en faisant une hypothèse sur les coefficients de diffusion. Les paramètres de transfert de charge α et k° ont été déterminés pour les différentes solutions de tétrasulfure. Nous montrons que la cinétique de transfert de charge est moyennement rapide .

La réaction de transfert de charge est le plus souvent couplée à des réactions chimiques en phase homogène. La grande diversité des résultats expérimentaux s'explique par le même mécanisme. Les grandes différences observées sont seulement dues au déplacement des équilibres de dismutation. En milieu neutre ($Li_2S_4-NH_3$), le mécanisme de transfert de charge se réduit à une simple réaction de transfert de charge peu influencée par des réactions chimiques en solution. En milieu acide ($(NH_4)_2S_4-NH_3$), la forte influence de l'acidité sur le déplacement des équilibres chimiques de dismutation est caractérisée par un comportement CE des voltammogrammes et des diagrammes d'impédance. Enfin, nous avons montré que la dismutation plus importante des polysulfures dans la méthylamine était mise en évidence sur les résultats des expériences électrochimiques.

Les variations avec la température de la concentration de S_3^- et de S_3^{2-} sont expliquées par le déplacement de l'équilibre de dismutation de S_4^{2-} avec la température. La valeur de la constante de cet équilibre à 20°C ainsi que son énergie d'activation ont été déterminées. La concentration de S_3^{2-} augmente de manière monotone avec la concentration de la solution; cette variation est interprétée par l'intervention de plusieurs équilibres de dismutation. La variation de

la concentration de S_3^- avec la concentration de la solution est inattendue car elle passe par un maximum. Elle est expliquée qualitativement par la compétition entre les forces de répulsion coulombiennes et les forces d'interaction magnétique dues aux spins des radicaux S_3^- .

Le mécanisme que nous proposons permet d'expliquer les différentes observations expérimentales relatives aux solutions de tétrasulfure. Il faut remarquer que les espèces électroactives sont très minoritaires, ce qui explique que leur étude ait pu être effectuée sans l'ajout d'un électrolyte support. Il faut aussi remarquer que l'interprétation des expériences électrochimiques n'a pu être effectuée qu'en utilisant les résultats des travaux de spectroscopie effectués récemment dans notre laboratoire. Mais ces travaux électrochimiques appellent d'autres travaux spectroscopiques. Il faudrait en particulier identifier le polysulfure S_3^{2-} .

Il est souhaitable d'approfondir l'étude des solutions de tétrasulfure en s'affranchissant de l'hypothèse sur les coefficients de diffusion. La détermination des coefficients de diffusion de S_3^- et de S_3^{2-} est probablement difficile et n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail. Elle nécessite la mise au point d'une technique adaptée aux conditions expérimentales d'étude de ces solutions. Lorsque la concentration des espèces électroactives ne dépendra plus d'une hypothèse relative aux coefficients de diffusion, on pourra analyser de manière détaillée la signification de la différence entre la concentration de S_3^- mesurée en RPE et celle déterminée à partir des expériences d'électrochimie. Il est également souhaitable d'étendre l'étude des solutions de tétrasulfure à des surtensions plus élevées. Ceci devrait apporter des informations sur des réactions de réarrangement des polysulfures.

Les solutions d'hexasulfure de lithium et de soufre dans l'ammoniac ont été, faute de temps, étudiées de manière moins détaillée que les solutions de tétrasulfure. Les résultats sont très semblables pour les deux familles de solution mais ils présentent des différences très importantes avec ceux obtenus dans les solutions de tétrasulfure. Ils s'interprètent qualitativement par le mécanisme suivant : le radical S_3^- est l'espèce oxydée de la réaction cathodique à un électron entre S_3^- et S_3^{2-} . Il est aussi l'espèce réduite de la réaction anodique. Les expériences indiquent que les espèces produites par la réduction ou l'oxydation de S_3^- sont peu stables et se réarrangent rapidement. Elles suggèrent aussi que la réaction cathodique et la réaction anodique sont assez fortement couplées à la réaction de dissociation de S_6^{2-} . L'étude électrochimique des solutions d'hexasulfure de lithium et de soufre dans l'ammoniac devrait être développée en vue d'obtenir une interprétation quantitative des

résultats. Les résultats des expériences réalisées montrent qu'un électrolyte support sera alors indispensable. Pour ces solutions, il serait également utile d'étendre les expériences aux surtensions plus élevées. Ces expériences devraient être effectuées en utilisant une électrode de référence, afin d'effectuer plus sûrement la comparaison des résultats obtenus pour des solutions de composition différente.

Le présent travail montre le rôle central joué dans le mécanisme de transfert de charge, au voisinage du potentiel d'équilibre, par le radical S_3^- qui est la seule espèce radicalaire présente dans ces solutions. Il montre la grande complexité de la chimie des polysulfures dont les réactions de dismutation interviennent significativement dans le mécanisme de transfert de charge.





036 M7 277

RESUME

Nous avons étudié le mécanisme de transfert de charge pour les solutions de polysulfures et de soufre dans l'ammoniac liquide. Deux techniques électrochimiques ont été utilisées : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique; ces expériences ont été effectuées pour des surtensions inférieures à environ 500 mV. L'influence de plusieurs paramètres (température , acidité) sur le mécanisme de transfert de charge a été étudié.

Les résultats présentés portent essentiellement sur les solutions de tétrasulfure en milieu neutre ($\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$) et en milieu acide ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$). Nous montrons que le mécanisme de transfert au voisinage du potentiel d'équilibre est centré autour d'une réaction monoélectronique entre le radical S_3^- et le polysulfure S_3^{2-} . Nous montrons que ces deux espèces électroactives sont présentes dans la solution à l'équilibre. La présence de ces deux espèces est une conséquence de la dismutation de S_4^{2-} . Nous avons dû développer une étude théorique par simulation pour traiter ce cas inhabituel d'utilisation de la voltampérométrie cyclique. Nous montrons que le mécanisme de transfert de charge est assimilable, en milieu neutre, à une réaction redox simple modérément rapide alors que cette réaction est fortement influencée par les réactions de dismutation des polysulfures en milieu acide.

Nous avons étendu cette étude aux solutions d'hexasulfure de lithium (Li_2S_6) et de soufre dans l'ammoniac liquide. Nous montrons également pour ces solutions la participation du radical S_3^- au mécanisme de transfert de charge. Ces résultats établissent le rôle essentiel de ce radical dans le mécanisme de transfert électronique au voisinage du potentiel d'équilibre pour les solutions de polysulfures et de soufre dans l'ammoniac.

MOTS-CLES

Impédance électrochimique	Polysulfures
Voltampérométrie cyclique	Ammoniac
Simulation de voltampérométrie	Espèce radicalaire
Mécanisme CE	Dismutation